

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に比色定量した。

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度を増すので約 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来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、従来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、

1 分間煮沸した後、直ちに水を加えて液量を約 150cc とし流水にて冷却する。これは尿素溶液 (10%) 10cc を加え 250cc メスフラスコに洗い移して水にて標線まで稀釋し混和してからその一部を光度計の液槽にとりフィルター S 53 (530m μ) における吸光度をはかり、豫め作成してある檢量線を使つてマンガン量を決定する。

以上の操作はマンガン含有量が約 0.1~1% の試料に適する。マンガン含有量が約 1% 以上のときは試料秤取量を、1g とすればよい。マンガン含有量が約 0.1% 以下のときは試料秤取量を 1g とし上述の操作に従い過硫酸アンモン溶液 (20%) 10cc 添加約 1 分間煮沸後は直ちに流水にて冷却し尿素溶液 (10%) 10cc を加えて 100cc メスフラスコに洗い移すようにすればよい。なお、マンガン含有量 10% 前後の高マンガン鋼では試料 0.1g を上記混酸 30cc に溶解し、100cc に稀釋後、10cc を分液し、これに混酸 25cc を加えて煮沸し亞硝酸を驅除し、以下本文に従う。

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% 以下の試料では上述の操作中尿素溶液の添加を省いてもよい。共存元素含有量が上記以上のときはその影響によつて高い結果を與えるから次の操作に従つてこの影響を除去しなければならない。

上述の操作中吸光度をはかつてから、その溶液に亞硝酸ソーダ溶液 (10%) 1~4 滴を加えて攪拌して過マンガン酸の赤紫色を消し、過剰の亞硝酸と尿素との反應による泡立ちが止んでから再びフィルター S 53 (530m μ) における吸光度をはかり、前後の吸光度のよみの差から豫め作成してある檢量線を使つてマンガン量を決定する。

また、小容量の液槽を用いるため亞硝酸ソーダ溶液 (10%) 1~4 滴の添加による液量の増加が無視出来ないときには、250cc メスフラスコ中に残つてゐる液溶に亞硝酸ソーダ溶液 (10%) 1~4 滴を加えて過マンガン酸を分解し、この液溶を用いて空試験を行う。

本法に使用する檢量線は試料秤量 (0.1g, 0.25g または 1g) に應じて鐵イオンの着色による空試験値が異つてゐるから夫々別々の檢量線を使はねばならない。

亞硝酸ソーダ処理を行つたときは、この空試験値を差引いてから檢量線を使うので上述の試料秤取量に應じて空試験値が異ることがなくなるから同一檢量線を用いる。以上何れの場合もマンガン含有量既知の標準鋼を用い、それぞれの操作に準じて比色し、マンガン量と吸光度 (-log T) のよみとの關係曲線を作成して檢量線とすればよい。

本法により數種の鐵鋼中のマンガン定量した一例を

示すと次表の如くである。

試験名	試料秤取量 (g)	吸光度 (-log T)		Mn %	規格法分析値 %
		NaNO ₂ 添加前 A	NaNO ₂ 添加後 B		
炭素鋼 (熔落試料)	0.250	0.260		0.205	Mn = 0.21
	0.250	0.263		0.210	
	0.250	0.260		0.205	
電解鐵	1.00	0.260		0.0175	Mn = 0.018
	1.00	0.260		0.0175	
	1.00	0.265		0.0180	
銑鐵	0.100	0.760		1.61	Mn = 1.65
	0.100	0.770		1.64	
	0.100	0.770		1.64	
13% クロム鋼	0.250	0.640	0.085	0.555	Mn = 0.48
	0.250	0.645	0.083	0.562	
13% クロム鋼	0.250	0.645	0.088	0.557	Cr = 13.5
	0.250	0.645	0.088	0.557	
高速鋼	0.250	0.155	0.077	0.078	Mn = 0.078 Cr = 3.37 W = 19.4
	0.250	0.160	0.078	0.082	
	0.250	0.160	0.075	0.085	
コバルト鋼	0.250	0.215	0.020	1.195	Mn = 0.17 Co = 3.57
	0.250	0.218	0.020	0.198	
コバルト鋼	0.250	0.220	0.020	0.200	

以上の實驗の結果、本法により 0.001~2% のマンガン量を約 10 分間で正確に定量出来ることを認めた。

本法は操作が容易であるばかりでなく高クロム、高ニッケル、高バナヂウム、高コバルトの試料の場合にもこれらの元素を分離除去する必要がなく迅速にマンガン定量することが出来るので特殊鋼製造時マンガンの爐前分析に應用すれば有効である。また本法は日本工業規格法として新に採用されたので炭素鋼、特殊鋼のマンガンの檢定分析に利用すれば従來の規格法に較べ著しく時間が短縮され作業能率向上に有効である。

本法は目下當所製鋼部、工作部、技術研究所、檢定課において實用中で良好な成績を収めている。

(116) 炭素管狀抵抗爐による眞空熔融酸素分析装置の改良

住友金屬工業 K K 鋼管製造所

工博○下川 義雄・工 田上 豊助

I. 緒言

眞空熔融酸素分析装置に於て最も重要な點の一つは試料を熔融する溶解爐の構造である。試料から酸素を完全に抽出するには試料中に存在する酸素の形態如何に拘らず完全に還元抽出出来る温度が自由に得られる爐である