

特殊鋼中のバナジウムの定量法について

Determination of Vanadium in Special Steel

塩川 博 道* 花 岡 正*
Hiromichi Shiokawa Shō Hanaoka

内 容 梗 概

ジフェニールアミンを指示薬として、硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定定量する鉄鋼中バナジウム分析法の溶解酸に、硫酸、リン酸の混酸（3:13:水 14）を用い、タングステンを溶解するとともに溶存せしめたのち、フッ化ナトリウムにてその妨害を陰ぺいする方法を確立し、検討した結果従来の中和、およびタングステンの除去、またタングステン中のバナジウム回収など煩雑な操作が不要で、クロムおよびタングステンを多く含有する特殊鋼中のバナジウムの分析法として迅速さ、精度とともに良い方法であることを確めた。

1. 緒 言

特殊鋼中のバナジウムの分析法は、それらがタングステンおよびクロムを含有することが多く、したがってこれらの妨害のため吸光度法によっても、またほかの迅速分析法によっても比較的煩雑な操作が必要である。

ジフェニールアミンを指示薬として、硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定定量する JIS 法⁽¹⁾においても、クロムを塩化クロミルとして揮散させたり、タングステンをろ別除去しており、そして除去タングステン中のバナジウムの回収操作はタングステンがバナジウムと共存する鋼材の多いこと、またバナジウム含有量の多い鋼材がタングステンを多く含んでいるため必ず必要であることからこれらの点に改良を加え検討を行った結果、従来法に比較して簡単にして迅速さ、精度ともにより方法を得たのでこれについて報告する。

2. 分 析 方 法

あとに述べる検討ののち、つぎのような分析方法を作成した。
試料 1 g を 500 cc 三角フラスコにはかりとり混酸（硫酸 3，リン酸 13，水 14）30 cc を加え、しずかに加熱分解する。硝酸 2~3 cc を注加して酸化し引つづき加熱して、わずかに硫酸白煙の生ずるまで蒸発し炭化物を完全に分解させる。
冷却後フッ化ナトリウム約 2 g を少量の水に溶解して加え、沸点近くまで加熱したのち全液量を 200cc とし冷却する。溶液をふりまぜながら過マンガン酸カリウム溶液（1N）を滴加してわずかに紅色を呈するに至り、さらに10~15滴過剰を加え数分間放置する。次に亜硝酸ナトリウム溶液（3%）2~3滴を加え、よくふりまぜて紅色

を消失せしめ、ただちに尿素約 5 g を添加してよくふりまぜる。次に亜硫酸溶液 5 cc を注加してよくふりまぜ、約 3 分間放置後指示薬としてジフェニールアミシリン酸溶液（1%）3 滴を滴加してふりまぜて、溶液が紫色を呈するにおよび N/30 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定し、V 量を次の式によって算出する。

$$V\% = \frac{N/30 \text{硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液消費量(cc)} \times 0.1698}{\text{試料 (g)}}$$

注： 試薬濃度および調製法は JIS 法のとおりでである。

3. 検 討

3.1 試料秤取量について

JIS 法においては秤取量を 2 g としているが、Cr の本法に対する共存許容限は 200 mg といわれているので、Cr の除去操作を行わないため秤取量を 1 g として Cr の妨害を除くこととした。

3.2 溶解酸について

従来、W の妨害を除去する方法としては W を完全に析出せしめてろ別除去する方法がとられている。したがって溶解酸も W の析出しやすい過塩素酸が用いられ、さらにこの際ろ別 W 中に常に含まれるおそれのある V の量をなるべく少なくするため塩酸の添加が行われている。しかしながらこの方法によっても W 中に包含されている V の量は相当多く、その例を示せば第 1 表のとおりである。

したがって、つねにろ別した沈殿中の V の回収が必要であり、その操作はやや煩雑である。われわれはこの操作を簡易化するため、まず W を試料溶解と同時に溶存せしめたのち、以後の操作について検討を加えた。このような溶解酸としては、すでにほかの分析法にその例があり、さらに本法における第二鉄イオンの影響を除くために必要なるリン酸の併用によって容易であると考えられる。よって

第 1 表 ろ 別 W 中 に 含 ま れ る V の 量

No.	鋼 種		化 学 成 分									N/30 標準溶液所要量				定量値	標準値との差
												主 滴 定		回 収 滴 定			
			C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Mo	V	Co	cc	%	cc	%		
1	W-Cr-V 鋼	NBS 50b	0.728	0.294	0.352	0.089	4.08	18.05	0.401	1.02	—	5.40 5.20	0.92 0.88	0.35 0.45	0.06 0.08	0.98 0.96	0.05
2	高 速 度 鋼	HXV 3	0.81	0.21	0.33	0.10	4.11	18.12	0.68	1.72	—	8.90 9.05	1.51 1.54	1.20 1.10	0.20 0.19	1.71 1.73	—
3	高 速 度 鋼	HX 4 A	0.75	0.28	0.44	0.15	4.25	18.22	0.47	1.42	10.00	7.70 7.60	1.31 1.29	0.65 0.75	0.11 0.13	1.42 1.42	—
4	高 速 度 鋼	X 1	0.75	0.27	0.38	0.06	4.01	11.22	0.48	1.92	—	10.30 10.25	1.75 1.74	1.10 1.00	0.19 0.17	1.94 1.91	—
5	ダ イ ス 鋼	HDC	0.25	0.18	0.37	—	2.81	9.52	—	0.44	—	2.35 2.35	0.40 0.40	0.25 0.25	0.04 0.04	0.44 0.44	—
6	ダ イ ス 鋼	DC	0.33	0.28	0.30	—	2.78	5.90	—	0.41	—	2.25 2.30	0.38 0.39	0.10 0.20	0.02 0.03	0.40 0.42	—
7	特 殊 工 具 鋼	SA 1	1.08	0.20	0.58	—	0.72	1.33	—	0.15	—	0.90 0.90	0.15 0.15	0.02 0.02	0.005 0.005	0.15 0.15	—

注： 化学成分中V値は定量値の平均値を示したもので、ただし、No. 1 はアメリカ標準試料、No. 1 の低値を示すのは HClO₄ によっても試料の分解不完全であったためと思われる。

* 日立金属工業株式会社安来工場

第 2 表 試 料 の 化 学 成 分

試料No.	鋼 種	記 号	C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Mo	V	Co
1	高 速 度 鋼	HXV 3	0.81	0.21	0.33	0.10	4.11	18.12	0.68	1.72	—
2	高 速 度 鋼	HX 2	0.77	0.20	0.29	0.04	3.98	17.38	0.81	1.33	—
3	高 速 度 鋼	HX 4 A	0.75	0.28	0.44	0.15	4.25	18.22	0.47	1.42	10.00
4	高 速 度 鋼	X 1	0.75	0.27	0.38	0.06	4.01	11.22	0.48	1.92	—
5	特殊工具鋼	SA 1	1.08	0.20	0.58	—	0.72	1.33	—	0.15	—
6	ダ イ ス 鋼	HDC	0.25	0.18	0.37	—	2.81	9.55	—	0.44	—
7	ダ イ ス 鋼	DC	0.33	0.28	0.30	—	2.78	5.90	—	0.41	—
8	ダ イ ス 鋼	DBC	0.38	1.02	0.42	—	4.99	1.43	1.56	0.45	—
9	W-Cr-V 鋼	NBS 50b	0.728	0.294	0.325	0.089	4.08	18.05	0.401	1.02	—

第 3 表 酸 濃 度 の 検 討

Fe	添 加 V	混酸使用量 (cc)	滴定に要した N/30 標準溶液 消費量 (cc)	V 定 量 値
(g)	(%)	$\left[\begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \quad 3 \\ \text{H}_3\text{PO}_4 \quad 13 \\ \text{H}_2\text{O} \quad 14 \end{array} \right]$	(cc)	(%)
1.0	0.05	30	0.30	0.05
1.0	0.10	30	0.60	0.10
1.0	0.50	30	3.00	0.51
1.0	1.00	30	5.90	1.00
1.0	1.50	30	8.80	1.49
1.0	2.00	30	11.70	1.99
1.0	2.50	30	14.70	2.50
1.0	3.00	30	17.70	3.00

注： 溶解後 HNO₃ にて酸化し硫酸白煙の発生するまで蒸発したのち定量した。

Co 吸光光度法などに用いられている混酸(硫酸 3, リン酸 3, 水14)にリン酸 10 cc を添加した混酸を使用して, 第 2 表に示す試料についてその溶解条件の検討を行った。その結果分析方法に示した条件によって満足なる結果を得た。

3.3 酸濃度について

滴定時における酸濃度については, その種類とともにジフェニールアミンの変色速度に関係するといわれ, 従来検討された結果によれば, 硫酸酸性においては 0.5N 以下許容しうる範囲に小なることが必要であり, 濃度増大とともに第二鉄イオンの影響は次第にあらわれるといわれている。したがって溶解に多量の酸を使用した場合は炭酸ナトリウムなどによって中和を行い, 酸濃度を調節する必要があった。混酸 30 cc によって溶解終了後の硫酸濃度はその中に含まれていた硫酸 3 cc のうち, 一部試料の溶解に消費せらるる酸を考慮すれば全液量を 200 cc とすることによって 0.5N 以下になるものと考えられる。よって中和操作を行わず, W を含まざる合成試料の分析を行って検討した。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表の結果から理論値の V が再現されることが明らかであり, 酸濃度は適正であると認められる。

3.4 W の影響について

リンタングステン酸として溶存している W の本法に対する影響は, おそらく沈殿として存在している場合と変りないと思われるが, この点についての検討は行われていない。われわれは簡単な実験を行ってその影響を調べた。第 4 表は W の種々の量を含む合成試料(鉄 1 g, V 0.1% および 1% を含む溶液に W 1~20% を溶液として加えたもの)に混酸 30 cc を加え硝酸にて酸化したのち濃縮し, 硫酸白煙を生ぜしめ冷却後水で 200cc となし, 以下 JIS 法に従って定量を行った場合の結果であるが, 溶解終了後の液は W の増大とともに黄色を帯びて 20% W では終点を見付けるのに困難であり, 0.1% V においては W 2% より滴定終点を見付ける際, 液が黄色がかり W の増大とともにこれに緑色を帯び, W10% より終点の判定は困難となる。また 1% V においては 4% W よりこの傾向があり, W 10% 以上になればジフェニールアミン指示薬による発色は青色を呈した。また第 5 表は同様の合成試料に塩酸 (1+1) 50cc を加え, 硝酸にて酸化し引続き濃縮して W を沈殿として析出せしめ, 冷却後水およびリン酸 10 cc を加え, 無水炭酸ナトリウムにて中和し硫酸

第 4 表 溶存状態にある W の影響

Fe	V (%)	W (%)	N/30 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 使用量 (cc)	Fe	V (%)	W (%)	N/30 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 使用量 (cc)
1g	1.0	なし	5.90	1g	0.1	なし	0.60
1g	1.0	1	5.90	1g	0.1	1	0.60
1g	1.0	2	5.80	1g	0.1	2	0.60
1g	1.0	3	5.75	1g	0.1	3	0.50
1g	1.0	4	5.70	1g	0.1	4	0.45
1g	1.0	6	5.60	1g	0.1	6	0.35
1g	1.0	8	5.45	1g	0.1	8	0.25
1g	1.0	10	5.35	1g	0.1	10	滴定不能
1g	1.0	20	5.00	1g	0.1	20	滴定不能

第 5 表 沈殿状態にある W の影響

Fe	V (%)	W (%)	N/30 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 使用量 (cc)	Fe	V (%)	W (%)	N/30 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 使用量 (cc)
1g	1	なし	5.90	1g	0.1	なし	0.60
1g	1	0.2	6.00	1g	0.1	0.2	終点不明
1g	1	0.4	6.00	1g	0.1	0.4	終点不明
1g	1	0.6	6.15	1g	0.1	0.6	終点不明
1g	1	0.8	終点不明	1g	0.1	0.8	終点不明
1g	1	1.0	終点不明	1g	0.1	1.0	終点不明

注： W 1% 以上は定量不能のため 1% 以下のものについてしらべた。

(1+1) 6 cc を加え, 水にて全量を 200cc となし以下 JIS 法に従って定量を行った場合の結果であるが, V 1% において 0.2% W より指示薬による発色は次第に青色を呈し, 滴定終了時の溶液の色は黄緑色から次第に青色となり, 終点を見付け出すのが困難となり, 0.8% W になると発色時の青色と見別けが付かなくなり, 終点を決定することができなかった。0.1% V においては 0.2% W で指示薬による発色は淡青色を呈し, 終点を見付けることができなかった。なおこの場合いずれも指示薬による発色は普通の場合よりはなはだ遅くなる傾向が認められた。

以上の実験の結果から W の妨害は溶存状態のほうが少ないことが分ったが, なおその妨害を除去しなければ正確なる定量値が求められないことがわかる。

3.5 W のマスクについて

W の妨害除去法としてはろ別した W 中の V を定量する場合, フッ化ナトリウムを添加して W をマスクする方法がとられており, 混酸によって溶解している W についても同様の効果が得られるものと思われる。この場合添加量は JIS 法における 3~4 g が試料 2 g に対する必要量であるので, 本法では 2 g を用いて実験を行うこととした。また添加方法は少量の水に溶解して添加する方法がとられているが, フッ化ナトリウムは水によって溶解が不十分であるので, しばらく加熱してフッ化ナトリウムによる W の錯塩完成を促進せしめることとした。この加熱はこの目的が達成されれば十分であり, 長時間加熱するか, または煮沸したときは白色沈殿の生成によってあとの操作に支障を与えた。

第 6 表に W 1% から 28% までの合成試料についてフッ化ナトリウム 2 g を添加した場合のマスクの効果を示す。W28% まで完全にマスクされることが明らかであり, これの添加によって滴定終点の判別は非常に明りょうになった。

第6表 NaF によるマスクの検討

添加したV (%)	添加したW (%)	滴定に要した N/30 硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液 (cc)	V定量値 (%)	摘 要
0.1	0	0.60	0.10	Fe1gにVおよびWを添加し、混酸 30 cc を加え HNO ₃ にて酸化濃縮してWを溶存させ NaF 2g を水溶液として添加沸点近く加熱冷却後、水にて200 cc となし、過マンガン酸カリウム溶液にてVを酸化し、以下本法に従った。
0.1	1	0.60	0.10	
0.1	4	0.60	0.10	
0.1	7	0.60	0.10	
0.1	10	0.65	0.11	
0.1	13	0.60	0.10	
0.1	16	0.60	0.10	
0.1	19	0.65	0.11	
0.1	22	0.65	0.11	
0.1	25	0.60	0.10	
0.1	28	0.60	0.10	
1.0	0	5.90	1.00	
1.0	1	5.90	1.00	
1.0	4	5.90	1.00	
1.0	7	5.90	1.00	
1.0	10	5.95	1.01	
1.0	13	5.90	1.00	
1.0	16	5.95	1.01	
1.0	19	5.95	1.01	
1.0	22	5.95	1.01	
1.0	25	5.90	1.00	
1.0	28	5.85	0.99	

第 7 表

添加V (%)	共存元素 (%)	V 定 量 値 (%)		
		W 5	W 10	W 20
		Cr 5 Fe 100	Cr 10 Fe 100	Cr 15 Fe 100
0.010		0.023 0.015	0.018 0.015	0.023 0.018
0.020		0.028 0.023	0.028 0.023	0.025 0.028
0.030		0.031 0.031	0.031 0.031	0.033 0.033
0.040		0.041 0.041	0.043 0.041	0.043 0.043
0.050		0.050 0.051	0.050 0.050	0.052 0.050
0.060		0.061 0.063	0.063 0.063	0.060 0.061
0.070		0.071 0.071	0.071 0.071	0.071 0.071
0.080		0.081 0.081	0.081 0.081	0.081 0.084
0.090		0.089 0.091	0.091 0.091	0.091 0.094
0.100		0.099 0.101	0.101 0.101	0.101 0.101

3.6 W 以外の共存元素の影響

W以外の共存元素で本法に影響のあるものは先に述べた Cr のほかに Ni が考えられる。Cr についてはすでに試料秤取量の項について述べたとおり、200 mg までは滴定が可能であるといわれており、同色イオンである Ni についても同様のことがいわれると思われる。これらの点を確認するため合成試料について実験を行ったが、V 1% のとき Cr 15% 存在しても終点は明りょうであり、Cr 20% ではやや困難さを感じたが、注意して行うことによって正確な値が得られた。また 0.1% V のとき Cr の増大とともに指示薬添加後の発色にやや時間を要するが、Cr 15% まで終点の判別に支障を感じなかった。Ni についても Cr の場合とほぼ同様であった。

第8表 実際試料の分析値 V%

No.	鋼 種	JIS 法による分析値	標準値	本法による分析値	おもなる共存元素 (%)
1	W-Cr-V NBS 50b	0.97	1.02	1.01	Cr 4.08 W 18.05 Mo 0.401
2	高 速 度 鋼 HXV 3	1.72	—	1.70	Cr 4.11 W 18.12 Mo 0.68
3	高 速 度 鋼 HX 4 A	1.42	—	1.41	Cr 4.25 W 18.22 Co 10.00
4	高 速 度 鋼 X 1	1.92	—	1.89	Cr 4.01 W 11.22 Mo 0.48
5	ダ イ ス 鋼 HDC	0.44	—	0.43	Cr 2.81 W 9.55
6	ダ イ ス 鋼 DC	0.41	—	0.40	Cr 2.78 W 5.90
7	特殊工具鋼 SA 1	0.15	—	0.15	Cr 0.72 W 1.33
8	GE B 50A 148C	0.25	—	0.25	Cr 12.02 W 4.53
9	GE B 50A 125B	0.23	—	0.24	Cr 12.34 W 3.11
10	軸 受 鋼 SUJ 2	0.10	—	0.10	Cr 1.48

注：JIS 法による分析値は No.1~9 まではWをろ別し、ろ別W中のVも定量して合算したもの。また No.8, 9 は Cr を塩化クロミルトして除去したのち定量した。

3.7 分析値の信頼性について

JIS 分析法による分析値の信頼性は 0.04% 以下のものではあまりないといわれているが本法では、すでに第3表に示したように 0.05% 以上の試料については、きわめて信頼性のある分析値が得られることが明らかであるので、比較的low値のものについてどの程度信頼性があるか検討を行った。第7表は V 0.1% 以下、Cr 15% 以下、W20% 以下の合成試料に対する繰返し分析の結果である。ただし標準溶液として N/100 を用いた。0.02% 以下のものではやや信頼性が少ないが、0.03% 以上ではよく一致した値が得られた。

3.8 実際試料による分析結果

本法によって実際試料中のVを定量した結果を第8表に示す。第8表に示すように本法はまた一般鉄鋼中のVについても良好なる結果が得られることがわかる。

4. 結 言

鉄鋼中のVをジフェニールアミンを指示薬として、硫酸第一鉄アンモニウム標準溶液で滴定定量する方法における W, Cr の存在する場合の操作の簡易化と迅速化をはかるため実験し、Wをリントングステン酸として溶存せしめたるのち、フッ化ナトリウムによってその妨害をマスクして良好なる結果を得た。

本法によるときは従来Wの妨害除去のため行っていた、ろ別操作が不要であり、したがってWに包含されていると思われていたVの回収操作も不要となり、精度の点でも操作時間においても従来の方法より優良な結果が得られる。

終りに臨み本実験に対し種々ご激励を賜った小柴研究所長ならびに高堂主任に厚く感謝する次第である。

参 考 文 献

- (1) JIS G 1221 鋼および銑鉄のバナジウム分析法 (1958)