

強燐酸—沃素酸分解法によるタングステン線の炭素の定量

Determination of Carbon in Tungsten by the Wet Combustion Method (Strong Phosphoric Acid-Iodic Acid Decomposition)

町 田 充 作* 杉 下 信 行*

Jusaku Machida

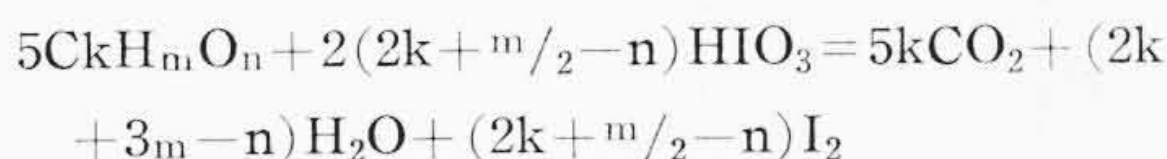
Nobuyuki Sugishita

内 容 梗 概

タングステン線表面に付着せる微量の炭素の定量法として強燐酸—沃素酸分解法を検討し、比較的良い精度で定量しうることを見出した。すなわち試料を強燐酸および沃素酸カリウムの混合物中で230～250°Cに加熱溶解し、発生する炭酸ガスを苛性ソーダ溶液に吸収させ、過剰の苛性ソーダを塩酸で滴定することによって炭素含量を約95%の精度で定量することができた。定量法の検討のために単体炭素およびタングステンカーバイドを試料とし、両者とも同時に定量しうることも確めた。

1. 緒 言

従来炭素の定量には装置や測定法は進歩したけれどもほとんどすべて燃焼法が用いられている。数年前に炭素（定形、無定形とも）が強燐酸に溶解することが発見され、この事実を用いて沃素酸分解法により、単体炭素の定量^{(1),(2)}、有機物中の炭素の定量⁽³⁾が行われ、溶解酸化による新しい炭素定量法が考案された。単体炭素の定量は炭酸ガスとともに遊離するヨードを測定する間接法で行われ、有機物中の炭素は炭酸ガスを直接測定している。これらの反応機構は次のように考えられている⁽³⁾。



金属中の炭素の定量にこの方法を応用することはまだ試みられていない。この場合は金属自身が溶解し、 KIO_3 と反応してヨードを遊離するので間接法によって定量することは不可能である。したがって直接 CO_2 を測定する方法を用いて行うことにした。

2. 方 法

2.1 装置と試薬

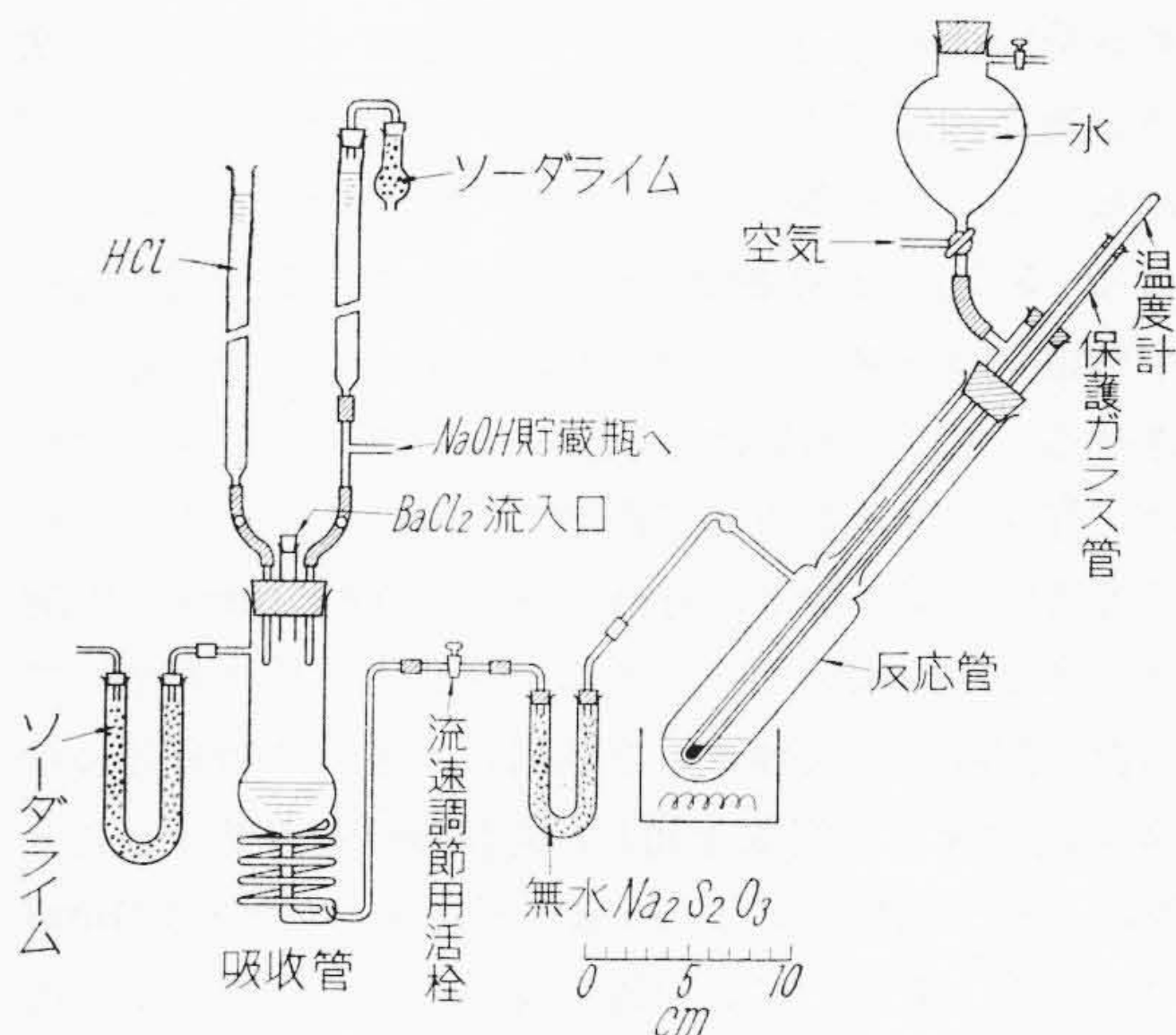
装置は第1図に示すようなもので、反応管と温度計保護ガラス管は硬質ガラスで作った。

試薬は次のように調製した。

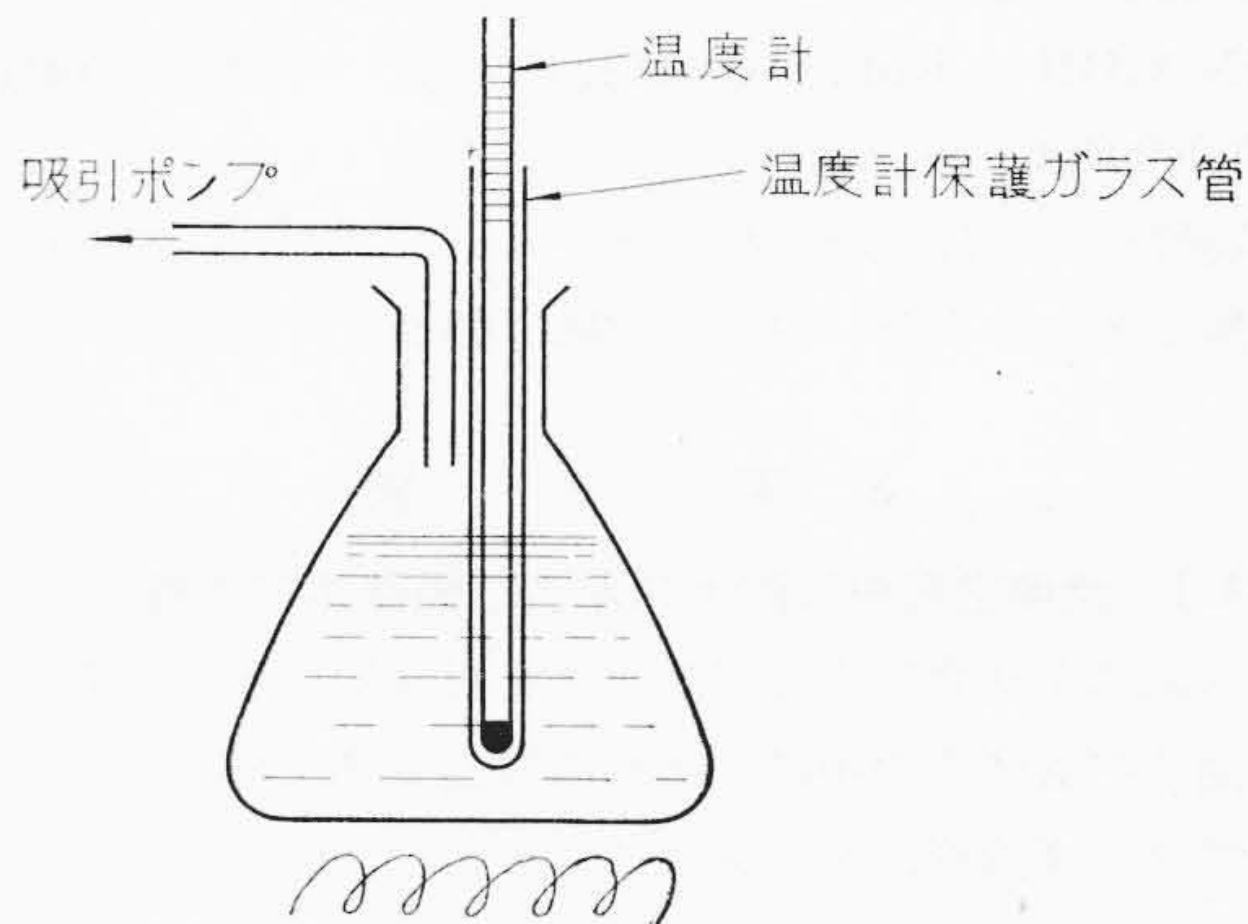
強燐酸：95% 燐酸1級品の約400gを細口ビーカーに採り、第2図に示すようにポンプで吸引しながら、500W電気ヒーター上にて約1時間で320°Cまで加熱濃縮して得た。

沃素酸カリウム：試薬特級を固体のまま用いた。

無水チオ硫酸ソーダ：チオ硫酸ソーダ五水加物を湯浴上で40°Cに真空加熱して得た白色無水物を適当に砕いて用いた。



第1図 装置



第2図 強燐酸の調製

塩酸標準溶液：0.1N および 0.02N HCl は無水炭酸ソーダの標準溶液に対し標定した。

苛性ソーダ標準溶液：0.1N および 0.02N NaOH は上記塩酸標準溶液にて標定した。標定の方法は操作におけると同様に行つた。

* 日立ランプ株式会社

塩化バリウム溶液：試薬特級の塩化バリウム二水加物の10%溶液を用いた。

チモール・ブルー：指示薬としてチモール・ブルーの0.1%アルコール溶液を用いた。

なお HCl, NaOH は単体炭素，タングステンカーバイドに対しては 0.1N，タングステン線に対しては 0.02N を用いた。

2.2 操作

反応管に試料(W線 1~2g, 単体炭素 5~6mg, タングステンカーバイド 50~60mg)を採り，沃素酸カリウム 1~2g, 強磷酸 10~20ml を加え，炭酸ガス吸尿管に指示薬 2~3 滴を加えて全装置を組立てる。三方活栓を空気送入口の方向に開き，炭酸ガスを完全に除去した空気を約 5 分間激しく通して装置内の炭酸ガスを駆迫し，次に空気流速調節用活栓により空気の通過をゆるくし吸尿管にビュレットより苛性ソーダ溶液 20~30 ml を滴下し，毎秒 2~3 気泡(直径約 2 mm)の速さで空気を通しながら小型電気ヒーターにて加熱し， $245 \pm 5^\circ\text{C}$ で 60 分間反応させる。温度の調節は電気ヒーターにスライダックを付けて行う。加熱を止めて温度が 140°C くらいまで下れば三方活栓を切り換え，分液ロートより約 10ml の炭酸ガスを含まない水を加え，活栓を閉じふたたび加熱して反応管の溶液中の炭酸ガスを駆迫し，さらに15分間毎秒 2~3 気泡の速さで空気を通し，装置内の炭酸ガスを完全に吸収させる。次に吸尿管に塩化バリウム溶液を約 10ml 手早く加え，激しく空気を通しながらビュレットより塩酸を滴下して過剰の苛性ソーダを滴定する。終点の変色は青→黄である。

消費された苛性ソーダの量より炭素含量を計算する。 0.2N NaOH の 1ml は 0.00012g C, 0.1N NaOH の 1ml は 0.0006004gC に相当する。

炭酸ガスを含まない水は分液ロートに入れた水の中に炭酸ガスを含まない空気を約 30 分間通して得る。

3. 実 験

3.1 流通空気中炭酸ガスおよび磷酸蒸気の検討

反応により発生する炭酸ガスを吸尿管に送り込むために通す空気はその中に含まれる炭酸ガスを除くために濃苛性ソーダ溶液，ソーダライムおよび濃硫酸を順次に通すが，炭酸ガスが完全に除去され得るかどうかを調べるため，装置を組んでこの空気のみを送り，苛性ソーダ溶液の消費量を求めた。また溶媒として用いる強磷酸から磷酸蒸気が出ると苛性ソーダを消費し値が高く出る恐れがあるので反応管に強磷酸のみを入れて加熱し，この影響を調べた。その結果いずれの場合も苛性ソーダは消費されなかつたので影響しないことがわかった。

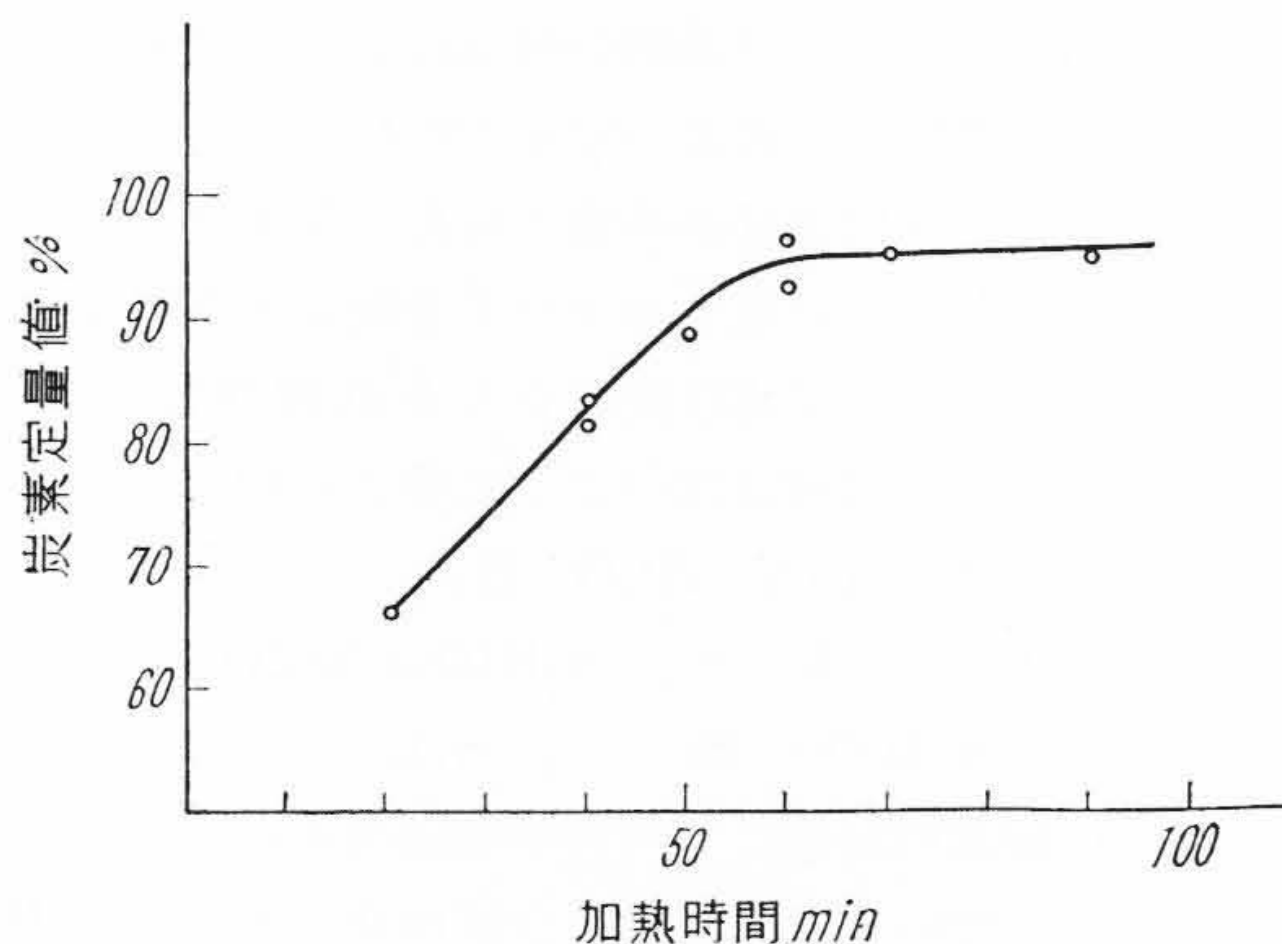
なお同時に発生するヨードは無水チオ硫酸ソーダに吸

第1表 aquadag の定量値

試料 (mg)	炭素定量値 (%)
6.4	82.34
6.0	76.84
5.3	78.43
6.0	76.95
6.3	83.34
平 均	79.79

第2表 “ヒタゾル” の定量値

試料 (mg)	炭素定量値 (%)
5.0	93.90
6.4	95.69
4.6	94.72
5.2	95.14
4.5	94.86
5.1	93.24
5.7	96.01
5.8	95.24
平 均	94.85



第3図 加熱時間による定量値の変化

収され結果には影響しない。

3.2 単体炭素による定量法の検討

本定量法の精度を検討する目的で，日立製作所茂原工場供試の aquadag (灰分数%，多少の有機物およびアンモニアを含むゾル状のもの)を 100°C で乾燥したものと，日立化工製人造黒鉛“ヒタゾル” DP-1 (炭素含量 99.9%以上)を試料として実験した。この場合試料は 4~6mg の微量を採取するので粉末シリカと混合し，100mg 中 6mg の炭素を含むようにして小型秤量管(約 1g)を用いて採取した。また反応中に反応管の器壁に炭素が付着し攪拌しても取り去れないので金属亜鉛(Merck 製，特級) 1~2g をともに加え，起泡により炭素を流し落すことができた。結果は第1表および第2表に示す。

以上の実験では加熱時間を60分以上にしたが，加熱時間の検討のため“ヒタゾル”を試料とし，加熱時間20分以上について実験した結果第3図に示すように，加熱時

第3表 WC中の炭素の定量値

試料 (g)	炭素定量値 (%)	理論値よりの差 (%)
0.0767	5.72	
0.0479	5.68	
0.0328	5.75	
0.0808	5.55	
平均	5.68	-0.51

間は60分以上にする必要のあることがわかった。これは60分以下では試料が完全に溶解されないことを示し、実際に肉眼による観察でも明瞭である。

3.3 タングステンカーバイドによる定量法の検討

タングステン線表面の炭素は単体炭素ばかりでなく、タングステンカーバイドの形になつていたり、内部にも滲透していることも考えられるのでこのような炭素も同時に定量されるか否かを確かめるため、ほとんど純粋のタングステンカーバイドについて実験を行つた。試料は日立電線株式会社より提供されたダイス用の塊を一部砕いて用いた。結果は第3表に示すように、タングステンカーバイドも定量できることがわかった。

3.4 タングステン線の炭素の定量および燃焼法との比較

以上の実験で本法により炭素の定量が可能であることがわかったのでタングステン線の炭素を定量し、同一試料について燃焼法を用いて定量して本法との比較を行つた。

タングステン線の場合には試料が完全に溶解し、溶液が透明になるまでに20~60分間を要したので、単体炭素の場合ほど加熱時間を長くする必要はない。結果は第4表および第5表に示すように本法ではばらつきの小さい一定の値が得られたが、燃焼法に比べ相当に大きい値であつた。W線ABCDEは異なつた種類のものを用いた。

4. 結果の考察

第1表および第2表において炭素定量値がいずれも真の値より少なくとも5~6%低くなつてゐるが、この原因について考えられるのは溶解酸化の不十分、装置から炭酸ガスがもれることまたは炭酸ガスが苛性ソーダ溶液

第5表 本法と燃焼法との比較

	W線 (D)		W線 (E)	
	試料 (g)	C定量値 (%)	試料 (g)	C定量値 (%)
本 法	1.5250	0.147	1.4055	0.141
	1.4767	0.160	1.5055	0.146
	1.1492	0.152	1.5911	0.139
	平均	0.153		0.142
燃 焼 法	(900°C)	0.104	(900°C)	0.106
	(900°C)	0.115	(900°C)	0.105
	(1,300°C)	0.120	(900°C)	0.098
	(1,300°C)	0.108	(1,300°C)	0.107
			(1,300°C)	0.114

に完全に吸収されなかつたことなどである。しかし肉眼による観察では反応後溶液は透明になるので完全に溶解しているようであり、溶解すれば過剰にある沃素酸カリウムによつて酸化されることは確かである。装置から炭酸ガスがもれることについては常に十分注意して行つていたのでこの心配はないと思う。また炭酸ガスは空気の流速を毎秒2~3気泡にすれば完全にNaOHに吸収されることが確かめられている⁽³⁾ので、この点についても問題はないはずである。そこで考えられることは実験(2)で述べたように単体炭素のみを強燐酸—沃素酸カリウムと加熱すると反応管の器壁に炭素が付着し、攪拌しても除去できないことである。この点については金属亜鉛を加えることにより一応解決されたかにみえるがあるいはまだ洗い落されず付着している微量の炭素があるのかも知れない。なお亜鉛を加えると強燐酸の白濁凝固を防ぐこともわかつた。たとえば黒鉛のみで行うと、強燐酸は245°Cにおいて40~60分間で白濁し、次第に凝固するが、亜鉛を加えて行くと90~120分間加熱してもこの現象は起らなかつた。タングステン線の場合には、タングステン自身が亜鉛と同じように作用し、この問題はない。

次にタングステン線の炭素の定量については、第4表および第5表に示したように定量値のばらつきは小さく燃焼法に比べ相当大きな値を示しているが、単体炭素による実験の結果より考えれば真の値よりいくらか低いことはあつても決して高すぎることはないと考えられる。

第4表 タングステン線の炭素定量値

W線 (A)			W線 (B)			W線 (C)		
試料 (g)	C定量値 (%)	平均よりの偏差 (%)	試料 (g)	C定量値 (%)	平均よりの偏差 (%)	試料 (g)	C定量値 (%)	平均よりの偏差 (%)
1.4648	0.164	-0.005	1.8434	0.102	-0.002	1.7148	0.068	-0.005
1.5887	0.174	+0.005	1.5618	0.103	-0.001	1.6382	0.071	-0.002
1.5373	0.163	-0.006	1.6799	0.104	0.000	1.4783	0.071	-0.002
1.3472	0.172	+0.003	1.5502	0.108	+0.004	1.5234	0.079	+0.006
1.3248	0.170	+0.001	1.5264	0.104	0.000	1.4210	0.077	+0.004
平均	0.169			0.104			0.073	

したがって燃焼法に何か欠点があつたのではないかと思う。

以上により本定量法は単体炭素について約95%の精度をもち、炭素含量の非常に少ないタングステン線の場合にはさらに精度は良いと考えられる。

5. 結 言

強磷酸—沃素酸分解法によつて単体炭素およびタングステンカーバイド中の炭素が定量しうることを確め、タ

ングステン線の炭素の定量法を確立した。

終りにのぞみ本研究に終始御指導と御鞭撻を賜つた日立製作所中央研究所、茂原工場各位に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) 木羽, 大橋, 高木, 広瀬: 分析化学, 2. 446 (1953)
- (2) 高木: 分析化学, 4. 624 (1955)
- (3) S. Ohashi: Bull. Chem. Soc. Japan, 28. 585 (1955)



特 許 の 紹 介



登録新案第468815号

原 政 次

鋼 塊 ク レ ー ン の 抽 塊 装 置

構 造

駆動用電動機1を、電磁継手2と伝動歯車3とをかいして、トングの開閉用ネジ軸4に連結する。

電磁継手2は、駆動用電動機1の電流変化により作動する電流継電器をかいして、その励磁電流が遮断されるようにする。

作 用

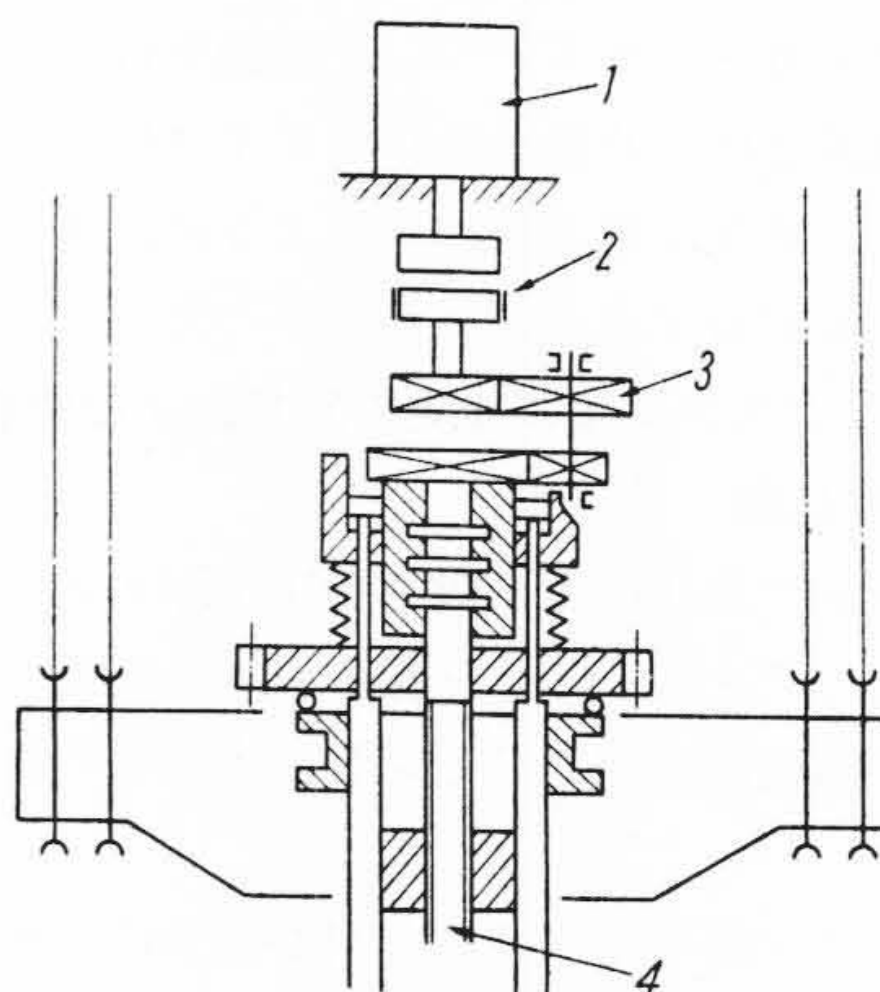
つかみ動作に際して、電動機1を駆動すると電磁継手2も励磁され、電動機1の回転は伝動歯車3を経てネジ軸4に伝えられる。

つかみ終りになると、トングは停止しようとする。この変化は直ちに電動機1の電流変化となつてあらわれるので、この電流変化によつて電流継電器を動作させ、それによつて電磁継手2の電流を切ると同時に電動機1を停止させる。

効 果

(1) つかみ終りと同時に電磁継手の電流を切り機械的連結を断つようにしたから、必要以上の力たとえば電動機の慣性がかからず、またすべりを生ずる部分もなく摩擦がきわめて少ない。

(2) 前記のことから各部機構に必要な以上の回転力が加わらないので、機構に無理を生じない。



(3) つかみ容量の大小に応じ電磁継手の励磁電流を変化し、常に適当なつかみ力で運転することができる。

(4) 電磁継手の最大伝達回転力を適当に選定することにより機械部分を経済的に設計製作することができる。

(富田)

Vol. 40

日 立 評 論

No. 7

◎大流量測定法としての塩水速度法に関する諸問題 (2の1)

◎九州電力西谷変電所納 200,000kVA 組立輸送変圧器

◎ケーブル直結型変圧器の諸問題

◎アルミニウム製錬用 140V 100,000A ゲルマニウム整流器

◎アルミ鋳込回転子を使用する小型誘導電動機のトルク

◎日立 1.5MeV ファンデグラフ型電子加速装置

◎最近の特殊型エスカレータ

◎ボックスガードに関する実験

◎無半田巻付接続

◎トランジスタ電力線搬送装置

◎電気絶縁塗料の耐薬品性

◎テフロンテープ巻絶縁電線の特性

◎薄鋼板の熔接歪の研究

◎磁界型電子顕微鏡における軸外色収差の研究

発行所 日立評論社 東京都千代田区丸ノ内1丁目4番地 振替口座東京 71824 番

取次店 株式会社オーム社書店 東京都千代田区神田錦町3丁目1番地 振替口座東京 20018 番