

第一表 分析結果

分析法	H ₂ SO ₄ -HClO ₄ 法			H ₂ SO ₄ -CuSO ₄ -K ₂ SO ₄ 法			H ₂ SO ₄ -KHSO ₄ 法		
	S _N %	I _N %	T _N %	S _N %	I _N %	T _N %	S _N %	I _N %	T _N %
大 暮 銑	0.0031	0.0008	0.0039	0.0031	0.0016	0.0047	0.0028	0.0024	0.0052
	0.0027	0.0004	0.0031	0.0031	0.0014	0.0045	0.0028	0.0023	0.0051
八 幡 鑄 型 銑	0.0030	0.0016	0.0046	0.0026	0.0025	0.0051	0.0020	0.0045	0.0065
	0.0025	0.0009	0.0034	0.0026	0.0024	0.0050	0.0022	0.0038	0.0060
有 佐 銑	0.0028	0.0016	0.0044	0.0020	0.0064	0.0083	0.0023	0.0070	0.0093
	0.0021	0.0017	0.0038	0.0020	0.0059	0.0079	0.0020	0.0065	0.0085
矢 作 電 氣 銑	0.0017	0.0012	0.0029	0.0014	0.0026	0.0040	0.0021	0.0032	0.0058
	0.0015	0.0015	0.0030	0.0015	0.0023	0.0038	0.0018	0.0028	0.0046

(註) 上表にて S_N, I_N, T_N, は夫々 Soluble, Insoluble Nitrogen, Total Nitrogen なる事を示す。

第二表 空 實 験 値

分析法	H ₂ SO ₄ -HClO ₄ 法	H ₂ SO ₄ -CuSO ₄ -K ₂ SO ₄ 法	H ₂ SO ₄ -KHSO ₄ 法	學振法による制限値
S _{Ng}	0.00003	0.00004	0.00003	0.00004
I _{Ng}	0.00006	0.00005	0.00007	0.00008

KHSO₄ 法により試料大暮銑を用いて残渣の處理時間と不溶性窒化物溶の値との關係を實驗したところ、硫酸白煙發生後 10 分, 20 分, 40 分加熱を続け夫々 0.0010 N%, 0.0023N%, 0.0023N% なる値を示し硫酸白煙發生時間約 20 分間にて完全に残渣を分解し終る事を確かめた。

試料を鹽酸にて溶解するとき、溶解時間長ければ不溶性窒化物が漸次溶解して來る様な事が考へられるので大暮銑について試料が完全に分解した後、10, 20, 40 分間加熱を行つて見たが夫々 0.0025N%, 0.0028N%, 0.0027N% の値が得られ試料分解度更に相當時間加熱を續けても、定量値に大して變化がない事が判つた。

鑄鐵中の窒素量は極めて少いのでその定量に當つては蒸溜水、試薬、雰囲気の影響少くし空實驗値を一定且低い値に保つには細心の注意を要する。又試薬には最純品を使用した。尙濾過の場合に濾紙を用いるときは、その分解操作が難かしいので石綿を用いて好結果を得た。かくして空實驗値は第二表に示す如く何れの處理法にても學振法による制限値以下であつた。

IV. 結 論

本實驗の結果を要約すれば

- 1) H₂SO₄-HClO₄ 法は一般に低値を與へる。
- 2) 普通鑄鐵にては H₂SO₄-KHSO₄ 法によつて良好な結果を得る。即ち残渣の處理時間短く且分析値に再現性がある。
- 3) 溶解窒素の値は試料分解後、相當時間加熱を續け

ても大差無い。

4) 之に用うる試薬は空實驗値が一定且低い値に保つ様なものを選ばねばならない。

(114) 鑄鐵中の酸化物定量法について

九州大學教授 工博 谷 村 熙
 " 助教授 松 田 公 扶
 " 助手 ○谷 口 希 一

I. 緒 論

最近鑄鐵の黒鉛化現象に對してその中に含有される酸素が影響する事が種々論議され來れるも未だ確然たる結論は出ていない。これは鑄鐵中の酸素定量法が確立せられていない點に歸因する。著者等はこの問題を解決するために沃素水溶液を用いて種々の鑄鐵中の酸化物を定量し、その値を溫硝酸法及 Hertz 法による値と比較検討したるに個々の酸素を定量するためには沃素水溶液法は比較的良法なる事を見出した。然し尙 FeO の定量値及空實驗値の高い事等若干の問題を残している事が判つたので今回之等の點を検討してその改良法を見出すと共に最近英國に於て發達せる Al-還元法による定量値と比較検討した。

II. 沃素水溶液法に對する検討

鑄鐵中に介在する酸化物を化學的手段によつて正確に分離定量することは仲々難かしい問題である。鑄鐵中に存在する酸化物としては FeO, SiO₂, MnO 及 Al₂O₃ 等が主成分であるが之等は互に結合して珪酸鹽等を形成したり、硫化物等と結合することも考へられる。沃素水溶液法による残渣定量法に於て之等酸化物が果して完全に抽出定量出來ているか否かを検討するために、鑄鐵中に存在可能と考られる酸化物の中 FeO, SiO₂, MnO, Al₂O₃, FeO-SiO₂ 系化合物 (Fayalite) 及 FeO-SiO₂-

MnO 系化合物 (遊離成分を含まざるもの) 等各々の沃素水溶液法に對する舉動を検すれば間接的ではあるが大體この分析法の信頼度を確認出来るものと考へられる。これ等酸化物の中 SiO₂ 及 Al₂O₃ は遊離状態では化學的に非常に安定なることは衆知の事で殘餘の FeO, MnO, FeO-SiO₂ 系化合物及 FeO-SiO₂-MnO 系化合物に對して検討すればよい。

i) 沃素水溶液に對する溶解度

沃素水溶液法による殘渣分析法としては先づ試料を沃素水溶液に溶解して不溶解酸化物等を分離するのであるが、此の操作に於ける上記酸化物の溶解度は Taylor-Austin によると MnO を除き他の酸化物は殆んど溶解しない事を認めている。この MnO の溶解は試料溶解時に溶液の温度上昇し、このため P_H の上昇を來すため、特に鐵の存在する場合に於て著しく溶解する事を示している。吾々も前記酸化物系に對して實驗せしに MnO を除く場合には他の酸化物の溶解はそう問題とならない事を知つた。

ii) After treatment に於ける溶解度

試料を沃素水溶液で溶解して分離した酸化物中には尙種々の不純物 (炭化鐵, 燐化物, シリカゲル及黒鉛中へ鐵鹽等の吸着等) を含有するので、之等を分離除去する操作即ち After treatment を必要とする。此の操作に於ける溶解度を求めるために第 1 段階として文献にて溶け易いとされている MnO を含む SiO₂-FeO-MnO 系鑛滓につき實驗せしに第一表の如き結果を得た。この結果より After treatment の全操作を行うと約 30% は溶解し去るがその殘留物の組成は原鑛滓の組成と略同一

である。即ちこの三元化合物 (少量の Al₂O₃ を含む) はその組織圖から考へて殆んど單獨遊離成分を含まないので各三成分は選擇的でなく一様に溶解しているものと思はれる。又炭化鐵溶解手段である C 處理に於て從來は濾液に黄着色がなくなる迄長時間此の處理をしていたが C 處理を 2~10 時間迄變化して實驗せしに時間と共に徐々に溶解する事が判り、此の黄着色は酸化物の溶解のためであり、炭化鐵の溶解は沃素液等による前處理にて大部分溶解しているので C 處理は約 2 時間にて充分であることが推察される。

尙他の FeO, FeO-SiO₂ 系に對する同様實驗及 Al-還元法 (水素雰囲気中) との比較實驗も目下實施中である。

III. 酸化物の微量定量法

著者等が從來實施して來た殘渣分析法はその空試験値が高い缺點があつたので光電比色計による比色定量、其他若干の改良を加へてその目的を達したので簡単に述べる。

尙定量試料には前記 SiO₂-FeO-MnO 系鑛滓 (少量の Al₂O₃ を含む) を使用した。

i) SiO₂ の定量

從來鹽酸による脱水法を採用していたが SiO₂ 量が微量の場合には操作條件により分析値に變動を與へる事が判つたので殘渣に H₂SO₄ 及 HCl の少量を加へて徐々に加熱して可溶成分を硫酸鹽となし、これを灼熱した後 H₂SO₄-HF 法により直接 SiO₂ を定量して良結果を得た。尙珪モリブデン青による發色を利用して光電比色定

第 1 表 After treatment に於ける鑛滓の溶解度 (試料秤取量 0.1000g)

	原鑛滓	(a) 處理	(b) 處理	(c) 處理	(a) 及 (b) 處理	(a) 及 (c) 處理	(a) (b) (c) 處理
		炭酸ソーダ クエン酸 ソーダ 80°C, 30min	H ₂ O ₂ 水 クエン酸 アシモン 80°C, 2hr.	クエン酸 アンモン 80°C, 2hr			
全灼熱殘渣量 (g)	0.1046	0.0897 0.0875	0.0888 0.0872	0.0499 0.0409	0.0796	0.0460	0.0718 0.0705
溶解損失量 (%)	14.2 16.3	15.1 16.6	54.7 60.8	23.9	56.0	31.4 32.6
	組成 (%)	殘留鑛滓の組成 (%)					
SiO ₂	50.62	47.7 51.3	50.3 52.1	59.3 63.5	52.7	57.5	54.3 55.5
FeO	17.14	20.1 20.3	18.2 18.3	18.3 15.9	20.0	18.1	17.6 17.6
MnO	28.29	28.4 28.5	27.8 28.4	22.9 16.1	31.5	26.7	28.9 28.2
Al ₂ O ₃	1.70	— 2.0	— 2.2	— 4.2	2.2	3.0	2.6 2.0

量法を検討しているが若干の問題を残し有望な方法と思はれる。

ii) MnO の定量

SiO₂ 定量後の濾液を分液したものに AgNO₃ を觸媒とし、過硫酸アンモンによる MnO₄⁻ の呈色を利用して光電比色定量した。

iii) FeO と Al₂O₃ の定量

従来 Fe と Al の分離に NaOH を使用していたが、NaOH は Al 等の不純物を相當含有するので SiO₂ 定量後の分溶液にクツペロンを加へて分離し、FeO は NH₄CNS による Fe(CNS)₃ の發色により光電比色定量し (Ti を含む場合は H₂O₂ による發色)、Al₂O₃ は Fe 分離の濾液にオキシソを加へて抽出して同様比色定量した。

IV. 結 論

以上の結果を總括すれば次の如し。

i) 沃素水溶液法を検討するため種々の酸化物を用いて溶解度を實驗した。その中 SiO₂-FeO-MoO 系鐵滓に對してはその溶解損失量は約 30% にして残留物の組成は原鐵滓の組成と略同一である。長時間のクエン酸アンモン処理は酸化物の溶解量を増すので約 2 時間の處理でよい。

ii) 各酸化物の微量分析法を種々改良した。

(115) 鋼及び銑鐵中のマンガン光電比色迅速分析法の研究

(試料溶解酸の検討並びに各種元素の影響の除去)

八幡製鐵 K. K. 八幡製鐵所技術研究所

神森 大彦・向江協公雄

鐵鋼中のマンガン定量法として現在廣く用いられているのは蒼鉛酸ソーダ法 (日本標準規格法) と過硫酸アンモン法 (學振法) の二つの容量法である。前者は長時間 (約 1 時間) を要し後者はやゝ熟練を要し、また兩者ともクロム等の共存の場合はその影響の除去に長時間を要し、さらに微量マンガンの定量が困難等の難點がある。規格分析の迅速化、微量マンガンの定量、高クロム鋼等のマンガン爐前分析の迅速化のために上の難點のない迅速正確な鐵鋼中のマンガン分析法が必要となつたので、最も適當と考えられる光電比色分析法を研究した。

鐵鋼中のマンガン比色分析法としては過硫酸アンモン法が操作簡單容易で經費が安く済むので、この方法に

ついて、(1) 従来意見がまちまちであつた試料溶解酸の種類並びにその濃度について詳細な検討を行つて最適の酸の種類と濃度を決定し、(2) 各種共存元素の影響を調べて新に尿素と亞硝酸ソーダを用いて共存元素の影響を除去する方法を得、(3) 微量並びに高マンガン定量法を検討した。その概略は次の通りである。

(1) 本法における試料溶解酸としては従来、硝酸、硝酸+硫酸、硝酸+硫酸+磷酸の各種の濃度のものが用いられていたもので最適のものを選ぶために従來の文献の主なるものについて盡く比較検討した。その結果、試料溶解酸の種類とその濃度とは本法において生成した過マンガン酸の安定性に關係が深く、酸の種類と濃度が不適當であるときは一度生成した過マンガン酸が加熱によつて容易に分解することがわかつた。また現行學振法 (過硫酸アンモン—亞硫酸容量法) の硝酸 (1:1) を用いる場合には加熱により過マンガン酸が容易に分解する條件に該當するので、これを硝酸 (1:3) または混酸 (硝酸 2, 硫酸 3, 水 15) を用いるように改めると、従來行つていた亞硫酸ソーダ標準液の力價を試料中のマンガン量に應じて變える不便がなくなり、再現性も良好となることがわかつた。さらに比色法では混酸 (硝酸 10, 硫酸 6, 磷酸 7, 水 37) を用いるのが最もよいことを確めた。

(2) 共存元素の影響については本法の條件に従い當所で目下使用中の濾光板光度計を使用したときには、それぞれクロム約 1%, バナヂウム約 3%, コバルト約 4%, ニッケル約 16% までの共存は支障とならないことを確めた。また、それ以上多量の共存元素があるときには過マンガン酸發色後冷却し尿素を加えて一定容量に稀釋後比色し、比色後の溶液に亞硝酸ソーダ溶液 1~4 滴を加えて過マンガン酸のみを分解し、再び比色して前後の比色のよみの差からマンガン量を決定するようになれば何等共存元素を分離する必要がないことを認められた。

(3) 微量並びに高マンガン試料の場合は試料秤取量並びに比色前の溶液量を變更するだけよく、これによつて 0.001~2% のマンガンを定量することが出来た。

以上の基礎實驗の結果、本法の分析操作を次の如くに決定した。

分析操作：試料 0.25g を 300cc ビーカーにとり、混酸 (硝酸 10, 硫酸 6, 磷酸 7, 水 37) 30cc を加えて加熱溶解し煮沸して亞硝酸ガスを驅除する。温湯約 80cc, 硝酸銀溶液 (0.5%) 10cc を加えて加熱して煮沸すに至らせ過硫酸アンモン溶液 (20%) 10cc を加えて引續き、