

第 5 表 ロール廢棄實績表 昭和 25 年度 9 月~26 度 3 月

製作所	使用工場	材質	廢棄別	延 數	歴延延數	使用個所	鋼材適當リ ロール消費量	摘 要
室蘭工場	線 材	チルド	ネック折	676	2,499・191	2	0・273	5TH
"	"	"	"	683	2,466・893	2	0・276	5"
"	"	"	"	683	1,367・340	1	1・00	5"
B 工場	"	"	折 損	676	1,950・853	2	0・346	5"
"	"	"	"	683	1,103・502	1	0・37	5"
"	"	"	"	683	112・277	1	6・06	5"
"	"	"	"	683	3,063・663	3	0・223	5"
A 工場	"	"	"	683	4,326・079	3	0・158	5"
O 工場	"	"	"	683	2,577・877	1	0・265	5"
"	"	"	"	683	3,156・520	2	0・217	5"
室蘭工場	"	"	"	436	2,958・155	3	0・147	11"
A 工場	"	"	軟 質	436	2,517・891	4	0・173	11"
"	"	"	"	436	2,517・891	4	0・173	11"
D 工場	"	"	折 損	436	1,130・985	2	0・386	11"

鐵及び鋼中マンガン定量法 (學振法) の現場分析 實施上の諸點について

(昭和 24 年 10 月本會講演大會にて講演)

岩 橋 俊 勝*・山 口 善 次 郎*

SEVERAL POINTS FOR PRACTICAL ANALYSIS IN DETERMINING MANGANESE IN IRON AND STEEL (GAKUSHIN-METHOD)

Toshikatsu Iwahashi & Zenjiro Yamaguchi

Synopsis:

Notable difference often was found between Gakushin-method (a method recommended by Japan Society for Scientific Promotion, and followed by the Laboratory of Kamaishi Iron works) and colorimetric method (followed by open-hearth furnace shops of the same works) when analysing manganese in sheet-bars and other steel. Therefore first the authors examined the following points which might cause erroneous results in Gakushin-method (ammonium persulphate-sodium arsenite).

1. Effect of heating temperature and time after added ammonium persulphate.—Though the Gakushin-method specified the heating time to be one minute, when manganese was contained in excess of 0.75%, the manganese was apt to begin to decompose starting from 30 seconds after heating and this decomposition rate increased with the rise of heating temperature.

2. Cooling temperature and time—The best results were obtained at cooling temperature of 20°C and the authors kept running water for three minutes in order to maintain the cooling temperature at 20°C

3. Concentration and quantity of sodium chloride solution required—The present experiment indicated that the best result could be obtained at 1% in concentration and 10cc~15cc in quantity and end point was clear.

4. Selection of standard steel sample according to manganese contents—the present experiment indicated that the best result could be obtained when titrated with arsenite solution which standardized by the standard steel sample containing manganese nearest to that of the sample taken.

* 富士製鐵, 釜石製鐵所

I. 緒 言

輸出向シートバー、その他の鋼材分析に於て、當所製鋼現場分析の比色法と、檢定課の學振迅速法(過硫酸アンモン—亞砒酸ソーダ)との間に、屢々分析値の差異を生じ、規格上の合格、不合格を決定する上に、少からず支障を來したことがあつたので、現場分析の比色法の精度の問題は一應措き、さしあたつて當課が採用している學振法が如何なるものであるか検討することにした。本法は迅速法として優れた方法であるが、何んといつても現場分析の操作に當つては、分析時間の制限を受けている點、又は夜間にも實施しなければならない點などからして、若しも本法に規定されている諸操作を輕々に扱ふときは思はぬ誤差を生じ、これを知らず知らずの中に正しい分析値として報告する危険性のあることを感じた。よつて分析者をして、正確な結果を得らせるためには、これらの、紛しい諸點を明確にして理解させることが先づ肝要である。以下かかる見地から行つた實驗結果を報告し、併せて一般の參考にも供したいと思ふ。

II. 檢 討 項 目

今日の検討は、學振迅速法マンガン定量法中に於て、最も誤差の生じ易いと思われる次の項目を對象にした。

1. 過硫酸アンモン添加後の加熱時間及溫度による影響
2. 冷却溫度及時間
3. 食鹽の濃度及添加量
4. マンガン含有量多寡に伴う標準鋼の選擇
5. 滴定時に於ける照射箱利用價値の検討

以上の實驗に供した標準試料名は次の通りである。但し自製とあるは、何れもその標準値は、蒼鉛酸ソーダ法に準じ定量決定したものである。

- | | | | |
|------|----------|-------------------|----------|
| (1) | 自製鹽基性平爐鋼 | No.1 | Mn=0.27% |
| (2) | 自製鹽基性平爐鋼 | No.2 | Mn=0.29% |
| (3) | 自製鹽基性平爐鋼 | No.3 ^a | Mn=0.32% |
| (4) | 日本鐵鋼標準試料 | No.1 | Mn=0.38% |
| (5) | 自製鹽基性平爐鋼 | No.3 | Mn=0.38% |
| (6) | 自製鹽基性平爐鋼 | No.3 ^b | Mn=0.39% |
| (7) | 鐵鋼標準試料 | No.1 | Mn=0.43% |
| (8) | 自製鹽基性平爐鋼 | No.5 | Mn=0.52% |
| (9) | 自製鹽基性平爐鋼 | No.6 | Mn=0.67% |
| (10) | 日本鐵鋼標準試料 | No.3 | Mn=0.75% |
| (11) | 日本鐵鋼標準試料 | No.5 | Mn=0.82% |

III. 實 驗 結 果

1. 過硫酸アンモン添加後の加熱時間及溫度による影響

過硫酸アンモンを添加して過マンガン酸に酸化する場合、學振法にては1min間加熱することを規定しているがこの加熱時間又は加熱溫度の如何によつては、折角生成した過マンガン酸が却つて分解する惧がある。この點現場分析では輕視されている憾があるので、それらの影響について検討し次の如き結果を得た。

第1表によると、Mn=0.29%、0.32%、0.39%、0.43%の場合には何れも30secまで、Mn=0.67%の場合には40secまで加熱するも殆ど分解を認めない。若しも過マンガン酸の分解が、學振許容差(±0.03%)まで許されるとすれば、Mn=0.29%は90sec、Mn=0.32%は70sec、Mn=0.39%は80sec、Mn=0.43%は60sec、Mn=0.67%は60secまでそれぞれ加熱時間を延長しても差支えないことになる。但しMn=0.75%、又は0.82%となると例え許容差を認めるとしても、何れも30secまでしか加熱時間を制限しなくてはならない。これを要約すればMn=0.29%~0.67%までは、學振の加熱時間1minでも差支えないが、Mn=0.75%~0.82%になると、1min間加熱では分解が大きくなつて到底満足な結果が得られなくなつてしまう。このようにマンガンの分解には加熱時間が非常に影響するが、このことは加熱溫度にしても全く同様である。即ち以上の實驗は凡て105°Cの溫度で行つたが、これは日常の分析がこの溫度と略々同じ状態で行われていると考えたからで、若し溫度が105°C以上で行われたとしたら當然その分解も第1表の結果よりは大きくなる。うし反對に105°C以下で行つたら第1表の結果よりは低い分解で終ることは容易に明らかである。そこで105°Cで行つた結果はMn=0.75%、0.82%何れも學振通り1min間加熱は出来ないことがわかつたので、次に溫度を80°Cにして實驗を行つたわけであるが、その結果は想像通りMn=0.75%の場合には110sec、Mn=0.82%の場合には100secまで、何れも學振の1min間を遙かに上廻つても分解しないことが確められた。

第1表第2表の實驗結果からマンガンの分解を防ぐには、加熱時間及溫度を適正に扱ふ必要を感ずるが、實際の現場分析ではそれが中々守られないため豫期しない誤差が生ずるのである。普通吾々の考えでは、過硫酸アンモンを加えてマンガンを酸化する場合には、加熱時間は

第 1 表 過硫酸アンモン添加後の加熱時間による影響 (105°C)

加熱時間 (sec)		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
試料名														
自製鹽基性平爐鋼	No2 Mn=0.29%	0.2900	0.2890	0.2880	0.2850	0.2830	0.2800	0.2760	0.2710	0.2660	0.2600	0.2530	0.2440	0.234
自製鹽基性平爐鋼	No3 ^a Mn=0.32%	0.3200	0.3200	0.3180	0.3150	0.3100	0.3050	0.2980	0.2910	0.2840	0.2770	0.2670	0.2570	0.246
自製鹽基性平爐鋼	No3 ^b Mn=0.39%	0.3900	0.3900	0.3890	0.3890	0.3840	0.3800	0.3760	0.3710	0.3630	0.3540	0.3390	0.3200	0.299
鐵鋼標準試料	No1 Mn=0.43%	0.4300	0.4300	0.4300	0.4280	0.4230	0.4160	0.4080	0.3970	0.3880	0.3780	0.3630	0.3480	0.324
自製鹽基性平爐鋼	No6 Mn=0.67%	0.6700	0.6700	0.6700	0.6700	0.6650	0.6580	0.6460	0.6260	0.6010	0.5750	0.5470	0.5150	0.480
日本鐵鋼標準試料	No3 Mn=0.75%	0.7500	0.7490	0.7370	0.7220	0.7030	0.6830	0.6630	0.6370	0.6080	0.5800	0.5520	0.5230	0.490
鹽基性平爐鋼														
日本鐵鋼標準試料	No5 Mn=0.82%	0.8200	0.8200	0.8120	0.7910	0.7490	0.7100	0.6730	0.6370	0.5970	0.5630	0.5270	0.4930	0.455
鹽基性平爐鋼														

第 2 表 過硫酸アンモン添加後の加熱時間による影響 (80°C)

加熱時間 (sec)		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
試料名														
鐵鋼標準試料	No1 Mn=0.43%	0.4300	0.4300	0.4300	0.4290	0.4280	0.4280	0.4280	0.4270	0.4260	0.4240	0.4220	0.4200	0.419
鹽基性平爐鋼														
日本鐵鋼標準試料	No3 Mn=0.75%	0.7500	0.7500	0.7490	0.7490	0.7490	0.7480	0.7460	0.7450	0.7410	0.7370	0.7300	0.7200	0.707
鹽基性平爐鋼														
日本鐵鋼標準試料	No5 Mn=0.82%	0.8200	0.8200	0.8200	0.8200	0.8200	0.8190	0.8160	0.8130	0.8100	0.8060	0.7980	0.7880	0.775
鹽基性平爐鋼														

酸素の細かい気泡が発生し始める頃で充分であると思われるが、そこは作業の都合上、他成分も一人で同時に處理する關係から思わず加熱時間を延長して、マンガンの分解を生じたと思われるような場合がよくある。加熱時間が甚しく長かつた場合には、もとより再分析するに優ることはないが、それ程でもない場合には、更に適量の過硫酸アンモンを加えてマンガンを再酸化する方法もある。第 3 表によれば、再酸化に要する過硫酸アンモンの添加量は、3cc, 5cc, 10cc の何れでも同様な結果を示すので 3cc で充分と思われる。また一旦分解したマンガン再酸化出来るのは、約 2min 間まで加熱したマンガン溶液であつて、それ以上時間を経過したものの再酸化の可否については實驗していない。何れにしても、二酸化マンガンの沈澱が生ずるようになっては、この再酸化も効果はないものと思われる。

2. 冷却温度及時間

亜硫酸ソーダ標準液にて滴定する際、その溶液の温度は、學振法にては室温以下に冷却して行うことになつてゐるが、この室温以下という意味は非常に誤解され易い。一般に分析室の温度は出来る限り急變を避け常温の状態に維持されるのが至當であるから、室温ということとは、とりもなをさず常温を云ふことになるとも考えられるが、この常温にしても 15°C または 20°C の何れを云ふべきか種々解釋されるような状態にあるので、果して冷却温度が如何なる影響をもたらしたかを検討した。この實驗では 20°C 以上は流水を用い、10°C の場合のみ

第 3 表 再酸化に要する過硫酸アンモン添加量
自製鹽基性平爐鋼 No3^a Mn=0.32

加熱時間 (sec)	存在するマンガン (%)	過硫酸アンモン (cc)	亜硫酸標準液 使用量 (cc)	マンガン (%)	平均値 (%)	差 (%)
30	0.315	3	3.04, 3.06	0.324-0.324	0.323	+0.003
"	0.315	5	3.04, 3.00	0.322-0.318	0.320	±0
"	0.315	10	3.00, 3.04	0.318-0.322	0.320	±0
60	0.298	3	3.06, 3.06	0.324-0.324	0.324	+0.004
"	0.298	5	3.07, 3.05	0.325-0.323	0.324	+0.004
"	0.298	10	3.05, 3.00	0.323-0.318	0.321	+0.001
90	0.277	3	3.01, 3.07	0.319-0.325	0.322	+0.002
"	0.277	5	3.05, 3.06	0.323-0.324	0.324	+0.004
"	0.277	10	3.06, 3.01	0.324-0.319	0.322	+0.002
120	0.246	3	3.07, 3.05	0.325-0.323	0.324	+0.004
"	0.246	5	3.06, 3.03	0.324-0.321	0.323	+0.003
"	0.246	10	3.06, 3.06	0.324-0.324	0.324	+0.004

日本鐵鋼標準試料 No3 Mn=0.75%
鹽基性平爐鋼

30	0.722	3	7.72, 7.78	7.749-7.755	0.752	+0.002
"	0.722	5	7.78, 7.74	7.755-7.751	0.753	+0.003
"	0.722	10	7.72, 7.79	7.749-7.756	0.753	+0.003
60	0.663	3	7.74, 7.78	7.751-7.755	0.753	+0.003
"	0.663	5	7.78, 7.78	7.755-7.755	0.755	+0.005
"	0.663	10	7.82, 7.74	7.759-7.751	0.755	+0.005
90	0.580	3	7.78, 7.74	7.755-7.751	0.753	+0.003
"	0.580	5	7.80, 7.76	7.757-7.753	0.755	+0.005
"	0.580	10	7.78, 7.73	7.755-7.750	0.753	+0.003
120	0.490	3	7.81, 7.73	7.758-7.750	0.754	+0.004
"	0.490	5	7.81, 7.73	7.758-7.750	0.754	+0.004
"	0.490	10	7.78, 7.73	7.755-7.750	0.753	+0.003

第4表 冷却温度及時間のマンガンに及ぼす影響

室温 (°C)	水温 (°C)	冷却時間 (min)	冷却終了時温度 (°C)	食鹽添加時温度 (°C)	マンガン平均値 (%)	標準値 (%)	差 (%)
28	16	—	10	11	0.392	日本鐵鋼 標準試料 No.1 Mn=0.38%	+0.012
26	15	3.00	20	20.5	0.381		+0.001
24	15	2.40	25	25	0.372		+0.008
26	15	2.00	30	28	0.363		-0.017
26	15	1.00	40	38	0.350		-0.030
26	15	0.40	50	48	0.329		-0.051
28	16	—	10	11	0.443	鐵鋼標準試料 No.1 Mn=0.43%	+0.013
26	15	3.00	20	20.5	0.432		+0.002
24	15	2.40	25	25	0.416		-0.014
26	15	2.00	30	28	0.405		-0.025
26	15	1.00	40	38	0.385		-0.045
26	15	0.40	50	48	0.355		-0.075
28	16	—	10	11	0.775	日本鐵鋼 標準試料 No.3 Mn=0.75%	+0.025
26	15	3.00	20	20.5	0.753		+0.003
24	15	2.40	25	25	0.738		-0.012
26	15	2.00	30	28	0.732		-0.018
26	15	1.00	40	38	0.697		-0.053
26	15	0.40	50	48	0.674		-0.076
28	16	—	10	11	0.850	日本鐵鋼 標準試料 No.5 Mn=0.82%	+0.030
26	15	3.00	20	20.5	0.825		+0.005
24	15	2.40	25	25	0.807		-0.013
26	15	2.00	30	28	0.790		-0.030
26	15	1.00	40	38	0.755		-0.065
26	15	0.40	50	48	0.723		-0.097

氷を用いて冷却を行つた。かくして得られた結果によれば冷却温度が 20°C の場合には最も良い成績を示し、20°C 以下または 20°C 以上の何れになつても誤差(±)が増加することがわかつた。これから察するに、冷却温度は亞硫酸ソーダ標準液滴定による還元速度に重要な關係を持つており、冷却温度が高い程還元速度が早くなるため滴定量が少なくて済む故マンガンが低い結果を與え、これに反し、冷却温度が低くなると還元速度が遅くなるため滴定量が過剰にわたる故マンガンが高い結果を與えることになる。即ち亞硫酸ソーダ標準液にてマンガンを滴定する場合には、冷却温度は 20°C で行うのが最も正しいこととなり、これは常温を 20°C とした場合と略々一致する。冷却時間は流水を使用して 20°C に達するに 3min を要する。

3. 食鹽の濃度及添加量

冷却を充分に行わず滴定するときは、一旦還元されたマンガンが過剰な過硫酸アンモンに酸化されて再び過マンガン酸になることは既に經驗済みのことであり、この際食鹽を添加して鹽化銀を落しておくことこれを防止出来る。このように食鹽の添加は還元を促進する外に滴定溶液の終點にも非常に影響するように思われたので、學振法で規定している食鹽溶液 1% を對象にして検討すると

第6表 食鹽添加有無による影響

試料名	食鹽添加せず			食鹽添加		
	Mn %	平均値 %	差 %	Mn %	平均値 %	差 %
日本鐵鋼 標準試料 No 1 Mn=0.38%	0.340		—	0.383		—
	0.345	0.342	0.038	0.379	0.380	±0
	0.341			0.378		
日本鐵鋼 標準試料 No 3 Mn=0.75%	0.679		—	0.748		—
	0.674	0.679	0.071	0.740	0.747	0.003
	0.685			0.752		

ともに、食鹽添加の有無の影響に就ても検討し次の如き實驗結果を得た。

即ち食鹽濃度 0.2% 及 0.5% にした場合には添加量は 5cc, 10cc, 15cc の何れにしても低い結果しか得られなかつたが、これを 1% 溶液にすると Mn=0.38% 0.75% の何れに於ても、5cc の場合には結果は低いが 10cc, 15cc にすると略々標準値に達する結果が得られた。更に食鹽濃度を 2% にすると Mn=0.38% の場合には 5cc, 10cc, 15cc の何れも良好な結果が得られるが、Mn=0.75% の高いものになると 5cc の場合はともかく 10cc, 15cc になると逆に高い結果を與えるように

第5表 食鹽の濃度及添加量による影響

試料名	食鹽濃度 (%)	添加量 5cc			添加量 10cc			添加量 15cc			備考			
		マンガン (%)	平均値 (%)	差 (%)	マンガン (%)	平均値 (%)	差 (%)	マンガン (%)	平均値 (%)	差 (%)				
日本鐵鋼 標準試料 No.1 Mn=0.38%	0.2%	0.346	0.343	-	0.349	0.351	-	0.366	0.364	-	終點不明瞭			
		0.341			0.350			0.362						
		0.343			0.354			0.364						
	0.5%	0.360	0.363	-	0.369	0.368	-	0.366	0.362	-		終點不明瞭		
		0.367			0.366			0.360						
		0.363			0.368			0.359						
	1.0%	0.368	0.368	-	0.383	0.380	±	0.379	0.381	+			終點明瞭	
		0.370			0.379			0.383						
		0.367			0.378			0.380						
	2.0%	0.380	0.378	-	0.380	0.378	-	0.383	0.382	+				終點明瞭
		0.380			0.376			0.380						
		0.375			0.378			0.384						
日本鐵鋼 標準試料 No.3 Mn=0.75%	0.2%	0.688	0.686	-	0.705	0.705	-	0.728	0.727	-	終點不明瞭			
		0.680			0.698			0.727						
		0.689			0.711			0.726						
	0.5%	0.723	0.723	-	0.731	0.729	-	0.731	0.732	-		終點不明瞭		
		0.719			0.723			0.728						
		0.728			0.734			0.738						
	1.0%	0.737	0.734	-	0.748	0.747	-	0.750	0.752	+			終點明瞭	
		0.729			0.740			0.751						
		0.737			0.752			0.756						
	2.0%	0.753	0.749	-	0.756	0.757	-	0.758	0.761	+				終點不明瞭
		0.745			0.758			0.763						
		0.749			0.757			0.761						

なる。次に各食鹽の濃度別による滴定溶液の終點状態をみるに、0.2%~0.5% の場合には Mn=0.38%、または Mn=0.75% の何れも終點不明瞭で 1% のみが明瞭であつた。2% の場合には Mn=0.38% のときは明瞭であるが、Mn=0.75% の高いものでは終點不明瞭であつた。即ちこれを要約すると食鹽濃度 1%、10~15cc の場合が最も良い結果が得られ、これは學振法の 1%、10cc に大體一致する結果である。尙滴定に食鹽を添加しない場合には Mn=0.38% または Mn=0.75% の何れにても非常に低い結果が得られた。

4. マンガン含有量多寡に伴う標準鋼の選擇

亞硫酸ソーダ標準液のマンガン相當量を Mn=0.38%、0.43%、0.52%、0.75%、0.82% などの標準試料で標定し、この標準液をもつてこれらの標準試料を滴定したところ、標定に使用した標準試料よりマンガン含有量の多い標準試料を滴定する場合には標準値より高い結果を示し、標定に使用した標準試料よりマンガン含有量の少ない標準試料を滴定する場合には標準値より低い結果が得られ、この標準値との開きは、標定に使用した標準試料のマンガン含有量と、供試料にした標準試料のマンガン含有量の差が大きくなるに従つて略々直線的に擴がる傾

向が見られる。この點から云うと、亞硫酸ソーダ標準液のマンガン相當量は、供試料のマンガン含有量と同じマンガンを含む標準鋼をもつて標定すべきであり供試料のマンガン含有量と開きのある標準鋼をもつて標定したものでは正しい結果は得られなくなる。然し實際には亞硫酸ソーダ標準液のマンガン相當量は、日常分析する供試料のマンガン含有量に最も近い標準試料一ヶ位で標定し各種の標準鋼で段階的に標定した標準液を多數用意しておくといふことは、却て作業を複雑にするので實情に副はない憾みがある。このように一種の標準試料で標定された標準液を使用して、マンガン含有量のより高い供試料を滴定するときは、前述した直線的補正、または他の何等かの對策を考えなくては當然正常な結果が得られないわけである。

5. 滴定時に於ける照射箱利用價値の検討

過硫酸アンモンによつて酸化された過マンガン酸溶液を亞硫酸ソーダ標準液にて滴定する場合終點が黄色を帯び判定に不明瞭を感じるは何よりの缺點である。これは晝間に於てさえさうであるので、まして三交替勤務分析で夜間滴定の場合には、普通電灯より来る着色光線などが影響して終點はいよいよ見難いものになることは容易

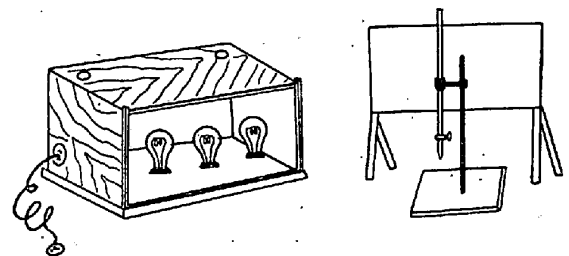
第7表 マンガン相當量標定用標準試料と供試料のマンガ含有量との關係

亞硫酸ソーダ標準液のMn相當量標定に使用した標準試料名	標準値 Mn=0.38%			標準値 Mn=0.43%			標準値 Mn=0.52%			標準値 Mn=0.75%			標準値 Mn=0.82%		
	Mn %	平均値 %	差 %	Mn %	平均値 %	差 %	Mn %	平均値 %	差 %	Mn %	平均値 %	差 %	Mn %	平均値 %	差 %
日本鐵鋼標準試料 No.1 Mn=0.38%	0.371			0.429			0.524			0.769			0.853		
	0.383		-	0.434		+	0.520		+	0.761		+	0.847		+
	0.376	0.378	0.002	0.433	0.431	0.001	0.527	0.524	0.004	0.764	0.764	0.014	0.850	0.851	0.031
	0.380			0.428			0.529			0.759			0.849		
	0.380			0.431			0.521			0.769			0.856		
鐵鋼標準試料 No.1 Mn=0.43%	0.375			0.427			0.523			0.756			0.853		
	0.380		-	0.430			0.521		+	0.762		+	0.849		+
	0.378	0.376	0.004	0.432	0.430	±0	0.527	0.524	0.004	0.760	0.759	0.009	0.857	0.853	0.033
	0.373			0.428			0.529			0.757			0.852		
	0.374			0.433			0.522			0.760			0.854		
自製鹽基性平爐鋼 No.5 Mn=0.52%	0.373			0.424			0.513			0.759			0.857		
	0.384		-	0.428		+	0.520		-	0.755		+	0.857		+
	0.378	0.379	0.001	0.435	0.431	0.001	0.519	0.518	0.002	0.759	0.756	0.006	0.844	0.853	0.033
	0.381			0.434			0.520			0.753			0.859		
	0.377			0.434			0.517			0.752			0.848		
日本鐵鋼標準試料 No.3 Mn=0.75%	0.370			0.406			0.514			0.746			0.840		
	0.373		-	0.411		-	0.517		-	0.743		-	0.831		+
	0.379	0.372	0.008	0.419	0.411	0.019	0.513	0.514	0.006	0.748	0.746	0.004	0.840	0.836	0.016
	0.369			0.407			0.510			0.744			0.837		
	0.369			0.412			0.515			0.748			0.834		
日本鐵鋼標準試料 No.5 Mn=0.82%	0.363			0.412			0.506			0.734			0.821		
	0.366		-	0.402		-	0.500		-	0.728		-	0.824		+
	0.369	0.365	0.015	0.412	0.409	0.021	0.502	0.503	0.017	0.732	0.732	0.018	0.821	0.822	0.002
	0.362			0.409			0.507			0.738			0.821		
	0.365			0.408			0.500			0.730			0.824		

に想像される。そこで特に夜間に於ける、かゝる影響を出来るだけ無くし正常な結果を得るため次のような工夫を試みた。

(1) 照射箱の製作並に遮蔽

夜間の滴定には普通電灯から来る着色光線の弊害を先づもつて避ける必要がある。そのため青色電球を光源とする照射箱を製作し滴定せんとする溶液に照射する方法を採つた。また別に照射箱の強烈な光線より分析者の眼を保護するため遮蔽板を照射箱の前に置き、その下より照射箱の青色光線が前面の磨硝子を透して滴定溶液に照射するようにした。照射箱の寸法は長さ 53cm×奥行 25cm×高さ 29cm の長方形にして、内面は光澤あるブリキ板で覆われ 100V~150W の青色電球 3 個を備えつけた。發生する熱は照射箱の上部の穴を通つて外部に放出される。第 8 表によると晝間滴定を行つた場合には分析者は何れも夜間滴定の場合に比較して略々満足な結果を示した。照射箱を利用して滴定を行つた場合には晝間に劣るが、普通電灯下で滴定した結果と比較して遙かに効果があつた。然し尙標準値と差があるので、分析者の滴定距離、光源についても検討を加えた結果、電球は 3 ヶ



第 I 圖 照射箱及遮蔽板

分析者の滴定距離 70cm の場合に於て、Mn=0.38%、0.67% の何れの場合も良好な結果を得るに至つた。尙晝間及普通電灯下、または照射箱を使用して滴定した際の終點に對する過不足の判定比較を参考まで實驗した結果によると、晝間滴定の場合には亞硫酸ソーダ標準液が一滴不足しても判定明瞭であるが、過剰の場合には 3 滴をもつて判定が明瞭であつた。普通電灯下の滴定では亞硫酸ソーダ標準液の二滴で終點に對する差が判定出來たが、過剰の場合には 9 滴を費しても判定が明瞭でなかつた。次に照射箱を使用して滴定した場合をみると、亞硫酸ソーダ標準液の不足の場合には晝間と同様一滴で判定が出來過剰の場合には普通電灯下と同様 9 滴を費し

第8表 照射箱利用價值の比較

分析者	Mn=0.27%			Mn=0.35%			Mn=0.67%		
	晝	電 灯	照射箱	晝	電 灯	照射箱	晝	電 灯	照射箱
A	0.269	0.279	0.271	0.380	0.398	0.392	0.671	0.696	0.681
B	0.273	0.280	0.275	0.376	0.395	0.388	0.670	0.695	0.682
C	0.269	0.276	0.272	0.378	0.400	0.394	0.670	0.697	0.683
平均(%)	0.272	0.278	0.273	0.378	0.398	0.391	0.670	0.696	0.682
差(%)	+0.002	+0.008	+0.003	-0.002	+0.018	+0.011	±0	+0.026	+0.012

第9表 照射箱利用價值の比較 (詳細)

分析者	晝 間 滴 定					夜間 (普通電灯下) 滴定					夜間 (照射箱) 滴定					
	標準液 (cc)	Mn (%)	平均値 (%)	標準値 (%)	差 (%)	標準液 (cc)	Mn (%)	平均値 (%)	標準値 (%)	差 (%)	標準液 (cc)	Mn (%)	平均値 (%)	標準値 (%)	差 (%)	
A	2.44	0.270	0.269	0.27	-	2.52	0.280	0.279	0.27	+	2.41	0.268	0.271	0.27	+	
	2.43	0.269				2.48	0.275				2.45	0.272				0.001
	2.43	0.269				2.54	0.282				2.46	0.273				
	3.46	0.384	0.380	0.38	±0	3.59	0.398	0.398	0.38	+	3.56	0.395	0.392	0.38	+	
	3.39	0.376				3.59	0.398				3.52	0.391				0.018
	3.42	0.380				3.58	0.397				3.52	0.391				
	6.05	0.672	0.671	0.67	+	6.25	0.694	0.696	0.67	+	6.15	0.683	0.681	0.67	+	
	6.06	0.673				6.29	0.698				6.13	0.680				0.026
	6.02	0.668				6.27	0.695				6.14	0.682				
B	2.59	0.269	0.273	0.27	+	2.66	0.277	0.280	0.27	+	2.65	0.276	0.275	0.27	+	
	2.64	0.275				2.69	0.280				2.68	0.279				0.003
	2.63	0.274				2.71	0.282				2.60	0.270				
	3.61	0.375	0.376	0.38	-	3.84	0.399	0.395	0.38	+	3.77	0.392	0.388	0.38	+	
	3.60	0.374				3.75	0.390				3.69	0.384				0.015
	3.64	0.379				3.81	0.396				3.73	0.388				
	6.42	0.667	0.670	0.67	±0	6.67	0.694	0.695	0.67	+	6.58	0.684	0.682	0.67	+	
	6.45	0.670				6.70	0.697				6.54	0.680				0.025
	6.48	0.673				6.67	0.694				6.57	0.683				
C	2.40	0.270	0.269	0.27	-	2.43	0.275	0.276	0.27	+	2.39	0.270	0.272	0.27	+	
	2.39	0.269				2.42	0.274				2.41	0.272				0.006
	2.39	0.269				2.50	0.280				2.43	0.275				
	3.36	0.380	0.378	0.38	-	3.50	0.396	0.400	0.38	+	2.50	0.396	0.394	0.38	+	
	3.34	0.378				3.57	0.403				3.46	0.391				0.020
	3.32	0.375				3.56	0.402				3.48	0.394				
	5.95	0.672	0.670	0.67	±0	6.19	0.700	0.697	0.67	+	6.04	0.683	0.683	0.67	+	
	5.92	0.669				6.20	0.701				6.05	0.684				0.027
	5.91	0.668				6.11	0.690				6.03	0.682				

ても尙終點に對する差の判定が困難であつた。このよ
うに夜間に於て照射箱を使用して滴定する場合には晝間同
様の終點に對する差の判定が得られ、普通電灯下の場合
と比較して遙かに効果のあることが認められたが、但し
過剩に對しては例え照射箱を使用しても普通電灯下以上
の効果は見られなかつた。何れにしても照射箱を利用す
ることによつて従來の普通電灯下に於ける滴定よりも終
點に對する差の判定が非常に見易しくなつたことは事實
であつて、このことがひいては第8表第10表などの實
驗結果に表われたと見るべきである。

IV. 結 論

學振法のマンガ定量法 (過硫酸アンモン—亞硫酸ソ
—ダ) は現場迅速分析として優れた方法であるが、操作
如何によつては誤差を導入しやすい點があるので、その
點を解明し現場分析者によく理解徹底せしめることが、
正しい分析結果を得る上に必要と考え以下の如き實驗を
行つた。

1. 加熱時間及温度

學振法には 1min 間加熱と規定されているが、加熱

第10表 光源及滴定距離

滴定距離 (cm)	電球個數	自製鹽基性平爐鋼 No.3 Mn=0.38%				自製鹽基性平爐鋼 No.6 Mn=0.67%			
		亞砒酸ソーダ標準液(cc)	Mn (%)	平均値 (%)	差 (%)	亞砒酸ソーダ標準液(cc)	Mn (%)	平均値 (%)	差 (%)
45	3	3.53	0.392	0.391	+	6.36	0.681	0.679	+
		3.48	0.388			6.34	0.678		
		3.55	0.394			6.34	0.678		
70	3	3.39	0.376	0.378	-	6.26	0.670	0.670	±0
		3.41	0.378			0.29	0.673		
		3.42	0.380			6.24	0.668		
100	3	3.44	4.382	0.384	+	6.35	0.680	0.679	+
		3.48	0.386			6.32	0.676		
		3.46	0.384			6.37	0.682		
45	2	3.50	0.389	0.390	+	6.42	0.687	0.684	+
		3.52	0.391			6.40	0.685		
		3.50	0.389			6.35	0.679		
70	2	3.50	0.389	0.388	+	6.33	0.677	0.681	+
		3.46	0.384			6.37	0.683		
		3.52	0.391			6.39	0.684		
100	2	3.47	0.385	0.388	+	6.36	0.681	0.682	+
		3.50	0.389			6.39	0.684		
		3.51	0.390			6.36	0.681		
45	1	3.53	0.392	0.390	+	6.40	0.685	0.685	+
		3.48	0.387			6.41	0.686		
		3.53	0.392			6.41	0.686		
70	1	3.38	0.375	0.383	+	6.43	0.688	0.682	+
		3.39	0.376			6.38	0.683		
		3.57	0.397			6.30	0.674		
100	1	3.47	0.385	0.387	+	6.49	0.694	0.693	+
		3.51	0.390			6.53	0.699		
		3.47	0.385			6.40	0.685		

を 105°C で行つた結果では、マンガン含有量の少い試料では優に 1min 以上加熱しても懸念ない。然し Mn=0.75% または 0.82% のマンガンの高いものになると、既に 30sec で分解が起り低い結果を與える。従つてマンガンの高い試料程加熱時間は長時間行わず、過硫酸アンモン添加後、細かい酸素氣泡が発生し始める程度によるがよい。若し誤つて加熱過ぎたと思われるときは、更に過硫酸アンモン 3cc を添加し再酸化する方法もあるが、約 2min まで加熱過ぎたものならそれも可能と思われる。但し二酸化マンガンの沈澱が生ずるまで加熱したものには、再酸化も充分でないを考える。

2. 冷却温度及時間

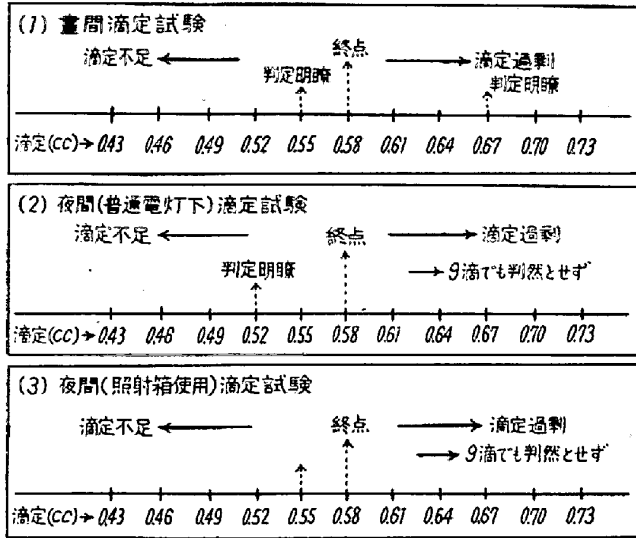
學振法では冷却温度は室温以下とあるも、この室温以下という表現は種々解釋されて適當でない。實驗によれば冷却温度は 20°C の場合が最も標準値に近い結果を示し、20°C より高くても低くても正しい結果が得られなかつた。冷却時間は流水を使用し 20°C に達するために約 3min を要した。

3. 食鹽の濃度及添加量

食鹽濃度 0.2%, 0.5% には、添加量を 5cc, 10cc, 15cc の何れにしても低い結果しか得られなかつたが、1%. 10~15cc を使用することによつて良い結果を得た。2% のものを使用すれば Mn=0.38% の場合は良いが、Mn=0.75% の場合になると標準値より高い結果が得られるも、大體に於て學振法の 1%, 10cc が適切であつた。尙終點にしてもこの場合が最も良く 2% になると Mn=0.75% のものでは終點は却て不明瞭であつた。

4. マンガン含有量多寡に伴う標準鋼の選擇

亞砒酸ソーダ標準液のマンガン相當量を、Mn=0.38%, 0.43%, 0.52%, 0.75%, 0.82% の各準標準試料にて標定し、この標準液をもつて之等の標準試料を逆に滴定したところ、標定に使用した標準試料のマンガン含有量が、供試料にした標準試料のマンガン含有量より低いときには高い結果を與え、標定に使用した標準試料のマンガン含有量が、供試料にした標準試料のマンガン含有量



攪りをもつ傾向にあつた。以上のことからマンガンの正しい分析結果を得るためには、供試料のマンガン含有量と等しい標準試料の相当量の標定された標準液で滴定するか、或は供試料のマンガン含有量と異つた標準試料で相当量の標定された標準液で滴定するときは、例えば直線的な補正の如き何等かの対策が必要となるわけである。

5. 滴定時に於ける照射箱の利用價值

第8表の實驗の如く夜間滴定に照射箱を利用することは普通電灯下で滴定するより効果あるが、尙標準値と差があつたので、これに滴定距離、光源を加えて更に検討を行つた結果、電球3ヶ使用し照射箱の光源から約70cmの距離で滴定することにより良結果を得た。尙終點の判定比較を實驗したところによると、標準液の滴定が不足の場合には、晝間では一滴、普通電灯下では2滴、照射箱を使用したときは一滴で終點に對する差が明瞭に判定出來たが、過剩になると晝間で3滴、普通電灯下又は照射箱を使用したときは何れも9滴を要するも終點に對する差が不明瞭であつた。このことは標準液の滴定が過剩におちて仕舞うと、終點に對する差が、滴定不足の場合より非常に見難くなつて誤差が多く且過大に陥りやすいことを意味しているように思われた。

終りに臨み本實驗のために協力された長洞清己、長岡幸次郎並に鐵鋼分析室各位に對し特記して感謝の意を表す。(昭和27年12月寄稿)

- 1 試験溶液：日本鐵鋼標準試料 No.4 (Mn=0.73%) 1g を學振法の Mn 定量法に従つて過マンガン酸となした後 500cc のメスフラスコに入れ標線まで稀釋す。
- 2 分取量：20cc
- 3 亞砷酸ソーダ標準液：1cc の Mn 相當量=0.0005g
- 4 滴定終點：0.58cc
- 5 使用ピュレット精度：1/100cc
- 6 1滴 (實測)：0.03cc

第2圖 終點判定比較試驗

より高いときには低い結果を與え、同じマンガン含有量の場合には標準値に達する結果が得られた。このように標定に使用した標準試料のマンガン含有量と、供試料にした標準試料のマンガン含有量とが異るときに起る標準値との差は、標定に使用した標準試料と供試料にした標準試料のマンガン含有量の差が大きい程略々直線的な