

Table 3. Determination of Zn in iron ore and open hearth furnace dust.

Sample	Acridine method			Other methods
	Sample taken (g)	Volume of 0.01M. EDTA (ml)	Zn (%)	Zn (%)
Iron ore (1)	2.00	3.05 3.08	0.100 0.100	0.102*
Iron ore (2)	2.00	0.96 0.98	0.031 0.032	0.033*
O. H. F. dust (1)	0.1000	22.50 22.55	14.61 14.74	14.70**
O. H. F. dust (2)	0.1000	20.30 20.30	13.27 13.27	13.25**

\* Spectrophotometric method with dithizone

\*\* Gravimetric method with JIS, M 8228

Table 2 にみるごとく、本法の条件で Zn 単独の場合定量的に定量し得た。このことは CNS<sup>-</sup>, アセトンその他の塩類の共存も本法の範囲内ならば影響のないことを物語るものである。XO の鋭敏度は PAN に遜色なく、Zn の微量の場合も終点の判別は容易であつた。

Fe, Cu も、同じく Table 2 にみるごとく影響なく本法の方法で隠蔽すれば妨害とならないことが確かめられた。なお、本法の条件では Fe 1mg 以上共存することはなく、Cu も 10mg 以上共沈してくることはないで、これ以上については実験しなかつた。

## 4. 実際試料中の Zn の定量

本法により 2~3 の鉄鉱石および平炉ダスト中の Zn を定量した結果を Table 3 に示す。

なお、これに使用した鉄鉱石および平炉ダストは HCl と NH<sub>4</sub>F で完全に分解し、SiO<sub>2</sub> も大部分揮散しなら妨害とはならなかつた。ただし、完全に分解しない場合は、常法のごとく残分をアルカリで溶融し主液に合せ、HClO<sub>4</sub> による白煙処理をする必要がある。

また、試料の分解に使用する酸は必ずしも HCl でなくともよい。王水、HNO<sub>3</sub> など揮発性の酸ならば使用できる。

Table 3 にみるごとく、本法により、他の方法に比して遜色のない結果がえられることが認められた。再現性も良好であつた。

本法の所要時間は約 60min で、吸光度法の約 1/3、重量法の約 1/6、時間的にも著しく有利である。

## 文 献

- 1) 羽室: 学振報告 19 委 7372 (1963)
- 2) 若松: 金属学会誌, 21 (1957), p. 213
- 3) 後藤, 柿田, 古川: 日化, 79 (1958), p. 1513
- 4) 若松: 金属学会誌, 24 (1960), p. 504
- 5) J. KÖRBL, R. PRIBIL: Chemist Analyst, 45 (1956), p. 102

669.14.018.44  
(208) 交流ポーラログラフ法によるステンレス鋼, 耐熱合金鋼中モリブデンの定量

No. 64370

日新製鋼, 周南工場研究所

藤岡外喜夫・○前北泉彦・岩本一司

Determination of Molybdenum in Stainless Steel and Heat-Resisting Alloy by the A. C. Polarographic Method.

PP2119~2122

Tokio FUJIOKA, Takahiko MAEKITA and Hitoshi IWAMOTO.

## I. 緒 言

ポーラログラフによる Mo 定量法には多くの報告<sup>1)~4)</sup>があり、いずれも直流ポーラログラフ法により Mo を定量し、交流ポーラログラフ法についての報告は見当らない。一般に交流ポーラログラフ法は分離能よく、共存元素の妨害も少なく波高の測定も容易であるため、ステンレス鋼耐熱合金中 Mo の定量法として、交流ポーラログラフ法を検討した結果、分析操作も容易で、迅速に Mo 0.5% 以上において、精度、再現性ともに良好な結果が得られた。

## II. 試薬, 装置および実験条件

- (1) Mo 標準溶液, 1 ml = 2.5 mg Mo  
MoO<sub>3</sub> 3.7508 g を 10% NaOH 50 ml に溶解し, 1000 ml とする。
- (2) 2% 硫酸ヒドラジンは使用のつど調整した。そのほかの試薬は特級品を用いた。
- (3) 装置は柳本製 PA-102 型交直両ポーラログラフを使用した。
- (4) 実験は特に記さない限り, 50 ml メスフラスコに Mo 5mg を加え, 温度 25±0.2°C の恒温槽中で水素ガスを 5min 間通じ溶存酸素をのぞき Seus 4 μΩ/mm, Parallel 0.4 μF, および Span 2V でおこなつた。

## III. 定量方法

IV の実験検討の結果, 分析操作を次のごとく決定した。

## 1. 直接法

試料 0.2~0.5 g を 300 ml コニカルビーカーにはかりとり, 王水 20~30 ml を加え加熱溶解後 HClO<sub>4</sub> 15 ml を正確に加え, 加熱して HClO<sub>4</sub> の白煙を発生するに至らせ, 時計皿をおおい, ビーカー中の白煙が透明になるまで加熱し, 王水を放出する。少し放冷後, 熱水を加えて液量を約 100 ml となし約 1min 間煮沸する。

この溶液を水冷後 150 ml メスフラスコに移し, 稀釈攪拌後 15 ml を 50 ml メスフラスコに分取し, 2% 硫酸ヒドラジン 2 ml 60%, HClO<sub>4</sub> 20 ml, (1+1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 ml および 50% 酒石酸 1 ml を加え標線まで稀釈する。

この溶液の一部を電解瓶にとり, 温度 25±0.2°C で水素 5mm 間通じ, Seus 2 μΩ/mm, Parallel 0.4 μF および Span 2V で, -0.1V~-0.8V 間の交流ポーラログラムを記録し, 検量線より Mo 量を求める。

## 2. アルカリ分離法

試料 0.2~0.5g をⅢ. 1 の操作と同様に処理し、王水を放出する。少量の熱水を加えて乾固物を加熱溶解し加熱した 40% NaOH 20ml のビーカー中に攪拌しながら滴加して熱水を加えて液量を約 100ml とし、1~2 min 煮沸する。冷却後 150ml メスフラスコに移し、稀釈攪拌し、乾燥炉紙で濾過し、15ml を 50ml メスフラスコに分取し、Ⅲ. 1 の操作に準じてポーログラムを記録し、検量線より Mo 量を求める。

### 3. 検量線の作成

電解鉄 0.5g に Mo 2.5, 5, 10, 15 および 20mg をコニカルビーカーにとり、Ⅲ. 1 およびⅢ. 2 の操作に準じて処理し、Mo 添加量と波高との関係をプロットし検量線とした。

## IV. 実 験

### 1. 基礎液の選定

#### a. 単独支持電解質

HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および HClO<sub>4</sub> のおのおのについて濃度をいろいろ変化した電解液中で交流ポーログラムを記録した結果、HCl, HNO<sub>3</sub> および H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> はポーログラフ波を生じなかつた。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および HClO<sub>4</sub> の電解液は Table 1 のように硫酸液中では第 1, 2, 3 波が得られ、濃度の増加とともに波高も高値を示し、かつ波形悪く、分離能も良好でないポーログラムであつた。

#### b. 複合支持電解質

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および HClO<sub>4</sub> 単独の支持電解質ではポーラ

ログラムの波形および分離能が悪いので、これらの複合支持電解質について検討した結果 Table 2 に示すように HClO<sub>4</sub> 20ml の一定量に対し H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 添加量を増すと Mo の第 3 波はしだいに高くなり、8ml では逆に波高は低下する。

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5ml の一定量に対し、HClO<sub>4</sub> 量を増すと Mo の波高もしだいに高値を示す。

この結果 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5ml および HClO<sub>4</sub> 20ml の複合支持電解質の場合がもつとも波形が良好であり、容器に対する諸試薬の添加量の関係上、支持電解質は、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5ml, HClO<sub>4</sub> 20ml/50ml を選定した。

### 2. 共存元素の影響

#### a. 金属イオンの影響

試料中に共存すると考えられる金属イオン 16 元素について H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および HClO<sub>4</sub> の支持電解質中でポーログラムを記録し、影響を求めた結果 Fe<sup>2+</sup> 50mg, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 20mg, W<sup>6+</sup>, Co<sup>2+</sup> 10mg, Al<sup>3+</sup> 5mg, Ti<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 2mg, Zn<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, As<sup>5+</sup>, Sn<sup>4+</sup> および Nb<sup>5+</sup> 1mg はポーログラフ波を生じなかつた。

Fe<sup>3+</sup> 50mg, Cr<sup>6+</sup> 20mg, Cu<sup>2+</sup> 5mg, Mn<sup>7+</sup> 2mg, および V<sup>5+</sup> 2mg はポーログラフ波を生じたが、硫酸ヒドラジンで還元することにより、Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> および V<sup>3+</sup> となり、ポーログラフ波を生じないため影響しない。

Cu<sup>2+</sup> は -0.26V にポーログラフ波を生じ、Mo

Table 1. Polarogram of single supporting electrolyte.

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc.) ml	HClO <sub>4</sub> (60%) ml	One step wave		two step wave		three step wave	
		Volt (vs. S. C. E.)	wave height (mm)	Volt (vs. S. C. E.)	wave height (mm)	Volt (vs. S. C. E.)	wave height (mm)
5	0	-0.17	81.0	-0.40	19.0	-0.55	30.5
15	0	-0.005	42.5	-0.20	32.0	-0.50	26.0
20	0	-0.002	34.0	-0.15	27.5	-0.46	18.0
30	—	—	—	—	—	-0.40	9.5
0	10	-0.005	7.0	-0.25	9.0	—	—
0	20	-0.23	13.0	-0.46	115.0	—	—
0	30	-0.16	10.5	-0.49	143.5	—	—
0	40	—	—	-0.45	200.0	—	—

Table 2. Polarogram of compound supporting electrolyte.

HClO <sub>4</sub> (60%) ml	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc.) ml	One step wave		two step wave		three step wave	
		Volt (vs. S. C. E.)	wave height (mm)	Volt (vs. S. C. E.)	wave height (mm)	Volt (vs. S. C. E.)	wave height (mm)
20	1	-0.02	58.0	-0.22	7.0	-0.54	100.5
20	3	-0.08	78.0	-0.33	11.5	-0.59	118.0
20	4	0	65.0	-0.25	11.0	-0.58	139.5
20	5	-0.01	79.0	-0.24	10.0	-0.55	157.0
20	6	0	67.0	-0.22	10.0	-0.55	169.0
20	8	0	40.0	-0.15	8.0	-0.51	123.5
10	5	-0.07	83.0	-0.31	20.0	-0.55	73.5
15	5	-0.10	87.5	-0.32	14.0	-0.56	107.0
19	5	-0.03	80.5	-0.25	11.0	-0.55	148.0
21	5	0	80.0	-0.25	9.0	-0.55	166.0
25	5	0	80.0	-0.22	7.5	-0.55	200.0

-0.55V のポーラログラフ波の前放電物質として妨害する。

しかし 0.4mgCu/50 ml 以下では影響しなかった。

b. 使用する試薬の影響

試料を溶解する際、使用する HCl および HNO<sub>3</sub> の影響について検討した結果、HCl は 0.1 ml/50 ml で HNO<sub>3</sub> は 0.5 ml/50 ml の存在で Mo のポーラログラフ波は消失し、妨害するが、過塩素酸白煙処理を行なうことにより除去できた。硫酸ヒドラジン NaOH はおのおの添加量を増すと Mo の波高はしだいに低下した。したがって、一定量を添加すればよい。

3. 波高の測定および比例性

a. 波高の測定

波高の測定は Fig. 1 に示すように始端ベースより頂点までの高さ (h) をはかり Mo ポーラログラムの波高とした。

b. 波高の比例性

Mo 0~2mg を 50 ml メスフラスコにとり、2%硫酸ヒドラジン 2ml, 60% HClO<sub>4</sub> 20ml および (1+1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10ml を加え、標線まで稀釈し、この溶液の一部を電解瓶にりり、Ⅲ, 1 の電解条件で記録し、Mo 添加量と波高の関係を求めた結果 0~1mg まではほぼ直線性を示し、1mg 以上では曲線となった。

測定範囲を高めるために酒石酸の添加について検討した。50% 酒石酸 1~5mg を添加した結果、1mg で直線関係が得られ、2mg 以上になると波高は低下し、原点を通らない。したがって、50%酒石酸 1ml を添加することにより Mo 0~2mg の範囲で比例性よく直線性が得られた。

4. 妨害元素の除去

銅のアルカリ分離

Cu は 0.4mg/50 ml 以下では影響ないが、これ以上になると影響をおよぼすので、Cu をマスクする方法を検討したが、結果はよくなかったため、アルカリ分離を検討した。

アルカリ分離操作の際、水酸化物の沈殿に Mo が吸着することも考えられるので、つぎの試験を行なった。すなわち、電解鉄 0~1g に Mo 10mg を加え、王水 20~

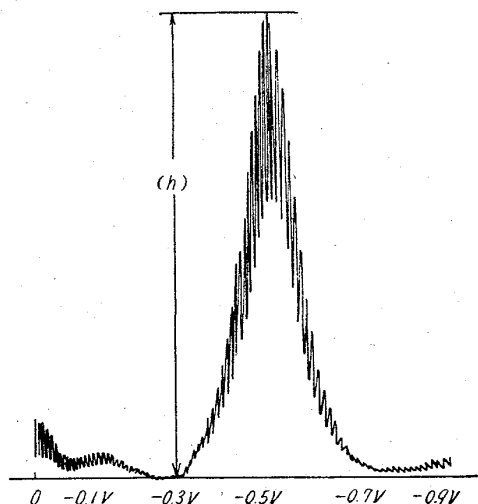


Fig. 1. Measurement of wave heaight.

Table 3. Determination of Mo in stainless steel and heat-resistant alloy.

Sample	Kinds of method	Chemical analysis	Results (%)	Errors
Kansai standard sample GK-18	No. separated	0.93	0.94	+0.01
			0.92	-0.01
			0.92	-0.01
Nisshin steel work Co. standard sample No. 238 18 Cr. 8 Ni steel	"	1.90	1.90	±0
			1.88	-0.02
			1.88	-0.02
Nisshin steel work Co. standard sample No. 6(a) 18 Cr. 8 Ni steel	"	2.48	2.50	+0.02
			2.50	+0.02
			2.48	±0
NBS 134(a) 4 Cr. 2 w. 1 v steel	"	8.35	8.40	+0.05
			8.44	+0.09
			8.40	+0.05
Kansai standard sample GK-18 (added as 2% Cu)	Separated with NaOH	0.93	0.92	-0.01
			0.92	-0.01
			0.93	±0
Nisshin steel work Co. standard sample No. 6(a) (added as 2% Cu)	"	2.48	2.52	+0.04
			2.50	+0.02
			2.52	+0.04
NBS 134(a) 4Cr. 2w. 1v. steel (added as 2% Cu)	"	8.35	8.45	+0.10
			8.45	+0.10
			8.40	+0.05

30 ml に溶解し HClO<sub>4</sub> 15 ml を加え、Ⅲ, 2 の操作と同様処理し、ポーラログラムを記録した結果、水酸化物への Mo の吸着は認められなかった。

V. 実際試料の分析結果

数種の鋼試料を Ⅲ. 1 および Ⅲ. 2 の操作により定量した結果を Table 3 に示す。

VI. 結 言

ステンレス鋼、耐熱合金中 Mo の定量法として交流ポーラログラフ法を確立した。

1. 支持電解質についていろいろ検討した結果、4N HClO<sub>4</sub>, 3.6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の電解液中で Mo の半波電位は -0.55V (vs. S.C.E.) に分離能よく、良波形の交流ポーラログラムがえられた。

2. HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の支持電解質中での妨害元素はほとんどなく、多量の Cu 程度であった。

3. Cu を多量 (試料 0.5g に対し、0.8%以上) に含む試料はアルカリ分離を行ない除去する。

4. 本法は分析操作も簡単で、迅速に精度、再現性よく Mo を定量することができた。

文 献

1) G. P. HAIGHT: Anal. Chem., 23 (1951),

p. 1505

- 2) 川畑正夫, 望月平一, 梶山縁郎: 分析化学, 8 (1959) 1, p. 25
- 3) 川畑正夫, 望月平一, 梶山縁郎: 分析化学, 11 (1962) 3, p. 317
- 4) 黒部森司, 寺田弘明, 田島信雄: 分析化学, 11 (1962) 7, p. 767

543,423; 546,41-3/1622,341,1-185

(209) 炎光光度法による焼結鉍中の  
ライム定量について No. 6437/

日本鋼管, 川崎製鉄所

高橋 鳩輝・○高野 陽造

On the Flame Photometric Determination of Lime in Sintered Ore.

Yasuteru TAKAHASHI and Yōzo TAKANO.

I. 結 言 772/22~2/23

焼結鉍のライムの分析方法として, 従来主に容量法が採用されているが, 今回これに炎光光度法を適用し, 実用化すべく検討を行なったところ, 精度, 迅速度ともに良好な結果を得たので報告する.

II. 装置および試薬

1. 日立分光光電光度計 EPV-2 型, H-2 型炎光附属装置

2. CaCl<sub>2</sub> 溶液: 特級 CaCO<sub>3</sub> 8.9685 g を正確にはかりとり, 少量の HCl (1+1) に溶解し, 水で正しく 500 ml にうすめる. (CaO 10mg/ml)

III. 分析方法

試料 0.5 g を 300 ml ビーカーにはかり HCl (比重 1.18) 20 ml を加え約 2 min 半煮沸し, 試料を分解する. 熱水で約 150 ml にうすめ 50% 酢酸アンモニウム溶液 20 ml を加え, ただちに修酸アンモニウム飽和溶液を加えて 1 min 間煮沸する.

汚紙 (5種A) を用いて汚過, 汚液は棄てる. 250 ml メスフラスコにロートを移し, ビーカーに付着している沈殿を HClO<sub>4</sub> (1+3) 熱溶液で溶解し, さらに汚紙上の沈殿を完全に溶解する. この時溶液の液量は約 80 ml とする.

水で標線までうすめじゅうぶんふりまぜる. この溶液の一部を液槽にとり波長 622 mμ, スリット巾 0.25 mm 酸素圧 1 kg/cm<sup>2</sup>, および水素圧 0.14 kg/cm<sup>2</sup> における炎光輝度を測定し, あらかじめ作成してある検量線より CaO% を求める.

IV 実験結果

1. スリット巾およびガス圧の条件

予備実験の結果波長 622 mμ で最大炎光輝度を示したのでこの波長における輝度を測定することとし, スリット巾 0.2 mm, 0.25 mm, 酸素圧 0.4 kg/cm<sup>2</sup>~1 kg/cm<sup>2</sup> および水素圧 0.06 kg/cm<sup>2</sup>~0.22 kg/cm<sup>2</sup> と変化させて CaO 0.1 mg/ml の溶液について測定したところ, スリット巾 0.25 mm, 酸素圧 1.0 kg/cm<sup>2</sup> および水素圧 0.14 kg/cm<sup>2</sup> において最大輝度を示した.

2. 妨害元素の影響

Fe は多量 (1 mg/ml) に存在すると輝度は著しく低値を示し, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.02 mg/ml, Cr 0.01 mg/ml, MgO 0.03 mg/ml, TiO<sub>2</sub> 0.014 mg/ml および SiO<sub>2</sub> 0.07 mg/ml でそれぞれ影響が認められた.

3. 定量条件決定の実験

考えられる因子と水準について, 2<sup>5</sup> (L<sub>32</sub>) 型直交配列法により実験を行なった. 因子と水準を Table 1 に示し, その実験結果を Table 2 に示す. 供試料は社製焼結鉍 (CaO 8.18%) を使用し, 特性値としては炎光輝度(透過率)を測定した.

分散分析の結果にもとづきグラフ化すると Fig. 1 のようになる.

この結果 5% 修酸アンモニウム溶液量は 60 ml, 酸の種類では HClO<sub>4</sub> が感度的に良好であることが判明し

Table 1. Factors and levels.

Factors	Levels	1	2	3	4
A. Weight of Sample		0.3 g	0.5 g	—	—
B. Volume of acid (1)		10 ml	20 ml	—	—
C. Volume of 50% amm. acetate sol'n		10 ml	20 ml	30 ml	40 ml
D. Volume of 5% amm. oxalate sol'n		30 ml	40 ml	50 ml	60 ml
E. Times of beaker washing		0 回	3 回	—	—
F. Times of p. p. t washing		0 回	3 回	—	—
G. Kinds of p. p. t dissoln acid		HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>
H. Volume of acid (2)		5 ml	10 ml	15 ml	20 ml
I. Between of day.		1 st	2 nd	3 rd	4 th

Table 2. Experiment result.

Ex. No.	T%	Ex. No.	T%	Ex. No.	T%	Ex. No.	T%	Ex. No.	T%	Ex. No.	T%	Ex. No.	T%	Ex. No.	T%
1	0.5	5	0	9	0.5	13	0.3	17	0.1	21	0.1	25	23.2	29	78.0
2	0.1	6	0.1	10	38.2	14	24.9	18	26.0	22	89.0	26	37.0	30	53.5
3	21.5	7	0	11	44.5	15	0.1	19	31.5	23	67.0	27	51.5	31	31.0
4	37.1	8	0	12	31.9	16	52.0	20	47.0	24	48.5	28	34.0	32	77.0