

モリブデン酸-バナジン酸法による 鉄鋼中の燐比色分析法

佐藤 信次* 古渡 賢助**

Colorimetric Determination of Phosphorus as Phospho-Vanadomolybdate in Iron and Steel

By Shinji Sato, Kensuke Kowatari
Hitachi Laboratory, Hitachi, Ltd.

Abstract

An examination on several factors influencing the colorimetric determination of phosphorus in iron and steel was conducted in detail with molybdate-vanadate as reagents.

1. In this determination the most suitable filter was so called S₄₇.
2. We found that the most suitable volume of reagent to be added as color developer was 15 cc of ammonium vanadate solution (0.05%) and 20 cc of ammonium molybdate solution (3%), i. e. 1/2-1/3 of usual quantity.
3. The blank value per 1 g of iron is 0.13 in case of E_{5cm}, by pulfrich photometer.
4. If we keep the acidity at 0.5 N, and if the estimation is done within 5 minutes after addition of reagents, the color developed by silicon compounds will not affect the result much in cases where silicon in soluble state is less than 0.3%.
5. We treated carbon with permanganate and made its interference nil.
6. From the above tests we found that the best acidity was 0.5~0.6 N and the full color developed within about 3 minutes under these condition.

Following these results, we proposed an improved routine method for determining phosphorus in plain carbon and low alloy steels. The accuracy of determination is less than $\pm 0.002\%$ by pulfrich photometer and the operation requires 8~11 minutes.

[I] 緒 言

鉄鋼中の燐の定量はモリブデン酸アンモンによつて燐を分離し、これをアルカリ中和滴定する方法 (JES 法)、又はこの沈澱を遠心器を用いて測容する方法⁽¹⁾⁻⁽³⁾ (學振第1法) が廣く行われている。迅速法としては測容法の外に近年比色法 (學振第2法) が行われて來た。

燐の比色法には硝酸ストリキニン法⁽⁴⁾、ヘテロポリ青

法⁽⁵⁾⁽⁶⁾などもあるが、比較的研究されているのは燐バナド・モリブデン酸法であつて、Murray 氏等⁽⁷⁾その他數多くの報告が發表されている⁽⁸⁾⁻⁽²⁰⁾。しかしこれを鐵鋼分析に應用する場合には、多量の鐵のためにその妨害作用を避けられないばかりでなく、未だ再現性にやゝ乏しく研究の途上にあるようである。

一般に鐵鋼分析に應用する比色法はなるべく黄色を避けたいこと、鐵と作用して定量しようとする色相と近似の呈色物を生じない試薬を選ぶことが條件の一部である

* ** 日立製作所日立研究所

が、磷バナド・モリブデン酸法はこの条件を満し得ないのである。

そして従來の報文に對して次のような疑問が考えられる。

1. この分析法は歴史も古く、しかも相當安定な呈色であるとされているのにあまり實用されていないのは、純粹な呈色反應はうまく行われるが、實際試料について行う場合は相互の反應が錯雜しているように考えられる。本法の活路を鐵鋼分析以外に向けられていることも事實である。
2. 故に鐵鋼分析に應用する場合は操作條件が特に嚴格な譯であるが、發色試薬と鐵との反應にはあまり觸れておらず、標準鋼と平行試験を行うことが多い。
3. 發色試薬の添加量に對しても根據となるような實驗が殆ど見當らない。
4. したがって鐵鋼分析の場合の空實驗値に對しても明確な記録がない。しかもこの値を極力小さいものに抑える手段が拂われていないように感ずる。

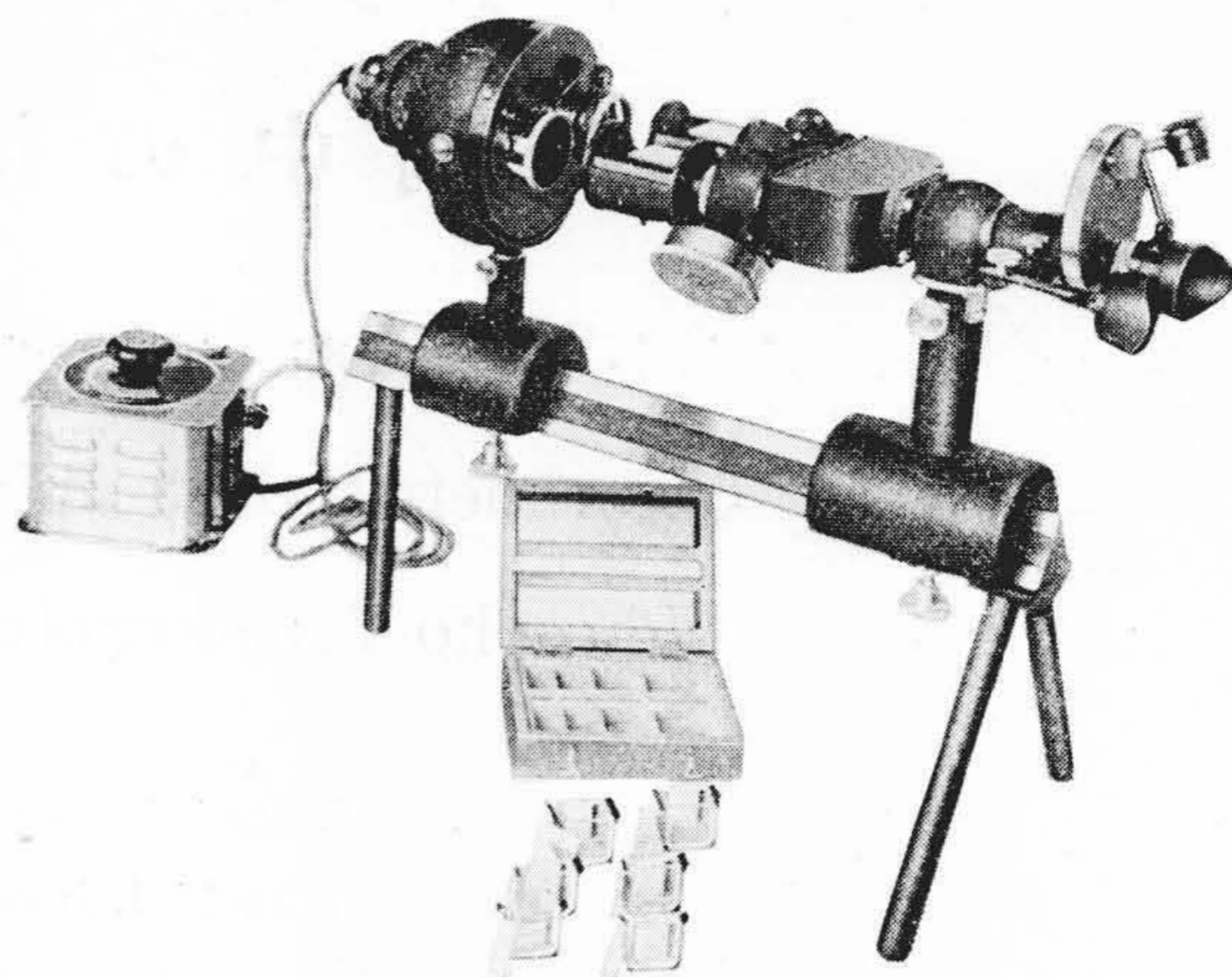
以上の事柄に對して實驗を行つた結果、従來の方法に對して二三の改良を加え、鐵鋼分析に十分應用出来る分析方法を導くことが出来たのでこゝにその結果を報告し御批判を仰ぎたいと思う。

[II] 検討實驗

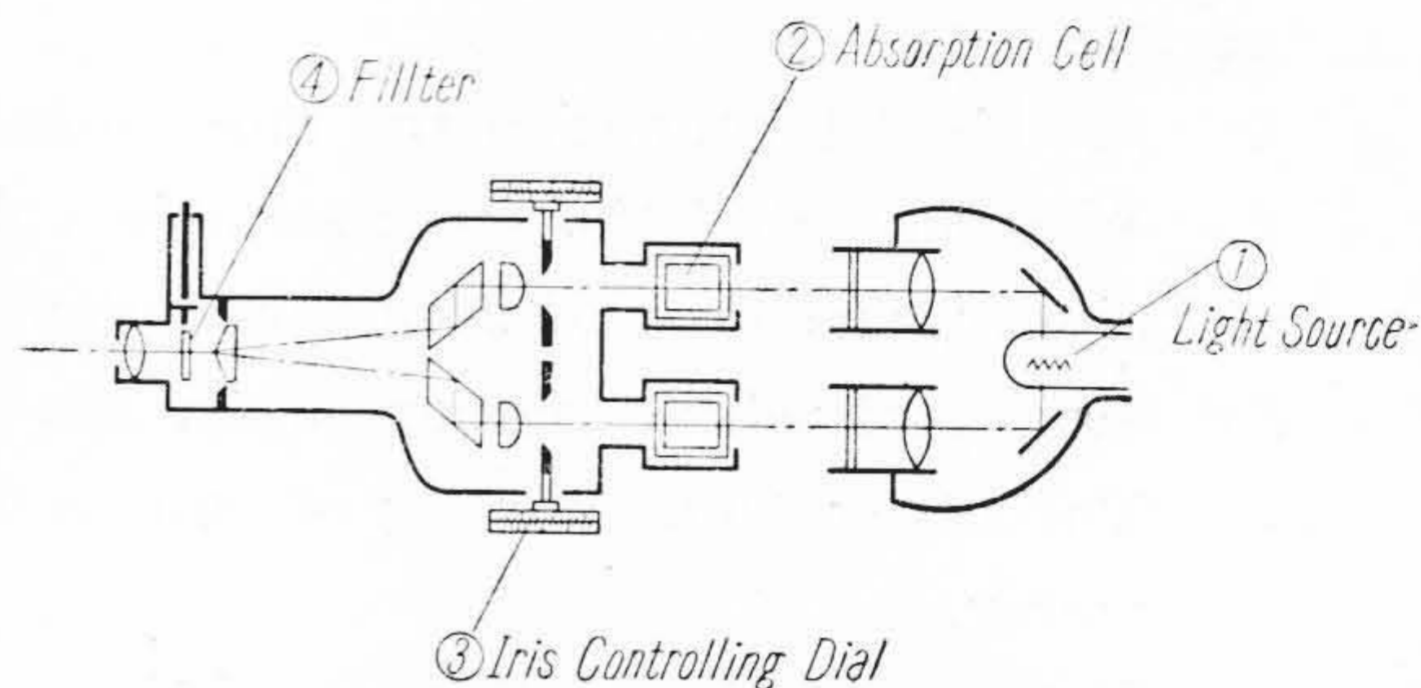
以下はプルフリッヒ光度計を使用して、この反應に關與する試薬と酸濃度との相互關係、鐵鋼分析に應用する場合に起る鐵鹽の干渉とそれに附隨する問題などについて測定を行い、最良の條件を求めために行つた實驗であるが、種々細かい記述が多いので、最初にこの實驗の概要を述べると次のようである。

先ず發色試薬のみによつて酸濃度を變えて吸光度（あるフィルターに對する呈色物質の吸収割合）を測定し、これによつて酸濃度の最低を抑えると共に實驗に使用する適當なフィルターを決定した。次に磷の濃度を變えてモリブデン酸鹽及びバナジン酸鹽の必要量を求めた。續いて磷を含有させ、再び酸の濃度を變化させて實驗し、酸濃度を増せば磷の發色が遅延することを認めたが、發色試薬を増量することによつて補えることを知つた。これによつて酸濃度の許容される最高の目安をつけた。

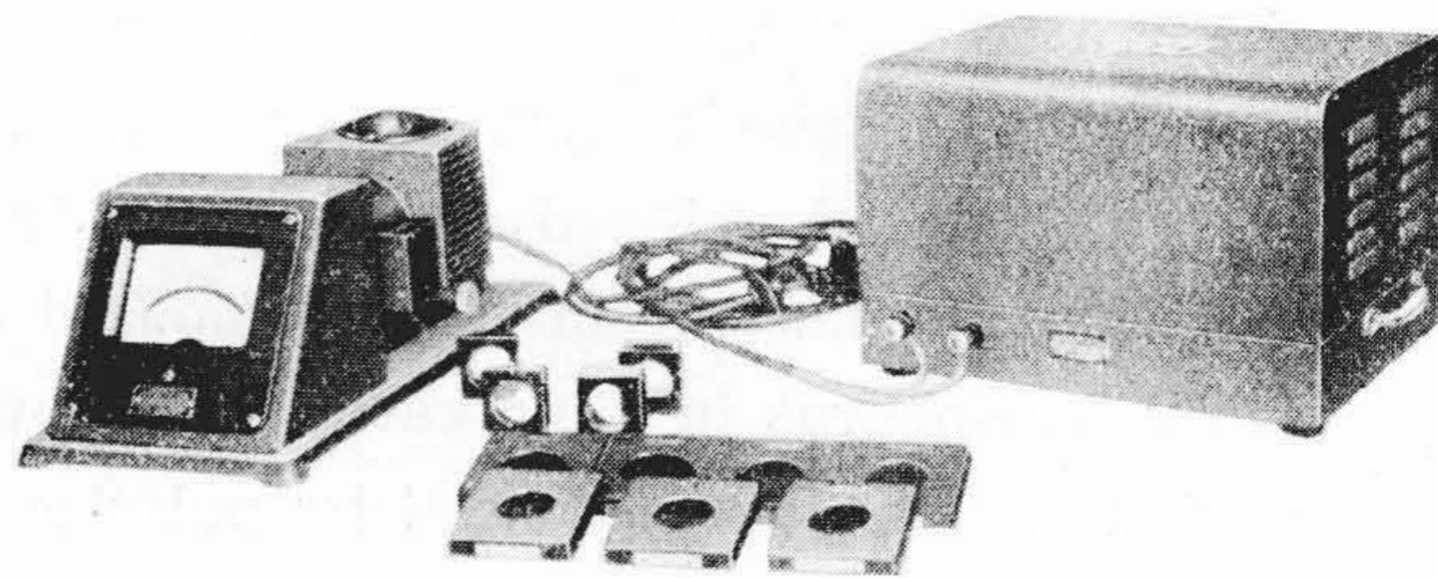
次に鐵鹽の影響について實驗し、發色試薬を消費することを量的に求め、また鐵鹽と試薬との呈色は酸の濃度と密接に關係することから、この呈色がやゝ一定となる酸濃度の最低を求めた。これ等により、磷發色に適し、しかも鐵鹽の呈色を一定させるための最低酸濃度が判つたので、本分析に最も適する酸濃度を決定したのであ



第1圖 日立製プルフリッヒ型光度計
Fig. 1 Hitachi Pulfrich Photometer.



第2圖 プルフリッヒ光度計説明圖
Fig. 2 Illustrative View of Pulfrich Photometer.

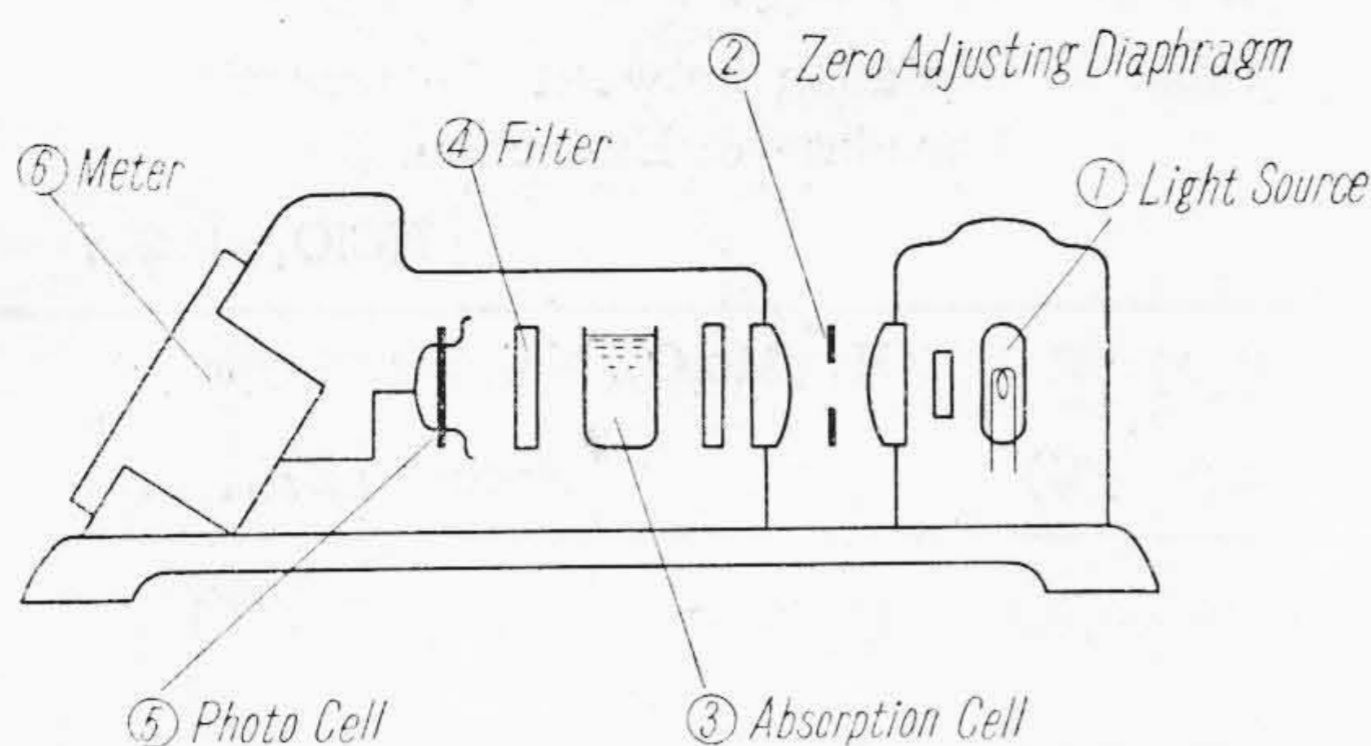


第3圖 日立製光電光度計
Fig. 3 Hitachi Electric Photometer.

る。そして、この酸度で最高發色するに必要な發色試薬の添加量は、最初の必要量よりも逐次増量して行つたのである。以上の條件を綜各して、最後に本分析法による空實驗値を求めることが出来た。

(1) 装置

日立製プルフリッヒ型光度計 (PPU-A 型) 及び日立製光電光度計 (EPO-A 型) とを用いた。これ等の外觀寫眞を第1, 3圖に示し、その光學系略圖を第2, 4圖



第4圖 光電光度計説明圖
Fig. 4 Illustrative View of Filter Electric Photometer.

に示す。

(測定の要領)

プルフリッヒ光度計 試料溶液に対する光絞を全開(吸光度 0)とし、對照溶液に対する光絞を調整して、兩半の視野の明るさが、等しくなつたときを讀めば、透光度 ($I/I_0 \times 100$) 及び、吸光度 [$-\log(I/I_0 \times 100)$] が求められる。

光電光度計 對照溶液を用いて吸光度 0 になるように、光絞を調整した後、試料溶液を挿入すると、透光度及び、吸光度が直讀される。

(2) 試薬の調製

(A) 磷標準液 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.578 g を 1 l とする。その 20 cc を採り定量した結果 1 cc \equiv 0.0498 mg P であつた。

(B) モリブデン酸アンモン液 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 148 g を温湯にて溶解し、1 l としたもの (A 液) とその 10 倍稀釋液 (B 液) とを作つた。

A 液 1 cc \equiv 50 mg Mo B 液 1 cc \equiv 5 mg Mo

(C) バナジン酸アンモン液 NH_4VO_3 0.47 g を温湯に溶解し、冷却後 HClO_4 (1:1) 20cc を加え 1 l と

第 1 表 發色試薬の吸光度

Table 1 Extinction of Color Developers.

NH ₄ VO ₃ (cc)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ (cc)	吸 光 度 E_{5cm}					
		HClO ₄ 濃 度 (N)					
		0.05		0.2		0.5	
10	A 液 2	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
	4	0.11	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
25	5	0.25	0.12	0.01	0.005	0.01	0.005
	10	—	—	0.03	0.015	0.03	0.015
50	10	—	—	0.06	0.03	0.04	0.02
	20	—	—	0.11	0.05	0.06	0.03
フ イ ル タ ー		S ₄₃	S ₄₇	S ₄₃	S ₄₇	S ₄₃	S ₄₇

する。

1 cc \equiv 0.2 mg V

(D) 珪素標準液 SiO_2 0.5 g を K_2CO_3 - Na_2CO_3 約 3 g に溶融し、1 l とする。

(3) 試薬の吸光度

先ず、發色試薬であるモリブデン酸アンモンと、バナジン酸アンモンだけにつき、酸濃度を變えて吸光度を測定し、この性質によつて、フィルターを選ぶための實驗を行つた。從來の報文によると、測定波長は 430~480 $m\mu$ で行われている(7)-(13) (20) ので、フィルター S₄₃ と S₄₇ について行うことにした。なお測定は、以下の實驗も同様に、すべて定容 100 cc である。

第 1 表から發色試薬の添加量は、吸光度にかなり影響するが、酸濃度を 0.2 N 以上にすれば、その吸光度が減ることを知つた。そしてまたフィルターは S₄₃ よりも S₄₇ を用いた場合が吸光度が小さい。すなわち、空實驗値を低下することが出来るので、以後の實驗は S₄₇ を用いることにした。

次に、本分析法において空實驗値が無視出来ないことは、すでに認められていた(12)(14)のであるが、添加試薬相互の量的關係が空實驗値を左右することについて行われたものは、これまで見當らない。本實驗によつて、モリブデン酸アンモン、バナジン酸アンモン、酸濃度のいずれを變えても、試薬のみによる空實驗値が變化することが判つた。

(4) モリブデン酸アンモンの必要量

Mellor 氏(22)によれば磷バナド・モリブデン酸の組成は一定せず、また現在迄に明らかにされていない。そしてまたこの發色試薬のモリブデン酸鹽、バナジン酸鹽の所要量に對してもはつきり示されていない。そこで最初にモリブデン酸アンモンの必要量を求めることにした。

實驗は磷バナド・モリブデン酸の組成を Mo : P = 10 ~ 20 : 1 と推定して鐵の存在しない場合について行つた。すなわち過鹽素酸濃度 0.2 N, バナジン酸アンモン液 10 cc の條件で、磷量に對するモリブデン酸アンモンの必要量を求めた。また最高發色する迄に要する時間は、試薬添加後 2~10 min と種々いわれている(7)(8)(12)-(14)(19) (20) ので最高發色迄の時間も測定した。

その結果は第 2 表のようであり、試薬添加後約 3 min で最高發色させるためのモリブデン酸必要量を求めると、第 5 圖のようになる。したがつて磷含量 0.1 % 以下において酸濃度 0.2 N, バナジン酸アンモン液 10 cc の條件で、モリブ

第2表 モリブデン酸アンモン量と吸光度

Table 2 Relation between the Quantity Molybdate & Extinction.

HClO₄=0.2 N, NH₄VO₃=10 cc

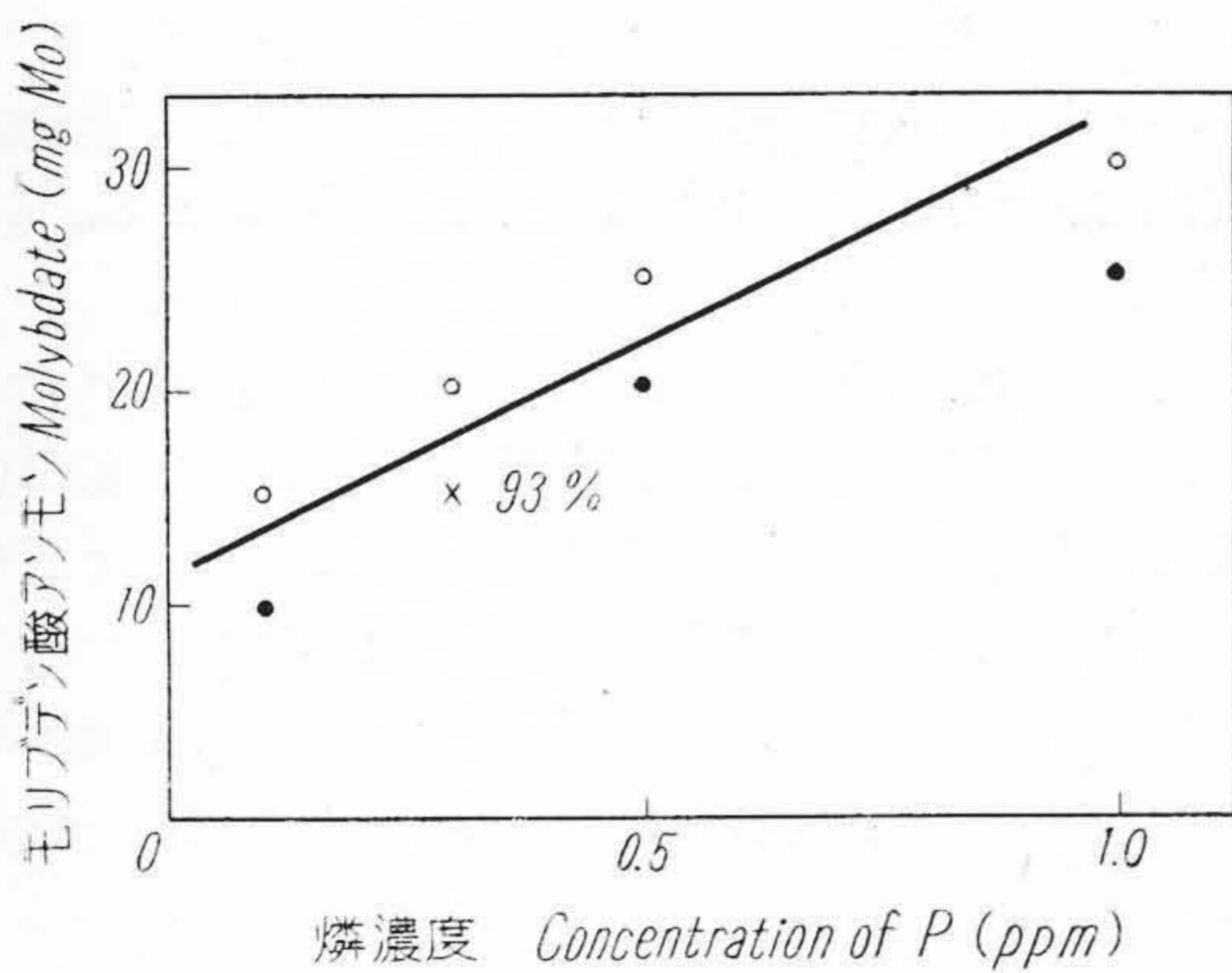
P (mg)	P (%)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ (cc)	Mo (mg)	吸光度 E _{5cm}	最高發色迄の時間 (min)
0.10	0.010	B液 2	10	0.09	10
		3	15	0.09	3
0.30	0.030	3	15	0.26	5
		4	20	0.28	3
0.50	0.050	4	20	0.46	4
		5	25	0.46	3
1.00	0.100	5	25	0.91	8
		6	30	0.91	4

第3表 バナジン酸アンモン量と吸光度

Table 3 Relation between the Quantity Vanadate & Extinction.

HClO₄=0.2 N

P (mg)	P (%)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ (cc)	NH ₄ VO ₃ (cc)	吸光度 E _{5cm}	最高發色迄の時間 (min)
0.10	0.010	B液 3	1.0	0.05	10
			2.5	0.09	4
0.30	0.030	4	2.5	0.25	8
			5.0	0.28	3
0.50	0.050	5	2.5	0.39	8
			5.0	0.46	3
1.00	0.100	6	5.0	0.78	8
			7.5	0.91	5



第5圖 モリブデン酸アンモンの必要量

○約3minで最高發色 ●徐々に最高發色
×最高發色しない(%は着色比)

Fig. 5 Relation between Phosphorus Concentration and Quantity of Molybdate to Develop Full Color.

○Full color developed in about 3 min
● " " more slowly
×Not full color developed (% is ratio to full)

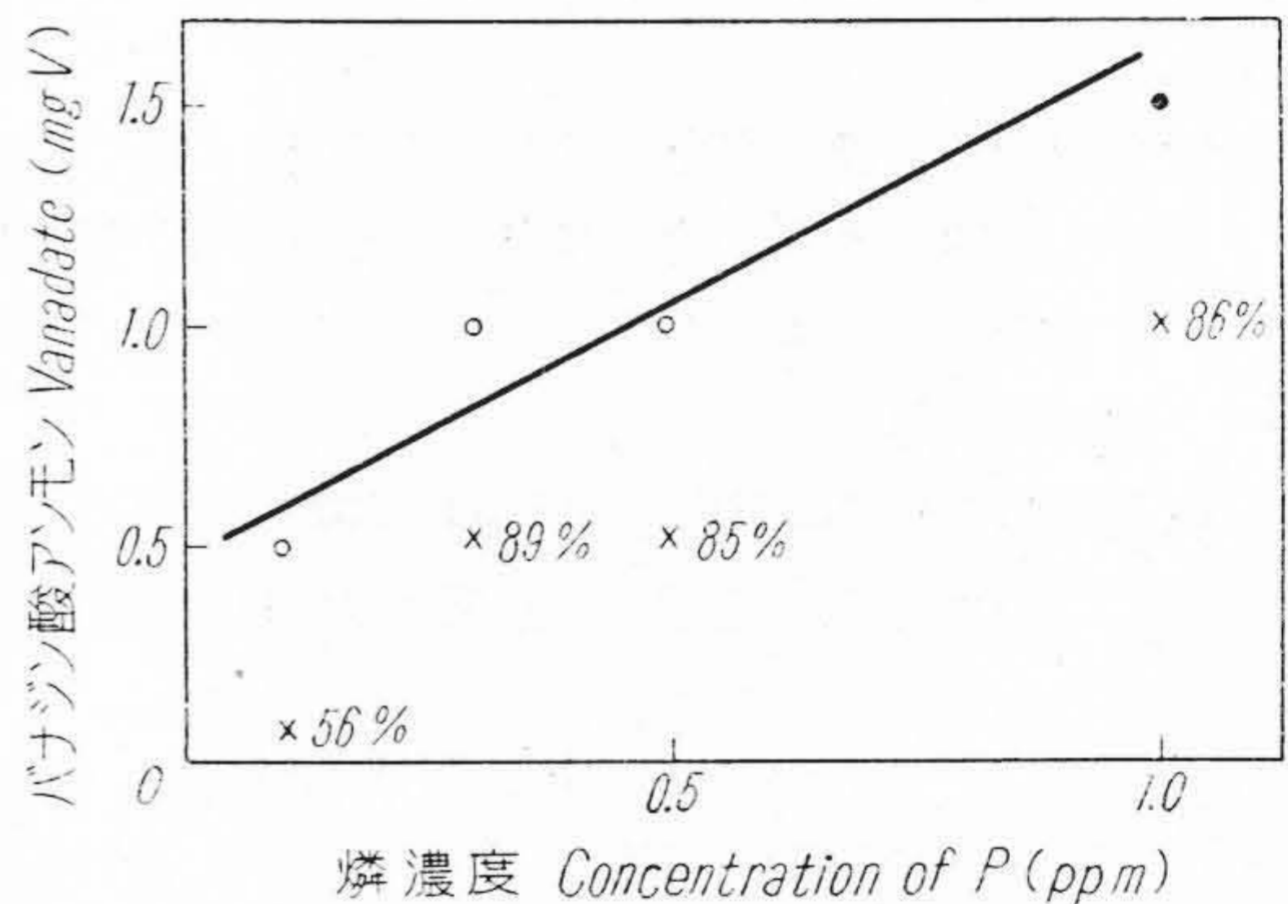
デン酸アンモン B液の添加量は10 cc (50 mg Mo) で充分である。またこれを、數式的に示せば、次のような關係となる。ただし鐵の存在しない場合である。

$$\text{Mo (mg)} = 10(\text{mg}) + \text{P (mg)} \times 20 \dots\dots(1)$$

(5) バナジン酸アンモンの必要量

バナジン酸アンモンの必要量は、これ迄 V と P の比が少くとも 2:1 又は 1:1 ではないかという程度の記載⁽¹²⁾があるだけである。そこで酸濃度 0.2 N, モリブデン酸アンモンは約 3 min 後に最大發色するための必要量(第2表)を添加した條件で、バナジン酸アンモンの必要量を求め、結果を第3表に示す。

試薬添加後約 3 min で最高發色させるためのバナジン酸アンモン必要量は、第6圖のようになる。したがって磷含量 0.1% 以下において、酸濃度 0.2 N のとき、モリブデン酸 B液 10 cc, バナジン酸アンモン 10cc (2



第6圖 バナジン酸アンモンの必要量

○●× 第5圖の場合と同様

Fig. 6 Relation between Phosphorus Concentration and Quantity of Vanadate to Develop Full Color.

○●× The same as in Fig. 5

mg V) を添加すればよい。またこれを數式的に示せば次のようになる。ただしモリブデン酸アンモンと同様に鐵の存在しない場合である。

$$\text{V (mg)} = 0.5(\text{mg}) + \text{P (mg)} \dots\dots(2)$$

(6) 過鹽素酸の影響

鐵を過鹽素酸鹽として、無色とする方法⁽⁹⁾⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾が發表されて以來、硝酸鐵の着色による影響が除かれて、本法を鐵鋼に應用する場合の、最大難點に光明が與えられたのであるが、この操作はやゝ熟練を要するようである。すなわち、過鹽素酸蒸發の程度によつて定量値がばらつき、この現象が本法の實用性を不安にしている。こ

の再現性の改善については、従来、試料分解後の蒸發程度を、白煙發生の時間により考察した⁽¹⁷⁾り、試料分解用の過鹽素酸の容積を一定とすること⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾や、一旦乾涸した後一定量の過鹽素酸を添加すること⁽⁹⁾⁽¹¹⁾などが試みられた。これ等の方法はすべて同一條件の下では、好結果を與えても、多數の試料を取扱う工場分析法としては、困難なことが多い。酸濃度について Kitson 氏等⁽¹²⁾は過鹽素酸の濃度は 0.5~0.6 N が適當で、0.9 N 以上になると、最高發色に時間を要したり、又は最高發色しないことがあると述べ、又 Simmons 氏等⁽²⁰⁾は 0.6 N 硝酸性で定量している。

そこで筆者等は、本操作を改善するために、發色に及ぼす過鹽素酸濃度の影響を調べ、その結果を第 4 表に示す。

第 4 表 酸濃度の影響

Table 4 Effect Acidity.

P=0.5 mg (0.050%)

HClO ₄ (N)	吸光度* E _{5cm}	最高發色** 迄の時間 (min)	吸光度*** E _{5cm}	最高發色 迄の時間 (min)
0.00	0.59	8 (1)		
0.05	0.47	5 (1)		
0.1	0.46	1	0.46	1
0.2	0.46	3	0.46	1
0.5	0.13	10	0.46	6

注) * (NH₄)₆Mo₇O₂₄ B 液=5 cc, NH₄VO₃液=5 cc
 ** () 内は E_{5cm}=0.46 迄の時間
 *** (NH₄)₆Mo₇O₂₄ B 液=10 cc, NH₄VO₃液=10cc

第 4 表から鐵が存在しない場合、磷を發色させるためには、酸の濃度を他の條件が許す限り、稀くした方が發色が速いことが判る。しかし發色試薬の空實驗値が無視出来る 0.1~0.2 N、或はそれ以上としなければならない。そして、發色試薬の添加量を、必要量のおのおの 2 倍とすれば、0.5 N の酸濃度でも十分呈色し、發色時間も短縮される。

なお、一般文獻によると、酸濃度をあまり増すとモリブデン酸アンモンが消費されて、有効に働かない⁽²³⁾か又は分解を起して沈澱を生ずる⁽²⁰⁾。また、鐵共存であまり稀い(0.1 N 以下)と、磷モリブデン酸鐵が沈澱する⁽²⁰⁾といわれている。

本實驗により酸濃度の影響が判明したので、實際試料を分析するに當つて、過鹽素酸の節約と、作業上有害な過鹽素酸白煙の發生を、最小限にすることが出来る見通しがついた。

(7) 發色試薬の添加量に及ぼす鐵の影響

以上の實驗は、鐵が存在しない場合について行つたものである。次に鐵鹽による影響を實驗した。

電解鐵 (P=0.0018%) を過鹽素酸に分解し、酸濃度を 0.5 N、磷量を 0.5 mg とし、發色試薬を添加して吸光度を測定し、鐵鹽の存在によつて試薬の必要量が變化するかどうかを検討した。

その結果鐵鹽は、バナジン酸アンモンに對し負の觸媒として働く傾向があり、鐵鹽が存在しない場合のこの試薬の添加量 10 cc (第 4 表) では、最高發色迄の時間が延びるので、これを 15 cc に増加したところ、約 3 min 以内で最高發色を呈した。(表示省略)

第 5 表は、バナジン酸アンモン液 15 cc を添加して、モリブデン酸アンモン液の添加量を増加して實驗し、これから鐵鹽によるモリブデン酸アンモンの消費量を求めたものである。

第 5 表 鐵鹽の影響

Table 5 Effect of Ferric Salt.

HClO₄=0.5 N, NH₄VO₃=15 cc, P=0.5 mg

Fe (g)	P 標準液 (cc)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ (cc)	Mo (mg)	吸光度 E _{5cm}	最高發色 迄の時間 (min)
0.05	10.0	B 液 6	30	0.31	15
		7	35	0.46	5
0.2	10.0	9	40	0.30	15
		10	50	0.47	10
0.5	9.8	15	75	0.46	15
		20	100	0.53	15
1.0	9.6	25	125	0.58	10
		30	150	0.59	15
		40	200	0.59	3

第 5 表と第 2 表から鐵鹽によるモリブデン酸アンモンの消費量は 100~150 mg Mo/Fe 1 g となる。

従来磷定量に用いられているモリブデン量はまちまちで、300 mg 前後⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾から 750 mg⁽²¹⁾のものなどがある。

本實驗の結果鐵 1 g 共存の場合の試薬添加量は、バナジン酸アンモン液 15 cc (0.3 mg V)、モリブデン酸アンモン B 液 40 cc (200 mg Mo) が適量であり、これ等の量では試薬のみによる空實驗値は殆ど無視される範囲内である。(第 1 表参照)

なお、鐵鹽が存在すると、液温が吸光度に著しく影響し、温度上昇と共に色度が増す⁽¹³⁾といわれているが、本實驗の温度範囲 20°±3°C ではその影響は無視される程度であつた。

(8) 空實驗値に及ぼす鐵鹽の呈色

試料分析には一般に標準試料と平行試験を行うか、又は鐵鋼標準試料に、一定量の磷標準液を添加して檢量線を作る方法を用いる場合が多いので、鐵鹽の呈色についてはあまり實驗されていない。

實驗の方法は電解鐵 (P=0.0018%) を過鹽素酸に分解し、酸濃度を 0.2~0.8 N とし、發色試薬を添加して 3 min 後に吸光度を測定した。

第6表によつて、無色の過鹽素酸鐵へ發色試薬を添加すると、鐵鹽の増加に伴つて吸光度が増すことが判る。

第6表 鐵の呈色

Table 6 Color Developed by Ferric Salt.

(NH₄)₆Mo₇O₂₄ B液=40 cc NH₄VO₃=15 cc

Fe (g)	P (%)	吸光度 E _{5cm}			
		HClO ₄ 濃度 (N)			
		0.2	0.3	0.5	0.8
0.05	—	0.03	0.01	0.01	0.00
0.2	—	0.10	0.04	0.03	0.03
0.5	0.001	0.21	0.10	0.08	0.07
1.0	0.002	—	0.19	0.15	0.14

このことは、鐵と發色試薬との反應に基ずく黄色化合物の生成によるものと考えられる。

また、第6表からこの呈色は酸濃度を増すことによつて、或範圍に減少するので空實驗値を一定に保つために適當な酸濃度は 0.5 N 以上としなければならないことが判る。實際分析に當つては、磷の發色妨害や發色試薬の分解、又は能力低下等を考慮して 0.5~0.6 N に調節することが望ましい。この酸の濃度については Kitson 氏等⁽¹²⁾も全く同様に述べている。

したがつて空實驗値は次のように推算される。

$$E_{5cm} = 0.13 \cdots \cdots \text{プルフリッヒ光度計、フィルター-S}_{47}$$

$$E'_{5cm} = 0.10 \cdots \cdots \text{光電光度計、フィルター-B(470)}$$

なお、鐵の妨害を除去するため弗化ソーダを使用したもの⁽⁸⁾もあるが、磷の發色に負の誤差を與える⁽¹²⁾ことも考えられ、また液槽を損傷するので、この場合鐵による空實驗値は止むを得ないのではないかと思う。

(9) 珪素の影響

鐵鋼中にはモリブデン酸アンモンによつて、やはり黄色に呈色する珪素を含むのが常であるので、この元素の反應を實驗した。

本分析操作では、過鹽素酸の白煙發生によつて、大部分の珪素が不溶性残渣となつて、反應系外に除かれるのであるが、溶存した場合を考えて行つたのである。

第7表から、約 0.3% Si が溶存しても 5 min 以内に測定すれば殆ど無視出来る。したがつて、迅速法においては分離の操作は省略して差支えない。

(10) 硝酸の影響

第7表 珪素の呈色

Table 7 Color Developed Silicic Salt.

HClO₄=0.5 N, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ B液=40 cc,NH₄VO₃=15 cc

Si 標準液 (cc)	Si (%)	吸光度 E _{5cm}		
		放置時間 (min)		
		2	5	10
10	0.23	0.00	0.00	0.01
15	0.35	0.01	0.02	0.03
20	0.47	0.02	0.03	0.05
25	0.58	0.02	0.11	0.19

試料分解に用いた硝酸は、實際には過鹽素酸白煙を發生させるので、その大部分は蒸發し去るが、殘存した場合の硝酸の影響を驗べた。

すなわち、電解鐵 1 g を硝酸 (1.42) 5 cc, 過鹽素酸 (70%) 5 cc, 水 5 cc とに分解し、白煙を發生させて、[100 cc にすると 0.3~0.4 N] 冷却し、更に硝酸(1.42) 2 cc, 磷標準液 10 cc, バナジン酸アンモン液 15 cc, モリブデン酸アンモン B液 40 cc とを添加して發色させた。

結果は硝酸による差異は全く認められなかつた。したがつて、試料分解用混酸中に、硝酸 (1.42) 5 cc を含んでも差支えない。

(11) 炭素の影響

今迄の實驗は電解鐵を用いて行つたのであるが、今度は炭素鋼を用いた。ところが電解鐵と同様の條件で行つて、電解鐵が無色となる白煙發生の操作で、炭素鋼の場合は黄色に呈色した。したがつて、クロム含有との區別がつかない。(クロム含有するときはこゝで、過鹽素酸第一鐵で還元し、その所要量からクロム量を推定し、結果を補正する⁽¹⁷⁾。)そしてこの場合、當然測定値は高値を示した。

この理由を炭素によるものであらうと考え、試料分解後過マンガン酸酸化、亞硝酸ソーダ還元を行つたところ無色とすることが出来た。(過硫酸アンモンでもよい⁽¹³⁾と思われる)

次に白煙發生だけで、炭素鋼を無色の過鹽素酸第一鐵鹽とするためには、試料 1 g に對し硝酸 (1.42) 5 cc, 過鹽素酸 (70%) 10 cc を要したが、過マンガン酸處理を挿入することによつて、電解鐵の場合と同様硝酸 (1.42) 5 cc, 過鹽素酸 (70%) 6 cc で目的を達し得た。

なお、白煙發生操作を約 3 min 行えば、酸濃度は所望の 0.5~0.6 N の範圍内に納まる。

[III] 鐵鋼中の磷迅速定量法

(1) 検量線の作製

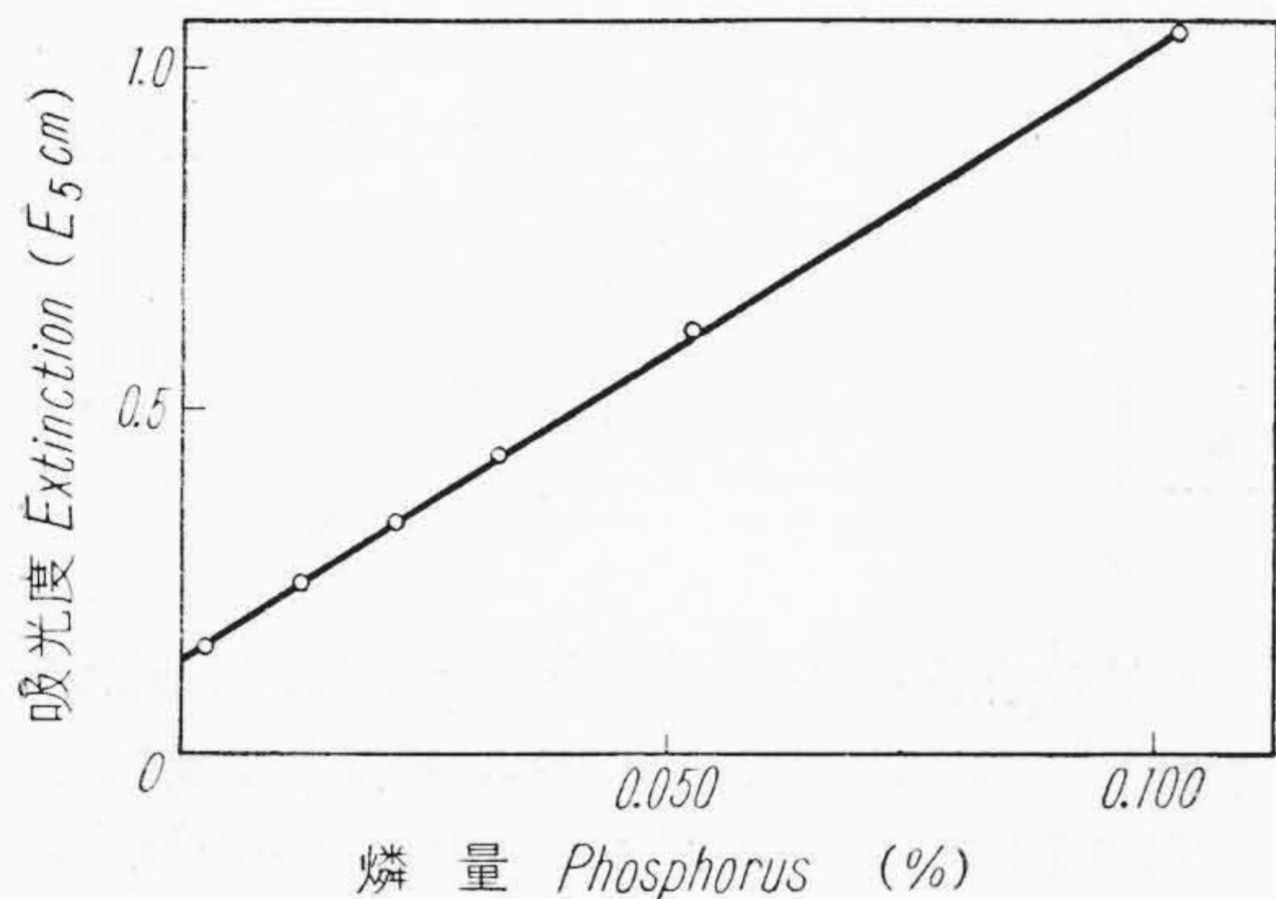
電解鉄 1g を採り、燐標準液の一定量を添加し、分析方法と同一操作で吸光度を測定した。

第 8 表から検量線を作製すると第 7, 8 圖となる。第 7 圖からプルフリッヒ光度計による計算式は次のように

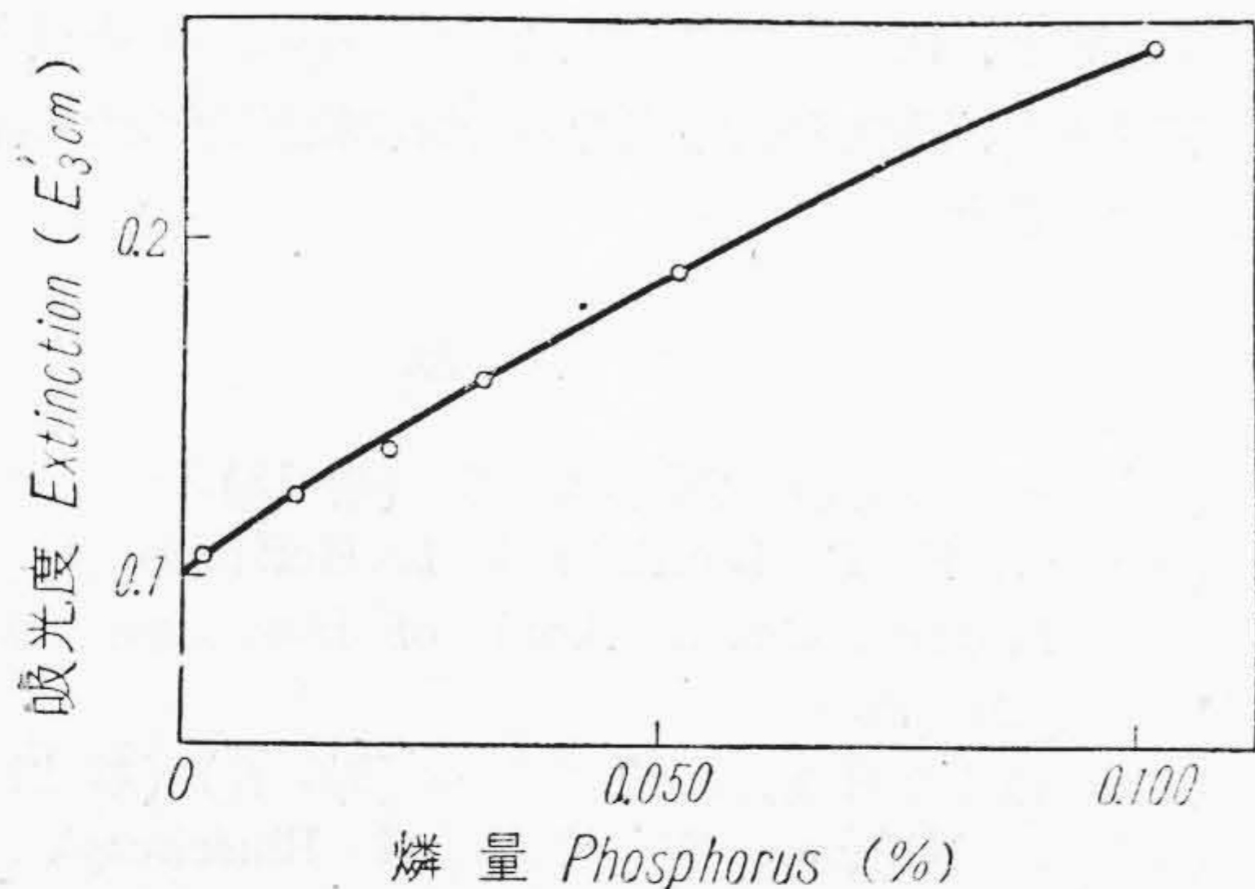
第 8 表 燐濃度と吸光度

Table 8 Extinction of Solutions in Various Phosphorus Concentrations.

P (ppm)	P (%)	吸 光 度	
		プルフリッヒ光度計 E'_{5cm}	光電光度計 E'_{3cm}
0.2	0.002	0.15	0.104
1.2	0.012	0.24	0.118
2.2	0.022	0.33	0.138
3.2	0.032	0.43	0.150
5.2	0.052	0.61	0.181
10.2	0.102	1.05	0.255



第 7 圖 プルフリッヒ光度計による検量線
Fig. 7 Calibration Curve of Phosphorus using Pulfrich Photometer.



第 8 圖 光電光度計による検量線
Fig. 8 Calibration Curve of Phosphorus using Filter Electric Photometer.

なり、Bogatzki 氏⁽⁸⁾のもの $[C = (2.92 K_{Hg436}mg - 0.003 mg)P/100 cc$ (換算)] に較べて感度が約 1/2 であることは、フィルターによる差であつて第 1 表から明らかである。

$$C = (5.38 K_{47}mg - 0.14 mg)P/100 cc$$

なお本呈色は 460 m μ において 40 ppm P までベールの法則が成立する⁽¹²⁾といわれている。

(2) 分析操作

實驗の結果から従來の方法を一部改良して次のような分析操作を決定した。發色試薬を混合して使用した報文⁽¹⁴⁾⁽¹⁹⁾もあるが、筆者等は個々に添加することにした。

試料 1g を約 300 cc のニコカル・ビーカーに秤取。

混酸 $[HNO_3(1.42)5, HClO_4(70\%)6, H_2O 9]$

20 cc 加熱分解し、NO ガスを驅除する。

$KMnO_4$ (sat.) 液 3~4 滴...Fe その他を酸化する。

PO_4 鹽となる。

$NaNO_2$ (10%) 液 1~2 滴... MnO_2 過剰の

$KMnO_4$ を分解する。時計皿を覆い、ビーカー内壁に油状の流れが生ずる迄 (2~3 min) 煮沸し、暫時放冷後冷却する。

Fe は $Fe(ClO_4)_2$ となつて無色、冷却すれば鹽類を析出し桃白色となる。

100 cc のメス・フラスコに移し液量を約 40 cc とする。

Cr が存在するときは Cr_2O_7 鹽となる。

N/10 $Fe(ClO_4)_2$ 液 [電解鉄 5.6 g を $HClO_4$ (70%) 27 cc に溶解し、1 l とする。] 數滴...Cr を還元し、この量から Cr 量を求めて結果を補正する。(Cr⁺³ も試薬と呈色する)

As 0.1% 以上を含有するときは更に 1 cc 過剰に加える。

NH_4VO_3 (0.05%) 液 [0.5 g を温湯に溶解し、冷却後 HNO_3 (1:1) 20 cc を加え 1 l とする。] 約 15 cc

$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (3%) 液 20 cc/定容 100 cc とする。

燐バナド・モリブデン酸となつて黄色に呈色する。

一部を乾燥濾紙で濾過し、試薬添加 3 min 後水に對して吸光度[フィルター S_{47} 又は B(470)] を測定し、P 量を算出する。

(3) 所要時間

第 9 表のように 8~11 min であつて測容法と大差なく、現在のところ迅速法として満足すべきものと思われ

第 9 表 所要時間

Table 9 Time Required for Operation.

操 作	時 間 (min)
秤 量	0.5
分解・煮沸	4—5
冷却・稀釋	0.5—1.5
試薬添加・濾過	2—3
測定・計算	1
計	8—11

第 10 表 分析結果

Table 10 Analytical Data of Steels.

試 料 名	標準値 (%)	プルフリッヒ光度計		光電光度計		測容法定量値 (%)
		吸光度 E'_{5cm}	定量値 (%)	吸光度 E'_{3cm}	定量値 (%)	
日本 No. 1 (b) 炭 素 鋼	0.017	0.29	0.017	0.127	0.017	0.017
		0.29	0.017	0.131	0.019	0.017
日本 No. 5 (b) 炭 素 鋼	0.026	0.38	0.027	0.140	0.026	0.028
		0.37	0.026	0.143	0.028	0.026
日立 No. 5 炭 素 鋼	0.023	0.34	0.023	0.138	0.024	0.023
		0.34	0.023	0.138	0.024	0.024
日立 No. 9 炭 素 鋼		0.46	0.036	0.156	0.036	0.035
		0.45	0.034	0.160	0.038	0.035
日本 No. 10 (a) ニッケル、クロム鋼	0.012	0.37	0.012*	0.140	0.013*	0.012
		0.36	0.012	0.140	0.013	0.012
日立 No. 8 ニッケル、クロム鋼	0.015	0.40	0.014*	0.145	0.015*	0.016
		0.41	0.015	0.147	0.016	0.015

注) *Cr を補正した。

る。

(4) 分析結果

前述の分析操作によつて 6 種の日本及び日立鐵鋼標準試料につき定量した結果は第 10 表のようである。測容法も比較のため掲げる。

このように標準値と比較して、精度は $\pm 0.001 \sim 0.002\%$ (プルフリッヒ光度計)、 $\pm 0.002 \sim 0.003\%$ (光電光度計) である。

[IV] 結 言

1. 鐵鹽、添加試薬などの呈色を考えて、フィルターは S_{47} 又は B (470) が最も適する。
2. 發色試薬の必要量として (1) (2) 式を求め、鐵鋼分析に應用するとき、これ等を増量して添加する。試料 1 g の場合はバナジン酸アンモン (0.05%) 液 15 cc、モリブデン酸アンモン (3%) 液 20 cc を使用すればよい。これ等は従來の 1/2~1/3 量である。
3. 鐵 1 g に對する空實驗値は吸光度 (プルフリッヒ光度計、 S_{47}) $E'_{5cm} = 0.13$ 、吸光度 (光電光度計、B) $E'_{3cm} = 0.10$ であつて、この定量方法では避けられな

い。

4. 珪素は 0.5 N 酸性において試薬添加後 5 min 以内に測定すれば、0.3% 溶存しても差支えない。
5. 過鹽素酸白煙處理 2~3 min では炭素の影響が認められるので、過マンガン酸處理を行つて、その妨害を除去した。
6. 硝酸 2 cc の共存は呈色を妨げない。
7. 以上のことから見て、酸濃度は 0.5~0.6 N がよく以上の條件で最高發色は試薬添加後 3 min 以内である。

これ等の結果から従來の方法を一部改良した分析方法を提案し、これにより、0.012~0.035% P の炭素鋼、低合金鋼 6 種について分析した。精度は $\pm 0.002\%$ 以内 (プルフリッヒ光度計)、 $\pm 0.003\%$ 以内 (光電光度計) であり、所要時間は 8~11 min で定量された。

終りに本研究⁽²⁵⁾の發表を許可された日立研究所第 1 研究部長三浦博士、絶えず御指導を賜つた第 4 研究課長高橋博士、並びに御聲援を送られた學振 19 委員會主査宗宮博士、新扶桑金屬鋼管製造所細田博士に對し深甚の謝意を表する。

参 考 文 獻

- (1) 佐藤：日評，26，458—61 (昭 18)
- (2) G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman, H. A. Bright: Chem. Anal. of Iron and Steel, 226 (1931)
- (3) 池上：日金誌，10，12—5 (3/6 月) (昭 21)
- (4) P. Klinger, W. Koch, G. Blaschczyk: Angew. Chem., 53, 542 (1940)
- (5) D. F. Boltz, M. G. Mellon: Anal. Chem., 19, 873—7 (1947)
- (6) 東北大，金研：學振報，19 委—2238 (昭 26)

- (7) W. H. Murray, S. E. Q. Ashley : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 3-5 (1938)
 (8) G. Bogatzki : Arch. Eisenhüttenw., 12, 195-8 (1938/39)
 (9) H. H. Willard, E. J. Center : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 81-3 (1941)
 (10) R. A. Koenig, C. R. Johnson : *Ibid.*, 14, 155-6 (1942)
 (11) E. J. Center, H. H. Willard : *Ibid.*, 14, 287-8 (1942)
 (12) R. E. Kitson, M. G. Mellon : *Ibid.*, 16, 379-83 (1944)
 (13) U. T. Hill : Anal. Chem., 19, 318-9 (1947)
 (14) C. J. Barton : *Ibid.*, 20, 1068-73 (1948)
 (15) 桐山, 岸 : 學振報, 19 委-1967 (昭 24)
 (16) 桐山, 岸 : 扶桑金屬, 2, 188-93 (昭 25)
 (17) 神森, 大羽 : 學振報, 19 委-2046 (昭 25)
 (18) 桐山, 岸 : 同上, 19 委-2127 (昭 25)
 (19) E. A. Epps : Anal. Chem., 22, 1062-3 (1950)
 (20) W. R. Simmons, J. H. Robertson : *Ibid.*, 22, 1177-9 (1950)
 (21) 學振 19 委 : 學振報, 19 委-2191 (昭 25)
 (22) J. W. Mellor : A Comp. Treat. on Inorg. & Theo. Chem., **IX**, 829-32 (1933)
 (23) 福田 : アルミニウム, 3, A 261-3 (昭 18)
 (24) J. W. Mellor, H. V. Tompson : A Treat. on Quantitativ. Inorg. Anal., 2nd Ed., 670 (1938)
 (25) 佐藤, 古渡 : 學振報, 19 委-2126 (昭 25)



UDC 669 (048.1)

冶金工學に関する日立評論、既刊の論文集(その九)

(第134頁よりつづく)

- 野上熊二 ; 日立評論 4.9 (大 10.9) 358
 669.187.2
 鋼及び鐵合金精鍊用電氣爐 (抄譯)
 青山怒輔 ; 日立評論
 その一 2.4 (大 8.4) 185 その二 2.5 (大 8.5) 238
 669.187.2
 電氣爐製鋼に於ける電化シリサイドの効果
 永田義人 ; 日立評論 24.4 (昭 16.4) 171
 669.187.2.036.5
 高周波電氣爐築爐法の一考察
 安田泰治 ; 日立評論 25.5 (昭 17.5) 280
 669.187.441 : 666.763.3
 天井珪石煉瓦の實證的研究に就いて
 中村信夫、信高慎吾 ;
 日立評論々文集 2.11 (昭 24) 318
 669.187.4.54.1
 鹽基性電氣爐の酸化期に於ける脱窒と脱磷
 檜垣 達、守永孫江 ;
 日立評論 25.11 (昭 17.11) 698
 669.187.454.1
 酸化期に於ける鋼浴試料の變化に就いて
 山本貞之助、下川正男 ;
 日立評論 26.12 (昭 18.12) 721

669.26 クローム

- 669.268.7
 硬質クローム厚鍍金作業の標準化
 小池貞藏 ; 日立評論 26.4 (昭 18.4) 223

- 669.268.7 : 620.178.16
 硬質クローム鍍金を施したる内燃機關シリンダの耐摩
 耗性に就いて
 寺前 博、田原 弘 ; 日立評論 28.2 (昭 21.2) 65

669.3 銅及び銅合金

- 669.355-14
 高力黄銅の鍛鍊に就て
 高橋 強 ; 日立評論 25.9 (昭 17.9) 540
 669.387 : 669.71
 アルミニウムへの銅鍍金に就いて
 近藤庸夫 ; 日立評論 27.3 (昭 19.3) 190
 669.55.3.71-143
 ダイキャストの精度に就て
 小島 惇 ; 日立評論 25.10 (昭 17.10) 658

669.71 アルミニウム及びアルミニウム合金

- 669.715
 滿俺によるアルミニウム合金の改質
 進藤米藏、宮澤政也 ; 日立評論 26.12(昭18.12)727
 669.715.018.24 : 621.431.75
 航空發動機用アルミニウム軸承の實用化
 神 憲吉、大野元明 ; 日立評論 27.5(昭 19.5)284
 669.715.1.3.782-15
 ラウタルの熱處理に關する一實驗
 御幡吉夫 ; 日立評論 25.10 (昭 17.10) 649
 669.715.3.782
 シルミンのモディフィケーションに關する二三の實驗
 田岡英夫 ; 日立評論 25.2 (昭 17.2) 98