

絶対比色法による鉄鋼の化学分析

(プルフリッヒ光度計利用による鉄鋼中の)
N₂, Ti, W 及び Mo の比色定量法

高堂千代吉* 中村信夫** 木村伸***

The Chemical Analysis of Iron and Steels by Absolute Colorimetric Determination

— The Colorimetric Determination of Nitrogen, Titanium, Tungsten and Molybdenum in Iron and Steels by Means of Pulfrich Photometer —

By Chiyokichi Kōdō, Nobuo Nakamura and Shin Kimura
Yasugi Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The determination of chemical components in the structure of iron or steel such as N₂, Ti, W and Mo has been effected in general by distillation method (for N₂) and gravimetric method (for Ti, W and Mo). However, these conventional methods have the shortcomings of taking long time for the process and being troublesome. Aiming to improve such a situation the writers have developed a method of colorimetric determination by means of Pulfrich's photometer. In this new simplified method of absolute colorimetric determination the colour reaction of the chemical components must be utilized, and for that purpose, Nessler's reagent, hydrogen peroxide, titanium trichloride, and potassium thiocyanate plus stannous chloride are used respectively for ammonia, titanium, tungsten and molybdenum.

The results obtained by this method as summerized below fully recommend its use in this field of application.

1. The determination of nitrogen by this method can equal the result by the Kjeldahl distillation method in correctness.
2. Compared with other usual method using gravimetric analysis, this method can determine Ti, W, and Mo contents just as correctly even with more briefness.

〔I〕 緒 言

従来 N₂ は蒸溜法により、Ti, W 及び Mo は重量分析法、或いは容量分析法によつて定量されていたが、これ等を絶対比色法によるプルフリッヒ光度計を利用して、鉄鋼中の N₂, Ti, W 及び Mo を適当な試薬により発色させ、その吸光度を測定することによつて、これ等元素を定量する所謂比色分析法を決定し、分析所要時間を短縮し、且つ従来の方法に遜色のない結果を得ることが

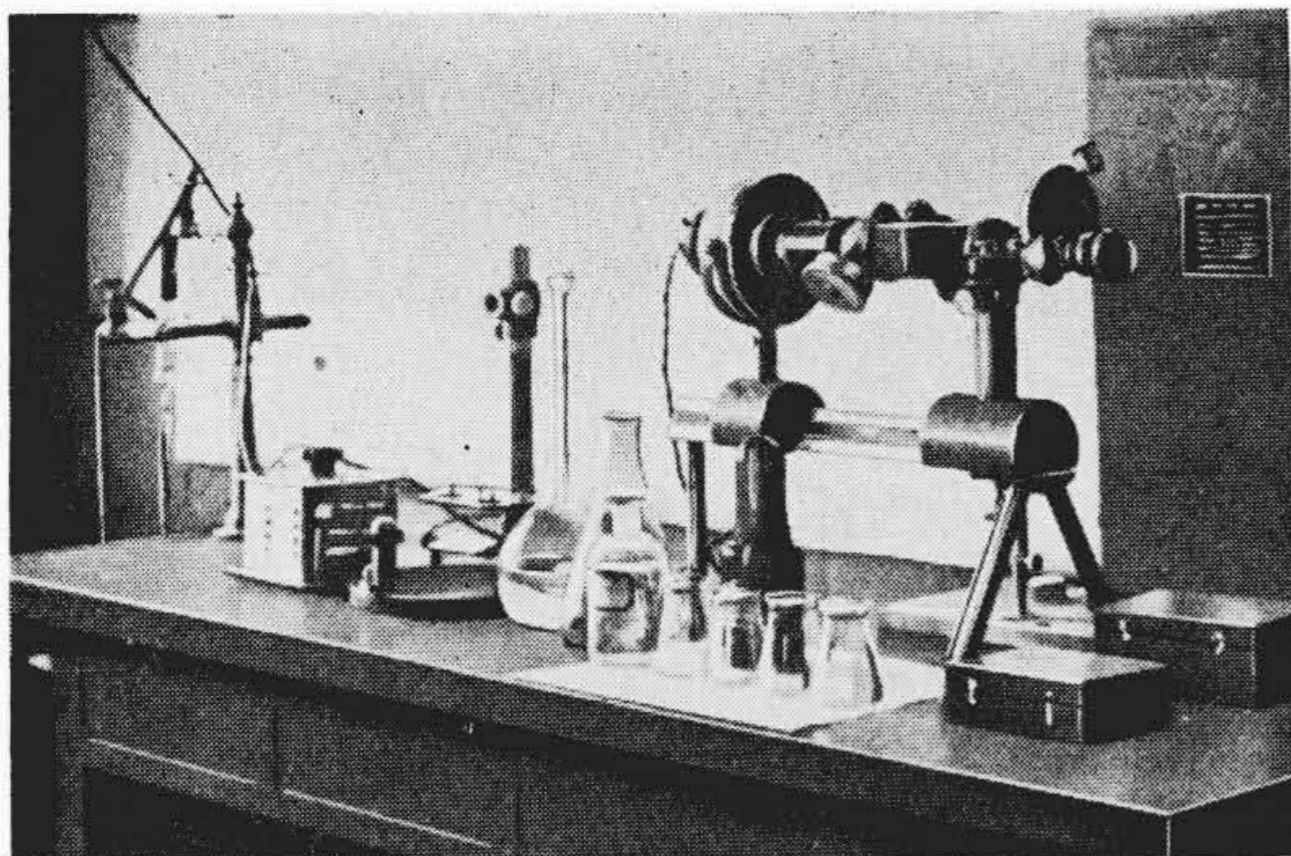
出来たので、以下にプルフリッヒ光度計並びに、上記各種元素の定量法の詳細を述べる。

〔II〕 プルフリッヒ光度計

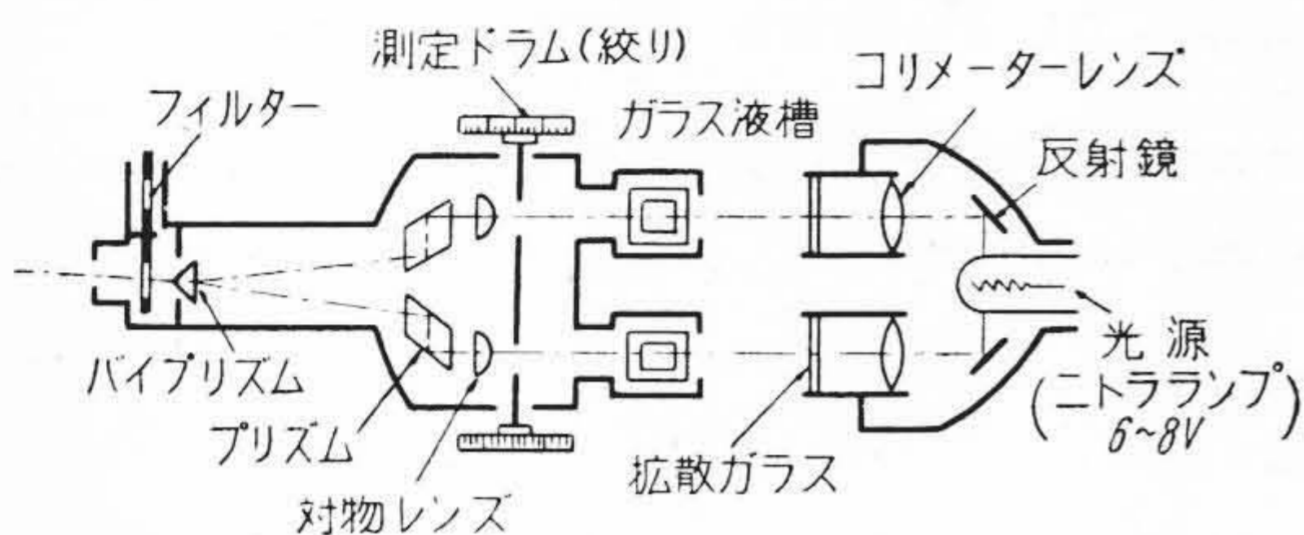
測定に利用したプルフリッヒ光度計は、日立製作所製品であり、その外観写真並びに略図を示すと第 1, 2 図(次頁参照)の如くである。

この測定方法は、Cell (液槽) の一方に標準液として、蒸溜水を、他の一方に試料の発色溶液を入れて、光源より両者に同一照度の光を与え、試料溶液の側の絞りを全

* ** *** 日立製作所安来工場冶金研究所



第1図 プルフリッヒ光度計写真
Fig. 1. Photograph of Pulfrich Photometer



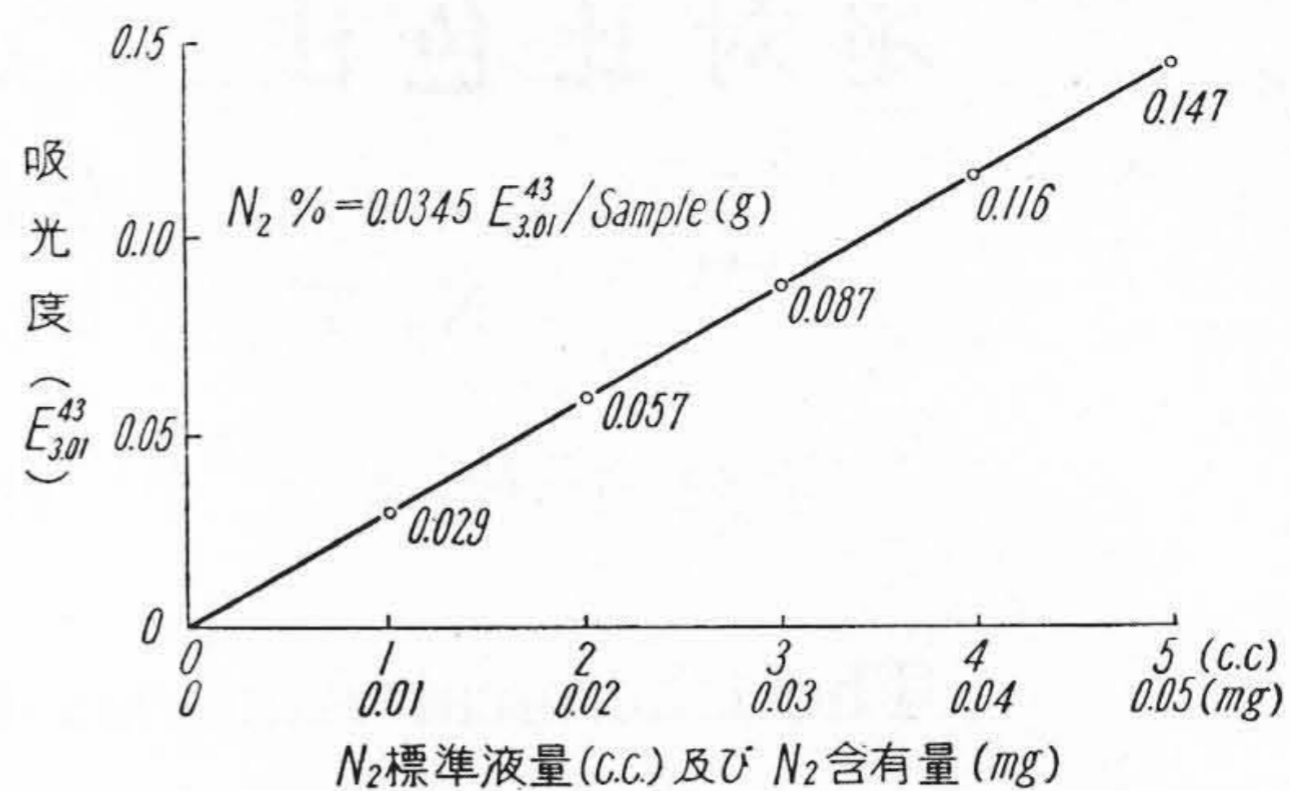
第2図 プルフリッヒ光度計略図
Fig. 2. Diagram of Pulfrich Photometer

開(吸光度零)して標準液の側の絞りを絞つて、両者を通過した光の明るさを同一とし、その時の蒸溜水側の絞り(絞りには透光度並びに吸光度が直接記入してある)によつて吸光度を求める。尙この光度計には9種の各々波長の異なつたフィルターが取付けてあり、一般に種々の濃度を有する溶液間の吸収度の差異は、その吸光度が最大値を有する点に於て最も著しいから、測定せんとする溶液の色に対して、最も吸光度を高く示すフィルターを選定して使用する。そして定量に際しては、予め各々の元素の標準液によつて、その元素を適当な試薬で発色させ、上記の如く操作して吸光度を測定し、この吸光度と元素の含有量との関係を表わした検量曲線或いはこれより得られる計算式によつて試料中のその元素の含有量を計算するのである。

〔III〕窒素の定量法

ネスラー試薬のアンモニアに対する鋭敏な呈色反応を利用したものであり、従来の蒸溜法に於ける蒸溜装置を必要とせず、且つ非常に簡単で30 min程度で分析可能であるから迅速法としてよい。以下その分析法を述べる。

試料 0.5 g を採取し、6N H₂SO₄ 及び H₂O 各 10 cc を加えて加熱分解し、これに 30% H₂O₂ 2 cc を加えて暫時煮沸し炭化物を分解し鉄塩を酸化したる後、過剰の H₂O₂ を除く。冷却後 6N NaOH を加えて弱アルカリ性となし全液量を 100 cc として遠心分離器により、水酸



第3図 窒素検量曲線
Fig. 3. Calibration Curve for Nitrogen Determination

化鉄その他を沈降せしめ上澄液 50 cc をとり 6N H₂SO₄ にて中和し、更に 6N NaOH 2~3 滴を加えて微アルカリ性とする。これにネスラー試薬 7 cc を加えて発色させ、液量を 100 cc として 2~3 分間放置後、液の一部をプルフリッヒ光度計付属の Cell にとり、フィルター S₄₃ (青色) を用い光度計で吸光度を測定し、空実験値を除き、予め NH₄Cl を標準液として、この N₂ 含有量とこれをネスラー試薬で上記と同様の操作によつて発色させた時の吸光度との関係を表わした検量曲線、或いは次式により N₂ 含有量を求める。

尙検量曲線を示せば第3図の如くである。

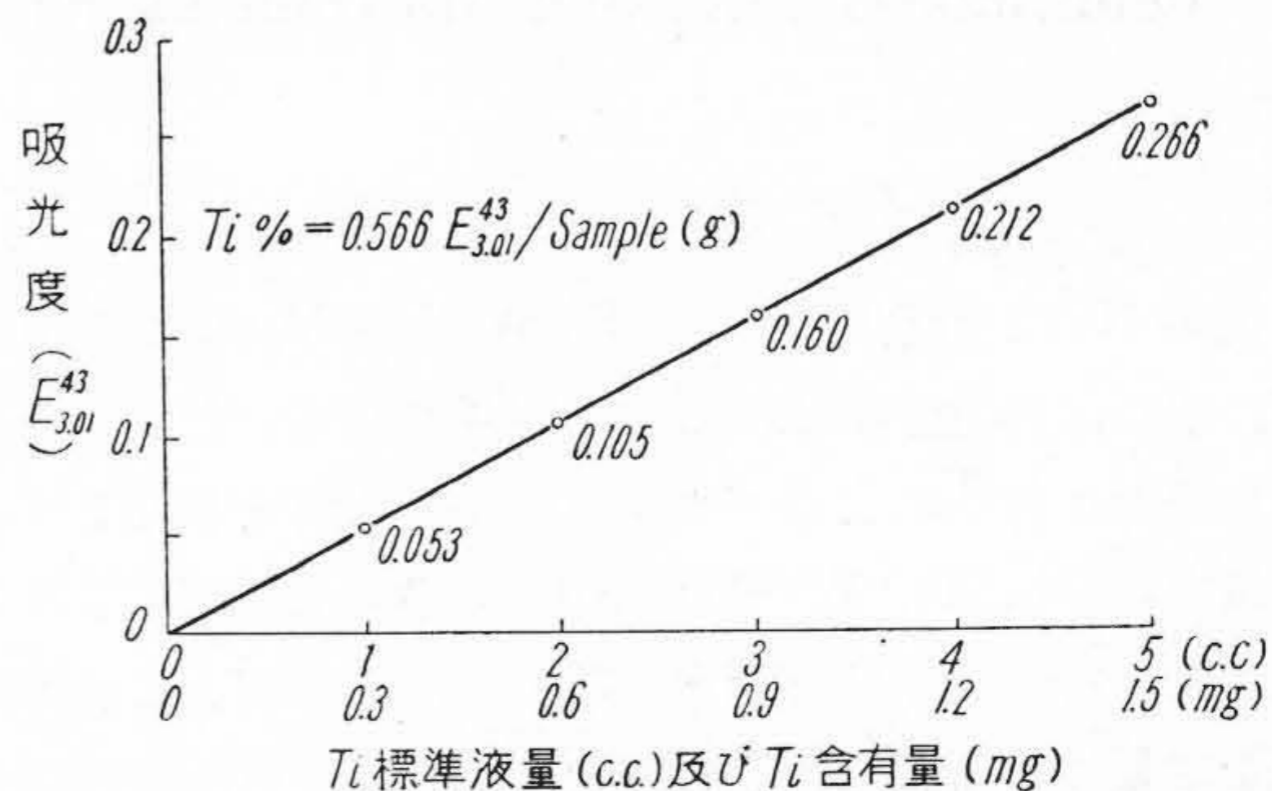
$$N_2 \% = 0.0345 E_{3.01}^{43} / \text{Sample (g)} \quad E \dots \text{吸光度}$$

〔IV〕チタンの定量法

過酸化水素のチタンに対する鋭敏な呈色反応を利用した比色定量法で、その分析操作は次の如くである。

試料を H₂SO₄ (1:3) 30 cc 及び HCl (1:1) 10 cc で加熱溶解し、HNO₃ にて酸化し、白煙処理後冷却し水で溶解する。

これを濾過し、不溶解残渣は濾過後アルカリ熔融し温湯にて抽出し、又濾液は Na₂CO₃ 溶液にて中和し、約



第4図 チタン検量曲線
Fig. 4. Calibration Curve for Titanium Determination

30 cc に稀釈後チオ硫酸ソーダ 10 g を加えて煮沸後濾過する。残渣はピロ流酸カリで熔融して、温湯にて抽出したる後、前記不溶解残渣処理の抽出液と合し、これを H_2SO_4 にて中和したる後、更に H_2SO_4 (1:9) 50 cc 及び H_3PO_4 1 cc を添加して液量を 95 cc とし空実験値を求め、これに H_2O_2 (3%) 5 cc を加えて発色させ、プルフリッヒ光度計にて、フィルター S_{43} (青色) を用いて吸光度を測定し、予め TiO_2 によつて作った標準液を使用して、この Ti 含有量と、これを発色させた際の吸光度との関係を表わした検量曲線、或いは次式によつて Ti 含有量を求める。尚所要時間は 2~2.5 hr である。又検量曲線を第 4 図に示す。

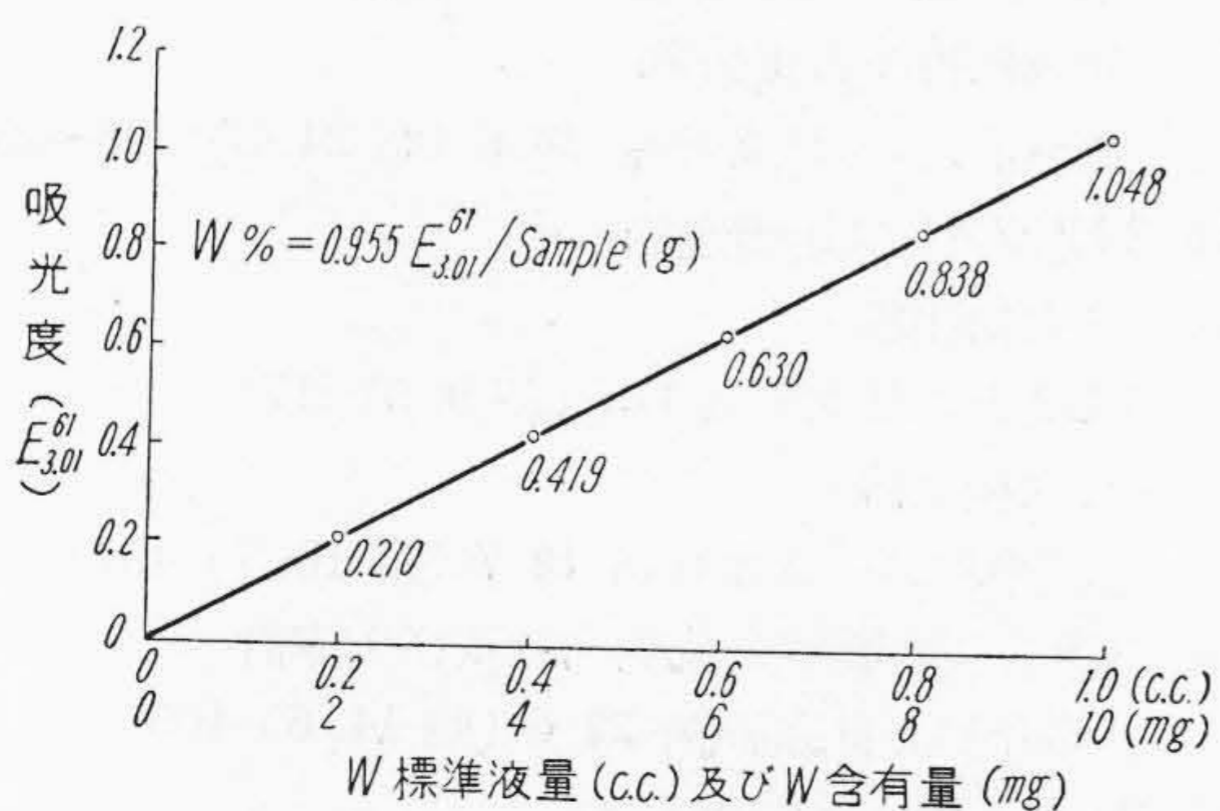
$$Ti\% = 0.566 E_{3.01}^{430} / Sample(g)$$

[V] タングステンの定量法

タングステンの比色定量法は、何れもタングステンを還元することによつて発色させ、その呈色反応によつて定量する方法であるが、本法では比較的簡単な塩化第一チタンを用いてタングステンを還元して発色させた、次にその分析操作を示す。

試料を H_2SO_4 (1:6) 50 cc にて加熱分解し、 HNO_3 1~2 cc にて酸化煮沸し、 NO_2 ガス駆逐後、シンコニン溶液を添加して溶解タングステンを沈澱させ、暫時静置後濾過する。残渣は $800^\circ C$ 以下にて灼熱灰化し、 Na_2CO_3 熔融をなして温湯にて抽出し、 HCl にて中和後冷却する。冷却後 1/2N HCl 2 cc を添加して弱酸性となし液量を 99 cc とする。これに 15% $TiCl_3$ 溶液 1 cc を添加して W を発色させ S_{61} (赤色) フィルターを用い、プルフリッヒ光度計で吸光度を測定し、純タングステン酸ソーダを使用して調整した W 標準液により、予め W 含有量と吸光度の関係を表わした検量曲線、或いは次式によつて W 含有量を求める。尚この分析所要時間は約 60 min である。又第 5 図にその検量曲線を示す。

$$W\% = 0.955 E_{3.01}^{61} / Sample(g)$$



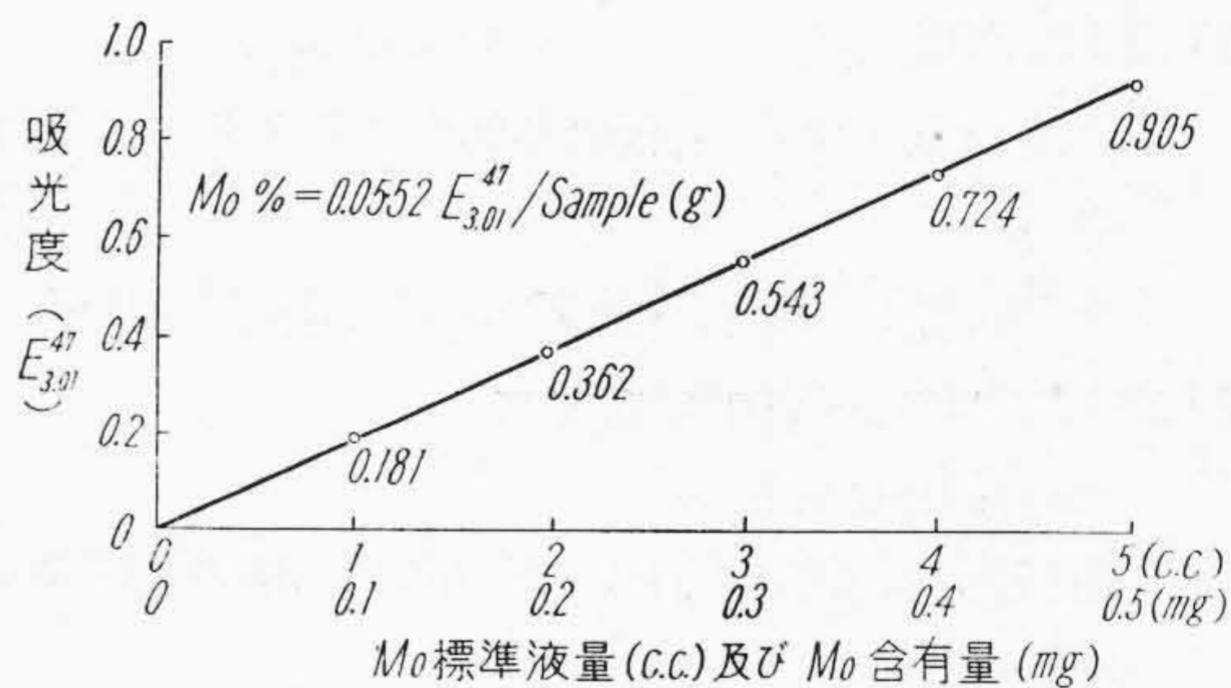
第5図 タングステン検量曲線
Fig. 5. Calibration Curve for Tungsten Determination

[VI] モリブデンの定量法

Mo 比色定量法としては学振法に迅速法として、エーテルを使用する方法があるが、本法はエーテルを使用しないで、 $NaOH$ 添加によつて他の有色イオンを除去し、これに硫シアン化塩と塩化第一錫を添化して、Mo を発色させる簡単な方法で、その分析操作は次の如くである。

試料を H_2SO_4 (1:9) 30 cc にて、加熱分解後 H_2O_2 (30%) 1~2 cc にて酸化し、過剰の H_2O_2 を除去して冷却する。これに 6N $NaOH$ 溶液を弱アルカリ性となるまで加え、鉄その他水酸化物として沈澱させ、全液量を 100 cc として遠心分離器により (或いは乾燥濾紙にて濾過) 沈澱を沈降させ、上澄液 50 cc をとり HCl (1:1) にて中和する。更に 20 cc 過剰に加えて液を酸性となし、これに $KCNS$ (10%) 10 cc を加えて液量を 95 cc とする。この溶液に次は $SnCl_2$ (10% in 2N NCl) 溶液 5 cc を添加して Mo を発色させ、 S_{47} (青色) フィルターを使用し光度計にて吸光度を求め、予め純モリブデン酸ソーダを標準液として作製した Mo 検量曲線、或いは次式により Mo 含有量を算出する。尚この分析所要時間は約 30 min である。又第 6 図にその検量曲線を示す。

$$Mo\% = 0.0552 E_{3.01}^{47} / Sample(g)$$



第6図 モリブデン検量曲線
Fig. 6. Calibration Curve for Molybdenum Determination

[VII] 結 言

以上プルフリッヒ光度計を使用した鉄鋼中の N_2 , Ti , W 及び Mo の比色定量法について、分析操作を主として述べたが、これ等分析操作に於ける試薬の添加量、或いは酸、アルカリの濃度等の諸条件は、種々の基礎実験の結果得られたものであり、この分析方法による分析結果は何れも従来のこれ等元素の定量法による結果に比べ遜色のないことを認め、且つ何れも所要時間が短縮出来た。最後に御指導を戴いた小柴冶金研究所長に感謝する。

測定に関する日立評論既刊論文集

(その9)

創刊号(大正7年1月)～第34巻第12号(昭和27年12月)

621.317.722 電位計

- 1) 発光型検圧器
(紹介): 日立評論 14 7 (昭 6. 7) 490
- 2) 発光型検圧器
(紹介): 日立評論 17 11 (昭 9. 11) 597

621.317.735 絶縁抵抗計

- 1) 絶縁抵抗試験器 E₁₁ 型及び E₁₂ 型日立メガー
(紹介): 日立評論 17 10 (昭 9. 10) 539
- 2) 絶縁抵抗試験器日立メガー
小林捨吉: 日立評論 18 3 (昭 10. 3) 177
- 3) 絶縁抵抗器日立メガー
小林捨吉: 日立評論 18 7 (昭 10. 7) 425
- 4) 絶縁抵抗計の設計
北川栄: 日立評論 26 12 (昭 18. 12) 653～658
- 5) 内部磁石交刃線輪型絶縁抵抗計
北川栄: 日立評論 30 6 (昭 24. 3) 215～221
- 6) 絶縁抵抗計の把手回転力
北川栄: 日立評論 31 3 (昭 24. 8) 119～125
- 7) 絶縁抵抗計の無限位調整装置の廃止
北川栄、藤本孝爾: 日立評論 31 5 (昭 24. 10) 204～210

621.317.738 インダクタンス測定器

直流を重畳する塞流線輪のインダクタンス測定装置

毛利正登: 日立評論 27 1 (昭 19. 1) 30～34

621.317.74 送電試験装置

線路障害測定器

池田国治、常川真平: 日立評論 33 6 (昭 26. 6) 393～508

621.317.75 波形測定器・オッシログラフ装置

- 1) オッシログラフの原理と実際
豊田博司: 日立評論 1 10 (大 7. 12) 1
- 2) 過渡現象直視装置
三木正一: 日立評論 22 6 (昭 14. 6) 404

621.317.753 電磁オッシログラフ

- 1) 電磁オッシログラフ遠隔同期装置
今尾隆、小林栄二、鴨志田実: 日立評論 31 1 (昭 24. 3) 47～51
- 2) 交流二速度エレベータについて
益江紀吉: 日立評論 34 12 (昭 27. 12) 1467～1474

621.317.753.016.2 電力オッシログラフ

電力オッシログラフ

小林栄二、前川敏男、竹村克巳: 日立評論 31 6

(昭 24. 12) 253～260

621.317.755 陰極線オッシログラフ

- 1) 過渡異常電圧と陰極線オッシログラフ
駒井健一郎: 日立評論 14 2 (昭 6. 2) 117
- 2) 多素子陰極線オッシログラフ
(紹介): 日立評論 20 2 (昭 12. 2) 188
- 3) C型静電分割式多素子陰極線オッシログラフ
辻田正一: 日立評論 20 5 (昭 12. 5) 309
- 4) 陰極線オッシログラフに依る再起電圧の撮影法
中野義映: 日立評論 21 5 (昭 13. 5) 367
- 5) 陰極線オッシログラフに於ける空間電荷の影響
服部久禧: 日立評論 24 5 (昭 16. 5) 196
- 6) 陰極線オッシログラフによる直流機整流現象の観測
服部久禧: 日立評論 27 5 (昭 19. 5) 235～238
- 7) 高速度ブラウン管オッシログラフ
二宮良一: 日立評論 27 5 (昭 19. 5) 239～243
- 8) 火花間隙を用いない高速度ブラウン回路
秋山正: 日論集 1 1 (昭 23. 3) 5～8
- 9) 自動電話交換機の回路に現われる誘起電圧とその対策(その1)
三井忠夫、北村敏: 日立評論 34 12 (昭 27. 12) 1402～1408

621.317.761 周波計

- 1) R₂₂ D型同調型周波計に就て
木内勝造: 日立評論 15 2 (昭 7. 2) 127
- 2) R₂₂ D型同調型周波計
(紹介): 日立評論 16 11 (昭 8. 11) 579
- 3) Q型記録周波計
(紹介): 日立評論 17 3 (昭 9. 3) 151
- 4) Q型同調型記録周波計
木内勝造: 日立評論 17 8 (昭 9. 8) 375
- 5) 周波数特性直視装置
高林乍人: 日立評論 30 6 (昭 24. 3) 228～238

621.317.77 位相測定器

- 1) 日立検相器
滝貞夫: 日立評論 17 5 (昭 9. 5) 217
- 2) 日立検相器
長岡実二: 日立評論 18 7 (昭 10. 7) 457
- 3) CR₂₂型耐震型交流電力計及び力率計
(紹介): 日立評論 22 6 (昭 14. 6) 405

621.317.774 同期検定器

ブラウン管を用いた同期検定器

高田昇平: 日立評論 23 8 (昭 15. 8) 440