

論 文

UDC 543.422 : 669.779 : 669.14 : 543-4

りんモリブデン酸抽出・間接原子吸光分析法による
鉄鋼中微量りんの定量*

猪 熊 康 夫**・遠 藤 丈**

Determination of Trace Amount of Phosphorus in Iron and Steel
by Indirect Atomic Absorption Spectrometric Method Combined
with Extraction of Phosphomolybdic Acid

Yasuo INOKUMA, and Jyo ENDO

Synopsis:

In order to improve the mechanical properties of steel, the low P-containing iron and steel are produced. Therefore, the determination of P in ppm order is required to know exactly 0.00 n%, but the application of the conventional method, e.g., JIS G 1214-1969 is very difficult for the reason of its poor sensitivity. Consequently, an atomic-absorption spectrophotometry was studied to determine P in iron and steel by an indirect amplification procedure.

The present method comprised the process that phosphomolybdic acid, $H_3PO_4(MoO_3)_{12}$, was formed in nitric acid solution and selectively extracted away from other heteropoly acids and molybdate reagent into isobutyl acetate, and then the twelve molybdate ions associated with one phosphonate ion were determined by direct atomic absorption spectrophotometry in the isobutyl acetate phase.

The interference with Nb, Ta, Ti, V, W and Zr could be avoided by the addition of hydrofluoric acid and adjustment of the nitric acid concentration above 6N.

The coefficients of variation as the reproducibilities of this method were 13.3%, 3.2%, and 1.7% for 0.05 μ g P/ml, 0.5 μ g P/ml and 1.0 μ g P/ml, respectively. Therefore, it was recognized that the difference of 0.001% in phosphorus content less than 0.01% could be judged certainly and phosphorus of ppm order in iron and steel could be exactly determined.

1. 結 言

最近鋼材の大型化、使用環境の多様化に伴い、焼戻し脆性、延性劣化、溶接割れ、耐食性の低下及び応力腐食割れなどにおいて、Pの悪影響が改めて検討されている。そのため、低P鉄及び低P鋼が製造されており、0.01%以下で0.001%の差を確実に判明することが要求されている。このためには、ppmオーダーを正確に求める必要があるが、たとえばJIS G 1214では感度不良のため困難である。

微量Pの定量法としては、りんモリブデン酸 [$H_3PO_4(MoO_3)_{12}$] を酢酸イソブチルで抽出した後、有機相のままMoを原子吸光分析法によつて定量してPの含有量を求める間接定量法があり、この方法はKIRKBRIGHT¹⁾ RAMAKRISHNA²⁾、並びに鈴木³⁾らによつて試みられた。

しかしかれらの方法はいずれも、Ti, Nb, Zr及びVが共存した場合、りんモリブデン酸がこれらの元素を含んだ別のヘテロポリ酸となつて酢酸イソブチルに抽出されなくなるため、鉄鋼分析に直接適用できないか、又は妨害元素の影響を取り除く操作を必要とし、全体としてかなり複雑な方法となつている。そこで筆者らは、この間接定量法を鉄鋼中微量Pの定量に適用するため検討を行つた。その結果、鉄鋼中の微量Pをppmオーダーまで精度良く定量する方法を確立することができたので、この実験経緯と定量結果について以下に述べる。

2. 装置及び試薬

2-1 装 置

原子吸光光度計：PERKIN-ELMER 303 型

振とう機：イワキ KM 式 V-S 型

* 昭和 51 年 7 月 19 日受付 (Received July 19, 1976)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Hondori Nishinagasu Amagasaki 660)

冷却機：ホンダユニットクーラー HC-71

2.2 試薬

- (1) 塩酸
- (2) 硝酸
- (3) 過塩素酸 (60%)
- (4) ふつ化水素酸 (45%)
- (5) ほう酸・モリブデン酸アンモニウム混合溶液：モリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 100 g とほう酸 30 g を温水約 900 ml に溶解し、冷却した後、水で 1 l にうすめる。
- (6) タングステン溶液 (2mgW/ml)：タンングステン酸ナトリウム $(\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 1.8 g を水で溶解し、全量を 500 ml とする。
- (7) 脱りん過塩素酸第二鉄溶液 (0.05 g Fe/ml)：純鉄 2.5 g を塩酸 50 ml で緩かに加熱分解後、硝酸 5 ml で鉄を酸化し、過塩素酸 20 ml を加えて加熱して白煙を十分に発生させる。冷却後、塩酸 (10+6) 50 ml を用いて分液漏斗 (200 ml) に洗い移し、これにメチルイソブチルケトン 70 ml を加えて約 1 min 間振り混ぜ静置して二層に分離後、下層の水溶液を捨てる。次に分液漏斗に水 50 ml を加えて約 1 min 間振り混ぜ静置して二層に分離した後、水溶液をビーカー (200 ml) に移し入れる。分液漏斗にさらに水 10 ml を加え、約 1 min 間振り混ぜ水溶液層を前のビーカーに集める。これを加熱して大部分のメチルイソブチルケトンを揮散させた後、硝酸 5 ml 及び過塩素酸 15 ml を加え引き続き加熱してビーカーの底部に鉄塩が焼き付かないように注意し、白煙を十分に発生させた後冷却する。次に水を用いて 50 ml のメスフラスコに洗い移し標線までうすめる。
- (8) 酢酸イソブチル
- (9) 標準りん溶液 (25 $\mu\text{g}/\text{ml}$)：試薬特級のりん酸一カリウム (KH_2PO_4) を 110°C で恒量とし、デシケーター内で冷却したもの 0.1098 g をはかりとり、水に溶解して 1000 ml にうすめる。

3. 定量操作

以下の説明をわかりやすくするため、確立した本分析法の定量操作を下記に示す。

3.1 試料はかりとり量

試料は P 含有率に応じ、原則としてつぎの表に従ってはかりとる。

P 含有率 (%)	試料はかりとり量 (g)
0.01 未満	1.000
0.01 以上	0.200

3.2 操作

(1) 試料⁽¹⁾を石英ビーカー (200 ml) に正確にはかりとり、混酸 (塩酸 3, 硝酸 1, 水 4) 15 ml を加えて加熱分解し、過塩素酸 15 ml を加え加熱を続け、ビーカー内部が透明になり、過塩素酸の白煙がビーカー壁を伝わって逆流する程度に約 5 min 間保持する⁽²⁾。

(2) 放冷後、水約 30 ml 加えて塩類を溶解し、さらに硝酸 10 ml とふつ化水素酸 2 ml を加えて不溶解物を溶解した後、石英製のメスフラスコ (100 ml) に移し、水にて標線までうすめる。

(3) 3.2 (2) の溶液 10 ml を分液漏斗 (100 ml) に正確に分取し、硝酸 12 ml, ほう酸・モリブデン酸アンモニウム混合溶液 10 ml を加えた後、冷水中に浸漬して液温を 15°C 以下にする。

(4) これに酢酸イソブチル 10 ml を正確に加えて 1 min 間激しく振とうし、りんモリブデン酸を抽出する。静置して 2 層に完全に分離させた後、下層の水溶液を捨て、硝酸 (2N) 10 ml を加えて 1 min 間激しく振とうして有機相を洗浄する。静置して 2 層に完全に分離させた後、下層の水溶液を捨てる。

(5) 原子吸光度計を用い、この有機相を亜酸化窒素-アセチレンフレーム中に噴霧して Mo の分析線 313.2 nm の吸光度を測定する。

(6) 3.2 (5) で得た試料溶液の吸光度を 3.3 の手順に従って操作し、並行して作成した検量線に挿入して P 含有率を求める。

3.3 検量線の作成

P 含有率既知の純鉄あるいは脱りん過塩素酸第二鉄溶液を試料はかりとり量に準じて石英ビーカー (200 ml) にはかりとり、これに標準りん溶液を段階的に加え、3.2 (1)~(5) の手順に従って操作し、吸光度と P 含有率と

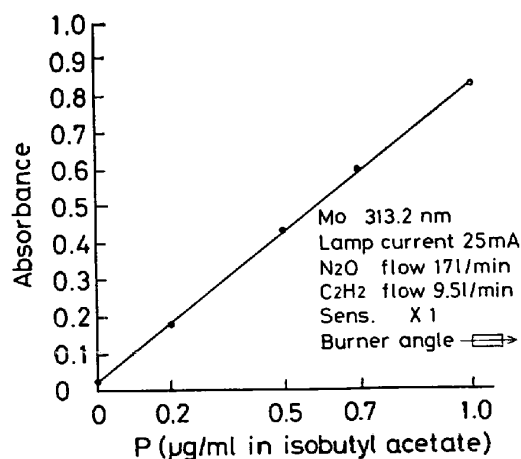


Fig. 1. Calibration curve.

の関係線を作成して検量線とする。またはP含有率既知の標準試料を用いて3.2(1)~(5)の手順に従って操作し、吸光度とP含有率との関係線を作成して検量線としてもよい。

検量線の一例を Fig. 1 に示す。

注(1) Wを含む試料は備考1に従って操作する。

(2) Cr含有量が3.2(3)の分取液中に10mg以上共存する場合には、塩酸10~15mlを少量ずつに分けて添加し、かつ色の煙の発生がやむまでこの操作を繰り返す。Crを塩化クロミルとして揮散させる。

備考1 Wを含む試料については、つぎのように操作する。

試料をビーカーに正確にはかりとり、3.2(1)の手順に従って分解する。冷却後、塩類を硝酸10mlと水30mlで溶解した後、ポリエチレン製ビーカー(300ml)に洗い移し、さらにふつ化水素酸5mlを添加して液量を約80mlとする。つぎに、この溶液を湯浴中で不溶解残さが溶解するまで加温する。冷却後、石英製のメスフラスコ(100ml)に移し入れ、水で標線までうすめる。以下3.2(3)~(6)の手順に従って操作し、Pの含有率を求める。

検量線の作成

P含有率既知の純鉄あるいは脱りん過塩素酸第二鉄溶液を試料はかりとり量に準じて石英ビーカー(200ml)にはかりとり、これに標準りん溶液を段階的に加え、さらにW含有量が試料とほぼ同量となるようにW溶液を添加し、以下備考1の手順に従って操作し、吸光度とP含有率との関係線を作成し、検量線とする。

4. 実験結果と考察

4.1 原子吸光度法による酢酸イソブチル中Moの吸光度測定条件の検討

本法は、酸性溶液中でりんモリブデン酸を生成させた後、酢酸イソブチルで抽出後、そのまま原子吸光度計にてMoの吸光度を測定し、並行して作成した検量線にてPの含有率を求めることを骨子としているので、りんモリブデン酸錯体の生成及び抽出などの諸条件の検討に先立ち、Moの吸光度測定条件について検討を行った。

その結果、測定感度、検量線の直線性及び吸光度の安定性を考慮に入れ、Table 1 に示した値を最適条件として採用した。

4.2 試料の分解

本法は純鉄からNi, Cr, Ti, V, Nb, Ta, Zr及びWなどを含有する鋼中のPを定量することを目標としているので、試料は王水で分解し、過塩素酸でPをり

Table 1. Instrumental conditions.

Analytical line	313.2 nm
Lamp current	25 mA
Slit width	1.0 mm
N ₂ O flow rate	17 l/min
C ₂ H ₂ flow rate	9.5 l/min
Light axis	Adjusted to 12.8 mm in height above the burnerhead
Sens.	X 1

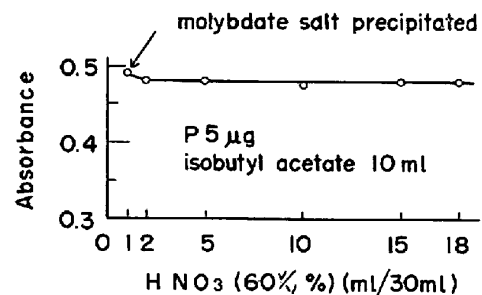


Fig. 2. Effect of nitric acid concentration on the phosphomolybdic acid formation with the coexistence of 1 g ammonium molybdate.

ん酸に酸化後、析出した金属塩をふつ化水素酸で溶解した後、過剰のふつ化水素酸をほう酸で、マスキングする方法を採用することにした。

4.3 りんモリブデン酸錯体生成条件の検討

4.3.1 酸の種類

りんモリブデン酸生成における酸度の調整について、KIRKBRIGHT¹⁾らは塩酸で、RAMAKRISHNA²⁾らは硝酸で、又鈴木³⁾らは過塩素酸で行っているが、過塩素酸は溶媒抽出及びアンモニウム塩が多量に含まれる溶液に使用することは好ましくないため、今回は硝酸で酸濃度の調整を行うことにした。

4.3.2 硝酸濃度の影響

りんモリブデン酸生成時の硝酸の必要量について検討を行った。その結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 は、全量 30 ml に対し、硝酸を 18 ml まで添加してその影響を調べているが、2 ml から 18 ml の範囲にわたって一定の吸光度を示すことがわかった。一方、1 ml 添加のときは酸濃度不足のため、白色のモリブデン酸塩の沈殿を生じた。又、吸光度が若干増加しているのは、有機相と水相の分離が不十分のため、モリブデン酸が混入したものと考えられる。なお、硝酸の添加量については後に述べるように、V共存のとき、同時に生成するりんバナドモリブデン酸錯体を分解するのに必要

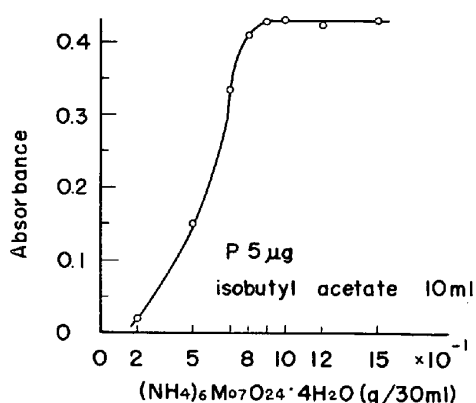


Fig. 3. Effect of amount of ammonium molybdate on the phosphomolybdic acid formation.

な量として、13 ml 添加することにした。

4.3.3 モリブデン酸アンモニウム濃度の検討

りんモリブデン酸の生成に必要なモリブデン酸は、モリブデン酸アンモニウムとして添加することにし、その必要量について調査した。その結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 より、全量 30 ml に対し、モリブデン酸アンモニウムを 0.9 g 以上添加することにより、吸光度は一定値を示し、りんモリブデン酸は定量的に生成することがわかったので、モリブデン酸アンモニウムは 1.0 g 加えることにした。

4.3.4 ふつ化水素酸濃度の検討

Ti, Nb, Zr, Ta 及び W など、過塩素白煙処理中に加水分解する元素は、析出時、P を吸着するため低値を示す恐れがあるので、あらかじめふつ化水素酸を加えて溶解しておかなければならない。一方、過剰のふつ化水素酸はりんモリブデン酸を分解するので、ほう酸を加えてほうふつ酸 (HBF_3OH 又は HBF_4)⁴⁾ にしておく必要がある。したがって、ふつ化水素酸とほう酸は相互に関係しあうので、全量 30 ml に対し、ほう酸を 0.3 g 共存させて、ふつ化水素酸の必要量について検討を行った。その結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 より、全量 30 ml に対し、ふつ化水素酸の添加量が 0.5 ml 以下であるならば吸光度に影響を与えないことがわかったので、ふつ化水素酸は 0.2 ml 加えることにした。

4.3.5 ほう酸濃度の検討

4.3.4 で決定したふつ化水素酸量に対し、ほう酸の必要量について検討を行った。その結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 から、全量 30 ml に対し、ほう酸を 0.1 g 以上添加することにより、ふつ化水素酸の影響は除去されることがわかった。又、0.1 g から 0.4 g の添加量であ

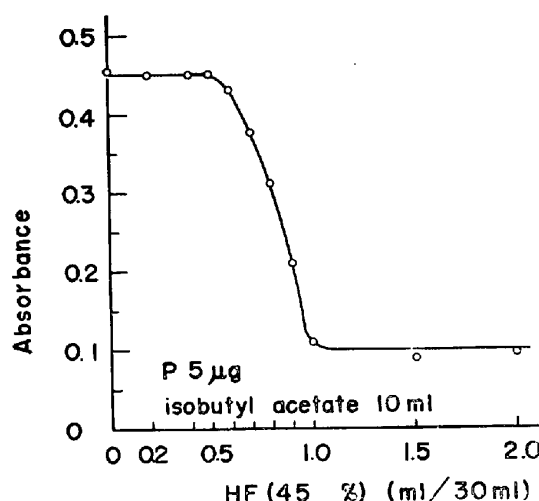


Fig. 4. Effect of hydrofluoric acid concentration on the phosphomolybdic acid formation with the coexistence of 0.3 g boric acid.

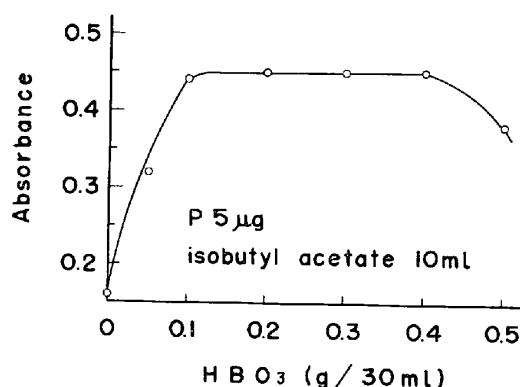


Fig. 5. Effect of amount of boric acid on the phosphomolybdic acid formation.

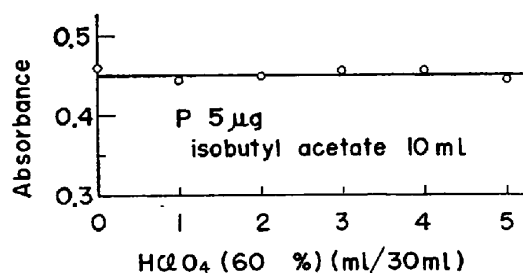


Fig. 6. Effect of perchloric acid concentration on the phosphomolybdic acid formation.

れば吸光度は変化しないが、0.4 g 以上添加すれば吸光度は徐々に低下していくこともわかったので、溶液調整のしやすさを考慮に入れ 0.3 g 加えることにした。

4.3.6 過塩素酸残存量の影響

P をりん酸に酸化するため過塩素酸の一定量を加えて白煙処理を行っているが、このとき残存してくる過塩素酸がりんモリブデン酸の生成に影響を与えれば問題になるので、この残存量について検討を行った。その結果を

Fig. 6 に示す。

Fig. 6 より、過塩素酸は 5 ml 共存していても吸光度には何ら影響を与えないことがわかった。つまり P をりん酸に酸化する場合鉄塩が析出する程度まで白煙処理を行えば過塩素酸の影響はなくなることがわかった。

4.4 りんモリブデン酸の抽出条件の検討

4.3 で決定したりんモリブデン酸の生成条件では、ひモリブデン酸も同時に生成するので、両錯体の分離が必要である。この分離に KIRKBRIGHT¹⁾ らと RAMAKRISHNA²⁾ らは酢酸イソブチルを、鈴木³⁾ らは酢酸 *n*-ブチルを使用しているが、今回は酢酸イソブチルでりんモリブデン酸を抽出することにした。

4.4.1 抽出時間の検討

りんモリブデン酸の抽出に必要な振とう時間について検討を行い、Fig. 7 に示す結果を得た。

Fig. 7 より、30 sec の振とうでりんモリブデン酸は定量的に有機相に抽出されることが認められたので、1 min 間振とうさせることにした。

4.4.2 酢酸イソブチル量の検討

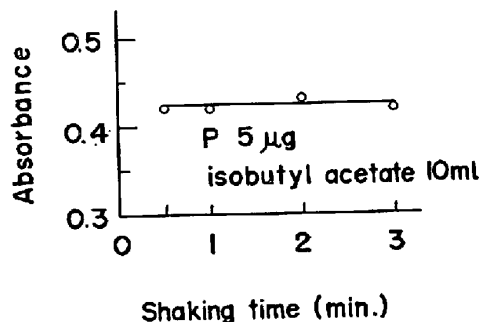


Fig. 7. Effect of shaking time on the extraction of phosphomolybdic acid.

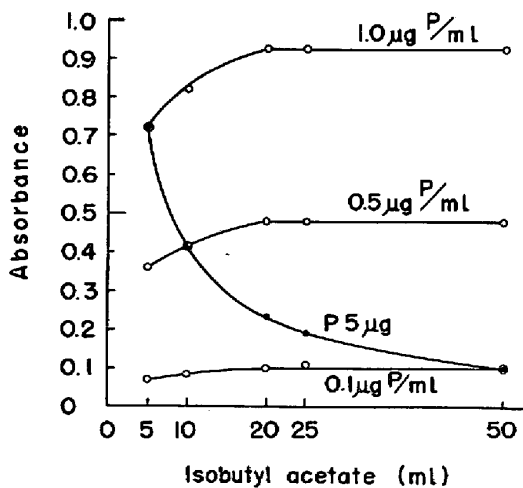


Fig. 8. Effect of volume of isobutyl acetate on the extraction of phosphomolybdic acid.

水相からりんモリブデン酸を酢酸イソブチルに抽出するとき、有機相の液量を変えれば当然吸光度も変化するため、測定濃度域及び分析精度の点で最適な液量を求めるには、この変化の状態を知っておかなければならないので、Fig. 8 に示す実験を行った。

P の添加量が一定の場合、Fig. 8 より、酢酸イソブチル量と吸光度との間には反比例の関係にあることがわかった。

一方、酢酸イソブチル中の P の濃度を一定にした場合、Fig. 8 より、酢酸イソブチルが 20 ml 以上で吸光度は一定の値を示し、それ以下では、溶媒量の減少とともに吸光度が低下する傾向を示した。

以上より、りんモリブデン酸を確実に抽出するためには、酢酸イソブチルは 20 ml 以上必要であるが、定量下限も考慮しなければならないので、今回は 10 ml で抽出することにした。

4.4.3 酢酸イソブチルの抽出能の検討

4.4.2 より、酢酸イソブチル 10 ml では抽出率は 100% でないことがわかった。しかし、P 量に対し抽出率が一定であれば適用可能であるので、この点について検討を行い、Fig. 9 に示す結果を得た。

Fig. 9 より、抽出回数が 2 回目でも 3 回目でも P 量が 50 µg までならば、P 量と吸光度との間に良好な直線関係が得られ、P 濃度に関係なく抽出率は一定であることがわかった。

4.4.4 水相の液温の影響

りんモリブデン酸の抽出時における水相の液温を意識的に変えて抽出し、吸光度と水相の液温との関係を調べ、

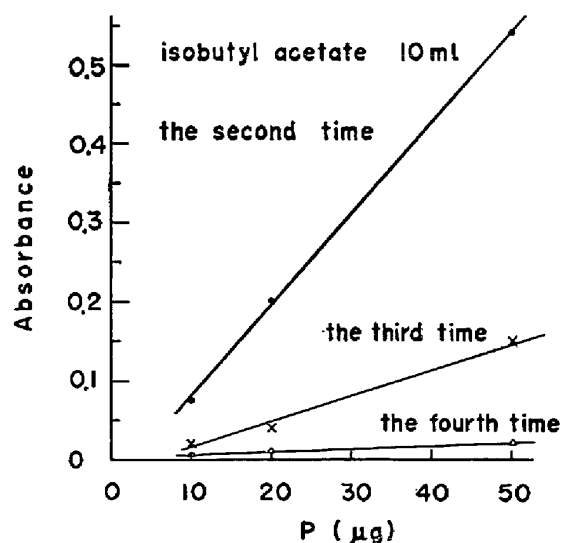


Fig. 9. Effect of the number of times on the extraction of phosphomolybdic acid with isobutyl acetate.

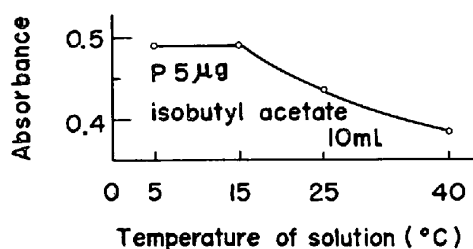


Fig. 10. Effect of temperature of aqueous solution on the extraction of phosphomolybdic acid.

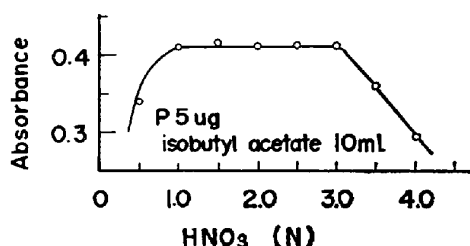


Fig. 11. Effect of nitric acid concentration on the washing of the extract.

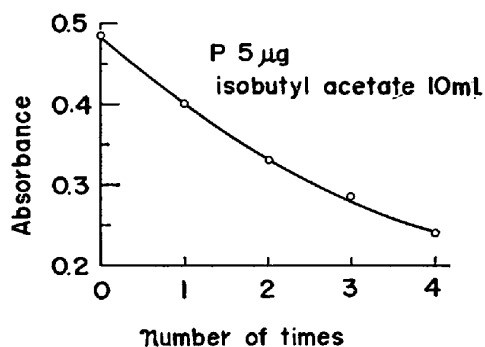


Fig. 12. Effect of the number of times on the washing of the extract.

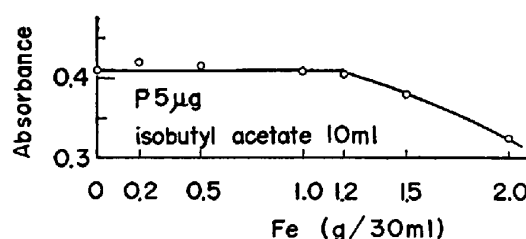


Fig. 13. Effect of amount of the coexistent iron.

Fig. 10 に示す結果を得た。

Fig. 10 より、水相の温度が 15°C 以下であれば温度の影響は全く問題ないが、それ以上の場合は液温が高くなるにつれて吸光度は低値を示し、抽出率は水相の液温が高くなるに従って低下していくことがわかった。したがって、抽出率の安定化をはかるためには、水相の液温を 15°C 以下にして抽出しなければならない。

4.4.5 洗浄液の酸濃度の検討

大多量のモリブデン酸は酢酸イソブチルには抽出されないが、汚染の形で若干混入してくるので、有機相を洗浄してモリブデン酸を除去する必要がある。このときの硝酸濃度について検討を行い、Fig. 11 に示す結果を得た。

Fig. 11 より、硝酸濃度は 1N から 3N の範囲内ならば吸光度に影響を与えないが、それよりも高くても低くても吸光度は低下していくことがわかったので、今回は 2.0N の硝酸を洗浄液として用いることにした。

4.4.6 洗浄回数の検討

4.4.3 で述べたように、酢酸イソブチルの抽出率は 100% でないので、洗浄回数に従って、有機相中のりんモリブデン酸が逆抽出されることは容易に想像できるので、この洗浄回数と吸光度との関係について調べた。その結果を Fig. 12 に示す。

Fig. 12 より、吸光度は洗浄回数とともにかなり急激に低下していくことがわかったので、感度の低下を起させないため、洗浄は 1 回でやめることにした。

4.5 共存元素の影響について

今まで述べてきたように、共存元素の影響を抑制するため、ふつ化水素酸及びほう酸を加え、さらに硝酸及びモリブデン酸アンモニウムの濃度を極端に高くしてきた。これらの効果についての検討結果を以下に示す。

4.5.1 Fe

Fe の共存量と吸光度との関係を Fig. 13 に示す。

Fig. 13 より、Fe 量は 1.2 g 以内であれば吸光度に影響を与えないが、それ以上共存すれば吸光度が徐々に低下していくことがわかった。なお、純鉄には P が微量含まれているので、2.2 (7) で説明した脱りん過塩素酸第二鉄溶液を使用した。

4.5.2 V

Ti, Nb, Zr 及び Ta などはふつ化水素酸にてマスキングすることにより、これらのヘテロポリ酸は生成されなくなるが、V はふつ化水素酸と反応しないため、この方法では影響を除去することができない。そこで、モリブデン酸アンモニウムの濃度を高くして硝酸をできるだけ多く加えることにより、りんバナドモリブデン酸の分解をはかることにした。その結果を Fig. 14 に示す。

Fig. 14 より、V 共存の場合、硝酸濃度が低いときはりんモリブデン酸が生成されず、吸光度は極端に低くなっている。これに対し、硝酸の添加量が多くなるにつれてりんモリブデン酸が生成され、全量 30 ml に対し、12 ml 以上の添加で吸光度は一定の値を示すことがわかつ

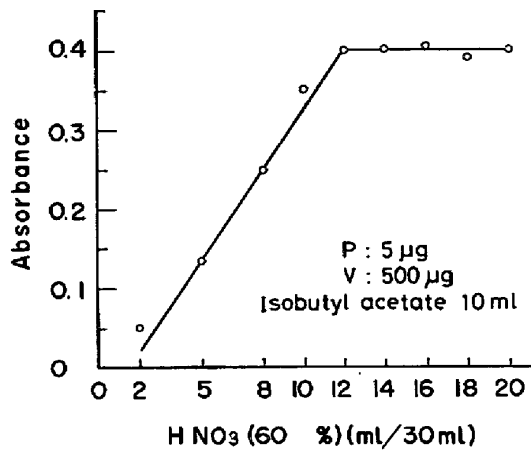


Fig. 14. Effect of nitric acid concentration on decomposition of phosphovanadomolybdic acid.

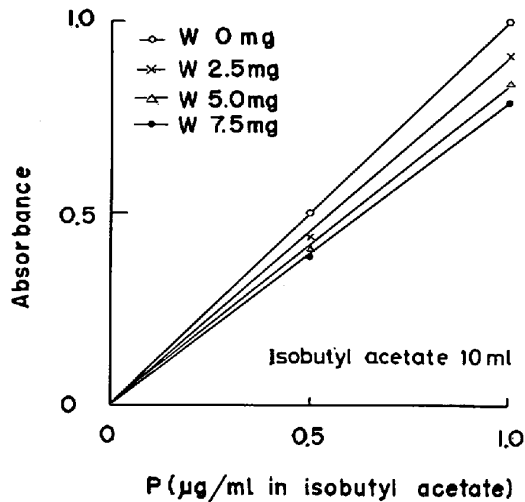


Fig. 15. Effect of the amount of tungsten.

た。

4.5.3 W

WはPとりんタングステン酸を生成するため、多量に共存した場合、りんモリブデン酸の生成に影響を及ぼすことが考えられる。多量のWは4.3.4で決定した条件では溶解できなかつたので、ふつ化水素酸の添加量を多くして溶解した。検討結果をFig. 15に示す。

Fig. 15より、W量の増加とともに吸光度は低値を示すことが認められたので、W含有鋼に対しては、試料とほぼ同量のWを共存させて検量線を作成して分析することにした。

4.5.4 その他の共存元素

鉄鋼中に共存してくると考えられる16成分について検討を行った。その結果をTable 2に示す。

Table 2より、りんモリブデン酸抽出時、共存元素の

Table 2. Effect of coexistent elements.
P: 50 µg, Fe: 0.1 g

Elements	Added (mg)	P	
		Found (µg)	Recovery (%)
—	—	4.9	98
Ti	3.0	5.3	106
Zr	3.0	5.0	100
Nb	3.0	5.2	104
V	3.0	4.9	98
As	0.1	5.1	102
Si	1.0	4.9	98
Ge	0.1	4.6	92
Ni	25	4.8	96
Cr	10	5.2	104
Mn	5.0	5.1	102
Mo	5.0	4.8	96
Cu	5.0	4.7	94
Co	5.0	5.1	102
Ta	1.0	4.8	96
Sn	0.1	4.9	98
W	0.1	4.9	98

Table 3. Repeatability of results by the present method. (µg P/ml)

Added	0.05	0.5	1.0
\bar{x}	0.053	0.50	1.01
σ	0.007	0.016	0.017
C. V. (%)	13.2	3.2	1.7

n=10

量がそれぞれ表中に示した量以下であれば、Pの回収率は92~106%であり、これらの影響を受けないことが確認できた。しかしCrについては、りんモリブデン酸抽出時、10mg以上共存すれば定量結果を低くする傾向が認められたので、過塩素酸白煙処理時、塩酸を滴加して塩化クロミルとして除去することにした。

5. 分析精度

脱りん過塩素酸第二鉄溶液4mlに標準りん溶液4ml又は2mlを、さらに前者の溶液20mlに対しては後者の溶液を0.2mlを添加したものをそれぞれ10個ずつ調製し、3.2.2の定量操作に従って処理し、試料分解からの繰り返し精度を求めた。結果をTable 3に示す。

Table 3より、本法の繰り返し精度は、変動係数にして、P 0.05 µg/mlの微量の13.2%からP 1.0 µg/ml水準の1.7%と良好であった。

つぎに、市販標準試料及び社内標準試料を本法にて分析した結果をTable 4に示す。

Table 4に示したように、本法はppmオーダーの表

Table 4. Analytical results of standard samples.

Sample	Certified value (%)	Found (%)		Remarks
		1	2	
SA-2	<0.002*	0.0008	0.0008	Pure iron of Sumitomo Metal Industries, Ltd.
NBS 55e	0.003	0.0033	0.0030	Pure iron
JSS 157-1	0.004	0.0037	0.0038	Nb 0.044%, Ti 0.027%, Zr 0.16%
JSS 168-2	0.006*	0.0060	0.0059	Ti 0.066%
JSS 170-2	0.004*	0.0036	0.0037	Ti 0.098%
JSS 172-2	0.004*	0.0029	0.0032	Nb 0.053%, V 0.010%, Zr 0.010%
JSS 173-2	0.004*	0.0038	0.0038	Nb 0.031%, V 0.034%
JSS 174-2	0.004*	0.0036	0.0043	Nb 0.020%, V 0.062%
JSS 175-2	0.004*	0.0043	0.0043	Nb 0.011%, V 0.093%, Zr 0.048%
BCS 456	0.010	0.0092	0.0098	Nb 0.005%, V 0.024%, Zr 0.034%
SD-8**	0.008*	0.0062	0.0056	Nb 0.02%, V 0.10%, Mo 0.60%
NBS 168	0.008	0.0072	0.0070	Nb 3%, Ta 1%, Co 41%, Ni 20%, Mo 4%, W 4%
JSS 654-1	0.021	0.020	0.020	Ni 19.80%, Cr 24.71%

* The results determined by JISG 1214-1969.

** Standard sample of Sumitomo Metal Industries, Ltd.

示が可能であり、独立2回の定量結果の差も0.001%以下であった。したがって、P含有率0.01%以下において0.001%の差は確実に判別できることがわかった。なお、P含有率0.01%以下で表示値との比較においても、両者は比較的良好一致を示した。

以上、本法は操作が簡単でしかも分析精度も良好であるので、鉄鋼中の微量P定量法として十分実用できることを確認した。

6. 結 言

P 1原子に対し Mo が12原子結合しているりんモリブデン酸 $[H_3PO_4 \cdot (MoO_3)_{12}]$ を酢酸イソブチルで抽出し、原子吸光光度計にて Mo の吸光度を測定することにより、妨害元素との分離を確実にすると同時に、分析感度の飛躍的な増大も計られ、鉄鋼中 ppm オーダーの極微量Pの定量を可能にすることができた。

以下に検討結果を要約する。

(1) りんモリブデン酸の生成はモリブデン酸アンモニウム濃度を0.03g/ml以上にするにより、1N以上の硝酸濃度で可能であった。

(2) Pと同様にヘテロポリ酸を形成する Si, As 及

び Ge との分離は、酢酸イソブチルでりんモリブデン酸を抽出することにより容易に達成できた。Ti, Nb, Ta 及び Zr の妨害は、ふつ化水素酸を加えることによつて除去できた。V の妨害は、硝酸濃度を6N以上にするこによつて除去できた。Cr は、りんモリブデン酸生成時、10 mg 以上共存すると分析値を低くするので、過塩素酸白煙処理のとき、塩酸を加えて塩化クロミルとして揮散除去することにした。W は、多量に共存すると分析値をわずかに低くするので、検量線作成時に試料とほぼ同量の W を添加して吸光度の補正をはかった。

(3) 本法の試料分解からの繰り返し精度は、変動係数にして、0.05 $\mu\text{g P/ml}$ 、0.5 $\mu\text{g P/ml}$ 及び 1.0 $\mu\text{g P/ml}$ の濃度水準において 13.2%、3.2% 及び 1.7% と良好であった。また、標準試料の分析結果でも P 含有率 0.01% 以下の微量において 0.001% の差は確実に判別できることが確認された。さらに、本法は操作の簡易さの点からも鉄鋼中微量 P 定量方法として十分実用できる。

最後に、本研究の発表を許可された住友金属工業(株)中央技術研究所長取締役小田尚輝博士、副所長三好栄次博士及び研究所次長白岩俊男博士に、また本原稿を査読

していただいた大阪大学名誉教授新良宏一郎博士に感謝いたします。

文 献

- 1) G. E. KIRKBRIGHT, A. M. SMITH, and T. W. WEST: *Analyst*, 92 (1967), p. 411
- 2) T. V. RAMAKRISHNA, J. W. ROBINSON, and P. W. WEST: *Anal. Acta*, 45 (1969), p. 43
- 3) 鈴木孝範, 森永 博, 佐々木明: *鉄と鋼*, 61 (1975), p. 1063
- 4) P. LANZA and P. L. BULDINI: *Anal. Acta*, 70 (1974), p. 341