ードアジド溶液はほぼ同量の消費量を示した。しかし、中性においては不安定、アルカリ性では過剰のヨウ素の示す色の強度が小さいが持続し、酸性では鋭敏で過剰のヨウ素の示す色の強度が大であるが、この色は持続せずすぐに消えるという傾向を示した。

終りに臨み、本研究遂行に際し試料の提供にあずかった東京大学薬学教室榎田義彦博士（現在放射線医学総合研究所）および北里研究所西村民男氏に深謝する。

文 献

- 1) 鈴木 伸：本誌，11，299 (1962).

☆

Influence of pH in the iodine-azide reaction of various photographic addition agents. (Iodine-

azide reaction and its application to quantitative microanalysis.III.) Shin SUZUKI (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University)

The reactivities of a number of sulfur-bearing compounds such as thiosemicarbazone, isothiourea, pyrimidine, thiazolidine, sulfide, sulfate and thiosulfate and thiocyanine were reviewed, especially on the pH dependence of their iodine-azide reactions. Isothiourea, sulfate, thiocyanine, and a few of pyrimidines were inactive, but the other compounds were all active in this reaction. Almost all the compounds were more active in acidic solution than in basic medium, while the reactivity of thiazolidine was scarcely affected by the pH of the solution.

(Received July 14, 1961)

ステンレス鋼，耐熱合金中チタンの迅速分析法*

川畑 正夫，望月 平一，梶山 緑郎，入倉 一馬**

ステンレス鋼，耐熱合金などのチタン分析法の一つとして，リン酸溶液によるポーラログラム法について検討した。試料を王水で分解して過塩素酸白煙処理をおこなう。希釈して EDTA を加え鉄などを隠べし，アンモニア性としてチタンを沈殿分離する。ろ紙上から一定量の過リン酸を加えてチタンを溶解し，希釈してポーラログラムを記録させる。ニオブを含む試料ではシュウ酸を加えて加水分解を防ぐが，それ以外は共存元素の影響について考慮する必要はない。また，モリブデンを含まない鋼種ではチタンを分離する必要もなく，過塩素酸処理後硫酸ヒドラジンを加えて鉄，クロムなどを還元し，リン酸を加えて直ちにチタンを定量することができる。

1 緒 言

ポーラログラムによるチタン定量については，既刊の成書をはじめ多くの支持電解質が示され^{1)~7)}ており，実際試料の分析方法としても鋼，アルミニウム合金，粘土^{8)~11)}などの分析にもちいられ，また，耐熱鋼のニオブとの同時定量法も報告されている¹²⁾¹³⁾。著者らはさきにリン酸溶液によるチタン定量の基礎的な条件について報告したが¹⁴⁾，これをステンレス鋼，耐熱合金などチタンを成分元素として比較的多量に含む試料の分析に適用して好結果を得た。

2 装置および実験条件

チタン標準溶液は酸化チタン 0.4170 g を白金ルツボにはかりとり，ピロ硫酸カリウム 5 g を用いて溶解し，

硫酸 (1+9) に浸出して 250 ml とした。

実験に供した溶液は，特に記さない場合は全容 50 ml 中にチタン 2.5 mg，リン酸 10 ml を含み，ゼラチン濃度は 0.005% とした。

装置およびその他の条件は第1報¹⁴⁾に準じて行なった。

3 実 験

3.1 リン酸溶液中のチタンのポーラログラム

リン酸を主体とした支持電解質におけるチタンの挙動は第1報¹⁴⁾に報告したように，リン酸の全濃度範囲でポーラログラム波を生じ比例性よく定量にもちいられる。波高はリン酸濃度により異なり 1.5M 溶液で最高となり，これ以外の濃度では減少するが，1.5M 溶液ではチタン濃度が大きくなると加水分解のため比例範囲が小さくなるので，実際の定量分析にはリン酸 3M 溶液が適当と考えられる。Table I に各種の支持電解質中のチタンの半波電位を示す。

* ポーラログラムによる鉄鋼分析法の研究 (第2報)

** 日本冶金工業 (株) 川崎製造所：川崎市大師河原

Table I Half-wave potentials of titanium in phosphoric acid media

Supporting electrolytes	V (vs. SCE)
H ₃ PO ₄ 1.5M	-0.24
3	-0.21
6	-0.18
1.5 EDTA 0.01M	-0.24
3 "	-0.21
" Oxalic acid 0.1M	-0.23
" Tartaric acid 0.3M	-0.21
6 EDTA 0.01M	-0.18
" Oxalic acid 0.1M	-0.18
" Tartaric acid 0.3M	-0.18

Fig. 1 Polarograms of titanium in various supporting electrolytes

Curve 1: Ti 2.5mg, HNO₃ 5ml, in 50ml
 " 2: " , H₃PO₄ 5" , "
 " 3: " , HCl 5" , "
 " 4: " , H₂SO₄ 5" , "
 " 5: " , HClO₄ 5" , "

3.2 共存する酸の影響

Fig. 1 に示すように, チタンはリン酸溶液においてのみポーログラフ波を示し, 硫酸, 塩酸, 硝酸, 過塩素酸溶液では明瞭なポーログラフ波は得られない. しかし, 実際の分析操作においては, 試料の分解は一般にリン酸以外の酸がもちいられるので, 上記の酸が共存する場合の影響について検討した.

塩酸の存在は Fig. 2 に示すように還元電位が著しく(+)側に移行し, 5ml の共存でほとんど定量不能とな

り, 10ml の共存ではポーログラフ波は全く見られなくなる.

硝酸の存在は水素波の影響を受けやすく, 共存量が増すにしたがって拡散電流部の傾斜が大きくなるが, 10ml までの共存ではそのために 定量の妨害とはならなかった.

硫酸, 過塩素酸の存在は実験の範囲では波形も変わらず波高にも影響はなかったが, 塩酸, 硝酸では波形の変化に伴って Table II に示すように波高の減少が認められた.

Fig. 2 Effect of hydrochloric acid on titanium wave

Curve 1: Ti 25mg, H₃PO₄ 10ml, HCl none, in 50ml
 " 2: " " " 1ml "
 " 3: " " " 3" "
 " 4: " " " 5" "
 " 5: " " " 10" "

Table II Effect of various mineral acids on titanium wave height

	Added (ml)				
	0	1	2	3	5
HCl	78.5	75.5	—	74.5	—
HNO ₃	79.5	77.5	—	76.0	75.0
H ₂ SO ₄	79.5	79.0	80.5	79.0	80.5
HClO ₄	80.0	80.5	79.5	80.5	79.5

3.3 共存元素の影響

ステンレス鋼, 耐熱合金中に配合される成分元素および不純物として共存する可能性のある元素につき Table III の溶液を調製し, それぞれ 10mg を含む溶液についてポーログラムを求めた結果を得た.

(1) Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Zr⁴⁺, Zn²⁺, Sn⁴⁺ はポーログラフ波を生じない.

(2) Cr⁶⁺, V⁵⁺ は妨害となるが, 適当な還元剤を用いて Cr³⁺, V³⁺ とすることにより妨害を除きうる.

(3) W⁶⁺, Pb²⁺ は定量的なポーログラフ波を示すが, チタンより後放電性であり, かつ還元電位の差が

十分に大きいので分離定量ができる。

(4) As^{3+} は不規則なポーラログラフ波を生ずるが、チタンより後放電性であり、かつ鋼材中に含まれる量は微量であるから妨害とはならない。 Sb^{3+} もポーラログラフ波を示すが、実用上チタン定量の妨害となる量は含まれない。

したがって、チタン定量の妨害となると考えられる元素は、還元電位の近いモリブデンおよび前放電性である Fe^{3+} 、 Cu^{2+} があるのでその影響につき検討した。

Table III Preparation of solutions containing various metal ions

Ions	Added as	Ions	Added as
Fe^{3+}	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Ni^{2+}	NiSO_4
Fe^{2+}	FeSO_4	Co^{2+}	CoSO_4
Cu^{2+}	CuSO_4	Mn^{2+}	MnSO_4
Cr^{6+}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	As^{3+}	Na_3AsO_3
Cr^{3+}	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
V^{5+}	NH_4VO_3	Sb^{3+}	SbCl_3
Zn^{2+}	ZnSO_4	Sn^{4+}	SnCl_4
Al^{3+}	AlCl_3	Zr^{4+}	ZrOCl_2

Fig. 3 Chart of half-wave potentials in phosphoric acid solution

Concentration of phosphoric acid: 10ml/50ml

3.3.1 銅 銅はチタンに対して前放電性であるが、Table IV に示すように実験の範囲では波高に対し全く影響がないばかりでなく、チタンとの同時定量も可能であった。

Table IV Effect of copper on titanium wave height

Wave height (mm)	Added Cu (mg)					
	0	1	2	3	4	5
	80.0	79.5	80.0	80.5	80.5	79.0

3.3.2 モリブデン 第1報¹⁴⁾で報告したようにモリブデンは2段波となり、還元電位も近いのでチタン定

量の妨害となることが予想される。実験の結果はTable V に示すように、少量の存在でもチタンの波高を著しく低下させるので分離する必要が認められた。

Table V Effect of molybdenum on titanium wave height

Wave height (mm)	Added Mo (mg)				
	0	0.1	0.3	0.5	1.0
	80.0	79.0	70.5	65.5	61.5

3.3.3 鉄 チタンを基礎金属から分離するには多くの方法があるが、操作の容易さ、迅速性から EDTA-アンモニア分離法^{15)~18)} によることとした。この場合、鉄の微量がチタンの沈殿に付着共沈し、前放電物質として影響するので検討し Table VI に示す結果を得た。

Table VI Effect of ferric, ferrous ion on titanium wave height

Wave height (mm)		Added (mg)						
		0	1	2	3	5	7	10
	Fe^{2+}	80.0	80.5	79.5	80.0	80.0	80.5	80.5
	Fe^{3+}	80.5	79.5	80.5	80.5	79.0	79.5	82.5

鉄の付着量は鋼種、試料の採取量などにより異なるが、数種の実験試料につき定量した結果は 0.1~3mg 程度であり、Table VI の結果からみてその影響を考慮する必要はなかった。しかし、 Fe^{3+} の場合は共存量が多くなるとポーラログラムの振幅が大きくなり、波高測定の間図がバラツキやすくなるので、チタンを分離することなく直接定量する場合などには適当な還元剤をもちいて Fe^{2+} とする必要がある。鉄の還元には Fig. 2 に示したように塩酸を含む還元剤は使用できないので、本法では硫酸ヒドラジンをもちいることとした。

硫酸ヒドラジンによる還元については、その使用例も多いのであるが、著者らも還元時の酸の種類、濃度などについて若干の検討をおこなった。その結果は Fig. 4 に示すように過塩素酸酸性で還元するのが最もよく、酸濃度はなるべく小さいことが望ましい。よって実際の分析操作においても試料を王水で分解後、過塩素酸の白煙処理をおこなって塩酸、硝酸を除くこととした。また、本法の還元操作は Fe^{3+} を完全に還元する必要はないので、硫酸ヒドラジンの使用量は 2% 溶液 20ml で十分であった。

Fig. 4 Reduction rate of ferric ion with hydrazine sulfate

Fe³⁺ 100mg, hydrazine sulfate (2%) 20ml/120ml

a : In hydrochloric acid solution b : In sulfuric acid solution c : In perchloric acid solution

3.4 ニオブを含む試料について

耐熱合金の成分元素としてニオブが配合される鋼種が多くなったが, このような試料では基礎金属からチタンを分離する際相当量のニオブがチタンとともに沈殿してくる. ニオブは一般に希酸溶液ではポーラログラム波を示さないが, 非常に加水分離しやすい性質をもつので, 溶液として保つためシュウ酸, 酒石酸などの有機酸を共存させる必要がある. よってその影響について検討したが, その結果は Table VII に示すように, シュウ酸の存在はチタンの波高を大きくし, 酒石酸では小さくするので添加量は一定にしなければならない. また, ニオブについては Table VIII に示すように, これらの有機酸の存在でチタンの波高に影響するところはない.

Table VII Effect of organic acids on titanium wave height

	Added (%)						
	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Oxalic acid	80.5	84.0	84.0	84.0	85.0	—	—
Tartaric acid	80.5	—	80.5	80.0	79.5	77.0	76.0

Table VIII Effect of niobium on titanium wave height

	Added Nb (mg)						
	0	1	2	3	5	7	10
Oxalic acid (2%)	83.0	84.0	83.5	83.5	84.5	83.5	84.0
Tartaric acid (5%)	75.5	75.0	75.5	76.5	75.0	75.5	75.5

4 分析操作および定量結果

上記の実験結果から, ステンレス鋼, 耐熱合金中のチタン分析法を次のようにさだめた. すなわち, インコネル, インコロイ, ニモニックなどのモリブデンを含まない耐熱合金では直接法により, また, 他のモリブデンを含む鋼種のものでは EDTA-アンモニア法によりチタンを分離して定量することとした.

4.1 直接定量法

試料 0.2~1g を 300ml のコニカルビーカーにはかりとり, 王水を加えて加熱分解後過塩素酸 30ml を加え, 引きつづき加熱して過塩素酸の白煙を発生させる. 放冷後水を加えて塩類を溶解し, 50ml に希釈してその 10ml をビーカーに分取する. 硫酸ヒドラジン溶液(2%) 20ml を加え, 約 5 分間煮沸して鉄などを還元する. 放冷後 50ml のメスフラスコに洗い移し, リン酸 10ml およびゼラチン溶液 (0.2%) 1ml を加え標線まで希釈する. この溶液の一部を電解びんにとり, 常法により -0.2~-0.9V のポーラログラムを記録させ, あらかじめ作成してある検量線からチタン量を求める.

4.2 分離定量法

試料 0.2~0.5g を 4.1 の操作によって分解し過塩素酸処理をおこなう. 放冷後水約 50ml を加えて塩類を溶解し, これに塩化アンモニウム溶液 (10%) 10ml および EDTA 2~4g を加え, ただちにアンモニア水を滴加して中和し, かすかにアンモニア臭を呈してから更に

Table IX Determination of titanium in stainless steel and heat-resistant alloy

Sample	Chemical analysis (%)	Results (%)				Composition
		Without separation		Separated with EDTA		
BCS 233	0.79			0.78	0.80	Ni 11, Co 24, Cu 5, Al 7
Stainless steel	0.38			0.38	0.35	18~8 Mo, Ti
"	3.23	3.21	3.28	3.27	3.19	18~8 B, Ti
"	1.50	1.53	1.56	1.57	1.53	"
Incoloy	1.08	1.06	1.09	1.10	1.09	Ni 30, Cr 20, Fe 45
Inconel	1.65	1.65	1.70	1.68	1.74	Ni 75, Cr 15, Nb 1, Fe 6
"	2.25	2.24	2.28	2.24	2.18	"
Nimonic	0.52	0.52	0.54	0.53	0.51	Ni 50, Cr 20, Co 20, Fe 5
"	3.31	3.30	3.20	3.26	3.30	"
"	1.45	1.48	1.46	1.45	1.47	"

5 ml を過剰に加える。さらに硫酸マグネシウム溶液 (20 %) 10 ml を加えて約 2 分間よくふりまぜ、少量の口紙パルプを加えてろ過しアンモニア水 (1+100) で洗浄する。

口紙上から温リン酸 (1+2) 60 ml を数回に分けて注ぎ沈殿を溶解し温水中で洗浄する {ニオブを含む試料ではシュウ酸溶液 (2%) 10 ml を加える}。

冷却後ゼラチン溶液 (0.2%) 2 ml を加えて水で 100 ml に希釈し、常法によりポーラログラムを記録させる。

4.3 検量線

チタン標準溶液 1~4 ml (Ti 1~4 mg) をそれぞれ 50 ml のメスフラスコにとり、リン酸 10 ml とゼラチン溶液 (0.2%) 2 ml を加え水で標線まで希釈する。ポーラログラムを記録し、波高とチタン量との関係直線を求めて検量線とする。

4.4 定量結果

数種の鋼試料を 4.1 および 4.2 の操作により定量した結果を Table IX に示す。

(昭和 35 年 6 月, 分析化学討論会で発表)

文 献

- 1) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane : "Polarography", (1946).
- 2) 石橋雅義, 藤永太郎 : "ポーラログラフ分析法", (1956).
- 3) R. L. Pecsok : *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1304 (1951).
- 4) S. I. Sinvakova : *J. Anal. Chem. USSR*, **8**, 333 (1951).
- 5) R. L. Pecsok, E. F. Maverick : *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 358 (1954).
- 6) E. Vandlen, R. P. Graham : *Anal. Chim. Acta*, **12**, 489 (1955).
- 7) J. J. Lingane, J. H. Kenedy : *ibid.*, **15**, 294 (1956).

- 8) D. F. Adams : *Anal. Chem.*, **20**, 891 (1948).
- 9) R. P. Graham, A. Hitchen : *Analyst*, **77**, 533 (1952).
- 10) A. M. Zanko, B. A. Geller, A. D. Nikitine : *Zavod. Lab.*, **13**, 299 (1947).
- 11) 石井頼三, 浅岡 博, 福田 : 学振 19 委 5044 (1958)
- 12) E. I. Krylov, V. S. Kolevatova, V. S. Samarina : *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **98**, 593 (1954); *Anal. Abstr.*, **2**, 3016 (1956).
- 13) E. I. Krylov, V. S. Kolevatova : *Zavod. Lab.*, **21**, 911 (1955); *Anal. Abstr.*, **3**, 982 (1956).
- 14) 川畑正夫, 望月平一, 梶山緑郎 : 本誌, **8**, 25 (1959).
- 15) 上野景平 : "キレート滴定法", p. 214 (1957), (南江堂).
- 16) R. Pribil, P. Schneider : *Chem. Listy*, **45**, 7 (1951).
- 17) W. Piking : *Anal. Chim. Acta*, **9**, 324 (1953).
- 18) 川畑正夫, 望月平一, 三崎 剛 : 学振 19 委 4965 (1958).

☆

Rapid determination of titanium in stainless steel and heat-resistant alloy by the polarographic method. (Study on polarographic analysis of iron and steel. II.) Masao KAWAHATA, Heiichi MOCHIZUKI, Rokuro KAJIYAMA, and Kazuma IRIKURA (Kawasaki Plant of Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.)

Determination of titanium in stainless steel and heat-resistant alloy was made by polarographic method with phosphoric acid as a supporting electrolyte. Cu^{2+} , Ti^{4+} , Pb^{2+} , Mo^{6+} , and W^{6+} in phosphoric acid solution gave quantitative polarographic waves. Molybdenum showed a two-step wave, the half-wave potential of which was close to that of titanium, and interfere with the determination, while lead and tungsten were without influence due to their post-discharging nature. Although copper had shown a pre-discharging nature, it had no disturbing influence by the presence of twice as much weight of titanium and the simultaneous determination of titanium and copper was possible.

The sample (0.2~1g) was decomposed with *aqua regia* and this was heated with 30ml perchloric acid till the evolution of white fumes. It was diluted to 50ml, and an aliquot of 10ml was boiled with 20ml 2% hydrazine sulfate for reduction of iron, etc. The solution after cooling was transferred into 50ml measuring flask, 10ml phosphoric acid and 1ml 0.2% gelatin solution were added and the whole was made up to the mark with water. The polarogram of the solution from -0.2 to -0.9V was taken by the conventional method and the amount of titanium was calculated.

In case of the steel containing molybdenum, the sample after white fuming treatment with perchloric acid was diluted, made alkaline with ammonia for precipitation and separation of titanium after an addition of EDTA for masking of Fe etc. The precipitate on the filter paper was dissolved with 60ml of warm phosphoric acid (1+2) in several portions. Gelatin solution was added and the whole was made up to 100ml with water.

Good result was obtained for determination of 0.2~4% titanium by the recommended method. (Received Aug. 3, 1961)

ステンレス鋼, 耐熱合金中モリブデンの迅速分析法*

川畑 正夫, 望月 平一, 梶山 緑郎, 入倉 一馬**

ステンレス鋼, 耐熱合金などのモリブデン分析法の一つとしてリン酸溶液によるポーラログラフ法について検討した。試料を王水で分解後過塩素酸の白煙処理を行ない, 沸騰水酸化ナトリウム溶液中に滴下してモリブデンを鉄, ニッケルなどの基礎金属から分離する。溶液の一部をとり, クロムを還元後リン酸酸性としてポーラログラムを記録させる。チタンを含まない試料では過塩素酸白煙処理後, 硫酸ヒドラジンを加えて鉄, クロムを還元し, リン酸を加えて直ちにモリブデンを定量することができる。

1 緒 言

ポーラログラフによるモリブデン定量の基礎液としては, 既刊の成書をはじめ多くの報告があり¹⁾²⁾, 鉄鋼試料の分析法としても, Stackelberg ら³⁾は硫化水素で鉄などと分離したのち 18N 硫酸溶液で, Pecsok ら⁴⁾はイオン交換法で鉄と分離したのち クエン酸-硫酸溶液で, Hight⁵⁾は亜鉛アマルガムで Fe^{2+} に還元したのち, 鉄共存のまま過塩素酸溶液によりモリブデンを定量している。

また, モリブデンがリン酸溶液において典型的なポーラログラフ波を生ずることは古くから知られ¹⁾²⁾⁶⁾, 横須賀ら⁷⁾は鉱石の分析にもちいて好結果を報告している。著者らはこれをステンレス鋼, 耐熱合金などの成分元素として, 比較的大量にモリブデンを含む試料の分析に適用することを考え, さきに報告した基礎的な定量条件⁸⁾を基としてさらに検討を行なった。

2 装置および実験条件

モリブデン標準溶液は三酸化モリブデン 1.5003g を白金ルツボにはかりとり, 水酸化ナトリウム溶液(20%) 10ml を加えて静かに加熱溶解し水を加えて 1l とした。

実験に供した溶液は特に記さない場合は全容 50ml 中にモリブデン 5mg, リン酸 10ml を含み, ゼラチン濃度は 0.005% とした。

装置およびその他の条件は第1報⁸⁾に準じて行なった。

3 実 験

ステンレス鋼, 耐熱合金ではモリブデンとともにタングステン, ニオブ, チタンも主要合金元素として使用され, いずれもリン酸溶液でポーラログラフ波を生じ半波電位も近い値を示している。しかし, タングステン, ニオブは簡単な前処理でニオブ酸, タングステン酸として除きうるし, チタンは水酸化ナトリウム分離⁹⁾を行なえば, 鉄クロムなどとともに水酸化物として沈殿しモリブデンと分離できる。このときモリブデンの一部が水酸化物中に共沈吸着されて低値となる危険があるが, この点

* ポーラログラフによる鉄鋼分析法の研究 (第3報)

** 日本冶金工業 (株) 川崎製造所: 川崎市大師河原