

## 論 文

UDC 543.422 : 669.775

## 原子吸光分析法による鉄鋼中のりんの間接定量\*

鈴木 孝範\*\*・森永 博\*\*\*・佐々木 明\*\*\*

## Indirect Determination of Phosphorous in Iron and Steel by Atomic Absorption Spectrometry

Takanori SUZUKI, Hiroshi MORINAGA, and Akira SASAKI

## Synopsis:

An atomic absorption spectrometric study was carried out to establish fundamental conditions in the indirect determination of phosphorus in iron and steel. This method involves the extraction of phosphomolybdate (heteropolyacid  $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ ) complex with butyl acetate and the measurement of absorbance of the molybdenum in the extract.

The interference from iron and other elements such as Mn, Ni, Cr, Cu, Mo, Co, As, and W was found to be uninfluential, while the influence of V and Ti was not avoidable if they are over 5mg and 0.5mg respectively.

The results obtained were satisfactory for the determination of phosphorus in iron and steel. The coefficient of variation was 3.56% or 1.55% for 0.011% or 0.052% phosphorus respectively.

## 1. 緒 言

原子吸光分析法は試料溶液の前処理が簡単で、しかも同一溶液から多数の元素を連続的に定量できるなどの利点から、装置が普及し化学分析に代つて日常分析に進出している。

しかし、炭素、りんおよびいおうなどについては、ホロカソードランプや吸収感度の点に問題があり、現在では直接定量することは困難である。だが、間接的にこれらの元素の定量も考えられるので、原子吸光分析によるりんの定量法について検討実験を行なった。

すなわち、りんをリンモリブデン酸錯体として分離し、モリブデンを測定することにより間接的にりんを定量する分析方法である。

本法は操作が簡単であり、分析精度も現行の吸光光度法に遜色がない。以下に分析方法の確立までの実験経過と定量結果について述べる。

## 2. 装置および試薬

## 2.1 装 置

平間理化研究所製光電比色計 II B 型

イワキ社製シェーカー S-L 型 (300 rpm)

日立製作所製原子吸光分光光度計 208 型

日立ホロカソードランプ (Mo)

高温用バーナー

日立製作所製記録計 QPD54 型

## 2.2 試 薬

(1) 塩酸：1 級品

(2) 硝酸：特級品

(3) 過塩素酸 (60%)：特級品

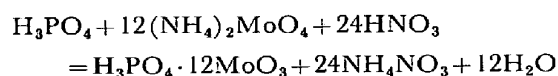
(4) モリブデン酸アンモニウム溶液 (3 w/v%)：特級品

(5) 酢酸 *n*-ブチル：1 級品

(6) 標準りん溶液 (100  $\mu\text{g P/ml}$ )：特級リン酸-ナトリウム ( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ) を 110°C で恒量とし、デシケーター内で冷却したもの 0.3871 g をはかりとり、水に溶解して 1 000 ml にうすめる。

## 3. 検 討 実 験

リンモリブデン酸錯体は、多くの有機溶媒に溶解し、共存元素からの分離が容易であり、しかもこの錯体の組成が  $P : Mo = 1 : 12$  で、りん量の約 37 倍のモリブデンを含み、微量のりんを定量するには好都合である。



リンモリブデン酸錯体中のモリブデンを測定し、りん

\* 昭和 47 年 9 月日本分析化学会講演会にて発表 昭和 49 年 9 月 2 日受付 (Received Sept. 2, 1974)

\*\* (株)日本製鋼所研究所 理博 (Research Center, the Japan Steel Works, Ltd., Chatsu-cho, Muroran, 051)

\*\*\* (株)日本製鋼所研究所 (Research Center, the Japan Steel Works, Ltd.)

を定量するために錯体の生成、抽出分離、洗浄などの諸条件、および抽出時の共存元素の影響とその対策などについて検討を行なった。

### 3.1 試料の分解

炭素鋼および低合金鋼に適用でき、けい酸の除去、有機溶媒による抽出などにおいて酸濃度の調節が容易に行なわれることから、王水で分解し、過塩素酸白煙処理をすることにした。

### 3.2 リンモリブデン酸錯体の抽出

リンモリブデン酸錯体は、多くの有機溶媒に溶解するが、2, 3 の予備実験により過塩素酸酸性で抽出する場合、酢酸ブチルはりんに対して選択性があり、ひ素による妨害が極めて少ないことがわかったので、錯体の抽出分離に酢酸ブチルを採用した。

#### 3.2.1 抽出におよぼす過塩素酸濃度

過塩素酸酸性において、リンモリブデン酸を酢酸ブチルで抽出する際の酸濃度と抽出率の関係を、つぎに述べる定量方法にしたがつて検討した。その結果は Fig. 1 に示す。

##### [定量方法の要旨]

筆者らは、モリブデンの定量に関しては、原子吸光法に比べ吸光光度法の方が、種々の測定条件に左右されることも少なく安定であるとの考えから、試料の前処理すなわち、リンモリブデン酸錯体の生成および分離などの諸条件の検討はチオシアン酸モリブデン吸光光度法によつて行なった。

1) リン  $20.0 \mu\text{g}$  を  $100 \text{ ml}$  分液ロートにとり、過塩素酸の各量を加え水で液量を約  $20 \text{ ml}$  とし、モリブデン酸アンモニウム溶液 (3 w/v%)  $15 \text{ ml}$ 、酢酸ブチル  $15 \text{ ml}$  を加え、1 min 間ふりまぜ静置して下層を捨てる。

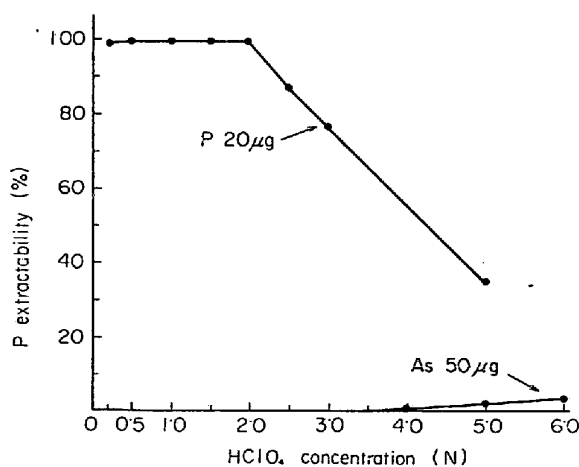


Fig. 1. Effect of perchloric acid concentration on the extraction of arseno- and phosphomolybdate complex.

つぎに過塩素酸 (1+9)  $10 \text{ ml}$  で 3 回洗浄し有機層は  $100 \text{ ml}$  のビーカーに移し、ロート内を少量の水で洗いビーカーに合わせる。

2) ビーカーを静かに加熱して溶媒を揮散し乾固する。これに塩化第二鉄溶液 ( $20 \text{ mg Fe/ml}$ )  $5 \text{ ml}$  および過塩素酸 (60%)  $5 \text{ ml}$  を加えて加熱し、約 2 分間白煙処理する。放冷後水  $10 \text{ ml}$  を加えて塩類を溶解し、 $50 \text{ ml}$  メスフラスコに移し入れ水で標線までうすめる。これより  $20 \text{ ml}$  を  $50 \text{ ml}$  メスフラスコに分取し、以下吸光光度法 (チオシアン酸モリブデン法)<sup>1)</sup> によつてモリブデンを定量し、リン量を算出する。

Fig. 1 から、リンモリブデン酸錯体は過塩素酸濃度  $0.2 \sim 2.0 \text{ N}$  で 99% 以上が抽出され、また、ひ素の錯体は  $50 \mu\text{g}$  の添加実験では、 $4 \text{ N}$  以上でなければ抽出されない。以上の結果から、以後の実験では抽出時の過塩素酸濃度を約  $1 \text{ N}$  とする。

#### 3.2.2 モリブデン酸アンモニウム溶液 (3 w/v%) の添加量

電解鉄  $1.0 \text{ g}$  を  $200 \text{ ml}$  ビーカーにはかりとり、リン  $500.0 \mu\text{g}$  を添加し、王水  $15 \text{ ml}$ 、過塩素酸  $12 \text{ ml}$  を加えて加熱分解し、約 3 min 間白煙処理、放冷後  $100 \text{ ml}$  メスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめる。これより  $10.0 \text{ ml}$  を分液ロートに分取し過塩素酸 (3+7)  $10 \text{ ml}$  を加え、つぎにモリブデン酸アンモニウム (3 w/v%) の添加量のみを変え、以下 3.2.1 の定量方法にしたがい、リンを定量した結果を Fig. 2 に示す。モリブデン酸アンモニウム溶液 (3 w/v%)  $8 \text{ ml}$  以上の添加によって、検液中  $50 \mu\text{g}$  のリンを完全に回収できる。以上の結果から以後の実験では  $10 \text{ ml}$  添加することにした。

#### 3.2.3 酢酸ブチルの使用量

3.2.1~3.2.2 で決定した条件のもとで、酢酸ブチルの添加量のみを変えて実験し、その必要量を調べた結果を Fig. 3 に示す。酢酸ブチル  $7 \text{ ml}$  以上の添加で、1 回の抽出により  $50 \mu\text{g}$  のリンを完全に回収できた。

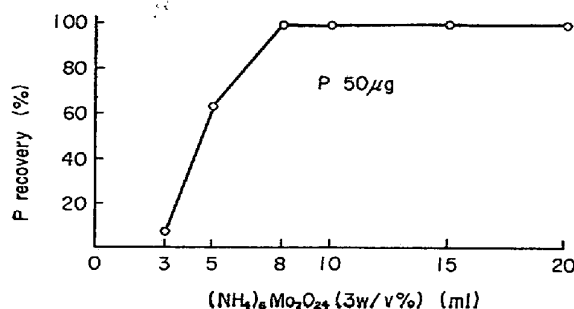


Fig. 2. Effect of amount of ammonium-molybdate on the phosphomolybdate complex formation.

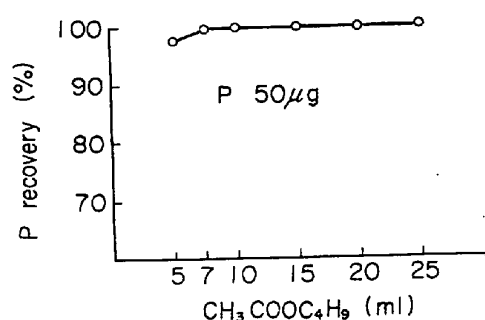


Fig. 3. Effect of amount of butyl acetate.

で、以後の実験では 10 ml を使用することにした。

### 3.2.4 抽出時の振とう時間

3.2.1~3.2.3 で決定した条件のもとで、振とう時間のみに変えて実験し Fig. 4 の結果を得た。40 sec 以上で完全に回収できるので以後の実験では振とう時間を 1 min 間とした。

### 3.2.5 酢酸ブチル層の洗浄

抽出後の酢酸ブチル層、および分液ロート内に付着する過剰のモリブデン酸アンモニウムを除去するため、3.2.1~3.2.4 で決定した条件のもとで、過塩素酸 (1+9) 10 ml による洗浄回数のみを変えてモリブデン酸アンモニウムの残量との関係を調べた。その結果を Fig. 5 に示したが、2 回洗浄することにより過剰のモリブデン

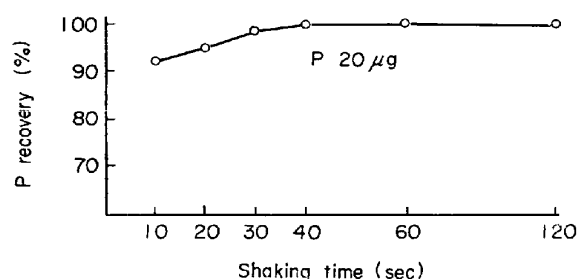


Fig. 4. Effect of shaking time.

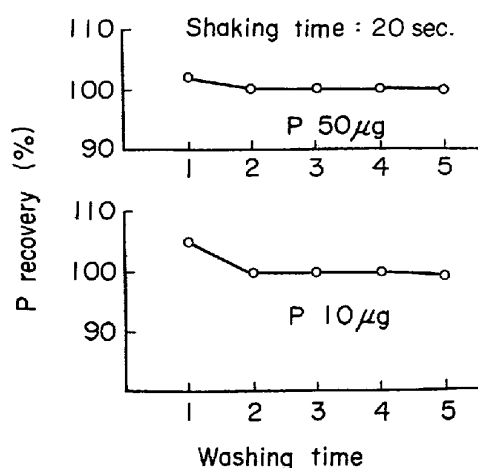


Fig. 5. Effect of washing time by butyl acetate.

酸アンモニウムは除去できることがわかった。以後の実験では洗浄回数を 2 回とし、各振とう時間は 20 sec とした。

### 3.3 妨害元素

リンモリブデン酸錯体を酢酸ブチルで抽出して、定量する際の共存元素の影響を各種金属イオンを単独に加えて調べ、さらに妨害元素の対策について検討した。

#### 3.3.1 共存元素の影響

電解鉄 1.0 g にリン 200.0 μg を添加し、これに普通鉄鋼中に含まれる各種の金属イオンを単独に加え、3.2.2~3.2.5 の実験で決定した条件のもとでリンを定量して、各元素の影響を調べた。結果は Table 1 に示したが、抽出時にマンガン 10mg、ニッケル 20mg、クロム 20mg、銅 3mg、モリブデン 5mg、コバルト 10mg および、ひ素 0.15mg の共存は影響がない。しかし、バナジウムおよびチタンを含む場合は低値を示す。また、タングステンは、析出したタングステン酸を分離除去する際、リンを吸着して若干低値を示すが、タングステンを 200mg 添加した実験では、リンの回収率が

Table 1. Effect of diverse metal ions on extraction. P : 20 μg

| Elements         | added (mg) | P          |              |
|------------------|------------|------------|--------------|
|                  |            | found (μg) | recovery (%) |
| Mn <sup>2+</sup> | 5          | 19.9       | 99.5         |
|                  | 10         | 20.0       | 100          |
| Ni <sup>2+</sup> | 5          | 20.0       | 100          |
|                  | 10         | 19.8       | 99.0         |
|                  | 10         | 20.0       | 100          |
| Cr <sup>6+</sup> | 5          | 20.0       | 100          |
|                  | 10         | 20.0       | 100          |
|                  | 20         | 20.2       | 101          |
| Cu <sup>2+</sup> | 1          | 19.9       | 99.5         |
|                  | 3          | 20.0       | 100          |
| Mo <sup>6+</sup> | 1          | 20.0       | 100          |
|                  | 5          | 19.9       | 99.5         |
| Co <sup>3+</sup> | 5          | 19.9       | 99.5         |
|                  | 10         | 20.0       | 100          |
| As <sup>5+</sup> | 0.1        | 20.0       | 100          |
|                  | 0.15       | 20.0       | 100          |
|                  | 0.2        | 20.3       | 103          |
| V <sup>5+</sup>  | 0.05       | 19.4       | 97.0         |
|                  | 0.1        | 14.4       | 72.0         |
|                  | 0.5        | 5.5        | 27.5         |
| Ti <sup>4+</sup> | 0.1        | 19.5       | 97.5         |
|                  | 0.2        | 18.8       | 94.0         |
|                  | 0.5        | 13.4       | 67.0         |

95.5% であった。普通の鉄鋼試料のリン含有量から考え、この程度の回収率であれば分析許容誤差と考えられるので、特に沈殿からのリンの回収は必要ない。

なお、ニオブの共存も低値を示す因子となる。

### 3.3.2 妨害元素の対策

#### (1) バナジウム

バナジウムは、5価の場合、生成するリンバナドモリブデン酸錯塩が、酢酸ブチルに抽出されず 0.05mg 共存しても低値を示す。この対策として、抽出前に、亜硫酸-ナトリウム溶液 (20 w/v%) を添加して、バナジウムを4価に還元して実験した結果、亜硫酸-ナトリウム溶液 (20 w/v%) 3 ml 添加することにより、抽出時にバナジウム 5mg 共存しても影響がないことを確認した。

#### (2) チタン

抽出時に、チタン 0.05mg 以上の共存は、リンの抽出を妨害して低値を与える。この対策として、抽出前に、過酸化水素水 (3 v/v%) 0.1 ml を添加して、チタンを過チタン酸に酸化しておくこと、チタン 0.2mg までは影響がなく、さらに、酢酸ブチルによる抽出操作を2回行なう場合は、チタン 0.5mg の共存は影響がないことを確認した。なお、過酸化水素水 (3 v/v%) の添加量が、0.2 ml 以上になると、リンの抽出率が悪くなるので添加量には注意を要する。

#### (3) ニオブ

試料中にニオブを含むときは、析出したニオブ酸にリンが吸着されて低値を与えることは、周知のとおりである。リンにニオブを添加して実験した結果、試料中に 0.25mg 共存しても、リンの回収率は、96% であった。望月ら<sup>2)</sup>は、ニオブ含有鋼中のリンの定量に際して、タングステンを添加してニオブを共沈させ、リンの吸着防止に好結果を得たとの報告があるので、タングステンを 20mg 添加して実験した結果、ニオブ量 1.5mg までの影響は除去できたが、これ以上のニオブ量では低値を示した。

### 3.4 原子吸光用試料溶液

リンモリブデン酸錯体を酢酸ブチルで抽出した後、原子吸光分析法に移行する場合には、つぎの3方法が考えられる。

- (1) 有機層を直接噴霧溶液とする。
- (2) 水溶液に逆抽出して噴霧溶液とする。
- (3) 有機層を加熱、乾固して溶媒を揮散除去した後、無機酸に溶解して噴霧溶液とする。

これらの3方法は、感度、精度、および、所要時間などで、いずれも一長一短がある。筆者らは、酢酸ブチル

に抽出されたリンモリブデン酸錯体が容易に水に逆抽出される<sup>3)</sup>ことから、(2)の方法について検討した。

#### 3.4.1 リンモリブデン酸錯体の逆抽出

リン標準溶液を分液ロートにとり、3.2.1~3.2.5で決定した条件のもとで抽出を行ない、水 10 ml で逆抽出し、モリブデン吸光光度法によつて、振とう時間と抽出率の関係を調べた。結果を Fig. 6 に示したが、30 sec 以上の振とうにより、リンモリブデン酸錯体は完全に水層に移行する。したがって逆抽出操作は、はじめに水 10 ml で 40/sec 間振とうして下層を容器に移しとり、さらに水 10 ml で約 15/sec 間振とうして下層を前の溶液に合わせることにした。

#### 3.4.2 逆抽出時に混入する溶媒の影響

酢酸ブチルは、僅かに水に溶解するので、逆抽出の際当然混入してくるが、これが吸光度に与える影響を調べるため、逆抽出した溶液に、塩酸 (1+2) 10 ml を加えて水で 100 ml にうすめたものと、加熱、乾固して、溶媒を除去した後、塩酸 (1+2) 10 ml で塩類を溶解し、水で 100 ml にうすめたものについて、噴霧測定し、吸光度を比較した。結果は Fig. 7 に示すように、逆抽出

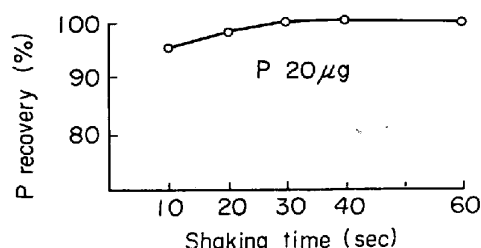


Fig. 6. Relation between the extractability and shaking time on the back extraction.

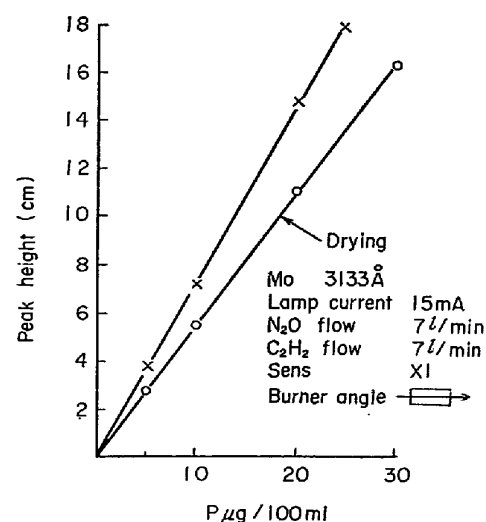


Fig. 7. Effect of the solvent on calibration curve.

したままのものは、乾固したものより、吸光度は、かなり大きく、溶媒の影響は著しい。しかし、いずれの方法も精度には大差がなく、所要時間の点で前者が有利である。

### 3.4.3 燃焼におよぼす塩酸の影響

逆抽出後の溶液は、リンの錯体のみで、鉄その他の元素はほとんど含まれていない。そのためか、フレーム中での試料の燃焼状態が悪く、ピークに達するには若干時間を要する。この対策として、水で逆抽出した溶液に、塩酸 (1+1) 2~10 ml の範囲内で量を変えて添加し、燃焼効果を調べた。結果は、Fig. 8 に示すように、塩酸 (1+1) 4 ml 添加したものは、無添加のものに比べ、ピークに至る時間は、約 1/3 に短縮され、また、感度も添加量の増加とともに上昇し、6~8 ml では、ほぼ一定の吸光度を示した。以上の結果から、リンモリブデン酸錯体を水で逆抽出して 100 ml メスフラスコに移し、塩酸 (1+2) 10 ml を加え、水で標線までうすめ、噴霧、燃焼した。

### 3.5 検量線

検量線作成のための実験として、①鉄鋼標準試料および、②電解鉄にリン標準溶液を添加したものを、後述の 4 の定量操作にしたがつて処理した場合、ならびに③リン標準溶液を 100 ml 分液ロートに直接分取し、過塩素酸 (3+7) 10 ml を加え、以下 4. (2) 以降の定量操作にしたがつて処理した場合の 3 例について、比較検討した。結果を Fig. 9 に示すが、いずれの試料も、ほぼ同一線上に集束した。このことから、検量線の作成は、上記 3 方法中のいずれでもよいが、③の方法が操作は簡単である。

## 4. 定量操作

(1) 試料 1.0 g を 200 ml ビーカーにはかりとり、王水 20 ml を加え、時計皿でおおい加熱分解する。過塩

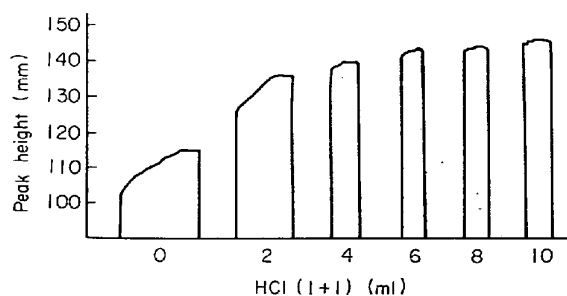


Fig. 8. Effect of amount of hydrochloric acid on the combustion.

\* ろ過操作を省略し、直接メスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめ、放置して上澄液を分取してもよい。

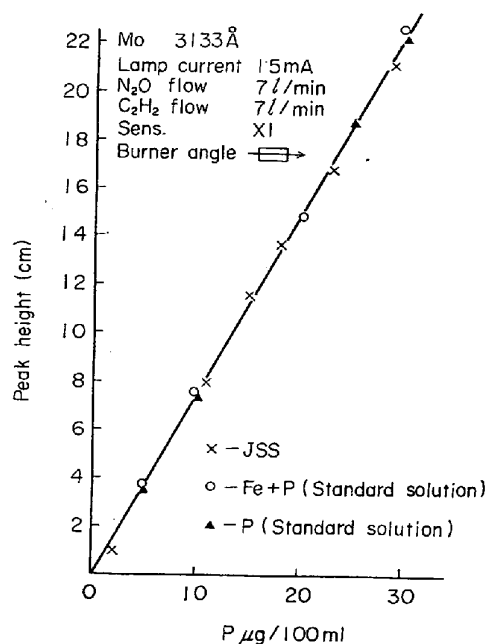


Fig. 9. Calibration curve.

素酸 12 ml を加えて引続き加熱し、ビーカー内部が透明になつてからさらに 4~5 min 加熱する。放冷後、水約 30 ml を加えて塩類を溶解し、ろ紙 (5 種 A) を用いて 100 ml メスフラスコにろ過し<sup>\*</sup>、温水で洗浄する。冷却後、水で標線までうすめる。

(2) この溶液から、10.0 ml を分液ロート (100 ml) に分取し、過塩素酸 (3+7) 10 ml、モリブデン酸アンモニウム溶液 (3w/v%) 10 ml の順に加えてふりまぜ、酢酸ブチル 10 ml を加えて約 1 min 間はげしくふりまぜて静置する。二層に分離後、下層を捨て、過塩素酸 (1+9) 10 ml を加え、約 20/sec 間ふりまぜて静置し、下層を捨てる。ふたたび過塩素酸 (1+9) 10 ml を加え、前記同様の操作を繰り返す。

(3) つぎに、水 10 ml を加えて約 40/sec 間ふりまぜて静置し、下層の水溶液を 100 ml メスフラスコに移す。ふたたび水 10 ml を加えて約 15/sec 間ふりまぜて静置し、下層をさきのメスフラスコに合わせる。これに塩酸 (1+2) 10 ml を加え、水で標線までうすめる。

(4) 原子吸光度計を用いて、この溶液を亜酸化窒素-アセチレン炎中に噴霧して、分析線 3133 Å におけるモリブデンの吸光度を測定する。

(5) 4. (4) で得た試料溶液の吸光度を 3.5 にしたがつて操作し、並行して測定し作成した検量線にそう入して、リン含有率を求める。

## 5. 繰返し分析精度

鉄鋼標準試料を用いて本法の繰返し精度を求めた。結

Table 2. Reproducibility of results with this method.

| sample<br>No | JSP 516-2<br>(P 0.011) | JSS 158-2<br>(P 0.052) |
|--------------|------------------------|------------------------|
| 1            | 0.011                  | 0.053                  |
| 2            | 0.011                  | 0.052                  |
| 3            | 0.011                  | 0.052                  |
| 4            | 0.011                  | 0.054                  |
| 5            | 0.011                  | 0.052                  |
| 6            | 0.012                  | 0.053                  |
| $\bar{x}$    | 0.011 <sub>2</sub>     | 0.052 <sub>7</sub>     |
| $\sigma$     | 0.0004 <sub>1</sub>    | 0.0008 <sub>2</sub>    |
| CV(%)        | 3.65                   | 1.56                   |

(2) 逆抽出溶液に溶存する溶媒は、原子吸光感度を高め、また、塩酸を加えることで感度および、安定性を増す。

(3) 検量線の作成は、鉄鋼標準試料または、リン標準溶液のいずれを用いてもよい。

(4) 試料中に、バナジウムおよびチタンを含むと抽出を妨害する。しかし、バナジウムは、亜硫酸-ナトリウムで還元すると 5mg (抽出時) まで、また、チタンは、過酸化水素水で過酸化物にすることにより、0.5mg までは影響がない。また、ニオブの吸着妨害の対策として、試料分解時に、タンゲステンを添加して共沈させることで、ニオブ 1.5mg までの共存は影響がない。その

Table 3. Analytical results of Standard samples.

| Sample    | Standard value<br>(%) | Found<br>(%) | Difference<br>(%) | Remarks                                                                             |
|-----------|-----------------------|--------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| JSS 162-1 | 0.002                 | 0.001        | -0.001            | Ni 13.6 Cr 16.3 Mo 2.8<br>V 0.43<br>V 0.84 W 17.1<br>{Mo 3.4 V 3.2<br>{Co 9.5 W 9.5 |
| " 509-2   | 0.011                 | 0.010        | -0.001            |                                                                                     |
| AISI 316  | 0.011                 | 0.011        | 0                 |                                                                                     |
| JSS 155-2 | 0.020                 | 0.019        | -0.001            |                                                                                     |
| " 606-3   | 0.018                 | 0.018        | 0                 | C 4.07 Si 1.58<br>C 3.26 Si 1.45                                                    |
| " 610-1   | 0.020                 | 0.020        | 0                 |                                                                                     |
| " 503-1   | 0.029                 | 0.030        | +0.001            |                                                                                     |
| " 430-3   | 0.035                 | 0.035        | 0                 |                                                                                     |
| " 164-3   | 0.059                 | 0.061        | +0.002            |                                                                                     |
| " 111-2   | 0.092                 | 0.091        | -0.001            |                                                                                     |
| NBS 4 i   | 0.130                 | 0.134        | +0.004            |                                                                                     |

果を Table 2 に示した。

## 6. 分 析 例

本法による鉄鋼標準試料の定量値を Table 3 に示したが、いずれも標準値とよく一致した。

## 7. 結 言

鉄鋼中のリンを、リン-モリブデン酸錯体として酢酸ブチルで抽出分離し、原子吸光分析法で定量するリンの間接定量法を確立した。実験結果を要約すると、つぎのとおりである。

(1) リン-モリブデン酸錯体は、過塩素酸性 0.2~2.0N の濃度範囲で酢酸ブチルによく抽出され、また、酢酸ブチル相の錯体は、水に容易に逆抽出される。

他、普通鉄鋼中に含まれる程度の金属イオンの共存は影響がない。

(5) 本法の繰返し精度は、リン量 0.011% のものが、C. V 3.65% また、リン量 0.052% のもので、C. V 1.56% であった。

(6) 本法による標準試料の分析結果は、標準値とよく一致した。本法は、操作も簡単で日常分析法としても、十分適用できるものである。

終わりに、本研究の発表を許可された(株)日本製鋼所室蘭製作所長取締役榎原昌夫氏に深謝する。

## 文 献

- 1) JIS G 1218-1969 5.4
- 2) 望月平一, 三崎 剛: 学振19(委)4966 (1958)
- 3) 重松恒信, 田伏正之: 分析化学, 8 (1959), p. 216