鉄鋼中のバナジウム定量方法

若 松 茂 雄

Determination of Vanadium in Iron and Steel

SHIGEO WAKAMATSU

(Toto Seiko Co., Ltd.)

Perchloric acid is used for oxidation of vanadium and found that perchloric acid quantitatively oxidizes the vanadium. This fact is applied for the quantitative determination of vanadium in steel and established a new analytical method. Since the presence of chromium in this method causes the disturbance, it is vaporized as chromic chloride by heating with sodium chloride. A few new facts have been found in connection with this procedure and these are described herein. The procedure in this method can be carried out in 11-18 minutes, its manipulation is simple and the result showed better precision than heretofore known methods.

(Received September 2, 1955)

容量法によって鉄鋼中のバナジウムを定量する場合、バナジウムが単独で含有されているもの、例えば、砂鉄から製造された銑鉄のごときものでは、その定量は比較的容易であるが、普通鉄鋼中にはバナジウムは単独で含有されていることは少なく、一般にクロム、タンゲステン、コバルト、モリブデンなどと共存していることは周知の通りである。そして、これら共存成分のある試料中のバナジウムを定量するのは、いずれの方法によっても相当熟練を要し、一般の分析作業者にとって困難な作業の一つとなっている。

それは、現在知られている鉄鋼中のバナジウム定量方法がいずれも若干の難点を持っているからで、例えば、今回 JIS に採用された硫酸第一鉄アンモニウム滴定法¹⁾も旧 JES 法の過マンガン酸カリウム滴定法²⁾にくらべれば、種々すぐれた点を持っているが、なお、かつ、バナジウムを酸化したあと過剰の酸化剤である過マンガン酸を亜硝酸で還元する操作、さらに、微量に生成することのある重クロム酸の影響を亜硝酸で除去する操作などに幾分の疑問がある。この JIS 法がバナジウム含有量が少量の試料の場合、信頼性が少ないと云われるのは主として、これらの操作に原因があるように考えられる。

そこで筆者は従来の方法の持つ種々の難点を除去し、さらに一層簡単容易な方法について考究した結果、過塩素酸によってバナジウムを酸化し、ただちに硫酸第一鉄アンモニウムによって滴定する方法を案出し、その目的を達し得たので、以下その経過を報告する。

I 試 薬 (*分析操作に直接使用する試薬)

1. 1級 *塩酸 (比重 1.18)
2. 1級 *硝酸 (比重 1.38)
- 以上王水として使用する。
3. 特級 硫酸 (比重 1.84)
4. 特級 *過塩素酸 (60%)
5. 1級 過硫酸アンモニウム
6. 特級 *リン酸 (比重 1.7)
7. 1級 *塩化ナトリウム (微粉)

* 東京都江東区南砂町 5 の 1985

8. 1級 炭酸ナトリウム (結晶)

9. 1級 *ジフェニールアミンリン酸溶液 (1%)

ジフェニールアミン 1g をリン酸 (比重 1.7) 100ml に溶解する。

10. クロム溶液

特級クロム酸カリウム (K_2CrO_4) 15g を水 500ml に溶解する。この溶液 1ml は 8.0mg のクロムに相当した。

11. N/10 バナジウム標準液

特級メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 11.7g を温水に溶解し、冷却後水で 1l とする。この標準液の力価はつぎの方法で決定する。

バナジウム標準液 20ml を採り、これに硫酸 (1+1) 10ml、リン酸 (比重 1.7) 5ml および水を加えて液量を約 200ml としたのち、N/10 硫酸第一鉄アンモニウム標準液 25ml を加えバナジンを還元する。過硫酸アンモニウム溶液 (20%) 15ml を加え過剰の Fe^{+2} を酸化し、N/10 過マンガン酸カリウム標準液で滴定する。この標準液の力価は 0.9984 であった。

12. 亜硝酸溶液

1級無水亜硝酸 (As_2O_3) 0.85g を水酸化ナトリウム溶液 (5%) 5ml に溶解し、水 50ml を加えてうすめたのち硫酸 (1+5) で中和し、重炭酸ナトリウム 3g を加え、水で 1l とする。

13. N/10 および *N/30 硫酸第一鉄アンモニウム標準液

調製方法は JIS, K 8006 (1951) 31 による。

14. N/10 過マンガン酸カリウム標準液

調製方法は JIS, K 8006 (1951) 20 による。

II 操 作

試料 1g を 500ml 三角フラスコに採り、過塩素酸 (60%) (備考 1) 30~50ml (備考 2) を加え、200°C 程度で静かに加熱分解する。分解完了後加熱温度をややたかめ約 300°C とし、さらに加熱をつづけ、フラスコの口から濃厚な白煙が発生するようになってから、塩化ナ

トリウム 0.5~3g (備考3) を少量ずつ数回乃至十数回に分けて加え、クロムを完全に塩化クロミルとして揮散させる。

しばらく放冷し、塩類が析出する程度になったら水 50 ml を加え再び加熱し 1~2 min 煮沸して、残留することのある塩素を駆除する(備考4)。つぎに水 150 ml およびリン酸 (比重 1.7) 20 ml を加え室温まで冷却する。これにジフェニールアミンリン酸溶液 (1%) 3~4 滴を指示薬として加え、よく振りまぜ溶液が紫色を呈してから $N/30$ 硫酸第一鉄アンモニウム標準液で滴定し、つぎの式によってバナジウム量を算出する(備考5)。

$$V\% = \frac{N/30 \text{ 硫酸第一鉄アンモニウム標準液使用量}(ml) \times 0.1698}{\text{試料}(g)}$$

備 考

1. タングステンを含む試料、あるいは過塩素酸のみでは分解不完全な試料の場合は、王水 30 ml を加え加熱分解したのち過塩素酸 50 ml を加える。
2. 過塩素酸の使用量はクロムの含有量の多少により 30~50 ml の範囲内で適宜加減する。ただし 50 ml 以上を使用してはならない。
3. 塩化ナトリウムの使用量はクロム含有量 0.1% 未満は 0.5g, 0.1% 以上は 1g, 3% 以上は 2g, 10% 以上は 3g が標準である。
4. このさいタングステン酸の沈澱, あるいは多量のケイ酸の沈澱を認めたら、ろ紙を用いてろ過し塩酸 (8+1000) で洗浄する。ろ液および洗液を合せ以下本文の操作に従ってバナジウムを定量する。ただし迅速を要するときはこの操作を省略してもよい。
5. この操作による分析所要時間はおよそつぎの表の範囲である。

第1表 分析所要時間

操 作	所要時間 (min)
試料ハカリ取り	1
分 解	4~7
クロム揮散	2~5
塩 素 駆 除	1~2
冷却, 滴定, 計算	3
計	11~18

Ⅲ 検 討

1. 過塩素酸によるバナジウムの酸化

バナジウムは酸性の溶液において、比較的4価の状態が安定であって、過マンガン酸、過硫酸のような強酸化剤でないと完全に酸化されがたい。JES では熱時過マンガン酸によってバナジウムを酸化し、過剰の酸化剤を過酸化水素によって分解している。また JIS では常温で過マンガン酸によってバナジウムを酸化し、その過剰を亜硝酸によって分解している。このさい注意しないと過酸化水素あるいは亜硝酸によってバナジン(V)が一部ふたたび還元されるおそれがある。このように従来の方法ではバナジン(V)を還元せず過剰の酸化剤のみを分解することが困難である。すくなくとも相当熟練を要し、従来の方法に共通した難点の一つである。

もし、過塩素酸によってバナジウムが定量的に酸化されれば、過塩素酸は常温では酸化剤としての作用をしないから、過剰の酸化剤の処理の操作を省くことができ、便利であるばかりでなく、上述の難点が解決されるわけである。よってつぎの実験を行った。

実 験-1

純鉄 1~2g にバナジウム標準液一定量を加え、過塩素酸 (60%) 40 ml で分解したのち、加熱温度を 300°C とし、ひきつづき加熱して濃厚な白煙を発生させる。冷却後、水 100 ml を加え塩類を溶解したのちリン酸 (比重 1.7) 20 ml を加え、炭酸ナトリウムで中和し水を加えて全液量を 200 ml とする。つぎに過塩素酸 (60%) を加えて酸の濃度を 0.4 N に調節する。これをジフェニールアミンを指示薬として $N/10$ 硫酸第一鉄アンモニウム標準液で滴定する。

この結果は第2表のごとくであった。これによって、バナジウムは過塩素酸によって定量的に酸化されることがわかった。

第2表 過塩素酸によるバナジウムの酸化

純鉄使用量 (g)	バナジウム 添加量(mg)	$N/10$ (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ 使用量 (ml)	定 量 結 果 V (mg)	
1	5.09	$\left. \begin{array}{l} 1.02 \\ 1.00 \end{array} \right\}$	1.01	5.08
	15.26	$\left. \begin{array}{l} 3.02 \\ 3.02 \end{array} \right\}$	3.02	15.20
	25.44	$\left. \begin{array}{l} 5.06 \\ 5.05 \end{array} \right\}$	5.06	25.47
	35.61	$\left. \begin{array}{l} 7.08 \\ 7.07 \end{array} \right\}$	7.08	35.64
	50.87	$\left. \begin{array}{l} 10.12 \\ 10.10 \end{array} \right\}$	10.11	50.89
2	5.09	$\left. \begin{array}{l} 1.00 \\ 1.00 \end{array} \right\}$	1.00	5.03
	15.26	$\left. \begin{array}{l} 3.02 \\ 3.03 \end{array} \right\}$	3.03	15.25
	25.44	$\left. \begin{array}{l} 5.05 \\ 5.05 \end{array} \right\}$	5.05	25.42
	35.61	$\left. \begin{array}{l} 7.06 \\ 7.08 \end{array} \right\}$	7.07	35.59
	50.87	$\left. \begin{array}{l} 10.13 \\ 10.10 \end{array} \right\}$	10.12	50.94

$$N/10 \text{ (NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2 \times 0.9880$$

2. クロムの影響とその除去

この過塩素酸でバナジウムを酸化する方法では、バナジウムと共存することのある成分の大部分のものは、影響ないはずである。ただクロムが存在すればクロムもともに酸化されて、その影響が当然あるので、これに対する処置が必要である。それには周知のごとく塩化ナトリウムによって、クロムを揮散させることが便利である。一般に我が国の鉄鋼中には炭素鋼でも不純物としてクロムが 0.05 % 内外常に含有されているが、この程度の含有量でも影響が大きい。さらに過塩素酸中にもクロムを含有していることがあるので、塩化ナトリウムによるクロム除去の操作はクロムを含有すると否にかかわらず行う必要があるので、分析操作もそのように規定することとした。

また従来はクロムを塩化ナトリウムによって塩化クロミルとして揮散させるさいの条件として、鉄の量については検討されていなかった。それで筆者はこの点について実験したところ、共存する鉄の量が多くなると、クロムの揮散がはなはだしく困難になるのを発見した。

実験—2

純鉄 1~2g にクロム溶液をクロムとして各 80mg ずつ添加し、過塩素酸 (60%) 50 ml で分解し、加熱温度 400°C の場合、塩化ナトリウム 2g によってどの程度クロムを除去できるかについて実験した。

第3表 塩化ナトリウムによるクロム揮散のさいの鉄の影響

純鉄使用量 (g)	クロム添加量 (mg)	塩化ナトリウム添加方法	クロム残留量 (mg)
1	80	0.2g ずつ 10 回に分けて加える	ナ シ
2	80	同上	19.6

以上のごとく鉄 1g および 2g に対し、クロムを同じく 80mg ずつ添加した場合、鉄 1g のさいは塩化ナトリウム 2g によって完全にクロムを揮散させることができたが、鉄の 2g さいは約 25% が残留した。このようにクロムは鉄の量が多くなると、塩化ナトリウムによって完全に揮散させることが、いちぢるしく困難になってくる。よって、本法では試料の採取量は 1g とすることとした。

なお、塩化ナトリウムによってクロムを揮散させる操作は、鉄鋼分析の場合利用される機会が多く、すでに一般化している状況であるが、多くの場合、完全に揮散させる必要のないことと、多少の熟練と工夫を要するので、完全に揮散させることは困難だと考えている人が多い。しかし、少し熟練すれば比較的少量の塩化ナトリウムによって相当量のクロムを揮散させることができる。筆者の実験では 25% のクロム含有高合金鋼を 1g 採取した場合、塩化ナトリウム 3g で完全にクロムを揮散させることができた。詳細は筆者の別の報告³⁾ について参照されたい。

3. 亜ヒ酸によるクロムの影響の除去

JIS 法では過マンガン酸でバナジウムを酸化するさい、微量に生成されることのある重クロム酸の影響を除去するため、亜ヒ酸溶液を使用しているが、本法でも、これを利用することができれば、クロムが不純物として微量に含有されている試料では、塩化ナトリウムによる処理が省略できるので、これについて検討した。

実験—3

純鉄 1g にクロム溶液をクロムとして 0.8mg (0.08%) 添加し、過塩素酸 (60%) 30 ml を加え、II 章に記した分析操作にしたがって処理し、N/30 硫酸第一鉄アンモニウム標準液で滴定する。

ただし、塩化ナトリウムによる処理は省略し、滴定前に亜ヒ酸溶液 5 ml を添加した。この結果は第4表のごとくであった。

第4表にみるごとく、この実験によって亜ヒ酸はクロムの影響を完全に除くことができないのがわかったので

第4表 亜ヒ酸によるクロムの影響除去

実 験 条 件			滴 定 結 果	
クロム添加量 (mg)	NaCl 使用量 (g)	As ₂ O ₃ 添加後の放置時間 (min)	N/30(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ 使用量 (ml)	クロム (mg)
—	0.5	—	0.00	0.00
	—	1	0.00	0.00
	—	1	1.05	0.61
	—	1	1.08	0.63
0.8	—	3	0.68	0.39
	—	3	0.65	0.38
	—	5	0.68	0.39
	—	5	0.60	0.35
	0.5	—	0.00	0.00

前記のごとく予め塩化ナトリウムによってクロムを完全に除去することとした。

JIS 法でクロムの影響が余り問題とならないのは、過マンガン酸によってクロムが殆んど酸化されないためと考えられる。ただし JIS 法でもクロムを多量に含有する試料では塩化ナトリウムによってクロムを揮散することを規定している。

4. タングステンについて

タングステンを含む試料では、タングステン酸の沈澱が生成するので、常識的にはこれを別すべきである。また特に多量にタングステンを含有する場合は、沈澱中に包含されるバナジウムを回収する必要がある。しかし本法では試料の採取量が 1g (JIS 法では 2g) のせいか、20% 程度タングステンを含有している場合でも、沈澱中に包含されるバナジウムは無視できる程度の微量であった。また沈澱を別せず、沈澱を共存したまま滴定することも可能であった。

これは、タングステンが完全に沈澱しているので滴定

第5表 実際試料の分析例

試料 No.		定 量 結 果			備 考
		JIS 法		本 法	
		V %	N/34(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ 使用量 (ml)	V %	
含バナジウム鉄鉄	1	0.45	2.61 2.65	0.44 0.45	
同 上	2	0.35	2.06 2.05	0.35 0.35	
同 上	3	0.40	2.34 2.37	0.40 0.40	
同 上	4	0.63	3.69 3.72	0.63 0.63	
高速度鋼	1	0.90	5.25 5.25	0.89 0.89	W 除去せず "
同 上	2	1.15	6.90 6.85	1.18 1.17	W 除去せず "
同 上	3	1.30	7.58 7.60	1.29 1.29	W 除 去 す "
日本標準試料 V=0.63% (高速度鋼)	9a	0.64	3.75 3.70 3.73 3.77	0.64 0.63 0.64 0.64	W 除去せず " W 除 去 す "

$N/30(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \times 1.003$

に影響しないものと思われる。ただし、幾分終点の判別が困難になるので、操作には迅速を要する場合に口過を省略し得るように規定した。

5. 滴定時の酸の濃度

ジフェニールアミンを指示薬として硫酸第一鉄アンモニウムでバナジン酸を滴定するさいの酸の濃度は 0.4~0.5 *N* が適当であると云われているが、過塩素酸 30~50 ml の間では酸の濃度を調節しなくとも、滴定に支障をおよぼさないことが判った。

IV 実際試料による分析例

この方法によって数種の実験試料についてバナジウムを定量したところ、第5表に示すような良好な結果が得られた。

V 結 論

鉄鋼中のバナジウムを定量する新しい方法として、バナジウムを過塩素酸で酸化し、硫酸第一鉄アンモニウムで滴定する方法を試みて良好な結果を得ることができた。この方法はクロムさえ完全に除去すれば、他に妨害する成分がなく、分析操作は非常に簡単容易である。

また、他の方法のように過剰の酸化剤を処理する操作が不要であるから誤差の入る機会が少なく、他の方法よりもすぐれた精度によって定量が可能である。

(昭和29年10月30日、分析化学会第3年会で一部講演)

文 献

- 1) JIS, G 1221 (1954).
- 2) 鉄鋼化学分析全書(下) 245 (1952).
- 3) 若松：学振報告 19委 3820 (昭和30年).

(東京大学工学部*不動産化学工業株式会社**) (昭和30年8月23日受理)

尿素樹脂に関する分析化学的研究(第1報)

赤外線吸収スペクトルによる初期反応物中の ヘキサメチレンテトラミンの定量について

田 中 誠 之*・宮 本 保 夫**・吉 見 直 喜**

Studies on Analytical Chemistry Related to Urea Resins. I. Quantitative Analysis of Hexamethylenetetramine in an Initial Reaction Product by Use of Infrared Absorption Spectra

SHIGEYUKI TANAKA, YASUO MIYAMOTO and NAOKI YOSHIMI

(Institute of Techno-Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Univ. of
Tokyo and Fudo Chemical Industries Co., Ltd.)

Since the determination of mono- and bis-(hydroxymethyl)-urea in an initial reaction product by use of infrared absorption spectra was difficult when hexamethylenetetramine is used as a catalyst, hexamethylenetetramine was removed by extraction with chloroform and used for quantitative determination by use of infrared absorption spectra with the standard deviation of 2%. Quantitative determination of hexamethylenetetramine in various kinds of initial reaction products is made by this method and clarified that nearly all hexamethylenetetramine remain unchanged during the initial reaction period.

(Received August 23, 1955)

I 緒 言

尿素樹脂初期反応において、ヘキサメチレンテトラミン(以下 HMTA と略記する)を使用した場合の研究として、高橋¹⁾の pH に関する研究があるが、著者等は初期反応に HMTA を触媒として用いた場合に生成するモノおよびジメチロール尿素(以下 MMU および DMU と略記する)を定量する際 HMTA が存在していると赤外線吸収スペクトル(以下 IR と略記する)による分析が困難となるので、まず HMTA を抽出分離し定量する事を試みた。以下抽出物についての IR による定量に関して報告する。

II HMTA の抽出溶液の選定

HMTA (メタノールで二回精製)、尿素(メタノールで二回精製)、MMU および DMU (製法は次報に記す)の標準純物質の IR は第1図に示す如くである。

初期反応物の分析を IR で行おうとした処、図からわかる通り HMTA の 8.12 μ 、9.93 μ の強い吸収は MMU および DMU の吸収と重複し、しかも適当な溶媒が見出せないことが判明した。そこで固体のまま四成分系として定量するのでは精度よく分析する事が出来ないと考えられるのでまず HMTA のみを抽出分離することにし、始めに抽出溶媒の選択を行った。

初期反応物中より HMTA を抽出するには、存在する他の成分すなわち尿素、MMU および DMU を溶解せ

* 東京都文京区本富士町

** 東京都大田区西六郷3の35