

6. 残サにタングステン酸の沈デンを認めた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、これにマンガソ溶液(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, 焔過, 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 $3 \sim 4$ 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

ルにうつし波長 425m μ (フィルター S42) における吸光度を測りあらかじめ作成してある検量線(備考8)を用いてバナジウム量を決定する。

備考

1. この方法はバナジウム含有量 0.04%~0.4% の試料に適する。ただし 0.4% 以上を含む試料にあつては分取量を適宜変更することにより利用することができる。

2. タングステンを含む試料にあつてはつぎの(1)および(2)の何れかによって操作する。

(1) 試料を王水 40ml で分解しさらにフッ化水素酸 2~3 滴を加えて分解し濃縮してタングステン酸を析出させる。温塩酸 (5%) 約 50ml を加えて加熱して、塩を溶解し濾紙を用いて濾過し温塩酸 (2%) にて数回洗浄する。濾液に過塩素酸 10ml を加え加熱して過塩素酸の白煙を発生させて王水を完全に駆除し以下本文にしたがつてバナジウムを定量する。

(2) 試料を本文操作にしたがつて処理し過塩素酸の白煙を発生させたのち冷却しこれに水約 20ml を加え塩類を溶解したのちタングステン酸を濾過し水で数回洗浄する。沈殿をもとのピーカに水で吹きおとし水酸化ナトリウム溶液 (6N) 5ml を加えて溶解する。これにリン酸 (1+1) 16ml を加えてさきの濾液に合せ過酸化水素水 (3%) を滴加して重クロム酸等を還元し静かに加熱して過剰の過酸化水素を追出し以下本文にしたがつて操作しバナジウムを定量する。ただし分液後のリン酸 (1+1) 添加量は 4ml とする。

3. クロム含有量が 2% 以上の場合には妨害となるのでその場合には過塩素酸添加量を 20ml とし過塩素酸の白煙を発生させたのち塩化ナトリウムを加えて大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させる。

4. 0.4% 以上のバナジウムを含む場合は適宜分取量を減してもよい。ただしこの場合は分取後に水を加えて約 25ml としリン酸 (1+1) 8ml を加え以下本文操作にしたがつて。

5. この方法では試料溶液中にクロム 2.0mg, チタン 20mg, コバルトニッケル 50mg, 銅, マンガン 10mg, アルミニウム 5mg, モリブデン 0.1mg までの共存は影響しない。

6. タングステン酸ナトリウム溶液の添加量は正確に加えなければ誤差の原因となる。

7. M.I.B.K. でリンバナドタングステン酸を抽出した際下層の水溶液層がタングステン酸の析出により白濁するがリンバナドタングステン酸の呈色値には全く影響しない。

8. 検量線の作成: バナジウム含有量既知の試料を用いて本文操作に準じて処理して作成するかあるいは純鉄 1g を秤取しこれにバナジウム標準溶液(備考9) (1ml = 0.1mg V) をそれぞれ 4~40ml まで変えて添加したのち、本文操作により分解処理してバナジウム量と吸光度との関係曲線を作成し検量線とする。

9. バナジウム標準溶液の調製: メタバナジン酸アンモニウム 1.17g を秤取し温水約 200ml に溶解したのち水で正確に 500ml としよくまぜ標準原液 (1ml = 1mg V) とする。

この標準原液から一定量を分取し正確に 10 倍に稀釈

し標準溶液 (1ml = 0.1mg V) とする。標準原液のカ価の検定はその 100ml を取り硫酸 (1+1) 2ml を加えて亜硫酸ガスを通じ溶液が青色になつたら炭酸ガスを通じつつ静かに加熱し冷却後 N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定して決定する。

10. この法方の所要期間は大概つぎのようである。

操 作	所 要 時 間 (分)		
	本文	タンゲンテンを含む場合	
		(1) の操作	(2) の操作
試料はかりとり	1	1	1
王水添加分解	4	4	4
濃縮→炉過洗浄		9	
過塩素酸処理クロム揮散	3~5	4~6	3~5
炉過洗浄			
アルカリ処理			3
重クロム酸還元, 過酸化水素追出し	4	4	2
過マンガン酸処理	3	3	4
炉過, 稀釈, 分液	3	3	3
発色	2	2	2
抽出	3	3	3
測定	1	1	1
計	24~26	34~36	29~31

文 献

- 1) 19委-6310 小島委員 住友金属工業株中央技術研究所 (荒川, 稻永, 松本)
- 2) 19委-6467 佐藤委員 日本特殊鋼 (株) (禰)
- 3) 19委-6474 石森委員 特殊製鋼 (株) (小泉, 津金猪野)
- 4) 19委-6476 後藤委員 東北大学金属材料研究所 (柿田, 厚谷)
- 5) 19委-6478 松林委員 日曹製鋼 (株) (松原, 三宅)
- 6) 19委-6480 高尾委員 (株) 神戸製鋼所中央研究所 (梅川)
- 7) 19委-6483 志村委員 三菱鋼材 (株) (町井, 鈴木岩井)
- 8) 19委-6629-小島委員 住友金属工業 (株) 中央研究所

鉄および鋼中のベリリウム定量法

(吸光光度法・第2法)

(アセチルアセトン-クロロホルム抽出法)

(昭和37年12月11日決定)

ベリリウム定量法としてはアルミノン法がベリリウム含有量 0.03~1% と比較的多量な試料に適用する方法として、昭和37年4月決定した。アセチルアセトンクロロホルム抽出吸光光度法は昭和35年10月株式会社日本製鋼所室蘭製作所で 0.001~0.05% の微量ベリリウム定量法として提出し、これについて八幡製鉄所で改良法を提出した。この改良法について東都製鋼株式会社石川島播磨重工業株式会社、株式会社日本製鋼所室蘭製作所、で検討した結果、いずれも良好なことが認められ、昭和37年12月11日学振法として決定した。