バナジウム鋼中のリンの定量法

相 場 克 己*

試料を過塩素酸酸性でクロム、タングステン酸などを分離、亜硫酸ナトリウムを使用してバナジウムを還元し、モリブデン酸アンモニウムを添加、リンをリンモリブデン酸アンモニウムとし、酢酸エチル、酢酸ブチルの混合抽出液でバナジウムより分離する。抽出液を揮散させ以下 JIS 法により容量法でリンを定量することによりバナジウムの妨害を完全に取除き、またしばしば鋼中に存在すると素の影響を受けない満足すべき結果を得た。

1 緒 言

バナジウム鋼中のリンの定量は、バナジウムを 4 価に還元して冷溶液中よりリンモリブデン酸アンモニウムとして分離する方法^{1)~3)}が広く用いられているが、この方法はさき⁴⁾に指摘したごとくバナジウムの妨害を受けて真のリンの値よりも低値を示す。またバナジウムの妨害を取り除く多くの研究があるがいずれも分離条件がむづかしく再現性も悪い。

著者はリンの吸光光度定量法⁵⁾においてリンをリンモリブデン酸アンモニウムとして酢酸エチル、酢酸ブチルの混合抽出液により簡単にバナジウムより分離できることに着意し容量法に応用するための二、三の事項について検討を加えバナジウムの妨害を受けない容量法を確立した。

2 試 薬

塩酸、硝酸、アンモニア水は一級品を使用、過塩素酸、亜硫酸ナトリウム、モリブデン酸アンモニウム、酢酸エチル、酢酸ブチル、硝酸アンモニウムは特級品を使用した。

ヒ素の添加剤としては大阪工業試験所製亜ヒ酸を、バナジウムの添加剤としては特級バナジウム酸アンモニウムを、クロムの添加剤としては特級重クロム酸カリウムを再結晶して使用した。

いずれもリン含有量は痕跡である。

3 操 作

試料 1 g を 300 cc ビーカーにはかりとり、混酸（硝酸 1 + 塩酸 1）約 30 cc で分解後過塩素酸 15 cc を加え、はげしく白煙を発生させ、熱板上で振りまぜながら

シロップ状となるまで濃縮する。冷却後過塩素酸 10 cc、水約 20 cc、亜硫酸ナトリウム（5%）10 cc を添加し、約 2 分間煮沸してバナジウムなどを還元し、過剰の亜硫酸を駆除して室温まで冷却する。残渣のある場合はろ過し水で数回洗浄し、モリブデン酸アンモニウム（10%）20 cc を加え、200 cc 分液ロトに移し液量を 100 cc に調節する。つぎに抽出液（酢酸エチル 7 + 酢酸ブチル 3）20 cc を加え、約 1 分間振りまぜロトの栓および内壁を過塩素酸（1+9）で洗い、二層に分離後下層の液を正しく取り除き、上層液を 200 cc ビーカーに取り、少量の水で 5 回分液ロトの栓および内壁を振りまぜながら洗浄し、残留している上層液を抽出液に合わせる。上層液を水浴上で加熱し、抽出液を完全に揮散させた後液量を約 5 cc に濃縮し、過塩素酸約 2 cc を加えはげしく白煙を発生させ、わずかに生成した酢酸を追いつく。

冷却後水約 30 cc を加え、アンモニア水を滴下しわずかに過剰に加え、約 1 分間煮沸してリンモリブデン酸アンモニウムを溶解する。硝酸 5 cc を一度に加えて振りまぜ、澄明な溶液とし 500 cc ビーカーに移し、液量を約 100 cc に調節し、硝酸アンモニウム 3 g を加え 60°C に加温し、以下 JIS 法により定量する。

備考 i) クロムを含有する場合は過塩素酸を増量し、塩酸を使用してクロム約 1% 以下に取除く。

ii) タングステンを含有する場合は混酸（硝酸 1 + 塩酸 1）約 60 cc を使用して分解後過塩素酸 30 cc を加え備考 i) に準じてクロムを取除き、液量約 10 cc に濃縮後わずかに冷却し塩酸 20 cc、水約 40 cc を加え、約 10 分間煮沸後冷却しろ過、希塩酸で数回洗浄後濃縮し熱板上で振りながらシロップ状とし以下本文による。

iii) リン含有量の高い場合は抽出液揮散後澄明な溶液となりにくいので、リン含有量 1 mg 以下となるよう試料を秤量する。

iv) 抽出液揮散の場合危険があるため注意を要する。

* 新報国製鉄株式会社：川越市新宿

Table I モリブデン酸アンモニウム添加量の影響

実 験 条 件					リン標準値 (%)	リン定量値 (%)
純鉄† (g)	リン標準液† (cc)	過塩素酸 (cc)	液 量 (cc)	10% モリブデン酸アンモニウム (cc)		
1	10	10	100	10	0.056	0.034
"	"	"	"	15	"	0.055
"	"	"	"	20	"	0.056
"	"	"	"	25	"	0.055
"	"	"	"	30	"	0.056

† リン含有量 0.004% †† 1 cc=54γP

Table II 過塩素酸添加量の影響

実 験 条 件						リン標準値 (%)	リン定量値 (%)
純鉄 (g)	リン標準液 (cc)	10% モリブデン酸アンモニウム (cc)	5% 亜硫酸ナトリウム (cc)	液量 (cc)	過塩素酸 (cc)		
1	10	20	10	100	8	0.056	0.052
"	"	"	"	"	9	"	0.055
"	"	"	"	"	10	"	0.056
"	"	"	"	"	11	"	0.055
"	"	"	"	"	12	"	0.054

Table III 抽出液使用量の影響

実 験 条 件							リン標準値 (%)	リン定量値 (%)
純鉄 (g)	リン標準液 (cc)	10% モリブデン酸アンモニウム (cc)	過塩素酸 (cc)	5% 亜硫酸ナトリウム (cc)	液 量 (cc)	抽出液 (cc)		
1	10	20	10	10	100	5	0.056	0.048
"	"	"	"	"	"	10	"	0.056
"	"	"	"	"	"	20	"	0.056
"	"	"	"	"	"	30	"	0.055
"	"	"	"	"	"	40	"	0.056

4 検討実験

4.1 モリブデン酸アンモニウム添加量の影響

純鉄 1g にリン標準液および過塩素酸の一定量を加え、抽出時の液量を 100 cc とし、これに添加すべきモリブデン酸アンモニウムの量をかえた。実験結果は Table I に示すごとく、モリブデン酸アンモニウム (10%) 溶液添加量 15~30 cc の間では、ほぼ一定したリンの定量値を得た。

4.2 過塩素酸添加量の影響

抽出時の過塩素酸濃度は抽出能力に影響するため過塩素酸の添加量をかえた。実験結果は Table II に示すごとく、過塩素酸の添加量 9~11 cc の間ではほぼ一定したリンの定量値が得られた。

4.3 亜硫酸ナトリウム添加の影響

亜硫酸ナトリウムの添加量は 5% 溶液 20 cc までは変らない。

4.4 抽出液の量の影響

抽出液の使用量を変えた実験の結果は Table III に示すごとくで、使用量 10~40 cc の間ではリンの定量値に影響がない。

4.5 バナジウムの影響

3 の操作条件でバナジウムを 250 mg まで添加しておこなった。実験結果は Table IV に示すごとくで、いずれも抽出液中のバナジウムは痕跡で少なくともバナジウム 250 mg までは完全に影響を取り除くことができる。

Table IV バナジウムの影響

V (mg)	リン標準値 (%)	リン定量値 (%)	抽出された V (mg)
5	0.056	0.057	tr.
10	"	0.056	"
15	"	0.056	"
100	"	0.056	"
250	"	0.057	"

4-6 ヒ素の影響

3の操作条件でヒ素を20mgまで添加しておこなった。実験結果はTable Vに示すごとくでヒ素4mgまでの共存は無視できる。

Table V ヒ素の影響

As (mg)	リン標準値(%)	リン定量値(%)	抽出された As (mg)
1	0.056	0.056	0.03
2	"	0.056	0.04
3	"	0.056	0.09
4	"	0.057	0.14
10	"	0.058	0.50
20	"	0.060	1.20

4-7 抽出のくりかえし

抽出時の液量100cc, 過塩素酸添加量10ccの条件で抽出を2回くりかえして見たが定量値は変らないことを確かめた。

5 諸分析法によるリン分析値の比較

Table VIはJIS法, 本法, モリブデン青法⁵⁾, モリブデン青抽出法⁵⁾, アルミニウム法²⁾による諸鋼種のリン分析値を示したものである。

以下本法および他法による結果について比較検討をおこなうことにする。

5-1 JIS法との比較

バナジウムを含有しない鋼種については本法はJIS法とよく一致するが, バナジウムを含有する場合は本法は高値を示す。

5-2 モリブデン青法の比較

本法とモリブデン青法とはよく一致する。ただしモリブデン青法は, コタキAKA5号型光電比色計を使用しつぎの点を改良しておこなった。分解酸はタンゲステン

を含有する場合, タングステン酸によるリンの吸着を防止するため混酸(硝酸1+塩酸1)で分解した。

発色時の液温および放置時間についてはFig. 1のごとく低温度, 短時間になるほど吸光度が低下するからこの影響をさけるため発色時の液温は30~40°C, 放置時間は1~2分とした。

Fig. 1 発色時の液温と放置時間の影響
a: 40°C b: 30°C c: 20°C d: 15°C

またフッ化ナトリウムは3%溶液15ccとし, また吸光度はモリブデン酸アンモニウム溶液添加までの時間の経過にともない, Fig. 2のごとく低下し大きな影響をあたえるから4分以内に操作をした。

Fig. 2 モリブデン酸アンモニウム添加までの時間の影響

Table VI 分析値比較例

試料	標準値 (%)	平均 P (%)				アルミニウム法 (%)
		JIS法	本法	モリブデン青法	モリブデン青抽出法	
日本標準試料	1号(c)炭素鋼	0.016	0.016	0.016 ₇	0.016 ₃	
	10号(a)Ni-Cr鋼	0.012	0.011	0.012 ₂	0.011	
	8号Cr鋼	0.023	0.023	0.022 ₇	0.023 ₇	
	12号低リン鉄	0.024	0.024	0.023 ₇	0.024 ₃	
	6号鼠鉄	0.323	0.319			
高速度鋼原鋼	9号(b)高速度鋼V 0.77%, Cr 3.85%	0.034	0.034	0.040 ₇	0.043 ₇	0.041
	57 V 0.014%, Cr 2.77%		0.033 ₇	0.035	0.034 ₅	0.034 ₃
	729 V 0.90%, Cr 3.20%		0.030 ₃	0.036 ₇	0.037	0.037 ₅
	739 V 0.98%, Cr 3.28%		0.065 ₃		0.074	0.074 ₃
	720 V 0.042%, Cr 3.08%		0.036	0.037	0.037	0.037
	965 V 1.04%, Cr 3.32%		0.026	0.034	0.034	0.034

またモリブデン青法による共存元素の影響は Fig. 3 のごとくであるから、高速度鋼の場合モリブデン青法には JIS 法とモリブデン青法との分析値の差程に高値をあたえる原因は見出されない。

Fig. 3 共有元素の影響

5.3 モリブデン青抽出法との比較

本法とモリブデン青法とはよく一致する。ただしモリブデン青抽出法はつぎの点を改良しておこなった。

抽出は過塩素酸酸性でおこない、タングステンを含む場合の分解酸は混酸(硝酸 1 + 塩酸 1) 20 cc を使用し、抽出時の液量 45 cc につき過塩素酸 5 cc を使用した。

クロムは 3 価および 6 価の場合ともに、Fig. 4 のごとく負の妨害をなすため塩酸を使用してクロム約 1% 以下まで取り除いた。

Fig. 4 クロムの影響

バナジウムは微量の存在でも負の妨害をするため亜硫酸ナトリウムですべて還元した。4 価に還元すれば少なくとも 4 mg までの添加では影響がなかった。

ヒ素は 0.2 mg までの共存は無視できる。また抽出時のロトの栓および内壁の洗浄は、過塩素酸の濃度が抽出能力に影響するため、過塩素酸 (1+8) を使用し、メチルアルコールおよび塩化第一スズは別々に加えた。

その他の共存元素の影響は原案と同じであるため省略

する。以上のごとくモリブデン青抽出法においても、JIS 法との差程に高値をあたえる原因は見出されない。

またバナジウムを含有しない高速度鋼原鋼にバナジウムを添加した場合の結果は、Table VII のごとくなら影響が見られない。

Table VII V⁴⁺ の影響

試料	V ⁴⁺ (mg)	-log T
高速度原鋼 57†	0	0.510
"	0.5	0.508
"	1.0	0.510
"	1.5	0.510

† C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	V
0.119	0.01	0.36	0.035	0.019	2.77	0.18	0.24	14.79	0.014

5.4 アルミニウム法との比較

本法はアルミニウム法に比較しわずかに低値を示す。低値の原因はロ別したタングステン酸中に吸着されたリンによるものと思われる。

アルミニウム法はつぎの点を改良しておこなった。分解はニッケルルツボを使用熔融合剤(炭酸ナトリウム 1 + 過酸化ナトリウム 1) を試料の 10 倍容用いて熔融した。

アルミン酸ナトリウムによる分離は完全におこなわれない場合があるため 2 回くりかえしおこなった。ヒ素は念のため分離をした。アルミニウム法による試薬の空実験値は、+0.001 で JIS 法との差程に高値をあたえる原因は見出されない。

終りに臨み、本研究にあたり御指導を賜った東京大学教授平野四蔵博士、御閲読を賜った東北大学教授後藤秀弘博士ならびに御助言を頂いた当社永沢清博士に対し深く感謝致します。

文 献

- 1) JIS G 1214 (1958).
- 2) 鉄鋼分析書、下巻.
- 3) ASTM "Methods for Chemical Analysis of Metals", 86 (1956).
- 4) 本誌投稿中.
- 5) 吉野, 小野寺: 学振 19 委, 4608(31-12).
- 6) 若松茂雄: 鉄と鋼, 43, 12 (1957).
- 7) 後藤秀弘, 渡辺四郎: 金属誌, 18, 470 (1954).

☆

Determination of phosphorus in vanadium steels. Katsumi AIBA (Shinhōkoku Iron and Steel Co., Ltd.)

Chromium and tungsten in the sample are separated in perchloric acid acidity; vanadium, etc., are separated by reduction with sodium acid sulfite; and the phosphorus is converted into phosphomolybdic acid using ammonium molybdate and then extracted with a mixed

solvent (ethyl acetate-butyl acetate, 7:3). The solvent is evaporated off and the clear residual solution is used for volumetric determination by the JIS method. Thus a method of volumetric determination is established which is not affected by the presence of vanadium at least up to 250 mg, and in which occasional occlusion of arsenic up

to 4 mg in steel gives no effect.

The method of separation of phosphorus as ammonium phosphomolybdate from cold solution after reduction of vanadium gives a value lower than the true phosphorus content and also lower than that obtained by this method.

(Received Jan. 12, 1959)

ジチゾンによる有機水銀剤中の水銀の定量法

金 沢 純, 佐藤 六郎*

ジチゾンによる農業用有機水銀剤の分析法を確立するため、試料として酢酸フェニル水銀、リン酸エチル水銀、塩化メトキシエチル水銀をえらび、滴定法、比色法を検討した。有機水銀の分解は硝酸と過酸化水素で行った。さらに有機、無機水銀混合液中の有機水銀の定量および銅水銀混合液中の水銀の定量を試みた。これよりジチゾンによる有機水銀剤中の全水銀の定量法、有機水銀の定量法（フェニル水銀製剤のみに適用）、銅水銀剤中の全水銀の定量法を設定した。

1 緒 言

農業用有機水銀剤の公定分析法として硫化水銀法を実施している。しかし水銀含量 0.15~0.25% の製剤の普及している現在、多量の試料を要し、増量剤の種類により分解に用いる酸を使い分けする必要があり、また銅水銀剤の分析には適用できないなどの欠点がある。従来、現場の品質管理においてハロゲンを含まない原体、製剤にはボルハード法が採用され、最近ではジチゾン法¹⁾、ポーログラフ法²⁾、ジエチルジチオカルバミン酸銅による置換滴定法³⁾、EDTA によるキレート滴定法なども検討が進められている。これらのうち、ジチゾン法は適用範囲が広く操作が簡易で迅速な方法として期待される。

殺菌剤に使用されている有機水銀化合物をジチゾン法で定量を試みたものには Miller, Polley などによるフェニル、エチル水銀化合物の定量⁴⁾、これらの妨害金属との分離定量⁵⁾、ジフェニル水銀化合物の定量⁶⁾、残留微量水銀の定量⁷⁾などがあり、また Friedeberg⁸⁾ は本法により EDTA を隠蔽剤に用いて銀、水銀、銅の相互分離定量を行っている。しかしながら製剤の分析法について詳しく検討したものは少ない。

そこで化学的純物について定量条件を定め、この結果にもとづき製剤の分析法を設定した。そして工場分析にはもちろん、製剤検査法としても充分採用できることを

認めたので報告する。

2 試薬および装置

20% 塩酸ヒドロキシルアミン水溶液。

ヒドロキシルアミン含有 3.5*N* 塩酸⁹⁾。

pH 4.5 酢酸塩緩衝液、10% 過マンガン酸カリウム水溶液。

10% チオシアン酸アンモニウム水溶液。

0.5% EDTA ニナトリウム塩水溶液。

四塩化炭素、クロロホルム：常法¹⁰⁾により精製し、クロロホルムには1%容量のエタノールを加えた。

ジチゾン：メルク製品を常法¹⁰⁾により精製し、クロロホルムから再結晶したものを用いた。

ジチゾン-四塩化炭素液：貯蔵液として 0.5 mg/ml 液を調製し、滴定に当り、10 倍に希釈して用いた。

ジチゾン-クロロホルム液：1 mg/ml 液を調製し、使用に当り 100 倍に希釈し比色液とした。

水銀標準溶液：蒸留精製した金属水銀を硝酸に溶解して Hg^{2+} 10 γ /ml 水溶液を調製し、すべての水銀化合物定量の標準液とした。

試料液として昇汞（市販特級品）、酢酸フェニル水銀（三共製）、磷酸エチル水銀（北興化学製）、塩化メトキシエチル水銀（同）の 10 γ /ml 水溶液を用いた。

吸光度の測定にはベックマン DU 型分光光度計に 10 mm の石英製セルを用い、クロロホルムを対照とした。

* 農林省農業検査所：東京都北多摩郡小平町鈴木新田