吸光光度法によるタングステン含有鋼中の ジルコニウムの定量*

榊

隆**

Takashi Sakaki : On the Determination of Zirconium in Steel Containing Tungsten by Spectro-photometric Method. This experiment was conducted to establish a simple and accurate method for determination of the zirconium content in a steel containing tungsten. First of all, the fundamental condition for the spectro-photometric determination of zirconium with xylenol orange was studied.

Next, the condition for the separation of zirconium from tungsten by cupferron was examined, and the procedure was decided.

The absorption maximum of the xylenol orange complex salt of zirconium is at 545~550 milli microns. However, the relation between the zirconium content (0.00~0.30 mg/100 mL) and the absorbance follows Beer's law only at the wave-length of 532 milli microns. Therefore, in this experiment, the absorbance was measured at 532 milli microns. Hydrochloric, nitric and perchloric acids do not interfere with the formation of the xylenol orange complex salt of zirconium, if these acids are neutralized with ammonium hydroxide. In this method, there is no significant effect even in case 200 mg of iron, 15 mg each of manganese and molybdenum, 50 mg each of nickel and chromium, 5 mg each of copper and titanium, 0.25 mg of tungsten, 20 mg each of vanadium and cobalt, 80 mg of aluminum, and 2 mg of selenium are contained in the separated sample solution. Niobium interferes.

The complex salt of zirconium cupferrate is formed quantitatively in a solution of pH 5.0~7.5 containing tartaric and oxalic acids. Potassium salt interferes with the formation of the complex salt of zirconium cupferrate, but sodium salt does not. Therefore, the oxides of tungsten and zirconium were fused with sodium pyrosulfate. By means of this separation method with cupferron, zirconium can be separated from tungsten easily and accurately.

As a result of the experiment, the author succeeded to establish a method by which 0.005 to 1% zirconium in a steel containing tungsten can precisely be measured without difficulty. The zirconium contents in synthetic and actual samples were measured by this method with satisfactory results.

(Received August 14, 1964)

I. 結 言

鉄鋼中のジルコニウム定量法には重量法⁽¹⁾および吸光光度法としてアリザリンS⁽²⁾, キナリザリン⁽³⁾, キシレノールオレンジ⁽⁴⁾, ピロカテコールバイオレット⁽⁵⁾などを用いる方法がある。しかし試料中にタングステンを含有する場合は析出したタングステン酸にジルコニウムが吸着され、いずれの方法によつても正確な定量値を得ることが困難である。そこで JIS 法⁽⁶⁾として採用され、現在鉄鋼中のジルコニウム定量法として最も一般的に用いられているキシレノールオレンジによる吸光光度法の基礎条件を再検討し、さらに Sheskovskaya が多量のタングステンおよびモリブデンと共存するジルコニウムの分離定量に応用したクペロ

ン分離法⁽⁷⁾の基礎条件を検討し、タングステン含有鋼中のジルコニウム定量法の確立を図つた。その結果、クペロンによる分離法を併用することにより比較的簡単に、しかも精度よく定量し得る方法を確立することができたので報告する。

II. 試 薬 お よ び 装 置

1. 試 薬

(1) ジルコニウム標準溶液 (1 mL=1.00 mg Zr) : オキソ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) 3.533 g を 300 mL のビーカーにはかりとり、硫酸 (1+1) 50 mL を加え白煙処理したのち冷却し、水で正確に 1 L にうすめて調製した。この溶液のジルコニウム含有量は重量法によつて標定した。

(2) タングステン溶液 (1 mL=100 mgW) : タングステン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) 90 g を適量の水に溶解したのち水で正確に 500 mL にうすめて調製した。

(3) キシレノールオレンジ溶液 (0.05%) : キシレノールオレンジ (東京化成製: 以下 XO と略記) 0.5 g を適量の水に溶解し、水で正確に 1 L にうすめて調製した。

(4) クペロン溶液 (6%) : クペロン 6 g を適量の水に溶解し、水で 100 mL にうすめて調製した。この溶液は使用の

** 日本特殊鋼株式会社研究所 (Japan Special Steel Co., Ltd., Research Laboratory, Tokyo)

* 1964 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 日本学術振興会編: 鉄鋼化学分析全書下巻 (昭和 27 年), 338 (日刊工業新聞社)

(2) 成田: 日化, 76 (1955), 1026.

(3) 若松: 分析化学, 7 (1958), 84.

(4) 石部, 細田, 東出: 学振 19 委 (昭和 35), 5808.

(5) 前川, 米山, 藤森: 分析化学, 10 (1961), 341.

(6) JIS G 1232 (1963): 鋼のジルコニウム分析方法

(7) A. Ya. Sheskovskaya: Zh. Analit. Khim. USSR, 17 (1962), 949.

つど調製した。

(5) P-ニトロフェノール溶液 (1%) : P-ニトロフェノール 1 g をエチルアルコール 100 mL に溶解し調製した。

(6) 硫酸アルミニウム溶液 (5%) : 硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 25 g を適量の水に溶解し、水で 500 mL にうすめて調製した。

(7) 洗浄液 : 水 1 L にクベロン溶液 (6%) 20 mL を加えて調製した。その他チオグリコール酸溶液 (10%)、チオ尿素溶液 (1%)、酒石酸溶液 (25%)、修酸溶液 (4%)、硫酸 (1+1) および (1+9)、アンモニア水 (1+1) などを調製した。なお試薬はすべて特級品を使用した。

2. 装 置

- (1) 日立製分光光度計 EPU-2A 型, セル 10 mm
- (2) 東亜電波製ガラス電極 pH メーター HM 5A 型

III. 実 験 方 法

1. XO による吸光光度法

純鉄 1 g を 300 mL のビーカーにはかりとり過塩素酸 (60%) 10 mL を加えて加熱分解し、冷却したのちジルコニウム標準溶液の一定量を添加し水で正確に 200 mL とする。これより 20 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、アンモニア水 (1+1) を水酸化物の沈澱が生成するまで滴加したのち硫酸 (1+9) を加えて酸度を調整する。水で液量を約 70 mL にしたのちチオグリコール酸溶液 (10%) を加えて鉄をマスクし、チオ尿素溶液 (1%) 5 mL および XO 溶液 (0.05%) 10 mL を加え水で正確に 100 mL とする。この溶液の一部を 10 mm のセルにとり水を対照として吸光度を測定する。つぎにメスフラスコに酸性フッ化アンモニウムの結晶を加えて Zr-XO 錯塩を分解したのち再び吸光度を測定する。

2. クベロンによる分離法

タングステン溶液 5 mL (W 500 mg) を 300 mL のビーカーに分取し、これにジルコニウム標準溶液の一定量を添加したのち酒石酸溶液 (25%)、修酸溶液 (4%) および硫酸 (1+1) を加え P-ニトロフェノールを指示薬としてアンモニア水で中和し、その過剰 2~3 mL を加え冷却する。硫酸 (1+9) を滴加して pH を調整 (pH メーター使用) したのち水で液量を約 200 mL とし、クベロン溶液 (6%) を滴加してジルコニウムを沈澱させ、よく振とうして沈澱を凝集させる。少量の口紙パルプを加えてふりまぜたのち口紙 (6 種) を用いて口過し洗浄液で 5~6 回洗浄する。沈澱を口紙とともにもとのビーカーに移し、硝酸および過塩素酸 (60%) をそれぞれ 10 mL 加えて加熱分解し、白煙処理したのち冷却し水で正確に 100 mL とする。乾燥口紙 (6 種) を用いて口過しその一部 10 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸アルミニウム溶液 (5%) 5 mL を添加する。以下、確立した XO による吸光光度法により処理しジルコニウムを定量する。

IV. 基 礎 実 験

1. XO による吸光光度法の基礎条件

(1) 吸収曲線と波長の選定

ジルコニウム 0.10~0.30 mg, アンモニア水 (1+1) で中和後の硫酸 (1+9) の添加量 6 mL とし、室温にて生成させた Zr-XO 錯塩および XO 溶液 (空実験溶液) の吸光度を測定し吸収曲線を求めた。結果は Fig. 1 に示すように XO

Fig. 1 Absorption curve.

溶液 (空実験溶液) を対照とした場合の Zr-XO 錯塩の吸収極大はジルコニウム 0.10 mg の場合 545 mμ, 0.20 mg および 0.30 mg の場合 550 mμ にある。しかし Fig. 2 に示

Fig. 2 Selection of wavelength.

すように、ジルコニウム量 (0.00~0.30 mg/100 mL) と吸光度との関係は 532 mμ においてのみベールの法則にしたがうことを確認した。したがって吸光度の測定波長として 532 mμ を選んだ。

(2) 塩酸、硝酸および過塩素酸の影響

分取した試料溶液に塩酸、硝酸および過塩素酸(60%)を種々添加して実験を行ないこれらの酸の影響を検討した。その結果、分取した試料溶液中塩酸は 5 mL、硝酸 および過塩素酸はそれぞれ 2 mL まで影響のないことを確認した。硝酸および過塩素酸は 2 mL 以上になると吸光度をわずかに増加させるが、空実験値を補正した吸光度は塩酸の場合と同様 5 mL まで一定である。したがって試料は塩酸、硝酸、過塩素酸のいずれを用いて分解しても差支えない。

(3) アンモニア水 (1+1) 添加量の影響

塩酸、硝酸および過塩素酸の中和に用いるアンモニアの影響を検討するためアンモニア水 (1+1) を滴加してわずかに水酸化物の沈澱を生成させたのちその過剰を添加して実験を行なった。結果は Fig. 3 に示すように 0.6 mL までは影響ないが、それ以上は負の誤差を与えることを確認した。したがって中和に際しては十分注意する必要がある。

Fig. 3 Effect of the amount of ammonium hydroxide added on the formation of Zr-xylenol orange complex salt.

(4) 硫酸 (1+9) 添加量の影響

アンモニア水 (1+1) で中和後の硫酸 (1+9) の添加量を変えて実験を行ないその影響を検討した。結果は Fig. 4 に示すように 4~7 mL で一定の吸光度が得られた。したがって硫酸 (1+9) の添加量は 6 mL とした。

(5) 液温の影響

Zr-XO 錯塩生成時の液温の影響について、室温および 80°C の二条件をとり実験を行なったがいずれも同一の結果が得られた。したがって室温にて操作することにした。

(6) チオ尿素溶液 (1%) 添加量の影響

銅はその含有量が高くなると鉄のマスクに用いるチオグリコール酸と反応して沈澱を生成し妨害する。しかしこの影響はチオ尿素を用いることにより除去することができる。そこでチオ尿素溶液 (1%) の添加量を変えて実験を行ないその影響を検討した。その結果、チオ尿素溶液 (1%) は 20 mL 添加しても影響はなく、3 mL で分取した試料溶

液中 5 mg の銅の影響を除去し得ることを確認した。したがってチオ尿素溶液 (1%) の添加量は 5 mL とした。

Fig. 4 Effect of the amount of sulfuric acid added on the formation of Zr-xylenol orange complex salt.

(7) 硫酸アルミニウム溶液 (5%) 添加量の影響

Zr-XO 錯塩の生成におよぼす硫酸アルミニウム溶液 (5%) 添加量の影響について、後に述べるようにクベロンを用いて分離したジルコニウムの沈澱を硝酸および過塩素酸 (60%) で処理して得た試料溶液を用い実験を行なった。結果は Fig. 5 に示すように硫酸アルミニウム溶液 (5%) を 1 mL 以上添加する必要があることを確認した。なお硫酸アルミニウム溶液 (5%) は 20 mL 添加しても影響は認められなかった。したがってその添加量は 5 mL とした。

Fig. 5 Effect of the amount of aluminum sulfate solution added on the formation of Zr-xylenol orange complex salt.

(8) Zr-XO 錯塩の安定性

室温にて生成させた Zr-XO 錯塩の経時変化について実験を行ないその安定性を検討した。結果は Fig. 6 に示すように XO 溶液 (0.05%) 10 mL 添加, 1 min 後より 20 min 間は安定であることを確認した。なおこの安定性は試薬 (XO) により異なることがあるのであらかじめチェックし

ておく必要がある。

(9) 空実験値について

Fig.6 Stability of Zr-xylenol orange complex salt.

Zr-XO 錯塩は F^{1-} により分解されるので、吸光度を測定したのち F^{1-} を添加して錯塩を分解し、この吸光度を測定して空実験値とすることが出来る。実験においては酸性フッ化アンモニウムの結晶を用いたが、0.01g の添加により Zr-XO 錯塩 (Zr 0.30 mg) は完全に分解され、0.5g 添加しても影響のないことを確認した。この操作によれば空実験用として試料溶液を別に分取する必要がなく、また試薬量の差による誤差を同時に補正することができる。したがって操作が簡単になり、精度も向上する。なお酸性フッ化アンモニウムの添加量は 0.05~0.1g とした。

(10) 共存元素の影響

共存元素の許容量は、分取した試料溶液中鉄 200 mg, マンガン 15 mg, ニッケル 50 mg, クロム 50 mg, モリブデン 15 mg, 銅 5 mg, タングステン 0.25 mg, バナジウム 20 mg, コバルト 20 mg, チタン 5 mg, アルミニウム 80 mg, セレン 2 mg である。ニオブは妨害する。

2. クベロンによる分離法の基本条件

(1) pH の影響

アンモニア水を滴加して溶液の pH を約 8.5 にしたのち硫酸 (1+9) を滴加して pH を 5.0~8.0 とし、その影響を検討した。結果は Table 1 に示すように pH 5.0~7.5 において定量的に沈澱することを確認した。したがって沈澱生成時の pH として 6.2 ± 0.3 を選んだ。なお pH の調整には pH メーターを用いることにした。

(2) 酒石酸溶液 (25%) 添加量の影響

酒石酸溶液 (25%) の添加量を 10~50 mL とし、その影響を検討した。結果は Table 2 に示すようにいずれの場合も定量的に沈澱し影響のないことを確認した。したがって酒石酸溶液 (25%) の添加量は 40 mL とした。

(3) 修酸溶液 (4%) 添加量の影響

修酸溶液 (4%) の添加量を 0~20 mL とし、その影響を検討した。結果は Table 3 に示すように修酸を添加しないと完全に沈澱しないが、5 mL 以上添加すれば定量的に沈

澱することを確認した。したがって修酸溶液 (4%) の添加量は 10 mL とした。

Table 1 Effect of pH on the formation of Zr-cupferrate complex salt.

pH	Zr added (mg)	Zr found (mg)	Difference (mg)
5.0	1.00	0.99	-0.01
	2.00	2.02	+0.02
5.5	1.00	0.99	-0.01
	2.00	2.00	0
6.0	1.00	1.01	+0.01
	2.00	1.98	-0.02
6.5	1.00	0.97	-0.03
	2.00	2.02	+0.02
6.8	1.00	0.99	-0.01
	2.00	2.00	0
7.0	1.00	1.01	+0.01
	2.00	1.98	-0.02
7.3	1.00	1.01	+0.01
	2.00	2.00	0
7.5	1.00	0.99	-0.01
	2.00	2.02	+0.02
8.0	1.00	0.77	-0.23
	2.00	1.67	-0.33

Table 2 Effect of the amount of tartaric acid solution added on the formation of Zr-cupferrate complex salt.

Tartaric acid solution (25%) added (mL)	Zr added (mg)	Zr found (mg)	Difference (mg)
10	1.00	1.01	+0.01
	2.00	1.98	-0.02
20	1.00	0.99	-0.01
	2.00	1.98	-0.02
30	1.00	0.99	-0.01
	2.00	2.02	+0.02
40	1.00	0.99	-0.01
	2.00	1.98	-0.02
50	1.00	1.01	+0.01
	2.00	2.00	0

(4) 硫酸 (1+1) 添加量の影響

硫酸 (1+1) の添加量を 0~25 mL とし、その影響を検討した。結果は Table 4 に示すように 15 mL 以上添加する必要があることを確認した。したがって硫酸 (1+1) の添加量は 20 mL とした。

(5) 液温の影響

沈澱生成時の液温を 5°~100°C とし、その影響を検討した。結果は Table 5 に示すように 5°~50°C において定量的に沈澱することを確認した。

(6) クベロン溶液 (6%) 添加量の影響

ジルコニウム標準溶液 5 mL (Zr 5.00 mg) を分取し、ク

ペロン溶液 (6%) の添加量を 3~30 mL とし、その影響を検討した。結果は Table 6 に示すように 15 mL 以上添加

する必要があることを確認した。したがってクペロン溶液 (6%) の添加量は 20 mL とした。

Table 3 Effect of the amount of oxalic acid solution added on the formation of Zr-cupferrate complex salt.

Oxalic acid solution (4%) added (mL)	Zr added (mg)	Zr found (mg)	Difference (mg)
0	1.00	0.91	-0.09
	2.00	1.88	-0.12
5	1.00	0.99	-0.01
	2.00	1.98	-0.02
10	1.00	0.99	-0.01
	2.00	2.00	0
15	1.00	1.01	+0.01
	2.00	2.00	0
20	1.00	0.99	-0.01
	2.00	2.00	0

Table 4 Effect of the amount of sulfuric acid added on the formation of Zr-cupferrate complex salt.

Sulfuric acid (1+1) added (mL)	Zr added (mg)	Zr found (mg)	Difference (mg)
0	1.00	0.62	-0.38
	2.00	1.59	-0.41
5	1.00	0.77	-0.23
	2.00	1.73	-0.27
10	1.00	0.89	-0.11
	2.00	1.86	-0.14
15	1.00	1.01	+0.01
	2.00	2.00	0
20	1.00	1.01	+0.01
	2.00	1.98	-0.02
25	1.00	1.01	+0.01
	2.00	2.02	+0.02

Table 5 Effect of temperature on the formation of Zr-cupferrate complex salt.

Temperature (°C)	Zr added (mg)	Zr found (mg)	Difference (mg)
5	1.00	1.01	+0.01
	2.00	2.00	0
20	1.00	1.01	+0.01
	2.00	2.02	+0.02
30	1.00	0.99	-0.01
	2.00	2.00	0
40	1.00	1.01	+0.01
	2.00	2.02	+0.02
50	1.00	1.01	+0.01
	2.00	2.00	0
70	1.00	0.93	-0.07
	2.00	1.90	-0.10
100	1.00	0.89	-0.11
	2.00	1.75	-0.25

Table 6 Effect of the amount of cupferron solution added on the formation of Zr-cupferrate complex salt.

Cupferron solution (6%) added (mL)	Zr added (mg)	Zr found (mg)	Difference (mg)
3	5.00	4.30	-0.70
5	5.00	4.54	-0.46
10	5.00	4.64	-0.36
15	5.00	4.92	-0.08
20	5.00	5.00	0
30	5.00	4.92	-0.08

(7) 融剤の選定

酸化タングステン 0.63 g (W 500 mg) をピロ硫酸カリウムおよびピロ硫酸ナトリウム 10 g でそれぞれ融解したのうち、融塊を酒石酸溶液 (25%) 40 mL および修酸溶液 (4%) 10 mL の混合溶液に溶解し、これにジルコニウム 0.10~2.00 mg を添加し実験を行なった。結果は Table 7 に示す

Table 7 Selection of reagent for the fusing of oxides.

Reagent	Zr added (mg)	Zr found (mg)	Difference (mg)
Potassium pyrosulfate	0.10	0.06	-0.04
		0.05	-0.05
	0.50	0.31	-0.19
		0.29	-0.21
	1.00	0.65	-0.35
		0.73	-0.27
	2.00	1.50	-0.50
		1.62	-0.38
Sodium pyrosulfate	0.10	0.10	0
		0.09	-0.01
	0.50	0.48	-0.02
		0.52	+0.02
	1.00	1.04	+0.04
		1.00	0
	2.00	1.97	-0.03
		2.05	+0.05

ようにカリウム塩は沈澱の生成を妨害するが、ナトリウム塩は何ら妨害しないことを確認した。したがって酸化物はピロ硫酸ナトリウムを用いて融解することにした。

(8) 分離精度

酸化タングステン 0.63 g (W 500 mg) をピロ硫酸ナトリウム 10 g で融解し、得られた融塊を酒石酸溶液 (25%) 40 mL および修酸溶液 (4%) 10 mL の混合溶液に溶解し、これにジルコニウム 0.10~1.00 mg を添加し実験を行なった。結果は Table 8 に示すように 500 mg のタングステンと共存する 0.10 mg のジルコニウムも精度よく分離定量し得ることを確認した。

3. 検量線の作成

以上の実験結果から定めたつぎの操作により検量線を作成した。

純鉄 1 g を数個のビーカーにはかりとり過塩素酸 (60%) 20 mL を加えて加熱分解し、引続き加熱して白煙を発生さ

せ冷却する。水を加えて塩類を溶解したのち 200 mL のメスフラスコに移し、これにジルコニウム標準溶液 0.5~3

Table 8 Separation accuracy of zirconium from tungsten.

W taken (mg)	Zr added (mg)	Zr found (mg)	Difference (mg)
500	0.100	0.100	0
		0.096	-0.004
		0.100	0
		0.092	-0.008
	0.200	0.202	+0.002
		0.206	+0.006
		0.198	-0.002
		0.206	+0.006
	0.300	0.298	-0.002
		0.306	+0.006
		0.290	-0.010
		0.302	+0.002
	0.500	0.500	0
		0.488	-0.012
		0.496	-0.004
		0.508	+0.008
	1.00	0.99	-0.01
		1.01	+0.01
		0.97	-0.03
		1.01	+0.01

mL を加え水で正確に 200 mL とする。これより 20 mL を 100 mL のメスフラスコに分取し、アンモニア水 (1+1) を

オグリコール酸溶液 (10%) を青色が消えるまで加えて鉄をマスクし、チオ尿素溶液 (1%) 5 mL を加えてふりまぜ、さらに XO 溶液 (0.05%) 10 mL を加え水で正確に 100 mL とする。この溶液の一部を 10 mm のセルにとり水を対照として波長 532 m μ における吸光度を測定する。つぎにメスフラスコに酸性フッ化アンモニウムの結晶 0.05~0.1 g を加えてふりまぜ再び吸光度を測定し、前後の差を求める。得られた吸光度とジルコニウム量との関係を求め検量線とする。

V. 分 析 操 作

以上の実験結果から分析操作をつぎのように定めた。

1. 0.02% 以上 の 場 合

試料 1 g を 300 mL のビーカーにはかりとり塩酸 (1+1) 30 mL を加えて加熱分解する。硝酸 5 mL を加えて酸化し、引続き加熱して液量が約 10 mL になるまで蒸発する。水約 50 mL を加え 1~2 min 間煮沸したのちろ紙バルブを用いてろ過し、温塩酸 (2+100) で 5~6 回洗浄する。ろ洗液は合せ、約 100 mL になるまで蒸発し保存する。沈澱はろ紙バルブとともに磁製ルツボに移し、乾燥後強熱して酸化物とし冷却する。これにピロ硫酸ナトリウム 10 g を加え静かに加熱してピロ硫酸ナトリウムが融解してから 650°~700°C で 5~7 min 間強熱して酸化物を融解し冷却する。

Table 9 Results of the determination of zirconium in the synthetic samples.

Procedure 1						Procedure 2					
Sample* taken (g)	Zr added (%)	Aliquot	Absorbance	Zr found (%)	Difference (%)	Sample* taken (g)	Zr added (%)	Aliquot	Absorbance	Zr found (%)	Difference (%)
1.0000	0.020	40/200	0.100	0.020	0	2.000	0.003	50/100	0.055	0.002	-0.001
			0.105	0.021	+0.001				0.080	0.003	0
			0.095	0.019	-0.001				0.060	0.002	-0.001
1.0000	0.050	40/200	0.255	0.050	0	2.000	0.005	50/100	0.110	0.004	-0.001
			0.250	0.049	-0.001				0.125	0.005	0
			0.260	0.051	+0.001				0.140	0.006	+0.001
1.0000	0.100	40/200	0.525	0.102	+0.002	2.0000	0.010	50/100	0.235	0.009	-0.001
			0.510	0.099	-0.001				0.255	0.010	0
		20/200	0.260	0.101	+0.001				0.260	0.010	0
			0.250	0.097	-0.003						
1.0000	0.300	10/200	0.375	0.290	-0.010	2.0000	0.015	50/100	0.400	0.016	+0.001
			0.390	0.302	+0.002				0.390	0.015	0
			0.395	0.306	+0.006				0.365	0.014	-0.001
1.0000	0.500	10/200	0.645	0.500	0	2.0000	0.025	50/100	0.640	0.025	0
			0.640	0.496	-0.004				0.620	0.024	-0.001
		5/200	0.330	0.512	+0.012			25/100	0.325	0.025	0
			0.320	0.496	-0.004				0.310	0.024	-0.001
1.0000	0.800	5/200	0.515	0.800	0	2.0000	0.050	50/100	0.660	0.052	+0.002
			0.505	0.784	-0.016				0.630	0.049	-0.001
			0.520	0.808	+0.008				0.645	0.050	0

* High Speed Steel (SKH 2)

水酸化物の沈澱がわずかに生成するまで滴加したのち硫酸 (1+9) 6 mL を加える。水で液量を約 70 mL としたのちチ

融塊を酒石酸溶液 (25%) 40 mL および修酸溶液 (4%) 10 mL の混合溶液に加熱溶解したのち硫酸 (1+1) 20 mL を加え、

P-ニトロフェノールを指示薬としてアンモニア水を滴加して中和し、その過剰 2~3 mL を加え流水中で冷却する。

合せ水で正確に 200 mL とする。これより 40 mL 以下 (Zr 0.30 mg 以下) を 100 mL のメスフラスコに分取する。以

Table 10 Results of the determination of zirconium in the actual samples.

Sample	Procedure 1				Procedure 2				Gravimetric method (%)
	Sample taken (g)	Aliquot	Absorbance	Zr found (%)	Sample taken (g)	Aliquot	Absorbance	Zr found (%)	
High Speed Steel No.1 (W : 6 %)	1.0000	40/200	0.175 0.170 0.160 0.180	0.035 0.034 0.032 0.036	2.0000	25/100	0.450 0.435 0.440 0.445	0.036 0.035 0.035 0.036	—
High Speed Steel No.2 (W : 6 %)	1.0000	10/200	0.575 0.570 0.560 0.580	0.452 0.448 0.440 0.456	—	—	—	—	0.46
High Speed Steel No.3 (W : 12 %)	1.0000	40/200	0.250 0.230 0.220 0.250	0.050 0.046 0.044 0.050	2.0000	25/100	0.630 0.600 0.620 0.600	0.049 0.047 0.048 0.047	—
High Speed Steel No.4 (W : 12 %)	1.0000	20/200	0.280 0.280 0.290 0.300	0.110 0.110 0.115 0.118	2.0000	10/100	0.560 0.545 0.570 0.540	0.110 0.107 0.112 0.106	—
High Speed Steel No.5 (W : 12 %)	1.0000	10/200	0.510 0.520 0.520 0.535	0.400 0.410 0.410 0.420	—	—	—	—	0.43
High Speed Steel No.6 (W : 12 %)	1.0000	5/200	0.400 0.410 0.390 0.400	0.632 0.648 0.616 0.632	—	—	—	—	0.66
High Speed Steel No.7 (W : 18 %)	1.0000	40/200	0.090 0.080 0.085 0.085	0.018 0.016 0.017 0.017	2.0000	50/100 25/100	0.410 0.430 0.205 0.220	0.016 0.017 0.016 0.017	—
High Speed Steel No.8 (W : 18 %)	1.0000	40/200	0.145 0.135 0.140 0.135	0.029 0.027 0.028 0.027	2.0000	25/100	0.370 0.360 0.365 0.360	0.029 0.028 0.028 0.028	—
High Speed Steel No.9 (W : 18 %)	1.0000	20/200 10/200	0.740 0.720 0.370 0.360	0.292 0.284 0.290 0.283	—	—	—	—	0.31
High Speed Steel No.10 (W : 18 %)	1.0000	5/200	0.585 0.600 0.580 0.590	0.920 0.944 0.912 0.928	—	—	—	—	0.96

pH メーターを用いて pH を測定しながら硫酸 (1+9) を滴加して溶液の pH を 6.2 ± 0.3 とし、水で液量を約 200 mL とする。これにクベロン溶液 (6%) 20 mL を滴加してジルコニウムの沈澱を生成させよく振とうして沈澱を凝集させる。約 10 min 間放置したのち少量の口紙パルプを加えてふりまぜ、口紙 (6 種) を用いて口過し洗浄液で 5~6 回洗浄する。沈澱は口紙とともに元のビーカーに移し、硝酸および過塩素酸 (60%) をそれぞれ 10 mL 加えて加熱分解し白煙処理したのち冷却する。この溶液をさきの口洗液に

下、検量線作成時の操作と同様に処理して吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線を用いてジルコニウム量を求める。

2. 0.05% 以下の 場 合

試料 2 g を 300 mL のビーカーにはかりとり、塩酸 (1+4) 150 mL を加えて加熱分解する。水で液量を約 150 mL にしたのち $10^{\circ} \sim 15^{\circ} \text{C}$ に冷却し、これに赤褐色の沈澱がわずかに生成するまでクベロン溶液 (6%) を滴加する。少量の口紙パルプを加えてよく振とうして沈澱を凝集させたの

ちろ紙(6種)を用いてろ過し、塩酸(1+9)で5~6回洗浄する。沈澱はろ紙とともに磁製ルツボに移し、乾燥したのち強熱して酸化物とする。以下、1.の操作と同様に処理してジルコニウムを沈澱分離する。得られた沈澱をろ紙とともにもとのピーカーに移し、硝酸20 mL および過塩素酸(60%)10 mL をそれぞれ加えて加熱分解し白煙処理したのち冷却する。水で正確に100 mL としたのち乾燥ろ紙(6種)を用いてろ過する。これより50 mL または25 mL を100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸アルミニウム溶液(5%)5 mL を加える。以下、検量線作成時の操作と同様に処理して吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線を用いてジルコニウム量を求める。

VI. 合成試料および実際試料中のジルコニウムの定量結果

1. 合成試料

ジルコニウムを含有しない高速度鋼(W 18%)にジルコニウム標準溶液の一定量を添加し、上記の分析操作1.および2.によりジルコニウムを定量した。結果はTable 9に示すように添加量とよく一致した値が得られた。

2. 実際試料

ジルコニウムを添加して溶製した3種類の高速度鋼(W 6, 12, 18%)中のジルコニウムを上記の分析操作1.および2.により定量した。結果はTable 10に示すように良好な結果が得られた。

VII. 結 言

(1) XOによる吸光光度法の基礎条件を検討してその簡略化をはかるとともにクペロンによるタングステンとジルコニウムの分離条件を検討してタングステン含有鋼中のジルコニウム定量への応用を試み、分析操作を規定した。

(2) Zr-XO 錯塩の吸収極大は波長545~550 m μ にあるが、ジルコニウム量(0.00~0.30 mg/100 mL)と吸光度との関係は532 m μ においてのみベールの法則にしたがう。したがって吸光度の測定波長として532 m μ を選んだ。

(3) 塩酸、硝酸および過塩素酸はアンモニアで中和すればZr-XO 錯塩の生成を妨害しない。ただしアンモニアの過剰添加は負の誤差を与える。

(4) アンモニアで中和後の硫酸(1+9)の添加量は6 mL が最適であった。

(5) Al³⁺はZr-XO 錯塩の生成反応を促進し、呈色を安定化する作用がある。この効果はZr-XO 錯塩を室温にて生成させる場合とくに大きい。

(6) 空実験値は酸性フッ化アンモニウムの結晶を添加してZr-XO 錯塩を分解した溶液の吸光度とした。これによれば操作が簡単になり精度も向上する。

(7) 共存元素の許容量は分取した試料溶液中鉄200 mg, マンガン15 mg, ニッケル50 mg, クロム50 mg, モリブデン15 mg, 銅5 mg, タングステン0.25 mg, パナジウム20 mg, コバルト20 mg, チタン5 mg, アルミニウム80 mg, セレン2 mgである。ニオブは妨害する。

(8) Zr-クペロン錯塩は酒石酸および修酸を含むpH 5.0~7.5の溶液中において定量的に生成され沈澱する。この条件においてはタングステンは沈澱しない。

(9) カリウム塩はZr-クペロン錯塩の生成を妨害するがナトリウム塩は妨害しない。したがって酸化物はピロ硫酸ナトリウムを用いて融解した。

(10) この分離法によれば500 mgのタングステンと共存する0.1~5 mgのジルコニウムを精度よく分離することができる。

(11) 本法は、タングステン含有鋼中に含有される0.005~1%のジルコニウムの定量に適している。

(12) 本法を合成試料および実際試料中のジルコニウムの定量に適用し、満足すべき結果を得た。