

化学課資料 ①

35 33.3.22

砂 鉄 の 分 析 法

磯 野 清
加 藤 甲 士
藤 貫 正

1950.3.22

目次

1	総論	1
1.1	矽鉄の定量成分	1
1.2	本分析法の概要	1
2	分析方法	1
2.1	TiO ₂ の定量法(吸光光度法)	1
2.1.1	TiO ₂ , Fe, V ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ の系統図	1
2.2	Feの定量	4
2.3	V ₂ O ₅ の定量法	4
2.4	Cr ₂ O ₃ の定量法	7
2.5	アマルガム還元装置によるTiO ₂ およびFeの定量法	8
2.6	FeOの定量法	10
2.7	FeO定量別法(バナジン酸法)	11
2.8	P ₂ O ₅ の定量法	12
2.9	Sの定量法	13
3	研究資料	16
1)	試料の融解	16
2)	過チタン酸によるTiO ₂ 定量法について	17
実験1	Ti ²⁺ , H ₂ O ₂ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ , NiSO ₄ 溶液の吸収曲線	17
実験2	Fe ³⁺ の影響について	18
実験3	Fe ³⁺ の影響を除くためにリン酸を添加することについて	19
実験4	硫酸およびアルカリ硫酸塩の影響について	20
3)	リンバナドタングステン酸吸光光度法による矽鉄中V ₂ O ₅ 定量法について	21
(1)	まえがき	22
(2)	装置および試薬	22
(3)	発色についての検討	22
(4)	測定波長の選定と検量線の作製	24
(5)	妨害元素による影響	26
(6)	メチルエチルケトンによるリンバナドタングステン酸の抽出分離	27
(7)	むすび	29
4)	アマルガム還元法についての所見	29
5)	イオウ燃焼法における吸収液と吸収ビンのヘッドなどについて	30

1 総論

1.1 砂鉄の定量

砂鉄は鉄鉱石の一種であるが一般にいう鉄鉱石とは品質が多少違っている。それは TiO_2 を多量に含有していること、微量成分では V_2O_5 を含有する点などであろう。従って定量操作も幾分相違しているので、ここに砂鉄分析法をまとめたわけである。砂鉄の主成分は磁鉄鉱とチタン鉄鉱であつて、この他に赤鉄鉱、褐鉄鉱を伴い、これに脈石として石英、輝石その他種々の鉱物を含んでいる。選鉱した精鉱は TiO_2 では 20% 以上となり、Fe では 50% 以上になるものがあるが、一般の砂鉄ではケイ酸が非常に多いので TiO_2 数% 位、Fe 10% 前後のものが多い。砂鉄の品位を決定するために定量すべも成分は一般に TiO_2 , Fe, V_2O_5 の 3 成分で、そゝくわしく定量する場合は FeO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , S などを追加する。砂鉄の完全分析として上記成分の他に SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, MnO などの定量を必要としている。なお TiO_2 含量の多い場合は ZrO_2 を定量する場合もある。

1.2 本分析法の概要

1.2.1 融解した一つの試料から TiO_2 , Fe, V_2O_5 , Cr_2O_3 の四者を系統的に定量出来るようにした。

1.2.2 白金ルツボによる融解をせめてアルミナルツボあるいはニッケルルツボを用い、炭酸ナトリウムと過酸化ナトリウムの混合融解とした。

1.2.3 TiO_2 定量法について種々の研究を行った。 TiO_2 は従来アマルガム還元容量法が一般に普及されて、吸光光度法はあまり用いられていなかった。その理由は TiO_2 多量の場合の吸光光度法は検量線が直線性でなくなるためなどと思われるが、併し正確な検量線と鉄、ニッケルなどの色に対する補正が出来ていればよい結果が得られるわけである。それゆゑ、吸光光度法およびアマルガム還元法の両者を記載した。

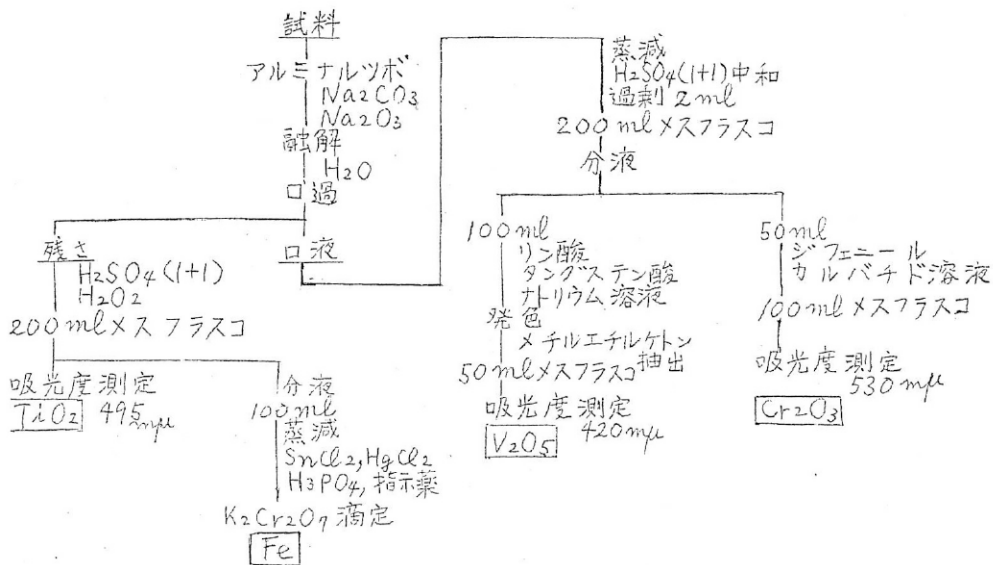
1.2.4 V_2O_5 の定量法について研究を行った。 V_2O_5 は一般に過酸化水素水による発色法が普及されているが、感度の低いことと濃縮中砂鉄中の多量のケイ酸が析出し易い難点もあるので、これに代るものとしてリン-バナドタングステン酸による吸光光度法を検討し、感度よく良結果が得られるのでこれを採用した。

1.2.5 S の定量法は乾式燃焼法を採用した。

2 分析方法

2.1 TiO_2 の定量法(吸光光度法)

2.1.1 TiO_2 , Fe, V_2O_5 , Cr_2O_3 の定量法の概略を系統図で示すとつぎのようである。



2.1.2 試薬

- 炭酸ナトリウム(無水)
- 過酸化ナトリウム
- 過酸化水素水(3%)
- 金属チタニウム(スポンジ) 99.7%
- フッ化水素酸

2.1.3 操作

細粉試料0.5gを正確にアルミナルツボにはかりとり、炭酸ナトリウム2~3gを
 ロえてよく混合し、その上に過酸化ナトリウム3~4gを加え、アスベスト金網又
 電熱器上にて暫時徐熱し、つぎに粘土三角架にのせてから直火にうつし初めは弱
 漸次温度を高め融解し、最後に約1分間位強熱する。直火で加熱中アルミナルツ
 ボにルツボ鉄をふりかきつけない。火を弱め融解物の白熱が見られなくなつてから
 粘土三角架に乗せたまま加熱したアスベスト金網を電熱器上につし徐々に冷却す
 (研究資料1)参照)。冷却後ルツボごと300mlビーカーに入れ熱水をルツボが
 入る程度に加え、沸とうが止んでからルツボを取り出し温水でよく洗淨する。この
 鉄の一部がルツボに附着してとれない場合は硫酸と過酸化水素水で溶解したのち
 液に加える。また液にマンガンの着色あるときは、3% H_2O_2 水2~3mlを加え
 1~2時間位湯浴上に加温して H_2O_2 を追い出し温度を完全ならしめる。この溶液
 を密な口紙(6種)で口過し炭酸ナトリウム溶液(1%)で洗淨する。残さより TiO_2
 を定量し、口液は V_2O_5 , Cr_2O_3 定量のため保存する。残さは洗瓶にてなるべく元
 ビーカーに吹き落とし、これに $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 20~25 mlを加え湯浴上に加温して溶解

させる。溶解不完全の場合には3%過酸化水素水約5ml加えて加熱し、なおチタンを完全に溶解させるためには液量は100~150ml以内が適量で、もし多ければ蒸減して完全に溶解させる。この溶液を湯浴上よりおろし過酸化水素水(3%)5mlを加え、振りまぜ直ちに元の口紙で口過し、口液は200mlのメスフラスコに受ける。口紙を湯湯にてよく洗淨する。フラスコの液は常温に冷却後、過酸化水素水(3%)をTiO₂の含量に依り10~20mlを加え過チタン酸を発生させ水で正確に200mlとしよく振りまぜる。これを厚さ10mmあるいは5mmのキューベットにとり光電比色計にて波長495mμの吸光度を測定し、予めチタン標準溶液^(注2)にて作製した検量線^(注3)によりTiO₂を定量する。但しTiO₂検量線はTiO₂mg/50mlにて作製してあるから200ml中のTiO₂はこれの4倍であることに注意して計算すべきである。

注1) アルミナルツボの代りにニッケルルツボを用いることが出来る。この場合過酸化ナトリウムを多少増加し5g位が適当である。なおこれらの処法はTiO₂含有量10%未満の場合で、10%以上のときは試料0.25gをはかりとり何れのルツボでもナトリウムは1g、過酸化ナトリウムは3g位が適当である。

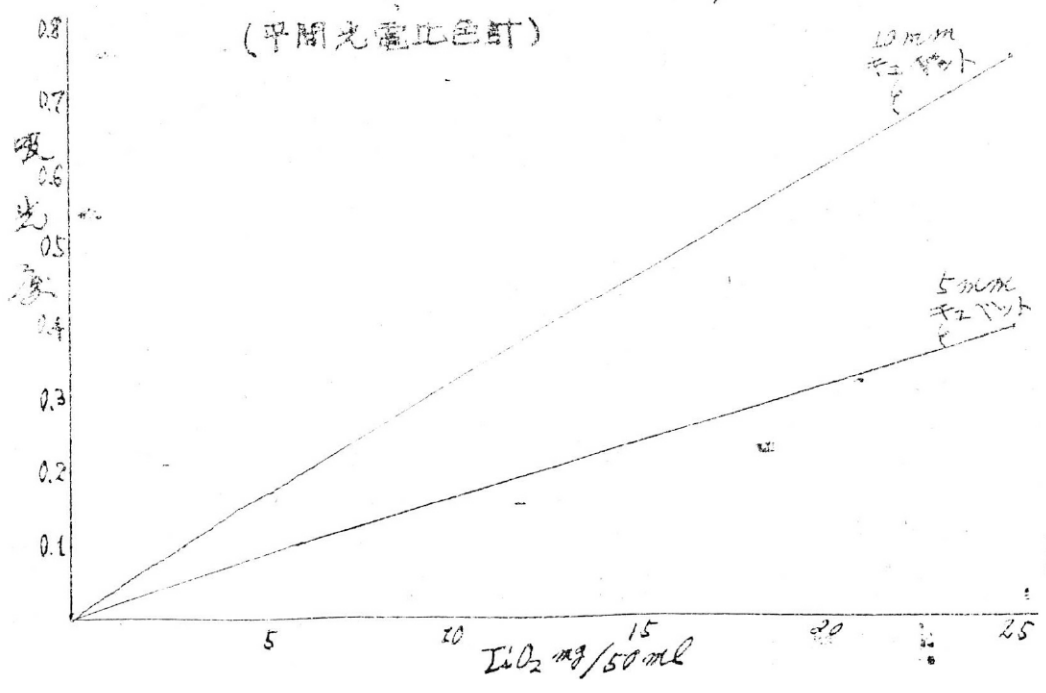
注2) チタン標準溶液の調製；金属チタニウム(スポンジ99.7%)0.30115gを正確に白金皿にはかりとり、水5ml位で温らしたのちマッ化水素酸を少しづつ加えて分解する。この際反応が漸次はげしくなるので時計皿で覆い、注意して水で冷しながら行う。完全に溶解したら時計皿を洗い除き、硫酸(H+)15mlを加え加熱して白煙を充分発生させマッ化水素を駆逐する。冷却水を加え500mlメスフラスコにうつして硫酸(H+)40mlを加え標線まで水を加える。1ml=1mg TiO₂

注3) 検量線の作製；50mlメスフラスコを25個位用意し、各々にチタン標準溶液1~25mlまで(TiO₂として1mgから25mgに相当)をピペレットではかりとり、硫酸(H+)5ml、過酸化水素(3%)10~20ml(チタン標準溶液15ml以上は20ml使用)を加え、水で標線に合わせ495mμフィルターで10mmおよび5mmキューベットで各吸光度を測定これをプロットし検量線を作製する。検量線はわづかに曲線である。第1図に検量線の一例を示す。

利四

過チタン酸検量線 495 m μ

(平開光電比色計)



なお参考として過チタン酸、硫酸第二鉄、硫酸ニッケルの吸収曲線について、又硫酸第二鉄の影響と補正、リン酸添加の可否其他について藤貫の実験結果を研究資料2に後述する。

2.2 Feの定量

2.2.1 定量法の概略 2.1.1参照

2.2.2 試薬

塩化第一スズ溶液の調製；塩酸約100mlをビーカーに入れ湯浴上にて加熱して結晶塩化第一スズ約50gを少量宛加えて溶解し水にて約500mlに希釈し褐色瓶に貯蔵する。

塩化第二水銀飽和溶液

リン酸(1+1)

ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬(0.25%溶液)

N/10重クロム酸カリウム溶液

2.2.3 操作

TiO₂を吸光光度測定したメスフラスコ中の残液を利用する。即ち100mlピペットでビーカーにとり、加熱して液量を約20ml位まで蒸減し塩酸(1+1)5mlを加えて塩化第二鉄の色を発色させ、加熱しながら塩化第一スズ溶液を滴加して鉄を還元したのち1~2滴過剰^(注4)に加える。冷後水で70~80mlに希釈し、塩化第二水銀飽和溶液5mlを加えてよく振りませ、つぎにリン酸(1+1)10ml、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬3滴を加え振りませ、直ちにN/10重クロム酸カリウム溶液で滴定してFeを定量する。

(注4) 融解にニッケルルツボを使用した場合はこの際ニッケルの着色があるから鉄の脱色がわかりにくい。それゆえ3~4滴過剰に加えた方がよい。

2.3 V₂O₅の定量法

2.3.1 定量法の概略 2.1.1参照

2.3.2 試薬

タングステン酸ナトリウム溶液(0.5M)；タングステン酸ナトリウム(Na₂WO₄·2H₂O)16.5gをはかりとり、水に溶解して100mlとする。

メチルエチルケトン：1組メチルエチルケトンに硫酸(0.5N)を飽和させる。

エチルアルコール

バナジウム標準溶液の調製；メタバナジン酸アンモニウム(NH₄VO₃)0.1286gを水に溶解し、硫酸を加えて酸性としたのち水で正確に1lとする。

1ml = 0.1mg V₂O₅

2.3.3 操作

2.1, 2の V_2O_5 の定量法で鉄、チタンなどを口過した口液を試料とする。これを加熱蒸発し、液量を約 150 ml とし冷却後、硫酸(1+1)で中和^{注5)}し、過剰に 2 ml 加え、再び冷却後メスフラスコ(容量 200 ml)に移し入れ、水にて標線までうすめよくふりませる^{注6)}。この溶液を分液して V_2O_5 或いは Cr_2O_3 を定量する。ビーカー(容量 200 ml)に正確に 100 ml を分取し、リン酸(1+1) 2 ml, タングステン酸ナトリウム溶液(0.5 M) 2 ml を加えて加熱し、約 5 分間煮沸してから冷却する。これをメスフラスコ(容量 100 ml)に移し入れ、水で標線までうすめよくふりませたのち光电比色計の 420 m μ における吸光度を測定し、あらかじめ作製した検量線^{注7)}によって V_2O_5 を定量する。クロムを含む試料、または上記のリン-バナド-タングステン酸を発色させた際に液ににごりが生じた場合、或いはバナジウムの量が微量のため発色が明瞭でない場合はメチルエチルケトンによる抽出分離を行う。5 分間煮沸して十分発色させたのち、冷却した溶液を分液ロート(容量 300 ml)にうつし^{注8)}硫酸(0.5 N)を飽和させたメチルエチルケトンを加えてふりませ、飽和^{注9)}させたのちなお 20 ml^{注10)}を加え、30 秒間ふりませ、黄色のリン-バナド-タングステン酸を抽出する。しばらく静置して二層に分れたのち、下層の溶液を元のビーカーに分取する。上層のリン-バナド-タングステン酸を抽出したメチルエチルケトンは、メスフラスコ(容量 50 ml)に注意して入れる^{注11)}。ビーカーに分取した溶液を再び元の分液ロートに戻し、新たにメチルエチルケトン 15 ml を加え、30 秒間ふりませで静置し、前と同じように分離し、メチルエチルケトンは同じメスフラスコに注意して入れる。さらに分液ロートに戻した溶液は、もう一度メチルエチルケトン 10 ml で抽出してメスフラスコに加え、液がけしにごるのでエチルアルコールで標線までうすめ、よくふりませたのち、適当量をキューベットにとり、メチルエチルケトンを対照として波長 420 m μ における吸光度を測定する。あらかじめ作製した検量線^{注7)}によって V_2O_5 を定量する。

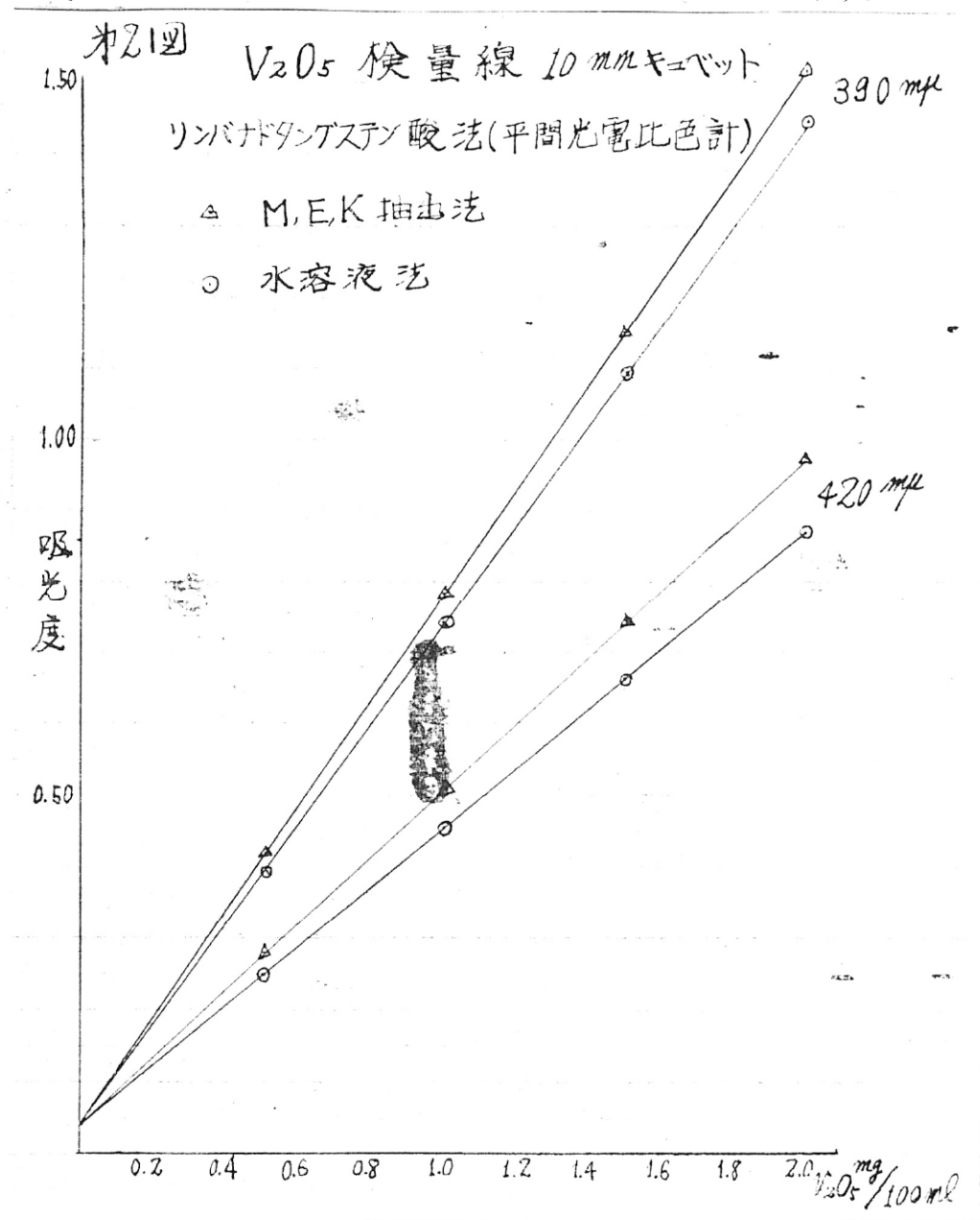
2.3.4 精度および所要時間; 試料採取量を 0.5 g とした場合、結果を V_2O_5 で表示するとすれば、誤差約 5% 以内の精度で分析出来る。又操作に要する時間は約 5 時間である。

注5) アルミナルツボで融解した試料の場合、中和は一たん生成した水酸化アルミニウムの溶解により知ることが出来る。

注6) この際クロムの存在による着色に注意する。メチルエチルケトン抽出により、5 mg Cr/100 ml 程度までは妨害しない。(研究資料 3 参照)

注7) 検量線の作製; バナジウム標準溶液(1 ml = 0.1 mg V_2O_5) 1 ~ 15 ml を 100 ml のビーカーにとり、硫酸(1+1) 2 ml, リン酸(1+1) 2 ml, タングステン酸

ナトリウム溶液(0.5M) 2 mlを加え、以下本文の操作に準じ処理して水溶液法およびメチルエチルケトン(M,E,K)法の2種の吸光度を測定し、バナジウムと吸光度との関係曲線を作製し検量線とする。第2図に検量線の一例を示す。



注8) 溶液を分液漏斗にうつしたあとのビーカーは、再び使用するので洗浄の必要はない。メチルエチルケトンの溶解量が増すので液量の増加は好ましくない。

注9) メチルエチルケトンは水に40~50%溶解する。(研究資料3参照)

注10) バナジウムが微量でリン-バナドタングステン酸の発色が明瞭でない場合は、メチルエチルケトンを飽和させたのち、7 ml で3回抽出し、メスフラスコ(容量25 ml)に入れ、以下本文の操作に準じて処理する。

注11) メチルエチルケトンの抽出層に濁りが認められた場合は、乾燥口紙でろ過してメスフラスコに入れる。

2.4 Cr₂O₃の定量法

2.4.1 定量法の概略 2.1.1 参照 ^{注12)}

2.4.2 試薬

ジフェニールカルバチド溶液の調製; ジフェニールカルバチド0.2 g をアセトン100 ml に加えてかきまぜて溶解する。アセトンの代りにエチルアルコールを用いてもよい。なおこの溶液は使用のつど調製するものとする。

2.4.3 操作

2.3.3記載のメスフラスコ(容量200 ml)中の溶液を試料とし、普通50 ml ^{注13)}をメスフラスコ(100 ml)中に分取する。これに硫酸(1+3)4 ml ^{注14)}を加え、つきにジフェニールカルバチド溶液3 ml ^{注15)}を加えて赤紫色を呈せしめ、水を用いて正確に100 ml としよく振りまぜ1分間以上放置し、光電比色計にて波長530 mμ ^{注16)}にてキュベットは厚さ10 mmを用い吸光度を測定し、あらかじめ作製してある検量線によりCr₂O₃を定量する。

注12) 本法は大部分JIS M 8316 (1956) 2.2を適用した。

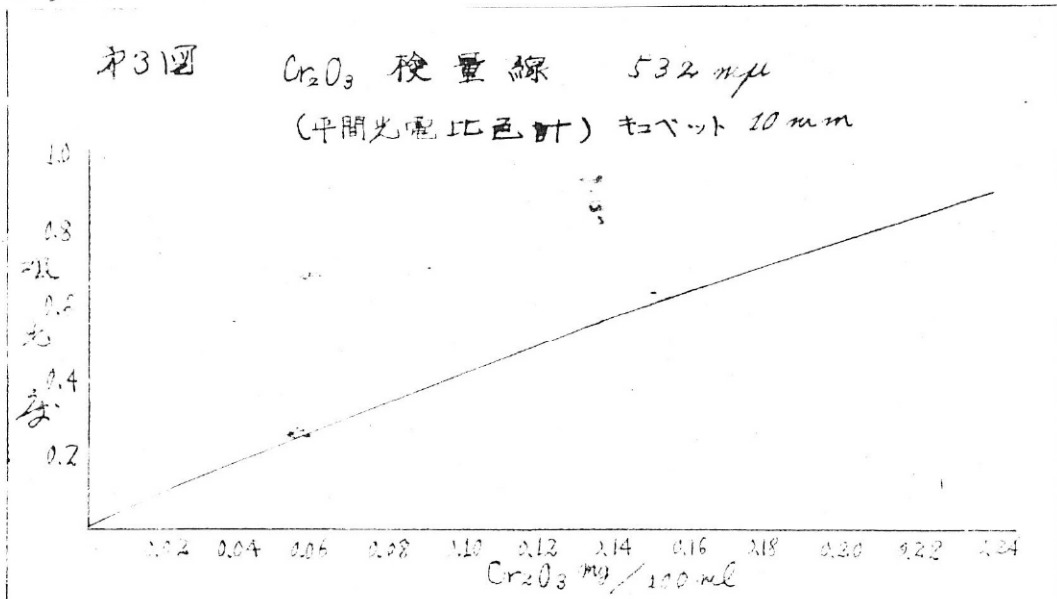
注13) Cr₂O₃が0.2%以上のときは25 mlあるいはそれ以下を適当に選ぶ必要がある。

注14) 本法において妨害元素としてモリブデン、バナジウムなどが考えられるが、通常のチタン鉱石類には含有量が少ないため影響はない。即ちMo 5%, V 1%以下ならば影響をおよぼさない。(参考文献JIS G 1217銅および鉄のクロム分析方法解説32)。

注15) 室温において1分間放置すれば最高の呈色値に達し、その後10分間は一定の呈色値を保つ。又夏期において気温が38°Cになると呈色値が低下する。

注16) 検量線の作製; 重クロム酸カリウム標準溶液(1 ml = 0.02 mg Cr₂O₃)を正確に1~10 ml (0.02 mg~0.20 mg Cr₂O₃に相当)をはかりとり100 mlメスフラスコにうつし、硫酸(1+3)4 mlを加え、水を加えて液量70 mlとしたのち、ジフェニールカルバチド溶液3 mlを加えてよく振りまぜ水を用いて正しく100 mlに希釈

する。よく振りまぜ、1分間以上放置し光電比色計にて波長530 m μ にて吸光度を測定し(中間光電比色計では532 m μ)、検量線を作製する。第3図に検量線の一例を示す。



重クロム酸カリウム標準溶液の調製；重クロム酸カリウム($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0.387g を正確にはかり水で溶解して1 lとする。1 ml = 0.02 mg Cr_2O_3

2.5 アマルガム還元装置による TiO_2 および Fe の定量法

亜鉛アマルガム還元装置による TiO_2 および Fe の定量法はチタン鉄鉱の分析法として一般に普及され、JIS M 8311 チタン鉱石類のチタン分析法にも取入れられているので、現在各方面で用いられている。しかし還元後の操作については各所により多少の相違もある。

2.5.1 要旨

チタンおよび鉄の硫酸性溶液をアマルガム還元装置で還元したのち、過マンガン酸カリウム規定液で滴定して $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ の合量を求め、つぎに再びアマルガムで還元して、チオシアン化カリウム液を指示薬とし硫酸第二鉄アンモニウム溶液で滴定して TiO_2 を求め、これを前記合量より差引き Fe_2O_3 を求める。

2.5.2 試薬

亜鉛アマルガムの調製；水銀約500gと粒状亜鉛10gとを三角フラスコ(容量200 ml)にとり、硫酸(2+100)少量にて覆い湯浴上にて加熱し、ときどき振りまぜ固形亜鉛の消失したのち冷却し保存する。アマルガムは常に希硫酸でおおい使用に

際して固形アマルガムが混入しないように注意する。

石灰石 炭酸ガス発生用

過マンガン酸カリウム混液 炭酸ガス洗淨用(5%過マンガン酸カリウム溶液1
+炭酸ナトリウム10%溶液1)

N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液

チオシアン酸カリウム飽和溶液 指示薬

N/10 硫酸第二鉄アンモニウム標準溶液

2.5.3 装置

アマルガム還元装置 第4図の通り。

h, e, i の部分は当所の考案によるもので、特に i の辺は水銀の微粒が附着しないように考りよしたものである。装置のコックはごくうすくワセリンをぬる。

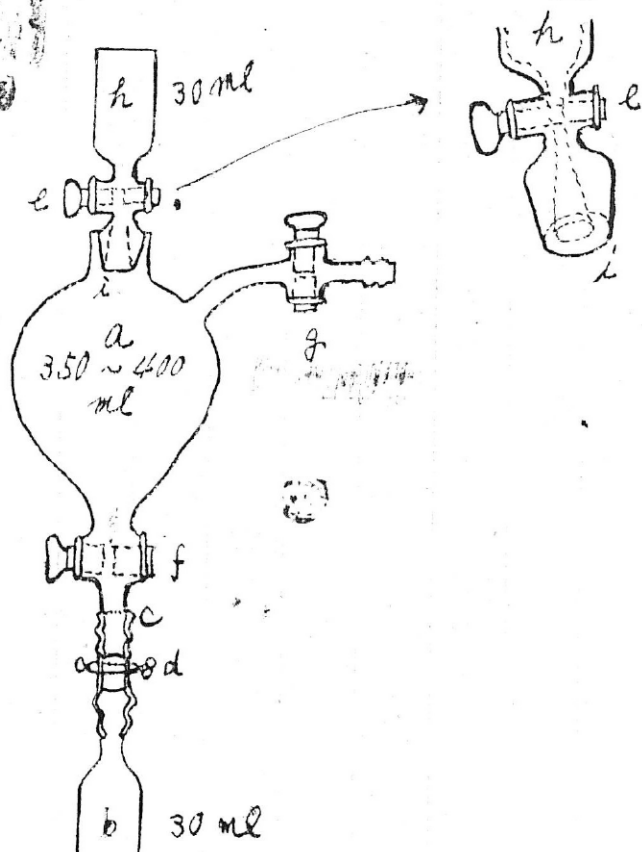
(研究資料4参照)

炭酸ガス発生装置 キップ式あるいは竹原式

2.5.4 操作

初めの操作は2.1.3の通りで、即ち分解し湯水で浸出、口過し、残さを硫酸に溶解し、元の口紙で口過するまでは同じである。但しこの口液はメスフラスコでなくてビーカーに受ける。そして液量多ければ100 ml 以下に蒸減しておく。アマルガ

第4図 アマルガム還元装置



ム還元装置は第4図のようなもので使用法はまずcのゴム管以下をはずしておく。つぎに分液ロートaに空気を除いた水を少量加えコックfを開き、fの下端硝子管中に水をみたしたのちコックfを閉じ、分液ロートaの上部のコックeを開きhより亜鉛アマルガム25 mlおよび試料の硫酸性溶液をうつし入れ、ビーカーは少量の温硫酸(5+100)で洗淨する。つぎに過マンガン酸カリウム混液(5% $KMnO_4$ 溶液1+10% Na_2CO_3 溶液1)および硫酸で洗淨した CO_2 ガスをコックgより送入し、分

液ロートA内の空気を全部追い出し、ただちに上部のコックcおよびコックfを閉じ、数分間はげしく振りませ数分間静置する。つぎにC, bにあらじめ煮沸して空気を除いた水を満しずの下端の硝子管に連結し、コックfを少しく開き、亜鉛アマルガムの細粒を落し水と置きかえ、随時ピンチコックdを開きアマルガムをbにうつす。かくして最後のアマルガムがコックfを通過したときコックfを閉じ、分液ロートAを動かしなお残っている微細なアマルガムを残らず沈降させコックfを開き流下させたのち、ゴム管Cを指で押しコックfの下方において溶液とアマルガムを完全に分離し、コックfを閉じ分液ロートAをb, cからはなし1/10過マンガン酸カリウム標準液をえより少量づゝ加えeのコックをしゆん時に開閉してTiO₂+Fe₂O₃を滴定する。注意すべきはゆっくり開閉すると空気が送入されて最早で滴定液が入らなくなる。この際チタンは還元されるとすみれ色になるからこの色が消失したときのml数で大体のTiO₂量は予想される。すみれ色が完全に消失してから、なお少量の過マンガン酸カリウム標準溶液を加えたのち内部を洗い、eをはずし、直接A内に過マンガン酸カリウム溶液を滴下して滴定を完了させる。これはFe₂O₃+TiO₂の含量である。つぎにこの滴定がみの液に再び亜鉛アマルガム25mlを加え、eをとりつけ、よりCO₂ガスを通じ前回と同様の操作で還元し、亜鉛アマルガムを水と置換して抜きとる。つぎにチオシアン酸カリウム飽和溶液2~3mlを指示薬とし硫酸第二鉄アンモニウム標準溶液を少量宛えより加えeのコックを瞬時に開閉し、滴定終点近ければえ内を少量の水で洗淨するなど充分注意して滴定し微紅色が約1分間持続するときをもって終点としTiO₂を定量する。

2.5.5 算出法

$$\text{TiO}_2\% = \frac{\text{N/10 硫酸第二鉄アンモニウム滴定 ml} \times 0.7990}{\text{試料(g)}}$$

$$\text{全鉄(Fe)}\% = \frac{\text{N/10 過マンガン酸カリウム滴定 ml} - \frac{\text{N/10 硫酸第二鉄アンモニウム滴定 ml}}{\text{試料(g)}} \times 0.5585}{\text{試料(g)}}$$

2.6 FeOの定量法

2.6.1 要旨

試料を白金ルツボ中で希硫酸とフッ化水素酸で加熱分解したのち、過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、酸化第一鉄を定量する。

2.6.2 試薬

シリカゲル

ホウ酸水(飽和)

N/10 過マンガン酸カリウム標準溶液

2.6.3 操作

細粉試料0.5gを正確に白金ルツボにはかりとり、これに0.3~0.5gのシリカゲル注17)

を加え、つぎに硫酸(1+1) 10mlとフッ化水素酸5mlを加え密蓋し、砂浴上にて弱熱約10分、やむ強熱に10~20分間加熱する。つぎに別にビーカー(500ml)に煮沸して酸素を追い出した冷水300mlと硫酸(1+1) 10mlとホウ酸水(飽和) 10ml^{注18)}を加えた中に上記白金ルツボを静かにうつし入れよくかきまぜて、ただちにN/10過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定してFeOを定量する。^{注19)}

2.6.4 算出法

$$\text{FeO}\% = \frac{\text{N/10 過マンガン酸カリウム滴定 ml} \times 0.7185}{\text{試料(g)}}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = (\text{全鉄(Fe)\%} \times 1.4298) - (\text{FeO}\% \times 1.1114)$$

注17) 本法は短時間に空気の接触をさせて分解しなければならぬので、試料は充分細粉にする必要がある。なおシリカゲルを添加すると試料が一層分解しやすくなる。

注18) ホウ酸を加えることにより過剰のフッ化水素酸はホウフッ酸の錯イオンとなりガラスを侵さない。

注19) 滴定後試料が完全に分解されていたかどうかを注視する。ビーカーの底部にガラガラ状のものが残っている場合、又はフワフワ状でない着色物が残っている場合は、分解不十分であるから、時間と加熱程度を変えて再分析を行わねばならない。

2.7 FeO定量別法(バナジン酸法)

2.7.1 要旨

バナジン酸アンモニウムとリン酸と硝酸の混液で試料を溶解し、FeOにより還元されたバナジウムを過マンガン酸カリウム標準液で滴定してFeOを定量する。^{注20)}

2.7.2 試薬

フッ化アンモニウム

混液の調製 バナジン酸アンモニウム(NH₄VO₃) 2.6gをはかり採り、リン酸150mlと硫酸150mlを加えて加熱溶解し、冷却後その30mlをとり、水で約200mlにうすめ、室温で微紅色の終点を得るまでN/10過マンガン酸カリウム溶液を原液に加え、かきまぜて使用する。混酸30mlを使用した場合は、FeO約30%(試料0.5g)まで定量することが出来る。

N/10過マンガン酸カリウム標準溶液

2.7.3 操作

試料0.5gをフラスコ(容量300ml)に正確にはかりとり、フッ化アンモニウム^約0.3gを加え、水で湿し、これに混酸30mlを加え、ロートをはめ、熱板上で加熱して溶解し、冷却後水でフラスコ(容量500ml)にうつして約250mlにうすめ、

室温で $N/10$ 過マンガン酸カリウム溶液で1分間微紅色を呈するまで滴定して FeO を定量する。

2.7.4 算出法

$$FeO\% = \frac{N/10 KMnO_4 \text{ 滴定 } ml \times 0.7185}{\text{試料 } (g)}$$

注20) 本法は JIS M 8213 (19.57) 備考12の通りで、住友金属小倉製鉄所の提案により JIS 化されたものである。特長は装置を必要としないことと迅速の点である。但し適用は砂鉄に過ぎられ、一般の鉄鉱に適用することは共存元素の影響などで問題がある。

注21) 加熱時間が長いとバナジウムの還元を起し少し高目の結果が得られるから、試料が溶解したらなるべく速やかに熱液からおろす。なお試料溶解促進に使用したフッ化アンモニウムはバナジウムを還元しない。

2.8 P_2O_5 の定量法

2.8.1 要旨

試料をニッケルルツボに入れ過酸化ナトリウムで溶解し、温水で溶解して口過した口液を酸性とし、塩化第二鉄を加え、アンモニア水で鉄、リンなどを沈殿させる。沈殿を塩酸に溶解して蒸発乾燥したのを過酸で溶解してケイ酸を口過する。アンモニア水で中和し、溶液中に過量の遊離磷酸と磷酸アンモニウムとを含有させたのちモリブデン酸アンモニウム溶液を加え、リンモリブデン酸アンモニウムを沈殿させる。この沈殿に水酸化ナトリウム標準溶液を少し過剰に加えてこれを溶解し、磷酸標準溶液で過剰の水酸化ナトリウムを滴定し、リンを定量する。

2.8.2 試薬

炭酸ナトリウム(無水)

炭酸ナトリウム溶液(1%)

過酸化ナトリウム

塩化第二鉄溶液: 塩化第二鉄($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 50g を水 450 ml に溶解する。

硫酸第一鉄溶液: 硫酸第一鉄($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 25g を水 475 ml に溶解する。

モリブデン酸アンモニウム溶液: モリブデン酸アンモニウム($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot H_2O$) 40g を温水 300 ml およびアンモニア水 80 ml に溶解し、冷却後少量の硝酸はたえずかきまぜることが必要である。

$N/10$ 水酸化ナトリウム標準溶液

$N/10$ 硝酸標準溶液

フェノールフタレイン溶液

2.8.3 操作

試料 1g をニッケルルツボ^{注22)} に入れ、炭酸ナトリウム 約 3g をよく混じて、その

上に過酸化ナトリウム6~8gを加え、最初は徐熱したのち次第に温度を高め内容物の飛び散らないように注意しながら十分に融解し、冷却する。ルツボをビーカー(容量300ml)に入れ、熱水をルツボが被る程度に加え、

沸とうが止んだのちルツボを洗いながら取り出す。約2~3時間湯浴上で加熱して過酸化水素を退出し、ち密な口紙で口過し、炭酸ナトリウム溶液(1%)で十分に洗淨する。つぎに、口液に塩酸を加えて酸性とし、炭酸塩を分解し、溶液をかきませながら塩化第二鉄溶液(10%)3mlを加え、しばらく加熱し、冷却後アンモニア水を加えてアルカリ性として、さらに5分間煮沸して、鉄、リンなどを沈殿させる。沈殿を口過し、温水で十分に洗淨する。沈殿を口紙上より温塩酸(1+3)で溶解し、口紙を温水で洗淨したのち、口液を蒸発乾涸し、これに塩酸5mlを加え加熱溶解したのち蒸発して液面に皮膜を生じさせ、冷却後硝酸10mlを加え亜硝酸が入るの生じなくなるまで加熱し、熱水約50mlでうすめ、不溶解物を口過しコニカルビーカー(容量500ml)中に受け、温硝酸(2+100)でよく洗淨する。口液にアンモニア水25mlを加え、水酸化鉄の沈殿を生じさせ、つぎに硝酸を徐々に加えてその沈殿を溶解する。さらに硝酸5mlを加え、水でうすめて液量を約150^{ml}とし、液温を30℃以下に冷却し、これに硫酸第一鉄溶液(5%)を滴加してバナジウムを還元したのち、液温30℃以下のモリブデン酸アンモニウム溶液を加え、十分に振りまぜてから一週間静置する。この沈殿をち密な口紙で口過し、コニカルビーカーおよび沈殿を硝酸(2+100)で洗液に鉄イオンのなくなるまで洗淨し、つぎに硝酸(2+10,000)でコニカルビーカーを約3回、沈殿を約10回洗淨する。沈殿は口紙とともにもとのコニカルビーカーにうつし、水約25mlを加え口紙を充分に破壊したのち、これにN/10水酸化ナトリウム標準溶液をやや過剰に加えて黄色のリンモリブデン酸アンモニウムの沈殿を溶解させ、フェノールフタレイン溶液3~4滴を添加し、N/10硝酸標準溶液で紅色の消失するまで滴定し、別に全操作を通じて白試験を行い差引いてP₂O₅を定量する。

2.8.4 算出法

$$P_2O_5\% = \frac{(N/10 NaOH \text{ 滴定 } ml) - (N/10 HNO_3 \text{ } ml) \times 0.0309}{\text{試料}(g)}$$

注22) 白金ルツボを使用すれば融解したのちの口過が幾分速い。この場合試料をあらかじめ炭酸ナトリウムを融解して裏付けした白金ルツボに入れ、約10倍量の融解合剤(炭酸ナトリウム10, 硝酸ナトリウム1)を混じて十分に融解し、以下本文によって処理する。

2.9 Sの定量法(燃焼法)

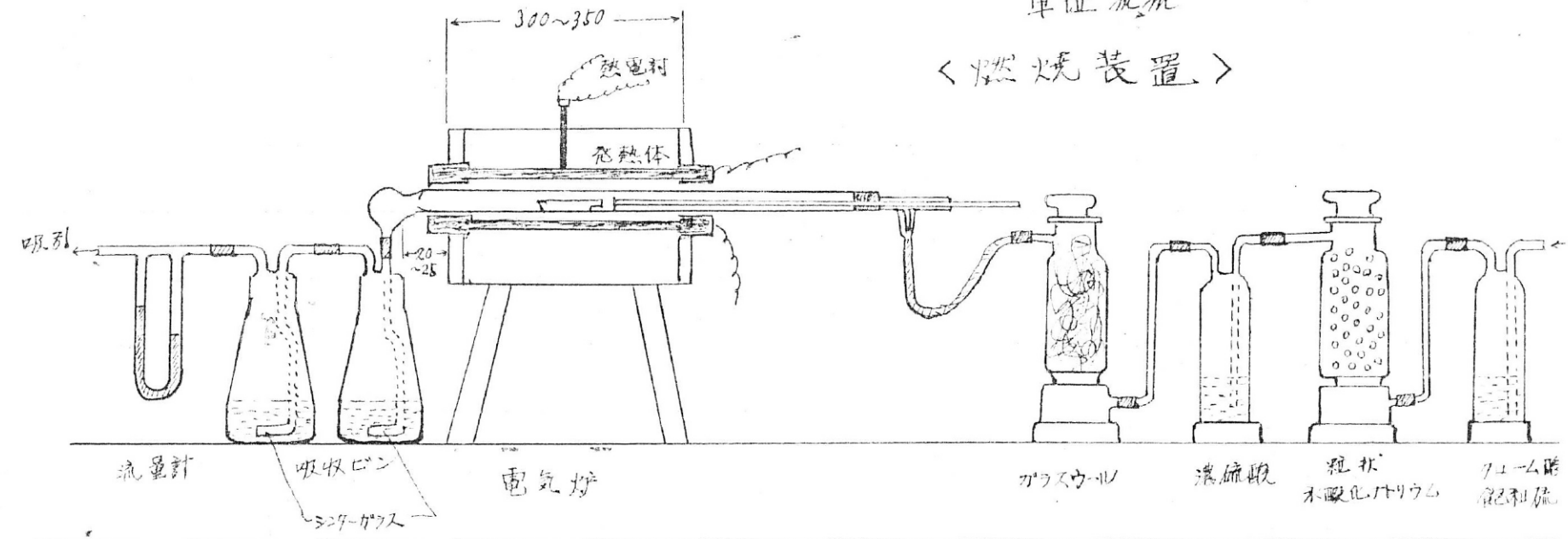
2.9.1 要旨

第5回

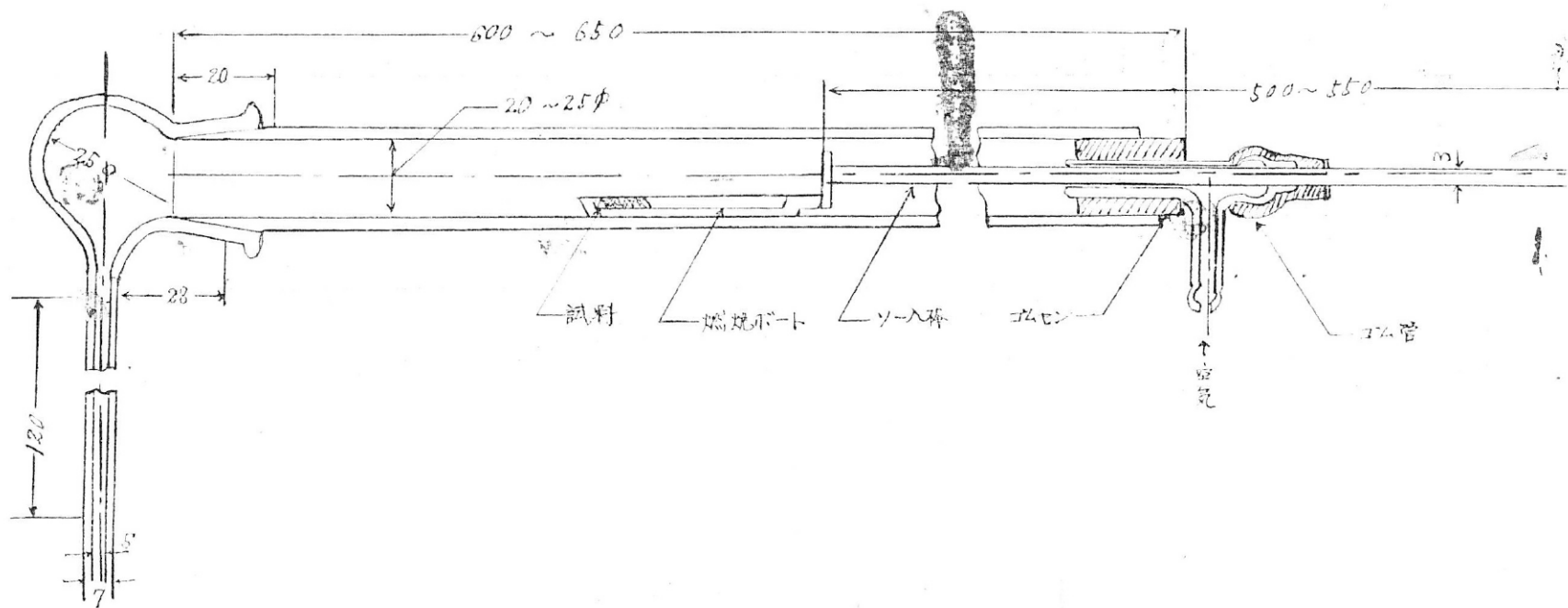
イオウ定量装置

単位 mm

< 燃焼装置 >



< 燃焼管 >



空気清浄装置 クロム酸飽和硫酸を入れた洗気ビン、粒状水酸化ナトリウムまたはソーダ石灰をつめた塔、硫酸を入れた洗気ビンおよびガラスウールをつめた塔を順次連結する。

燃焼装置 燃焼炉は長さ300~350mmの管状電気炉を使用する。燃焼管は長さ600~650mm、内径20~25mmの磁器または高アルミナ製で、吸収側を炉壁から20~25mm突き出す。キャップはすり合せ硬質ガラス製で、すり合せの部分の長さは約20mmとする。燃焼用ボートは長さ60~80mmのもので、あらかじめ空気気流中で1300°C以上で30分間以上空焼きし、デシケーター中に保存する。ボートをソウ入するための棒は外径約3mm、長さ500~550mmの目盛付ステンレス棒とし、その先端を円板状としたものを用いる。これはゴムセンにさし入れてあるT字管の中をゆるやかに通り、これと気密になるようにゴム管で保持する。(第5回燃焼管)

吸収装置 吸収装置は硬質ガラス製コニカル形吸収ビン(高さ約180mm、口径約50mm、底径約80mm)2個からなる。第1吸収ビンはガス放出口に直径約30mmのシンターガラスG1をつける。第2吸収ビンには同じくG2をつける。

2.9.3 試薬

クロム酸飽和硫酸

水酸化ナトリウム(粒状)又はソーダ石灰

吸収液:過酸化水素水(30%) 35mlを水でうすめて1ℓとし、メチルレッドを加え水酸化ナトリウム標準溶液を用いて正しく中和する。(研究資料5参照)

1%水酸化ナトリウム標準溶液

メチルレッド指示薬

2.9.4 操作

イオウ定量装置を第5回のように連結して燃焼管を加熱し、第1, 第2吸収ビンにそれぞれに吸収液200mlを入れ気密に連結し、空気を毎分600~800mlの割合で吸引しながら、その中央部の温度が1,250~1,300°Cを保つようにする。^{注23)} つぎに試料1~2gを燃焼用ボートに正確にはかりとり、^{注24)}これを燃焼管の入口に入れ気密にセンをし、^{注25)}そう入棒でボートを約300°Cの位置^{注26)}にさし入れ10分間予熱する。ついでボートを1,250~1,300°Cの位置に移動させ10~15分間加熱して^{注27)}イオウ分を完全に燃焼させ発生したイオウの酸化物を吸収ビンにみちびき吸収液に吸収させる。燃焼を終わったのち空気の吸引を止め、吸収ビンはずし吸収ビンのキャップおよび管の内壁を洗淨する、^{注28)}吸収ビンの溶液はそのまま水酸化ナトリウム標準溶液でメチルレッドを指示薬として滴定し、別に全操作を通じて白試験を行い、イオウを定量する。

2.9.5 算出法

$$S\% = \frac{(N/10 \text{ NaOH 滴定 (ml)} - \text{白試験値 (ml)}) \times 0.16033}{\text{試料 (g)}}$$

注23) イオウの含有量の少ない試料(0.2%以下)では第1吸収ビンだけでもよい。

注24) 定量前に必ず「気」試験を行い、とくにガススキヤップのスリ合せ部の気密に注意する。またガラススキヤップ球部入口の温度は350°C以上であるようにしなければならぬ。燃焼管が所定の温度に達していれば1試料25~30分で定量することが出来る。

注25) 試料はボートの前方に長さ約10mmに盛るようにし、試料が規定の温度範囲内にあるようにする。

注26) あらかじめ使用する電気炉の温度分布をはかり、ボートソウ入棒の長さとし予熱部および中央部との距離の関係を明らかにし、ソウ入棒の目盛りによって目的の温度の位置にボートを移動させるようにしておく。

注27) このさい吸収ビン内に残っている白煙はイオウ定量値に影響しない。

注28) 中和滴定に使用する指示薬として、JISM 8122 (1959)にはメチルレッド、メチレンブルー混合指示薬を用いているが、筆者らの実験ではメチルレッドのみで充分のように思われる。

3 研究資料

1) 試料の融解

従来砂鉄の分析は至難の分析の一つである。それは砂鉄が磁鉄鉱とチタン鉄鉱とケイ酸塩などの混合物であるため、酸にほとんど溶解しないこととチタンを含有することなどである。それゆえ分析法は何れも融解法を用いねばならない。融解には白金ルツボで $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$ による法、アルミナルツボあるいはニッケルルツボで $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$ による法、白金ルツボあるいは磁鉄ルツボによるピロ硫酸カリウム法があるがピロ硫酸カリウム法は磁鉄ルツボでも代用出来るので、もしこれが完全に分解出来ればあとの操作が非常に便利であるが、実際には TiO_2 25%以上を含むものは大体うまく行くが20%から以下になると分解不完全である。又白金ルツボを用いる方法では、何れの融解剤でも白金が著しく侵されることと、白金器には数に制限があるので筆者らはアルミナルツボあるいはニッケルルツボを用いて $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$ によることにした。即ち試料はまずルツボ中で一定量の Na_2CO_3 とよく混合し、これに一定量の Na_2O_2 を加えたら混合せずかきよく卓上にたたく程度で徐々に加熱してよい。 Na_2O_2 を加えてから混合するとスパチュラなどに Na_2O_2 が試料が附着し易く損失の原因になる。つぎにアルミナルツボとニッケルルツボの優劣については、 TiO_2 、Feの定量にはアルミナの方が優れている。その理由は融解した試料を温水で浸出し口過する際、ニッケルルツボではニッケルの沈殿が析出して

くるので、アルミナルツボの抽出液より口過時間がおそくなることと Fe の滴定時に色の変化がやみにくいことなどである。なおアルミナルツボを使用する際に注意すべきことは、直火で加熱中ルツボ鉢は使用しない方がよい。理由は加熱体に金属がふれるとルツボに亀裂を生じることがしばしばあって破かいし易くなる。それゆゑルツボを動かす必要のあるときは、粘土三角を手に持ったまゝぶり動かすのがよい。

2) 過チタン酸による TiO_2 定量法について

過チタン酸による砂鉄中 TiO_2 の定量法は、数年前当所蔵野により考察され、当時はエルマ光電光度計についてAKA光電管比色計などにより、測定波長の選択により、共存する鉄、ニッケルの影響を軽微とし、実用化させたものであるが、なお最近平岡光電比色計Ⅱ型を使用して当所蔵貫が再検討を行ったものである。以下、その研究を記載する。

実験1 $Ti^{4+}-H_2O_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$ 溶液の吸収曲線

$Ti^{4+}-H_2O_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$ の各試料溶液の吸収曲線を平岡光電比色計にて測定した。 $Fe_2(SO_4)_3$ は試料中の Fe^{3+} の影響、 $NiSO_4$ は試料溶解にニッケルルツボを用いた場合ニッケルの溶出による影響を考慮して行った。アルミナルツボを用いた場合のアルミナ溶出に伴う $Al_2(SO_4)_3$ は無色のため実験を省略した。各試料溶液はつぎのように調製した。

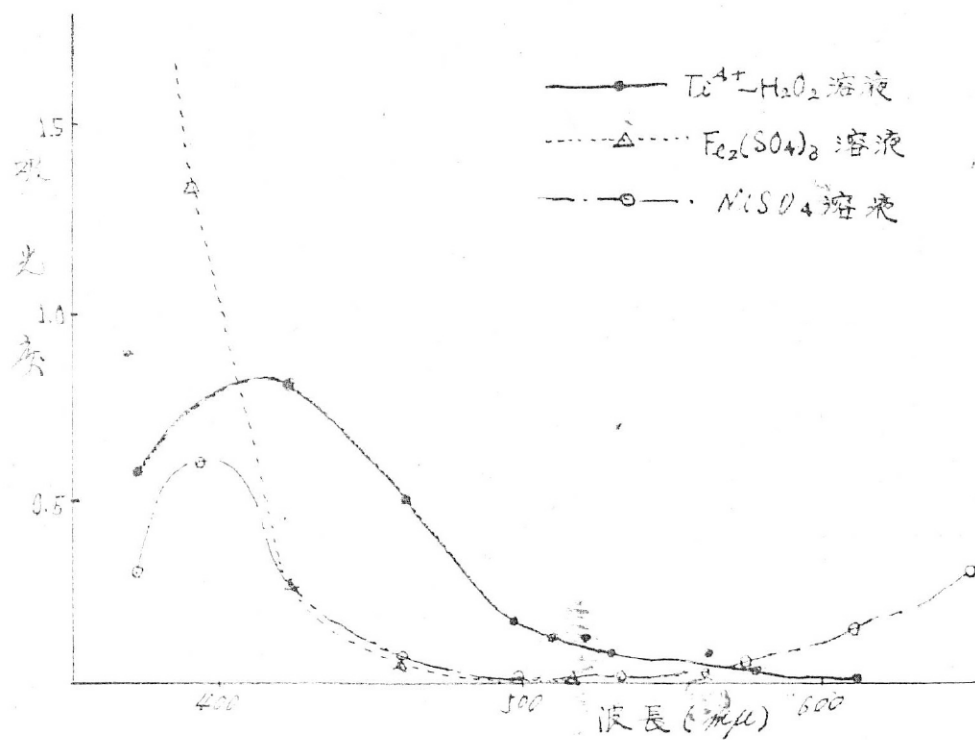
$Ti^{4+}-H_2O_2$ 溶液; チタン標準溶液10 ml (TiO_2 10 mg), 硫酸(1+1) 10 ml, 3%過酸化水素水10 ml を50 ml マスフラスコにとり標線まで水を加える。

$Fe_2(SO_4)_3$ 溶液; $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液5 ml (Fe^{3+} 172 mg), 硫酸(1+1) 10 ml, 3%過酸化水素水10 ml を50 ml マスフラスコにとり標線まで水を加える。

$NiSO_4$ 溶液; $NiSO_4$ 溶液5 ml (NiO 0.5 g), 硫酸(1+1) 10 ml, 3%過酸化水素水10 ml を50 ml マスフラスコにとり標線まで水を加える。これらの3試料溶液を10 mm キュベットにて各波長における吸光度を測定した。結果を第6図に示す。この結果

第6圖

吸收曲線



$Ti^{4+}-H_2O_2$ 溶液は $390 \sim 420 m\mu$ に最大吸収があり、 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液は $390 m\mu$ 以下の近紫外部に最大吸収があるものと予想される。 $NiSO_4$ 溶液は $390 \sim 400 m\mu$ に一つの吸収波長があり $650 m\mu$ 以上にもう一つの吸収波長があるものと思われる。 $Ti^{4+}-H_2O_2$ の吸光定量にあたって最大吸収における波長で測定を行えば感度のすぐれている点からみて適当と思われる。微量の場合は少なくともそれに従うべきであるが、多量の場合は感度の低い点において測定を行う方があって測定範囲を広めることが出来る便がある。又この場合 $Fe_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$ が存在しても $500 m\mu$ 付近でそれらの吸収は最低となるのでその影響を避けることが可能となる。以上の事柄より含チタン量の多い試料の場合には $495 m\mu$ の波長において測定するのが適当と思われる。

実験2 Fe^{3+} の影響について

試料を融解し硫酸酸性にして、3%過酸化水素水を加えてチタン酸の黄褐色を棕色とせ吸光度を測定する際、試料よりの多量の Fe^{3+} が含まれることになる。実験1でもわかるように実際は波長の選択により大體分の影響を避けることが出来るが、なお幾分かは吸光度に影響をおよぼすものと考えられるので Fe^{3+} の添加による吸光度の変化を調べた。

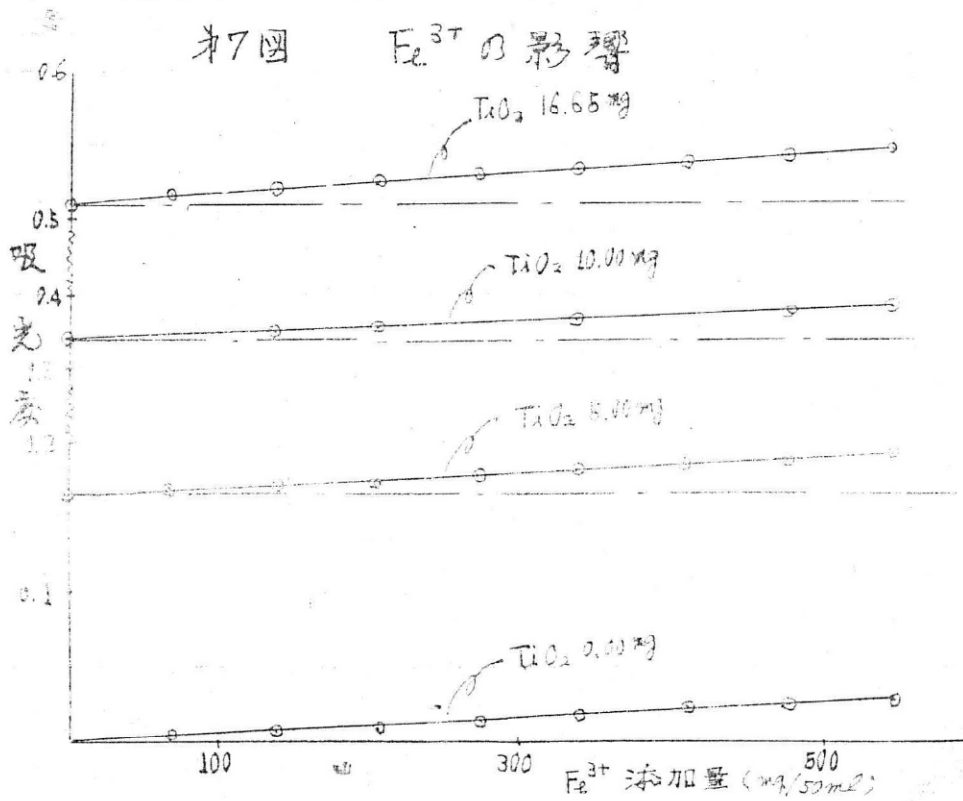
Fe^{3+} 標準溶液；鉄明ばん約 $150 g$ を水に溶解、硫酸(1+1) 約 $20 ml$ を加えて $500 ml$ とした。この標準溶液は $N/10$ 重クロム酸カリウム標準溶液にて標定した。

$1 ml = 35.40 mg Fe$

試料溶液； $50 ml$ \times スワラスコに Ti^{4+} 標準溶液各量および Fe^{3+} 標準溶液各量をとり硫酸(1+1) $5 ml$, 3%過酸化水素水 $10 ml$ を加えて標線まで水を加えたもの。

上記により中間光密度計を用い $10 mm$ キニマットにて波長 $495 m\mu$ で測定した結果はつぎの第7図の通りである。

第7圖 Fe^{3+} の影響



第7図によると50ml中の Fe^{3+} は200mg以上になるとやや影響をおよぼしてくる。実際の試料で50ml中100mgまでの Fe^{3+} はほとんど無視しても差支えないが、精度を要する場合にはつぎの近似式をあてはめて補正してもよい。

$$Abs_1 - (Fe_{mg}/50ml \times 0.00005) \div Abs_2$$

Abs 1 : Ti+Feの吸光度
Abs 2 : Tiのみの吸光度

すなわち常法で $Ti^{4+} - H_2O_2$ の吸光度を測定し(Fe^{3+} の吸光度を含む)、つぎに Fe^{3+} を定量してその量に応じて吸光度を補正するわけである。例えば砂鉄試料を分解して常法により定量し200ml×スフラスコにうつし入れ、過酸化水素水を加えて褐色させ吸光度を測定し0.3405であったとする。つぎに試料溶液の一部 Fe^{3+} を

N/10重クロム酸カリウム標準溶液で滴定して46.56%であったとすれば、試料溶液50ml中の Fe^{3+} 量は116.4mgであるから $0.3405 - (116.4 \times 0.00005) = 0.3347$
 $\therefore 10.45 mg TiO_2/50 ml = 41.8 mg TiO_2/200 ml$
 $\therefore 4.18\% TiO_2$ これを補正しない吸光度の値より計算すると $10.65 mg TiO_2/50 ml = 42.6 mg TiO_2/200 ml$
 $\therefore 4.18\% TiO_2$ これを補正しない吸光度の値より計算すると $10.65 mg TiO_2/50 ml = 42.6 mg TiO_2/200 ml$
 $\therefore 4.26\% TiO_2$ +0.08%の誤差を生ずる。これは相対誤差にすると1.9%となり、この場合補正しないと精度約2%前後という結果となる。しかし試料0.5gを採取した場合吸光度を0.3405、Fe 46.56%とすると、試料溶液50ml中の Fe^{3+} 量は $465.6 mg \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{4} = 58.2 mg$ となるから

$$0.3405 - (58.2 \times 0.00005) = 0.3376$$

$$\therefore 10.55 mg TiO_2/50 ml = 42.2 mg TiO_2/200 ml$$

$$\therefore 8.44\% TiO_2$$

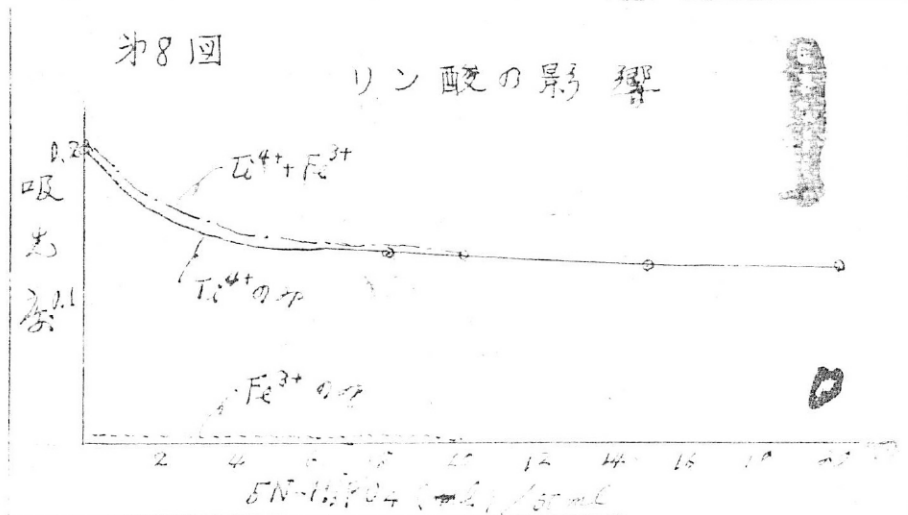
補正しない0.3405の分析値8.52%と比較し+0.08%と前と同じ絶対誤差であるが、相対誤差として計算すると0.94%となり補正しなくても1%以内の精度ということになるのでほとんど無視しても差支えないものと思われる。結局チタンの量が少くて鉄の量が多い場合にのみ補正が必要となってくるものであり、実際の試料では補正を行わなくても誤差範囲内の結果を得るものと思われる。

実験3 Fe^{3+} の影響を除くためにリン酸を添加することについて
 本法ではリン酸を使用していないが、 Fe^{3+} の影響を除くためリン酸を用いるように記した書も多い。しかしリン酸を用いた場合 Fe^{3+} はもとより $Ti^{4+} - H_2O_2$ も幾分退色するので、リン酸を正確に一定量 加えた検量線を使用しなければならぬ。495 m μ の波長で測定する場合フィルタ自身によりその影響を大部分避けること

が可能であるが、試料にリン酸を加えた場合の吸光度に及ぼす影響を調べた。試料溶液は

Ti^{4+} のみ：チタン標準溶液 6 ml (TiO_2 6 mg), 過酸化水素水(3%) 5 ml, 硫酸(1+1) 5 ml に各量リン酸を添加全量を 50 ml としたもの。

$Ti^{4+} + Fe^{3+}$ ：チタン標準溶液 6 ml (TiO_2 6 mg) に Fe^{3+} 134.55 mg を添加, 過酸化水素水(3%) 5 ml, 硫酸(1+1) 5 ml, リン酸各量を加え 50 ml としたもの。
 Fe^{3+} 134.55 mg に 過酸化水素水 5 ml, 硫酸(1+1) 5 ml, リン酸各量を加え 50 ml としたもの。なお使用したリン酸は約 5 N (1+2) のものである。結果を第 8 回に示す。第 8 回によればリン酸の添加により吸光度は減少するが、リン酸(5 N) 15 ~ 20 ml を加えないと一定の吸光度を示さない(リン酸:1+1)で 10 ml 以上)。

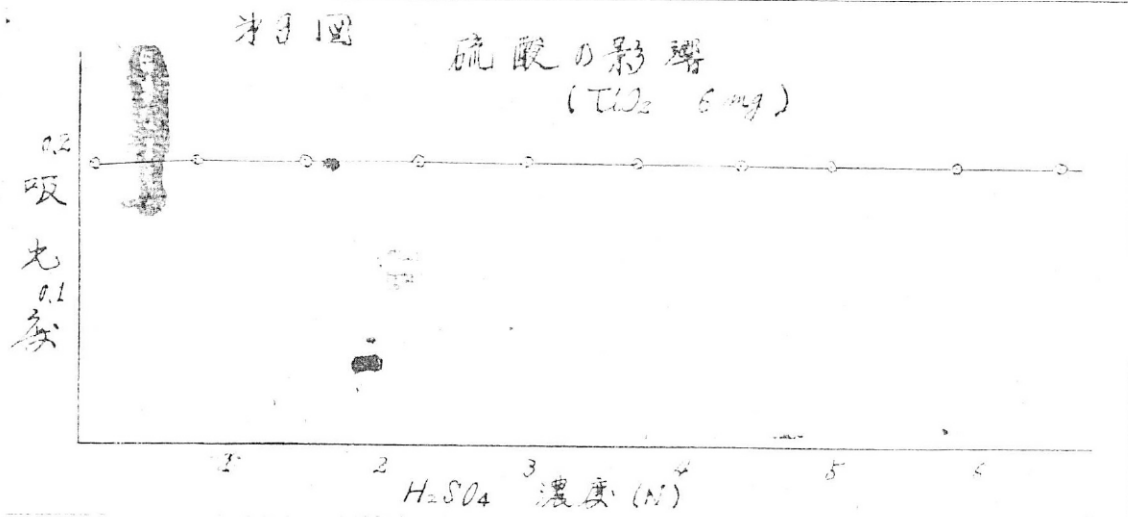


含有するものについて同様リン酸を加えた場合、 Fe^{3+} の色が完全に消失するのはリン酸(5 N)を 10 ml 以上含む場合だけで 10 ml 以下では $Ti^{4+} - H_2O_2$ のみの吸光度よりもやや大きい値を示している。 Fe^{3+} のみの場合は 4 ml 以上で一定の吸光度となるのであるが、このことより Fe^{3+} , Ti^{4+} 共存時にリン酸を加えた場合、 Fe^{3+} のみが退色してそれから Ti^{4+} の退色が起るのでなく、 Fe^{3+} , Ti^{4+} とともに一定の平衡を保って退色してゆき、十分な量が存在してほぼ安定な呈色状態に達するものと思われる。それゆえリン酸を使用する際は正確にはかり、検量もリン酸の一定量を加えて作製したものでなければならぬ。

実験4 硫酸およびアルカリ硫酸塩の影響について

過チタン酸発色時の硫酸濃度は通常 1.5 ~ 3.5 N 程度が適当といわれている。これはチタンの加水分解の阻止, アルカリ硫酸塩の影響除去などのためとされているが、

こゝに硫酸濃度による吸光度の変化およびアルカリ硫酸塩の影響を概略的に検討した。まず硫酸の影響はチタン標準溶液 6 ml (TiO_2 6 mg) に各濃度硫酸を加え、過酸化水素水で定色せしめてその吸光度を測定した。結果を第9図に示す。第9図によ



ると1~6 Nで一定の吸光度を示す。 Ti^{4+} H_2O_2 の錯塩は非常に安定なものであり硫酸濃度が低くても硫酸チタンのみの場合ほど加水分解は起しにくい。硫酸の濃度によって吸光度におよぼす影響はほとんどないといって差支えないであろう。つぎにアルカリ硫酸塩であるがしばしばチタンの融解剤として用いられるピロ硫酸カリウムを考慮して硫酸カリウムの影響を検討した。チタン標準溶液 6 ml (TiO_2 6 mg), 硫酸(1N) 5 ml, 過酸化水素水(3%) 5 ml, 硫酸カリウム溶液(10%)を各量加えて50 mlとし吸光度を測定した。第1表に結果を示す。

第1表 (硫酸カリウムの影響)

K_2SO_4 添加量(g)	吸光度	TiO_2 として (mg)	相対誤差 %
0	0.1952	6.00	
0.5	0.1925	5.85	-2.5
1.0	0.1871	5.70	-5.0
1.5	0.1858	5.62	-6.3
2.0	0.1831	5.55	-7.5

第1表によれば50 ml中1gの存在で5%, 2gで7.5%の誤差を生ずる。アルカリ金属硫酸塩の影響は硫酸濃度を高めることにより除くことが可能であるという事柄に関し

ては、硫酸濃度1~6 Nの範囲ではその効果は認められなかった。それゆゑ硫酸カリウムなどのアルカリ硫酸塩は出来るだけ含まないようにしなければならない。

3) リンバナドタンゲステン酸吸光度法による砂鉄中 V_2O_5 定量法について

当所加藤の研究を記載する。

(1) まえがき

V_2O_5 の比色法としては過酸化水素法、リンバナドタングステン酸法、オキシシ法、ジフェニルアミノスルホン酸ナトリウム法、硫酸溶液法などがあるが、操作の簡易の点から従来過酸化水素法が一般に多く用いられていたようである。当所でもこれを用いていたが、試料少量では感度の点で多少問題があるので、リンバナドタングステン酸法を検討したところ、呈色感度は過酸化水素法の約5倍で良好な結果が得られることがわかった。

(2) 装置および試薬

i 装置

日立製作所製 日立分光光度計
平間理化製 平間式光電比色計Ⅱ型

ii 試薬

バナジウム標準溶液：メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 0.2295g を水に溶解し硫酸を加え酸性としたのち水で正確に1ℓとする。 $1ml = \frac{0.1 mg V}{0.17851 mg V_2O_5}$

タングステン酸ナトリウム溶液(0.5M)：タングステン酸ナトリウム ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) 16.5g を水100ml に溶解する。

メチルエチルケトン：1級メチルエチルケトンに硫酸(0.5N) を加え飽和させる。

(3) 発色についての検討

バナジン酸にリン酸およびタングステン酸を反応させると黄色のリンバナドタングステン酸ナトリウム0.025Mが適当とされているが、添加試薬の濃度について最良の条件を見出すため、タングステン酸ナトリウム、リン酸、硫酸の各濃度について実験を行った。即ち操作はバナジウム標準溶液15ml(1.5mg V)をビーカーに正確にとり、液量約50mlとして、硫酸(1+1)、リン酸(1+1)、タングステン酸ナトリウム溶液(0.5M)の各所用量を添加してから5分間煮沸し、冷却後メスフラスコ(容量100ml)に移し標線まで水でうすめて、よく振り混ぜたのち平間光電比色計の420 m μ で吸光度を測定する。

i タングステン酸ナトリウム添加量

タングステン酸ナトリウム溶液(0.5M)の各添加量に対し、リン酸(1+1)2ml(0.8M)、硫酸(1+1)3mlとして実験した結果が第10図である。第10図によれば1.5mgのバナジウムに対しては、タングステン酸ナトリウム溶液(0.5M)2ml以上が必要であることがわかった。

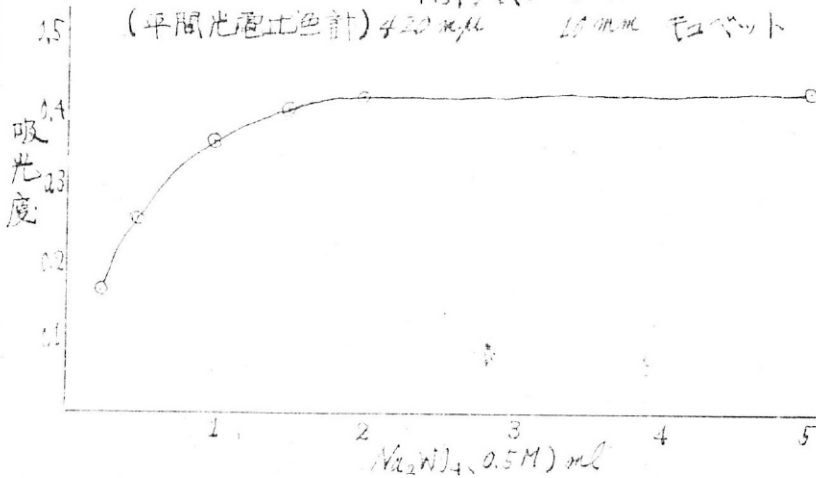
お10回 タングステン酸ナトリウム添加量の影響

1.5 V¹⁰⁰/100 ml

H₂SO₄ (1+1) 3 ml

H₃PO₄ (1+1) 2 ml

(平均光度比色計) 420 mμ 10 mM フェロバット



ii リン酸の濃度

硫酸(1+1) 3 ml, タングステン酸ナトリウム溶液(0.5M) 3 ml, としてリン酸(1+1)の添加量を変えて実験した結果は第11回に示す。

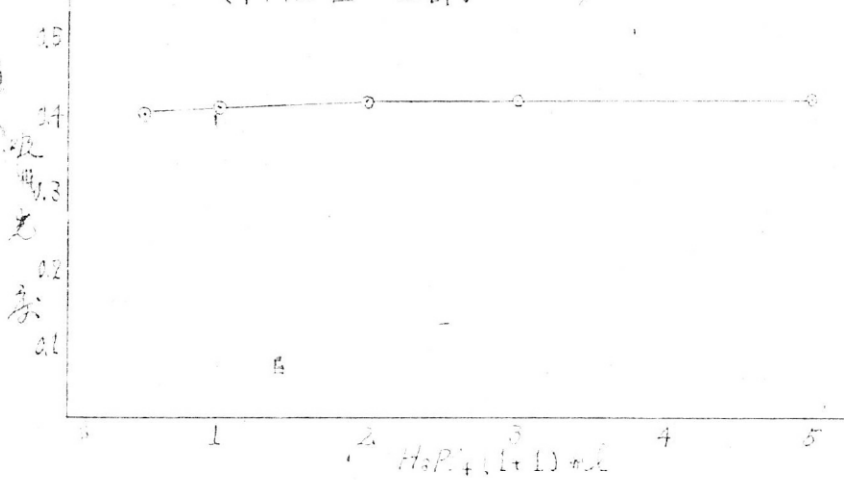
お11回 リン酸濃度の影響

1.5 V¹⁰⁰/100 ml

H₂SO₄ (1+1) 3 ml

Na₂WO₄ (0.5M) 3 ml

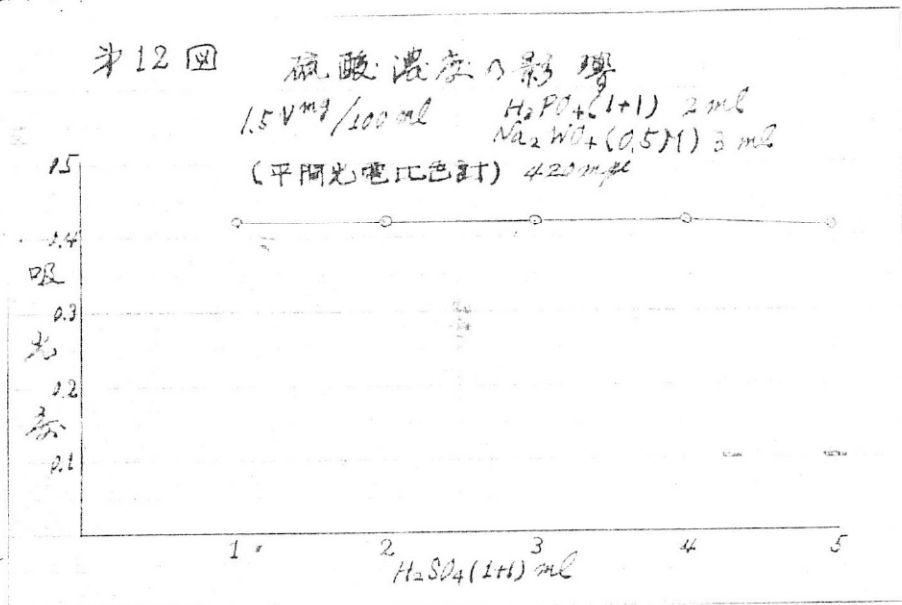
(平均光度比色計) 420 mμ



リン酸の濃度は発色にそれ程著しい影響をあたえないが2 ml 以上加えることにした。

iii 硫酸の濃度

リン酸(1+1) 2 ml, タングステン酸ナトリウム溶液(0.5M) 3 ml に対し硫酸(1+1)の各添加量の実験結果は、第12図にみられるように濃度による影響が認められない。



iv 発色の条件

上記の実験によりリンバナドタンングステン酸の発色条件をつぎのようにきめた。可検液100 mlに硫酸(1+1) 2 ml, リン酸(1+1) 2 ml, タングステン酸ナトリウム溶液(0.5M) 2 ml を順次加え5分間煮沸する。冷却後メスフラスコに移し入れ、吸光度を測定する。

(4) 測定波長の選定と検量線の作製

(3)ivの発色条件により $0.1 \text{ mg V} / 100 \text{ ml}$ および $1 \text{ mg V} / 100 \text{ ml}$ 溶液のリンバナドタンングステン酸の吸収曲線を求めて測定波長を選定した。第13図に示す。第13図により $390 \text{ m}\mu \sim 420 \text{ m}\mu$ の波長により吸光度を測定すれば良いことがわかったので平間光電比色計により検量線を作製した。検量線は直線性である。第14図に示す。

第13回

1) ンバドタンクス酸吸収曲線

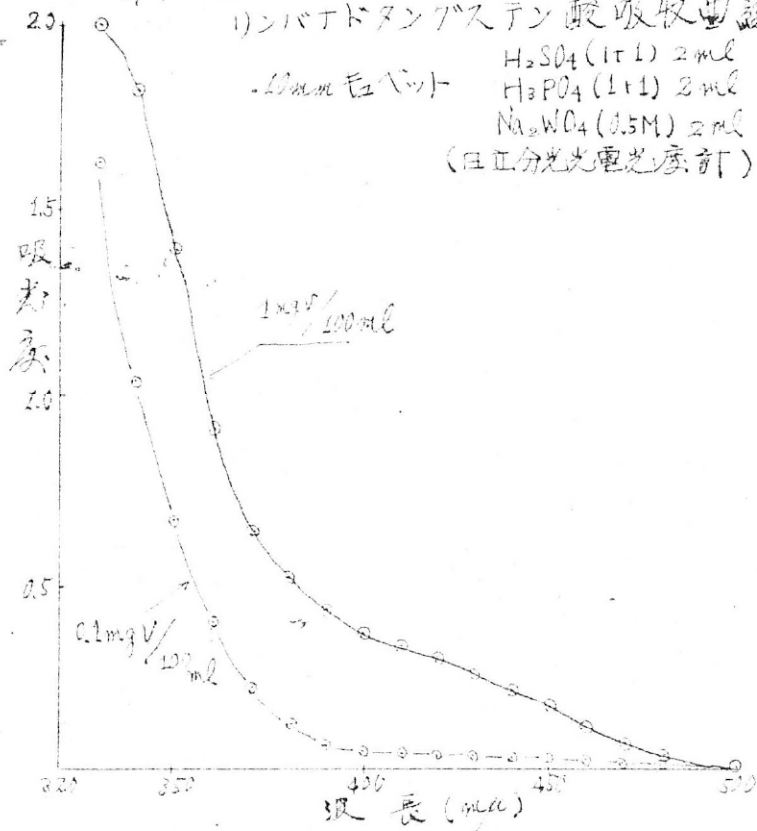
H_2SO_4 (1+1) 2ml

H_3PO_4 (1+1) 2ml

Na_2WO_4 (0.5M) 2ml

(日立分光光度計)

10mm セット



第14回

リンベナドタンゲステン酸法

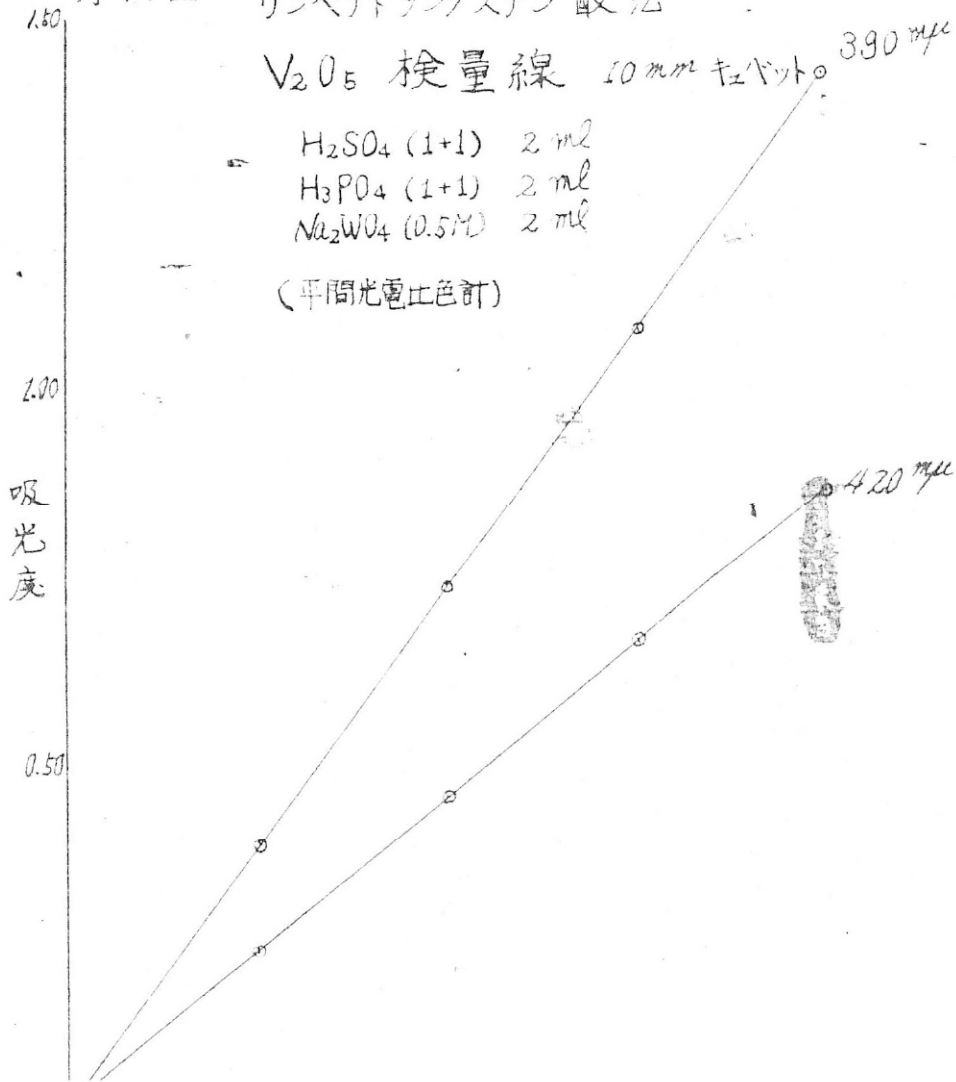
V_2O_5 検量線 10 mm キュベット 390 m μ

H_2SO_4 (1+1) 2 ml

H_3PO_4 (1+1) 2 ml

Na_2WO_4 (0.5%) 2 ml

(平面光電比色計)



(5) 妨害元素の影響

一般に妨害元素としてカリウム、アンモニア、チタン、ジルコニウム、ビスマス、アンチモニー、スズの存在はリンタングステン酸塩、或は塩基性塩を沈殿して比色を妨害する。又クロム、モリブデン呈色も妨害となる。しかし矽鉄中の $V_{2}O_5$ 定量の場合チタン、クロム以外はほとんど問題とする程含まれていないので、チタン、クロムの妨害について実験を行った。

i チタンの妨害

第2表はバナジウム溶液にチタニウム溶液を加え、リンバナドタングステン酸として発色させた結果である。

第2表

No.	V mg	TiO ₂ mg	V実測値(mg)	備考
A	1.00	0.50	1.00	ほとんど沈殿は認められない。
B	1.00	5.00	0.84	生成した沈殿を口過。

第2表により微量のチタンは妨害とならないが5 mg では影響が認められる。而して実際の矽鉄試料の場合の実験では試料融解後、温水により湯浴上での過酸化水素の分解が不十分な場合、口液に相当のチタンが混入し $V_{2}O_5$ の誤差の原因となることもある。しかし過酸化水素の分解を十分行い冷却後口過すれば、口液へのチタンの混入はほとんど認められない。

ii クロムの妨害

第3表はバナジウム溶液にクロム溶液を0.5 mg 加え表中の処理法により処理した結果である。

第3表

NO.	V mg	Cr mg	処 理 法	V実測値
A	1.00	0.50	通常の方法による。	1.08 mg
B	1.00	0.50	液量を正確に2分し1つは通常の方法により他は H_2O_2 を添加せし両液に吸光度の差を測定。	1.00
C	1.00	0.50	発色反応終了後、 H_2O_2 水(10%)2滴を加えクロムを還元した。	1.00
D	1.00	添加	同操作	1.00

Aでは明らかにクロムの呈色によりプラスの結果を示した。Bではクロムの呈色をリンバナドタングステン酸の吸光度から差引いたもので実際に使用し得る方法といえる。Cは Cr^{6+} を Cr^{3+} に還元することにより退色させたもので、Dの実験によってリンバナドタングステン酸は微量の過酸化水素により影響を受けないので簡

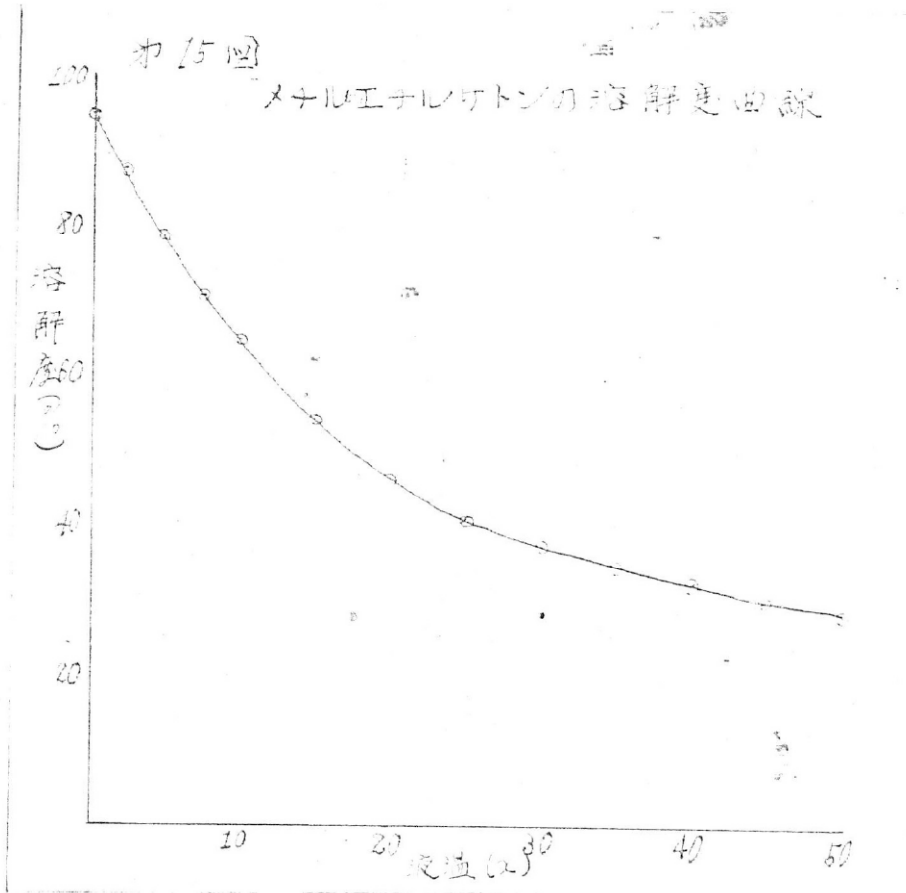
便宜方法であるが、実際の矽鉄試料ではもしチタンが混入した場合を考えると呈色がプラスとなり好ましくない。

(6) メチルエチルケトンによるリンバドタングステン酸の抽出分離

リンバドタングステン酸はメチルエチルケトンにより抽出される。抽出するためのリンバドタングステン酸の発色条件は3.1と同様である。メチルエチルケトンに抽出されたリンバドタングステン酸の呈色は安定である。

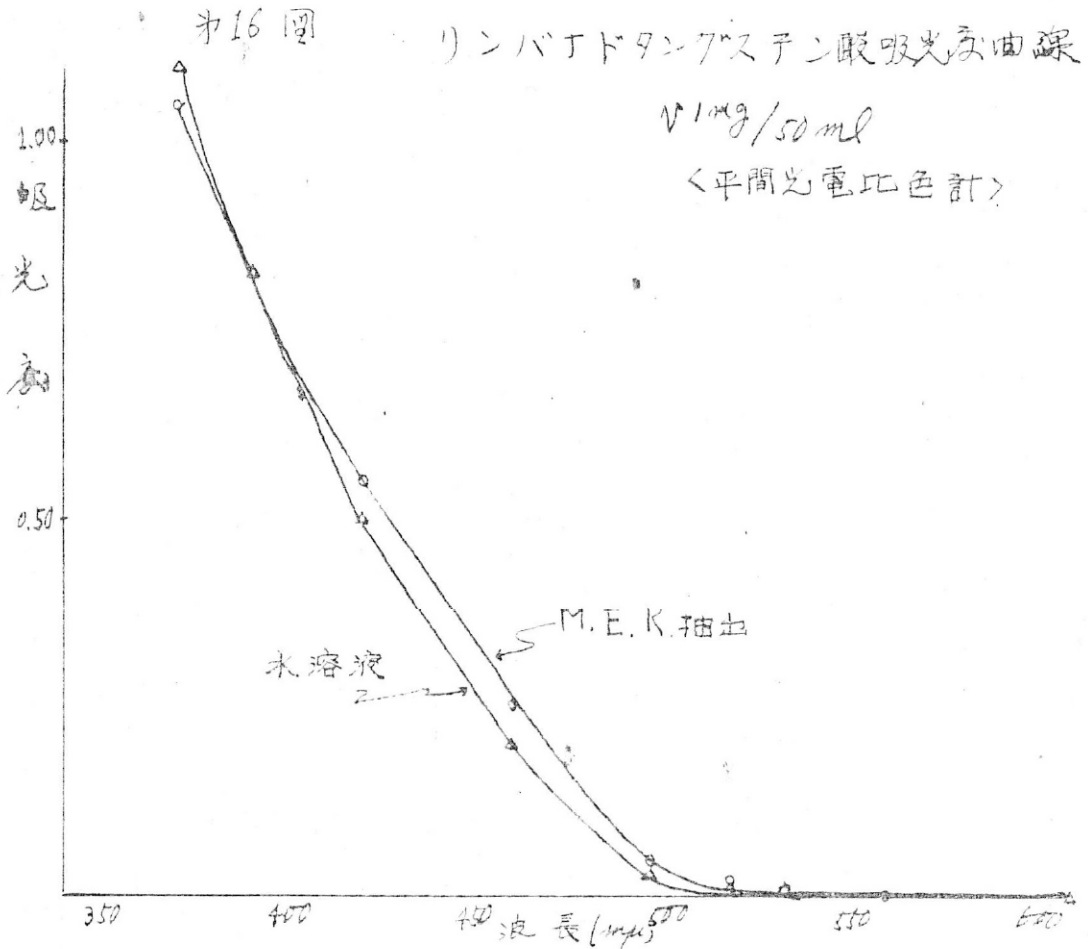
i) メチルエチルケトンの溶解度(硫酸0.5Nを飽和したもの)

抽出に用いるメチルエチルケトンは硫酸(0.5N)を飽和させたもので水溶液にかなり溶解する。第15図はリンバドタングステン酸を発色させた溶液に対するメチルエチルケトンの溶解度である。これにより常温で40~50%溶解するので、溶解度を減らすためには冷却するよりむしろ加温すべきである。又溶解度がかなり高いので可検液は少ないことが望ましい。



ii) メチルエチルケトン抽出の場合の測定波長と検量線

第16図は1 mg V/50 ml の水溶液と、これをメチルエチルケトン50 ml で抽出したものの吸光度曲線の比較で、ほぼ同じ曲線を示し 390 m μ 又は420 m μ の波長で測定してよいことがわかる。



って検量線は次の操作によって作製した。操作は注7)および本文2.3.3参照。検線は第2図参照。

妨害する共存元素

メチルエチルケトンによりリンバドタンクスチン酸を抽出する場合のクロムの響について第4表の実験を行った。第4表によれば5 mg Cr/100 ml 以下の共は妨害とならない。

第4表

	V(mg)	Cr(mg)	V実測値(mg)	処 理 法
A	0.025	0	0.025	混合試液を約100mlとし、 $H_2SO_4(1+1)$ 1ml, $H_3PO_4(1+1)$ 2ml, $Na_2WO_4(0.5M)$ 2mlを加え、5分間煮沸後冷却して分液漏斗に移してM.E.K.を飽和させてから、A, B, Cは7mlで3回、D~Hは20ml, 15ml, 10mlで3回抽出し、メスフラスコでA, B, Cは25ml, D~Hは50mlとした。
B	0.025	0.1	0.024	
C	0.025	0.5	0.026	
D	1.00	0	1.01	
E	1.00	0.5	0.99	
F	1.00	1.0	0.98	
G	1.00	2.0	0.99	
H	1.00	5.0	1.00	

つぎにクロムおよびチタン共存の影響について実験した結果を第5表に示す。この程度では妨害とならない。

第5表

V(mg)	Cr(mg)	TiO ₂ (mg)	V実測値(mg)	処 理 法
0.10	0.5	—	0.103	第4表A, B, Cに準じて処理した。
0.10	—	0.5	0.099	
0.10	0.5	0.5	0.103	

つぎに5mg以上のクロムとチタンの共存に対し過酸化水素水によりクロムを還元した場合についての実験結果を第6表に示す。

第6表

V(mg)	Cr(mg)	TiO ₂ (mg)	V実測値(mg)	処 理 法
1.00	0	0	0.95	第4表と同じ操作により発色させ、M.E.K.抽出のちに $H_2O_2(10\%)$ 2~3滴加え、クロムを還元したのち以下第4表D~Hに同じ。
1.00	5.0	1.0	0.94	
1.00	10.0	1.0	0.93	
1.00	20.0	1.0	0.98	

第6表の処理法によれば、かなり多量のクロムも妨害とはならない。しかし一般に矽鉄の分析ではクロムをこのように多く含むことはないと思われる。

(7) むすび

実験の結果よりリンバナドタングステン酸法は矽鉄中の V_2O_5 の定量法として好適である。水溶液法とメチルエチルケトン法の2法があるが、一般的には水溶液法を使用する。メチルエチルケトン法はクロムを多く含む試料、あるいはリンバナドタングステン酸の発色が弱った場合などに使用する。又 V_2O_5 が極めて微量のため発色が明瞭でない場合にはメチルエチルケトン25mlで抽出すれば、吸光度の測定が容易となり、感度をあげる利点がある。

4) アマルガム還元法についての所見

アマルガム還元法について当所の実験によれば、つぎのような事実があった

ので記載する。チタンの吸光光度法とアマルガム還元法については、特に精度に優劣はないが、吸光光度法はチタン含有量の多い場合は、試料を減量するので最後の計算で16倍しなければならないから一般的にはやや精度が劣るかも知れない。それゆえ従来チタン多量（20%以上）の吸光光度法適用については、そのつど、その幾つかをアマルガム還元法にかけて結果の一致を確かめる、いわゆる check 分析を行うのを常としていた。ところが数年前のある日、ある人によって行われたチタン20~30%ある砂鉄についての check 分析が何れも数%多い結果を生じ驚かされた。その試料は3種でTiO₂については3~6%、Feについては4~15%も多い結果で今迄このような経験はなかった。筆者の予想では、この原因は恐らく亜鉛アマルガムの活動性でない固形アマルガムの部分が還元器の中に入ったため、還元後水と置換が悪くそのための誤差であろうと考えられたので、注意深く原因を探究したところ、そのような原因ではなくて、つぎのような事実がわかった。結論を先に述べると、アマルガム還元器で、使用した人が各コックにシリコングリースを塗ったのがわかったので、これが犯人であった。即ちこの還元器に亜鉛アマルガムを入れてみると、その運動が粘着性の強いシリコングリースは分液ロートの内面に広く運び出され、還元後アマルガムを水と置換しても、なお附着した微粒のアマルガムが各所に散在し（アマルガムの微粒は肉眼でほとんどわからない）、滴定の際終点に影響を与えていたものである。この分液ロートの内面は試みに少量の水を入れてみると、丁度雨降りの際自動車の前硝子に附着する数多くの水滴を想わせるものがあつた。このような事実からシリコングリースは特に粘着力が強いガワセリンでもベタベタに使うことは好ましくない。さて犯人がわかったのでこのシリコングリースを時間をかけて清浄に拭い去ったのち、再びアマルガム還元法を行ってTiO₂、Feを定量した。その結果吸光光度法と大体一致したので安心したわけである。結果は第7表の通りである。

第7表

No.	TiO ₂ %		Fe %	
	吸光光度法	アマルガム法	2.2法	アマルガム法
A	16.76	X 22.40	55.17	X 62.06
B	31.04	X 33.93 O 31.18	32.90	X 48.43 O 33.06
C	24.96	X 28.00 O 25.76	52.80	X 56.57 O 53.05

備考 X印はシリコングリースで汚れた還元器を使った結果
O印は還元器を清浄にしてから再分析した結果

第7表の考察 X印はTiO₂の場合もFe

の場合も著しく高値で、一定の比を示さず凹凸的であることはアマルガムの微粒のいたずらであろう。O印の結果は比較的一致している。

5) イオウ燃焼法における吸収液と吸収ビンのヘッドなどについて

(1) 当所藤貫が実験提出した当所資料「イオウ燃焼定量法における1%過酸化水素

吸収液の変化について1953"を抄録すれば、吸収液は過酸化水素水が純粋ならば、酸化触媒としての塩化第二銅溶液を加えなくとも定量値に影響なく、かえって塩化第二銅を含む中性吸収液は不安定で非常に速やかに分解が進行する。触媒を含まない中性吸収液の分解率は約1/3以下である。吸収液調製の際の遊離酸の中和に指示薬(メチルレッド)を用いた場合、理論中和点ではないが実際の操作には、相対的な中和点を求めれば誤差とはならない。

(2) JISM 8122(1959)解説のうちP16の吸収ビンへのヘッドについての表を再録すれば、吸収ビンとしてコニカル形2本を使用する場合は、シンターガラス上面から吸収液面までの高さ(ヘッド)と吸収率は第8表のようになる。規定寸法のコニカル形吸収ビンに吸収液を300ml入れるとヘッドは約60mmとなり、この量は吸収に必要、かつ十分な量であった。

第8表 吸収率におよぼすヘッドの影響

ヘッド	第1吸収ビン		第2吸収ビン		全S(%)
	S(%)	吸収率(%)	S(%)	吸収率(%)	
35	37.56	99.50	0.19	0.50	37.75
45	37.71	99.60	0.15	0.40	37.86
53	37.74	99.63	0.14	0.37	37.88
62	37.82	99.80	0.08	0.20	37.90
74	37.82	99.80	0.08	0.20	37.90
83	37.87	99.80	0.08	0.20	37.92

なおこの場合のシンターはどちらでもG2である。当所の第1吸収ビンはG1であり幾分吸収率が低下するが砂鉄のイオウは通常非常に少ないので吸収液200ml、ヘッド20mm程度でも十分である。

引用文献

磯野：“砂鉄分析法”(1956),(所内資料)

JISM 8311~16(1956),“チタン鉱石類の分析方法”

JISM 8211~28, 8231~41(1958),“鉄鉱石およびマンガン鉱石の分析方法”

JISM 8122(1959),“鉱石中のイオウの分析方法”

E.B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals" (1950), (Interscience publishers Inc., New York).

北川公, 柴田則夫: リンバナドタングステン酸-メチルエチルケトン抽出-吸光度法によるバナジウムの定量, 分析化学, 10, 624, (1958)

追記 完全分析として必要な成分 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , ZrO_2 の定量法については、なお検討すべき問題もあり、次回記載する予定である。

砂鉄分析法 正誤表

頁	行	誤	正
1	2	砂鉄の定量	砂鉄の定量成分
1	11	砂鉄の完全分析として上記成分	砂鉄の完全分析としては上記成分
2	系統図 4	アルミナルツボ Na_2CO_3 Na_2O_3	アルミナルツボ Na_2CO_3 Na_2O_2
3	14	ナトリウムは1g、過酸化ナトリウム	炭酸ナトリウムは1g、過酸化ナトリウム
3	15	0.30115gを	0.3006g (理論量の0.9999g)を
3	下 7	冷しながら行う	冷しながら行う
3	下 4	過酸化水素水(3%)	過酸化水素水(3%)
9	下 16	($K_2Cr_2O_7$) 0.387gを	($K_2Cr_2O_7$) 0.387gを
9	15	即ち分解し湯水で浸出	即ち分解し温湯で浸出
10	17	丸内に少量の水で洗浄する	丸内に少量の水を加えるなど
11	下 14	リン酸と硝酸の混液で	リン酸と硫酸の混液で
11	下 10	混液の調製	混液の調製
11	下 7	11頁下から7行目の初めと8行目の終りの間に右記の文句を入れる。	「で満足し、その使用量の7倍の1%過マンガン酸カリウム溶液」
12	下 6	(酸) と (はたえがかりせき) の間に右記の文句を入れる。	「(1+1) 600 ml 中に添加する。この際硝酸
15	2	はソーダ石灰を	はソーダ石灰を
16	3	気試験を行い	気密試験を行い
16	下 10	が完全に	で完全に
17	11	以下 その研	以下 藤貫の研
17	下 6	過酸化水素水 10 ml をメスフラスコにとり	過酸化水素水 10 ml をメスフラスコ (50 ml) にとり
19	10	試料溶液の一部 Fe^{3+} を	試料溶液の一部と Fe^{3+} を

頁	行	誤	正
19	16~17	16行、17行を全部削除	
20	10	Fe を	Fe^{3+} を
22	下 12	(フスチン酸) と (ナトリウム 0.025 M) の間に右記の文句を入れる	「を生成する。呈色は $PO_4^{3-} : WO_4^{2-}$ に関係し、測定時濃度の酸 0.5 M に対し「タンクスチン酸」
26	4	モリブデン呈色も	モリブデンの呈色も
26	相表のB	両者に吸光度の差より定量	両者の吸光度の差より定量
27	7	メチルエチルケトン ¹ の溶解度(硫酸 0.5 N を飽和したもの)	メチルエチルケトン(硫酸 0.5 N を飽和したもの)の溶解度
27	15 図の横軸	液温 (°C)	液温 (°C)
29	表の下	以下が表 P-H に同じ	以下が表 D-H に同じ
30	9	亜鉛アマルガムの流	亜鉛アマルガムの流
30	15	その運動が粘着性の	その運動で粘着性の
30	18	水を入れてふること	水を入れてふること