

新 版

鉄鋼化学分析全書

第 7 卷

宗宮尙行等編集

第7卷 執筆者一覽 (執筆順)

株式会社神戸製鋼所	成 田 貴 一
東 都 製 鋼 株 式 会 社	若 松 茂 雄
日本冶金工業株式会社	川 畑 正 夫
"	梶 山 緑 郎
東 北 大 学	広 川 吉 之 助
八 幡 製 鉄 株 式 会 社	瀬 川 清
"	寺 山 一 清
株式会社豊田中央研究所	太 田 一 男
東 北 大 学	柿 田 八 千 代
科学技術庁 金属材料技術研究所	須 藤 恵 美 子

編 集 委 員 長

東京大学名誉教授 宗 宮 尚 行

編 集 幹 事

東洋大学教授 平 野 四 藏
東京大学教授 鎌 田 仁

編 集 委 員

京都大学名誉教授	沢 村 宏	東京大学教授	仁 木 榮 次
成蹊大学助教授	飯 田 芳 男	東京大学教授	松 下 幸 雄
八幡製鉄株式会社	神 森 大 彦	東京大学助教授	水 池 敦 朗
明治大学助教授	貴 家 恕 夫	工学院大学教授	村 上 徹 和
東京大学助手	鈴 木 健 一	富士製鉄株式会社	安 田 三 郎
東京大学助教授	田 中 誠 之	慶応義塾大学教授	柳 沢 三
東京大学講師	上 屋 正 彦		

序 文

現在の日本学術振興会製鋼第19委員会が、故俵国一博士によって創立されたのが昭和9年10月のことであるから、この委員会は誕生後すでに約29年の齢を重ねたことになる。その間研究成果をまとめて公表した刊行書の数に38の多きに達しているのであるが、そのうち鉄鋼化学分析に関する刊行書は15である。これらはいずれも現在の製鋼第19委員会が創立された時を同じくしてその下部組織として設置された鉄鋼化学分析関係の第1分科会のたゆまざるご努力の賜である。昭和26年7月と同27年3月に出版された「鉄鋼化学分析全書 上巻、下巻」はその白眉ともいふべきものである。

この書は第1分科会が出版当時までにあげた研究成果を根幹として、これに一般化学分析、とくに鉄鋼化学分析に関するあらゆる知見が加えられて編さんされたものであって、これがわが国における鉄鋼化学分析者のみならず、広く一般化学分析者の座右の書として重宝がられ、引いてはわが国の鉄鋼工業に貢献したところがすこぶる大なるものがあつたのである。

ところが化学分析法も他の科学の例にもれず日進月歩の勢で進歩する。その速度は近年とみに著しいものがある。

そこで同分科会は、昭和32年その後の研究成果を網らした「鉄鋼迅速分析法（解説付）」を刊行して斯界の要望にこたえたのであるが、今回さらに前記「鉄鋼化学分析全書 上巻、下巻」の改訂を企て、その発刊の運びになったことは欣快にたえない次第である。

この新版は10分冊に分けられ、総ページ数約3000ページのぼう大なものであって、製鋼第19委員会が発足して以来今日にいたる、約29年間にわたる第1分科会の研究業績の蓄積であり、その内容の充実、豊富な点において他に類がないといってよく世界に誇るに足るものである。本書が完成した晩には必

らずや初版と同様に鉄鋼の現場作業に、またその研究に欠くべからざる指導書として用いられ、わが国鉄鋼工業の将来の発展に大いに役立つであろうことを信じて疑わない。

最後に今回の改版はいうまでもなく第1分科会主査、東京大学名誉教授宗宮尚行博士と同分科会幹事、前東京大学教授平野四蔵博士とを中心として、同分科会委員各位のご協力により遂行されたものであって、関係各位のご努力とご労苦に対し満腔の敬意を表するとともに、これによってわが製鋼第19委員会が着々としてその使命を達成しつつある証拠を如実に示していただいたことに対し衷心からお礼を申し上げる次第である。

1963 年 6 月

日本学術振興会製鋼第19委員会

委員長 沢 村 宏

目 次

46. ジルコニウム

46.1 定量法概説	1
46.2 分離法	2
46.2.1 沈殿法	2
46.2.2 抽出法	3
46.2.3 その他の方法	4
46.3 重量法	4
46.3.1 リン酸塩法	4
46.4 吸光光度法	8
参考文献	26

47. ホウ素

47.1 定量法概説	33
47.2 重量法	38
47.2.1 標準法	39
47.2.2 その他の方法	41
47.3 容量法	43
47.3.1 標準法	44
47.3.2 その他の方法	46
47.4 吸光光度法	48
47.4.1 標準法	48
47.4.2 その他の方法	55
参考文献	58

48. ニオブおよびタンタル

48.1	定 量 法 概 説	62
48.2	標 準 法	71
48.2.1	亜硫酸ナトリウム-タンニン分離重量法	71
48.2.2	亜硫酸ナトリウム-タンニン分離吸光光度法	72
48.2.3	モリブデンまたはタングステンを含む試料	75
48.2.4	チタンを含む試料	76
48.3	フェロニオブ分析方法	76
48.4	微量タンタル定量法	79
48.5	その他の方法	81
48.5.1	容 量 法	81
48.5.2	吸 光 光 度 法	83
48.5.3	ポーラログラフ法	86
	参 考 文 献	87

49. ウ ラ ン

49.1	定 量 法 概 説	89
49.2	容 量 法	90
49.3	重 量 法	91
49.4	螢 光 X 線 法	92
	参 考 文 献	93

50. カ ル シ ウ ム

50.1	定 量 法 概 説	97
50.2	フ レー ム 光 度 法	99

50.3 吸光光度法	102
50.3.1 ムレキサイド法	102
50.3.2 キューブリゾン法	105
50.4 その他の方法	108
参 考 文 献	109

51. マグネシウム

51.1 定量法概説	111
51.2 標準法	115
51.3 迅速法	120
51.3.1 容量法第1法	120
51.3.2 容量法第2法	120
51.3.3 キシリジルブルー吸光光度法	121
51.4 その他の方法	127
参 考 文 献	128

52. セ レ ン

52.1 定量法概説	135
52.2 重量法	138
52.3 容量法	139
52.4 吸光光度法	141
52.4.1 3,3'-ジアミノベンジジン法	141
52.4.2 ヨウ素法	143
参 考 文 献	144

53. テ ル ル

53.1 定量法概説	147
------------	-----

53.2 重量法	150
53.3 容量法	151
53.3.1 過マンガン酸カリウム-硫酸第一鉄アンモニウム滴定法	151
53.4 吸光光度法	153
53.4.1 ヨウ化テルル法	153
53.4.2 チオ尿素法	154
53.4.3 ジエチルジチオカルバミン酸法	155
参 考 文 献	156

54. 希 土 類 元 素

54.1 定量法概説	162
参 考 文 献	165

55. そ の 他 の 元 素

55.1 ビスマスの定量法	181
55.1.1 吸光光度法	182
55.1.2 ポーラログラフ法	185
55.2 ベリリウムの定量法	187
55.2.1 吸光光度法	187
55.3 ナトリウムおよびリチウムの定量法	191
55.3.1 フレーム光度法	192
参 考 文 献	193

索 引

46. ジルコニウム

序

沢 村 宏

ジルコニウムは製鉄原料中に存在しない。もしあっても、還元されがたくて鉄中に入らない。ジルコニウムは酸素、窒素、イオウなどの親和力がきわめて強く脱酸、脱窒、脱硫剤などとして使用される。ジルコニウムはオーステナイト結晶粒を微細化し、アルミニウムやチタンについて結晶粒粗大化温度を上昇させる。ジルコニウムは炭化物生成元素に属しフェライトへの溶解度は小さい。低合金高張力鋼に 0.1~0.2% 添加し強度を高めしかも伸び絞りを著しく大きくする。また耐熱鋼に 0.05% 程度添加されクリープ強さの改良に利用されている。さらにジルコニウムは合金鋼とくにステンレス鋼の被削性向上および工具鋼の切削性を改善する。ジルコニウムは微量添加の場合、焼入性を向上するといわれているが、まだまだ実用化されていない。その他ひずみ時効、焼入時効、青熱脆性、赤熱脆性などの防止に有効で適當の添加によって低温脆性の遷移温度をさげる。またジルコニウムは鑄鉄の黒鉛の形をととのえ、球状化させるにも有効である。

分 析 法

成 田 貴 一

46.1 定量法概説

鉄鋼中のジルコニウムの定量法としては、ジルコニウムをリン酸塩、マンデル酸塩、クペロン錯塩、オキシシロ錯塩、ヒ酸塩または亜セレン酸塩として沈殿させ、乾燥させてそのままあるいは酸化物にしてひょう量する重量法、アリザリン、パープリン、キナリザリン、ケルセチン、*p*-ジメチル・アミノ・アゾ・フェニルヒ酸、キシレノール・オレンジ、ピロカテコール・バイオレット、クロラニール酸などを用いる吸光光度法がある。

現在のところ鉄鋼分析においては、ジルコニウムをリン酸塩として沈殿させてひょう量する方法が標準法として採用されているが、ジルコニウムと微量の共存元素との分離がむずかしく、しかもひょう量誤差が比較的に大きいので、微量のジルコニウムを正確に定量するこ

とはかなり困難である。したがってこの方法はジルコニウム量の比較的に多い試料の分析に適用されている。このような欠点はリン酸塩法に限られたわけではなく、そのほかの重量法にも共通した欠点であり、実際上 0.01% またはそれ以下のジルコニウムを重量法によって定量することは至難である。

一方吸光度法においても、ジルコニウムと共存元素、あるいは妨害元素との分離が非常にむずかしく、そのため分析操作が複雑になりがちであり、分析精度の低下を招くきらいがある。

そこで本章では、まずジルコニウムの分離法¹⁾についてその概要を述べ、斯界の参考に供するとともに、定量法としては重量法に対してはリン酸塩法(標準法)、吸光度法に対してはキシレノール・オレンジ法(迅速法)、アリザリンS法、*p*-ジメチル・アミノ・アゾ・フェニルヒ酸法、クロラニール酸法、ピロカテコール・パイオレット法によるジルコニウムの定量法について述べる。

46.2 分 離 法

46.2.1 沈 殿 法

ジルコニウムを含む酸性溶液にリン酸塩を加えると、難溶性のリン酸二水素ジルコニウムの沈殿を生ずる*。そこでこの反応を利用して塩酸または硫酸溶液中よりジルコニウムをリン酸塩として沈殿させて、ほかの多くの元素よりジルコニウムを分離することができる。チタンが共存する場合には過酸化水素水を加えて酸化し、過チタン酸錯塩にすれば、チタンはリン酸塩として沈殿しないのでジルコニウムと分離することができる。またリン酸二水素ジルコニウムの沈殿を灰化して炭酸ナトリウムで融解し、融塊を水で抽出すればジルコニウムは水酸化物となって溶けずに残るので、冪過して残留物を水でよく洗浄し、リン酸イオンを分離することができる。一般にこのようにしてえられた残留物を塩酸またはうすい過塩素酸に溶かしてジルコニウムの定量に供する。

ヒ酸およびその有機誘導体、たとえばフェニルヒ酸 $C_6H_5AsO(OH)_2$ 、*p*-ジメチル・アミ

1) E. B. Sandell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Third Ed., (1959), (Interscience Publishers, Inc., New York).

* G. von Hevesy: *Chemical Analysis by X-rays and Its Applications*, (1932), (Cornell University Press, Ithaca) によれば、塩酸 (6N) 中における $ZrO(H_2PO_4)_2$ の溶解度は室温下において 3.3 mg ZrP_2O_7 または 1.1 mg $Zr/100\text{ ml}$ に相当する。しかしながら過剰のリン酸塩が存在する場合、塩酸 (1+10) 中における $ZrO(H_2PO_4)_2$ の溶解度は非常に小さくなる。

O. Hackl: *Z. anal. Chem.*, 122, 1 (1941); T. R. Cunningham, R. J. Price: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 5, 334 (1933) は多量の鉄の存在下において $ZrO(H_2PO_4)_2$ の沈殿を生成させる場合には、沈殿にさきだち亜硫酸塩を用いて Fe(III) を Fe(II) に還元しておけばよいと述べている。

ノ・アゾ・フェニルヒ酸 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{AsO}(\text{OH})_2^{2)}$ などを用いて酸性溶液中より微量のジルコニウムをヒ酸塩として沈殿させ、ほかの元素より分離することができる。沈殿ならびに汙過にさいしては、なるべくチタンの沈殿を防ぐために溶液の酸性度を約 1.5 M 塩酸酸性に、また温度は約 70°C 以上に保つ必要がある。タングステン、ニオブ、タンタルおよびトリウムとスカンジウムの一部はジルコニウムとともに沈殿するが、鉄、ニッケル、バナジウム、モリブデンなどの元素は沈殿しない。フッ化物、硫酸塩あるいは有機酸はジルコニウムと反応して可溶性の安定な錯塩を生成し、またリン酸塩は沈殿を生成してこの反応を妨害するが、硫酸塩およびリン酸塩はその量が少なければ問題にはならないといわれている。V 価のバナジウム塩、過酸化水素水、そのほかの酸化剤はヒ酸の有機誘導体試薬を分解するので存在してはいけなない。

塩酸または硫酸溶液にクベロンを加えるとジルコニウムはクベロン錯塩として定量的に沈殿するが、アルミニウム、カルシウム、カドミウム、クロムなどは沈殿しないので、これらの元素とジルコニウムとを分離することができる。微量のジルコニウムの沈殿にさいしては担体として一般に鉄(Ⅲ)が用いられる。

吸光光度法によるジルコニウムの定量にさいし、フッ化物、リン酸塩、硫酸塩などが共存している場合には、これらの塩類はジルコニウムと錯塩を作りやすく、したがってしばしばジルコニウムの定量を妨害する。このような場合には、前記のように炭酸ナトリウムで融解し、融塊を水で抽出するとフッ素、リン、イオウなどのアニオン形成元素は可溶性のイオンとなって溶液中に残るので、汙過して水酸化ジルコニウムの残留物より分離することができる。ヒ素、クロム、バナジウム、モリブデン、タングステンなどの元素は最高の原子価状態に酸化しておけば、炭酸ナトリウム融解にさいして可溶性塩を生成するのでジルコニウムと分離することができる。なおこの方法によってジルコニウムを定量的に分離する場合には、担体として微量の鉄またはチタンの存在が必要である。

そのほかチタンを担体として熱溶液にアンモニア水を加え、ジルコニウムを水酸化物として沈殿させて分離することもできる³⁾。

46.2.2 抽 出 法

前項に述べたように酸性溶液中でジルコニウムはクベロンと反応して難溶性の錯塩を生ず

2) F.S.Grimaldi, C.E.White: Anal. Chem., 25, 1886 (1953).

3) H.Degenhardt: Z. anal. Chem., 153, 327 (1956).

担体として Ti 10 mg が存在する場合には、熱溶液中よりアンモニア水によって Zr を定量的に沈殿させることができる。

るが、この錯塩は有機溶媒、たとえばクロロホルムによく溶ける。そこでジルコニウムをクベロン錯塩として沈殿させ、これをクロロホルムで抽出してジルコニウムをほかの元素より分離することができる。

約 6M の塩酸酸性溶液中で 2-テノイル・三フッ化・アセトン錯塩を生成させ、このジルコニウム錯塩をキシレンで抽出してアルミニウム、鉄、希土類元素、トリウム、ウランなどとジルコニウムとを分離することができる⁴⁾。

また 6M 塩酸酸性溶液中より鉄(Ⅲ)をエチル・エーテルまたはイソプロピル・エーテルで抽出してジルコニウムと分離することができる。

ジルコニウムとニオブおよびタンタルを分離する場合には、フッ酸(10M)-硫酸(6M)溶液中よりニオブ、タンタルをメチル・イソブチル・ケトンで抽出する方法がよく用いられる⁵⁾。この場合ジルコニウムとともに少量のニオブ、タンタルが水溶液相に残るので、さらに水溶液相に過酸化水素水とアンモニア水とを加え、ジルコニウムを水酸化物として沈殿させて完全に分離する。

またジルコニウムとニオブを分離する場合には、硫酸(約 1M)-シュウ酸-過酸化水素溶液中よりリン酸ブチルを含むγ-ブチル・エーテルを用いてジルコニウムを抽出し、相互の分離を行なうことができる⁶⁾。

46.2.3 その他の方法

そのほか水銀陰極電解法によって、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、亜鉛、カドミウム、銅、スズ、モリブデンなどを電解分離し、これらの元素よりジルコニウムを分離する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いて分離する方法などがある。

46.3 重 量 法

46.3.1 リン酸塩法 (ASTM 法に準じる)

リン酸塩として沈殿する元素は多いが、ジルコニウムは溶液の酸性度が強い場合でもリン酸塩 $ZrO(H_2PO_4)_2$ として沈殿する特長がある。しかしながらこの沈殿を完成させるには 40~50°C では 2~3 時間、60~80°C では約 1 時間放置することが必要である*。チタンが共

4) F. L. Moore: Anal. Chem., 28, 997 (1956).

5) G. W. C. Milner, J. W. Edwards: Anal. Chim. Acta, 13, 230 (1955).

6) E. M. Scadden, N. E. Ballou: Anal. Chem., 25, 1602 (1953).

* リン酸二水素ジルコニウムの沈殿を完成させる場合、沈殿の熟成温度と時間との間には相互に密接な関係があるとされている。約 70°C では 1 時間、40~50°C では 2~3 時間、また室温下では一昼夜放置する必要がある。とくにジルコニウム量が少ない場合には、沈殿の熟成時間を若干長くする必要がある。

存する場合には、前述のように過酸化水素水を加えてチタンを酸化し、過チタン酸錯塩を生成させてリン酸チタンとして沈殿するのを防がなければならない。

またリン酸二水素ジルコニウムの沈殿を洗浄する場合には、加水分解を防ぐために約 5% の硝酸アンモニウム溶液を用いる。

(1) 要 旨(解説 1) 試料を塩酸で加熱分解し、クペロンを加えてジルコニウムを沈殿させて分離し、灰化灼熱した後、炭酸ナトリウムで融解し、水で抽出して濾過する。残留物を再び灰化灼熱し、ピロ硫酸ナトリウムで融解し、うすい硫酸に溶かし、過酸化水素水およびリン酸一水素アンモニウムを加えてリン酸二水素ジルコニウムを沈殿させ、濾別して灰化灼熱した後、ピロリン酸ジルコニウム ZrP_2O_7 としてひょう量する。

(2) 操 作 試料 2g を(備考 1, 2)ピーカーにはかりとり、塩酸 (1+4) 100 ml を加え、時計ざらでおおって静かに加熱分解する。液量をほぼ 150 ml にうすめ、約 15°C(解説 2) に保持して新らしく調製したクペロン (6%) を静かに滴加し、よくかきまぜる。赤かっ色の沈殿が生成するようになれば、クペロン (6%) の滴加をやめ(解説 3)、濾紙パルプを加えて濾過し、沈殿を塩酸 (1+9) でよく洗浄する(解説 4)。

沈殿を濾紙とともに白金のつぼ内に移し、乾燥した後、徐々に温度をあげて灰化する(備考 3)。放冷後これに約 10 倍量の炭酸ナトリウムを加えて融解し、冷却した後、融塊を温水で抽出して濾過し、残留物を温水でよく洗浄する。つぎにこの残留物を濾紙とともに再び白金のつぼ内に移して灰化し、ピロ硫酸ナトリウム 3g(解説 5)を加えて融解し、冷却後融塊を硫酸 (1+9) に溶かし、さらに硫酸 (1+9) を用いて液量をほぼ 200 ml にする。この場合、沈殿の生成時に溶液中の硫酸濃度が容積で約 10% になるように調節しておく(解説 6)。これに過酸化水素水 (3%) 10 ml およびリン酸一水素アンモニウム (20%)(備考 4) 30 ml を加えて数分間よくかきまぜ、約 70°C に少なくとも 1 時間保持した後濾過し、沈殿を硝酸アンモニウム (5%)(備考 5, 6) でよく洗浄する。沈殿を濾紙とともに白金のつぼ内に移し、最初徐々に加熱して乾燥し、つぎに温度をあげて灰化した後、約 1050°C で少なくとも 30 分間灼熱する。デシケーター内に移して放冷した後、ジルコニウムをピロリン酸ジルコニウムとしてひょう量し(備考 7)、つぎの式よりジルコニウム量を算出する。

$$\text{Zr}(\%) = \frac{\text{ZrP}_2\text{O}_7(\text{g}) \times 34.39(\text{解説 7})}{\text{試料はかりとり量}(\text{g})}$$

備 考

(1) ジルコニウム含量が 0.1% 以上の試料は 2g、0.1% 以下の試料は 5g をはかりとる。試料 5g をはかりとった場合には塩酸 (1+4) 150 ml を加えて加熱分

解する。

(2) チタン、タングステンなどの元素を含まない試料中の 0.1% 以上のジルコニウムを定量する場合には、つぎのように操作してもよい(解説 8)。

試料 2g をビーカーにはかりとり、硫酸 (1+3) 60ml を加えて加熱分解し、濾過した後、残留物を温水でよく洗浄し、濾液および洗浄液は保存しておく。残留物を濾紙とともに白金るつぼ内に移し、乾燥、灰化し、これにピロ硫酸ナトリウム 3g を加えて融解する。放冷後融塊を硫酸 (1+9) に溶かして濾過し、残留物を硫酸 (1+9) でよく洗浄する。この濾液および洗浄液をさきに保存した主液に合わせ、硫酸の濃度が容積で約 10% になるように調節し、リン酸一水素アンモニウム (20%) 30ml を加え、約 70°C に 1 時間放置して濾過する。この沈殿を最初硫酸 (1+20) 100ml 中にリン酸一水素アンモニウム 0.5g を含む溶液でよく洗浄し(解説 9)、つぎに硝酸アンモニウム (5%) でよく洗浄した後、沈殿を濾紙とともに白金るつぼ内に移し、以下本文の操作に従ってジルコニウムをピロリン酸ジルコニウムとしてひょう量する。

(3) 試料中にタングステンが存在せず、またケイ素の含量があまり多くない場合には(解説 10)、灰化後ただちにピロ硫酸ナトリウム 3g を加えて融解し、放冷して融塊を硫酸 (1+9) で抽出した後濾過し、残留物を硫酸 (1+9) でよく洗浄し、濾液および洗浄液を合わせてこれに過酸化水素水 (3%) 10ml およびリン酸一水素アンモニウム (20%) 30ml を加え、以下本文に従って操作してもよい。

(4) リン酸一水素アンモニウム (20%) の調製 リン酸一水素アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 200g を水 1l に溶かして濾過する。

(5) 硝酸アンモニウム (5%) の調製 硝酸アンモニウム 50g を水 1l に溶かして濾過する。

(6) 沈殿の洗浄にさいしては、リン酸二水素ジルコニウムが加水分解しないように注意しなければならない。加水分解を起こすとリン酸イオンの一部が失われ、ピロリン酸ジルコニウムの式量よりも P_2O_5 成分の少ない化合物となり、負の誤差を生ずる。また洗浄が不十分であれば鉄などが混入し、しばしば過大な正の誤差を生ずる。加水分解の防止には洗浄液として硝酸アンモニウム (5%) がもっとも適当である。

(7) 灼熱後のピロリン酸ジルコニウムが鉄、チタンなどによって着色している場合には、ピロ硫酸ナトリウム 3g を用いてもう一度融解し、冷却後これを硫酸 (1+9) に溶かし、本文の操作を繰り返す、リン酸二水素ジルコニウムを沈殿させ、灼熱してピロリン酸ジルコニウムとしてひょう量する。

解説

(1) 旧標準法では、試料を硫酸に溶かし、還元剤を加えて鉄 (Ⅲ) を鉄 (Ⅱ) に還元し、これにリン酸一水素アンモニウムを加えてリン酸二水素ジルコニウムを沈殿させ、濾別して灼熱し、ピロリン酸ジルコニウム ZrP_2O_7 としてひょう量する。リン酸二水素ジルコニウムを沈殿させる場合、亜硫酸ナトリウムあるいはチオ硫酸ナトリ

ウムを用いて鉄(Ⅲ)を鉄(Ⅱ)の状態に還元しておけば、ジルコニウムの沈殿分離には差支えないが、一般にチタンの沈殿を防ぐために過酸化水素水を加えるので、鉄(Ⅱ)の一部が再び鉄(Ⅲ)に酸化される。このさい生成される鉄(Ⅲ)の量が比較的多くなると、リン酸二水素ジルコニウムが沈殿しがたくなり、またしばしば沈殿の生成が不完全になる傾向がある。したがってこのような場合には、チタンの分離とリン酸二水素ジルコニウムの沈殿とを別個にわけて行なう必要がある。ところが鉄鋼中のジルコニウムをリン酸塩法で定量する場合には、あらかじめジルコニウムと少量の鉄をクベロン錯塩として沈殿させて分離し、大部分の鉄を除去しておいたほうがむしろ操作もしやすく、分離の精度も高いので、本分析法では ASTM 法に準じてクベロンによる分離操作をつけ加えた。旧標準法については、学振第19委員会編：鉄鋼化学分析全書下巻、(1952)、(日刊工業新聞社)、クベロン分離-リン酸塩法については1960 Book of ASTM Methods for Chemical Analysis of Metals、(1961)、(American Society for Testing Materials)を参照されたい。

(2) クベロン(6%)によりジルコニウム錯塩を沈殿させる場合、温度は10°C以下に保つのが普通であるが、予備的な分離でもあり、なるべく冷却の手数をはぶくため約15°Cにした。

(3) 赤かっ色の沈殿は鉄(Ⅲ)の錯塩が沈殿しはじめたことを示す。あらかじめ鉄(Ⅱ)を酸化していないので、溶液中の鉄(Ⅲ)は空気による酸化によって生じたものであり、量的にもわずかである。したがってこれが沈殿しはじめたことは、ジルコニウムがすでに完全に沈殿し終わったことを示している。

(4) 予備分離は大過剰の鉄を除くのが目的であるから、なるべくいいねいに沈殿を洗浄することが望ましい。

(5) カリウム塩はジルコニウムと難溶性の錯塩を作る傾向があるので、ナトリウム塩を用いるほうがよい。ジルコニウム量が少ない場合にはカリウム塩を用いても差支えない。

(6) このような強酸性の溶液中より過酸化水素の共存下においてリン酸塩として沈殿するのはジルコニウムとハフニウムだけである。

(7) この係数はハフニウム含量によって異なる。 $Zr/ZrP_2O_7=0.3439$, $Hf/HfP_2O_7=0.5065$ であるから、たとえば $Hf/Zr=0.04$ の試料においては $(Zr, Hf)/(Zr, Hf)P_2O_7=0.3505$ となり、前記の式よりジルコニウム量を求めると約2%の誤差を生ずるわけである。しかしながら本分析法ではジルコニウムとハフニウムとを別個に定量することができないので、一応ジルコニウムに対する値0.3439をもって係数とした。

(8) チタンが存在しない場合には過酸化水素を加える必要がないので、鉄をⅡ価の状態にとどめておけば、たとえ空気酸化によって鉄(Ⅲ)が生じたとしてもその量はわずかであり、したがって1回のリン酸塩の沈殿操作でジルコニウムを分離することができる。

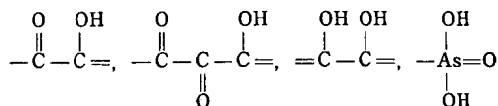
(9) 沈殿には鉄を含む母液が付着しているので、ただちに中性に近い硝酸アンモ

ニウム (5%) で洗浄すると、一部塩基性リン酸鉄の沈殿を生ずるおそれがある。したがってリン酸一水素アンモニウムを含む硫酸 (1+20) でよく洗浄した後、硝酸アンモニウム (5%) で洗浄する。

(10) このような場合には、ピロ硫酸ナトリウムで融解し、冷却後融塊を硫酸 (1+9) で抽出して濾過すると、ケイ素の大部分はケイ酸として分離することができ、またタングステンが存在しないので、炭酸ナトリウム融解を省略することができる。

46.4 吸光光度法

ジルコニウムの吸光光度定量法としてはアリザリン⁷⁾、パーブリン⁷⁾、キナリザリン⁷⁾、アリザリン S⁸⁾、⁹⁾、ケルセチン²⁾、*p*-ジメチル・アミノ・アゾ・フェニルヒ酸¹¹⁾、キシレノール・オレンジ¹²⁾、ピロカテコール・バイオレット¹³⁾、¹⁴⁾、¹⁵⁾、クロラニール酸¹⁶⁾、¹⁷⁾、¹⁸⁾、トロン¹⁹⁾、フェニル・フルオロン²⁰⁾などの化合物を用いる方法が発表されている。ジルコニウムはこれらの化合物中のつぎのような原子団と反応し、1原子または2原子の



水素がジルコニウムと置換して安定な多員環を作り、着色錯塩を生成するが、そのほかの多くの金属イオンもこれらの化合物と反応して同様な錯塩を生成する傾向が強いので、鋼中のジルコニウムの吸光光度定量にさいしては、あらかじめ鉄その他の共存元素を分離したりあるいは陰蔽したりしてそれらの元素の妨害を除く必要がある。したがって鋼中のジルコニウムを正確に定量しようとする場合には、おのずから分析操作も非常に複雑になりがちである。現在のところ、鉄鋼中のジルコニウムの吸光光度定量法としては、キシレノール・オレンジ法、アリザリン S 法、キナリザリン法、*p*-ジメチル・アミノ・アゾ・フェニルヒ酸法、クロラニール酸法、ピロカテコール・バイオレット法が発表されているが、いずれの方法に

7) H.A. Liebhafsky, E.H. Winslow: J. Amer. Chem. Soc., 60, 1776 (1938).

8) G.B. Wengert: Anal. Chem., 24, 1449 (1952).

9) 神倉大彦, 向江勝公雄: 学報第19委員会第1分科会資料, 19 委-3630, (1952).

10) 成田貴一: 日化, 76, 1026 (1955).

11) W.G. Hayes, E.W. Jones: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 603 (1941).

12) 細田薫, 東出秀雄: 学報第19委員会第1分科会資料, 19 委-5808, (1960).

13) H. Flaschka, F. Sadek: Z. anal. Chem., 150, 339 (1956).

14) H. Flaschka, M.Y. Farah: Z. anal. Chem., 152, 401 (1956).

15) 前川静彦, 米山善夫, 藤森英一: 学報第19委員会第1分科会資料, 19 委-5991 (1960).

16) B.J. Thamer, A.F. Voigt: J. Amer. Chem. Soc., 73, 3197 (1951).

17) B.J. Thamer, A.F. Voigt: J. Phys. Chem., 56, 225 (1952).

18) R.E.U. Frost-Jones, J.T. Yardley: Analyst, 77, 468 (1952).

19) A.D. Horton: Anal. Chem., 25, 1331 (1953).

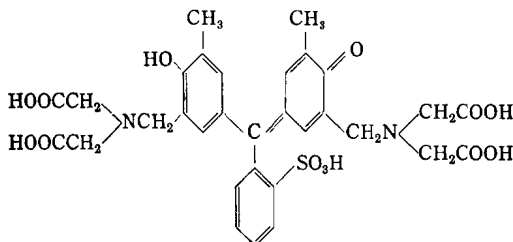
20) 木村健二郎, 佐野博敏: 日本分析化学会, 第4年会講演 (1955).

においても一長一短がある。しかしながら比較的に正確な迅速法としては、わが国の学振第 19 委員会第 1 分科会において学振法として決定されたキシレノール・オレンジ法をあげることができる。

A. キシレノール・オレンジによる鋼および銑鉄中のジルコニウムの定量法（標準法、

JIS G 1232）（学振法）

キシレノール・オレンジ（Xylenol orange）はチェコスロバキアの Körbl, Pribil ら²¹⁾²²⁾²³⁾によって作られたスルホフタレイン系の色素であり、つぎのような化学構造をもった化合物である。



Xylenol orange,

3, 3'-Bis[N, N-di(carboxymethyl)-aminomethyl]-o-cresol-sulfonphthalein.

ジルコニウムを含む酸性溶液にキシレノール・オレンジを加えると赤色のジルコニウム錯塩を生成するので、この反応を利用してジルコニウムを吸光光度定量することができる。この方法は細田、東らに¹²⁾²⁴⁾によって鉄鋼中のジルコニウムの定量に応用され、1960 年 3 月にその原案が学振第 19 委員会第 1 分科会に提出され、各所において検討された結果^{25)~34)}操作が比較的にかんたんで、しかも迅速に鉄鋼中のジルコニウムをかなり正確に定量できることが認められ、翌 1961 年 12 月に学振迅速法²⁴⁾として決定されるにいった。

（1）要 旨 試料を硫酸で加熱分解し、残留物をピロ硫酸カリウムで融解した後、水

21) J. Körbl, R. Pribil, A. Emr: Collection Czechoslov. Chem. Commun., 22, 96 (1957).

22) J. Körbl, R. Pribil: Chemist Analyst, 45, 102 (1956).

23) B. Rehak, J. Körbl: Collection Czechoslov. Chem. Commun. 25, 797 (1960).

24) 学振第 19 委員会第 1 分科会資料, 19 委-6486, 住友金属工業株式会社製鋼製造所, (1961).

25) 学振第 19 委員会第 1 分科会資料, 19 委-5989, 日新製鋼株式会社, (1960).

26) 学振第 19 委員会第 1 分科会資料, 19 委-5990, 日本製鋼所室蘭製作所, (1960).

27) 学振第 19 委員会第 1 分科会資料, 19 委-6151, 東都製鋼株式会社, (1961).

28) 学振第 19 委員会第 1 分科会資料, 19 委-6152, 三菱製鋼株式会社長崎製鋼所, (1961).

29) 学振第 19 委員会第 1 分科会資料, 19 委-6154, 住友金属工業株式会社中央技術研究所, (1961).

30) 学振第 19 委員会第 1 分科会資料, 19 委-6323, 八幡製鉄所, (1961).

31) 学振第 19 委員会第 1 分科会資料, 19 委-6324, 三菱製鋼株式会社長崎製鋼所, (1961).

32) 学振第 19 委員会第 1 分科会資料, 19 委-6325, 日本スチレンス株式会社, (1961).

33) 学振第 19 委員会第 1 分科会資料, 19 委-6326, 日本特殊鋼株式会社, (1961).

34) 学振第 19 委員会第 1 分科会資料, 19 委-6488, 川崎製鉄株式会社製鋼工場, (1961).