



Fig. 3. Effect of disk cleaning.

ると次のようになる。

本法では化学前処理が 30~40 min 分光分析が約 20 min で合計 50~60 min かかるが、1日1人で換算すると 60 サンプル位処理できる。一方、化学分析法では1日1人20サンプル程度で、従来の3倍以上の作業能率となる。また分析コストの面でも、本法で一番必要な炭素ディスクも1分析ごとにソックスレーの抽出器で洗浄することにより Fig. 3 のごとく2回洗浄通算3回使用まで可能で、1個80円のものに一定量  $80 \div 3 = 27$ 円となり化学分析の200円前後と比べても1/5~1/6位のランニングコスト低下となる。

### 7. その他の実験

#### 7.1 妨害元素の影響

MITの波長表によると最も強度の強い Al(3961.527 Å) に対し、近接線として Mo(3961.503 Å) および Cr(3960.995 Å) がありその妨害が問題となるが、通常炭素鋼の範囲ではほとんど無視できる。実験の結果では Mo 0.1%, Cr 0.1%まで影響がなかった。

#### 7.2 予備放電時間の影響

10, 20, 30 sec で実験したところ 30 sec が1番精度がよかつた。

#### 7.3 試料溶解酸と感度

鋼サンプルの溶解酸として HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> があるが、その中で HCl は感度(目盛/%が大きい)がよいが試料を迅速に溶解するという点で HClO<sub>4</sub> がすぐれているので、現在は HClO<sub>4</sub>(60%) 20 ml を使用している。しかしパラツキについては特に差はない。また、カリウムを添加すると感度が増大するときいているが、特に顕著な効果は認められなかつた。

#### 7.4 試料溶解後の濾過

酸不溶性アルミニウムの少ない場合 ( $Al_2O_3 = 0.01\%$  以下—鋼の種類による) は濾過による差異はなかつたので省略しているが、多く含まれている場合 ( $Al_2O_3 = 0.01\%$  以上) は No 5 B の濾紙で濾過している。

### 8. 今後の方針と問題点

以上鋼中可溶性アルミニウムの定量に関して機器分析化をはかりカントリーダーによる作業化を実施して、一応所期の目的を達成した。すなわち分析精度、所要時間および分析費について、大幅な生産性向上がはかられ、従来とかく困難視されていたアルミニウムの分析を安定化したものと考えられる。しかし分析範囲の拡大などを考え

ると今後の課題として次のことがあげられる。

- (1) 適用範囲 (0.001~0.100%) の拡大と 0.01% 以下の微量域の精度向上
- (2) 鋼中不溶性アルミニウム分析への応用
- (3) 鉄鋼以外の地金、合金、鉱石中のアルミニウム分析への応用

### 9. 結 言

鋼中可溶性アルミニウムについて一応機器分析化が成功し、従来に比して3倍以上の作業能率で工場実験などに寄与しているがアルミニウムに限らず、コンパクトな単能機で生産管理に役立つという点で大きな成果があったものと考えている。

最後に本装置の研究に際していろいろと御指示、御協力いただいた住友金属工業(株)ならびに富士製鉄(株)中央研究所の関係者に深く感謝の意を表す。

また当社の仕様を十分とり入れ、御検討いただいた(株)島津製作所に対しても厚くお礼申し上げる。

### 文 献

- 1) 井樋田: 分析化学, 9 (1960), p. 209

## フェロホスホル中に含まれるリン酸塩の検出と分離法について\*

九州大学工学部 坂田 武彦  
On the Detection and the Method of Chemical Separation of the Phosphate Contained in Ferrophosphor

Takehiko SAKATA

### 1. 結 言

フェロホスホル中に含まれるリン化合物のなかには、リンの一部がリン酸塩として含まれていることがある。含まれているリン酸塩の検出法としては、フェロホスホルを約 100 mesh 以下に粉碎し、この少量をシャーレーの中に散布し、さらにリン酸塩検出の試薬として、ゼラチンを含むモリブデン酸アンモニウムの溶液<sup>1)</sup>を加えたのち、シャーレー中にてリンモリブデン酸アンモニウムの黄色反応によるリン分の析出状態を観察することができる。試料中にリン酸塩存在の場合は試薬とリン酸は常温中にて、ただちに黄色反応を示す。純粋なるフェロホスホルと、ゼラチンを含むモリブデン酸アンモニウムとの反応は容易に行なわれ難く、その一部が黄色反応を示すまでには、室温の容器中において数 10 hr 経過したのち微量の黄色反応がそれらの表面において示される程度である。

これまで、フェロホスホルを用いた実験については、フェロホスホル中に含まれているリン酸塩のリン分を共に Fe<sub>3</sub>P として計算されている。するとこれまで行なわれた実験については、ホスフェート入りフェロホスホルを用いたことになる。よつてホスフェートの含有量により実験の結果もいろいろ異なつた結果が示されたものと考えられる。これまでの実験について、フェロホスホル

\* 第73回講演大会にて発表 講演番号 253 昭和42年5月8日受付

中のホスフェートを完全に分離し、これを用いたとはほとんど報告されていない。ゆえに本実験において、試料を 100~200 mesh に粉碎し、室温中にて希薄な塩酸溶液を用い、 $Fe_3P$  中に含まれるリン酸塩の抽出実験を行ない、この結果容易に  $Fe_3P$  中よりの分離が可能であることが判明したので 2~3 行なつた実験結果について報告する。

## 2. 基礎的実験

### 2.1 試薬

#### 2.1.1 ゼラチンを含むモリブデン酸アンモニウム溶液の調製方法

モリブデン酸アンモニウム約 40 g を水約 300 ml およびアンモニア水 (比重 0.9) 約 80 ml を加え溶解し、冷却後少量ずつこれを塩酸 (1+1) 約 600 ml 中に加えて調製する。さらにゼラチン約 3 g を水 200 ml 中に加熱溶解し、冷却後この溶液を塩酸酸性モリブデン酸アンモニウムの溶液 50 ml に対し約 10 ml を加えて調製した。

#### 2.1.2 PVA 試薬

PVA は不易糊工業株式会社製の市販品、フェキ糊スーパー (合成糊) 鹼化ポリビニールアルコールを合成糊として市販されているものをそのまま用いた。鹼化度 86.5~89%, 重合度 1800, pH 3.8~4.4, これは普通文具店などで市販されている。

#### 2.2 PVA に吸着するリンモリブデン酸アンモニウムについて

実験操作の一例を示すと次のようになる。PVA 約 2 g を 300 ml のビーカー中に合成糊の容器中より押し出し、水約 100 ml を加え十分溶液を攪拌する。さらにリン分既知のリン酸の希薄溶液を正確に 5 ml を秤量分取して PVA の希薄溶液の中に加える。さらにこの溶液の中に塩酸酸性モリブデン酸アンモニウム溶液約 50 ml を常温のまま添加する。添加と同時に常温の溶液において、PVA とリンモリブデン酸アンモニウムの黄色沈殿の析出が行なわれる。沈殿は常温の溶液において攪拌と同時に徐々に縮合する性質を有する。

縮合物を No. 5 A の濾紙にて濾過しこれを濾紙と共に白金坩堝にうつし空気浴中にて乾燥したのち、徐々にアスベスト上にて熱し縮合物の炭化するのを待ち、注意して濾紙を灰化し、これを冷却したのち無水炭酸ソーダー約 3 g を炭化物の上より加え、ガラス棒にて炭化物が飛散しないように注意して炭化物をよくつぶしながら両者をよく混合する。しかるのち坩堝を灼熱する。試料の分解不完全なときは次の操作によつて分解する。坩堝をパーナー上よりおろし、少し冷却したのち硝酸ソーダーを約 20~30 mg を加え反復灼熱する。試料が完全に溶解したのちルツボを冷却し、温水にて処理したのち酸性となるまで徐々に塩酸を加えて試料を溶解する。透明の溶液中より坩堝を取り出し過剰の塩酸をアンモニア水にて中和し、さらに溶液を硝酸酸性となし、以下 JIS 法<sup>2)</sup> に準じてリン分の定量を行なつた結果次式に示すリン分の定量値を得た。

(1.18)

$$\begin{array}{l} 1) \quad 25 \text{ ml} \times F - 2.40 = 27.10 \\ 2) \quad \text{ " } \times \text{ " } - 2.35 = 27.15 \\ 3) \quad \text{ " } \times \text{ " } - 2.45 = 27.05 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{平均値} \frac{27.10 \times 0.0135}{5 \text{ ml}}$$

$$= 0.0731\%$$

標準液中のリンの定量値.....0.0737%...既知量  
PVA に吸着したリンの定量値.....0.0731%...実験値  
溶液中の正リン酸は、リンモリブデン酸アンモニウムとなつて、常温の溶液中にて PVA に吸着縮合することが判明した。

#### 2.3 PVA と亜リン酸との反応

実験 2.2 に準じ、正リン酸のかわりに、亜リン酸の希薄溶液を使用して実験を行なつた結果、正リン酸の場合とことなり、黄色の縮合物は全く生成されず、溶液は透明の状態を保ち、溶液の色の変化は全く認められない。

#### 2.4 PVA と可溶性珪酸との反応

実験 2.2 に準じ、正リン酸のかわりに、可溶性珪酸の希釈溶液を使用した結果、正リン酸の場合と全く区別のない同一の黄色反応が示された。縮合物中の正リン酸と可溶性珪酸の分離法については後日報告の予定。

## 3. PVA 法による $PO_4$ の検出

### 3.1 フェロホスホル中の $PO_4$ の定量

フェロホスホルの試料を 100 mesh 以下に砕き、粉末 2 g を精秤し、500 ml の三角フラスコ中に装入し、これに、2~5% の希塩酸溶液約 200 ml を加え、マグネチックの回転子を入れ、室温にて約 1hr 攪拌溶解を行ない、溶液を No. 5 A の濾紙にて濾過し 2~3 回洗条したのちこの濾液中に、PVA の水溶液と塩酸酸性モリブデン酸アンモニウムの混合溶液を加える。(溶液は別々に加えてもよい)。添加と同時に溶液中に黄色の縮合物が析出した。この縮合物を実験 2.2 に準じ灰化したのち JIS 法に準じてリン分の定量を行なつた結果 1.2~0.17% のリンとしての分析値を得た。すなわちこれが  $PO_4$  を構成しているリン分と推定することができる。

### 3.2 リン酸塩完全溶出の確認法

3.1 に準じ、2~5% の希塩酸溶液を用いて  $PO_4$  の溶出分離を行なつたのち、濾紙の残査をさらに乳鉢で砕きシャーレー中に散布し、これにゼラチン入りモリブデン酸アンモニウムの溶液を加えて直ちに黄色反応を示す場合は  $PO_4$  が残留しているものと考えられるが完全に  $PO_4$  が試料中より除かれた場合はほとんど黄色反応が示されない。前記 3.1, 3.2 にしたがひ、100 mesh 以下の試料について  $PO_4$  の分離実験を行なつた結果、5% 塩酸の溶液を用いて常温中で約 1hr で  $PO_4$  はほぼ完全に分離抽出することができた。また 200 mesh 以下の場合について同様の条件にて実験した結果、30 min で分離抽出することができた。ゆえに  $Fe_3P$  中の  $PO_4$  は室温で希塩酸により完全に分離抽出できることがわかつた。

この操作を加温して行なつた場合には、塩酸によつて  $Fe_3P$  の一部が次式により分解するようであるが、室温では  $2Fe_3P + 12HCl \rightarrow 2PH_3 \uparrow + 6FeCl_2 + 3H_2 \uparrow$  ほとんどこの反応は行なわれないようである。このことは上記の操作中にホスフィンや水素の発生が行なわれなかつたことから推定することができる。

Photo. 1 はフェロホスホルを砕き、シャーレー中に散布し、ゼラチン入りモリブデン酸アンモニウムを反応せしめたものである。 $PO_4$  は常温中黄色反応を示す。

Photo. 2 フェロホスホル中に含まれる  $PO_4$  イオンを除去したのち、これをシャーレー中に散布しさらにゼラ



Photo. 1.  $\text{PO}_4$  iron in G. M. A. solution and ferrophosphor indicates yellow.



Photo. 2. Ferrophosphor free of  $\text{PO}_4$  iron, hardly shows yellow in G. M. A. solution.

チン入りモリブデン酸アンモンの溶液を反応せしめた。 $\text{PO}_4$  を含まない場合は黄色反応が全く示されない。

このゼラチン入りモリブデン酸アンモニウムと PVA を試薬として  $\text{PO}_4$  を検出分離する方法は、筆者の考案によるものであつて、高分子化学やリン化合物の本にはまだ記されていない。

黄色の縮合物について、これを分光光度計によつて検討した結果  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  の吸収値と全く一致した。よつて溶液中に溶存する  $\text{PO}_4$  が PVA の存在により、第二リン酸アンモニウムとして析出されたものと考えられる。

#### 4. 結 言

筆者はこれまで、海底砂鉄中に含まれる  $\text{PO}_4$  の研究、転炉鋼中に含まれるリン化合物の X 線的研究など  $\text{PO}_4$  について一連の研究を行ない 7 回にわたり本報に報告した。

これら  $\text{PO}_4$  に関する研究中、リンモリブデン酸アンモニウムをゼラチンにて捕捉する方法を考案し、さらに塩化第一鉄の還元性の溶液中に溶存する正リン酸を PVA によつて吸着縮合せしめることを考案した。

PVA をリンモリブデン酸アンモニウムの両者がかくも都合良く常温の溶液中において吸着縮合することはいまだかつて、高分子化学の本にも、リン化合物の本にも全く記されていない。この興味ある現象は、溶液中に含まれる正リン酸と亜リン酸の分離定量をはじめ今後  $\text{PO}_4$  の研究に対して十分利用価値があるものと考えられることができる。

報文内に JIS 法に準じてと記しているが、これは日本規格協会発行 JIS 番号 G 1214-1958 (1961 確認) 2.2 操作 6 行…100cc(参考) とする。これにモリブデン…以下の操作を用いた。

ゼラチン法について、坂田、八木、鉄と鋼, 51(1965) p. 1792 に用いたゼラチン法は、ゼラチンを水に溶解しこれを硝酸酸性モリブデン酸アンモニウム溶液に加えて調整したものを使用したが、本報においては溶液中のリン分の酸化を防止するため、ゼラチン溶液を塩酸酸性モリブデン酸アンモニウムの溶存せしめてこれを使用したことを付記する。

#### 文 献

- 1) 坂田, 八木: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1792
- 2) JIS G 1214
- 3) VAN, WAZER: Phosphorus, Compounds
- 4) 大橋茂編: 無機化学全書, IV-6, リン

### ヨウ素メタノール法, 臭素エステル法および温硝酸法による酸化物系介在物定量法\*

(鋼中非金属介在物定量法に関する研究-I)

神戸製鋼所, 中央研究所

成田貴一・宮本 醇・本田末治

Comparative Study on Determination of Oxide Inclusion in Steel by Iodine-Alcohol Bromine-Ester and Inorganic Acid Procedure (Study on chemical analysis of nonmetallic-inclusion in iron and steel-I)

Kiichi NARITA, Atushi MIYAMOTO and Sueji HONDA

#### 1. 緒 言

鋼中非金属介在物(以下介在物と記載する)の抽出ならびに定量法については、これまでに数多くの研究が行なわれているにもかかわらずまだ標準化されていない現状にある。これは鋼中における介在物の結晶構造ならびに分析化学的性質の複雑さによるものである。もちろんこれまでもいろいろな介在物分析法に関する研究が発表されているが、いずれも種々の抽出法ならびに定量法のなかから適当と考えられる方法を暫定的に選択して組

\* 第73回講演大会にて発表 講演番号 255 昭和42年5月18日受付