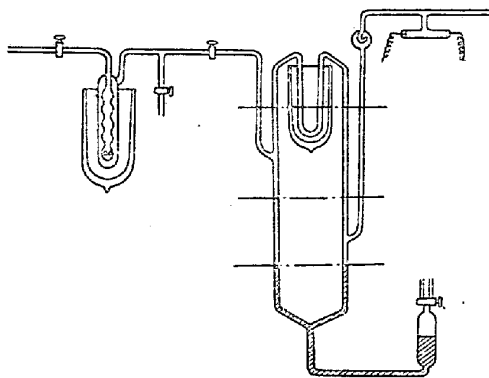


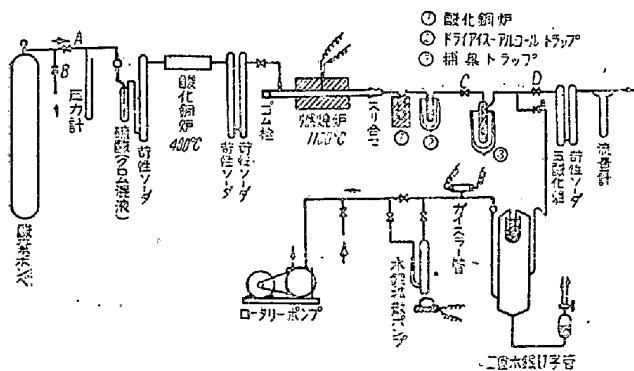
第 4 表

燒鈍溫度	ガ ス 組 成		時 間	C %
	水 素	水 蒸 氣		
700 °C	100%	0%	30分	0.0138
	90%	10%		0.0015
800 °C	100%	0%	//	0.0106
	90%	10%		0.0023
900 °C	100%	0%	15分	0.0192
	90%	10%		0.0118

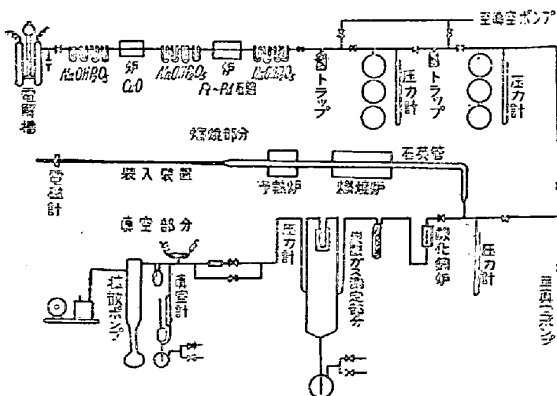
得る事を示した。酸素製鋼等の關係で液體空氣の入手可能なる場合は流動法と二重水銀 U 字管を組合せれば C = 0.400 ~ 0.001% の範圍に渡り、±0.0005% の精度で分析が出来操作簡便且つ正確である事を認めた。



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

(111) 砂鐵の T.Fe, TiO₂ 及び燒結鐵の T.Fe, As の迅速分析法

(燐酸法)

富士製鐵KK 室蘭製鐵所

○森本 武生・瀧澤英郎・大竹三義

I. 緒 言

製鐵原料として砂鐵の利用及び其の研究が盛んになって来て、特に當所は製鐵資源として他所に比較して、地理的にも、多量に利用されている。随つて砂鐵、並に砂鐵配合燒結鐵の分析も、迅速且つ正確が期せられて来たが、從來より砂鐵混合試料は溶解が困難であり、溶解に付いては殆んどアルカリ（過酸化物を含む）を用いてのニッケル、磁製器具に依る溶解、酸性鹽に依る溶解、又は弗化水素酸を用いる白金器具に依る分解等を行つて来たが、何れの方法にも夫々使用器具の制約を受け、爲に分解に時間を要し、且つ多數の試料處理に不適當であり、又或る程度の熟練を要した。特に燒結鐵の砒素定量の場合、強酸で溶解を行うも、分解終了時に於て完全な溶、不溶が判然とせず、茲に $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ としての強力な反應を應用して、燒結鐵等の難溶性試料に利用すべく検討した。先に椿勇氏は燐酸溶解法に依る砂鐵の分析に付て發表されていたが、同氏法に依れば還元器を用い、亞鉛アマルガム還元を行い定量されているが、同法は一時に多數の試料を處理し、簡單迅速を旨とする現場分析には幾分不向ではないかと考へたので種々新分析法を検討し、平爐滓、褐鐵礦（特に貧鐵）、赤鐵礦、磁鐵礦にも應用し現場化したので報告する。

II. T.Fe の定量法

1. 現在迄の定量法を簡単に述べれば

- a) 試料秤量 → HCl + HNO₃ 溶解 → 不溶解殘渣濾過 → 灼熱灰化 → アルカリ熔融 → 主液と合し定量。
- b) 試料秤量 → HCl, HF 溶解乾固 → HCl 溶解定量。
- c) ニッケル坩堝使用、過酸化アルカリ熔融定量。
- d) 白金坩堝、磁製坩堝を使用酸性合劑にて處理定量。

2. 本法に依る砂鐵、燒結鐵等の T. Fe 定量法。

操作條件を種々検討した結果、次の如き定量法を決定した。分析操作 試料 0.1~0.2g (200 メッシュ以下) (燒結鐵の場合は試料 0.1~0.2g を磁製坩堝に秤り 20~60 分、700~800°C に灼熱し之をピーカーに入れ附着した試料は少量の HCl (1:1) にて溶解洗入れ、H₃PO₄

を加へて分解する) を乾燥した 200cc ビーカーに秤取し H_3PO_4 (sp. g. 1.7) 10cc を加へて加熱溶解し、着色沈着物を認めない時稍々冷却し、之に $HCl(1:1)$ 20cc を加へ、沸煮し $FePO_4 + 3HCl = FeCl + H_3PO_4$ の完全發色(煮沸時間 3~5 分)を見て、日本標準規格、又は學振法に準じ、規定過滿飽酸カリにて鐵を定量する。

3. 定量結果

品名	従來法に依る Fe%	當所法に依る Fe%
關東原鐵	42.95 43.10	43.07
關東磁選精鐵	55.40 55.30	55.46
北東尾鐵	27.95 27.80	27.87
チタン鐵鐵	50.55 50.62	50.46

4. 分析所要時間

a) 砂鐵

操 作	時 間 (分)
秤量	1
燐酸溶解	5~10
冷却, 鹽酸添加煮沸	3~5
還元, 稀釋	4
滴定, 計算	1~2
計	14~22

b) 有機物, 炭素分のある試料(例, 燒結鐵, 褐鐵鐵, 赤鐵鐵, 磁鐵鐵).

操 作	時 間 (分)
秤量	1
有機物等分解灼熱	20~60
燐酸溶解	15~20
冷却, 鹽酸添加煮沸	3~5
還元, 稀釋	4
滴定, 計算	1~2
計	44~92

III. TiO 分析法 (比色法)

1. 現在進行はれた分解, 及び定量法

a) 過酸化に依るニッケル坩堝又は、磁製坩堝に依る熔融處理.

b) 酸性合劑に依る白金坩堝, 又は磁製坩堝に依る熔融處理.

c) 酸分解可能な試料は (イ)亞硫酸水飽和, (ロ)硫酸鹽に依る加水分解, (ハ)液狀亞鉛アマルガムに依る還元處理, (ニ)クペロンに依るチタン分離處理, 以上分解

處理後, 重量法, 滴定法, 比色法に依つて定量して來た.

2. 當所法に依る TiO_2 定量法

分析操作, 試料 0.1g (200 ムッシュ以下) 100~200cc ビーカーに秤取し(貧鐵の時は坩堝に秤取し 700~800°C に 20~30 分灼熱して、之をビーカーに入れ附着試料は少量の $HCl(1:1)$ にて溶解試料と合併する) H_3PO_4 (sp. g. 1.7) 7~10cc. $H_2SO_4(1:1)$ 5~6cc を加へて加熱分解して白煙發生するに及び、2~3 分にしてビーカー内の溶液が透明となり、殘渣に着色なきに至りて、冷却し少量の水 (30~40cc) にて稀釋し 100cc メスフラスコ, 又はメスシリンダーに濾別し 5% H_2SO_4 にて洗滌し、冷却 $H_2O_2(10\%)$ 約 5cc を加へて標線迄稀釋して標準物と比色定量する。

3. 分析結果

試料名	従來法に依る $TiO_2\%$	當所法に依る $TiO_2\%$
チタン鐵鐵	25.95	26.04
富岸砂鐵	26.00	26.12
富内鐵鐵石	10.20	10.48
蛇田海綿鐵	12.35	12.10
關東砂鐵	7.65	7.97
南部海綿鐵	9.00	9.17
	14.90	14.72

4. 分析所要時間

操 作	時 間 (分)
試料秤量	1
燐酸分解	10~15
冷却, 稀釋, 濾過	3~5
冷却, 比色	3
計	1
計	18~25

IV. 燒結鐵の砒素迅速定量法

1. 要旨, 試料(200 ムッシュ以下) 0.1~0.5g を $HNO_3 + HCl$ を加へ之に H_3PO_4 (sp. g. 1.7) $H_2SO_4(1:1)$ を加へて分解, 浮遊物を濾別し, 白煙發生, HCl を加へて溶解し乾燥鹽化水素飽和鹽化第一錫溶液を加へ金屬砒素に還元し, 以下學振編鐵鋼迅速分析法砒素定量第二法に準じ, 砒素を定量する。

2. 分析所要時間

操 作	時 間 (分)
試料秤量	1
分 解	20~30
過鹽素酸, 硫酸處理	5~10
冷 却	1

稀鹽酸溶解, 不溶物濾過洗滌	10~15
濃縮白煙發生	20~30
鹽酸溶解, 還元劑添加	1~2
還元	10
濾過洗滌	5~7
沃度滴下溶解	2~5
滴定計算	3~4
計	78~115

V. 結 言

- 1) 磷酸法に依り砂鐵のみならず、難溶性の燒結鐵も容易に溶解し得、平爐滓、赤鐵鐵、磁鐵鐵にも利用できる。
- 2) 砂鐵の磷酸溶液を一般の鐵定量法に準じて行つても精度の良い鐵%の結果が出る。
- 3) 同じく砂鐵の磷酸溶液から、チタンの比色定量が出来る。
- 4) 燒結鐵の試料に付いては平均 30 分位、充分灼熱すれば、容易に磷酸溶解が出来る。
- 5) 燒結鐵の砒素定量に付いては、當所案の乾燥鹽化水素飽和鹽化第一錫を還元劑として、定量時間の非常な短縮をはかつた。
- 6) 本操作に依り一時に多數の試料の處理が出来る。

文献 椿 勇 鐵と鋼 昭和 19. 4
 細田, 桐野 學振 19 委 2233
 學振編 (改版) 鐵鋼迅速分析法 (63)
 池野, 森本 學振 19 委 2162
 W. M. Thomson: J. Amer. Chem. Sec,
 1935. 57. 619

(112) 鋼及び銑鐵中の珪素光電比色 迅速分析法の研究

(硫酸溶解弗化水素酸添加による新珪素定量
 法の基礎條件並びに各種元素の影響の検討)

八幡製鐵株式會社八幡製鐵所技術研究所

○神森 大彦・向江脇公雄・大羽 信夫

鐵鋼中の珪素定量法は日本標準規格法では試料を硝酸または王水に溶解し硫酸を加えて珪素を不溶性珪酸となし濾別後弗化水素酸を加えて蒸發揮散させその減量より珪素を定量している。また學振法では第 1 法として試料を鹽酸および少量の硝酸で加熱分解し蒸發して不溶性珪酸を析出させこれを遠心分離してその嵩から珪素量を決定する方法も、第 2 法として試料を硝酸に溶解し弗化水素酸および鹽化カリを加えて珪素を珪弗化カリとして沈澱し濾別後沈澱を温湯に溶解し苛性ソーダ標準液で滴定

する方法を、また第 3 法として試料を硫酸と硝酸に溶解し蒸發して不溶性珪酸を析出させ濾別後酸素氣流を吹きつけながら濾紙を灰化し後に残つた珪酸を秤量して珪素量を定める方法を採用している。これらの方法は何れも約 0.01% 以下の微量珪素の定量が困難であるため、鐵力板等の低珪素鋼材生産上微量珪素の工業分析法が必要となつた。そこで微量分析に適した比色法の研究を志したが、從來比色法は個人誤差が大きい等の理由から現場分析室では餘り利用されなかつたので、この難點を除くために肉眼によらず電氣的に比色を行う光電光度計を用いることとし、國産の各種光電光度計を比較したが何れも感度不足その他の難點が見出されたので新に鐵鋼分析に適した高感度でしかも取扱いの容易な光電光度計を試作し、これを用いて光電光度計による鐵鋼中の微量珪素分析法を研究した。

鐵鋼中の珪素比色分析法としては A. 金屬材料研究所法, B. 新扶桑製鋼所法並びに C 英國規格法があるのでこれらを検討した結果, A はやや熟練を必要とし, B は光電光度法としては比色液の褪色が早く, C はやや長時間を要した毎回空試験を必要とする不便が見出されたので, 新にこれらの方法の長所のみを集めた方法を確立することにした。即ち試料を硫酸と過酸化水素に溶解し, モリブデン酸アンモンを加えて珪素を珪モリブデン酸とした後弗化水素酸を加えて燒, 砒素, 鐵の影響を除去しておき硫酸第一鐵アンモンを加えて珪モリブデン酸を還元して生ずるモリブデン青の青色を比色することにした。この方法の基礎條件を決定するために, (1) 珪モリブデン酸生成時における硫酸濃度の影響, (2) モリブデン酸アンモン溶液添加量の影響, (3) 弗化水素酸添加量の影響, (4) 硫酸第一鐵アンモン溶液添加量の影響, (5) モリブデン青の生成に對する時間の影響, (6) 本法における鐵共存量の影響を検討した結果, 次の分析操作を決定した。

分析操作: 試料 0.2g を 200cc 瓜型フラスコにとり硫酸 (1:6) 17cc 及び過酸化水素水 (15%) 10cc を加えて靜かに加熱溶解する。引續き煮沸して過剰の過酸化水素を分解し過マンガン酸カリ液 (1%) を滴加して少量の二酸化マンガンの沈澱を生ぜしめた後, 過酸化水素水 (3%) を滴加して沈澱を分解し, さらに 1 分間煮沸して過剰の過酸化水素を分解する。熱源より降り冷却後 250cc メスフラスコに洗い移し標線まで稀釋しよく混和する。これよりピペットを用いて 50cc を 100cc メスフラスコに分取し, モリブデン酸アンモン溶液 (10%) 8cc を混和し 4 分間放置して珪素を珪モリブデン酸となし,