

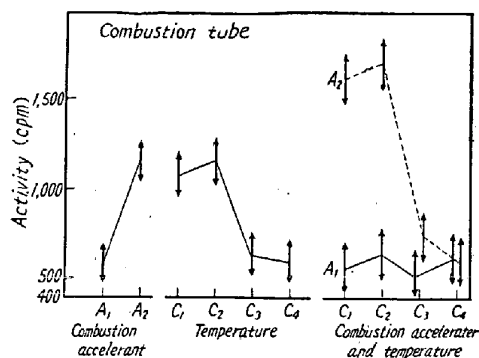


Fig. 3. Main effect of sulfur content and interaction (3).

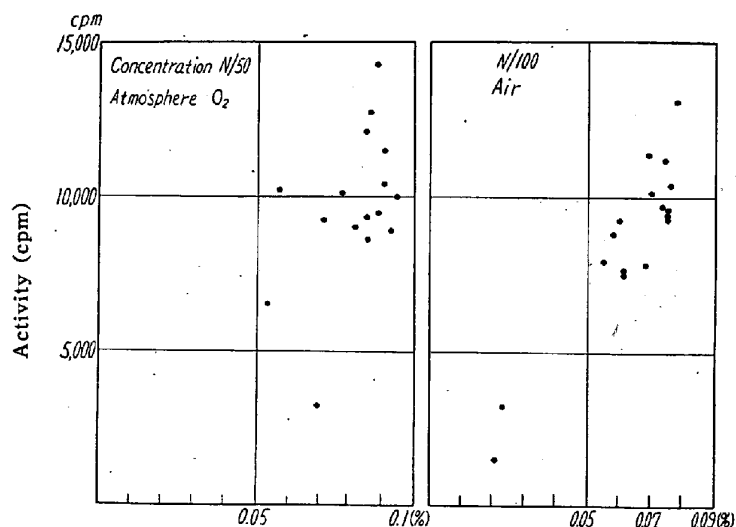


Fig. 4. Relation between activity and titration value (1) of the sulfur in steel.

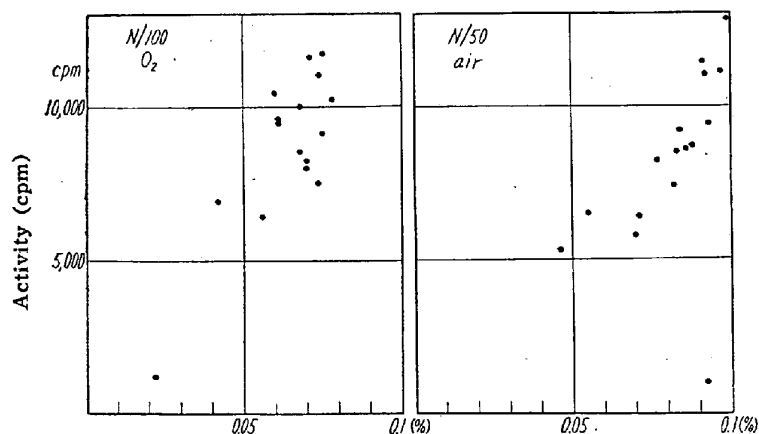


Fig. 5. Relation between activity and titration value of the sulfur in steel.

ことになりロスが多いことを表わす。

滴定のさいのアルカリ標準液の濃度が有意となつたのでその原因を検討した。滴定雰囲気と濃度の関係を調べるため縦軸に放射能値、横軸に滴定値をとりグラフ化した。点がほぼ直線上にのり、バラツキが最も小さい組が

良い組合わせということになる。

IV. 結 言

以上の結果を要約すると次のようになる。

1. 燃焼容量法の誤差要因として最も大きなものは炉の温度で 1400°C 以上でなければならない。
2. 滴定の際の雰囲気は定量結果に影響を与えない。
3. 滴定のアルカリ標準液の濃度は N/50 がよい。すなわち濃度の高い方がよい。
4. 炉の温度が低いと残査に相当多量の S が残る。また、H₂O₂ 吸収液を逃れてアルカリ吸収液まで来た S は皆無ではないが、量は少なく全量の 0.5% 以下であつた。

5. 炉の温度、予熱時間、酸素流量、酸素送入時間標準液濃度、その他諸条件を最良のものにしても 100% 定量は不可能であつた。キャップ、燃焼管などに付着するためである。それで燃焼法を用いる時は、補正係数の使用は避けられず、この研究での最適条件下での補正係数は 1.03 となつた。

(2) 酸化還元省略による鋼中のリンの迅速定量について

日本鋼管川崎製鉄所

安富繁雄・井樋田睦・○高野陽造

Rapid Determination of Phosphorus in Steel without Oxidation and Reduction.

Shigeo Yasutomi, Mutsumi Ihida and Yōzō Takano.

I. 結 言

転炉において純酸素製鋼法が採用されて以来、精錬後倒炉から出鋼までの約 6 分の短時間に、溶鋼中のリンを迅速、正確に定量することが必要となつた。そこで操作短縮の方法として、過マンガン酸カリウムによる酸化と生じた二酸化マンガンの還元省略について検討を加え、これを吸光光度法に応用して良好な結果を得たので報告する。

II. 分析 方法

試料 0.1 g ± 0.002 g の正確さで 100 ml のビーカーにはかりとり、あらかじめ温めてある硝酸 (1 + 2) 10 ml を加え、金網上で加熱しビーカーを回転しながら試料を分解する。亜硝酸ガスが発生しなくなつてから流水で室温近くまで冷却する。ただちに 100 ml の分液漏斗に液を移し、2 回水の洗瓶で吹きおろす。つぎに前

Table 1. Experiment result of three-way layout.

Sol. of extract (ml) \ SnCl ₂ sol. (ml)		Oxidation & reduction A ₁					Without oxidation & reduction A ₂				
		48 B ₁	49 B ₂	50 B ₃	51 B ₄	52 B ₅	48 B ₁	49 B ₂	50 B ₃	51 B ₄	52 B ₅
8	C ₁	0.030	0.030	0.030	0.029	0.029	0.021	0.021	0.020	0.020	0.019
9	C ₂	0.030	0.030	0.029	0.030	0.028	0.021	0.020	0.019	0.020	0.019
10	C ₃	0.029	0.029	0.028	0.028	0.027	0.020	0.020	0.020	0.020	0.019
11	C ₄	0.028	0.029	0.028	0.027	0.027	0.020	0.020	0.019	0.019	0.018
12	C ₅	0.028	0.027	0.026	0.027	0.026	0.020	0.020	0.018	0.018	0.018

もつて測容してあるモリブデン酸アンモニウム溶液 (3%) 10 ml と正確に測つてある酢酸エチル-酢酸ブチル混合溶媒(備考1) 10 ml を加え 10 秒間激しく振盪する。下方がやや澄明になり始めたただちに分液を開始する。下層は捨て、上層にあらかじめ正確に測容してある塩化第一スズ-メチルアルコール溶液(備考2) 50 ml を加え振盪後モリブデン青を発色させる。溶液の一部を液槽にとり 700m μ における吸光度を測定し、検量線によりリンを求める。

III. 検 討 実 験

(1) 容量法による酸化還元省略の影響

JIS G 1214 容量法の過マンガン酸カリウム酸化、硫酸第一鉄アンモニウムによる二酸化マンガンの還元分解操作を省略して標準試料 (N.B.S) の分析を行なつた。その結果は低値を与えるが、バラツキは小さいことがわかつた。これは硝酸分解のみによるときは、試料中のリンが完全に正リン酸にならず、亜リン酸、メタリン酸などの低級酸化物が存在するためといわれている。しかしバラツキの小さいことは、その割合が一定であると見なすことができる。このことから学振に報告されている酢酸エチル-酢酸ブチル抽出モリブデン青吸光光度法に応用すべく以下の検討を行なつた。

(2) 塩化第一スズ-メチルアルコール溶液の濃度および経時変化

備考 1:

酢酸エチル-酢酸ブチル混合溶媒の調製

酢酸エチルと酢酸ブチルを 7:3 の容量割合で混合して使用する。

備考 2:

塩化第一スズ-メチルアルコール溶液の調製

塩酸 (S.G. 1.18) 500 ml に塩化第一スズ 200 g を溶解し、水で 1 l とする。これに金属スズ 1~2 粒を投入しておく。別にメチルアルコール溶液 (メチルアルコール 1.5+水 1) を調製し、さきの塩化第一スズ溶液とメチルアルコール溶液を 1:9 の割合で混合して使用する。

原案の調製法によつて実験を行なうと抽出検液と塩化第一スズ-メチルアルコール溶液との間にエマルジョンを形成し、測定不能となる場合が再三あつた。また濃度がうすいため発色して安定になるまでに若干の時間を要するので、メチルアルコールと水の割合を 1.5:1 とし塩化第一スズの濃度を 2 倍とした。このようにして調製した試薬の経時変化は原案が 24 時間であるのに対して本混合溶液は約一週間安定であつた。

(3) 酸化還元の有無、抽出液、塩化第一スズ-メチルアルコール溶液の添加量に関する実験。

時間短縮の目的で酸化還元操作を省略すること、抽出液および塩化第一スズ溶液をどの程度正確に加えるべきかについて検討を加えた。すなわち因子と水準数は酸化還元 (A) 有、無

塩化第一スズ-メチルアルコール溶液 (B) 48 ml, 49 ml, 50 ml, 91 ml, 52 ml

抽出液 (C) 8 ml, 9 ml, 10 ml, 12 ml

結果は Table 1 のごとくであつた。

注: 供試料は転炉鋼 P 0.028% のものである。

これから分散分析を行なつたところ 3 要因 A, B, C はともに高度 (1%水準) に有意であり、A と C の交互作用は、5% 有意水準で有意差が認められた。またこれらの結果から酸化還元を省略すると吸光度が減ずるけれども安定していることがわかつた。そこで酸化還元を省略した場合には試料中のリンが正リン酸と亜リン酸などの低級酸化物になる割合が問題となる。したがつてこれを実際試料によつて調べた結果約 70% が正リン酸に酸化され、直線性を示すことが明らかとなつた。

次に塩化第一スズ溶液および抽出液の量は Table 1 のようにどの組合せでも両者の容量を一定に決めれば ± 1 ml の誤差があつてもデータにはあまり影響がないことがわかつた。

(4) 秤量誤差によるバラツキ

試料秤取の際に 0.1 g $\pm$ 0.004 g の誤差を与えた場合データにどの程度影響が現われるかを実験した。それに

よれば $\sigma = 0.0027$ であるから秤量誤差はこの 1/2 程度すなわち $0.1 \text{ g} \pm 0.002 \text{ g}$ の誤差があつても迅速法であるので差支えないといえる。

(5) 妨害元素の影響

本法に影響ありと考えられる As, Si, Cr^{3+} , Cr^{6+} および C についてその許容量を調べたが, As 0.1%, Si 0.5%, Cr^{3+} 10% および Cr^{6+} 2% 以下であれば安定であることが判明した, C においては酸化還元操作を省略すると含有量の高い試料は硝酸で分解した時に生ずる有機化合物のため呈色液がやや黒ずむので高値を与える傾向がある。これについて実験を行なつたところ 0.3% 程度までは迅速法であるかぎりほとんど許容されることが明らかとなつた。このように純酸素転炉の溶鋼に含まれる程度 ($\text{C} < 0.2\%$) ではまったく影響のないことがわかつた。

(6) 分析誤差

以上のようにして確立した分析方法によつて分析誤差を調べて見た。作業員は A, B, C の 3 名とし, B はこの方法に馴れたもので, A, C は方法の説明と若干の実験をしてからこの試験を行なつたものである。試料は平, 転炉鋼社内標準試料 5 種類を選びおのおの繰返し 2 回の分析を行なつた。その結果 3 人をプールした σ_M は 0.0014 で満足すべきものであつた。

(7) 分析所要時間

従来の方法によれば 9 分以上かかるが, 本法によるときは 4 分以内で定量できる。

III. JIS 吸光々度法への応用

酸化還元を行なわず硝酸分解のみで JIS 吸光々度法に準じて行なつたものと, JIS による HClO_4 分解法との比較を標準試料 (N. B. S.) を用いて行なつた結果は Table 2 のごとくである。

Table 2. Comparison of HClO_4 oxidation & only HNO_3 dissolution

Sample	HClO_4 oxidation	Only HNO_3 dissolution
	-log T	
N. B. S 15e (P%0.016)	0.276	0.240
	0.272	0.241
	0.265	0.242
N. B. S 8h (P%0.094)	1.200	0.910
	1.150	0.890
	1.100	0.920

このように先に検討した吸光々度法と同様酸化還元を省略すると吸光々度は低くなるが直線性を示す。また

JIS の吸光々度法は HClO_4 の白煙発生によつてリンを酸化しているので試料分解から白煙発生までの時間が必要であるが, 硝酸分解のみで酸化還元を省略するときはこの時間だけ短縮 (約 10~15 分) することができる。

IV. 結 言

酸化還元操作を省略しこれを吸光々度法に応用して迅速, 正確な分析法を確立するための検討を行なつた。

現在当所ではこの方法によつて転炉溶鋼の倒炉から出鋼までの短時間に鋼浴のリン分を測定し, リンの調節を過去 1 年間にわたつて実施し, 分析所要時間も最近では最高 2 分 40 秒という迅速さで良好な結果をえている。

またこの酸化還元の省略は JIS の吸光々度法にも応用できる。

なおこの酸化還元省略による溶鋼中のリン分迅速定量法は特許出願中のものである。

(3) フェロクロム中のクロム迅速定量法

日本製鋼所室蘭製作所

理博 前川 静弥・〇加藤 清敏

Rapid Determination of Chromium in Ferro-Chromium.

Dr. Shizuya Maekawa and Kiyotoshi Kato.

I. 緒 言

Fe-Cr の Cr を定量する場合, 低炭素試料は酸で容易に分解するが, 高炭素試料は困難である。

JIS 法では Na_2O_2 融解法を行なつていたので操作は繁雑となり, ルツボの破損, 定量値の再現性に不満の点がある。筆者らは H_2SO_4 , HF および P_2O_5 による分解法を試みたところ, 低炭素の場合はもちろん高炭素試料でも 2~3mn で完全に分解することを確認した。また HClO_4 酸化法で Cr を酸化し, さらに従来の KMnO_4 滴定法をジフェニルアミンを指示薬とする $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定法にかえることによつて操作を簡易化した。所要時間は約 15mn で, 精度および再現性のよい結果がえられた。

II. 分 析 方 法

試料(備考1)0.1g を 300ml 三角フラスコにはかりとり, H_2SO_4 (1+1) 10ml, HF (46%) 4~5 滴および P_2O_5 約 0.5g を加えて加熱分解する。これに HClO_4 (60%以上) 20ml を加えて加熱を続け, HClO_4 の白煙がかすかに発生しはじめたならば約 200°C の加熱板上に移す。溶液が橙黄色となり Cr の酸化が認めてからさ