

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, 従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 はやゝ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,

フラスコを振盪しつつ弗化水素酸 (5%) 20cc を加えた後、直ちに硫酸第一鐵アンモン溶液 (30%) 5cc を加えてふりませ線まで稀釋し 2 分間以上經過してからフィルター S36 (660 $\mu$ ) を用いて比色し豫め作成してある檢量線を使つて珪素量を決定する。

著者等が試作した光電光度計を用いたときには上述の操作では珪素量が 0.03~0.4% の試料に適し、珪素含有量が約 0.03% 以下の場合には次の操作に従うのが適當であつた。即ち上述の操作中硫酸 (1:6) 添加量を 7cc に變更し、また 1 分間煮沸して過剰の過酸化水素を分解してから水を加えて液量を約 40cc とし液温を約 50°C に保ちモリブデン酸アンモン溶液 (10%) 12cc を加え 4 分間放置し冷却後、弗化水素酸 (5%) 25cc を加えてふりませ直ちに硫酸第一鐵アンモン溶液 (30%) 5cc を加えてふりませ、10Jcc メスフラスコに洗い移して標線まで稀釋混和し、2 分間以上經過してからフィルター S66 を用いて比色し豫め作成してある檢量線を使つて珪素量を決定する。

これらの方法を現場分析室に於て實施したところ、硫酸、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、モリブデン酸アンモンは特に珪素を含まないもの (官封特級試薬がよい) を用いたときには再現性もよく所要時間は 13~17 分間でモリブデン青の青色は少くとも 1 時間は安定であつた。なお他の試薬は官封一級程度のものでよいが、使用する水は珪素を含まないものを選ぶ必要があつた。

以上の方法は従來の學振法の各方法よりも迅速であるため熔落試料、銑鐵並びに珪素鋼中の珪素迅速分析にも利用したい希望が多かつたので、さらに本法による高珪素定量法を検討した結果、珪素含有量が 0.4~5% の試料では次の操作に従うのがよいことを確めた。即ち本文の操作中試料秤取量を 0.1g に變更し、250cc メスフラスコを用いて稀釋した試料溶液からピペットを使つて 10cc (珪素含有量 0.4~2% の場合に適用、2~5% の場合は 5cc) を 100cc メスフラスコにとり、硫酸第二鐵アンモン溶液 (8.6g/100cc) 10cc (=20mg Fe) および硫酸 (1:6) 2.5cc (珪素含有量 2~5% のときは 3cc) を加え、水を加えて液量を約 50cc とし以下本文の操作に従う。なお、高珪素試料の場合は試料溶解時珪酸が析出しないように徐々に溶解する必要があり反應が烈しくなつたときは少し冷却すればよい。まい銑鐵等で 250cc メスフラスコを用いて稀釋したとき黒鉛等の殘渣を認めるときには上澄液を使用するか、または必要量だけ濾過して用うればよかつた。

次に本法における各種共存元素の影響を調べた結果、

磷、砒素の共存はその量が多くとも何等支障を來さないが、本文の操作に従つたときにはクロム約 5%、バナヂウム約 5%、ニッケル約 20%、コバルト約 20% 以上共存の場合はこれら有色イオンの影響によつて高い結果を與えるので、本文の操作においてモリブデン酸アンモン溶液 (10%) の添加のみを省いて空試験を行いその値を差引いて珪素量を決定しなければならないことがわかつた。

以上の實驗の結果、鐵鋼中の 0.001~5% の珪素を約 15 分間で定量出来るようになったので、當所製鋼部、工作部、技術研究所、檢定課において目下實用中であるが規格法分析値とよく一致したよい成績を収めている。

### (113) 鑄鐵中の室素定量法について

九州大學教授 工博 谷 村 熙  
九州大學助教授 松 田 公 扶  
九州大學大學院 ○松 藤 恭 介

#### I. 緒 言

鑄鐵中の室素定量法は未だ鋼の場合の如くには正確には出來ないので、其定量法を検討した。

定量法には眞空熔融法、燃焼法、蒸溜法あるが多く用いられる蒸溜法について實驗をした。

さて蒸溜法では鑄鐵中に Ti, V, Cr, Al, Si 等が存在する場合之等の室化物は酸に不溶性であり、この殘渣の處理が厄介である。この處理法には種々の提案があるが、その中で HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 法、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 法、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HKSO<sub>4</sub> 法につき検討した。

#### II. 實 験

先づ有佐銑、八幡鑄型銑、大暮木炭銑、矢作電氣銑の各試料を旋盤で削り實驗に供した。分析結果及空實驗値を示せば次の如くである。

#### III. 考 察

第一表により不溶解性室化物の分析値を各處理法について比較すれば、學振法による H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> 法は他二法に比して低値を示している。之は HClO<sub>4</sub> の酸化力が大きい爲であるとされている。勿論殘渣を分解するに必要な時間は試料の種類や量によつて異なるが、學振法の如く一時間も白煙を發生する様な操作の下で室素が或程度酸化する事が考へられる。

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CuSO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO 法及 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KHSO<sub>4</sub> 法は何れも前方法に比して良好な結果を示している。特に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-