

絶対比色法による鉄鋼の定量分析 (第1報)

—チタン及びタングステンの定量分析—

高堂千代吉* 中村信夫* 木村伸*

The Quantitative Analysis of Iron and Steel by the Method of Absolute Colorimetric Determination (Part 1)

—The Quantitative Analysis of Titanium and Tungsten—

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

Abstract

The colorimetric determination of Ti and W in iron and steel by Pulfrich photometer which uses color reaction of hydrogen peroxide for titanium and titanium trichloride for tungsten was studied in the manners described below.

A. The quantitative analysis of titanium.

A sample is dissolved in acid, and filtered. The filtrate is neutralized with sodium carbonate solution and then boiled with sodium thiosulphate. The precipitate will be fused by sodium carbonate with acid insoluble residue, and extracted by water. The solution is acidified by sulfuric acid. From this acid solution, the Ti is determined colorimetrically using hydrogen peroxide. This coloration is yellow and for this determination the most suitable filter is the so-called S₄₃ (434 mμ). The titanium in iron and steel can be determined by this method and the time required for this analysis is about 90 minutes.

B. The quantitative analysis of tungsten.

A sample is dissolved in acid, and then the soluble tungsten is precipitated by cinchonine solution. The residue and precipitate is fused with sodium carbonate, and extracted by water. The solution is acidified by hydrochloric acid.

Add titanium trichloride to this acid solution, and the tungsten will be determined colorimetrically by using Pulfrich photometer. The coloration is blue and in this determination the most suitable filter is the so-called S₆₁ (612 mμ). The tungsten in iron and steel can be determined correctly by this method and the time required for this analysis is about 60 minutes.

〔I〕 緒 言

絶対比色法によるプルフリッヒ光度計⁽¹⁾を使用して、鉄鋼中の、チタン、タングステンを定量する比色分析法

* 日立製作所安来工場

を確立した。即ち過酸化水素のチタンに対する、非常に鋭敏な呈色反応を利用して、その発色度をプルフリッヒ光度計により測定し、又タングステン酸溶液を塩化第一チタン溶液によつて還元することによりタングステンを発色させ、その発色度をプルフリッヒ光度計により測定

して、予め各々の標準液によつて作製せる検量曲線により、チタン及びタンゲステン含有量を算出する比色法を決定し、各々従来の方法に遜色のない結果を得ることが出来た。

〔II〕 装 置

本法に使用した光度計は日立製プルフリッヒ光度計で、その詳細は既に本誌で紹介⁽¹⁾してあるので、こゝでは、その略図のみを第 1 図に示す。

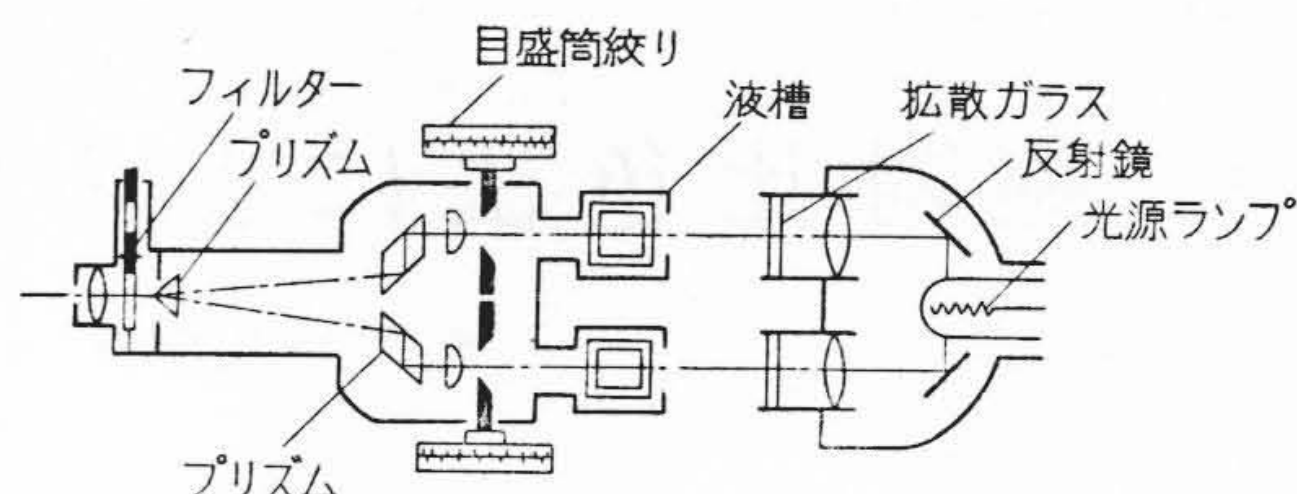
今入射光線を I_0 とし、透過光線を I とすれば、試料溶液の側の光絞を全開（吸光度 0）とし、基準溶液の側の光絞を調整して、両半の視野の明るさが等しくなった時の目盛を読めば、透光度 ($I/I_0 \times 100$) 及び、吸光度 ($\log D/100$) が求められる。

〔III〕 チタンの定量分析

従来チタンの定量は、主として重量分析法が用いられていたが⁽²⁾⁽³⁾、この重量法では鉄との分離が厄介であり、且つ微量のものでは誤差が大きく定量が困難であり、このため比色法が研究されて来た⁽⁴⁾⁽⁵⁾、然しこれ等は何れも酸に可溶性固溶状態のチタンについてのみであり、Cr, W 等の高い特殊鋼、或は C, Si の高い鉄鉄等では、Ti がこれ等元素、或は窒素、硫黄等と化合物となつて存在し、これは酸に不溶性で、この不溶性チタンの処理については研究されていないので、著者等は、これ等化合物チタンの処理をも含めた分析法を決定し、過酸化水素のチタンに対する鋭敏な発色を利用し、その発色度をプルフリッヒ光度計にて測定して、予めチタン標準液によつて作製した検量曲線から、チタンを定量する比色法を確立し、重量法に遜色ない結果が得られた、以下その詳細を述べる。

（1）分析操作

試料 0.5 g を採取し、これに H_2SO_4 (1:3) 30 cc 及び HCl (1:1) 10cc を添加し、加熱分解後 HNO_3 1cc を加えて酸化し、白煙処理後水で溶解して濾過洗滌する。残渣はこれを保存し、濾液を炭酸曹達にて殆ど中和して微酸性となし、水を加えて稀釈し、チオ硫酸曹達 10 g を加えて約 10 分間煮沸する、沈澱を濾過洗滌後、前の残渣と共に坩堝に入れて灼熱灰化する、これに炭酸曹達 10 倍量 (4~5 g) を加えて熔融し、温湯にて抽出したる後、硫酸にて中和し、更に H_2SO_4 (1:9) 50 cc を加えたる後 H_3PO_4 1cc を加えて冷却し、全液量を 95cc として、その吸光度を、プルフリッヒ光度計（フィルター S_{43} ）にて測定して、空実験値に求め、次に、溶液に過酸化水素 (3%) 5cc を加えて、チタンを発色させ、その吸光度



第 1 図 日立製プルフリッヒ光度計説明図

Fig. 1. Illustrative View of Pulfrich Photometer

を測定し、予め作製せる検量曲線からチタン含有量を算出する。

（2）検量曲線の作製

a. チタン標準液の調整

純無水酸化チタン (TiO_2) 1,251 g を採取して、白金坩堝に入れ、これに約 10 倍量のピロ硫酸加里を加えて熔融し、冷却後硫酸で抽出し、メスフラスコにて 500 cc に稀釈し、その 100 cc をとり 500 cc とすれば、その溶液 1 cc にチタン 0.3 mg を含有することになる。

この溶液の標定は、その一定量を取り、アンモニア水にて、水酸化チタンを沈澱させ、濾過洗滌後、乾燥炊熱して、酸化チタンとして秤量し、その量より、原液 1cc 当りのチタン含有量を算出する。

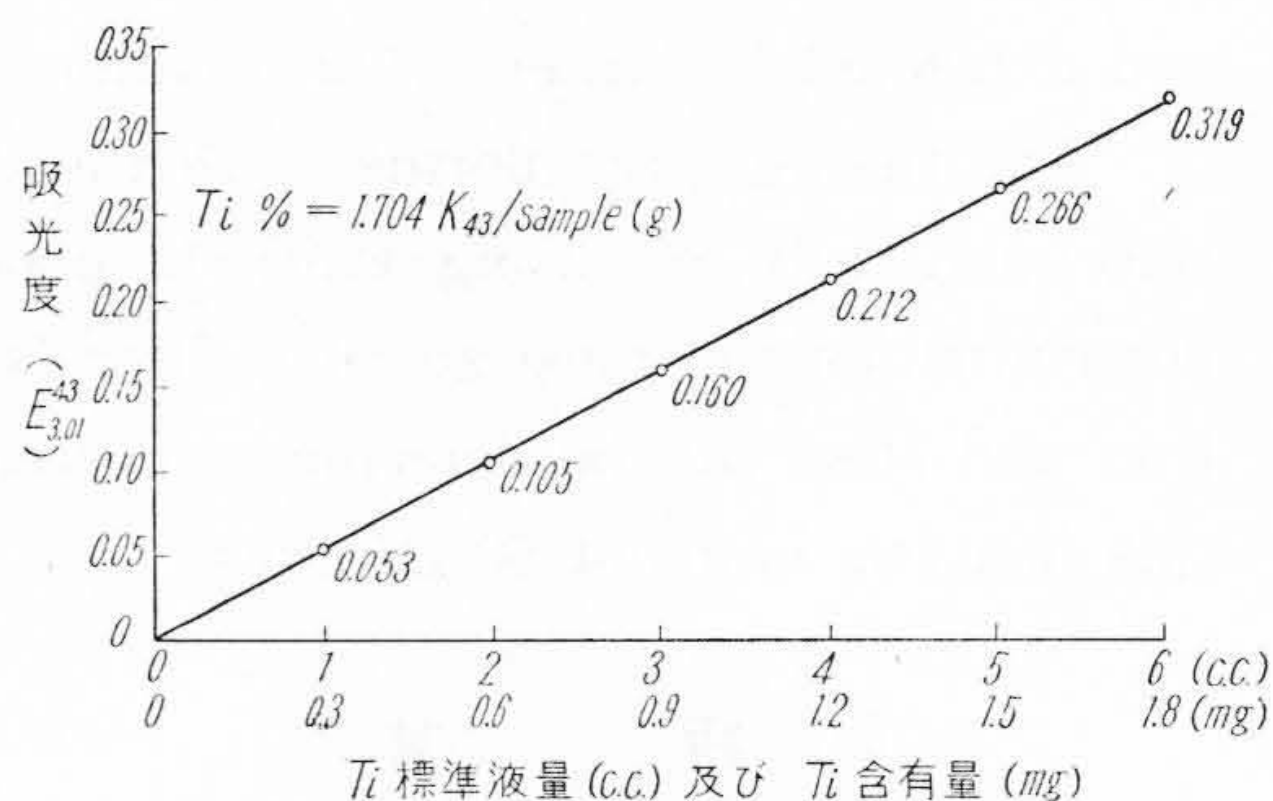
b. 検量曲線の決定

上記チタン標準液を各々一定量宛とり、分析操作と同一条件にて処理し、吸光度を測定し、これと添加したチタン標準液の量及び含有量との関係を図示し、これをチタン定量の検量曲線とした。その図を示せば第 2 図の如くである。

（3）分析操作諸条件の決定

a. フィルターの決定

実験に使用するフィルターを決定するため、プルフリ



第 2 図 チタン検量曲線

Fig. 2. Calibration Curves for Titanium Determination

ッヒ光度計に附属している各フィルターについて吸光度を求めた。その結果、この過酸化水素のチタンに対する発色では、 S_{43} フィルターが最も吸光度が高く出るので、このフィルターを使用することとした。

b. 発色時酸性度の影響

過酸化水素を加えてチタンを発色させる際の、溶液の硫酸酸性度を種々変化させ、これと吸光度との関係を確認した結果、硫酸酸性度が 1.5~4.0 N の間が最もよく発色することを知つたので、分析にはこの範囲内の酸性度とするために、 H_2SO_4 (1:9) 50 cc を加えることとした。

c. 過酸化水素添加量の影響

チタン標準液を一定量とつて、分析操作と同様に処理し、これに種々量の過酸化水素を添加して発色させ、その吸光度と、過酸化水素添加量との関係を確認した。その結果、上記検量曲線作製に於けるチタン含有量の範囲では、3% 過酸化水素 3~4cc 以上で、一定の最大発色を示すことが判明したので、分析には 3% H_2O_2 5cc を添加することとした。

d. 発色後放置時間の影響

チタン標準液を種々量とつて、過酸化水素によつて発色させ、その吸光度が時間の経過によつて変化するかどうかを確認した。その結果、過酸化水素が上記の如く、十分に添加されているものでは、直ちに最大発色を示し約 20 分間は安定であることが判明したので、測定には差支えない。

e. 温度の影響

過酸化水素のチタンに対する発色が温度により如何に影響されるかを確認した。即ちチタン標準液一定量をと

り、分析操作と同様に処理し、溶液を各温度に保持しつつ、過酸化水素を添加し、直ちに測定して吸光度を見た、その結果、液温が 10~20°C で最大発色を示すが、それ以上の温度では完全に発色しないことが判明したので、分析には、発色させる際の溶液は水で冷却後、大体一定の温度で過酸化水素を添加するようにした。

f. 各種元素の影響

鉄鋼中に含まれる各種元素が、この過酸化水素のチタンに対する発色に影響するかどうかを確認した。即ち鉄鋼中に存在する Si, Mn, Ni, Cr, Cu, Mo, W, V 等の各種元素の塩の一定量をとつて、これにチタン標準液一定量を加え、分析操作と同様に処理したる後、各々過酸化水素によつて発色させ、その吸光度を、これ等元素の塩を添加しないで、チタン標準液のみを操作したものゝ吸光度と比較した結果、Mn, Ni, Cr, V, Mo 等はチオ硫酸曹達処理で殆ど除去され、又 Cu はアルカリ熔融により除去され、Si, W 等は発色溶液中に存在していても、これ等元素は Ti の発色に影響がないことを認め、且つチタンに附着する微量の鉄は、発色前に磷酸を加えることにより、その影響を防ぐことが出来る。

g. 分析所要時間

以上の分析方法に準じて分析を行い、これに要する時間は、80~95 分間であつた。

4. 分析結果

上述の如く、適当な操作条件を決定した後、分析方法に従つて、数種の鉄鋼試料について分析を行い、その分析結果を、従来の重量分析法の分析値と比較して見た、その結果を示すと、第 1 表の如くである。

第 1 表の結果より、過酸化水素のチタンに対する発色反応を利用した本比色分析法は、その分析値が、重量法による分析値と、大体一致した値が得られることが判明し、且つ再現性もよいことを知つた。特に本法では微量チタンの定量に適しており、チタンが硫酸塩として存在する時、1 cc 中に 0.01 mg 程度の、チタンの存在を明瞭に認め得る程度の黄色を与えるので、試料が少なくてよく、重量法の 1/4~1/5 でよい。又時間も短縮され、且つ重量法で厄介視されている、鉄との分離という問題が起らない。

〔IV〕 タングステンの定量分析

タングステンの比色定量法は、何れもタングステン酸溶液を還元することにより、発色させるものであり、還元剤として、塩化第一チタン⁽²⁾の他に、塩化第一錫を用いる方法、その他、ハイドロキノン法、或は硫青化塩一塩化第一錫法等があるが、これ等は例えば、ハイドロキ

第 1 表 Ti 分析結果

Table 1. Analytical Data of Titanium

試料 No.	鋼 種	比色法 Ti (%)	重量法 Ti (%)
1	白 紙 二 号	0.0039	0.005
2	白 紙 二 号	0.0043	
3	黄 紙 三 号	0.0031	0.003
4	黄 紙 三 号	0.0034	
5	白 銑	0.256	0.252
6	白 銑	0.232	
7	白 銑	0.357	0.339
8	白 銑	0.385	0.360
9	Ni-Cr 鋼	0.0023	0.004
10	高 速 度 鋼	0.0028	
11	18-8 Cr-Ni 鋼	0.0085	

ン法では、濃硫酸中にて発色させるとか、塩化第一錫法では、最大発色に至るまでが、比較的遅いと伝わっている⁽⁵⁾。このような操作条件の難点を考慮して、本法では簡単な塩化第一チタン溶液を用いて、タンゲステンを発色させた。即ち試料を酸で分解酸化し、タンゲステンを分離し、これをアルカリ熔融により可溶性となし、塩酸酸性溶液中で塩化第一チタンを加えて発色（青色）させその吸光度を、プルフリッヒ光度計にて測定し、予めタンゲステン標準液で作製した検量曲線から、タンゲステンを定量する比色分析法を決定し、従来の J.E.S. 法、即ち重量法に遜色のない結果が得られた。以下その詳細について述べる。

(1) 分析操作

試料 1 g を採取し H_2SO_4 (1:6) 50 cc にて分解し、 HNO_3 1~2 cc を加えて酸化し、煮沸して NO_2 ガスを駆逐し、これにシニコニン溶液 (12.5%) 5 cc を加えて、一部酸に溶解せるタンゲステンを沈澱せしめて濾過し、 HCl (2:100) にて洗滌する。

残渣を濾紙と共に、白金坩堝に入れて、 800°C 以下にて灰化し、これに 5~6 g の炭酸曹達を加えて熔融し、冷却後、温水約 50 cc にて抽出し、 HCl にて完全に中和後、更に $1/2 \text{ NHCl}$ 2 cc を過剰に加えて弱酸性とした後、液量を 99 cc とおいて空実験値を求め、次にこの溶液に 15% 塩化第一チタン (TiCl_3) 溶液 1 cc を添加して、タンゲステンを発色（青色）させ、その吸光度を空実験値測定時と同様に、プルフリッヒ光度計にて S_{61} フィルター（赤色）を用いて測定したる後、予めタンゲステン酸曹達を標準とした、タンゲステン標準液によつて作製せる検量曲線によつて、試料中の W 含有量を算出する。尚 W 含有量計算式を示すと下記の如くである。

$$W\% = 2.875 K_{61} / \text{sample (g)} \quad K_{61} \dots \text{吸光率}$$

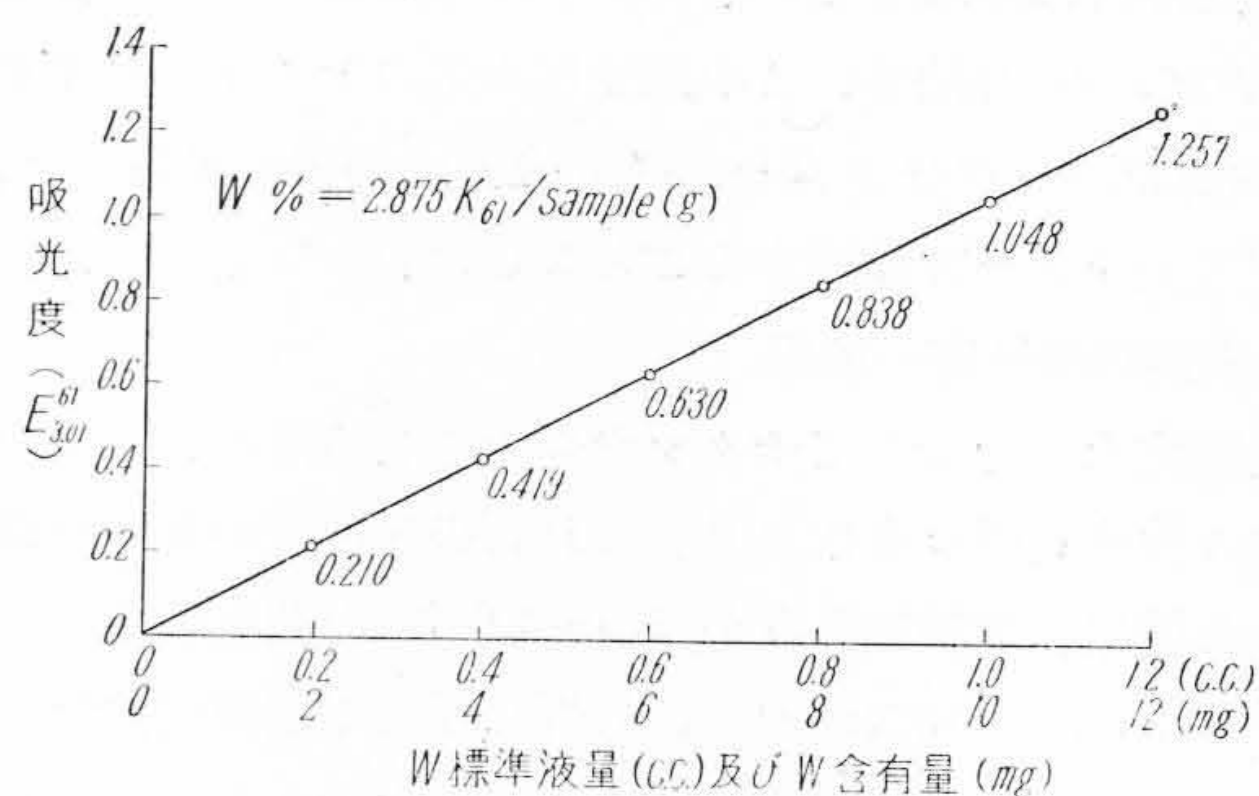
(2) 検量曲線の作製

a. タンゲステン標準液の調整

純タンゲステン酸曹達 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 8.9674 g を採取して水に溶解し、メスフラスコにて 500 cc に希釈する。この溶液は 1 cc に 10 mg のタンゲステンを含有することになるが、その標定は、この溶液の一定量を採取し、塩酸酸性となし、シニコニン溶液を加えてタンゲステンを沈澱せしめ、これを濾過し、沈澱を濾紙と共に灰化し、灼熱して重量を測定し、更に炭酸曹達で熔融後、水で抽出濾過し、残渣を秤量して、その差からタンゲステンを定量し、原液 1 cc 当りのタンゲステン量を算出する。

b. 検量曲線の決定

上記タンゲステン標準液を、各々一定量宛とり、これを前述の分析操作と同一条件にて処理し、弱塩酸酸性溶



第 3 図 タンゲステン 検量曲線

Fig. 3. Calibration Curves for Tungsten Determination

液に、塩化第一チタン溶液を加えて、タンゲステンを発色させ、プルフリッヒ光度計にて S_{61} フィルターを用いて、吸光度を測定し、これと添加したタンゲステン標準液の量、及び含有量との関係を図示し、これをタンゲステン定量の検量曲線とした。その図を示せば第 3 図の如くである。

(3) 分析操作諸条件の決定

a. フィルターの決定

実験に使用するフィルターを決定するため、プルフリッヒ光度計に附属している、各フィルターについて、吸光度を求めた。その結果この塩化第一チタンのタンゲステンに対する発色では、 S_{61} (赤色) フィルター ($612\text{m}\mu$) が最も吸光度が高く出るので、このフィルターを使用することとした。

b. 発色時酸性度の影響

塩化第一チタン溶液を加えてタンゲステンを発色させる際の、溶液の塩酸酸性度を種々変化させて、これと吸光度との関係を確認した結果、塩酸酸性度が $1/2\text{N HCl}$ で、1.5~2.5 cc 過剰の範囲が最も吸光度高く、これ以下、或は以上では最大発色に達しないことを知つたので、分析にはこの範囲内の酸性度とするために、塩酸で中和後、更に $1/2\text{N HCl}$ 2.0 cc を加えることとした。

c. 塩化第一チタン (TiCl_3) 添加量の影響

タンゲステンを発色させる TiCl_3 溶液の添加量を種々変化させて、その発色度との関係を検討した。即ちタンゲステン標準液を一定量とつて、これに TiCl_3 溶液を種々量添加して、その吸光度を測定した結果、上記検量曲線作製時に於ける、タンゲステン含有量の範囲では、最大発色を得るのに、1.5% TiCl_3 溶液 8 cc 以上加えなければならないことが判明したので、分析には TiCl_3 添加前に空実験を行うため、 TiCl_3 溶液は 15% のものを 1 cc 添加することとした。

d. 発色後放置時間の影響

タングステン標準液一定量をとつて、 TiCl_3 により発色させた後、その吸光度が時間の経過によつて変化するかどうかを確かめた。その結果発色後 5~6 分間は最大発色を示して安定しているが、それ以後は次第に褪色するおそれがあるため、発色後直ちに測定することとした。

e. 温度の影響

冬季と夏季では液温に差があるため、 TiCl_3 溶液のタングステンに対する発色が、この温度によつて影響されるか否かを確かめた。即ちタングステン標準液一定量を取り、分析操作と同様に処理し、溶液を各温度に保持しつつ、 TiCl_3 溶液 1 cc を添加して直ちに測定し、その吸光度と液温との関係を確認した結果、液温が $10\sim 30^\circ\text{C}$ では最大発色を示すが、 30°C 以上では最大発色を示さず、且つ褪色が早くなる傾向にあることを知つたので、分析には常温で行えば差支えない。

f. 各種元素の影響

鉄鋼中に含まれる Si, Mn, Ni, Cr, Cu, Mo, V 等の各種元素が、この TiCl_3 のタングステンに対する発色に影響するか否かを確かめた。即ちこれ等の元素の塩を一定量とつて、これにタングステン標準液一定量を加えて、前記分析操作と同様に処理して発色させ、その吸光度と、標準液のみを発色させた時の吸光度とを比較して、これ等元素が、この発色に影響するか否かを検討した結果、Si は発色溶液中に共存していても何ら影響なく、Mn, Ni, Cr, Cu, Mo, V 等は何れも酸に溶解して W と分離出来るので、前記分析操作によつて、その影響が認められない。Ni, Co, Cr, V 等は TiCl_3 により発色はしないが、これ等自身が有色イオンであるために、発色前の溶液に呈色する故完全に除去するがよい、然し Cr については時々 W に附着していることがあるため特に注意を要し、これを防ぐには W の沈澱及び酸不溶解残渣を濾過する際に、洗滌を十分に行い、この Cr 及び Fe を除去しなければならない。又 Mo についても Cr と同様 W に附着して被検溶液中に入る恐れがあり、この Mo の発色は W の発色より非常に鋭敏であるために、Mo が存在する試料にあつては、試料を硫酸及び硝酸にて分解酸化したる後、更に白煙処理を行つてから冷却し、水にて溶解して濾過し Mo を W より完全に濾別することが必要である。これ等の点を考慮すれば上記各種元素は、この発色に影響のないことを知つた。

g. 分析所要時間

以上の分析方法に準じて鉄鋼中のタングステンの分析を行い、これに要する時間は 60~70 分間であつた。

第 2 表 W 分析結果

Table 2. Analytical Data of Tungsten

試料 No.	重量法 W (%)	比色法 W (%)	誤差 (%)
1	0.09	0.09	± 0
2	0.12	0.12	± 0
3	0.18	0.18	± 0
4	0.25	0.24	-4.0
5	0.54	0.54	± 0
6	0.75	0.74	-1.3
7	1.27	1.27	± 0
8	1.58	1.60	+1.2
9	2.17	2.12	-2.3
10	4.74	4.70	-0.9
11	11.27	11.15	-1.1
12	14.81	14.60	-1.4

4. 分析結果

以上の如く適当な操作条件を決定した後、前述の分析操作に従つて、数種の鉄鋼試料について分析を行い、その分析結果を、従来の J.E.S. 法である重量分析法の分析値と比較して見た。その結果を示すと第 2 表の如くである。

第 2 表の結果より、塩化第一チタンのタングステンに対する発色反応を利用した本比色分析法は、その分析値が、重量法による分析値と大体一致しており、誤差範囲は $\pm 4.0\%$ 以内であつた、又同一試料を数回分析の結果は、その再現性もよいことを知つた。たゞ本法は発色が青色であり、赤色のフィルターを使用しているために、吸光度の測定に熟練を要し、且つ酸性度が比較的慎重を要する等、今後研究の余地があることを附記する。

〔V〕 結 言

以上絶対比色法による、プルフリッヒ光度計を使用して鉄鋼中のチタン及びタングステンを定量する、比色分析法について述べたが、これを要約すると、

1. 測定装置は日立製プルフリッヒ光度計を使用した、絶対比色法によつた。
2. チタンの定量は鉄鋼試料を酸で分解酸化し、溶解せるチタンはチオ硫酸曹達によつてメタチタン酸として沈澱させ、酸不溶解残渣と共にアルカリ熔融し、水で抽出後これを硫酸酸性としてチタンを硫酸塩となしたる後、過酸化水素を添加して発色（黄色）させ、この吸光度を S_{43} フィルター（青色）を使用してプルフリッヒ光度計により測定し、チタン含有量を算出する比色分析法を確立した。その計算式は、 $\text{Ti}\% = 1.704 K_{43}/\text{sample (g)}$ である。

3. タングステンの定量は鉄鋼試料を酸で分解酸化し、一部溶解したタングステンをシンコニンで沈澱せしめた後、酸不溶解残渣と共にアルカリ熔融して水で抽出し、この抽出液を塩酸酸性として塩化第一チタンを添加してタングステンを発色（青色）させ、この吸光度を S_{61} フィルター（赤色）を用いてプルフリツヒ光度計により測定し、タングステン含有量を算出する比色分析法を決定した。その計算式は

$$W\% = 2.875 K_{61} / \text{sample (g)} \text{ である。}$$

そして両分析方法共に、重量分析法に対し、遜色ない分析値を示し、再現性よく操作所要時間が短縮出来、十

分応用出来る分析法であると考えられる。

終りにのぞみ本研究は、終始、日立製作所安来冶金研究所長小柴博士の御指導のもとに行われたものであり、その御厚意に深甚の謝を表する。

参 考 文 献

- (1) 佐藤、古渡：日立評論 33 811 (昭 26-9)
- (2) 加藤虎郎：定量分析法 (昭 14)
- (3) 佐藤龍猪：鉄鋼分析法 (昭 15)
- (4) 日立作研委：日立分析法標準 II (昭 18)
- (5) E. B. Sandell : Chemical Analysis III (1944)

日 立 製 作 所 社 員 社 外 寄 稿 一 覧 表 (昭和 27 年 9 月)

投 稿 先	題 名	執 筆 者 所 属	執 筆 者
計 測	質 量 分 析 計 と そ の 応 用	中央研究所	{岡 本 潤 一 神 原 豊 三
エレクトロニシアン	超 遠 心 機 の 電 子 管 配 動	中央研究所	須 藤 卓 朗
電 力	ターボ発電機の水素冷却について	日立工場	菊 地 弥十郎
金 属 学 会	ボーリングドラム内に於けるペレットの形成機構に就いて	安 来 工 場	{中 村 信 夫 佐 藤 豊
電気学会時報	“Polyethylene Terephthalate as a Capacitor Dielectrics” の訳	中央研究所	河 合 麟次郎
電 気 学 会	287.5 kV 制 弧 遮 断 器	多 賀 工 場	桑 山 正 俊
機 械 学 会	①米国に於ける採炭法及び進歩 (誌名 Colliery Engineering) ②長壁式連続採炭 (誌名 Colliery Engineering)	亀 有 工 場	盛 武 賢
新生活と電気	電 装 品 の 話	本 店	木 邑 仁
金 属 学 会	砂鉄の Pellet の形式機構に就て (II)	安 来 工 場	{中 村 信 夫 佐 藤 豊
照 明 学 会	螢光放電管の 100 V 直流点灯	中央研究所	中 村 純之助
電 気 計 算	水車調速機取扱上の注意	日立工場	鯨 沢 秀 夫
統計工学ハンドブック	真 空 管 寿 命 の 問 題	中央研究所	高 田 昇 平
中国炭礦技術会	洗炭機用ターボプロア	本 店	横 山 正 毅
エレクトロニシアン	発電所における電子管の応用	日立研究所	小 林 栄 二
金 属 学 会	18~8 系不銹鋼の耐蝕性に就て	安 来 工 場	{小 柴 定 雄 田 中 和 夫 稲 朝 雄
中国炭礦技術会	選炭用ポンプに就て	本 店	宮 島 実