光電光度計による鐵鋼の迅速分析法 (第1報)

マンガン、銅及びクロムの定量

後藤 秀弘* 鹽川 孝信* 渡邊 四郎*

Hidehiro Gotô, Takanobu Shiokawa and Shirô Watanabe: Studies on the Rapid Analysis of Iron and Steel with a Photo-electric Photometer. Part 1. Determination of Manganese, Copper and Chromium. Rapid methods for analysis of manganese, copper and chromium in iron and steel were studied using a photo-electric photometer without any separation. Manganese was estimated after being oxidized to permanganate with persulfate method. Copper was estimated by the deep violet colour developed at pH 5.4~6.6 with dimethylglyoxime and pyridine in presence of silver nitrate and persulfate, masking ferric ion with ammonium fluoride, or by means of catalytic analysis, in which the time required for the decolouration of the redish violet developed by ferric ion, sodium thiosulfate and potassium thiocyanate was measured. Chromium was determined by the diphenyl-carbazide method after being oxidized to chromate with persulfate or permanganate. The time required for these analysis was about thirteen minutes.

(Received July 12, 1950)

緒 言

従來の比色法は肉眼にて觀察する故に種々の誤差が導入され易く又現場の迅速分析法にても精密な比色装置の使用困難なるためその精密度も余り期待出来ない。著者等の實驗室で組まれたる簡単な光電光度計⁽¹⁾を用うることにより工場の鐵鋼分析が迅速に出来ないかと思ひ種々實驗を行い迅速なる定量法が得られたので報告する。本報においてはマンガン、銅及びクロムの迅速分析法についての研究結果を報告する。

I. マンガンの定量

鐵鋼中のマンガンの定量法として一般に用いられている過硫酸アンモンによる赤紫色を比色定量した。

1 試 薬 (a) マンガン標準溶液 (Mn 0.08 mg/mL) 硫酸マンガンをうい過硫酸アンモン法にて Mn 含有量を決定した。

(b) 鐵溶液 (Fe 50mg/mL) 再電解鐵を硝酸に溶解して用いた。

2 マンガン定量用檢量曲線の作製 鐵溶液 10 mL を取りこれに 0.1~8.0 mL迄の種々量のマンガン標準溶液を加えこれに硝酸 (3N) 10 mL, 溫湯 80 mLを加えて稀釋し硝酸銀溶液 (0.5%) 10 mL, 磷酸 5 mL, 過硫酸アンモン 2 gを加え煮沸しマンガンを過マンガン酸となしこれに冷水を加えて 250 mLメスフラスコに移し稀釋して 250 mLとなす。25 mLを分取し 50 mLに稀釋して液槽 (3 cm)に移しマンガンを對する μA の讀みをとる、同一のマンガン標準溶液につき實驗を 5 回繰返しその μA の

平均値とマンガン量との關係をグラフに作り檢量曲線となす。それを Fig. 1 に示す。

Fig. 1

3 他元素の影響 (a) クロムの影響 前の檢量曲線作製の場合と同一條件にてクロムを 2.5 mg 追加し過硫酸アンモンにて酸化しクロムの影響を實驗したが影響はなかつた。

4 鐵鋼中のマンガン迅速定量法 (a) 分析操作 試料 0.5 gを硝酸 (1:1) 30 mLに加熱溶解し尙加熱を繼續し亜硝酸ガスを驅除する。溫湯 80 mLを加え稀釋し硝酸銀溶液 (0.5%) 10 mL, 磷酸 5 mL, 過硫酸アンモン 2 gを加え煮沸しマンガンを過マンガン酸となす、これに冷水を加え稀釋しメスフラスコに稀釋し 25 mLを分取し 50 mLに稀釋し 250 mL液槽 (3 cm)に移し μA を讀み前記の檢量曲線より直にマンガンを定量する。

5 分析結果 上記の方法にて數種の標準試料について行つた結果を Table 1 に示す。

* 東北大學金屬材料研究所

** 昭和 25 年 4 月本會東京大會に發表

(1) 武者, 本誌に發表の豫定

Table. 1

Standard Sample	Reading (Mean of twice) μA	Mn Obtained %	Difference %
No. 11. Tungsten steel (Mn: 0.35%)	79.50	0.36	+0.01
No. 2(C) Carbon steel (Mn: 0.58%)	74.00	0.56	-0.02
No. 1 Carbon steel (Mn: 0.40%)	78.50	0.39	-0.01
No. 3(C) Carbon steel (Mn: 0.66%)	72.50	0.67	+0.01
*No. 6(a) Pig iron (Mn: 1.65%)	61.00	1.63	-0.02
No. 5(b) Carbon steel (Mn: 0.72%)	71.25	0.70	-0.02

* No. 6(a) pig iron (Mn: 1.65%) Sample taken: 0.25g

6 所要時間 上の方法によつて分析を行うに要する時間は Table 2 に示す。所要時間 11~13 分である。

Table 2

Procedure	Time (min)
Sampling, dissolving	3~4
Oxidation	4~5
Cooling, separation of solution	3
Colorimetry, calculation	1
Total	11~13

II. 銅の定量 (I 法) 比色法

Fe と分離することなく銅を定量せんと試み次の方法を創案した。硝酸銀過硫酸アンモン及びジメチルグリオキシムの存在でピリヂンによる赤紫色の呈色は既に報告されている⁽²⁾。著者等はこの反應を研究し定量法として使用可能な條件を求め鐵鋼中の銅の定量法を決定した。

1 試薬 (a) 銅標準溶液 硫酸銅の溶液を用う (Cu: 0.1286mg/mL), オキシム法にて銅含有量を決定する。

(b) ピリヂン溶液 市販品を再蒸留し 10% 水溶液として用いた (pH 6.0)。

(c) 弗化アンモン溶液 濃アンモニア水 100 mL を弗化水素水にて中和したものを使用す。

(d) 硫酸第二鐵溶液 再電解鐵を硫酸に溶解し過酸化水素にて酸化して使用する。(Fe 5mg/mL)

2 基礎實驗 水 40 mL に硝酸銀溶液 (0.5%) 0.5 mL 過硫酸アンモン 0.5 g を加え銅標準溶液 1 mL を加え溶液を中性になし、ピリヂン溶液を添加し全容を 45 mL とし 1 分後に液槽に移し測定する。

(a) ピリヂン溶液添加量 0.5~3 mL迄實驗しその結果

(2) L. C. Hurd J.S. Chombers, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 4 (1932), 236.

1 mL 以上は一定値を示したので以後の實驗にピリヂン溶液 2 mL を使用する。

(b) ジメチルグリオキシム 1% アルコール溶液添加量 種々の鉅量に對する實驗の結果 0.5 mL 以上は一定値を示した以後の實驗に 0.5 mL を使用する。

(c) 發色に對する温度の影響 (b) 迄の條件で 15~50° 迄實驗の結果 50° 迄一定値を示したので以後の實驗は 15~20° の温度にて行つた。

(d) 色調の變化 (c) 迄の條件で發色後の色調の變化を實驗した結果 0.5~2 分迄は一定値を示したので測定は 1 分後に行ふこととした。

(e) 溶液の pH による呈色の變化 (pH 試験紙) (d) 迄の條件で溶液の pH を變化して實驗した結果 5.4~6.6 において一定値を示した。よつて實驗はこの pH で行ふ。

(f) 弗化アンモンの影響 鐵イオンの妨害を除去するために使用する弗化物が銅の發色に影響するかどうかを豫め檢したが弗化アンモン溶液 6 mL 迄添加しても影響はない。

(g) 鐵存在の場合の弗化アンモンの量 (f) 迄に述べた條件で第二鐵溶液 10 mL 共存の場合の弗化アンモンの必要量を定めるため弗化アンモン溶液を 1~10 mL 迄加えて實驗を行いたる結果 1~3 mL 迄は鐵が完全に錯鹽とならず Fe の水酸化物が沈澱し 4~6 mL では鐵が完全に錯鹽となり一定値を示した。しかしそれ以上では白色の沈澱を生じて不適當である。以上の結果より弗化アンモン 5 mL を以後の實驗に用いた。

3 銅定量用檢量曲線の作製 2 において得られた結果より鐵溶液 10 mL を取り種々の銅標準溶液を加え硝酸銀溶液 0.5 mL, 過硫酸アンモン 0.5 g, 弗化アンモン溶液 5 mL を加えアンモニア水 (1:1) にて中和し pH を 5.5~6.0 となしジメチルグリオキシム溶液及びピリヂン溶液

Fig. 2

2 mL を加えて發色せしめ全容を 45 mL とし發色後 1 分にして液槽 (3cm) に移し銅に對する μA の讀みをとつた同一の實驗を 4 回繰返しその μA の平均値と銅量との關係をグラフに作り檢量曲線となし結果を Fig. 2 に示す。

Table 3

Standard Sample	Reading (Mean of twice) μA	Cu Obtained %	Difference %
No. 4(b) Carbon steel (Cu: 0.053%)	95.25	0.053	0
No. 7 Pig iron (Cu: 0.20%)	88.00	0.21	+0.01
No. 6 Pig iron (Cu: 0.14%)	91.00	0.13	-0.01

4 他の元素の影響 3において述べた条件(Cu 0.138 mg)にて妨害元素の影響を實驗した。

(a) 硝酸の影響 0.3 N 以上は影響するので最終の硝酸の濃度を 0.3 N 以下とした。

(b) 他の元素の影響 マンガン (0.4 mg), 珪素 (0.7 mg), クロム (1 mg), 燐 (0.015 mg) 及びニッケル (0.03 mg) をそれぞれ加えて實驗した結果ニッケル以外は影響なくニッケルは 0.015 mg (0.03%) 以上存在すると妨外が認められる。

5 鐵鋼中の銅迅速定量法 (a) 分析操作 試料 0.5 g をビーカーに採り硫酸 (1:1) 20 mL, 硝酸 (1:1) 6 mL を加えて加熱溶解し冷水にて 250 mL とし 25 mL を分取し硝酸銀溶液 0.5 mL, 過硫酸アンモン 0.5 g, 弗化アンモン溶液 5 mL を加えアンモニア水 (1:1) にて中和

Table 4

Procedure	Time (min)
Sampling, dissolving	4~5
Cooling, separation of solution	3
Addition of reagent	3~4
Standing	1
Total	12~14

し pH を 5.5~6.6 としデメチルグリオキシム溶液 1 mL 及びピリジン溶液 2 mL を加えて発色せしめ 1 分後に μA を読み檢量線から直ちに銅を定量する。

6 分析結果 上記の方法にて數種の標準試料の分析を行つた結果を Table 3 に示す。

7 所要時間 上記の方法にて分析を行うに要する時間は Table 4 に示す。

Ⅲ. 銅の定量法 (Ⅱ法) 接觸分析法

酸性溶液において一定量の第二鐵鹽をチオ硫酸ソーダで還元する反應に Cu の微量が接觸作用を有することを利用して後藤, 秋月⁽³⁾により鐵鋼中の銅の迅速分析法を報告された。その方法と同様にして紫赤色の脱色の速さを光電光度計を用いて測定しその時間の逆数と銅量とは直線關係を有することを示したのでこれにより時間を測定して銅

量を定量せんと試みた。

1 試薬 (a) 第二鐵溶液 再電解鐵 (銅不含) を硫酸に溶解し過酸化水素にて酸化した (Fe 5mg/mL 含有)。

(b) 銅標準溶液 硫酸銅溶液を用いオキシソ法にて銅含有量を定めた。(0.014mg/mL Cu 含有)。

(c) チオ硫酸ソーダ, ロダンカリ混液 チオ硫酸ソーダ 62.5g 及びロダンカリ 25g を水に溶解し 1 L とす。

2 實驗條件 第二鐵溶液 10 mL をビーカーに採り銅標準溶液 1 mL を加え水にて全容 25 mL とし別のビーカーにチオ硫酸ソーダ混合

溶液 20 mL を取り液温を 15° とし銅溶液の入つたビーカー中に混合溶液を加え速かに攪拌しその時から時間を測り始め液槽 (3cm) に移し μA の讀みが 70 μA に達する迄の時間を測定する。

(a) 反應速度の測定 銅の量の差により著しく反應速度を異にし銅の定量のために適する条件を検討した結果混合後より μA の讀みが 70 μA に達する迄の時間を採用した。

(b) 他の元素の影響 硝酸, 鹽酸及び硫酸の影響を試みたが硝酸及び鹽酸は影響が大であるので使用を避けるべきである。硫酸は 0.5N 迄影響がなかつた。クロム, ニッケル及びマンガンは何れも影響がなかつた。

3 銅定量用檢量直線の作製 以上述べた實驗條件で第二鐵溶液 10 mL に銅の量を變化して實驗し同一の銅の量につき實驗を 5 回繰返し平均値より時間の逆数を求め銅量との關係圖表を Fig. 3 に示した。

Fig. 3

4 鐵鋼中の銅迅速定量法 (a) 分析操作 試料 0.5g をビーカーに採取し硫酸 (1:9) 20 mL 過酸化水素水 數 mL で加熱溶解し溶解後過酸化水素水を更に滴加して完全に鐵を酸化し, 煮沸して過酸化水素を分解し冷水を加え冷却し 250 mL メスフラスコに移し稀釋し, 15° に温度を調節しその 25 mL をビーカーに分取し秒時計を準備したる後 15° に保つたチオ硫酸ソーダ混液 2 mL を添加し, 速かに攪拌すると同時に秒時計を働かせ, これを液槽 (3cm) に移し μA の讀みが 70 μA に達する迄の時間を測定し, 豫め作製せる銅定量用檢量直線より銅量を求める。

(3) 後藤, 秋月, 本誌, 8 (1944), 606.

5 分析結果 上記の方法にて數種の標準試料の分析を行つた結果を Table 5 に示す。

Table 5

Standard Sample	Reading (Mean of twice) 1/min	Cu Obtained %	Difference %
No. 4 Carbon steel (Cu: 0.053%)	0.597	0.051	-0.002
No. 7 Pig iron (Cu: 0.20%)	1.319	0.19	-0.01
No. 5 Carbon steel (Cu: 0.14%)	1.034	0.14	0
No. 3 Carbon steel (Cu: 0.10%)	0.815	0.10	0
No. 11 Tungsten steel (Cu: 0.29%)	1.886	0.28	-0.01
No. 10(a) Ni-Cr steel (Cu: 0.16%)	1.135	0.17	+0.01

6 所要時間 上記の方法によつて分析を行うに要する時間は Table 6 に示す。

Table 6

Procedure	Time (min)
Sampling, dissolving	4~5
Cooling, separation of solution	5~6
Colorimetry, calculation	1~4.5
Total	10~15.5

IV. クロムの定量

酸性溶液においてクロム酸がデフェニールカルバヂットによつて強い赤紫色を呈する反應⁽⁴⁾を鐵鋼中のクロムの定量に利用し定量條件の考察及び決定を行つた。

1 試薬 (a) クロム標準溶液 硫酸クロムを過硫酸アンモンにて酸化し容量法にてクロム含有量を決定した。(Cr 0.16mg/mL 含有)。

(b) デフェニールカルバヂット溶液 1% アルコール溶液。

(c) 第二鐵溶液 再電解鐵を硫酸に溶解し過酸化水素にて酸化したもの (Fe2 .5mg/mL 含有)。

2 實驗條件 0.5N 硫酸 10mL 中にクロム標準溶液 1mL を加えこれにデフェニールカルバヂット溶液 1mL を加え全容を 45mL としこれを液槽 (3cm) に移し比色する。

(a) 呈色安定度 1 分より 10 分迄實驗の結果 1 分以上は一定値を示すので以後の實驗は 1 分後に比色した。

(b) 温度の影響 10~30° 迄實驗の結果 30° 迄一定値を示したので 10~20° の間で以後の實驗を行つた。

(c) デフェニールカルバヂット溶液所要量 クロム

0.88mg 存在で 0.5mL 以上にて充分であつたので以後の實驗に 1mL を使用する。

(d) 磷酸の影響 鐵の妨害を除くために加える磷酸がクロムの發色に影響するか否かを豫め磷酸のみを加えて實驗したが磷酸比重 (1.76) 1 mL 迄の添加は何等影響なく多量の添加はクロムの發色を不完全にした。

(e) 鐵の妨害を除くに必要な磷酸 (比重 1.76) の量 第二鐵溶液 10 mL を用い鐵が共存する場合その發色を抑えるために必要な磷酸の量を調べたが鐵の前記の量に對しては 0.2mL ですでに充分であり 3mL 以上では前記と同様にクロムの發色を不完全にした。故に以後の實驗には磷酸 (比重 1.76) 0.5mL を用いた。

3 妨害元素の影響 (a) 他の金屬イオンの影響 デフェニールカルバヂットはカドミウム、マグネシウム、コバルト、ニッケル及び銀の溶液と中性附近にて反應し有色の錯鹽を生じ又水銀 (2 價)、銅等により酸化せられてデフェニールカルバヂオンを生じそれらの金屬と錯鹽を作る。酸が 0.06N 以上では呈色せず妨害とならなかつた。

4 クロム定量用檢量曲線の作製 以上の實驗で決定せられた條件の下で鐵溶液 10mL を取りこれにクロム標準溶液を種々に加え磷酸 1mL、過硫酸アンモン約 0.5g を加え加熱しクロム酸としデフェニールカルバヂット溶液 1mL を加え水にて全容を 45mL とし液槽に移し μA を読みクロムに對する μA の読みをとり 4 回同一實驗を行いその μA の平均値とクロム量との關係を Fig. 4 に示す。

Fig. 4

5 クロムをクロム酸に酸化する方法 過硫酸アンモン法と過マンガン酸加里法を試みたが何れも良き結果を得

(4) E. B. Sande, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8 (1936), 336

Table 7

Method	Persulfate method			Permanganate method		
Standard sample	Reading (Mean of twice) μA	Cr obtained %	Difference %	Reading (Mean of Twice) μA	Cr obtained %	Difference %
No 10 Ni-Cr steel * (Cr: 0.78%)	73.50	0.77	-0.01	72.25	0.80	+0.02
No 11 Tungsten steel (Cr: 0.12%)	65.75	0.13	+0.01	66.25	0.12	0
Electric furnace Pig iron (Cr: 0.42%)	48.50	0.43	+0.01	49.00	0.40	-0.02

* No 10 Ni-Cr Steel take 1/100 of solution

た。時間的には過マンガン酸加里法が迅速である。

6 鐵鋼中のクロム迅速定量法 分操操作: (a) 過硫酸アンモン酸化法 試料 0.25g を秤量し、硫酸 (1:5) 30mL 硝酸 (1:1) 5mL を加え加熱溶解し、亜硝酸ガスを驅除し温湯約 50mL を加えて稀釋し、磷酸 2mL 過硫酸アンモン 1g を加え加熱しマンガ、クロムを酸化し、これに

7 分析結果 上記の二法にて數種の標準試料を分析した結果を Table 7 に示す。

8 所要時間 上記の方法によつて定量するに要する時間は Table 8 に示す。

V. 概 括

(1) 鐵鋼中のマンガ、銅及びクロムを鐵から分離することなくそれぞれ發色させ光電光度計を用いて迅速に定量し又銅を同じく光電光度計を用いて接觸分析法によつて迅速に定量した。

(2) マンガンは過硫酸アンモン法で酸化し磷酸で鐵の妨害を除き光電光度計の μA を讀み豫め既知量のマンガにて作製せる標準曲線から 0.35~1.65% のマンガを定量した。

(3) 銅は硝酸銀、過硫酸アンモンの存在でデメチルグリオキシム及びピリジンによつて pH 5.4~6.6 において銅が赤紫色を呈する反應を利用し鐵の妨害を弗化アンモンで除去して銅含有量 0.05~0.2% の試料を分析した。接觸分析法に従つて第二鐵をチオ硫酸ソーダで還元する際銅が接觸作用を有する反應を利用し光電光度計の讀みが一定値となるまでに變化する時間を測定して既知量の銅について豫め作製せる銅量と時間との逆數關係直線から銅 0.05~0.29% 含有試料の銅を定量した。

(4) クロムは過硫酸アンモン又は過マンガン酸加里でクロム酸に酸化し磷酸によつて鐵の妨害を除き硫酸酸性溶液でデフェニールカルバデットによつて赤紫色を呈せしめ μA を測定して他の元素の影響を受けることなく 0.12~0.78% のクロムを定量した。

(5) 分析所要時間は何れも約 13 分で數種の鐵鋼標準試料等を分析しマンガ及びクロムは $\pm 0.02\%$ 銅は $\pm 0.01\%$ 以内の誤差で定量出來た。

尙本研究の一部經費は文部省の科學研究費の補助による。

Table 8

Procedure	Persulphate method Time (min)	Permanganate method Time (min)
Sampling, dissolving	3~4	3~4
Oxidation	4	2~3
MnO ₄ decomposition	3	3
Cooling, separation of solution	4~5	3~4
Addition of reagent, Colorimetry	1	1
Calculation	0.5	0.5
Total	15.5~17.5	12.5~15.5

鹽酸 (1:1) 2 mL を加え約 2 分間煮沸して過マンガン酸を分解し、冷水 150mL を加え冷水で冷却し 250mL メスフラスコに移しその 25mL を分取しデフェニールカルバデット溶液 1mL を加え水にて 45mL となし、液槽に移し 1 分後に比色し既知量のクロムにて作製せられる檢量曲線よりクロムを定量する。

(b) 過マンガン酸加里酸化法 試料 0.25g を秤量し過硫酸アンモン法と同様にして溶解し、磷酸添加後過マンガン酸加里 (0.5%) 溶液でクロムを酸化し過マンガン酸の赤紫色を持続せしめ鹽酸 (1:1) 2mL を加え過剰の過マンガン酸等を分解する。以下過硫酸アンモン法と同様に行い定量する。