

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

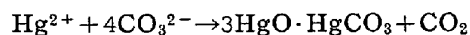
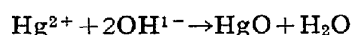
TA 標準液で滴定し、溶液が青色から黄色に変わった点を終点として、つぎの式より金属鉄量を算出する。

Metallic Fe(%) =

$$\frac{0.01 \text{ M EDTA 標準液使用量 (ml)} \times 0.05585}{\text{試料 (g)}}$$

IV 検 討

塩基性鋼滓中の金属鉄を従来の HgCl_2 法で定量すると、いちじるしく低値を得ることは周知の事実であるが、これは塩基性鋼滓を水に溶解すると CaO その他塩基性物質が水に溶け溶液はアルカリ性を呈し、これによつて Fe^{2+} が $\text{Fe}(\text{OH})_2$ として沈殿し、さらに Hg^{2+} が OH^{1-} あるいは CO_2 ガスの溶液中への溶解により生じた CO_3^{2-} のため、つぎのごとく HgO となり、これが Fe^{2+} を酸化するためと考えられる。



このために谷原⁴⁾ はアルコール中で試料の磁選を行ない、磁石に付着した部分の金属鉄を従来の HgCl_2 法で定量しているが、この方法では CaO その他塩基性成分を完全に分離することが困難で、低値を得る傾向が認められる。また小柳⁵⁾ はセメント中の金属鉄を定量する方法として、試料をアルコールと HgCl_2 で分解したのち、 Fe^{2+} を KMnO_4 で酸化し、これを Ti^{3+} 標準液で滴定する方法を提案しているが、 Ti^{3+} 標準液の調製保存が困難で実用性に乏しい。

しかし、アルコールは HgCl_2 および FeCl_2 をよく溶かすが、 CaO その他塩基性物質を溶解せず、したがつて、試料をアルコールと HgCl_2 で分解すれば、金属鉄のみを溶解し CaO の妨害を防止することができるから、試料の分解は小柳らの方法が適当である。よつて操作の前半は小柳らの方法に準じて処理し、 Fe の滴定は EDTA 滴定法を利用することとした。

EDTA 滴定法による Fe の定量はすでに多くの応用例があつて、問題はないが、本法では多量の Hg^{2+} が共存しているので、この Hg^{2+} の影響を検討する必要がある。

FeSO_4 溶液をピーカーに採り、これにアルコール 50 ml, HgCl_2 0.5 g, H_2SO_4 1 ml, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 10 ml および水 100 ml を加える。以下前記分析操作に従つて処理し、0.01 M EDTA 標準液で滴定し、 Fe を定量した。この結果は Table 1 に示すように、理論値と一致した結果が得られ、EDTA 滴定法を利用することが可能であることがたしかめられた。

ただ、滴定を冷液で行なうと反応がおそく、EDTA

Table 1. EDTA titration of Fe in presence of Hg^{2+}

Fe added (mg)	EDTA used (ml)*	Fe found (mg)
0.50	0.90 0.88	0.50 0.49
1.50	2.67 2.68	1.49 1.50
3.00	5.37 5.37	3.00 3.00

* 0.01 EDTA 1 ml = 0.5585 mg Fe

を加えすぎる結果となり、高値を得る傾向がある。また指示薬として一般に多く用いられているサリチル酸およびスルホサリチル酸は本法のように多量に HgCl_2 を共存する場合には終点の判別が困難となり、使用不可能であつた。

つぎに、試料の分解方法の適否を検討するために、あらかじめ磁選して金属鉄を十分除去した塩基性電気炉滓 (SiO_2 : 18.30%, CaO : 61.42%) 1 g に還元鉄を加えた合成試料につき、前記分析操作にしたがつて処理し (ただし HgCl_2 1 g を使用)、金属鉄を定量したところ、Table 2 に示す結果が得られ本法によつて CaO の影響なく金属鉄の定量ができることが認められた。

Table 2. Determination of metallic Fe in presence of CaO

Metallic Fe added (mg)	Fe found (mg)
95.55	95.50 95.55 95.50

なお水溶液で金属鉄を分解する場合は、90°C で 20 分間加熱するのが適当であるが、本法のようにアルコールを使用する場合は、あまり高温では都合が悪いので 60°C で 20 分間とした。この条件でも金属鉄の分解は完全であつた。ただし、試料の粒度が大であると、分解は不完全になる。100 メッシュ以下とすることが必要であつた。

本法によつて塩基性平炉鋼滓中の金属鉄を定量した結果を Table 3 に示す。ただし、この鋼滓の場合試料調製に当つて磁石による金属鉄の除去は行なつていない。

なおこの試料中の全鉄を定量し、それより金属鉄量を差引いた値と、同一試料を学振の規定通りの方法で磁選し、金属鉄を除去したのち、全鉄を定量した結果を比較したところ、後者は前よりも常に低値を示し、あきら

Table 3. Determination of metallic Fe in basic slags.

Sample	EDTA used (ml)†	Metallic Fe(%)
Basic O. H. slag 1	1.60	0.18
	1.61	0.18
	1.65	0.18
" 2	1.24	0.14
	1.17	0.13
	1.23	0.14
" 3	0.62	0.07
	0.60	0.07
	0.65	0.07

† 0.01 EDTA 1 ml = 0.0005585 g Fe

かに磁石による金属鉄の除去にさいし、鉄酸化物も選択的に吸引されることが認められた。

これらの結果については講演のさい詳しく報告する予定である。

文 献

- 1) 学振編：鉄鋼迅速分析法，(1956)，p. 11 (丸善)
- 2) 住友金属：学振報告 19 委 2394 (1951)
- 3) 東都製鋼：学振報告 19 委 2516 (1952)
- 4) 川崎製鉄：学振報告 19 委 4098 (1956)
- 5) 小柳，須藤，出沢：日本窯業協会誌，48 (1940) p. 317.

(5) 真空熔融・熱伝導度法による鋼中のガス分析について

(真空熔融法による鋼中のガス成分定量に関する研究—V)

日本特殊鋼 工博○沢 繁樹・森 俊雄

Determination of Gas in Steel by Vacuum-Fusion and Thermo-Conductivity Method.

(On the analysis of gas constituents in steel by vacuum-fusion method—V)

Dr. Shigeki Sawa and Toshio Mori.

I. 緒 言

著者はさきに真空熔融法と熱伝導度法を組合せた鋼中の水素の迅速定量装置を研究し、これを現場の作業分析に使用したり、当時の装置は炭素螺旋炉と水銀拡散ポンプおよび水銀滴下ポンプを組合せて、試料より抽出したガスを大気圧下に捕集し、簡単な熱伝導度式水素計によりその水素を定量するものであった。同装置は爾来9カ

年にわたって酷使に堪えたが、工業的分析装置として長年月の使用にはなお若干の問題点があつた。すなわち

a) 水銀面が露出しているために、作業者の健康管理上有害であること。

b) 発熱体スパイラルが振動のために短絡し断線することがあり、ハンマーやコンプレッサーの振動のため平均命数が約4カ月であつたこと。

c) 坩堝内からの蒸発物により、炉体上部のMo板が歪曲し、また蒸着物の堆積により電気絶縁を悪くすること。

今回の報告はこれらの問題点を改善し、堅牢な新装置を完成したので、その概要を述べるものである。

II. 装 置 の 改 良 点

a) 炉の発熱体として、従来の炭素螺旋の代りに、スリットを入れた黒鉛管状炉とした。炭素螺旋炉と比較すると加熱電流は多いが、この種の管状炉としては最低の電流で 2400°C まで達することができる。

b) 真空炉体をガラス容器内に吊下げる従来の日特式構造を踏襲した。そのため坩堝の交換、ガラス容器の洗滌などの操作の簡易さは、そのまま新装置に受継がれた。ガラス容器は従来のなす形プラスチックから単純な試験管形として排気容積を減じ、頭端に鐳を広げてゴムパッキングにより頭部金具と接続した。このため従来の磨合せ接合における真空グリースの影響が除かれた。

c) 真空炉と水銀拡散ポンプ間にステンレス製の特殊の構造をもつ大型バルブを設け、坩堝交換の間に水銀拡散ポンプ内に空気の入ることを防止した。

d) 排気速度を高めるため、排気管は内径 90 mm φ とし、水銀拡散ポンプを2段式内径 100 mm φ の大型とし、さらに水銀エゼクターポンプを加えた。

e) 配管はできるだけステンレス管を採用し、破損のおそれの多いガラス管は止むを得ざる部分のみとし、全体をコンパクトな鋼製デスクに収納した。

f) ガラス製の高性能水銀エゼクターポンプにより、抽出気体を定容積内に溜込み、これを測定する新型式の熱伝導度式水素計を採用し、水銀の露出面を皆無とした。Fig. 1 は装置の外観である。

III. 分 析 系 統

Fig. 2 は分析系統のブロックダイアグラムである。真空炉(1)はステンレス製の水冷式頭部(2)に接続し、排気管を経て大型真空バルブ(3)、4" 水銀拡散ポンプ(4) 水銀エゼクターポンプ(5)を経てガス溜(6)に接続する。

(2)には炉内に電流を導入する電極および真空を破ら