吸光光度法による高合金鋼中の微量リンの定量*

榊

隆**

Takashi Sakaki : On the Determination of Microamounts of Phosphorus in High Alloy Steel by the Spectrophotometric Method. An experiment was carried out to establish an accurate method for the determination of microamounts of phosphorus in high alloy steels such as heat resisting steels and alloys containing large amounts of niobium, tantalum, titanium and other elements.

The phosphorus was separated from the various elements by coprecipitating it with beryllium hydroxide in an ammoniacal solution containing EDTA and the coprecipitated niobium, tantalum and other elements with beryllium hydroxide and phosphorus were separated from the phosphorus by extracting as cupferrates with *n*-butylalcohol-chloroform mixture in a sulfuric acid solution containing hydrofluoric acid. By using jointly these separation techniques, microamounts of phosphorus could be separated accurately from large amounts of chromium, cobalt, iron, molybdenum, nickel, niobium, tantalum, titanium, tungsten, vanadium, zirconium and other elements.

The separated phosphorus was determined by the spectrophotometric method with molybdenum blue. In this method, the phosphorus was extracted as phosphomolybdic acid with *n*-butylalcohol-chloroform mixture in 1.2 N sulfuric acid solution and back extracted as molybdenum blue into 10 mL or 20 mL of a reducing solution containing 1 g of stannous chloride per 100 mL of 0.6 N hydrochloric acid, and the absorbance of the obtained molybdenum blue was measured at a wavelength of 945 nm.

As a result of the experiment, the author succeeded in establishing a method in which 0.0005 to 0.02% of phosphorus in high alloy steels such as heat resisting steels and alloys containing large amounts of niobium, tantalum, titanium and other elements can precisely be measured.

The phosphorus contents in synthetic and actual samples were measured by this method with satisfactory results.

(Received February 28, 1973)

I. 緒 言

鉄鋼中のリンの定量法には各種の方法^{(1)~(5)}があるが、いずれの方法もニオブ、タンタル、チタンなどを多量に含有する高合金鋼への適用が困難である。そこでリンの定量法としてリンモリブデン酸を有機溶媒で抽出し、還元溶液にモリブデン青として逆抽出する方法^{(4) (6)~(10)}の基礎条件を検討するとともに共存元素の分離法として水酸化ベリリウム共沈分離法⁽¹¹⁾およびクペロン分離法^{(12) (13)}の適用を試み、定量法の確立を図った。その結果、ニオブ、タンタル、チタンなどを多量に含有する耐熱鋼、耐熱合金などの高合金鋼中に含有される 0.0005~0.02% のリンを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) リン標準溶液 (1 mL = 10 μ g P): リン酸一ナトリウム ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を 110°C で恒量とし、デシケーター中で冷却したのちその 0.3871 g を適量の水に溶解し、水で正確に 1 L にうすめて標準原液を調製し、これを水で正確に 10 倍にうすめて標準溶液を調製した。

(2) モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%): モリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 10 g を適量の水に溶解し、水で 100 mL にうすめて調製した。この溶液は使用のつど調製した。

(3) 塩化第一スズ溶液 (1%): 塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

- (5) JIS G 1214 (1969) 鉄および鋼中のリン定量方法。
- (6) 横須賀 繁: 分析化学, **5** (1956), 395.
- (7) 石原義博, 田中靖郎: 分析化学, **6** (1957), 724.
- (8) 猪熊繁夫, 土屋武久, 磯村庄二: 分析化学, **15** (1966), 1378.
- (9) 山口信由, 長谷川 実: 分析化学, **19** (1970), 571.
- (10) JIS G 1326 (1970) フェロニッケル分析方法。
- (11) 榊 隆: 金属学会誌, **35** (1971), 1082.
- (12) JIS G 1318 (1968) フェロバナジウム分析方法。
- (13) JIS G 1224 (1969) 鉄および鋼中のアルミニウム定量方法。

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

* 1972 年 10 月金属学会名古屋大会に発表

- (1) 日本学術振興会編: 鉄鋼迅速分析法, 丸善, (1956), 79.
- (2) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編: 鉄鋼化学分析全書, 日刊工業新聞社, 第 4 巻 (1963), 151.
- (3) 日本学術振興会編: 鉄鋼迅速分析法 (続), 丸善, (1966), 22, 542.
- (4) 神森大彦, 田口 勇, 香山武夫: 金属学会誌, **30** (1966), 78.

10 g を適量の塩酸(1+1)に溶解し、塩酸(1+1)で 100 mL にうすめて原液を調製し、これを水で 10 倍にうすめて調製した。これらの溶液は使用のつど調製した。

(4) 混合溶媒： n -ブチルアルコール 1 容とクロロホルム 3 容を混合して調製した。

(5) ベリリウム溶液 (1 mL=1 mg Be)：硫酸ベリリウム ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 19.7 g を適量の水に溶解し、硫酸(1+1) 20 mL を加えたのち水で正確に 1 L にうすめて調製した。

(6) EDTA 溶液 (10%)：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム ($\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 50 g を適量の水に溶解し、水で 500 mL にうすめて調製した。この溶液は使用のつど調製した。

(7) クペロン溶液 (6%)：クペロン 6 g を水 100 mL に溶解し調製した。この溶液は使用のつど調製した。

その他硫酸(1+1, 1+10), フッ化水素酸(1+10), ホウ酸溶液(2%), アンモニア水(1+50)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-2 A 型, 液槽 10 mm
- (2) 東亜電波製ガラス電極 pH メーター HM-5 A 型

III. 実験方法

1. リンモリブデン酸抽出 - モリブデン青による吸光度法

リン標準溶液の一定量を 100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸(1+1), フッ化水素酸(1+10), ホウ酸溶液(2%)などを加え、水で正確に 100 mL とする。これより 20 mL を 100 mL の分液漏斗に分取し、モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)を加えてふりまぜたのち混合溶媒を加えて振とうする。しばらく静置したのち下相の有機溶媒相をあらかじめ乾燥してある 100 mL の分液漏斗に移し、もとの分液漏斗に混合溶媒を加えて再び振とうし、下相の有機溶媒相を主溶液に合せる。塩化第一スズ溶液(1%)を正確に加えて振とうし、下相の有機溶媒相をすてたのち水溶液相の一部を 10 mm の液槽にとり、水を対照として吸光度を測定する。

2. リンの分離法

さきに報告した高合金鋼中の微量スズの定量法⁽¹¹⁾においてスズの分離に用いた水酸化ベリリウム共沈分離法⁽¹¹⁾によりリンの分離を試み、さらに水酸化ベリリウム共沈分離法において水酸化ベリリウムと共沈するニオブ、タンタルおよび一部のチタンなどの分離にクペロン分離法⁽¹²⁾⁽¹³⁾の適用を試みた。

IV. 基礎実験

1. リンモリブデン酸抽出 - モリブデン青による吸光度法の基礎条件

(1) 吸収曲線と波長の選定

リン 0, 10 μg , 硫酸濃度 1.3 N, モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)の添加量 3 mL として抽出したリンモリブデン酸を塩化第一スズ溶液(1%) 10 mL で還元逆抽出して生成させたモリブデン青および空実験溶液の吸光度を測定して吸収曲線を求めた。結果は Fig. 1 に示すように空実験溶液の吸収は測定範囲の波長においてはほとんどないが、モリブデン青の吸収極大は波長 700 nm と 945 nm にあり、分子吸光係数は波長 700 nm の場合約 13300, 945 nm の場合約 18200 である。したがって吸光度の測定波長として感度の高い 945 nm を選んだ。なお空実験溶液およびモリブデン青の吸光度は少なくとも 2 hr は安定である。

Fig. 1 Absorption curves

(2) 硫酸濃度の影響

リンモリブデン酸の生成および混合溶媒による抽出は硝酸^{(4)(6)~(8)(10)}, 過塩素酸⁽⁸⁾, 硫酸⁽⁹⁾などの酸性溶液にて行われているが、本実験においては後に述べるようにニオブ、タンタル、チタンなどを分解するため試料溶液の調製に硫酸-硫酸アンモニウム処理法を用いることにしたのでリンモリブデン酸の生成および抽出は硫酸酸性溶液にて行なうことにした。そこでリン 0, 50 μg を 100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸(1+1) 3~11 mL を添加したのち水で正確に 100 mL として調製した試料溶液より 20 mL を分取し、モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)の添加量を 3 mL として実験を行ない、硫酸濃度の影響を検討した。結果は Fig. 2 に示すようにリンモリブデン酸は硫酸酸性の場合 0.75~1.50 N (モリブデン酸アンモニウム溶液添加前の濃度)にて定量的に生成され、抽出されることを確認した。したがってリンモリブデン酸の生成および抽出時の硫酸濃度は 1.2 N とし、試料溶液は硫酸(1+1) 7 mL で処理し、水で正確に 100 mL として調製し、これより 20 mL を分取することにした。なお硫酸濃度 1.2 N においては分取した試料溶液中に硫酸アンモニウム 1 g, 過塩素酸(60%) 0.5 mL が共存しても影響はない。

(3) モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)添加量の影響

リン 0, 100 μg を 100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸(1+1) 7 mL を添加したのち水で正確に 100 mL として

Fig.2 Effect of sulfuric acid concentration

Fig.3 Effect of the amount of ammonium molybdate solution (10%) added

調製した試料溶液より 20 mL を分取し、モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)の添加量を 1.0~5.0 mL として実験を行ない、その影響を検討した。結果は Fig.3 に示すようにリン 20 μg /20 mL においては 1.5~5.0 mL で一定の吸光度が得られた。したがってモリブデン酸アンモニウム溶液(10%)の添加量は 3 mL とした。

(4) モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)添加後の放置時間の影響

リン 0, 50 μg を 100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸(1+1)7 mL を添加したのち水で正確に 100 mL として調製した試料溶液より 20 mL を分取し、モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)3 mL 添加後の放置時間を 0~10 min 間として実験を行ない、その影響を検討した。結果は Fig.4 に示すように 30 sec 以上放置することにより一定の吸光度が得られた。したがってモリブデン酸アンモニウム溶液(10%)3 mL 添加後 1 min 間放置することにした。

(5) ホウ酸溶液(2%)添加量の影響

後に述べるように試料溶液調製時ニオブ、タンタルなどの加水分解を防止するためフッ化水素酸(1+10)5 mL を用いることにしたが、フッ化水素酸はリンモリブデン酸の生

成を妨害するのでそのマスクングにホウ酸が用いられている⁽⁵⁾。そこでフッ化水素酸(1+10)5 mL をマスクングするのに必要なホウ酸溶液(2%)の添加量とその影響を検討するためリン 0, 50 μg を 100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸(1+1)7 mL, フッ化水素酸(1+10)5 mL およびホウ酸溶液(2%)0~20 mL を添加したのち水で正確に 100 mL として調製した試料溶液より 20 mL を分取して実験を行なった。結果は Fig.5 に示すようにフッ化水素酸(1+10)1 mL をマスクングするにはホウ酸溶液(2%)1.6 mL 以上を添加する必要がある。なおホウ酸溶液(2%)は分取した試料溶液中に 10 mL 共存しても影響はない。したがって試料溶液調製時のホウ酸溶液(2%)の添加量は 20 mL とした。

Fig.4 Effect of standing time after the addition of ammonium molybdate solution(10%)

Fig.5 Effect of the amount of boric acid solution (2%) added

(6) リンモリブデン酸抽出時の振とう時間および抽出回数の影響

リン 0, 100 μg を 100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸(1+1)7 mL を添加したのち水で正確に 100 mL として調製した試料溶液より 20 mL を分取し、混合溶媒による抽出時の振とう時間を 15~60 sec, 抽出回数を 1~3 回として実験を行ない、それぞれの影響を検討した。なお混合溶媒は 1 回目の抽出には 10 mL, 2 回目および 3 回目の抽

出には 5 mL を用いた。その結果、リン 20 μg /20 mL の場合 1 回の抽出では 60 sec 振とうしても低値を示したが、2 回以上抽出すれば振とう時間はそれぞれ 15 sec でも同一の吸光度が得られた。したがって抽出回数は 2 回とし、1 回目の抽出は混合溶媒 10 mL で 30 sec 間振とうし、2 回目の抽出は混合溶媒 5 mL で 15 sec 間振とうすることにした。

(7) 塩化第一スズ溶液濃度および振とう時間の影響

抽出したリンモリブデン酸のモリブデン青への還元逆抽出には塩化第一スズの塩酸溶液が用いられている^{(4)(6)~(10)}ので塩酸濃度 0.6 N, 塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 濃度 0.5 ~ 3% の溶液を調製し、これらの溶液 20 mL を用い、逆抽出時の振とう時間をそれぞれ 5~60 sec として実験を行ない、それぞれの影響を検討した。その結果、リン 20 μg /20 mL の場合実験範囲の塩化第一スズ濃度においてはいずれも 5 sec 以上振とうすることにより一定の吸光度が得られた。したがって塩化第一スズ溶液は塩酸濃度 0.6 N, 塩化第一スズ濃度 1% の溶液とし、還元逆抽出時の振とう時間は 15 sec 間とした。なお塩化第一スズ溶液 (1%) の使用量はリン量が 0~10 μg の場合は 10 mL, 10~20 μg の場合は 20 mL とした。

(8) 共存元素の影響

リン 0, 50 μg を 100 mL のメスフラスコに分取し、硫酸 (1+1) 7 mL および各種元素の硫酸溶液を添加したのち水で正確に 100 mL として調製した試料溶液より 20 mL を分取して実験を行ない、共存元素の影響を検討した。結果は Table 1 に示すように分取した試料溶液中に As^{5+} 1 mg, Be^{2+} 2 mg, Co^{2+} 10 mg, Cr^{3+} 2 mg, Cr^{6+} 0.1 mg, Cu^{2+} 0.1 mg, Fe^{3+} 10 mg, Mn^{2+} 10 mg, Mo^{3+} 10 mg, Nb^{5+} 0.03 mg, Ni^{2+} 10 mg, Pb^{2+} 1 mg, Sb^{5+} 1 mg, Si^{4+} 2 mg, Sn^{4+} 2 mg, Ta^{5+} 0.03 mg, Ti^{4+} 0.01 mg, V^{3+} 10 mg, W^{6+} 0.1 mg, Zn^{2+} 1 mg および Zr^{4+} 0.05 mg までは共存しても影響はない。 V^{5+} は妨害する。なお酒石酸、クエン酸、シュウ酸およびシュウ酸アンモニウムはいずれもリンモリブデン酸の生成を妨害し、低値を与える。

2. リンの分離

Table 1 に示した共存元素の許容量からも明らかなように、リンモリブデン酸抽出-モリブデン青による吸光光度法を高合金鋼中の微量リンの定量に適用するためにはリンをあらかじめ他元素から分離する必要がある。しかしニオブ、タンタル、チタンなどを多量に含有する高合金鋼中の微量リンを精度よく分離し得る方法はいまだ報告されていない。そこでさきに報告した高合金鋼中の微量スズの定量法⁽¹¹⁾においてスズの分離に用いた水酸化ベリリウム共沈分離法⁽¹¹⁾によりリンの分離を試み、さらに水酸化ベリリウム共沈分離法⁽¹¹⁾において水酸化ベリリウムなどと共沈するニオブ、タンタルおよび一部のチタンなどの分離にク

Table 1 Effect of the coexisting elements

P taken (μg)	Element added (mg)	Absorbance	P found (μg)	Difference (μg)
5.0	0	0.290	5.0	0
	As^{5+} 1.0	0.290	5.0	0
	Be^{2+} 2.0	0.290	5.0	0
	Co^{2+} 10.0	0.290	5.0	0
	Cr^{3+} 2.0	0.290	5.0	0
	Cr^{6+} 0.1 0.2	0.290 0.280	5.0 4.8	0 -0.2
	Cu^{2+} 0.1 0.2	0.290 0.280	5.0 4.8	0 -0.2
	Fe^{3+} 10.0	0.290	5.0	0
	Mn^{2+} 10.0	0.290	5.0	0
	Mo^{3+} 10.0	0.285	4.9	-0.1
	Nb^{5+} 0.03 0.05	0.290 0.280	5.0 4.8	0 -0.2
	Ni^{2+} 10.0	0.290	5.0	0
	Pb^{2+} 1.0	0.290	5.0	0
	Sb^{5+} 1.0	0.290	5.0	0
	Si^{4+} 2.0	0.290	5.0	0
	Sn^{4+} 2.0	0.290	5.0	0
	Ta^{5+} 0.03 0.05	0.290 0.285	5.0 4.9	0 -0.1
	Ti^{4+} 0.01 0.03	0.290 0.270	5.0 4.6	0 -0.4
	V^{3+} 10.0	0.285	4.9	-0.1
	V^{5+} 0.01 0.10	0.250 0.145	4.3 2.5	-0.7 -2.5
	W^{6+} 0.1 0.3	0.290 0.285	5.0 4.9	0 -0.1
	Zn^{2+} 1.0	0.290	5.0	0
	Zr^{4+} 0.05 0.10	0.290 0.285	5.0 4.9	0 -0.1

ペロン分離法⁽¹²⁾⁽¹³⁾の適用を試みた。なおクペロン分離法における抽出溶媒にはリンモリブデン酸の抽出に用いた混合溶媒を用いた。

(1) クペロン分離法による共存元素の分離

(i) 沈澱の処理

クペロン分離法を適用する前に水酸化ベリリウム共沈分離法により大部分の元素を分離することにしたので水酸化ベリリウム共沈分離法により得られた沈殿の処理について改めて実験を行なった。その結果、硫酸 (1+1) 7 mL, 硫酸

アンモニウム 2 g および過塩素酸(60%)2 mL で白煙処理し、過塩素酸を除去したのちに 2~3 min 間強熱することによりニオブ、タンタルなどを完全に分解することができ、しかもリンの揮散もなく良好な結果が得られることを確認した。なお試料溶液は白煙処理した溶液に水約 10 mL を添加して冷却したのちニオブ、タンタルの加水分解を防止するためフッ化水素酸(1+10)5 mL を添加し、さらに F^{-} の妨害をマスキングするためクベロン分離後の溶液にホウ酸溶液(2%)20 mL を添加し、水で正確に 100 mL として調製した。

(ii) 共存元素の分離

リン 0, 25 μ g および各種の元素溶液を 200 mL のビーカーに分取し、硫酸(1+1)7 mL、硫酸アンモニウム 2 g および過塩素酸(60%)2 mL [ニオブおよびタンタル溶液は金属ニオブおよびタンタルを硝酸およびフッ化水素酸で分解して調製したので白金ざらに分取し、硫酸(1+1)7 mL で白煙処理して硝酸およびフッ化水素酸を除去したのちあらかじめリンを分取し、硫酸アンモニウム 2 g および過塩素酸(60%)2 mL を添加してある 200 mL のビーカーに移す]を加えて加熱し、過塩素酸を除去したのちに 2~3 min 間強熱し、フッ化水素酸(1+10)5 mL を添加して試料溶液を調製し、実験を行なった。なおクベロン溶液(6%)および混合溶媒の使用量はそれぞれ 5 mL および 20 mL とし、2 回抽出を行なった。結果は Table 2 に示すようにクベロン溶液(6%)5 mL および混合溶媒 20 mL で 2 回抽出することにより Cr^{6+} 5 mg, Cu^{2+} 10 mg, Fe^{3+} 10 mg, Nb^{5+} 50 mg, Ta^{5+} 50 mg, Ti^{4+} 30 mg, V^{3+} 10 mg, V^{5+} 10 mg および

Table 2 Separation of the various elements from phosphorus by extracting as cupferrates with a *n*-bthylalcohol-chloroform mixture

P taken (μ g)	Element added (mg)	P found (μ g)	Difference (μ g)
25.0	0	25.0	0
	Be ²⁺ 10	25.0	0
	Cr ³⁺ 10	25.0	0
	Cr ⁶⁺ 5	25.0	0
	7	12.3	-12.7
	Cu ²⁺ 10	25.0	0
	Fe ³⁺ 10	25.0	0
	Nb ⁵⁺ 50	25.0	0
	Ta ⁵⁺ 50	25.0	0
	Ti ⁴⁺ 30	25.0	0
	V ³⁺ 10	25.5	+0.5
	V ⁵⁺ 10	24.5	-0.5
	Zr ⁴⁺ 10	24.5	-0.5

Zr⁴⁺ 10 mg を分離することができた。Be²⁺ および Cr³⁺ はそれぞれ 10 mg 共存しても影響はない。なおクベロンは分取した試料溶液中に 1 mg 以上共存するとモリブデン青の塩化第一スズ溶液への逆抽出を妨害するので、本実験においては 2 回抽出後混合溶媒 10 mL で洗浄し、残存するクベロンを除去することにした。

(2) 水酸化ベリリウム共沈分離法によるリンの分離

金属コバルト、クロム、鉄、モリブデンおよびニッケルを 200 mL のビーカーにはかりとり、硝酸または塩酸で加熱分解し[ニオブおよびタンタルは(1)(ii)において用いたニオブおよびタンタル溶液を白金ざらに分取し、過塩素酸(60%)5 mL で白煙処理して硝酸およびフッ化水素酸を除去して添加した]、リン 0, 10 μ g, 20 μ g および過塩素酸(60%)20 mL (ニオブおよびタンタル溶液を添加した試料溶液には 15 mL) を添加し、白煙処理して試料溶液を調製し、実験を行なった。結果は Table 3 に示すようにリンの回収率はいずれの場合もほぼ 100% であり、水酸化ベリリウム共沈分離法を高合金鋼中の微量リンの分離に十分適用できることを確認した。

Table 3 Separation of phosphorus from various elements by coprecipitation of phosphorus with beryllium hydroxide

Element added (mg)	P taken (μ g)			
	10.0		20.0	
	P found (μ g)	Difference (μ g)	P found (μ g)	Difference (μ g)
0	10.0	0	20.0	0
Co 500	10.0	0	20.0	0
Cr 500	10.5	+0.5	20.5	+0.5
Fe 500	10.0	0	20.0	0
Ni 500	10.5	+0.5	20.5	+0.5
Cr 200	10.0	0	20.5	+0.5
Ni 300				
Fe 500	10.0	0	19.8	-0.2
Nb 50				
Fe 500	10.0	0	20.0	0
Ta 50				
Cr 200	9.8	-0.2	19.8	-0.2
Mo 100				
Ni 200				

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. 分析操作

試料 0.5 g を 200 mL のビーカーにはかりとり、王水 30 mL を加え、時計ざらでおい加熱分解する(分解しない

場合は王水の一定量を追加する。なお空実験は試薬のみにして行なう。過塩素酸(60%)20 mLを加え、引き続き加熱して白煙を発生させ、クロムを重クロム酸に酸化し、過塩素酸の蒸気がビーカーの内壁をつたわって逆流する程度に5~6 min間強熱する。冷却したのち水約20 mLを加えて塩類を溶解し、ベリリウム溶液(1 mL=1 mg Be)10 mLおよびEDTA溶液(10%)38 mLを加え(空実験溶液にはEDTA溶液は添加しない)、アンモニア水を滴加してpHを3~4に調整(pHメーター使用)し、水で液量を約100 mLとし、5~6 min間煮沸する。水約10 mLを加えたのちアンモニア水10 mLを加え、1~2 min間煮沸する。流水中で約30 min間冷却したのちろ紙(5種B)を用いてろ過し、アンモニア水(1+50)で5~6回洗浄する。沈殿をろ紙を開いてもとのビーカーに少量の水で洗い移し、ろ紙を少量の硫酸(1+10)および水で洗浄する。硫酸(1+1)7 mL、過塩素酸(60%)2 mLおよび硫酸アンモニウム2 gを加え、時計ざらでおおい加熱して過塩素酸を除去したのちさらに2~3 min間強熱する。冷却したのち時計ざらおよびビーカーの内壁を約10 mLの水で洗浄してふりまぜ、流水中で室温まで冷却する。フッ化水素酸(1+10)5 mLを加えてふりまぜ、100 mLの分液漏斗に移し、ビーカーを少量の水で洗浄して主溶液に合せ、水で液量を約30 mLとし、氷水中で15°C以下に冷却する。15°C以下に冷却してあるクベロン溶液(6%)5 mLを加えてふりまぜ、15°C以下に冷却してある混合溶媒20 mLを加えて1 min間振とうし、しばらく静置したのち下相の有機溶媒相をすてる。再びクベロン溶液(6%)5 mLを加えてふりまぜ、混合溶媒20 mLで1 min間振とうして再抽出し、下相の有機溶媒相をすてる。混合溶媒10 mLを加えて30 sec間振とうし、しばらく静置したのち下相の有機溶媒相をすてる。上相の水溶液相を100 mLのメスフラスコに移し、分液漏斗内をホウ酸溶液(2%)20 mLおよび水で洗浄して主溶液に合せ、水で正確に100 mLとする。乾燥ろ紙(5種A)を用いてろ過し、ろ液より20 mLを100 mLの分液漏斗に分取し、モリブデン酸アンモニウム溶液(10%)3 mLを加えてふりまぜ、1 min間放置する。混合溶媒10 mLを加えて30 sec間振とうし、しばらく静置したのち下相の有機溶媒相をあらかじめ乾燥してある100 mLの分液漏斗に移し、もとの分液漏斗に混合溶媒5 mLを加え、15 sec間振とうして再抽出し、主溶液に合せる。塩化第一スズ溶液(1%)をリン量が0.01%未満の場合は10 mL、0.01~0.02%の場合は20 mL正確に加え、15 sec間振とうし、しばらく静置したのち下相の有機溶媒相をすてる。上相の水溶液相の一部を10 mmの液槽にとり、水を対照として波長945 nmにおける吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線を用いてリン量を求める。

2. 検量線の作成

リン標準溶液0~5 mL(P: 0~50 μ g)を100 mLのメス

フラスコに分取し、硫酸(1+1)7 mLを加え、水で正確に100 mLとする。これより20 mLを100 mLの分液漏斗に分取する。以下、1の操作と同様に処理して吸光度を測定し、リン量と吸光度との関係を求め検量線とする。

検量線の一例をFig.6に示す。

Fig.6 Calibration curve for phosphorus

VI. 合成試料および実際試料中のリンの定量結果

上記の分析操作により合成試料および実際試料中のリンを定量した。結果はTable 4に示すようにいずれも良好な結果が得られた。

VII. 結 言

(1) リンモリブデン酸抽出-モリブデン青による吸光光度法の基礎条件を検討するとともに水酸化ベリリウム共沈分離法およびクベロン分離法によるリン分離の適否を検討して高合金鋼中の微量リン定量への応用を試み、分析操作を規定した。

(2) リンモリブデン酸は硫酸酸性の場合0.75~1.50 Nにて定量的に生成され混合溶媒(*n*-ブチルアルコール1容-クロロホルム3容)により定量的に抽出され、塩化第一スズ溶液(1%:0.6 N 塩酸溶液)にモリブデン青として還元逆抽出される。この溶液の吸光度は少なくとも2 hrは安定である。

(3) 塩化第一スズ溶液に還元逆抽出されたモリブデン青の吸収極大は波長700 nmと945 nmにあり、分子吸光係数は波長700 nmの場合約13300、945 nmの場合約18200である。したがって吸光度の測定波長として感度の高い945 nmを選んだ。

(4) 分取した試料溶液中に As^{5+} 1 mg, Be^{2+} 2 mg, Co^{2+} 10 mg, Cr^{3+} 2 mg, Cr^{6+} 0.1 mg, Cu^{2+} 0.1 mg, Fe^{3+} 10 mg, Mn^{2+} 10 mg, Mo^{3+} 10 mg, Nb^{5+} 0.03 mg, Ni^{2+} 10 mg, Pb^{2+} 1 mg, Sb^{5+} 1 mg, Si^{4+} 2 mg, Sn^{4+} 2 mg, Ta^{5+} 0.03 mg, Ti^{4+} 0.01 mg, V^{3+} 10 mg, W^{6+} 0.1 mg, Zn^{2+} 1 mg および Zr^{4+}

Table 4 Results of the determination of phosphorus in the synthetic and actual samples

Sample	Sample taken (g)	P added (%)	Aliquot	Absorbance	P found (%)
Heat resisting alloy Udimet 500 (P : < 0.002%)*	0.5000	0.0000	20/100	0.050	0.0008
		0.0020	20/100	0.165	0.0028
		0.0040	20/100	0.280	0.0048
Heat resisting alloy M 252 (P : < 0.002%)*	0.5000	0.0000	20/100	0.050	0.0008
		0.0020	20/100	0.160	0.0027
		0.0040	20/100	0.285	0.0049
NBS 167 Heat resisting alloy S 816 (P : 0.010%)	0.5000	—	20/100	0.385**	0.0133
				0.400**	0.0138
NBS 168 Heat resisting alloy S 816 (P : 0.008%)	0.5000	—	20/100	0.480	0.0083
				0.495	0.0085
NBS 349 Heat resisting alloy Waspaloy (P : 0.002%)	0.5000	—	20/100	0.095	0.0016
				0.090	0.0015

* Results of the determination of phosphorus by the molybdenum blue spectrophotometric method⁽⁵⁾

** Used 20 mL of stannous chloride solution (1%)

0.05 mg までは共存しても影響はない。V⁵⁺ は妨害する。

(5) クベロン分離法によればクベロン溶液 (6%) 5 mL および混合溶媒 (*n*-ブチルアルコール 1 容 - クロロホルム 3 容) 20 mL で 2 回抽出することにより Cr⁶⁺ 5 mg, Cu²⁺ 10 mg, Fe³⁺ 10 mg, Nb⁵⁺ 50 mg, Ta⁵⁺ 50 mg, Ti⁴⁺ 30 mg, V³⁺ 10 mg, V⁵⁺ 10 mg および Zr⁴⁺ 10 mg を分離することができる。なおクベロンは分取した試料溶液中に 1 mg 以上共存するとモリブデン青の塩化第一スズ溶液への還元逆抽出を妨害するので除去する必要がある。

(6) クベロン分離法においては Nb⁵⁺ および Ta⁵⁺ が共存する場合これらが加水分解して析出すると分離が不完全になるので、本実験においては加水分解を防止するためフッ化水素酸 (1+10) 5 mL を用いることにした。しかし F¹⁻ はリンモリブデン酸の生成を妨害するので、ホウ酸溶液 (2%) 20 mL を添加してこの妨害をマスキングすることにした。なお酒石酸、クエン酸、シュウ酸およびシュウ酸アンモニウムはニオブおよびタンタルの加水分解の防止に効

果はあるが、いずれもリンモリブデン酸の生成を妨害するので使用することはできない。

(7) 水酸化ベリリウム共沈分離法によれば多量に共存する各種の元素より微量のリンを精度よく分離することができる。なお本分離法によるリンの回収率はほぼ 100% である。

(8) 水酸化ベリリウム共沈分離法においてはニオブ、タンタルおよび一部のチタンなどが水酸化ベリリウムおよびリンと共沈するが、これらの沈殿は硫酸および硫酸アンモニウムで強熱することにより完全に分解することができ、しかもリンの揮散もなく良好な結果が得られた。

(9) 本法はニオブ、タンタル、チタンなどを多量に含有する耐熱鋼、耐熱合金などの高合金鋼中に含有される 0.0005~0.02% のリンの定量に適している。

(10) 本法を合成試料および実際試料中のリンの定量に適用し、満足すべき結果を得た。