

日本学術振興会記事

第 19 委員会(第 1 分科会)報告

鋼中のコバルト定量法

(吸光光度法)

(昭和37年12月11日決定)

この方法はニトロソ R 塩法が微量コバルトの定量には精度が不十分で適当でないので、微量コバルトを精度よく定量する方法として 2-ニトロソ-1-ナフトール抽出吸光光度法が住友金属鋼管製造所から提出され、これについて各所で検討された結果、原案を一部改めれば微量コバルトの定量法として精度のよい方法であることが認められた。また日本冶金工業川崎製造所から 1-ニトロソ-2-ナフトール抽出吸光光度法が提出され、操作など共通した点が多いので両方法をとりまとめて案文し、昭和37年12月11日に決定した。

1. 要旨

試料を塩酸、硝酸および過塩素酸で分解し、これを一定量にうすめたのち分液する。

この溶液をアンモニア性とし、2-ニトロソ-1-ナフトール溶液を加えてコバルトを発色させ、これを酢酸エチル酢酸ブチルで抽出し、塩酸および水酸化ナトリウム溶液で洗浄したのち、その吸光度をはかつてコバルトを定量する。

2. 操作

試料(備考1~3) 1g を 200 ml ビーカーにはかりとり、王水(塩酸3 + 硝酸1) 20 ml を加えて加熱分解する。これに過塩素酸(60%) 15 ml を加えて加熱蒸発し、過塩素酸の白煙を発生させ、さらに4~5分加熱をつづける(備考4)冷却後、水 50 ml を加えて塩類を溶解し(備考5) 100 ml メスフラスコに汙過する。残サおよび汙紙は水で洗浄(備考6)したのち、水で標線までうすめよくふりまぜる。

これより一定量(備考7)を 100 ml 分液ロートに正確に分取し、水を加えて液量を約 20 ml とし、これにクエン酸溶液(50%) 2 ml(備考8)を加え、ブロムチモールブルー溶液(0.1%) (備考9) 2~3 滴を加え、アンモニア水を溶液が明瞭な緑色を呈するまで加え、水で液量を 30 ml とする。

室温まで冷却後、2-ニトロソ-1-ナフトール溶液(0.04%) (備考10)を正確に 5 ml 加えてふりまぜ、2分以上放置したのち、酢酸エチル、酢酸ブチル混合液(備考11) 20 ml を正確に加えて、約30秒間ふりまぜる。

しばらく静置して、2層に分離後、下層の水溶液層をすて、溶媒層に塩酸(1+10) 5 ml を加え、約10秒間ふりまぜる。静置して下層の水溶液をすて、溶媒層に水酸化ナトリウム溶液(4%) 5 ml を加えて、上記塩酸(1+10)の場合と同様に操作し、水酸化ナトリウム(4%)により水溶液層に黄色の着色が認められなくなるまでこの洗浄をくりかえす。水溶液層に着色を認めなくなれば

さらに塩酸(1+10) 5 ml で1回洗浄する。

溶媒層を乾燥汙紙を用いて汙過し、汙液の一部をセルにとり、波長 420 m μ 付近の吸光度をはかり、あらかじめ作成してある検量線(備考12)を使つてコバルト量を求める。

備考

1. この方法はコバルト含有量 0.1% 以下の試料に適用する。

2. 2-ニトロソ-1-ナフトールの代りに 1-ニトロソ-2-ナフトールを用いることができる。

このときはつぎのように操作する。

試料 0.5~1.0 g をはかりとり、希王水 20~30 ml を加えて加熱分解する。冷却後 200 ml メスフラスコに移し入れ、標線まで水でうすめてよくふりまぜる。これより正確に 10 ml を分液ロートに分取し、クエン酸溶液(50%) 20 ml を加えてメチルオレンジ 1 滴を加えたのち、アンモニア水(1+1)を溶液が赤橙色になるまで加える。1-ニトロソ-2-ナフトール溶液(0.1%) 10 ml を溶液をかきまぜながら加えて5分間放置したのち、ベンゾール 20 ml を加えて30秒間ふりまぜ静置する。下層をすて、分液ロート内を射水して洗い、下層はすてたのち、

(1) 塩酸 5 ml で30秒間ふりまぜて静置し、下層をすてる。

分液ロート内を射水してよく洗つたのち、水酸化ナトリウム溶液(1N) 5 ml で4回、30秒づつふりまぜて洗浄し、そのつど分液ロート内は射水して洗う。

(2) 水酸化ナトリウム溶液(1N) 5 ml と塩酸ヒドロキシルアミン溶液(5%) 2 ml で30秒ふりまぜて静置し下層をすてる。つぎに水酸化ナトリウム溶液(1N) 5 ml で3回、30秒づつふりまぜて洗浄し、そのつど分液ロート内は射水して洗う。(不銹鋼の場合は水酸化ナトリウム溶液(1N)の洗浄を2回とし、つぎにアンモニア水(1+4) 5 ml で2回洗浄する)

上記(1)(2)いずれかの操作を行ない、上層液を乾燥した汙紙で汙過し、汙液をセルにとり、波長 430 m μ 付近の吸光度をはかる。試薬の空試験を同様に行なつて補正し、あらかじめ作成してある検量線を使つてコバルト量を求める。

3. 本文の作成にしたがうときは発色液中に Mn 5mg, Mo 5mg, V 5mg, Cu 5mg, Ni 5mg, Cr³⁺ 30mg, Fe 200 ml の共存は妨害とならない。

4. クロムを多量に含有する試料では過塩素酸の濃厚な白煙が発生したら塩酸 10 ml を添加してクロムの大部分を揮散させ、ふたたび過塩素酸の白煙を発生させる。

5. クロムを含む試料では水で溶解したのち過酸化水素水(30%)を滴加してクロムを還元し、シャ沸して過剰の過酸化水素を除去したのち、冷却して 100 ml のメスフラスコに汙過する。

6. 残サにタングステン酸の沈澱を認めるときに洗淨液として過塩素酸 (1+100) を用いる。

7. 分取液中にコバルト量が $25 \mu\text{g}$ 以下になるように一定量を分取する。

8. クロム量が多いときは沈殿が生ずることがあるので適宜増量する。

9. ブロムチモールブル-溶液 (0.1%) の調製。

ブロムチモールブル 0.1g をエチルアルコール 100ml に溶解する。

10. 2-ニトロソ-1-ナフトール溶液 (0.04%) の調製。

2-ニトロソ-1-ナフトール 0.04g に水酸化ナトリウム溶液 (4%) 8 滴および水 1ml を加えて溶解したのち、水 100ml にうすめる。

11. 酢酸エチル・酢酸ブチル混合液の調製

酢酸エチルと酢酸ブチルを 1+1 の割合で混合して使用する。

12. 検量線の作成

コバルト含有量ができるだけ少なくかつコバルト量既知の鋼または純鉄 1g に標準コバルト溶液(備考13)をコバルト量が $0 \sim 250 \mu\text{g}$ になるように加え、これにマンガニウム溶液(備考14) 5ml を加えたものを本文操作に準じて処理し (ただし分液量は $10/100 \text{ml}$ とする) 吸光度とコバルト量との関係線を求める。

13. 標準コバルト溶液の調製

金属コバルト 0.1g を硝酸 (1+1) 10ml に溶解し、水で 1l にうすめたものを原液とする。

この溶液の力価は重量法により決定する。

この原液より一定量法をとり、正確に 10 倍にうすめる。

($1 \text{ml} = 10 \mu\text{g CO}$)

14. マンガン溶液の調製

電解マンガン 1g を硝酸 10ml に溶解し、水でうすめて 1l とする。

15. 分析所要時間は大略つぎのようである。

操 作	所要時間 (分)
試料はかりとり	1
分解, 白煙処理	10~15
冷却, 炉過, 分液	4~5
中和, 発色	3~4
抽出, 洗淨	7~10
吸光度測定, 計算	1
計	26~36

文 献

- 1) 19委-5991 石部委員 住友金属工業株式会社鋼管製造所 (細田, 東出)
- 2) 19委-5639 原田委員 住友金属工業株式会社車輛鑄鍛事業部 (荒川, 下重)
- 3) 19委-5782 藤山委員 川崎製鉄株式会社葺合工場 (針間矢, 井上)
- 4) 19委-5783 川畑委員 日本冶金工業株式会社川崎製造所 (望月, 三崎)
- 5) 19委-5784 " " (")

6) 19委-6812 石部委員 住友金属工業株式会社鋼管製造所 (細田, 東出, 春名)

7) 19委-6813 小林委員 日本製鋼所室蘭製作所 (角地)

8) 19委-6817 平野委員 特殊製鋼株式会社 (小泉, 津金, 猪野)

9) 19委-6841 高尾委員 株式会社神戸製鋼所 (山田)

10) 19委-6953 原田委員 住友金属工業株式会社鋼管製造所

鉄鋼中のバナジウム定量方法

(リンバナドタングステン酸-M.I.B.K.

抽出吸光光度法)

(昭和37年4月1日決定)

本法は19委-6310として住友金属工業株式会社中央技術研究所より提案されたもので、これに対し日本特殊鋼株式会社、特殊製鋼株式会社、東北大学金属材料研究所日曹製鋼株式会社、株式会社神戸製鋼所、三菱鋼材株式会社の各社で検討の結果、多量にタングステンを含む試料についてはバナジウムの吸着が起り影響を示す。外いづれも良好な方法であるとの結論を得たのでタングステンを含む試料に対する処理法を備考に入れて本案を作成し昭和37年4月1日決定した。

1. 要 旨

試料を王水で分解し過塩素酸を加えて白煙を発生させたのち、過酸化水素水で重クロム酸等を還元する。冷却後過マンガン酸カリウムを加えてバナジウムを酸化し過剰過マンガン酸を尿素-亜硝酸ナトリウムにて還元したのちリン酸、タングステン酸ナトリウム、硫酸を加えたのち M.I.B.K. により抽出、黄色の溶媒層の吸光度を測定する。

2. 操 作

試料(備考2) 1g を 200ml ビーカーにはかりとり、王水 15ml を加えて加熱分解し、さらに過塩素酸 (60%) 10ml を加えて加熱を続け過塩素酸の白煙を発生せしめて王水を完全に駆除する(備考3)。暫らく放冷したのち水 20ml を加えて塩類を溶解しこれに過酸化水素水 (3%) を滴加して重クロム酸等を還元し静かに煮沸して過剰の過酸化水素を駆除する。これを流水中で室温迄冷却したのち過マンガン酸カリウム溶液 (3%) をふりまぜながら滴加して微紅色を呈せしめ、さらに3~4滴を過剰に加える。約2分間放置したのち尿素溶液 (10%) 5ml を加え激しくふりまぜながら亜硝酸ナトリウム溶液 (5%) を過マンガン酸の色が消失するまで滴加する。これを 100ml メスフラスコに No. 5A 濾紙を用いて濾過し水にて洗淨したのち水で標線までうすめよくふりまぜる。これより 100ml 分液ロートに正確に 25ml を分取したのちリン酸(備考4) (1+1) (備考5) 8ml を加えてよくふりまぜ、つぎにタングステン酸ナトリウム溶液 (20%) 6ml を正確に加えて(備考6)ふりまぜたのちさらに硫酸 (1+1) 25ml を加えて流水中でふりまぜながら室温まで冷却する。これに M.I.B.K. 25ml を正確に加えて2分間ふりまぜ静置して2層に別れたならば(備考7)下層の水溶液層は捨て溶媒層を乾燥濾紙を用いて濾過するその一部をセ