

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駆除し、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)。

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

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T 0.5g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

冶金工業株式会社, 川崎製鉄株式会社, および東北金属工業株式会社で検討した。この結果は, ほぼ良好とする意見と, 高値を得, 良好な結果が得られないとする意見に分かれた。しかしいずれの報告でも, ニッケルとEDTAとの反応速度がおそく, 滴定に時間を要し, 高値を得やすいという点では一致していた。このために川崎製鉄株式会社および東北金属工業株式会社より改良案が提出された。これらの改良法に対しては, 東都製鋼株式会社, 日曹製鋼株式会社, 川崎製鉄株式会社, 日本ステンレス株式会社, 日本冶金工業株式会社, 東北金属工業株式会社で検討し, 委員会が審議の結果, 学振法として, 昭和37年3月31日決定した。

1. 要 旨

試料を硝酸および過塩素酸で分解し, トリエタールアミンを加えたのち, アンモニア水を加えて, pH を11.5~12.0 に調節する。これにニッケル量に対し過剰の EDTA 標準液を加え, TPC を指示薬として過剰の EDTA をカルシウム標準液で滴定する。

2. 操 作

試料0.5g をビーカーにはかりとり, 硝酸(1+1) 10ml および過塩素酸(60%) 10ml を加え, 加熱分解する。ひきつづき加熱蒸発して, 過塩素酸の濃厚な白煙を発生させる。

冷却後, 少量の水で塩類を溶解し, 500ml メスフラスコへ入れ, 標線まで水で稀釈する。よく振り混ぜたのち, 正確に50ml をビーカーに分取する。これにトリエタールアミン溶液(20%) 15ml およびアンモニア水を加えて, 溶液をアルカリ性とし(備考1), 2~3分間放置する。つぎに M/50 EDTA 標準液(備考2)を正確に20ml および水を加えて液量を約100ml とする。アンモニア水を加え, pH を11.5~12.0 に調節し, これにTPC 希釈粉末(備考3)約0.1g を指示薬として加え, 過剰の EDTA を M/50 カルシウム標準液(備考4)で滴定し, 無色あるいは淡黄色より青色になった点を終点とし, つぎの式よりニッケル量を算出する(備考5, 6)。

ニッケル(%) =

$$\frac{\left[\frac{\text{M/50 EDTA 標準液使用量 (ml)}}{\text{試料 (g)}} - \frac{\text{M/50 カルシウム標準液使用量 (ml)}}{\text{試料 (g)}} \right] \times 0.1174}{1}$$

備 考

1. 以下, つぎの操作によつてもよい。

アンモニア水を加えてアルカリ性とした溶液に水を加えて液量を約100ml とする。これにムレキサイド希釈粉末(備考7)約0.1g を指示薬として加え, N/15 シアン化カリウム標準液(備考8)で滴定し, 黄色より紫色になった点を終点とし, つぎの式によりニッケル量を算出する。

ニッケル(%) =

$$\frac{\left[\frac{\text{M/15 シアン化カリウム標準液使用量 (ml)}}{\text{試料 (g)}} \times \frac{\text{M/15 シアン化カリウム標準液 1ml に対するニッケル相当量 (ml)}}{1} \right] \times 100}{1}$$

2. M/50 EDTA 標準液の調製

エチレンジアミン三酢酸二ナトリウム(二水塩) 7.5g を水 1l に溶解する。この標準液の力価は備考9により

M/50 ニッケル標準液を用いて検定する。

3. TPC 希釈粉末

Thymolphthalein Complexone 0.1g を硝酸カリウム 10g とともに粉碎混合する。

4. M/50 カルシウム標準液の調製

純良な炭酸カルシウム 2g を可及的少量の塩酸(1+1)で分解し, 加熱煮沸して炭酸ガスを駆除する。冷却後水を加えて 1l とする。

この標準液の力価は M/50 EDTA 標準液を用いて検定する。すなわち, M/50 カルシウム標準液 10ml をビーカーにとり, 水を加えて液量を約 100ml としたのちアンモニア水を加えて pH を 11 とする。TPC を指示薬として M/150 EDTA 標準液で滴定する。

5. 全操作にわたり, 空試験を行ない, 結果を補正することが必要である。

6. 分析操作の所要時間は, 大略つぎのようである。

操 作	所 要 時 間 (分)	
	本文の操作	備考1の操作
試料はかりとり	1	1
分 解・蒸 発	7~10	7~10
分 取	3	3
pH 調節その他	5~6	—
滴 定・計 算	2	2
計	18~22	13~16

7. ムレキサイド希釈粉末

ムレキサイド 0.1g を乾燥した塩化ナトリウム 10g とともに粉碎混合する。

8. M/15 シアン化カリウム標準液の調製

シアン化カリウム 5g および水酸化カリウム 5g を水 1l に溶解する。この標準液の力価は備考9により M/50 ニッケル標準液を用いて検定する。

9. M/50 EDTA 標準液および M/15 シアン化カリウム標準液の力価の検定

M/50 ニッケル標準液 15ml をビーカーにとり, トリエタールアミン溶液(20%) 15ml およびアンモニア水を加えて溶液をアルカリ性とし, 以下本文あるいは備考1の操作にしたがって処理し, 滴定する。

M/50 ニッケル標準液の調製

高純度金属ニッケル 1.1742g を硝酸(1+1) 20ml で分解したのち, 液量が約 5ml となるまで加熱濃縮する。冷却後, 水を加えて正確に 1l とする。

文 献

- 1) 19委-6006 浅原委員 東都製鋼株式会社(若松)
- 2) 19委-6328 平野委員 特殊製鋼株式会社(小泉, 津金, 遠藤)
- 3) 19委-6329 川畑委員 日本冶金工業株式会社川崎製造所
- 4) 19委-6331 蔭山委員 川崎製鉄株式会社葺合工場(針間矢)
- 5) 19委-6333 池内委員 東北金属工業株式会社(高梨)
- 6) 19委-6332 蔭山委員 川崎製鉄株式会社葺合工場(針間矢, 東森)

- 7) 19委-6334 池内委員 東北金属工業株式会社
(高梨)
- 8) 19委-6498 浅原委員 東都製鋼株式会社 (若松,
樋口)
- 9) 19委-6499 松林委員 日曹製鋼株式会社新発田工
場 (鳥羽, 吉沢)
- 10) 19委-6500 蔭山委員 川崎製鉄株式会社葺合工場
(針間矢)
- 11) 19委-6501 上野委員 日本砂鉄鋼業株式会社
(松原, 清水, 松島)
- 12) 19委-6502 絹川委員 日本ステンレス株式会社
(斎藤, 竹谷, 新保)
- 13) 19委-6503 川畑委員 日本冶金工業株式会社
- 14) 19委-6504 池内委員 東北金属工業株式会社
(高梨)
- 15) 19委-6505 志村委員 三菱鋼材株式会社 (町井,
岩井, 佐藤)
- 16) 19委-6506 水野委員 日本金属工業株式会社川崎
工場
- 17) 19委-6635 池内委員 東北金属工業株式会社
(松原, 高梨)
- 18) 19委-6636 浅原委員 東都製鋼株式会社

塩基性鋼滓中のリン定量法(吸光光度法)

(1-アミノ, 2-ナフトール

4-スルホン酸還元モリブデン青法)

(昭和37年12月11日決定)

昭和33年12月株式会社日本製鋼所室蘭製作所が塩基性鋼滓中のリンを簡単迅速に定量する目的で提案したものであり、発色のための加熱を要しないことが特徴となっている。富士製鉄株式会社室蘭製鉄所、日曹製鋼株式会社東京工場、大同製鋼株式会社の検討の結果良好なことが認められ、昭和37年日本製鋼所室蘭製作所で案文し、昭和37年12月11日決定した。

1. 要 旨

試料を王水で加熱分解したのち、過塩素酸を加えて白煙処理する。ケイ酸を濾別し、濾液の一部にモリブデン酸アンモニウム溶液および1-アミノ, 2-ナフトール, 4-スルホン酸を加えて発色せしめ、生じたモリブデン青の吸光度を測定する。

2. 操 作

試料0.1g(備考1, 2)を100mlビーカーにはかりとり、少量の水で湿してから王水3mlを加えて加熱分解する。これに過塩素酸(60%以上)5mlを加え、時計ザラで蔽い濃厚な過塩素酸の白煙を発生させ、ビーカー内部が透明になつてからさらに加熱を続け大部分の過塩素酸を蒸発させてケイ酸を脱水する。放冷後温水約40ml加えて振りまぜ塩類を溶解し、濾紙No.5Aを用いて100mlメスフラスコに濾過し温水で4~5回洗浄する。

流水中で室温まで冷却し、水を用いて正しく標線までうすめよく振りまぜる。これより正しく10ml(備考3)を100mlメスフラスコに分取し、水を加えて液量を約80mlにする。

つぎにモリブデン酸アンモニウム溶液(備考4)10mlを加えて振りまぜ2~3分間静置したのち、1-アミノ, 2-ナフトール, 4-スルホン酸溶液(備考5)5mlを加え水で標線まで希釈して振りまぜる。液温を20~30°Cに保ち10分間静置して発色させる(備考6)。

その一部をセル(備考7)にとり波長820m μ (備考8)における吸光度をはかり、あらかじめ作製してある検量線(備考9)を用いてリン量を決定する。

備 考

1. この方法は通常塩基性鋼滓中に含まれている程度の共存元素は影響しない。ただしチタン1mgおよびバナジウム0.1mg以上が共存すると妨害する。

2. 分解困難な試料は、試料を白金皿にはかりとり、塩酸(1+1)10mlまたは硝酸(1+1)10mlとフッ化水素酸(46%)5mlを加えて加熱分解し、これに過塩素酸(60%以上)5mlを加えて白煙処理すればよい。

3. 五酸化リンが500 μ g以下になるように分取する。ただし、1%以下のときは20mlを分取する。

4. モリブデン酸アンモニウム溶液(2%)の調製 特級モリブデン酸アンモニウム20gを温水500mlに溶解し、これを硫酸溶液(水200mlに特級硫酸140mlを加えて冷却する。)に加え、水を加えて1lにうすめる。

5. 1-アミノ, 2-ナフトール, 4-スルホン酸溶液の調製 1-アミノ, 2-ナフトール, 4-スルホン酸0.5gを少量の水でぬり、水200mlを加えよくかきまぜてから特級酸性亜硫酸ナトリウム33gおよび特級亜硫酸ナトリウム(無水)6gを加え静かに加温して溶解する。これを冷却したのち、水で250mlにうすめ褐色ポリエチレン試薬瓶に入れ冷暗所に保存する。この試薬は少くとも10日間は安定である。

6. 放置時間によつて吸光度がわずかではあるが変化するので注意しなければならない。

7. 使用する光度計の種類によつて異なるが、20mmのセルが適当である。

8. モリブデン青の吸収極大は820m μ 付近にあるので、分光光度計を使用する場合は820m μ 、濾光板式光度計ではこの付近のフィルターを用いればよい。

9. 検量線の作成

リン標準溶液(P₂O₅として0~500 μ g)をそれぞれ100mlメスフラスコにとり、水で約80mlにうすめこれにモリブデン酸アンモニウム溶液(2%)10mlを加え以下本文にしたがって操作し、リン量と吸光度との関係曲線を作成して検量線とする。

文 献

- 1) 19委-5189 小林委員 株式会社日本製鋼所室蘭製作所 (前川, 米山, 藤森)
- 2) 19委-5659 村田委員 富士製鉄株式会社室蘭製鉄所 (森本, 杉森, 水野)
- 3) 19委-5858 垣内委員 日曹製鋼株式会社東京工場 (鈴木, 満仁, 川上)
- 4) 19委-5858 浅田委員 大同製鋼株式会社 (足立)
- 5) 19委-6971 小林委員 株式会社日本製鋼所室蘭製作所