

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。

1. 要 旨

試料を王水で加熱分解し、これに酒石酸および EDTA 溶液を加えて、鉄などをマスクする。これに、アセチルアセトンを加え、水酸化ナトリウムを用いて中和したのち、クロロホルムでベリリウム-アセチルアセトン錯塩を抽出しその吸光度を測定する。

2. 操 作

試料(備考1,2) 0.5 g を 100 ml ビーカーにはかりとり、王水 15 ml を加えて加熱分解する。冷却後 500 ml メスフラスコに洗い移し、水を加えて正しく標線までうすめよくふりまぜる。

これより正しく一定量(備考3)を 100 ml ビーカーに分取し、酒石酸溶液 (20%) 5 ml, EDTA 溶液 (5%) 10 ml およびアセチルアセトン (5%) 1 ml の順に加え、さらにブロムチモールブルー指示薬(0.1%) (備考4) 0.5 ml と水を加えて液量を約 50 ml にする。

つぎに 5N 水酸化ナトリウム溶液(備考5)を、溶液が緑色から青色になるまで加えて中和し(備考6)、200 ml 分液ロートに洗い移し、クロロホルムを正しく 10 ml 加えて、40~50秒間振とうする。

静置後、クロロホルム層を別の分液ロートに移し入れ、0.1N 水酸化ナトリウム溶液(備考7) 50 ml を加え正しく 2 分間振とうし、静置後クロロホルム層を別の分液ロートに移す。ふたたび 0.1N 水酸化ナトリウム溶液 50 ml を加えてから 2 分間振とうし(備考8)、クロロホルム層に溶存している遊離したアセチルアセトンを完全に除去する。

クロロホルム層は乾燥脱指綿を通じて水分を除(備考9)きその一部をセル(備考10)にとり、クロロホルムを対照液として波長 295 m μ における吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線(備考11)を用いてベリリウム量を決定する(備考12)。

備 考

1. この方法はベリリウム含有量 0.1% 以下の試料に適用する。

共存元素はクロム(III) 2mg 以上の外は通常鉄鋼中に含まれている程度のもは妨害とはならない。

2. クロム含有量 2mg 以上を含む試料では負の誤差を与えるので、つぎのように操作する。

試料 0.5 g を 100 ml ビーカーにはかりとり、王水 15 ml を加えて加熱分解したのち、過塩素酸 (60%以上) 15 ml を加え濃厚な過塩素酸を発生させてクロムを酸化する。これに塩化ナトリウムあるいは塩酸を数回加え大部分のクロムを塩化クロミルとして揮散させ、冷却後 500 ml メスフラスコに洗い移し水を加えて正しく標線までうすめよくふりまぜたのち、以下本文にしたがつて操作する。

3. 分取量はベリリウム含有量によつてつぎのようにする。

ベリリウム含有量(%)	分取量 (ml)
0.01未満	10
0.01以上 0.05未満	5
0.05以上 0.10未満	2

4. ブロムチモールブルー指示薬 (0.1%) の調製
 ブロムチモールブルー 0.1 g をエチルアルコール 20 ml に溶解し、水で 100 ml にうすめる。

5. 5N 水酸化ナトリウム溶液の調製
 水酸化ナトリウム 100 g を水に溶解し、500 ml にうすめる。

6. 水酸化ナトリウムによる中和操作で変色点近くなつたならばよくかきまぜながら少量ずつ加えるようにする。変色点を過ぎたところで終了すれば塩類の影響によつて溶液の pH は 7.3 \pm 0.1 に調整できる。

7. 0.1N 水酸化ナトリウム溶液の調製
 水酸化ナトリウム 4 g を水に溶解し、1 l にうすめる。

8. 振とう時間は正確にしなければならない。特に 2 回目の洗浄の場合は振とう時間が長びくと吸光度がわずかであるが減少するので注意しなければならない。

9. クロロホルム層の脱水は脱指綿の代りに抽出クロロホルムを 50 ml 三角フラスコにとり、これに特級無水硫酸ナトリウム約 0.5 g を加えてふりまぜて脱水してもよい。

10. 使用する光度計の感度によつて異なるが、10mm の石英セルが適当である。

11. 検量線の作成

純鉄 0.5 g をはかりとり王水 15 ml を加えて加熱分解し、500 ml メスフラスコに洗い移し、水で正しく標線までうすめてよくふりまぜる。

これより正しく 10 ml を分取し、ベリリウム標準溶液(註)(1 μ g/ml) 0~2.5 ml を加え、以下本文操作にしたがつて吸光度を測定し、ベリリウム量と吸光度との関係曲線を作成して検量線とする。

注: ベリリウム標準溶液の調製

特級硫酸ベリリウム (BeSO₄·4H₂O) 9.82 g を塩酸 (1+3) 100 ml に溶解し、500 ml にうすめる (1 ml = 1.0 mg Be)。この原液中のベリリウム含有量は水酸化ベリリウム分離、重量法 (BeO として) で定めたのち、使用の都度うすめて 1 ml = 1.0 μ g Be 標準溶液とする。

12. この方法の分析所要時間は大約つぎのごとくである。

操 作	所要時間(分)
試料はかりとり 分解・希釈・分液 鉄のマスク・抽出 測定・計算	1 3~5 15~20 3~4
計	22~30

文 献

- 1) 19委-5212 中島委員 八幡鋼管株式会社 (向江協 佐藤)
- 2) 19委-5356 中島委員 八幡鋼管株式会社 (向江協 佐藤)
- 3) 19委-5211 中島委員 八幡鋼管株式会社 (向江協 佐藤)
- 4) 19委-6438 小林委員 株式会社日本製鋼所室蘭製作所 (前川, 米山)
- 5) 19委-6438 和田委員 八幡製鉄株式会社 (寺山,

黒木)

- 6) 19委-6806 浅原委員 東都製鋼株式会社 (若松)
- 7) 19委-9806 中村委員 石川島播磨重工業株式会社 (佐藤, 木村)
- 8) 19委-6808 小林委員 株式会社日本製鋼所室蘭製作所 (加藤, 角地)
- 9) 19委-6963 小林委員 株式会社日本製鋼所室蘭製作所

鉛快削鋼中の鉛定量方法 (EDTA滴定法)

(昭和37年12月11日決定)

昭和35年東都製鋼株式会社から鉛快削鋼中の鉛定量法として提出され、大同製鋼株式会社、トヨタ自動車工業株式会社および株式会社神戸製鋼所で検討を行なった結果良好な結果が得られたので東都製鋼株式会社で案文し昭和37年12月11日学振法として決定した。

1. 要 旨

試料を塩酸で分解し、硝酸で酸化したのち、メチルイソブチルケトンで鉄その他を抽出分離する。塩酸溶液に溶存するメチルイソブチルケトンを除き、アンモニア水で中和し、酒石酸、亜硫酸ナトリウムおよびシアン化カリウムを加え、加熱して残余の鉄その他妨害成分をインペイする。これにアンモニア水を加えてpHを約10とし、過剰のEDTA標準液を加える。

EBTを指示薬として過剰のEDTAをマグネシウム標準液で逆滴定し、鉛を定量する。

2. 操 作

試料 5gをビーカーにはかりとり、塩酸(5+4) 60mlを加え加熱分解する。硝酸3~5mlを加え、鉄その他を酸化し、ひきつき加熱して酸化窒素などを駆除する。冷却後溶液を100mlメスプラスコへ移し、少量の塩酸(5+4)でビーカーを洗いメスプラスコへ加える。さらに塩酸(5+4)を標線まで加え、よく振りまぜる。このうちより正確に20mlを分取し、分液ロートに入れる。

つぎにメチルイソブチルケトン20mlを加え、約30秒間はげしく振りまぜ鉄その他を抽出する。静置して2層に分離後下層の酸溶液を別の分液ロートに移す。新しいメチルイソブチルケトン20mlを加え、前記同様に30秒間はげしく振りまぜ、静置して2層に分離後、下層の酸溶液をビーカーに移す。

これに硝酸1~2mlを加え、加熱して蒸発乾固する(備考1)。冷却後塩酸(1+3)4mlを加え、加熱して塩類を溶解する。

水40mlを加えたのち、アンモニア水(1+1)を滴加して沈殿が生じない程度に中和する(備考2)。これに酒石酸溶液(20%)5ml、亜硫酸ナトリウム溶液(10%)5mlおよびシアン化カリウム溶液(20%)15mlをこの順序で加え、70~80°Cで3~5分間加熱して残余の鉄その他妨害成分をインペイする。

冷却後水を加えて液量を約180mlとし、アンモニア水を加えてpHを約10とする。0.005M、EDTA標準液(備考3)を少しく過剰に加えたのち、EBT溶液(備考4)を3~4滴を加え、過剰のEDTAを0.005M、マグネ

シウム標準液(備考5)で逆滴定し、つぎの式によつて鉛量を算出する。全操作にわたり空試験を行ない結果を補正する(備考6, 7)。

$$\text{鉛}(\%) = \frac{[0.005\text{M, EDTA} - 0.005\text{M, マグネシウム}] \times 0.1036}{\text{標準液使用量}(\text{ml}) - \text{標準液使用量}(\text{ml})} \times \text{試料}(\text{g})$$

備 考

1. クロムを含む場合は硝酸1~2mlおよび過塩素酸(60%)5mlを加え、加熱して白煙を発生させる。塩酸を滴加してクロムを揮散させたのち、ひきつき加熱し乾固させ、以下本文の操作にしたがつて処理する。

2. 残存成分の少ない場合は中和操作を省略してもよい。

3. 0.005M、EDTA標準液の調製：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(二水塩)1.87gを水1lに溶解する。鉛標準液を用いて力価を検定する。

鉛標準液は純金属鉛(99.9%以上)1.036gを硝酸(1+1)5mlで分解したのち、水を加えて1lとし、正確に0.005Mとする。

力価の検定には、他の適当な標準物質を用いてもよい。

4. EBT溶液の調製：エリオクロムブラックT0.5gおよび塩酸ヒドロキシルアミンを4.5gをメチルアルコール100mlに溶解する。

5. 0.005M、マグネシウム標準液の調製：硫酸マグネシウム(七水塩)1.24gを水1lに溶解する。上記0.005M、EDTA標準液を用いて力価を検定する。

6. 空試験を行なうさいは、メチルイソブチルケトンによる分離にさいし、鉛不含の鉄(III)溶液を加える。

7. この操作による分析所要時間は大略つぎのようである。

操 作	時 間 (分)
試料はかりとり	1
分 解・分 取	20
鉄分離・乾 固	20
中 和・還 元	5~8
滴 定・計 算	4~6
計	50~55

文 献

- 1) 19委-5822 伊木委員 東都製鋼株式会社 (若松, 市瀬)
- 2) 19委-6641 浅田委員 大同製鋼株式会社 (足立)
- 3) 19委-6853 森田委員 トヨタ自動車工業株式会社 (酒井, 柴田, 鈴木)
- 4) 19委-6854 高尾委員 株式会社神戸製鋼所中央研究所 (福田)
- 5) 19委-6978 浅原委員 東都製鋼株式会社 (若松)

フェロニッケル中のニッケル定量(容量法) (EDTA滴定法)

(昭和37年3月31日決定)

本法は昭和35年10月、東都製鋼株式会社よりEDTA直接滴定によるフェロニッケル中のニッケルの迅速定量法が提案された。これに対し、特殊製鋼株式会社、日本