モリブデン青吸光光度法によるフェロマンガ、フェロ モリブデンおよびフェロバナジウム中のリンの迅速定量*

前川 静弥，海老原 三代重**

フェロマンガは硝酸と過塩素酸で、またフェロモリブデン、フェロバナジウムは硝酸と硫酸を加えてそれぞれ白煙処理したのち、一定量に希釈する。その一部を分取して、モリブデンはアンモニア水で、またバナジウムは過酸化水素水とアンモニア水でその大部分を分離し、以下亜硫酸水素ナトリウムで鉄などを還元したのち、硫酸ヒドラジン還元モリブデン青法を応用した。とくに発色時の酸濃度と妨害元素の影響を除くことに検討を加えて、再現性のよい迅速定量法を確立することができた。

1 緒 言

フェロアロイ中のリン定量についてはアルカリ容量法¹⁾²⁾とリンバナドモリブデン酸吸光光度法³⁾が代表的なものとしてされているが、前者はリンの沈殿を完成させるための時間を要し、かつバナジウム、ヒ素などを含む場合はさらに長引き、再現性もあまりよくない。また後者は操作が簡単であるが精度に難点がある。この点種々のモリブデン青法⁴⁾は鋭敏であるがいずれも発色条件がきびしく、共存元素の影響が大きいので数多くの試料を取扱う日常作業分析法としてはなお検討の余地が認められる。

よって著者らはフェロアロイ中のリン定量について、より簡単に再現性あるモリブデン青法を確立したいと考え、さきに後藤⁵⁾らによって報告された鉄鋼に関する硫酸ヒドラジン還元モリブデン青法をもととして発色条件に再検討を加え、妨害成分（バナジウム、モリブデン、ヒ素など）の共存許容量を追求して簡単な分離を適用し、主題のフェロアロイに関する迅速法を案出した。

2 主な試薬および装置

2.1 試 薬

亜硫酸水素ナトリウム（10%）溶液：特級亜硫酸水素ナトリウム 100g を水に溶解し、1 l に希釈する。

混合発色液の調製

〔A液〕 2% モリブデン酸アンモニウム硫酸溶液（30%）：特級モリブデン酸アンモニウム 20g を温水約 100

ml に溶解し、これに硫酸溶液（水約 500 ml に特級硫酸 300 ml を加えて冷却する）を加え冷却したのち、水で全量を 1 l とする。ただし対照液に用いる場合は、モリブデン酸アンモニウムを加えない硫酸溶液のみを調製する。

〔B液〕 硫酸ヒドラジン（0.15%）溶液：特級硫酸ヒドラジン 1.5g を水に溶解し、1 l とする。

A液 25 ml，B液 10 ml および水 65 ml の割合にメスシリンダーで調合して発色混合試薬とする。ただしこの混合調製は使用のつどおこなうものとする。

2.2 装 置

中間式光電比色計 II B 型を使用した。

3 実験結果

3.1 試料の分解

3.1.1 マンガン系鉄合金およびマンガン鉱石 硝酸で分解困難な場合は塩酸あるいはフッ化水素酸を用いたが、そのあとに過塩素酸白煙処理をおこなうので影響がなかった。ただしフッ化水素酸には微量の H_2SiF_6 を含むので、これの影響と思われる吸光度がわずかに生ずるため、なるべく良質のものをいあらかじめ空実験をおこなって、その吸光値を差引くことが必要であった。

3.1.2 フェロモリブデンおよびフェロバナジウム

硝酸および塩酸で分解後過塩素酸を用いてみたが、Mo，V の黄色沈殿が析出し突沸するので結果は悪く、硫酸を用いればよいことがわかった。

3.2 鉄の還元

発色前に鉄を還元するため、10%亜硫酸水素ナトリウム溶液を用いることとし、その添加量を実験した結果、

* フェロアロイ中のリン迅速定量法の研究（第1報）

** 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所：北海道室蘭市茶津町

10 ml が適量であった。また鉄の還元を促進するための加熱は、熱板上で溶液が橙赤色から無色(または薄青色)となればよく、これ以上加熱して長く煮沸することはむしろさけた方がよかった。

3.3 発色条件

3.3.1 発色時の硫酸濃度 リンとヒ素はともにモリブデン青として発色するが、発色時の酸濃度によりかなり影響を受ける。すなわちヒ素モリブデン青は硫酸濃度 0.3~0.4N で最大の吸収を示すので、この吸収を制御し、かつリンモリブデン青の安定した吸光度がえられるような硫酸濃度の選定について実験した。実験要領としては炭素鋼を用い、後述の 4.1 フェロマンガンのリン定量方法に準じて試料を分解し、希積分取し、 NaHSO_3 で還元したのちそれぞれの硫酸濃度とし、発色液(ただし硫酸を含まない)を加え、加熱発色させた。その結果は Fig. 1 に示すように、0.9~1.15N 程度の範囲がヒ素の影響を可及的に阻止できるとともにリン定量に最適であることがわかった。よって発色時の酸濃度がこの範囲に入るよう、あらかじめ 2% モリブデン酸アンモニウム溶液 1 l 中に硫酸 300 ml 含むように調製した。

Fig. 1 発色時における硫酸濃度の影響

3.3.2 発色試薬の添加量 モリブデン酸アンモニウムおよび硫酸ヒドラジンの添加量について実験した結果、モリブデン酸アンモニウム 100~130 mg, 硫酸ヒドラジン 2.5 mg 以上で安定した結果がえられた。よって前記 2.1 試薬の項のとおり調製し、その 25 ml を使用することにした。

3.3.3 加熱時間の影響および呈色体の安定度 発色液を添加したのち、沸騰湯浴中で加熱時間を 5 分より 30 分まで変えて実験をおこなった結果、10 分間以上で安定した値がえられた。つぎに呈色体は 18 時間放置しても安定で、同時に多数の試料を処理するのに適することを認めた。

3.4 妨害元素の影響

3.4.1 ヒ素の影響 ヒ素の発色は硫酸濃度により抑制されるが、どの程度までの量がゆるされるかを実験した。結果は Fig. 2 に示すようにヒ素量が分液中に 0.075 mg(約 0.15%) までは影響なく、一方、主題のフェロアロイ中のヒ素量は大体 0.1% 以下であるので、分離操作をほとんど必要としないことを認めた。

Fig. 2 ヒ素の影響

Filter 750 mμ, cell 20 mm, Fe 50 mg

3.4.2 モリブデンの影響 モリブデンは亜硫酸水素ナトリウム溶液で鉄などを還元したのちに青色イオンとして残るが、そのあとに加えるリンの発色液とは作用しないので、発色液を加えないものを対照液とすればリンの結果に正誤差をあたえない。しかしその共存量には限度があるので、この点についてまず基礎実験をおこなった。結果は Table I に示すように 5 mg まではほとんど無色で影響ないが、これ以上約 10 mg までは薄い青色を呈し、これ以上は青色も次第に濃くなりモリブデンの分離が必要と考える。

つぎにフェロモリブデンの標準試料によって Table II に示すような実験を試みた結果、やはりモリブデン多量の場合は分離の必要性を認めるとともに、アンモニア水で簡単に分離して良結果をえた。なお従来の容量法でも試料 1 g に対してアンモニア水でそのまま分離をおこなっているが、鉄の沈殿量が多く、この点本法では分取

Table I モリブデン量による有色イオンの影響

合成試料	Mo 量 (mg)	NaHSO_3 還元後の呈色状態	吸光度†
FeCl_3 (Feとして 25mg) + Mo 標準溶液	0	無色	0.010
	0.5	"	"
	2.0	"	"
	5.0	"	"
	7.5	かすかに青色	0.025
	10.0	"	0.030
	12.5	"	0.045
	15.0	青色	0.045
	17.5	"	0.080

† フィルター 655 mμ を用いた。

Table II モリブデン分離の有無によるリン定量結果

試 料	標準値	実験要領	実験結果††		
	P (%)		吸光度	対照液差引 吸 光 度	定量値 P (%)
日本鉄鋼標試 第 18 号 (a)	0.053	Mo 分離せず 対 照 液 †	0.375		
フェロモリブデン		イ)	0.088	0.287	0.093
		ロ)	0.264	0.111	0.033
		Mo 分離した††	0.170	0.170	0.053
			0.165	0.165	0.052

† リンの発色液を加えないで操作した場合の試料溶液を示す。イ) は NaHSO_3 還元後 $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 3ml を加え、発色液を加えず、また加熱も省略した。ロ) は 10 分間加熱をおこなった。

†† アンモニア水により Mo を分離したのち、なお鉄とリンの沈殿中に残留した Mo 量は 0.05 mg であった。

††† フィルター 655 mμ, セル 20 mm を用いた。

後におこなうので、鉄量も少なく操作が簡単迅速におこなえる利点が認められた。

3.4.3 バナジウムの影響 フェロバナジウム中のリンの定量をアルカリ容量法でおこなう場合、バナジウムがリンの沈殿生成に影響し長時間放置しなければ満足な結果がえられず、また再現性もあまり良好でない。本法においてもバナジウムの影響について実験をおこなった。結果は Table III に示すように、バナジウム約 0.5 mg までは影響ないが、1 mg 以上になると次第にバナジウム自体の青色イオンを呈する。しかしこの場合リンの発色液を加えない溶液を対照液として用い、この吸

Table III バナジウム量による影響

実験試料	V 添加量 試料 0.5g × 10/100 ml 中の V (mg)	10% NaHSO_3 還元後の 呈色状況	対照 液吸 光度	差引 液吸 光度	定量値 P(%)
炭素鋼 P 標準値 0.037%	0	無 色	0.215	0.005	0.210
	0.2	" "	0.215	" "	" "
	0.4	" "	0.215	" "	" "
	1.0	かすかに青色	0.225	0.015	0.210
	2.0	やや 青 色	0.230	0.020	" "
	4.0	" "	0.250	0.035	0.215

† フィルター 750 mμ, セル 20 mm を用いた。

光度 (バナジウムの青色) を差引くと約 4 mg 程度のバナジウムが含まれていてもリンの結果には影響のないことがわかった。

しかしフェロバナジウムの場合はバナジウム量がいちじるしく多いためフェロモリブデンの場合と同様に簡単な分離をおこなう必要がある。よって Table IV に示すような実験をおこなった。その結果 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4\text{OH}$ 1 回分離 (煮沸はしない方がよい) をおこない、対照液の吸光度 0.015~0.020 を差引く方法が簡単で適切であることがわかった。

3.5 検量線

塩化第二鉄溶液 (Fe として 25 mg) にリン標準溶液を加えて本法により作成した検量線は Fig. 3 に示すように、よくベールの法則にしたがった。なおリンによるモリブデン青の最大吸収は 820~830 mμ 付近にあるので、分光光度計を使用する場合は 825 mμ を用いればよい。

Fig. 3 検量線

試料 0.5g × 10/100ml → 100ml dil. 分取

3.6 本法の分析所要時間

Table V に示すように、従来のアルカリ容量法に比べるとかなり短時間で定量できた。

Table IV バナジウムの分離による定量結果

実験試料	バナジウム分離操作要領	沈殿に付随の V				
		(mg)	(%)	P 定量値 (フィルター 750mμ, セル 20mm)	対照液吸光度	P(%)
日本鉄鋼標試 第 19 号 P 0.046% V 39.61% Fe 55.44%	0.5g × 10/100ml を 100ml ビーカーに分取 (1) 30% H_2O_2 2ml + NH_4OH 中和 だだちに口過した 過剰 5ml を加え	1.29	2.58	0.270	0.015	0.047 _s
	(2) 同 上 + 同 上 + 30% H_2O_2 2ml だだちに口過した	1.10	2.20	0.270	0.015	0.047 _s
	(3) 同 上 + 同 上 1 min 煮沸 H_2O_2 2ml 口過した	2.40	4.80	0.275	0.020	0.047 _s
	(3) の分離操作を 2 回おこなった {沈殿は温 $\text{HNO}_3(1+2)$ を吹きつけて溶解した}	0.425	0.85	0.255	0.005	0.046
		0.425	0.85	0.255	0.005	0.046

結果の要約: NH_4OH 添加後煮沸する必要はない。したがって (1) の操作がもっとも簡単適切である。また迅速を要しない場合は 2 回分離操作をおこなうことにより、さらにバナジウムを除去できた。

Table V 本法の分析所要時間

フェロマンガング類			フェロモリブデン			フェロバナジウム		
操 作	時間(分)		操 作	時間(分)		操 作	時間(分)	
試料分解, 白煙処理	16~19		同 左	16~21		同 左	16~21	
希釈, 口過, 分液	6		同 左	6		同 左	6	
—	—	{ Mo 分離,	同 左	5	{ V 分離 (2回)	同 左	5~14	
—	—	硫酸白煙 100ml	メスフラスコに移す	7	—	同 左	7	
加熱還元, 発色, 加熱	13		同 左	13		同 左	13	
冷 却, 測 定	4		同 左	4		同 左	4	
計	39~42		計	51~56		計	51~65	
アルカリ容量法の約 1/2~1/3 時間			同 左			約 1/16 時間		

Table VI Fe-Mo および Fe-V 中のリン分析操作

[試料分解] → 試料 0.5g を 100ml ビーカーにとり, $\text{HNO}_3(1+1)$ 10ml, $\text{HCl}(1.18)$ 5ml, $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 5ml を加え, 分解し硫酸白煙を発生させたのち空冷する。	
[希 釈] → 温水を加え, 100ml メスフラスコに口過し, 水で標線までうすめる。	
[分 取] → 正確に 10ml を 100ml ビーカーに分取する。	
[Mo, V の分離]	Fe-Mo の場合 ↓ NH_4OH (0.9) で中和後, さらに 5ml を加え, 約 1 分間煮沸し, 口過する。
	Fe-V の場合† ↓ 30% H_2O_2 2ml を加え NH_4OH で中和後, さらに 5ml を加え, 煮沸せずにただちに口過する。
沈殿は元のビーカーに温 HNO_3 (1+2) で溶解し, H_2SO_4 (1+1) 2ml を加え, ほとんど乾固する。つぎに温水約 10ml を加え, 100ml メスフラスコに洗い移し, 全液量を約 15ml とする。	
[還 元 測 定]	元色定 → 以下 NaHSO_3 溶液を加え, 4・1 フェロマンガング類のリン定量方法に準じてリン量を決定する。

† 対照液操作をおこなう場合は, 別に 10ml を 100ml ビーカーに分取し, 以下本文同様に操作し [モリブデン酸アンモニウムを加えない混合試薬 (2・1 試薬の項参照) を用いる] その吸光度を求め, 差引いてリン量を決定する。なお, この操作はそのつどおこなう必要はなく, あらかじめ認定しておけばよい。また, 分離操作を 2 回くりかえせば, 対照液操作は全く必要ない。

†† 焼きつかぬよう注意する。

4 定量方法

以上の実験結果からマンガング系鉄合金ならびにマンガング鉱石, フェロモリブデンおよびフェロバナジウム中のリン定量方法をつぎのように定めた。

4・1 フェロマンガング, シリコングマンガング, スピーゲル, マンガング鉱石中のリン定量方法

試料* を 200ml ビーカーに秤りとり, 硝酸 (1+1) 20ml を加えて加熱分解し**, 60%以上の過塩素酸 10ml

* 試料はリン含有量に応じて, つぎの表にしたがって秤りとする。

リン含有量(%)	0.15未満	0.15~0.3	0.3以上
秤りとする量(g)	0.5	0.25	0.1

** 硝酸のみで分解困難な試料では, 白金皿を用いて 45%フッ化水素酸約 5ml を加え分解する。ただしフッ化水素酸は特級品を用い, あらかじめ空実験をおこない, その吸光度を空値として差引く必要がある(この空値はフッ化水素酸に含まれる H_2SiF_6 の影響と思われる)。

を加え, ひきつづき加熱して濃厚な白煙を約 3~4 分発生させたのち空冷する。

温水約 40ml を加えて塩類を溶解し, 亜硝酸ナトリウムを少量添加して二酸化マンガングの沈殿を溶解し, 煮沸して亜硝酸ガスを除いたのち 100ml メスフラスコに口過し, 温水で洗浄し冷却して標線まで水でうすめ, よく振りまぜる。

これより正確に 10ml を 100ml メスフラスコに分取し, 10%亜硫酸水素ナトリウム溶液 10ml を加え, 無色となるまで加熱還元する。つぎに発色混合液 25ml を加え, 10~15 分間沸騰湯浴中で加熱し, さらに流水に冷却し水で標線までうすめよく振りまぜたのち, 20mm セルにとり, 750~800 μm における吸光度を測定し, 検量線よりリン量を求める。

4・2 フェロモリブデン および フェロバナジウム中のリン定量方法

フェロモリブデンとフェロバナジウムはともに同一操作の点が多いので一括して Table VI に示す。

5 定量結果

マンガン系鉄合金およびフェロモリブデン, フェロバナジウムにつき, 標準試料および実際試料を用いて定量した結果を Table VII に示す。

Table VII フェロアロイ中のリン定量結果

試 料	As 量 (%)	P 標準値 (%)	P 定量値		試料を秤 りとする量 (g)
			吸光度	(%)	
Fe-Mn 13 号標試	0.038	0.330	0.330	0.330	0.1
" A	0.046	0.134	0.660	0.132	0.5
" B	0.072	0.200	0.500	0.200	0.25
Si-Mn A	0.034	0.120	0.580	0.117	0.5
" B	0.031	0.110	0.550	0.110	"
SP-E A	0.056	0.108	0.530	0.106	"
" B	0.050	0.123	0.630	0.126	"
Mn 鉱石第 22 号標試	0.023	0.063	0.310	0.062	"
Mo(%)					
Fe-Mo 第18号(a)標試	43.84	0.053	0.275	0.053	0.5
" A	61.72	0.062	0.320	0.062	"
" B	63.64	0.014	0.090	0.015	"
" C	68.76	0.035	0.190	0.035	"
" D	67.80	0.039	0.210	0.039	"
V(%)					
Fe-V 第19号標試	39.61	0.046	0.240	0.045	0.5
" A	51.77	0.011	0.070	0.011	"
" B	52.45	0.030	0.160	0.029	"
" C	53.68	0.036	0.190	0.035	"
			0.180	0.034	"

備考 標準試料以外の P 標準値は容量法による。フィルター 750m μ , セル 20mm を使用。

6 結 言

従来のアルカリ容量法と比較して, 本法の特色を括約するとつぎのとおりである。

(1) 容量法よりも再現性よく, かつヒ素, バナジウムなどの妨害影響による時間がいちじるしく短縮され, 約1時間で定量できた。

(2) 発色時の硫酸濃度は比較的大幅(0.9~1.1N)で安定した吸光度がえられ, かつヒ素量も 0.15% まで影響なく, またバナジウム, モリブデンなどの有色イオンもリンの発色液を加えない溶液を対照液を用いることにより処理できるので, 完全な分離を必要とせず, 操作が容易である。

(3) 呈色体は約 18 時間放置しても安定であるため多数の試料を同時に処理できるので日常作業分析にはと

くに適すると考える。

(4) 容量法では比較的高価なモリブデン酸アンモニウム試薬の使用量が多いが, 本法によればその約 1/32 程度ですみ, コストの面も節約される。

終りに本研究の発表を許可された会社上司の方々に感謝し, なお本実験に協力された当所に加藤清敏, 桜井正則両君に感謝する。

(昭和34年11月25日, 本会第8年会において講演)

文 献

- 1) JIS G 1311, 1317, 1318 (1953).
- 2) ASTM "Methods for Chemical Analysis of Metals", p. 169 (1956).
- 3) フェロアロイ分析方法, JIS 改訂案 (1959).
- 4) 日本分析化学会編: "分析化学講座 1-B, 比色分析法 I", p. 61 (1956).
- 5) 後藤秀弘, 渡辺二郎: 金属誌, 16, 286 (1952).

☆

Rapid determination of phosphorus in ferromanganese, ferromolybdenum and ferrovanadium by photometric molybdenum blue method. (Study on the rapid determination of phosphorus in ferro-alloys. I.) Shizuya MAEKAWA and Miyoshige EBIHARA (Murooran Plant, The Japan Steel Works, Ltd.)

Ferromanganese, ferromolybdenum and ferrovanadium are taken up by $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ or $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, and the solution is heated until HClO_4 or H_2SO_4 fumes appear and diluted with water to a fixed volume.

An aliquot is pipetted out and phosphorus is separated from Mo by NH_4OH precipitation and from V by H_2O_2 and NH_4OH .

The precipitate is dissolved in $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, and evaporated to dryness, but do not allow the residue to be baked.

After Fe has been reduced by 10% NaHSO_3 , hydrazine sulfate and ammonium molybdate mixture (2% ammonium molybdate solution in 30% sulfuric acid 25 ml + 0.15% hydrazine sulfate solution 15 ml + H_2O 65 ml) are added to the solution, which is then heated for a proper time and diluted to a fixed volume with water, and the absorption of molybdenum blue is measured.

In this improved method, the acid concentration when phosphorus begins to be colored has been controlled, and the way to exclude disturbing influences of diverse elements has been examined.

About an hour is needed for an analysis.

(Received Apr. 4, 1960)