packing. The contents of sulfuric anhydride and magnesium oxide were measured by comparing the intensities of $SK\alpha$ and $MgK\alpha$ in the sample with those of the standards at every determination. Standard samples used in the experiment were a polished piece of sulfur crystal and a metallic magnesium plate, respectively.

Standard deviations of the analytical values

obtained by the above-mentioned method and the calibration curves were 0.19% and 0.26% for sulfuric anhydride and magnesium oxide respectively. A determination of each of two components was made within ten minutes. One of the reasons of analytical error observed was attributed to the $PK\alpha$ emitted from the analysing crystal.

(Received June 17, 1961)

耐熱鋼中ニオブ、タングステン、チタンの同時吸光光度定量

川畑 正夫， 望月 平一， 三 崎 剛*

ニオブ、タングステンおよびチタンが2元素以上同時に含まれている耐熱鋼や耐熱合金について、これらの元素を迅速に分析するため、ハイドロキノンを用いる同時吸光光度法を検討した。この方法でニオブとタングステンを波長 400 m μ と 500 m μ の吸光度を求めて同時定量したとき、変動係数はニオブが 3.0%，タングステンが 2.1% になり、同じ波長を用いてニオブとチタンを同時定量したときの変動係数はニオブが 2.7%，チタンが 1.1% 程度になった。

タングステンとチタンの同時定量はどの2カ所の波長を組み合わせても満足な定量結果がえにくく、低い硫酸濃度でチタンのみを発色して定量したのち、補正する方法を用いてタングステンを定量した。この場合の変動係数はチタンが 2.3%，タングステンが 3.3% 程度であった。3元素が共存するときも、チタンのみ別に定量してこれから吸光度を補正し、タングステン、ニオブを同時定量した。この場合の変動係数はチタンが 1.6%，ニオブが 2.7%，タングステンが 4.0% 程度であった。標準鋼について分析し、迅速法として満足な結果が得られた。

1 緒 言

耐熱鋼や耐熱合金中にニオブ、タングステン、チタンが2元素以上同時に含まれている場合に、これらの元素を手際よく分析する方法として、ハイドロキノンを用いる吸光光度法^{1)~4)}をあげることができる。Ikenberry⁵⁾らは鉄鋼中のニオブ、タングステンを他元素から分離したのちハイドロキノン吸光光度法で同時定量したが、この方法は分離操作なしに迅速定量法として利用できる。

著者らはニオブ中の微量チタンの定量⁶⁾、鉄鋼中ニオブの迅速定量⁷⁾においてハイドロキノン法の問題点を種々検討し報告してきたが、これを基礎にしてさらにニオブとタングステン、ニオブとチタン、タングステンとチタンおよびこれら3元素が共存する試料の同時定量に応用する実験を行なった。

2 試薬および光度計

ニオブ標準溶液 (Nb 0.1 mg/ml) : 五酸化ニオブ

* 日本冶金工業(株)川崎製造所：川崎市大師河原

0.1430 g を磁製ルツボにとり、ピロ硫酸カリウム約 10 g を加えて融解したのち、3% シュウ酸アンモニウム溶液で加熱して溶解する。冷却後同濃度のシュウ酸アンモニウム溶液で 1 l にする。

チタン標準溶液 (Ti 0.1 mg/ml) : 酸化チタン 0.1668 g を磁製ルツボにとり、ピロ硫酸カリウム約 10 g を加えて融解し、放冷後硫酸 (1+9) で静かに加熱して溶解する。冷却後同濃度の硫酸で 1 l にうすめる。

タングステン標準溶液 (W 0.1 mg/ml) : 酸化タングステン 0.1261 g を 2% 水酸化ナトリウム溶液 50 ml に加熱して溶解し、冷却後水で 1 l にうすめる。

ハイドロキノン硫酸溶液：ハイドロキノン 7 g を硫酸にかきまぜて溶解し 100 ml にする。この溶液は調製後 15 分以内に使用する⁸⁾。

塩化スズ(II) 溶液：塩化スズ(II) 30 g を塩酸 (1+4) 100 ml に加熱して溶解する。

混酸：リン酸、硫酸、水を 10 : 3 : 12 の割合に混合する。

光度計：島津製 QB-50 型分光光電光度計を用いた。

3 分析操作

試料 0.1~0.3 g を 300 ml のコンカルビーカーにとり、塩酸と硝酸の適当量を加えて加熱して分解する。混

酸 25 ml を加え, 引続き加熱して蒸発し, 硫酸の白煙を発生させて硝酸を完全に除く. しばらく放冷したのち, 水約 50 ml を加えてふりまぜる. 30% 塩化スズ(II) 溶液 3 ml を加えてふりまぜたのち冷却し, 水で 100 ml にうすめる. 空試験用には混酸 25 ml をとり, 同様に塩化スズ(II) 溶液を加えて水で 100 ml にする. それぞれ 10 ml を乾燥した 100 ml のメスフラスコに 2 個ずつ分液し, 流水で冷却しながらそれぞれの一方に 7% ハイドロキノン硫酸溶液を, 他方に硫酸を溶液の温度が室温になったとき 100 ml になるように加える. これら 4 個の溶液はよく混和したのち放置し, 気泡が浄上し終わったら波長 400 m μ と 500 m μ で吸光度を測定する*. 求めた吸光度はハイドロキノンおよび有色イオンの示す吸光度を補正したのち, あらかじめ求めてある算出式に代入してそれぞれの含有量を求める.

チタンを単独に求める場合には⁵⁾, 上の試料溶液 20 ml を乾燥した 100 ml のメスフラスコにそれぞれ 2 個ずつ分液したのち, 水を加えて溶液量を 45 ml にする. 前記同様に 7% ハイドロキノン硫酸溶液または硫酸で 100 ml とし, 波長 500 m μ で吸光度を求め, あらかじめ作成してある検量線からチタンを定量する.

4 基礎実験結果と考察

4.1 測定波長の選定

先に報告したニオブ, タングステンおよびチタンのハイドロキノン錯塩吸光度曲線⁵⁾を用い, それぞれが示す吸光度を A_{Nb} , A_W , A_{Ti} とし, 吸光度の比 A_{Nb}/A_W , A_{Nb}/A_{Ti} および A_W/A_{Ti} を縦軸に, 波長を横軸にとって Fig. 1 の曲線を作成した.

一般に二成分系の同時定量における波長の選定は, Fig. 1 のように作成した曲線の最大値と最小値を示す二つの波長を用いればよい.

Fig. 1 においてニオブとタングステンの同時定量では, A_{Nb}/A_W の最大値を示す波長は 390 m μ , 最小値を示す波長は 600 m μ に存在する. 同様にニオブとチタンの同時定量では A_{Nb}/A_{Ti} の最大値を示す波長は 385 m μ に, 最小値を示す波長は 600 m μ に存在する. タングステンとチタンの同時定量では, A_W/A_{Ti} の最大値を示す波長は 390 m μ に存在するが, 最小値を示す波長は明瞭に得られない.

A_{Nb}/A_W または A_{Nb}/A_{Ti} のそれぞれにおける最大値と最小値の差は大きいので, ニオブとタングステンまたはニオブとチタンの同時定量においては精度のよい結果が期待できる. しかし, タングステンとチタンの同時

* 迅速に分析するときは気泡を遠心分離する⁶⁾.

Fig. 1 Relation curves of wavelength and absorbancy ratio

I: $(A_{Nb}/A_W)/2$ II: A_{Nb}/A_{Ti} III: A_W/A_{Ti}

定量では波長に対する A_W/A_{Ti} 曲線が平坦であるから, 精度のよい結果は期待できない.

ここではニオブとタングステンおよびニオブとチタンの同時定量において用いる二つの波長のうち, 一方を 400~430 m μ , 他方を 500~560 m μ として実験することにした.

600 m μ の波長では 3 元素の錯塩が示す吸光度は, いずれも小さくなるので用いなかった.

タングステンとチタンまたは 3 元素が共存する場合には, 別に低い硫酸濃度でチタンを単独に定量し⁵⁾, 補正してからタングステンまたはニオブ, タングステンを求めることにした.

4.2 元素 1 mg の示す吸光度と算出式例

ニオブ 0.5 mg, タングステン 1.0 mg, チタン 0.5 mg をそれぞれ乾燥した 100 ml のメスフラスコにとり, 30% 塩化スズ(II) 溶液 0.3 ml, 混酸 2.5 ml および水を加えて正確に 10 ml にしたのち, 3 の分析条件にしたがって処理して発色する. 種々の波長で吸光度を求め, ハイドロキノンの示す吸光度を補正し, 各元素 1 mg 当りの吸光度を求めた.

Table I に用いた各波長において, 各元素の量変化とそれらのハイドロキノン錯塩が示す吸光度の関係は, いずれも直線になったので次の算出式を作った.

ニオブ, タングステンの同時定量式は波長 400 m μ と 500 m μ の吸光度を用いると (1), (2) 式となる.

Table I ニオブ, タングステン, チタン各 1 mg の示す吸光度 (×1000)

元素	波 長 (mμ)						
	400	430	460	480	500	530	560
Nb	1095	1000	744	552	371	175	70
W	342	408	440	433	392	305	203
Ti	682	982	1193	1217	1156	933	652

測定回数 $N=5$

$$\text{Nb(mg)} = 0.001296 A_{40} - 0.001131 A_{50} \dots\dots (1)$$

$$\text{W(mg)} = 0.003621 A_{50} - 0.001227 A_{40} \dots\dots (2)$$

同様にニオブ, チタンの同時定量式は (3), (4) となる.

$$\text{Nb(mg)} = 0.001141 A_{40} - 0.000673 A_{50} \dots\dots (3)$$

$$\text{Ti(mg)} = 0.001081 A_{50} - 0.000366 A_{40} \dots\dots (4)$$

このほか波長 400 と 480 mμ, 400 と 530 mμ, 430 と 500 mμ, 430 と 530 mμ などの各組合せで作った算出式の係数は, いずれも (1)~(4) 式に近似していた.

タングステンとチタンの同時定量に波長 400 と 530 mμ の吸光度を用いて算出式を求めると (5), (6) が得られる.

$$\text{Ti(mg)} = 0.003078 A_{53} - 0.002745 A_{40} \dots\dots (5)$$

$$\text{W(mg)} = 0.008398 A_{40} - 0.006139 A_{53} \dots\dots (6)$$

その他の波長を用いても係数が大きかったので精度のよい結果は期待できない.

4.3 チタン定量におよぼすモリブデンと塩化スズ(II)溶液の影響

タングステンとチタンまたは 3 元素が共存するときは低い硫酸濃度でチタンを別に定量するが, この場合, モリブデンを含む試料では, 塩化スズ(II) 溶液の使用量がチタンハイドロキノン錯塩の吸光度に影響をおよぼすことがわかった.

合成試料として鉄 5 mg, ニッケル 60 mg, クロム 17 mg, チタン 0.2 mg およびモリブデンをとり, 3 の分析操作にしたがって処理したのち吸光度を測定し, Table II の結果を得た.

Table II からモリブデンが共存しないときは, 塩化スズ(II) 溶液の使用量が多くてもチタン錯塩の吸光度に影響はない. モリブデンの存在量が増し, 塩化スズ(II)

Table II モリブデン共存時にチタン・ハイドロキノンにおよぼす塩化スズ(II) 溶液の影響

発色溶液中の 30% 塩化スズ(II) (ml)	Mo (mg)				
	0	5	10	16	20
吸光度×1000					
0.25	126 (120)	140 137	136 132	138 130	142 134
0.5	126 (122)	137 138	130 132	130 132	126 131
1.0	122 (124)	130 111	116 94	86 68	77 30

分液 40/100ml, フィルター (510mμ), 液そう 20mm
() 内は 30 分後の吸光度を示す.

Table III ニオブ, タングステン, チタンの同時定量における繰り返し精度

実 験 No.	鋼 種 採取量(g)	測定回 数(N)	組合せ波長 (mμ) (同時定量)				500mμ を用いた 定量値と再現性 (%)		標 準 値 (%)	
			400 500	400 530	430 500	430 530	Ti	W†		
			定 量 値 と 再 現 性, Nb, W (%)							
1	AMS- 5532B 0.2	11	$\bar{x}$ {	1.00 2.99	0.99 3.02	1.01 2.93	1.00 3.01	—	—	Nb : 1.01
			σ {	0.030 0.063	0.031 0.074	0.068 0.083	0.064 0.080	—	—	W : 2.91
2	Inconell-X 0.1	11	$\bar{x}$ {	1.13 2.92	1.10 2.94	1.15 2.89	—	3.09	—	Nb : 1.13
			σ {	0.030 0.031	0.039 0.048	0.040 0.044	—	0.039	—	Ti : 2.93
3	耐 熱 鋼 0.1	11	$\bar{x}$ {	1.67 3.26	—	—	—	1.80	2.86	Ti : 1.80
			σ {	0.151 0.398	—	—	—	0.042	0.095	W : 2.90
4	耐 熱 鋼 0.1	8	$\bar{x}$ {	1.01 0.92	0.99 0.94	—	—	1.87	—	Nb : 1.00 W : 0.92
			σ {	0.027 0.037	0.020 0.049	—	—	0.029	—	Ti : 1.90

† チタンの示す吸光度を補正して求めた.

* 波長 400 mμ における吸光度を 1000 倍して A_{40} で表わす.

Table IV 分 析 対 象 試 料

鋼 種 名	成 分 概 要 (%)						
	Ni	Cr	Co	Mo	Nb	W	Ti
AMS-5532B (LCN-155)	19~21	20~22.5	18.5~21	2.5~3.5	0.75~1.2	2~3	—
S-590	18.5~21.5	19~22	18.5~21.5	3.5~4.5	3.5~4.5	3.5~4.5	—
Inconell-X	>70	14~16	<1	—	0.7~1.2	—	2.25~2.75
19-9 DL	8~11	18~21	—	1~1.75	0.25~0.6	1~1.75	0.1~0.35
Hastelloy-C	Bal.	15.5~17.5	—	16~18	—	3.75~4.75	—
AISI-318	12~16	16~18	—	2~3	~0.8	—	—

Table V 分 析 例

試 料 名	採取量 (g)	測定波長 (mμ) および吸光度×1000		定 量 値 (%)		標準値 (%)
		400	500	同時定量	Ti 単 独 定 量	
LCN-155	0.2	422	308	{ Nb 0.99 W 2.99	—	{ 1.01 2.91
NBS-167	0.1	507	300	{ Nb 3.18 W 4.64	—	{ 3.15 4.50
NBS-123 a	0.3	272	104	{ Nb 0.78 W 0.14	—	{ 0.75 0.11 0.02(Ti)
NBS-123 b	0.3	273	110	{ Nb 0.77 W 0.21	—	{ 0.75 0.18
耐 熱 鋼	0.3	324	131	{ Nb 0.94 Ti 0.08	0.10	{ 0.90 0.11
合 成 試 料 (Hastelloy-C)	0.1	273	386 (145)	{ Ti 2.02 W 3.96(3.95)	2.01	{ 2.00 4.00
"	0.1	429 (293)	383 (156)	{ Nb (2.03) W (2.05)	1.97	{ 2.00 2.00 2.00(Ti)

() 内はチタンを別に定量して補正

溶液の使用量が増すとチタン錯塩の発色は不十分で, その吸光度も時間が経過すると減少する. 塩化スズ(II) 溶液の使用量が適当であれば, モリブデンの共存量が多くてもチタン錯塩は安定である.

5 繰り返し精度と定量結果

試料を3の分析操作にしたがって処理し, 吸光度を測定したのち4・2に得た算出式を用いてニオブ, タングステンおよびチタンを同時定量し, その繰り返し精度を求めた. Table III にその結果を示した.

Table III の実験 1, 2 の結果から, ニオブとタングステンまたはニオブとチタンの同時定量は迅速法として十分実用することができる. 実験3からタングステンとチタンの同時定量は再現性が悪いので実用しない方がよい. 別にチタンのみ定量し, タングステンとチタンを同時に発色して求めた吸光度を補正したのち, タングステンを求めれば再現性のある結果が得られる. 実験4は3元素が共存する場合で, チタンを単独に定量したのち同様に吸光度を補正し, ニオブとタングステンを同時定量すれば満足な結果が得られる.

實際上 Table IV に示すような試料の分析に役立つが, 二, 三の標準鋼と合成試料の分析例を Table V に示した.

(昭和 30 年 4 月, 日本金属学会で一部発表)

文 献

- 1) G. Bogatzki : *Z. anal. Chem.*, **114**, 170 (1938).
E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 2nd Ed., p. 587 (1953).
- 2) C. M. Johnson : *Iron Age*, **157**, 66 (1946).
- 3) 神森大彦, 向江脇公雄: 学振資料, 19 委 2679, 2680 (1952).
- 4) L. Ikenberry, J. L. Mertin, W. J. Boyer : *Anal. Chem.*, **25**, 1340 (1953).
- 5) 川畑正夫, 望月平一, 三崎 剛: 本誌, **10**, 502 (1961).
- 6) 川畑正夫, 望月平一, 三崎 剛: 同上, **10**, 1016 (1961).

☆

Simultaneous spectrophotometric determination of niobium, tungsten and titanium in heat-resisting steels. Masao KAWAHATA, Heiichi MOCHIZUKI and Takeshi MISAKI (Kawasaki Plant, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)

A rapid method for the simultaneous spectrophotometric determination of niobium, tungsten and titanium using hydroquinone as the reagent was investigated.

The suitable wavelengths for the absorbancy measurements were selected and the calibration formulae for three elements were obtained. An

examination of reproducibility of this method was made and a good result was obtained. Since the method does not require the removing of iron, nickel, chromium, cobalt, etc., it is suitable for the rapid determination of niobium, tungsten and titanium in heat-resisting steels and alloys.

(Received Aug. 11, 1961)

EDTA 滴定による鉄鋼中微量炭素定量法

川畑 正夫， 望月 平一， 梶山 緑郎，
渡辺 正雄， 石井 雅夫， 佐々木 浩三*

鉄鋼中の微量炭素 (0.05% 以下) を迅速正確に定量するために水酸化バリウム吸収，EDTA 滴定法について研究した。試料の燃焼により生じた炭酸ガスは pH 約 13 の水酸化バリウム溶液に泡ガラスを通して吸収させる。生成した炭酸バリウムの溶解度を減ずる目的でアルコールを一定量加え，ついで緩衝溶液を加えて溶液の pH を 10 とする。炭酸バリウムの沈殿共存のまま過剰の水酸化バリウムを，エリオクロムブラック T を指示薬として EDTA-Mg 標準溶液で滴定し炭素量を求める。所要時間約 13 分で $D_4(2) \bar{R} = 0.0028\%$ の範囲で定量できることが判明した。

1 緒 言

鉄鋼中微量炭素定量法¹⁾としては従来から多くの研究が行なわれており，凝縮気化法，アルカリ循環滴定法は JIS 法²⁾として採用されている。凝縮気化法は精度も高く，最も信頼性のある方法ではあるが，ある程度の真空装置を必要とするほか，液体酸素などの特殊な薬品を使用する繁雑さを免れない。また，滴定法は特殊な装置試薬を必要とせず，比較的容易に用いられうるが，定量反応を酸アルカリの中和滴定に依っているため，吸収液である水酸化バリウム，あるいは水酸化ナトリウム溶液の濃度に制約されて，生成した炭酸ガスの捕集に難点がある。そこで，著者らは炭素の定量反応に EDTA によるキレート滴定法の応用を試みた。すなわち，吸収液として水酸化バリウム溶液を用いて炭酸ガスを吸収させ，炭酸バリウム共存のまま過剰のバリウムを EDTA 標準溶液で滴定し試料中の炭素量を求めるもので，吸収液のアルカリ濃度を高めることができるため炭酸ガスの吸収も容易となり，再現性のよい迅速定量法を案出した。

2 試 薬

M/100 EDTA 標準溶液：特級 EDTA 粉末 3.8 g を

* 日本冶金工業(株)川崎製造所：川崎市大師河原

水に溶かして 1 l にする。この力価は炭酸カルシウム標準溶液により求める。

M/100 塩化バリウム溶液：特級塩化バリウム 2.5 g を水に溶かして 1 l にする。

M/100 塩化マグネシウム溶液：特級酸化マグネシウム 0.41 g を少量の塩酸に溶解し水で 1 l にする。

炭素標準溶液：特級無水炭酸ナトリウム 0.8824 g を水に溶かして 1 l にする。本溶液 1 ml は 0.1 mg の炭素に相当する。

緩衝溶液：塩化アンモニウム 67 g を水約 300 ml に溶解し，これにアンモニア水 570 ml を加え水でうすめて 1 l にする。

吸収液：水酸化バリウム 1.6 g と水酸化ナトリウム 4 g とを水に溶かして 1 l にする。

M/100 EDTA-Mg 標準溶液：特級 EDTA 粉末 7.5 g と特級塩化マグネシウム ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2.1 g を水に溶かして 1 l にする。この力価は炭酸カルシウム標準溶液により求める。

エリオクロムブラック T (E. B. T.) 指示薬：エリオクロムブラック T 0.5 g をトリエタノールアミン (1 + 1) 50 ml に溶かしかつ色壺に入れて保存する。

特級エチルアルコールまたはメチルアルコール

助燃剤：国産化学製粒状 1 級金属鉛。

3 基礎実験

3.1 バリウムを EDTA で滴定するときの最適条件

バリウムを EDTA で滴定するときの指示薬である