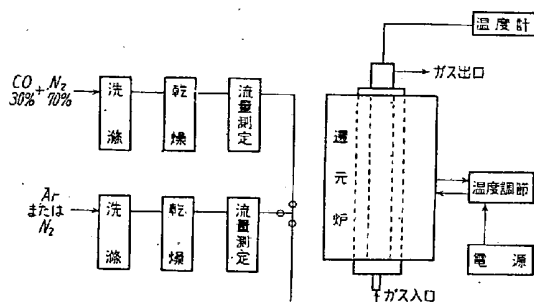


きい鉱石の場合には別に定める方法によつて還元試料を調整する。(註1)

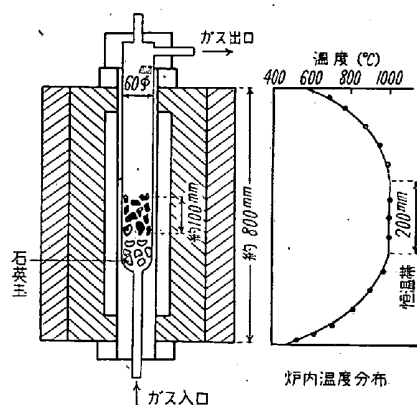
第3章 実験方法および操作

3.1 実験装置

還元ガスは CO 30%, N₂ 70% の混合ガスを用い、洗浄および乾燥したのちに反応管に導く。実験装置は第1図および第2図に示す。



第1図 実験装置の図



第2図 還元炉の図

還元開始前の試料加熱期および還元後の試料冷却期は充分酸素を除いた窒素またはアルゴンを経乾燥使用する。

3.2 実験条件

- (1) 還元用試料はおのおの空気浴 120°C で3時間乾燥し、付着水を除去してデシケーター中に保存する。
- (2) 試料は各粒度のものをそれぞれ1回に約 500 g とする。ただし焼結鉱のように比容積の極端に異なるものは試料層の高さがほぼ同一となるように重量を変えることにする。
- (3) 還元温度は 900°C を標準とし、必要に応じて

800°C あるいは 700°C, 1000°C の測定を加える。

(4) 還元時間は 180分間を標準とする。

(5) 還元ガスの流量は毎分 15 l とする。

3.3 実験操作

試料を反応管に充填し、窒素またはアルゴンを通じて反応管内を置換し、窒素またはアルゴンを通じながら約 2 時間で所定温度まで加熱し、そのまま 30 分保持したのち、還元ガスに切り替え還元を開始する。

所定時間還元ガスを通じたのちは、ふたたび反応管内を窒素またはアルゴンで置換し、その気流中で 100°C 以下に冷却する。

第4章 被還元性の表示法

4.1 被還元性の表示法

各種鉄鉱石および焼結鉄の被還元性を表示するにはまず粒度および温度を明示し、縦軸に還元率(%), 横軸に時間(分)をとつた 1:1 のグラフに還元曲線を示すことを原則とする。

被還元性を数的に表示する場合には還元開始後 60 分, 120 分, 180 分における還元率にて示すものとする。この場合も粒度および温度を明示しておかねばならない。

また還元率は次式によつて求める。

$$R = \frac{A - B}{A} \times 100$$

R: 還元率%

A: 還元前 Fe 1 g あたり結合酸素量

B: 還元後 Fe 1 g あたり結合酸素量

註1: 試料調整

1 回の実験に用いる試料は 500 g とし、通常ふるい分け後の試料から還元用試料と原鉄の分析用試料を採取するが、鉄物組成そのほかに変動の大きい鉄石の場合にはつぎのとおり行なう。15 mm 以下の鉄石については 4 分法で採り (15 mm 鉄石は 1 回に約 60~80 個) 20 mm 鉄 (約 20~30 個) 以上の粒度では鉄石の個々について、肉眼観察と簡単な比重測定用天秤による測定結果から 2~3 のグループに分類し、各グループに属する鉄石を組合せて採取するが、その際に組合せてえた試料の比重ができるだけ平均値に近い値をとるように留意する。ふるいは角ふるいとし極端に異形の試料は除く。

日本学術振興会第 19 委員会 (第 3 分科会報告)

鉄および鋼中のヒ素定量方法(容量法)

(塩化第1! スズ還元—ヨウ素滴定法)

(昭和 32 年 12 月 6 日決定)

1. 要 旨

試料を硝酸で分解し過塩素酸を用いて硝酸を駆除す

る。

これに塩化第1スズを加えて金属スズを析出させて別し、ヨウ素標準液に溶解しチオ硫酸ナトリウム標準液で逆滴定する。

2. 操 作

試料 1g を三角フラスコにはかり取り硝酸(1+1) (備考 2) 10ml を加え加熱分解する (備考 3)。これに過塩素酸(60%) (備考 4) 10ml を加え過塩素酸の白煙がさかんに発生するにいたるまで加熱蒸発して硝酸を完全に駆除する。少しく放冷後(備考 5) 塩酸(11N) 50ml を加え振りまぜて析出物を溶解し、これに塩化第1スズ(備考 6) 15~20g を塩酸 40ml に溶解して加える。溶液を軽く振りまぜ、ただちに還流冷却管をつけて湯浴上(約90°C) で約 30 分間加熱してヒ酸を還元し金属ヒ素を析出させる。冷却管をつけたまま水で冷却後、アスベストを入れた小形ゲーチルツボ(備考 7) で吸引口過し、塩酸(1+1) で 5 回、つぎに水で 5~8 回洗浄する。沈デンをルツボのままビーカーに入れ、N/50 ヨウ素標準液の過剰を加えガラス棒でアスベスト層をかきまぜて分散させてヒ素を溶解する。ゲーチルツボを取りだした後デン粉溶液を指示薬として N/50 チオ硫酸ナトリウム標準液で過剰のヨウ素を滴定し、つぎの式によつてヒ素量を算出する。

$$\text{ヒ素}(\%) = \frac{[\text{N/50ヨウ素標準液使用量}(\text{ml}) - \text{N/50チオ硫酸ナトリウム標準液使用量}(\text{ml})] \times 0.0300}{\text{試料}(\text{g})}$$

備 考

1. 本法はヒ素量0.01%以上含有の試料に適用する。
2. 硝酸だけで分解しがたい試料の場合は王水(塩酸3硝酸1) 10ml で分解した後本文に準じて操作する。
3. 試料を硝酸で分解したときケイ酸、黒鉛などの残分を認めたときは温水 10ml を加えて希釈したのち吸引口過し、温塩酸(1+1) で洗浄する。ロ液に過塩素酸(60%) 10ml を加え過塩素酸の白煙がさかんに発生するにいたるまで加熱蒸発し、以下本文に準じて操作する。あるいは硝酸で分解後重クロム酸カリウム 0.1~0.2g を加え過塩素酸とともに加熱して黒鉛を揮散させる。以下本文に準じて操作する。
4. 試料中にチタンを含有するときは金属ヒ素の析出が不完全であるから過塩素酸のかわりに硫酸 8.5ml を加え、加熱蒸発し白煙が発生するにいたつたのち本文に準じて操作する。ただし備考 5 の操作による場合は 0.5% (5mg) までのチタンの含有は影響がないので、この範囲内のチタン含有の試料ではこの操作による必要はない。
5. 過塩素酸処理ののちつぎの操作によってもよい。

過塩素酸の白煙を発生させ硝酸を完全に駆除し、少しく放冷後、塩酸 30ml を加え振りまぜて析出物を溶解し、これに塩化第1スズ 10g および塩酸 20ml を加え、塩化第1スズを溶解したのち、湯浴中に入れ液温を 45° に保ち約 30 分間加温(このさいフラスコの口にゴム栓をするか、あるいは小ロートをはめるとよい) してヒ酸を還元し金属ヒ素を析出させる。ただちに沈デンを口過し以下本文に準じて操作する。

6. ヒ酸の還元には塩化水素を飽和した塩化第1スズ溶液 10~15ml を使用してもよい。ただしこの場合は湯浴上(約 90°) における加熱時間を約 15 分間とする。

塩化水素飽和塩化第1スズ溶液の調製方法はつぎのとおりとする。塩酸 650ml に塩化第1スズ 650g を溶解し水冷しながら、塩化ナトリウムに硫酸を加え、加温して発生した塩化水素を送入して飽和させる。この溶液 100 容に対し金属スズ 0.2g の割合で加えて一夜放置したのち使用する。

7. 沈デンの口過はアスベストを入れたゲーチルツボのかわりにロ紙を用いることができる。ロ紙を用いる場合は溶液に水 50ml を加えて希釈したのち口過する。また洗浄後は沈デンをロ紙とともにビーカーに入れ N/50 ヨウ素標準液の過剰を加えて、よくロ紙を破碎してヒ素を溶解させる。

8. この方法では全過程について空実験を行ないヒ素量を補正することが必要である。

9. 分析操作の所要時間は大略つぎのようである。

操 作	所要時間(分)
試料はかりとり	1
分解, 硝酸駆除	6~15
冷却, 試薬添加	4~6
還元	15~30
ろ過, 洗浄	3~7
ヨウ素標準液添加, 溶解	2~4
滴定, 計算	3~4
計	34~67

鉄および鋼中の微量モリブデン定量方法

(吸光光度法, 第1法)

(硫シアン化ナトリウム, 塩化第1スズ, 酢酸ブチル抽出法)

(昭和 32 年 12 月 6 日決定)

1. 要 旨

試料を過塩素酸で分解し、硫シアン化ナトリウムおよ

び塩化第一スズを加えて生ずる硫シアン化モリブデンを酢酸ブチルで抽出して吸光度を測定する。

2. 操作

試料(備考 1.2.3) 0.25 g を 200 ml ビーカーにはかり取り、過塩素酸 (60%) (備考 4) 10 ml を加えて加熱分解し引続き加熱蒸発して 1 分間濃厚な白煙を発生させる。熱源より降り冷却後少量の水を加えて塩類を溶解し、硫酸 (1+1) 15 ml を加えて流水で冷やし 250 ml 分液ロートに洗い移し液量を約 70 ml とする。硫シアン化ナトリウム溶液 (10%) 10 ml を正確に加え、約 30 秒間ふりまぜ、塩化第一スズ溶液(備考 5) 10 ml を加えて 2 分間激しく振まぜたのち、酢酸ブチル 30 ml (備考 6) を正確に加え 1 分間激しく振まぜ、静置して硫シアン化モリブデンを酢酸ブチル層中に溶解させ溶液が 2 層に分れたのち下層の酸液を除去する。ふたたび分液ロート内の酢酸ブチル層に塩化第一スズ溶液(備考 5) 5 ml を加え流水で冷却しながら振まぜ鉄を完全に還元したのち、静置して溶液が 2 層に分れたのち下層の酸液をすて、上層を乾燥口紙を使つて口過して液槽にとり、460 mμ 付近における吸光度をはかり、あらかじめ作成してある検量線(備考 7, 8) によつてモリブデン量を定める。

備考

1. この方法はモリブデンが 0.001~0.005% の試料に適當である。

2. この方法は銅 1%, ニッケル 25%, クロム 25% コバルト 10%, バナジウム 1% を単独に含有する試料にも支障なく使用することができる。

3. タングステンを含む試料では分解時タングステン酸の析出を防ぐために過塩素酸 (60%) 10 ml およびリン酸 3 ml で試料を分解する必要がある。

4. 試料分解に過塩素酸 (60%) 10 ml の代りに硫酸 (1+4) 20 ml および過酸化水素水 (15%) 10 ml を用いてもよいが、この場合には炭化物を分解するために、つぎの操作を加えることが必要である。試料分解後煮沸して過酸水素を除去し、過マンガン酸カリウム溶液 (1%) を滴加して溶液が約 1 分間以上赤紫色を持続するようになつたら滴加をやめ、過酸化水素水 (3%) を滴加してマンガン酸化物を分解し、約 1 分間煮沸をつづけて過酸化水素を除去し、熱源より降り流水で冷却し、250 ml 分液ロートに洗い移し液量を約 50 ml とし、硫シアン化ナトリウム溶液 (10%) 10 ml を加え、以下本文の操作にしたがう。

5. 塩化第一スズ溶液の調製

結晶塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 150 g をビーカー

にとり塩酸 (1+1) 100 ml を加え少し加温して溶解し水で 500 ml にうすめて調製し、少量の金属スズ片を加えて褐色ビンに入れて保存する。

6. 酢酸ブチル添加量は 10 ml まで減してさしつかえない。また精製の必要があれば使用の都度、酢酸ブチル 50 ml を分液ロートにとり硫シアン化ナトリウム溶液 (10%) 5 ml および塩化第一スズ溶液 10 ml を加えて約 1 分間激しくふりまぜ、静置して 2 層に分れたのち下層をすて、上層を褐色ビンに集めて使用する。

7. この方法は発色時の溶液の温度が吸光度に影響をあたえるから、検量線作成時の液温と定量時の液温の差は $\pm 3^\circ$ を超えてはならない。

8. 検量線の作成、モリブデン含有量既知の標準鋼または純鉄 0.25 g にモリブデン標準液 ($10 \gamma \text{Mo/ml}$) 0~12.5 ml (0~0.05% Mo に相当) を加えた調合試料を用い、本文の操作に準じて処理して吸光度をはかり、モリブデン量との関係曲線を作り検量線とする。

モリブデン標準液 ($10 \gamma \text{Mo/ml}$) は結晶モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.184 g を水 500 ml に溶解して原液 (0.2 mg Mo/ml) を作り重量法によつて力価を決め、必要量だけ計算量の水でうすめて調製する。

9. 分析操作の所要時間は大略つぎのようである。

操 作	所要時間(分)
試料はかり取り	1
分解, 蒸的, 白煙発生	5
冷却, 分液ロートに洗い移す	3
試薬添加, 酢酸ブチル分離	8
測定, 計算	1
計	18

塩基性鋼滓中の酸化第 1 鉄, 第 2 鉄 および全鉄の同時定量法

(EDTA 連続滴定法)

昭和 33 年月 4 日 9 決定

1. 要 旨

試料を炭酸ガス気流中で、塩酸で分解し、酢酸ナトリウムおよび塩酸で、溶液の pH を調節して、サルチル酸を指示薬として EDTA 標準液で滴定し、第 2 鉄を定量する。ついで過流酸アンモニウムを加えて、第 1 鉄を酸化して同様にして滴定し第 1 鉄を定量する。またこれらの含量より全鉄を求める。

2. 操 作

試料 0.1~0.2 g を 300 ml フラスコにはかり取り、

塩酸 (1+1) 10 ml を加え、三角フラスコ内に炭酸ガス(備考 1,2)を通じながら加熱分解し、引続き加熱して液量を約 5~6 ml とする。炭酸ガスを通じながら室温迄流水を用いて冷却し、直ちに酢酸ナトリウム溶液(35%)を少量ずつ加えて、振りまぜながら中和し、液溶が褐色を呈したら(備考 3)塩酸 (1+1) をピペットで滴々加えて振りまぜ、褐色を消去させる。ついで過剰に 1 滴加える。

水を用いて液容を 130~150 ml とし、サルチル酸溶液 (1% アルコール溶液) 少量を加えて振りまぜ 0.02M—EDTA 標準液(備考 4)で滴定し、終点近くに至つて充分振りまぜ(備考 5)ながら紫青色が消えて、無色あるいは淡黄色になつた点を終点とする。これに要した EDTA 標準液量を A ml とする。つぎに過硫酸アンモニウム溶液 (10%) 5 ml を加えて振りまぜ、0.02M—EDTA 標準液で滴定し、終点近くに至り充分振りまぜながら紫青色が消えて、淡黄色になつた点を終点とし、これに要した標準液量を B ml とする。

つぎの式によつて酸化第一鉄量、酸化第二鉄量および鉄量を算出する。

$$\text{酸化第 1 鉄(\%)} = \frac{0.02\text{M—EDTA 標準液使用量(B ml)} \times 0.1505}{\text{試料 (g)}}$$

$$\text{酸化第 2 鉄(\%)} = \frac{0.02\text{M—EDTA 標準液使用量(A ml)} \times 0.1673}{\text{試料 (g)}}$$

$$\text{全鉄(\%)} = \frac{0.02\text{M—EDTA 標準液使用量(A+B) ml} \times 0.1117}{\text{試料 (g)}}$$

備 考

1. 試料を塩酸 (1+1) で処理分解するとき、塩化第一鉄が酸化されるおそれが少ないならば、三角フラスコ内に炭酸ガスを通ずる操作を略してもよい。

2. 炭酸ガスを通ずる代りに三角フラスコ上にロートをのせ、重炭酸ナトリウム約 3 g を数回に分けて加えるのもよい。

3. 溶液中に第 2 鉄 (Fe^{+3}) が 1 mg 以下では、酢酸ナトリウムによる中和の際、褐色が淡く見究め難くなるので、適当な pH 試験紙および pH 計を用いて pH を 2~3 に調節するか、あるいはまた一定量の Fe^{+3} (5~10 mg) を添加し、後に補正してもよい。

4. 0.02M, EDTA 標準液の調製

エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム塩(特級)7.50 g を適量の水に溶かして 1 l に希釈する。

本溶液の力価は、電解鉄溶液の一定量を分取し (Fe^{+3} 10 mg) pH を本文に従つて、2~3 に調節后、液温を 30

°C にして EDTA 溶液を用いて滴定し、サルチル酸—鉄の呈色が消失する点を終点とし、これより力価を求める。

5. EDTA による滴定は室温 (18~20°C) ではやや反応が遅いので充分振とうを行つて、過剰滴定をさけなければならない。

しかし、第 1 鉄を第 2 鉄に酸化して行う滴定では約 30 °C に温めると比較的反応が速やかになる。

6. 滴定溶液中に、かなりフツ素およびリン酸があるときは負誤差の原因になるばかりでなく、フツ素はサルチル酸—鉄の呈色を阻害する。かかる場合は、チロン溶液 (1%) を用いるのがよく、終点は青緑色→黄色である。

なお、フツ素の抑制に飽和ホウ酸溶液 10 ml を加えるといふ。

7. 滴定溶液中、チタンが TiO_2 として 1 mg 以上あるときは正誤差の原因になるから注意しなければならない。

8. 本法によつて、直接全鉄を求めようとするときはつぎのようにする。

試料を三角フラスコあるいはビーカにはかり取り塩酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱分解後、硝酸 1~2 ml を加えて第 1 鉄を第 2 鉄に酸化し、室温に冷却する酢酸ナトリウム溶液 (35%) を少量ずつ加えて中和し pH を調節後、全容を 130~150 ml に希釈して液温を約 30°C にし、サルチル酸溶液 (1% アルコール溶液) 少量を加えて振りまぜ、0.02M EDTA 標準液で滴定する。

9. pH 調節の簡略法として、つぎのようにするのもよい。試料を三角フラスコにはかり取り、硫酸 (1+9) 40 ml を加えて加熱分解後、室温に冷却し水 50 ml および酢酸ナトリウム飽和溶液を pH が 2~3 になるようにその一定量を加えて、以下本文に従つて 0.02M—EDTA 標準液で滴定する。

10. 分析操作の所要時間は大略つぎのようである。

操 作	時 間 (分)
試料はかりとり 分解、蒸発、冷却	1 3~5
pH 調節、希釈 滴 定・計 算	2 4~5
計	10~13

鉄および鋼中のリン分析方法

(吸光光度法第 2 法)

(錯酸エチル—錯酸ブチル抽出モリブデン青法)

昭和 33 年 6 月 30 日決定

1. 要 旨

試料を硝酸で分解し、過マンガン酸カリウムを加えてリンを酸化し、モリブデン酸アンモニウムを加え錯酸エチル—錯酸ブチル混合溶媒でリンモリブデン酸を抽出する。これに塩酸—塩化第 1 スズ溶液を加えてリンモリブデン酸をモリブデン青に還元し、その吸光度を測定してリンを定量する。

2. 操 作

試料(備考 1~6) 0.1 g を 100 ml ビーカーにはかりとり、硝酸 (1+2) 10 ml を加えて加熱分解し、酸化窒素を駆除したのち、直ちに過マンガン酸カリウム (1%) を滴加して紅色を呈するにいたらせ、煮沸してリンを酸化する。亜硝酸ナトリウム溶液 (1%) を滴加してマンガン酸化物を分解し、引き続き煮沸して過剰の亜硝酸を分解駆除する。流水を用いて室温まで冷却しモリブデン酸アンモニウム溶液 (3%) 10 ml を加え、100 ml 分液ロートに洗い移す。錯酸エチル—錯酸ブチル混合(備考 7) 溶媒 10 ml を正しく加え、30 秒間激しく振りまぜてリンを抽出する。しばらく静置して 2 層に分ち、分液ロートの栓および内部を少量の水で洗い、下層の水溶液を完全に取りのぞき分液ロートに塩酸—塩化第 1 スズ溶液 50 ml (備考 8) を正しく加え、振りまぜてモリブデン青を発色させる。溶液の 1 部を液槽にとり、吸光度を測定し、あらかじめ作製(備考 10)してある。検量線(備考 8)によつてリンを定量する。

3. 備 考

1. この方法はリン含有量 0.1% 以下の試料に適用する。

2. クロムなどを含み、硝酸 (1+2) では分解困難な試料のときには、混酸 (硝酸 1 + 塩酸 1) 10 ml を加えて加熱分解したのち、さらに過塩素酸 5 ml を加え加熱して過塩素酸の白煙を激しく発生させて大部分の酸を駆除する。冷却後、少量の水で溶解し、これに亜硫酸ナトリウム溶液 (1%) 10 ml を加え、煮沸し重クロム酸などを還元し、引き続き煮沸して過剰の亜硫酸を駆除し、流水を用いて室温まで冷却する。過塩素酸 8 ml を加え、ついでモリブデン酸アンモニウム溶液 (3%) 10 ml を加え、以下本文にしたがって操作し、リンを定量する。

3. タングステンを含む試料においては備考 2) により処理分解したのち、生じたタングステン酸の沈殿を炉過し、温水で洗滌し、以下備考 2) にしたがって操作してリンを定量する。

4. バナジウム 0.1% 以上を含む試料においては備考 2) に湿じて試料を分解し、バナジウムを亜硫酸ナトリウムによつて還元してリンを定量する。

5. ニオブ(タンタル)を含む試料においては備考 2)

によつて処理分解したのち、タングステン酸ナトリウム溶液 (0.3%) 10 ml 過塩素酸 15 ml を加えて液量が約 5 ml となるまで加熱蒸発する。少しく冷却後塩酸 5 ml および水を加えて液量を約 50 ml とし少しく煮沸したのち濾過し、塩酸 (2%) で洗浄する。濾液は加熱蒸発して大部分の酸を駆除し、以下備考 2) に準じて処理してリンを定量する。

6. ヒ素 0.1% 以上を含む試料においては硝酸 (1+2) で試料を分解したのち、過塩素酸 5 ml を加えて加熱し、過塩素酸の白煙が盛に発生するにいたらせ、少しく冷却後、臭化水素酸 5 ml を加え加熱して過塩素酸の白煙が発生するにいたらせて、ヒ素を揮散するとともに大部分の酸を駆除する。冷却後、硝酸 (1+2) 10 ml, モリブデン酸アンモニウム溶液 (3%) 10 ml を加え、以下本文の操作によつてリンを定量する。

7. 錯酸エチル—錯酸ブチル混合溶媒の調製: 錯酸エチルと錯酸ブチルを 7:3 の容量割合で混合する。

8. 塩酸—塩化第 1 スズ溶液の調製: 結晶塩化第 1 スズ 100 g を塩酸 500 ml に溶解し、水を加えて全量を 1 l とする。別にメチルアルコール溶液 (メチルアルコール 1 + 水 1) を調製し、塩酸—塩化第 1 スズ溶液とメチルアルコール溶液を 1:9 の割合で混合する。この混合溶液は 24 時間以内は還元力に変化がないから使用可能である。

9. 検量線の作成: 100 ml 分液ロートに硝酸 (1+2) 10 ml を加え、これにリン標準溶液 0~100 γ を加え、モリブデン酸アンモニウム溶液 (3%) 10 ml を加え、以下本文の操作にしたがって処理し吸光度を測定し、リン含有量と吸光度との関係曲線を作製し検量線とする。

試料を備考 2) により処理し、過塩素酸を使用して酸度調節した場合は、硝酸 (1+2) 10 ml のかわりに過塩素酸 8 ml を使用して、検量線を作製する。

あるいはそれぞれリン含有量の異なる標準試料を本文にしたがって処理して吸光度を測定して検量線を作製してもよい。

10. この方法によるモリブデン青の最大吸収は波長約 720 m μ である。

この方法の所要時間は大異つぎのとおりである。

操 作	炭素鋼(分)	ニッケルクロム鋼(分)
試 料 秤 量	1	1
分 解	2	3~5
酸 化	1	2
還 元	3	2
冷 却	1	1
試 薬 添 加	1	1
抽 出	1	1
色 調 定 計 算		
計	9	13~15