

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 300 ml 三角フラスコにはかりとり, H_2SO_4 (1+1) 10 ml, HF (46%) 4~5 滴および P_2O_5 約 0.5 g を加えて加熱分解する。これに HClO_4 (60%以上) 20 ml 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

らに約 1mn 加熱を続け完全に酸化する。

放冷後、温水を用いてフラスコの内部を洗浄したのち約 50ml にうすめ加熱して約 1mn 煮沸し溶存 Cl などを除去する(備考2)。水を加えて液量を約 150ml にうすめたのち、流水で室温まで冷却しこれに N/10Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ を加えて Cr⁶⁺ を還元し、さらにその過剰約 5ml を加える。ジフェニルアミン溶液 (1%) 4~5 滴を加え、N/10 K₂Cr₂O₇ で滴定し、つぎの式によって Cr 量を算出する。

$$\text{Cr}(\%) = \frac{[\text{N}/10\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2(\text{ml}) - \text{N}/10\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{ml})] \times 0.1734}{\text{試料 (g)}}$$

III. 実験結果

1. 試料粒度の影響

低炭素試料は偏析も少なく容易に削り試料とすることができるが、高炭素試料 (C 6~10%) では粒度によるバラツキが極めて大きいので特に注意しなければならない。その一例を Fig. 1 に示す。

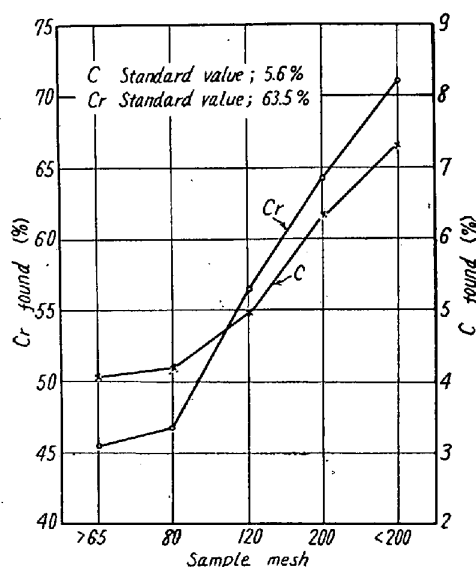


Fig. 1. Variation of C and Cr contents with different meshes.

2. 試料の分解

高炭素試料 (C 6~10%, Cr 66~68%) を用いて、HCl, H₂SO₄ および H₃PO₄ を主分解酸とし、これに

備考

1. 低炭素試料では薄片の削り試料とする。高炭素試料では粒度によつて Cr 量が異なるので特に注意して粉砕し、100mesh 程度にしたものを十分に混合して用いなければならない。

2. 本法の定量条件では Mn の影響はないが、もし多量に含むときは NaN₃ (0.5%) 1ml を加え液量を約 100ml とし、1~2mn 煮沸して Mn を還元すればよい。

H₂O₂ (30%), HF および P₂O₅ などを組合わせてその分解状態を調べた結果、H₂SO₄+HF がもつともよく 2~3 mn で完全に分解し、かつフラスコの汚損も少なかった。

3. Cr の酸化条件

Cr³⁺→Cr⁶⁺ の酸化剤についてはすでに多くの報告があるが、ここでは HClO₄ 法を採用した。その結果、HClO₄ 20ml と P₂O₅ 約 0.5g とを加え溶液が青色から橙黄色になつてから、さらに 200°C で 1mn 加熱す

ればよく、Fig. 2 に示すごとく塩化クロミルとしての Cr の揮散は認められず良好であつた。

4. 滴定方法および妨害元素

従来の KMnO₄ 滴定法は Cr³⁺ の呈色が強いので、

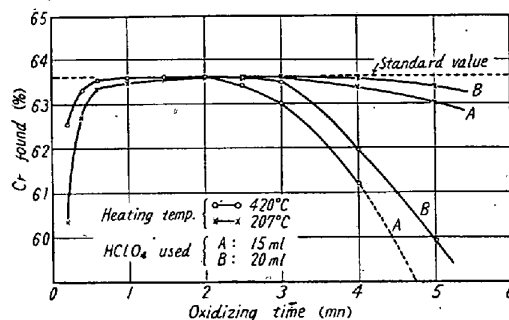


Fig. 2. Effect of heating temperature and oxidizing time on the Cr found.

Table 1. Analysis of chromium in ferro-chromium.

Samples	Certified value Cr (%)	Cr found (%)	
		JIS method	Author's method
JSS No. 15 C 0.20%	63.79	—	63.81 63.81 63.79 63.72 63.81
No. 1 C 0.007%	—	63.43	63.40 63.38
No. 2 C 0.09%	—	64.82	64.90 64.84
No. 3 C 5.69%	—	66.34	66.42 66.39
No. 4 C 7.98%	—	64.26	64.21 64.30
No. 5 C 8.96%	—	64.76	64.74 64.74
No. 6 C 8.65%	—	63.76	63.82 63.87

終点判定が困難であつたが、この点ジフェニルアミンを指示薬とする $K_2Cr_2O_7$ 滴定は良好であつた。また妨害元素として Mn および V があげられるが Fe-Cr にはその含有量が少ないので問題とはならないが、特に Mn が多量含むときは NaN_3 で還元すればよかつた。

5. 定量結果

標準試料を用いて本法の再現性を実験した。また、実際試料について JIS 法との比較を行なつた。それらの結果を Table 1 に示す。

IV. 結 言

Fe-Cr 中の Cr 迅速定量として H_2SO_4 , HF, P_2O_5 分解— $HClO_4$ 酸化— $K_2Cr_2O_7$ 滴定法を確立した。その実験結果を括約すればつぎのごとくである。

1. H_2SO_4 , HF による分解は低炭素試料では 1mn, 高炭素試料でも 2~3mn で完全であり, P_2O_5 の添加は塩化クロミルの揮散防止に有効である。
2. $HClO_4$ による Cr の酸化は高 Cr 試料でも酸化条件を一定にすれば良好である。
3. 高 Cr 試料では従来の $KMnO_4$ 滴定法よりも $K_2Cr_2O_7$ 滴定法の方が再現性がよく、終点判定も容易である。
4. 本法によれば操作は簡単で、所要時間は約 15mn であり、精度および再現性も満足できるので、現場分析法として適当である。

文 献

- 1) 学振編：鉄鋼迅速分析法 (1956) p. 370
- 2) 前川, 加藤: 19 委 4987
- 3) ASTM: Method for Chemical Analysis of Metals (1956)
- 4) 北川, 柴田: 19 委 4854
- 5) 細田, 小野, 田淵: 19 委 4988

(4) 塩基性鋼滓中の金属鉄の定量

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—V)

東都製鋼 工博 若 松 茂 雄

Determination of Metallic Iron in Basic Slag.

(Study on the chemical analysis of basic slag—V)

Dr. Shigeo Wakamatsu.

I. 緒 言

塩基性鋼滓中にはつねに若干の金属鉄を含有している。この金属鉄は精練中溶鋼の沸トウ、攪拌などのため、

溶鋼の微粒が鋼滓中に混入したものと、分析試料調製のさい鋼製乳鉢から混入したものとより成つていてと考えられる。金属鉄混入のまま分析すれば、全鉄および酸化第一鉄量の過大な結果を得ることはいうまでもない。そこで従来、分析試料の調製に当つて試料を粉碎してフルイ (100 メツシュ) 分けしたのち、「フルイを通過した粉末中に存在する金属鉄粉は磁石を用いて除去する。」と規定されている。しかし、一方磁石によつて金属鉄粉とともに鉄酸化物の一部も吸引除去され、鋼滓の組成に変化をきたす場合のあることも指摘されている²⁾³⁾。したがつて、精密な分析を行なう必要がある場合は、磁石によつて合属鉄の分離を行なうことは適当でなく、鋼滓中の金属鉄を定量し、これを全鉄量から差引くことが必要である。さらに多量の金属鉄を含有するとき、あるいは偏在するおそれのあるときは、金属鉄を分離定量したあとの残分から酸化鉄の定量を行なわなければならない。

しかしながら、従来塩基性鋼滓中の金属鉄を簡単に定量する方法がないために、依然として磁石による分離が一般に行なわれているようである。また最近高炉滓中にも従来考えられているよりも多量に金属鉄が含有されているとの説もあり、鋼滓中の金属鉄の簡易な定量法が必要になつてきた。よつて塩基性鋼滓中の金属鉄の定量法について検討した。

II. 試 薬

アルコール：特級品を再蒸溜して使用。 $HgCl_2$ ：特級。 H_2SO_4 (1+3)：特級。 $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液 (20%)：1 級。酢酸アンモニウム溶液 (50%)：1 級。タイロン溶液 (2%)：1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,5-ジスルホン酸 2 ナトリウム 2 g を水 100 ml に溶解する。0.01 MEDTA 標準液：エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム (2 水塩) 3.723 g を水 1 l に溶解する。力価は標準 $CaCO_3$ を用いて検定した。

III. 分 析 操 作

試料 0.5 g を乾燥した 300 ml 三角フラスコにはかり取り、 $HgCl_2$ 0.5 g (試料中の金属鉄量の約 10 倍となるようにする。) およびアルコール 50 ml を加える。よく混和したのち乾燥した CO_2 ガスを通じながら約 60 °C の湯浴中で約 20 分間加温する。この間かきまぜを行なうことが必要である。つぎに乾燥口紙を用いて吸引口過し、アルコールで 3 回洗浄する。口液および洗液を合わせ、これに H_2SO_4 1 ml, $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液 10 ml および水 100 ml を加える。さらに酢酸アンモニウム溶液を加えて pH を 1.8~2.2 に調節する。タイロン溶液 1 ml を加え、約 40 °C に加温したのち、0.01 MED