鋼中の微量珪素の迅速分析法 (第2報)

後 藤 秀 弘* 柿 田 八千代*

Hidehiro Gotô and Yachiyo Kakita: A Rapid Determination of Micro-quantities of Silicon in Steels (II).

A colorimetric method with molybdenum blue for a rapid analysis of micro-quantities of silicon in steels was studied with Pulfrich's photometer. By the molybdenum blue method, using ferrous iron and oxalic acid as reducing reagent, silicon can be determined colorimetrically in the presence of iron. As little as 0.01 % of silicon in steels is determinable by this method within about ten minutes.

(Received May 18, 1951)

I. 緒 言

前報において鋼中の微量珪素の迅速分析法として、珪モリブデン酸による黄色を用いる方法を報告した。本報では前報より更に鋭敏なモリブデン青を用いる方法を研究した。即ち弱酸性溶液において珪モリブデン酸を第一鐵及び蓚酸⁽¹⁾にて還元しモリブデン青として Si を定量する方法を鋼中の珪素の定量に應用した。この原報の内容については詳細を知ることが出来ないため、たゞ以上のことをもとにして實驗を行い、試料中の第二鐵を還元するのに種々の方法を行つてみた結果、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を用いることが極めて適當と認めたのでこれを用い實驗を行い、微量珪素の迅速分析法として満足すべき結果を得たので報告する。

II. 基礎實驗

(1) 實驗法 珪酸ソーダ溶液、20 % 鐵明礬溶液 (1 N H_2SO_4 溶液) 10 mL をとり、5 N H_2SO_4 を加え、1:1 NH_4OH にて中和し、これに 5 N H_2SO_4 を加えて、酸性として $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を溶解する。次に CuSO_4 溶液 (1 mL (Cu 約 1 mg)) を加え、20 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を滴加して Fe^{3+} を還元する。これに 2 % モリブデン酸アンモンを加え、放置した後 5 % 蓚酸を加えて發色せしめる。この呈色をプルトリッヒ光度計を用いて測定する。

測定に使用する光度計の濾光板を決定するために實驗を行つた。珪酸ソーダ溶液 1 mL (Si 0.03 mg) 20 % 鐵明礬溶液 10 mL、5 N H_2SO_4 をとり、1:1 NH_4OH にて中和し、5 N H_2SO_4 3 mL、 CuSO_4 1 mL (Cu 0.1 mg) を加え、20 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ にて Fe^{3+} を還元し、2 % モリブデン酸アンモン 10 mL を加え 2 分間放置後、5 % 蓚酸 4 mL を加え混合し、30 秒後に各濾光板につき透光率を測定した。

結果を Fig. 1 に示す。使用した液槽は 1 cm である。

Fig. 1 に示すように S 72 が最も透光率が小なるためこれを用いるべきであるが、S 66 はこれより僅かに多いが、この方が測定しやすいため S 66 を用いることにする。

Fig. 1

(2) 酸の濃度 珪酸ソーダ溶液 (0.03 mg) 鐵明礬 10 mL、5 N H_2SO_4 5 mL をとり 1:1 NH_4OH にて中和し、5 N H_2SO_4 を種々に加えて、 CuSO_4 溶液 1 mL を加えて後 20 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ にて Fe^{3+} を還元し ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を滴加した時、はじめに紫色を呈さなくなるまで加える。過剰はさける)、2 % モリブデン酸アンモン 10 mL、5 % 蓚酸 4 mL を加え全量 50 mL にて發色せしめ 1 cm cell にて測定する。得た結果を Table 1 に示す。即ち 5 N H_2SO_4 3.0 ~ 2.5 mL を用いる時は最も發色がつよい。

Table 1

5 N H_2SO_4 mL	Extinctancy
1.5	— ppt.
2.0	0.430
2.5	0.560
3.0	0.560
3.5	0.533
4.0	0.270

(3) 鐵の量 前實驗と同様の條件にて 5 N H_2SO_4 3 mL とし、鐵明礬の量を變化して實驗を行つた。

* 東北大學金屬材料研究所

(1) Gentry, C. H. R., Scherrington, L. G., J. Soc. Chem. Ind., 65 (1946), 90

Table 2 に示すように 20% 鐵明礬 7.5~10 mL において最高の呈色を示す。

Table 2

20% $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mL	Extinctancy
5	0.500
7.5	0.580
10	0.580
12.5	0.561
15	0.451

(4) モリブデン酸アンモンの量 Fe^{+++} 溶液 10 mL, 他は前実験と同様にして, 2% モリブデン酸アンモンの量を變化して實驗を行つた。Table 3 に示すように 2% モリブデン酸アンモン 10 mL 以上が必要である。

Table 3

2% Ammonium Molybdate mL	Extinctancy
5	0.340
7.5	0.480
10	0.576
12.5	0.577
15	0.562

(5) 蓚酸の量 前実験と同様にして, 2% モリブデン酸アンモン 10 mL とし, 5% 蓚酸の量を變化して實驗を行つた。結果は Table 4 に示すように 4~5 mL を用いる時最もよい値を示す。

Table 4

5% Oxalic Acid mL	Extinctancy
2	0.261
3	0.546
4	0.580
5	0.571
6	0.522

(6) モリブデン酸アンモンを加えてから蓚酸を加えるまでの間の放置時間, 及び温度 この還元反應は, 珪モリブデン酸を第一鐵及び蓚酸で還元するのであるが, 實際試料を處理する時, 豫め第一鐵の存在するところにモリブデン酸アンモンを加え, 更に蓚酸を加えることになる。随つて珪酸のみにモリブデン酸アンモンを加えてから, 第一鐵と

Table 5

Temp. Time min	Extinctancy		
	15°	30°	70°
0	0.220	0.313	0.600
1/2	0.641	0.810	0.850
1	0.860	1.145	1.170
1.5	—	1.165	—
2	0.988	1.165	1.170
3	1.170	1.165	1.070
5	1.170	—	0.900

蓚酸を加える時とは幾分ちがうものと考えた。また實際においても後に示すように, モリブデン酸アンモン添加後, 蓚酸を加えるまでの放置時間が, 發色に影響することを知た。即ち珪酸ソーダ溶液 1.5 mL (Si 0.045 mg) をと

り前實驗と同様にして實驗を行い, モリブデン酸アンモン添加後, 蓚酸を加えるまでの放置時間をかけて測定を行つた。使用 cell は 2 cm である。

その結果は Table 5 に示すように 15° にては放置時間を長く要し, 70° にては適當な放置時間の範圍が少く, また加熱に手数がかり不便である。30° 位のところは割合に時間が短かくてもよく, 長くとも安全である。またこの程度の温度は試料を處理する時, 自然に得られる温度である。即ち 30° で 1.5~2 分放置すればよい。

(7) 珪素量と吸光係数の關係 鐵明礬溶液 10 mL をとり, 珪酸ソーダ溶液を種々の量に加え, 5 N H_2SO_4 5 mL を加え, 水約 10 mL を加え 1:1 NH_4OH にて中和後, 5 N H_2SO_4 3 mL を加え酸性となし CuSO_4 溶液 1 mL (Cu 約 1 mg) を加え, 20% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ にて Fe^{+++} を還元する。これに 2% モリブデン酸アンモン 10 mL を加え 2 分放置後, 5% 蓚酸溶液 4 mL を加え, 發色せしめて, 2 cm cell を用いて吸光度を測定した。Fig. 2 に示すように Si 量と吸光度は直線關係を示す。

Fig. 2

なお珪酸ソーダ溶液を加えない時も, このように大きい吸光度を示すのは Fe^{+++} 溶液及びその他の試薬中の Si によるものである。

(8) HNO_3 , HClO_4 の添加について 前實驗までは H_2SO_4 を含む Fe^{+++} 溶液に更に H_2SO_4 を添加した後 NH_4OH にて中和し實驗を行つた。更にこの H_2SO_4 の代りに HNO_3 及び HClO_4 の添加を行いその影響を試みた。比較のため再び H_2SO_4 の添加も行い, 5 N H_2SO_4 5 mL, 3 N HNO_3 10 mL, 6 N HClO_4 5 mL をそれぞれ加え, NH_4OH にて中和, 5 N H_2SO_4 3 mL にて酸性とし以下同様に實驗を行つた。得た結果を Table 6 に示す。即ち何

Table 6

Acid Added	Extinctancy
5 N H_2SO_4 5 mL	0.531
3 N HNO_3 10 mL	0.536
6 N HClO_4 5 mL	0.535

れを加えても影響をみとめない。

(9) P 及び As の影響 P 及び As の影響を實驗した。鐵明礬溶液 10 mL をとり, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液 1 mL (P 0.03 mg) または Na_2HAsO_4 溶液 1 mL (As 0.03 mg)

を加え以下同様にして測定した。また同様に鐵明礬溶液 10 mL に珪酸ソーダ溶液 1 mL (Si 0.03 mg) を加え、同様に P または As を加えて実験を行つた。Table 7 に示すように P 及び As の影響はみとめない。

Table 7

Si Added mg	P Added mg	As Added mg	Extinctancy
—	—	—	0.530
—	0.03	—	0.531
—	—	0.03	0.530
0.03	—	—	0.900
0.03	0.03	—	0.906
0.03	—	0.03	0.900

III. 鋼中の微量珪素の迅速定量法

(1) 試料の溶解について 試料 0.2500 g をとり 5 N H_2SO_4 5 mL 及び H_2O_2 , 3 N HNO_3 10 mL 及び 6 N $HClO_4$ 5 mL にてそれぞれ溶解を試み、何れも使用出来るが、3 N HNO_3 10 mL を用いるのが最も溶解時間が少ないため、これを用いることにする。

(2) 分析操作 (I) の実験及び(1)により次のように分析操作を定めた。試料 0.2500 g を 3 N HNO_3 10 mL に加熱溶解し、 H_2O_2 数滴を加えて酸化し、煮沸して過剰の H_2O_2 を分解する。これに水約 10~15 mL を加えた後、1:1 NH_4OH にて中和する。(リトマス試験紙にて微かに青色になる点)これに 5 N H_2SO_4 3 mL を加え酸性となし、 Fe^{3+} の沈澱を溶解する。 $CuSO_4$ 溶液 1 mL (Cu 約 1mg) を加え、次に 20 % $Na_2S_2O_3$ を滴加し振盪して Fe^{3+} を還元する。($Na_2S_2O_3$ を滴加した時、はじめに紫色を呈さなくなるまで加える (過剰はさける) 次に 2 % モリブデン酸アンモン 10 mL を加え、(液温は約 30° 位になつてゐる) 約 2 分間放置した後、5 % 珪酸溶液 5 mL を加え、全量 50 mL として発色せしめる。30 秒以上放置して比色する。

(3) 検量曲線の作製 日本鐵鋼標準試料 No. 1 a (Si 0.008 %) を用いこれに (2) の方法により 3 N HNO_3 に溶

Fig. 3

解した後、含量既知の珪酸ソーダ溶液の種々の量を加え、その発色を測定した。S 66 の濾光板を用い、1 cm 及び 0.5 cm cell の 2 種につき実験を行つた。Fig. 3 に示すような検量曲線を得これを試料の測定に用いる。

(4) 分析結果 二、三の炭素鋼及び電解鐵について分析を行つた結果を Table 8 に示す。即ち迅速法として満足

Table 8

Sample	Gravimetric Method Si %	Rapid Method	
		Extinctancy	Si %
C-steel J. S. S. No. 1 b	0.008	0.149	0.008
C-steel J. S. S. No. 2 c	0.007	0.142	0.007
C-steel J. S. S. No. 5 a	0.080	0.681	0.080
C-steel	0.035	0.381	0.036
Electrolytic Iron A	0.004	0.120	0.004
Electrolytic Iron B	0.005	0.141	0.007
Soft Steel	0.038	0.271	0.025

すべき結果を得た。

(5) 分析所要時間 分析に要する時間は Table 9 に示す通りである。

Table 9

Procedure	Time (min)
Sample Taken	1
Dissolution, Oxidation	3
Dilution, Neutralization, and Addition of H_2SO_4 , $CuSO_4$	1.5
Reduction with $Na_2S_2O_3$	1
Addition of Ammonium Molybdate, Standing	2
Addition of Oxalic Acid, Standing	0.5
Colorimetry, Calculation	1
Total	10

IV. 総 括

(1) 鋼中の微量珪素の迅速分析法としてモリブデン青を用いる方法を研究し弱酸性溶液において珪モリブデン酸を第一鐵及び珪酸で還元し、モリブデン青として鐵存在のままにて Si を比色する方法を行つた。

(2) 試料中の第二鐵を還元するのに種々の方法を行つてみた結果、 $Na_2S_2O_3$ を用いることが適當と認めたのでこれを用いた。

(3) 珪酸ソーダ溶液を用い基礎実験を行い、プルフリッヒ光度計を用い、発色に必要な酸濃度、モリブデン酸アンモンの量、鐵及び珪酸の量、放置時間、温度等につき実験を行い適當な條件を定めた。

(4) P 及び As の影響について実験を行い Si と同程度の量では全く影響しないことをたしかめた。

(5) 以上の基礎実験より鋼中の微量珪素の迅速定量法としての操作を考案し、二、三の試料について分析を行つた結果を示した。

(6) この分析に要する時間は約 10 分である。