

鉄鋼**超硬合金中のコバルト**

電位差自動滴定装置

Automatic Potentiometric Titrator

酸化還元滴定

規格

CIS 032B

1.概要

超硬合金(Cemented Carbide)中のコバルト(Cobalt)測定は、「CIS 032B-2007超硬合金のコバルト電位差滴定定量法」に基づいて、電位差滴定法により1/30mol/L フェリシアン化カリウム溶液で当量点まで滴定します。当量点は、滴定曲線上の最大変曲点です。

フェリシアン化カリウム溶液の滴定量から超硬合金中のコバルト濃度を算出します。

原理は、強アンモニア性溶液中でコバルト(Ⅱ)をコバルト(Ⅲ)にフェリシアン化カリウムを用いて酸化させることにより、コバルトを定量します。

2.参考文献

- 1) CIS 032B-2007 超硬合金のコバルト電位差滴定定量法
- 2) 「定量分析の実験と計算」(2 容量分析法) 高木誠司 共立出版株式会社

3.測定上の注意点

- 1) 薬品の取扱いには十分注意し、換気できる場所かドラフト内で行ってください。
- 2) 滴定試薬のフェリシアン化カリウム溶液の標定を必要に応じて行ってください。

4.分析終了後の処置

電極は純水で洗浄した後、電極の先端が乾燥しないように純水につけて保管してください。

5.装置構成

- 本体 : 電位差自動滴定装置(標準プリアンプリファイア STD-)
- 電極 : オプション 白金電極
- オプション セラミック形比較電極

6. 試薬

- 滴定液 : 1/30mol /L フェリシアン化カリウム(ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)カリウム)溶液
添加試薬 : 純水, 硝酸(1+1), フッ化水素酸, アンモニア水, クエン酸アンモニウム溶液
標準試薬 : 標準コバルト溶液

7. 分析手順

—準備—

- クエン酸(1水和塩)300gを純水約500mLに溶解させ、冷却しながらpH試験紙が7を示すまでアンモニア水を加えて中和した後、純水を加えて全量を1000mLにした溶液を、クエン酸アンモニウム溶液とします。
- フェリシアン化カリウム11gを純水に溶解させ、全量を1000mLにした溶液を、1/30mol/Lフェリシアン化カリウム溶液とします。
- コバルト(99.9%以上)1000mgを硝酸(1+1)20mLで分解し、冷却後1000mLのメスフラスコに移し入れ、純水で標線まで希釈した溶液を、標準コバルト溶液とします。

—標定—

- 標準コバルト溶液50.0mLを300mLビーカーに採取します。
- クエン酸アンモニウム溶液100mLを加え、15℃以下に冷却後、アンモニア水80mLを加えます。
- 1/30mol/Lフェリシアン化カリウム溶液で滴定を行い、1mL当りのコバルト相当量を次式により求めます。

$$f = G / V$$

f : フェリシアン化カリウム標準液1mLのコバルト相当量(g)

G : コバルト量(g)

V : フェリシアン化カリウム標準液使用量(mL)

—測定—

- 試料0.2gを500mLポリエチレンビーカーに正確に採取します。
- 硝酸(1+1)20mLを加え、湯浴上で加熱し、フッ化水素酸を1滴ずつ加えて緩やかに分解させます。完全に分解した後、液量が約5mLになるまで冷却します。
- 冷却後、約50mLの純水とクエン酸アンモニウム溶液100mLを加えた後、循環恒温槽で15℃以下に冷却させます。
- これにアンモニア水80mLを加え、ただちに電極を浸した後、1/30mol/Lフェリシアン化カリウム溶液を用いて滴定を行い、コバルト濃度を求めます。

8. 計算式

$$\text{コバルト濃度(\%)} = (\text{EP1} - \text{BL1}) \times \text{FA1} \times \text{C1} \times \text{K1} / \text{SIZE}$$

EP1 : 滴定量(mL)

BL1 : ブランク値(0.00mL)

FA1 : 滴定液のファクタ(1.9857g/mL)

C1 : 濃度換算係数(1)

K1 : 単位換算係数(0.1)

SIZE : 試料採取量(g)

9.測定例

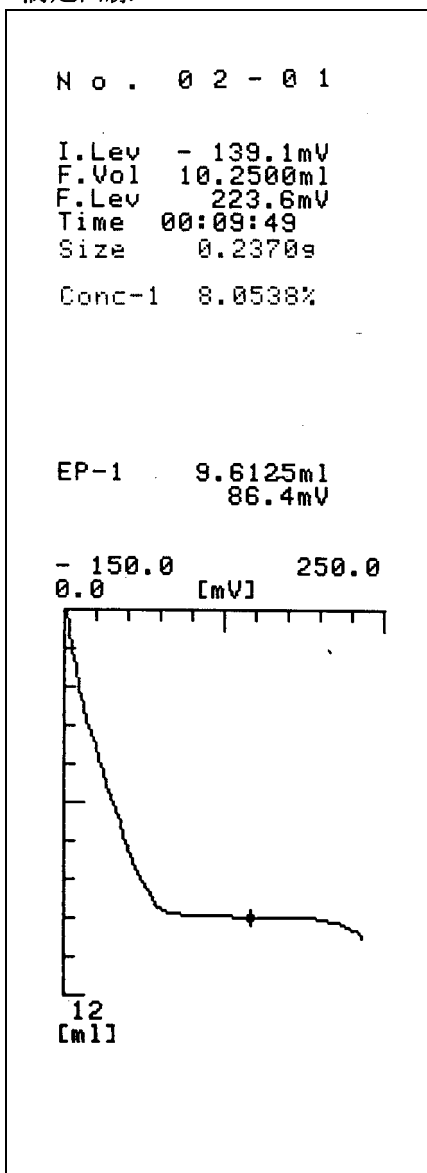
—測定環境—

室温 : 24 °C	湿度 : 85 %	天気 : 雨
------------	-----------	--------

-滴定パラメータ-

Model : AT-400	
Method No. : 18	
Titr.mode : Auto Intermit	
Titr.form : EP Stop	
[TITR. PARA]	[CALCU. PARA]
Form : EP Stop	Sample Measurement
Buret No. : 1	Conc1 CalcuNo. 2
Preamp : STD	Conc1 Dim. [%]
Detector No. : 2	Conc1 EP Position 1
Dimension : mV	Data [f(EP2-EP1)]
Max.Vol : 20.0mL	T.Type [Normal]
W.Time : 0s	Data [f(T.Vol)]
Direction : Auto	Local Blank
	Blank 0.00mL
	Local T.Factor
[CTRL. PARA]	Factor 1.9857
End Point No. : 1	K1 0.1
S(dE) : 50	C1 1.0mg/mL
S(E/mL) : 100	Temp.Comp. [Off]
O.Titr : 0mL	
Gain : 1	
S.Pot : 4.0mV	
Stab. : 0.5mV/s	
Delay Time : 1s	
L.Time : 30s	
M.Unit : 0.5mL	
Separation : Off	
A.Simulation : Off	

-滴定曲線-



(上記測定パラメータと滴定曲線は AT-400 の場合です)

《TITR. PARA:滴定パラメータ》

Form:滴定様式 / Buret No.:滴定に用いるビュレット No. / Detector No.:検出器 No.
 Dimension:検出電位の単位 / Max.Vol:最大滴定量 / W.Time:滴定前の待機時間
 Direction:滴定方向

《CTRL. PARA:制御パラメータ》

End Point No.:終点検出数 / S(dE):終点判断値(電位差) / S(E/mL):終点判断値(微分差)
 O.Titr:滴定過剰量 / Gain:ゲイン / S.Pot:データ採取する電位 / Stab.:安定判断電位
 Delay Time:安定判断チェック前の遅延時間 / L.Time:安定判断制限時間
 M.Unit:データ採取する滴定量 / Separation:分離電位の設定 / A.Simulation:自動再終点判断

《CALCU. PARA:計算結果パラメータ》

Conc1 CalcuNo.:濃度1の計算式 No. / Conc1 Dim.:濃度1の単位 / Conc1 EP Position:濃度1の終点位置
 Data:滴定量計算方法の選択 / T.Type:正滴定, 逆滴定の選択 / Blank:ブランク値
 Factor:ファクタ値 / K1:係数 / C1(mg/mL):第1終点濃度の濃度換算値
 Temp.Comp.:滴定液の温度補正

—測定結果—

n	採取量 (g)	滴定量 (mL)	コバルト濃度 (%)
1	0.2370	9.6125	8.0538
2	0.2265	9.1946	8.0608
3	0.2410	9.7968	8.0720

コバルト濃度の統計計算結果	
平均値	8.0622 %
標準偏差	0.0092 %
相対標準偏差	0.1139 %

* 上記結果は同一サンプルを3回測定した結果です。

* 赤のアンダラインのデータは 3/4 ページの測定結果のデータであることを示しています。

10.まとめ

超硬合金(ちょうこうごうきん、Cemented Carbide)とは、硬質の金属炭化物の粉末を焼結して作られる合金で、単に超硬とも呼ばれ、これを利用した工具を超硬工具といいます。一般的には炭化タングステン(WC、タングステン・カーバイド)と結合剤(バインダ)であるコバルト(Co)を混合して焼結したものを指します。主に切削加工や金型などの耐磨耗性を要求される分野で使用されています。

コバルト(Cobalt)は、原子番号27の元素。元素記号はCoです。

今回の試料においても、測定結果より相対標準偏差が0.11%と良好な繰返し再現性が得られています。

電位差自動滴定装置を使用することによって、より安定した測定が可能になります。