

過塩素酸分解による鉄鋼中マンガンの 吸光光度定量法*

尼木敏雄**・富永敏郎***・小原 博***

Spectrophotometric Determination of Manganese in Iron and Steel by Decomposition with Perchloric Acid.

Toshio AMAKI, Toshiro TOMINAGA and Hiroshi KOHARA

Synopsis:

As a spectrophotometric method of manganese in iron and steel the $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ method has been mainly adopted. In this method, the sample is decomposed by a mixture of nitric acid, sulphuric acid and phosphoric acid.

The authors studied the $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ method using perchloric acidic solution which decomposed the sample. It is said that conversion of Mn^{+2} into Mn^{+7} by only perchloric acidic solution is commonly unstable.

After studying all kinds of method, authors found this method to be good as far as the amount of perchloric acid in this colored solution is 2 to 10 ml.

The features of this method are as follows:

- (1) The sample solution is easily converted into Mn^{+7} from Mn^{+2} by heating in the boiling bath for only 2 to 3 minutes.
- (2) Sufficient addition of color reagent is AgNO_3 solution (0.5%) 10 ml. and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ solution (15%) 10 ml. and a color develops rapidly.
- (3) Color of Mn^{+7} is stable for a day.
- (4) The sample containing a large amount of nickel, chromium and cobalt can easily be determined, too.

(Received 30 May 1963).

I. 緒 言

吸光光度法による鉄鋼中マンガンの定量法としては、混酸分解による硝酸銀を触媒とした過硫酸アンモニウム酸化法¹⁾が主として用いられているようである。筆者らは、かねて作業能率の向上と諸経費節減の目的を以て、過塩素酸分解によるケイ素定量の際の沝液より、リン、銅、ニッケル、モリブデン、バナジウム、ヒ素、チタンの諸元素を分液法により定量する方法を採用し効果を収めているが、さらにマンガンの過塩素酸性溶液による過硫酸アンモニウム酸化吸光光度定量法についての可否を検討した。一般に過塩素酸の単独溶液のみでの呈色体は過塩素酸の濃度および加熱の方法による温度や時間などの相違で生成する過マンガン酸が不安定であり、満足な結果をうることは困難であるといわれている。

検討項目は主として、(1) 過塩素酸性溶液における過マンガン酸の発色条件と安定性、(2) 過塩素酸の濃度と加熱条件および加熱時間の関係、(3) マンガン含有量と定量範囲、(4) 共存元素の影響と妨害範囲の4点とし

た。

従来の過硫酸アンモニウム酸化法では1~数分間煮沸して発色させているが、筆者らは沸とう湯浴中で加熱²⁾して発色させる方法を検討の条件として採用したので、煮沸状態にいたらない場合の過硫酸アンモニウムの分解がどのように変化するであろうか、あるいはその加熱条件およびその時間によつて生成した過マンガン酸がどのように変化するかが最も関心を有するものであつた。つぎに、マンガンの光度定量で有色イオンとして影響をおよぼすニッケル、クロム、コバルトなどの含有量がどの程度まで影響するか、または亜硝酸ナトリウム溶液によるこれらイオン測定値の補正がどの範囲まで無視できるかということであつた。以下それらについて検討した結果を報告する。

* 昭和38年4月本会講演大会にて発表
昭和38年5月30日受付

** 久保田鉄工株式会社鑄型ロール研究部、工博

*** 久保田鉄工株式会社鑄型ロール研究部

II. 試薬および装置

1. 試薬

- (1) 過塩素酸：60%，1+1，1+9
- (2) 混酸：硝酸10+硫酸6+リン酸7+水37
- (3) 硫酸：1+1，1+9
- (4) 稀王水：硝酸1+塩酸1+水2
- (5) リン酸：36%
- (6) $N/10$ 過塩素酸鉄溶液：純鉄粉 5.6g を過塩素酸 (60%) 27 ml で加熱分解したのち、水を用いて 1 l にうすめた。
- (7) クロム溶液：重クロム酸カリウムを水に溶解し 2mg/ml Cr とした。
- (8) ニッケル溶液：硝酸ニッケルを水に溶解し、2mg/ml Ni とした。ただし、100 mg 以上は純ニッケルを用いた。
- (9) コバルト溶液：硝酸コバルトアンモニウムを水に溶解し、2mg/ml Co とした。
- (10) 硝酸銀溶液：0.5，1.0，2%
- (11) 過硫酸アンモニウム溶液：15，20，25%
- (12) 亜硝酸ナトリウム溶液：10%

2. 装置：東京光電製，二重分光光度計12型，1cmセル

III. 吸収曲線

硝酸銀を触媒とした過硫酸アンモニウム酸化によるマンガンの呈色体は 530m μ 付近に極大吸収を示すことはすでに知られている通りであるが，分解酸に過塩素酸を用いた場合の最大吸収領域がどの範囲にあるか，または有色イオンとしてマンガンの呈色体に影を響およぼすと

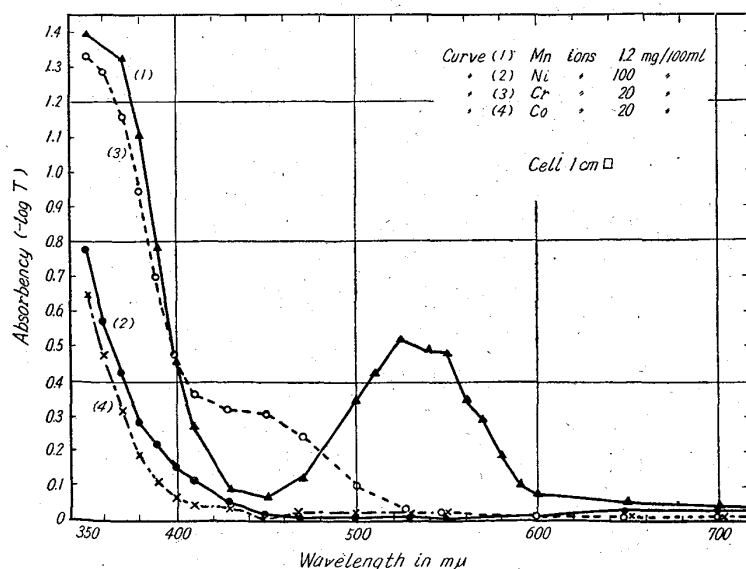


Fig. 1. Absorption spectra.

考えられるニッケル，クロム，コバルトの妨害がどの程度の領域にあるかを検討してみた。

すなわち，過塩素酸で分解調製した試料溶液の一定量を 100 ml メスフラスコに分取し，硝酸銀溶液 (0.5%) 10 ml と過硫酸アンモニウム溶液 (15%) 10 ml を加え液量を約 50 ml にしたのち，沸とう湯浴中で 5 min 間加熱したのち冷水で液量を約 70 ml にし流水冷却ののち 100 ml にうすめ，その一部を光度計のセルにとり，各波長毎の吸光度を測定した。さらに，ニッケル溶液 100 mg / 100 ml，クロム溶液 20 mg / 100 ml，コバルト溶液 20 mg / 100 ml の各溶液についても，マンガンの場合に準じ鉄を共存させて吸光度を測定した。その結果を Fig. 1 に示したが，マンガンの極大吸収は 525 m μ にあり，また，ニッケルイオンは 450 m μ ，クロムは 530 m μ ，コバルトは 450 m μ 付近より最低値を示す傾向にあり，マンガンへの影響のうすいことがわかった。

IV. 諸検討

1. 発色試薬添加量の影響

過硫酸アンモニウム酸化によるマンガンの光度定量では，一般に硝酸銀溶液 (2%) 5 ml と過硫酸アンモニウム溶液 (20%) 10 ml⁽¹⁾ が使用されているが，本法では過塩素酸分解であるため，これらの使用に際し，使用量が発色にどの程度影響をおよぼすかについて検討を行なった。発色試薬の濃度と添加量は，硝酸銀溶液 0.5，1.0，2.0% で 5，10 ml，過硫酸アンモニウム溶液 15，20，25% で 10 ml とし，沸とう湯浴中 5 min 間加熱した。その結果を Table 1 に示したが，分取液中マンガ含有量 2 mg においては硝酸銀溶液 0.5% 10 ml を必要とした。また，過硫酸アンモニウム溶液は硝酸銀溶液 (0.5%) 10 ml を使用すれば 15% の濃度のものを使用することで十分であることが確かめられた。したがって，硝酸銀溶液 (0.5%) 使用の際は 10 ml を下限とする必要があつた。

2. 加熱時間の影響

本法では，沸とう湯浴中で直接メスフラスコを用いて加熱し発色させるため，溶液は煮沸状態にいたらず，したがってマンガが完全に過マンガン酸に酸化され，十分な発色状態をしめすかどうか疑問があつたので，これについて検討を行なった。すなわち，マンガ含有量の異なる 4 種の試料溶液を 3，5，10，15 min 間沸とう湯浴中で加熱したものについて吸光度を測定したが，Table 2 に示したように，15 min 迄の加熱では，ほとんど変化なく併記したメスフ

Table 1. Effect of reagent concentration on color reaction.

AgNO ₃		(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈		Absorbency (-log T)*	
Conc (%)	Add (ml)	Conc (%)	Add (ml)	a	b
0.5	5	15	10	0.320	0.710
	10	//	//	0.320	0.802
	5	20	//	0.320	0.720
	10	//	//	0.321	0.805
	5	25	//	0.320	0.723
	10	//	//	0.320	0.805
1.0	5	15	10	0.320	0.803
	10	//	//	0.320	0.805
	5	20	//	0.322	0.805
	10	//	//	0.322	0.805
	5	25	//	0.322	0.806
	10	//	//	0.322	0.806
2.0	5	15	10	0.321	0.805
	10	//	//	0.322	0.805
	5	20	//	0.320	0.804
	10	//	//	0.322	0.805
	5	25	//	0.322	0.806
	10	//	//	0.322	0.805

* Mn mg/100 ml. a. 0.785, b. 2.00

Table 2. Effect of heating time and heating temperature.

Sample	Time (min)	3	5	10	15	Mn mg/100 ml
	Temp. (°C)	96	98	98	98	
Cast iron		0.068	0.066	0.065	0.064	0.135
Carbon steel		0.210	0.208	0.208	0.206	0.483
Carbon steel		0.348	0.348	0.352	0.351	0.848
Cast iron		0.500	0.500	0.500	0.502	1.231

ラスコ内の温度が 97~98°C で、しかも 3min 程度の加熱で十分に酸化されることがわかった。

3. 過塩素酸の濃度と加熱条件および加熱時間が呈色体におよぼす影響

2項に加熱時間の影響について述べたが、この場合は過塩素酸の一定溶液(約 2ml)で加熱条件を一定にして行なったのであるが、過塩素酸の濃度と加熱条件およびその時間により生成される過マンガン酸が不安定であるといわれているので、これらの関係について検討した。

(1) 過塩素酸添加量および加熱時間が過マンガン酸の分解におよぼす影響

(i) 過マンガン酸カリウム溶液を用いた場合

過塩素酸添加量が過マンガン酸をどの程度に分解するかについて検討した。過塩素酸添加量は 1, 3, 5, 10, 15, 20ml, マンガン溶液は過マンガン酸カリウム溶液

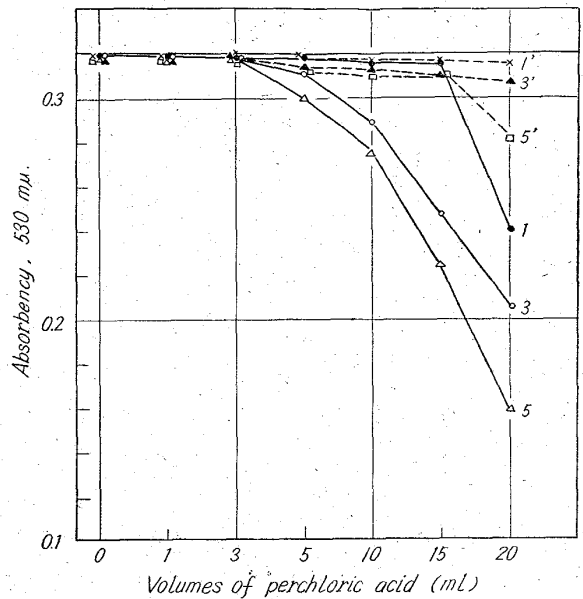


Fig. 2. Influence of perchloric acid concentration, heating time and heating condition on decomposition of permanganate solution. Potassium permanganate solution (1 ml/0.364 mg Mn) 2ml. Color reagent. AgNO₃(0.5%) 10 ml, (NH₄)₂S₂O₈ (15%) 10ml. Heating time. 1, 3, 5min Heating condition.

●—○—△— Hot plate.
---x--- ▲---□--- Boiling bath.

(1ml/0.364mgMn) の 2ml 一定とし、加熱条件は熱板と沸とう湯浴加熱の 2 法、加熱時間は 1, 3, 5min 間とした。また、この時の容器は、熱板加熱は 200ml 三角フラスコ、沸とう湯浴加熱は、100ml メスフラスコを用い、いずれも水 50ml, 硝酸銀溶液(0.5%)10ml, 過硫酸アンモニウム溶液(15%) 10ml を加えた。なお、熱板加熱は冷却後 100ml メスフラスコに洗い移した。このときの試験結果を Fig. 2 に示したが、Mn⁷⁺ に過塩素酸を加えて加熱すると、その添加量が増すほど、しかも加熱時間がながいほど分解がいちじるしく、その状態は熱板上で煮沸した方が沸とう湯浴中で加熱したものよりいちじるしかった。これを加熱時間よりみると、いずれも 3min までは過塩素酸量 3ml まで変わらず、それ以上では過塩素酸量の増加とともに吸光度は低下した。しかし、沸とう湯浴加熱では、過塩素酸量 20ml でも 1~3 min 間にいちじるしい変化はなかつた。

(ii) 試料溶液を用いた場合

試料 1g を過塩素酸 20ml と稀王水 10ml で分解調製した 100ml 溶液よりそれぞれ 10ml を熱板加熱は 200ml 三角フラスコ(煮沸冷却後 100ml メスフラスコに移す)、沸とう湯浴加熱は直接 100ml メスフラスコに分取し、いずれも水 30ml, 過塩素酸を 2 (分取液のま

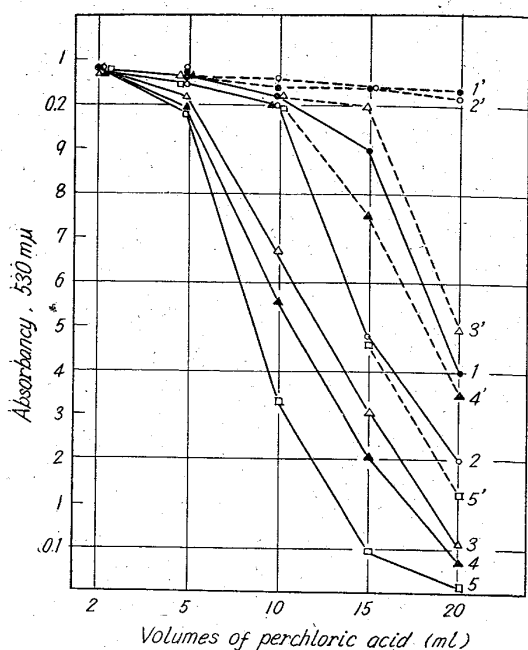


Fig. 3. Influence of perchloric acid concentration, heating time and heating condition on occurrence of permanganate in sample solution.

Sample solution. 0.483mg Mn/100ml.

Color reagent. AgNO_3 (0.5%) 10ml,
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (15%) 10ml

Heating time. 1, 2, 3, 4, 5min

Heating condition.

—●— —○— —△— —▲— —□— Hot plate.

---●--- ---○--- ---△--- ---▲--- ---□--- Boiling bath.

ま), 5, 10, 15, 20ml 加え, 加熱時間を 1, 2, 3, 4, 5min, その他は (i) と同様にして Mn^{7+} の生成および分解の状態を検討した. その結果を Fig. 3 に示したが, (i) と同様にいちじるしい変化がみられた. その傾向は, 熱板加熱の方が大きく, Mn^{7+} 溶液を用いた時よりいちじるしかつた. しかし, 検液中過塩素酸量約 2~5 ml では 2min 程度の煮沸による影響はみられなかつた. 沸とう湯浴中での加熱は, 加熱時間 1min では過塩素酸量にほとんど関係なく, その量が 2~5 ml では 5min 間の加熱でも大きな変化はなかつた.

(2) 沸とう湯浴による加熱条件と加熱時間の関係

沸とう湯浴中での加熱が安定した条件を示したので, マンガン含有量の異なる 2 種の試料について加熱条件を変えて呈色体の安定性を調べてみた. すなわち, 一定量分取した溶液を 100ml メスフラスコにとり, 一方は発色試薬を加えて水で標線までうすめてよくふりませ, 他の方は水 20ml と発色試薬を加え, 1~5min 1min 間隔で加熱したものについて吸光度を測定したが, Table 3 に示したように両者いずれもほとんど変化なく, わずかに B 試料の a において 4min 以降の変化がみとめられた

Table 3. Effect of heating condition and heating time.

Sample		Heating time (min)					Mn mg/100ml
		1	2	3	4	5	
A	a	0.360	0.361	0.360	0.360	0.360	0.85
	b	0.361	0.360	0.360	0.360	0.360	
B	a	0.722	0.722	0.722	0.685	0.680	1.77
	b	0.723	0.722	0.721	0.722	0.722	

a. Add color reagent, dilute to 100 ml with water and heat in boiling bath.

b. Add color reagent and 20 ml of water and heat in boiling bath.

にすぎなかつた. すなわち, 検液中マンガン含有量 1.7 mg 以下のときは, 加熱前に標線までうすめておいても何らさしつかえないことが確かめられた. また, 加熱時間はこれまでの検討では 5min にしていたが, 1min 間の加熱でも十分であることがみとめられた.

4. 呈色体の経時変化

過塩素酸酸性溶液における過硫酸アンモニウム酸化呈色体の安定性について調べた. すなわち, 検液中マンガン 0.48mg および 1.77mg を含む 2 種の試料について熱板上煮沸と沸とう湯浴加熱, 過塩素酸添加量 2, 5, 10, 15, 20ml, 加熱時間を 1min として行なつた. その結果, マンガン 0.48mg/100ml ではいずれも 24 hr 経過してもタイ色しなかつたが, マンガン 1.77mg/100ml において熱板上煮沸で過塩素酸量 15ml 以上は約 2 hr, 沸とう湯浴加熱の場合は約 7 hr において沈殿を生じた.

5. 共存元素の影響

(1) クロム: 重クロム酸カリウムの 0~150mg をマンガンを含まない純鉄粉およびマンガン含有量既知の標準試料に添加して調製した溶液中より分取した一定量 (10/100ml) に, 硝酸銀溶液と過硫酸アンモニウム溶液を加え, さきに示した操作に準じてそれぞれの吸光度を測定し, クロムイオン添加量との関係を求めた. Fig. 4 に示したように, クロム添加量が増すにしたがつて吸光度は次第に高くなる傾向があるが, マンガン含有量が多いほどその影響は小さかつた. したがつて, クロム含有量が検液中 3mg 程度までは補正の必要はなかつたが, それ以上になると, 重クロム酸の影響が大きくなるので亜硝酸ナトリウム溶液によるクロムイオン測定値を差引く必要があつた. (この場合, 亜硝酸ナトリウム溶液を添加する代わりに, 分液前塩酸で重クロム酸を塩化クロミルとして揮散させてもよかつた.) Table 4 に各量のクロ

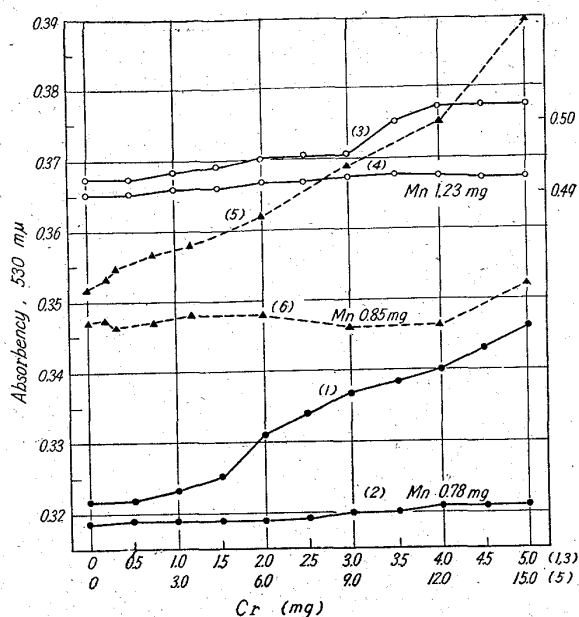


Fig. 4. Effect of amount of chromium on absorbance.

(1), (3), (5) Result measured of $Mn^{7+} + Cr^{6+}$ ions.
 (2), (4), (6) $(Mn^{7+} + Cr^{6+}) - Cr^{6+}$

Table 4. Absorbency of Cr^{6+} .

Cr added mg/100 ml	Absorbance (-log T)		
	a	b	c
0	0.002	0.001	0
0.6	0.006	0.006	0.005
1.2	0.008	0.008	0.008
2.4	0.011	0.011	0.010
3.6	0.011	0.011	0.011
4.8	0.012	0.013	0.012
6.0	0.014	0.015	0.015
7.2	0.019	0.019	0.020
9.0	0.023	0.024	0.023
12.0	0.029	0.030	0.030
15.0	0.040	0.039	0.038

a. In presence of Mn^{2+} (Mn^{7+} was reduced with $NaNO_2$ solution).

b. Cr^{6+} alone (No add $NaNO_2$ solution)

c. Cr^{6+} alone (Add $NaNO_2$ solution)

ムを添加した試料溶液に亜硝酸ナトリウム溶液を加えてマンガンの色を消したのちの測定値 (a) と、クロムイオンのみで行なったものの吸光度 (b) の比較を示したが、いずれの場合も大差のない数値であった。また、過塩素酸酸性溶液においては、尿素を添加しておかなくても Table 4(c) にみるように亜硝酸ナトリウム溶液によつて、クロムが還元される欠点はみとめられなかつた。

(2) ニッケル：ニッケル溶液 0~1000mg を純鉄粉および標準試料に添加し、クロムの場合に準じて操作し吸光度との関係を求めたが、全く影響はみとめられなかつた。

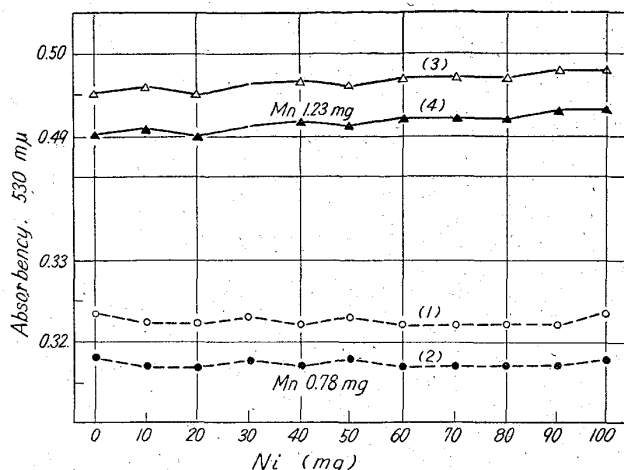


Fig. 5. Effect of amount of nickel on absorbance.

(1), (3) Result measured of $Mn^{7+} + Ni$ ions.
 (2), (4) $(Mn^{7+} + Ni) - Ni$

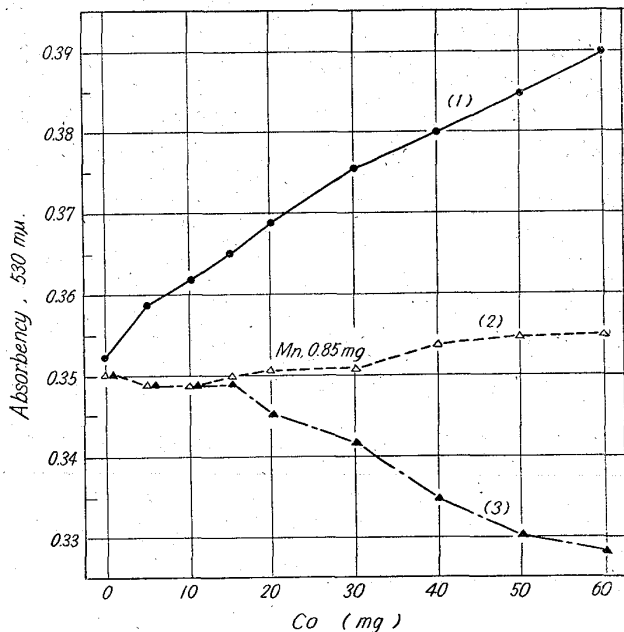


Fig. 6. Effect of amount of cobalt on absorbance.

(1) Measured result of $Mn^{7+} + Co$ ions
 (2) $(Mn^{7+} + Co) - Co$
 (3) $(Mn^{7+} + Co) - Co$ (No add $NaNO_2$ solution)

た。したがつて、ニッケル地金においても十分定量しうることができると考えられた。Fig. 5 にその結果を示した。

(3) コバルト：コバルト溶液 0~50mg を純鉄粉および標準試料調製溶液 10/100 ml 分取液中に添加し、(1) と同様に操作して、それぞれの吸光度を求めた。Fig. 6 に示したように、マンガン吸光度を測定した後の溶液中に亜硝酸ナトリウム溶液を添加して求めたコバルトイオン測定値を差引いた値 (2) と、コバルトイオン

のみの亜硝酸ナトリウム溶液添加前の測定値を差引いた値(3)は、かなりの差を生じ、コバルトイオン測定値の補正の仕方によりマンガン測定値が異なる値を示した。

これは、コバルトイオンの呈色体が亜硝酸ナトリウム溶液の添加によつて消されることに原因があるものと考えられた。したがつて、コバルトイオン濃度の高いほどその差は大きくなり、差引く数値により吸光度も(2)では高く(3)においては逆に低下する傾向を示した。しかし実際の試料溶液でコバルトイオン測定値を差引いた値(2)は、コバルトイオンを添加しないものとの吸光度差はわずかであり、したがつて、この補正値を用いることで十分なことがみとめられた。Table 5 にマンガンイオン測定後の溶液に亜硝酸ナトリウム溶液を添加して求めたコバルトイオンの値(a)と、コバルトイオンのみの種々の量に亜硝酸ナトリウム溶液を添加しない場合(b)と添加した場合(c)のコバルトイオン測定値の比較を示した。この表で明らかなように、aとcは割合に接近した数値であつたが、bの場合は、30mg 以上においてかなり変化のある数値を示した。

6. 酸の種類とその添加量の影響

過塩素酸分解による試料溶液中に共存する種々の酸が吸光度におよぼす影響について検討した。ここで採用した酸は、マンガンの光度定量に使用される硫酸、リン酸の2種類で、その濃度と添加量を変えて行なつた。なおこのときの各条件は既述した通りの方法を採用した。Table 6 にその結果を示したが、10/100 ml 分取液中に硫酸(1+1) 20 ml を含むときは全く発色せず、(1+1) 10 ml でわずかに低下し、それ以下の濃度およびリン酸 5 ml の添加では、ほとんど吸光度に変化はなかつた。

また、過塩素酸で試料分解後、それぞれの酸を同じように添加し、10/100 ml 分取した溶液について測定した

Table 5. Absorbency of Co.

Co added mg/100 ml	Absorbance (-log T)		
	a	b	c
0	0.002	0.002	0.002
5	0.010	0.010	0.009
10	0.013	0.012	0.010
15	0.015	0.015	0.012
20	0.018	0.025	0.014
30	0.025	0.034	0.020
40	0.026	0.045	0.022
50	0.030	0.055	0.026
60	0.035	0.062	0.030

- In presence of Mn^{2+} (Mn^{7+} reduced with $NaNO_2$ solution).
- Co alone (No add $NaNO_2$ solution)
- Co alone (Add $NaNO_2$ solution)

Table 6. Effect of the concentration of acid on color reaction.

Acid	Added (ml)		Absorbance (-log T)			
	1	2	1-a	2-a	1-b	2-b
0	—	—	0.315	0.315	0.495	0.495
H_2SO_4 (1+1)	20	2	0	0.315	0	0.494
〃	10	1	0.309	0.315	0.487	0.495
〃	5	0.5	0.314	0.316	0.490	0.495
(1+9)	10	1	0.315	0.315	0.494	0.495
〃	5	0.5	0.315	0.316	0.495	0.495
H_3PO_4	5	0.5	0.315	0.316	0.495	0.495

- Added after aliquot of sample solution.
- Added before aliquot of sample solution
Mn mg/100ml a. 0.785, b. 1231.

結果では、添加しない場合の吸光度とほとんど変らなかつた。すなわち、硫酸の過剰は発色した過マンガン酸を分解し、呈色しないので好ましくないが、検液中 2ml 以下であれば差支えないことが確認された。したがつて過塩素酸分解によれば、他の酸を添加する必要もなく十分過マンガン酸に酸化され、むしろほかの共存する酸は過マンガン酸の生成および分解を阻害または助長する場合があるものと考えられた。

7. 過塩素酸と混酸分解法の比較

過塩素酸分解法と混酸分解法(JIS法)および両者混合分解法の3法について過マンガン酸生成状態の比較検討を行なつた。なお、同一条件として比較するため、いずれも試料はかりとり量 1g で分液量を 10/100 ml とし、100 ml メスフラスコで標線までうすめた。その結果は Table 7 に示したように、ほとんど同一の値をうることができ、過塩素酸分解法によつても十分に信頼しうる結果がえられるものと考えられた。また、試料の分解条件からいえば、混酸分解法が試料の種類に制約を受けるのに反し、過塩素酸分解法は試料の分解も容易であり、しかも酸化力が強く、クロムも完全に重クロム酸に酸化されるので過マンガン酸の生成を妨害することもない特徴があり、鋼種の全般について操作も容易であると考へられた。

V. 検 量 線

マンガン含有量既知の各種標準試料を用いて、吸光度とマンガン含有量との関係線を求めた。すなわち、マンガン含有量 20mg までは 10/100 ml, 20~40mg までは 5/100 ml を分取したが、Fig. 7 のように完全な直線を示し、定量可能の範囲にあることが認められた。なお、5~15% の範囲では、試料のはかりとり量 0.1g で分取量を 10/100 あるいは 5/100 ml とすることにより、多

Table 7. Comparison of the decomposing method of sample.

Sample	Absorbency (-log T)			Mn mg/100 ml
	a	b	c	
Cast iron	0.066, 0.065, 0.066	0.066, 0.067, 0.065	0.066, 0.065, 0.065	0.135
Carbon steel	0.208, 0.210, 0.208	0.210, 0.210, 0.208	0.209, 0.209, 0.210	0.483
Carbon steel	0.351, 0.349, 0.350	0.350, 0.351, 0.351	0.351, 0.352, 0.351	0.848
Cast iron	0.501, 0.500, 0.500	0.503, 0.501, 0.501	0.502, 0.500, 0.501	1.231

- a. Dissolve sample in perchloric acid. HClO_4 20 ml + (HCl 1 + HNO_3 1 + H_2O 2) 10 ml
 b. " mixture acid. (HNO_3 10 + H_2SO_4 6 + H_3PO_4 7 + H_2O 37) 30 ml.
 c. " a+b mixture acid.

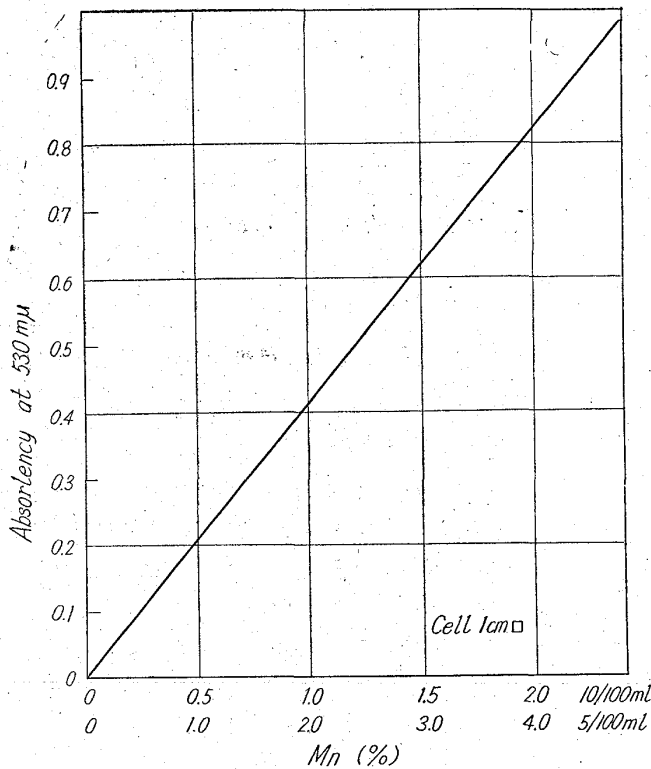


Fig. 7. Calibration curve.

量のマンガンを含む試料の定量も可能である。

VI. 定量方法

上記の検討結果に基づいて、定量方法を次のように定めた。

試料 1g をビーカー (容量 200~300ml) にはかりとり、過塩素酸 20ml および稀王水 10ml で加熱分解しさらに加熱を継続してクロムを重クロム酸に酸化させる。放冷後温水約 40ml を加えて塩類を溶解し、100ml メスフラスコ中に濾過し、温水で 4~5 回洗浄する。濾液はこれを流水中で冷却したのち、正確に 100ml にうすめてよくふりまぜる。この溶液中より、ピペットを用い、マンガン含有量 2% までは 10ml、2~4% は 5ml を 100ml メスフラスコに分取し、これに硝酸銀溶

液 (0.5%) 10ml および過硫酸アンモニウム溶液 (15%) 10ml を加え、水で約 50ml にうすめてよくふりまぜる。これを沸とう湯浴中に浸し、2~3min 間加熱してマンガンを通マンガン酸に酸化させたのち、湯浴中よりとり出し、水を加えて液量を約 70ml にうすめてよくふりまぜたのち、流水中で冷却する。冷却後水を用いて正確に 100ml にうすめてよくふりまぜ、その溶液の一部を光度計のセルにとり、波長 530m μ 付近の吸光度をはかる。つぎに、これに亜硝酸ナトリウム溶液の 1 滴を加えて過マンガン酸の赤紫色を消したのち、ふたたび 530m μ 付近の吸光度をはかり、前後の吸光度差から、あらかじめ定めておいた検量線を用いてマンガン含有量を求める。なお、亜硝酸ナトリウム溶液による空実験値は、分取検液中クロム 3mg、コバルト 15mg 迄を含む場合は、その影響を無視してもよい。

備考: 定量操作はつぎのようにしてもよい。

(1) 200ml 三角フラスコに試料をマンガン含有量 (100ml 中 2mg 以下) に応じてはかりとり、過塩素酸 15ml + 混酸 10ml で分解処理後温水を加えて塩類を溶解し、メスフラスコに洗い移し (残サをみとめたときは口別する。) 発色試薬を加え、上記操作に準じて行なうか、あるいは発色試薬を加えて標線まで水でうすめてよくふりまぜ前記通りの操作を行ない、マンガン含有量を求める。

(2) 沸とう湯浴の代りに熱板上で加熱するときは、200ml 三角フラスコで分解した溶液を水で約 50ml とし、これに発色試薬を加え、加熱して 1min 間煮沸したのち流水中で冷却し 100ml メスフラスコに洗い移し、水で標線までうすめてよくふりまぜる。

VII. 定量結果

上記定量方法によつて求めた分析結果例を Table 8 に示す。

VIII. 結 言

過塩素酸分解法による鉄鋼中マンガンの吸光光度定量

Table 8. Determination of manganese in various iron and steel samples.

Sample	Absorbance		Mn found (%)	Another method (%)	Difference (%)
	-log T	Average			
Low alloy steel (Cr 0.9%)	0.210 0.209	0.210	0.495	0.486	+ 0.012
Stainless steel (Cr 19.9%)	0.682 0.684	0.683	1.707	1.716	- 0.009
" + Co 300 mg	0.672 0.678	0.675	1.690	"	- 0.026
H. Cr-steel (Cr 14.2%)	0.180 0.184	0.182	0.445	0.452	- 0.007
Carbon steel	0.155 0.159	0.157	0.363	0.366	- 0.003
Pig iron	0.078 0.074	0.076	0.155	0.157	- 0.002
Alloy cast iron a	0.490 0.498	0.494	1.235	1.233	+ 0.002
* " b	0.488 0.490	0.489	2.462	2.474	- 0.012
* " c	0.663 0.670	0.666	3.382	3.413	- 0.031
* " d	0.780 0.790	0.785	4.000	4.000	0

Sample solution is taken 1 g × 10/100 ml aliquot.

" 1 g × 5/100 ml aliquot (* mark).

法について検討し、つぎの結果をえた。

1. 過塩素酸分解法は試料の分解および酸化が容易に行なわれ、検液中 1~2 ml の過塩素酸量のみで過マンガン酸の生成は十分であり、混酸法に比し何らのそん色もなかった。

2. 多量のクロムを含有する試料でも、塩酸で塩化クロミルとして揮散させるか、あるいは亜硝酸ナトリウム溶液によるクロムイオン測定値を差引くことにより容易に求められる。

3. ニッケルは、ほとんど影響をおよぼさなかった。

4. コバルトは試料 1 g で分液量を 10/100 ml にした場合、検液中 20mg までは影響が小さく、コバルトイオン測定値による補正の必要はないが、それ以上では正の誤差を生ずるので補正をしなければならなかった。それによれば 60% 程度のコバルトを含む試料でも定量は可能である。

5. 硝酸銀溶液および過硫酸アンモニウム溶液の添加

量は、それぞれ (0.5%) 10 ml, (15%) 10 ml で発色効果は十分であった。

6. 発色時の加熱時間は、沸とう湯浴を用いるときは 2~3 min で十分であり、熱板上で加熱煮沸する際は 1 min 間で過マンガン酸の生成は完全で、発色液は鮮明で安定性があり、一昼夜放置しても、ほとんどタイ色を示さなかった。

7. 本法によれば、高速度鋼、不銹鋼などのようにコバルト、クロムを多量に含む試料でも容易に定量され、その応用範囲が広いなどの特徴を有している。

終りに、本研究に終始御協力を載いた鑄型ロール研究部分析係の各位に対し、衷心より厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 鉄鋼中のマンガン分析方法: JIS G 1213(1958)
- 2) 鉄鋼中のマンガン分析方法: JIS (委) 資料 30, (1958)