

a) 標準値 7.633

b) JES 許容差……目標含量 15% 以下の時は同一人が繰返し二回分析した値の差が 0.3% 以内.

c) 標準値の信頼限界

$$\bar{x} \pm Ut_0 / \sqrt{N} \text{ 但し } U = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (N-1)}$$

\bar{x} ……管理者の定めた標準値 (N 回の測定平均)

x_i ……管理者が測定した箇々の分析値.

N……管理者の測定回数.

t_0 ……自由度 (N-1) の t 表の値.

計算結果

有意水準 5%…… $\bar{x} \pm Ut_0 / \sqrt{N} = 7.633 \pm 0.016$

即ち 7.649~7.617

有意水準 1%…… $\bar{x} \pm Ut_0 / \sqrt{N} = 7.633 \pm 0.022$

即ち 7.655~7.611

d) n=1 棄却限界 (作業員の分析値一つ一つを管理者が定めた限界と比較する場合の限界)

$$\bar{x} \pm U\sqrt{(N+1)/N} t_0$$

計算結果

有意水準 5%…… $\bar{x} \pm U\sqrt{(N+1)/N} t_0 = 7.633 \pm 0.086$

即ち 7.719~7.547

有意水準 1%…… $\bar{x} \pm U\sqrt{(N+1)/N} t_0 = 7.633 \pm 0.117$

即ち 7.750~7.516

e) n=10 の平均値の棄却限界

N 回の測定値を基礎として別な M 回の測定値の平均値を既定の有意水準で捨てるかどうかと云う問題である.

$$\bar{x} \pm U\sqrt{(N+M)/NM} t_0$$

但し $U = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (N-1)}$

\bar{x} ……管理者の定めた標準値 (N 回の測定平均)

x_i ……管理者の測定した箇々の測定値.

N……管理者の測定回数.

M……作業員の測定回数.

t_0 ……自由度 (N-1) の t 表の値.

計算結果

有意水準 5%…… $\bar{x} \pm U\sqrt{(N+M)/NM} t_0 = 7.633$

± 0.031 即ち 7.664~7.602

有意水準 1%…… $\bar{x} \pm U\sqrt{(N+M)/NM} t_0 = 7.633$

± 0.042 即ち 7.675~7.591

f) 分散分析 (一元配置) 第 2 表参照

第 2 表

變動	平方和	自由度	不偏分散	F_0	F (0.05)	F (0.01)
作業員間	960.9	2	480.15	5.22*	3.35	5.49
作業員内	2489.6	27	91.98	—	—	—
計	3443.9	29	—	—	—	—

作業員の差は水準で有意.

g) 分散比の検定

管理者に対して作業員 ABC はそれぞれバラツキに有意差あり. (1% 水準) 作業員 ABC 間には有意差なし.

h) 平均値の有意差検定

作業員 AC 間には有意差あり. (1% 水準)

AB 間, BC 間には有意差なし.

i) 標準値を決定したのは勤続 9 年半の者であり, 作業員 ABC より非常に熟練しているのでバラツキ小さい. 作業員 ABC はバラツキ大きく, 平均値に就いては A が多少高めに出し, C は低めに出す傾向がある. A と C の差は試料を燃焼させる電気炉の使用法に違いがある事が解つた. B の性格は日常落着無く気が変り易いと云う事を管理者が報告しているがそれが分析値のバラツキにも表われている. 以上は石炭分析室の一例を述べたにすぎない.

V. 結 語

先に分析の一例を述べたが斯うして得た結果を管理者がよく検討し, 更に再実験すべきものはさせて, 廿の扉式にはづれた理由を追求し管理状態にもつて行つたのである. ここで要求されるのは人的要素なるべく入らない様にする為に各分析室毎に作業標準を定め何時何処で誰が分析しても管理限度内に入る値を得らる事が望ましい.

(84) 亜硫酸-亜硝酸ナトリウム滴定法による高マンガン試料中のマンガン定量法に就て

(On Determination of the High-Content Manganese by the As_2O_3 - $NaNO_2$ Method.)

日本鋼管川崎製鐵所技術研究所

理 橋本勇二郎・加藤 功

I. 緒 言

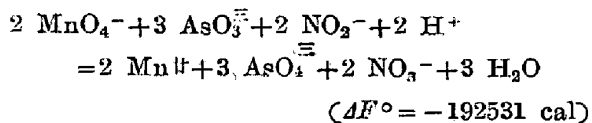
著者の一人は先に鉄鋼中のマンガン分析法として, 過硫酸アンモンでマンガンを過マンガン酸に酸化した後, 45°C 附近で亜硫酸-亜硝酸ナトリウム標準溶液によつて滴定する方法を確立して発表した. この方法は迅速で, 終点は見易く, 他元素の妨害は少く精度も良好であつた.

そこで, 今回はフェロマンガン, マンガン鉱石等比較の高いマンガン含有量の試料に適用する為, 各種の条件

を検討した。その結果、一部の改良を加える事によつて適用範囲を十分拡張し得たので、以下、その実験経過を取纏めて報告する。

II. 実験経過

濃度 N/10, N/5 に調製した各種のマンガン基準体の各変化量とこれに対応する各濃度の亜硫酸・亜硝酸ナトリウム標準溶液消費量の相関関係を求めた所、滴定終点はマンガン量の増加に伴つてかなりその鋭敏さを失い、その上滴定重は算出重よりも高価となる傾向が見受けられた。そこで、滴定時の主反応と考えられる次の反応式



並びに他の諸報告から判断して、酸の濃度変化による影響を確かめ、その最適濃度として硫酸 300cc, 磷酸 225cc を水で 11 に稀釈した混酸 20cc を使用すればよい事が指摘出来た。

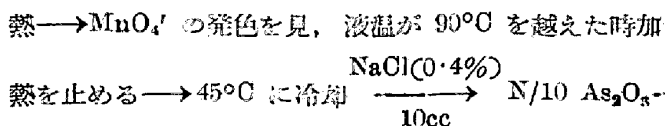
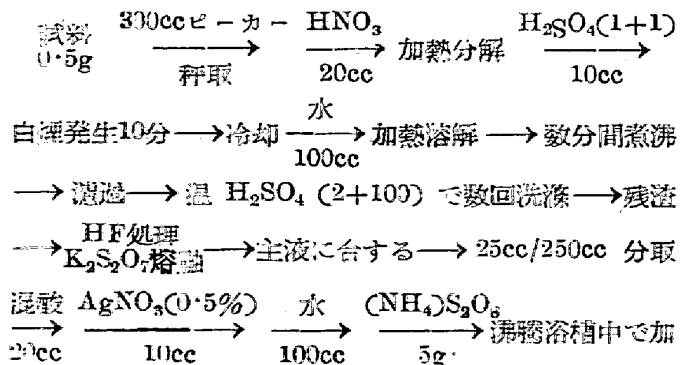
次に、直火による場合の酸化加熱時間を検討した結果、3分以内が安全で、実際には、「気泡の発生が盛んになり液面を小気泡が一様におほう程度」迄加熱すればよい。

尚、適用範囲の検討結果では N/5 溶液として 32cc 即ち、検液中 70mg マンガン程度迄定量が可能で、フェロマンガンの試料の N/10 相当溶液 (xcc) を用い、N/10 亜硫酸・亜硝酸ナトリウム標準溶液で滴定した時の滴定重 (ycc) との関係を、 $x=2\sim 44(\text{cc})$ [試料数 $n=16$] に亘る範囲で求めた実験式は、 $y=0.986_x x + 0.15 \pm 0.03_2 \lambda$ となり、 x, y 各々に N/5 溶液を用い、 $x=2\sim 32\text{cc}$ [$n=12$] の間で求めた結果は、 $y=0.998_x x + 0.10 \pm 0.04_5 \lambda$ で、そのパラッキの範囲もせまく、精度は非常に良好な事が分つた。

以上の諸検討をもとに次に示す分析操作を確立した。

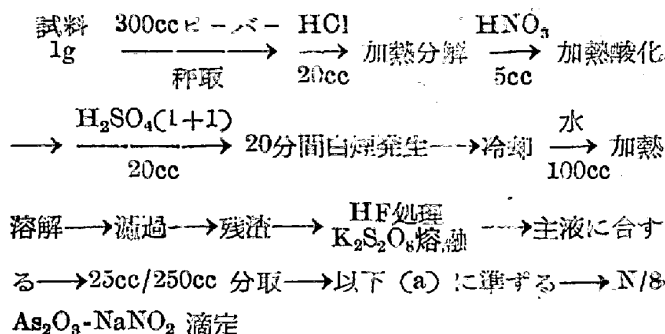
III. 分析操作

(a) フェロマンガンの場合



NaNO₂ 滴定

(b) マンガン鉱石の場合



(c) 算出式

$$\frac{(y-b) \times T \times 100}{S} = \text{Mn}\%$$

y: As₂O₃-NaNO₂ 標準溶液滴定量 (cc)

b: 補正量 (cc)

T: 標準溶液 1cc の Mn 相当量 (g/cc)

S: 試料採取量 (g)

(d) 標準溶液の標定

フェロマンガンの標準試料 (A%, Mn) を基準体として、N/10 相当溶液 [54.93/Ag \rightarrow 500cc] を調製し、その 2 変化量 $x_1, x_2(\text{cc})$ を前記分析操作に準じて処理し、その時の滴定量を $y_1, y_2(\text{cc})$ とする。この x, y それぞれの差から本標準溶液のマンガン相当量 (g/cc)

$$\left[T = 0.001099 \times \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1} \right]$$

並びに補正量 (cc)

$$\left[b = y_1 - x_1 \times \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \right]$$

を算出する。

IV. 本法による実験結果

日本標準試料並びに社内各種のフェロマンガンの、マンガン鉱石試料を本法及び Volhard 法によつて定量した結果は次表の通りである。

V. 結 言

以上述べた様に本法は、高マンガン試料にも十分適用され、良好な結果の得られる事が確かめられた。

そして、本法の操作を従来の Volhard 法に比較すれば、次の様な利点が挙げられる。

a) 試料溶液分取後数分間で定量が出来るので、操作

本法及 Volhard 法によるマンガン定量結果

試料名	本法による Mn%	Volhard 法による Mn%
日本標準試料 13 號 フェロマンガ (75.34% Mn)	75.35 75.17	75.27 75.40
フェロマンガ 試料 (a)	72.49 72.38	72.45 72.53
同 試料 (b)	73.20 73.34	73.52 73.55
同 試料 (c)	73.76 73.72	74.04 74.09
鑛石 No. 3364	36.43 36.34 36.43 36.39	36.27 36.34 36.29 —
同 No. 3365	38.60 38.45 38.71 38.65	38.52 38.59 38.66 —
同 No. 3366	41.65 41.55 42.00 41.95	— 41.80 41.73 41.86
同 No. 3367	44.75 44.65 44.92 44.91	44.79 44.92 44.97 —

時間はかなり短縮され、迅速法としてもまざる。

- b) 分析操作に熟練や労力を要しない。
- c) 滴定終点の判別が容易である。
- d) 結果の算出に補正量を導入する為、多少複雑に感ぜられるが、その精度に於いては何等の遜色がない。

(85) 沃度吸収滴定法による鐵鋼中の硫黄燃焼定量について

(Determination of Sulphur in Iron and Steel by Combustion Method with Iodine Solution.)

特殊製鋼株式會社研究部 和井内巖・○小泉武二

I. 緒言

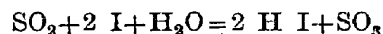
鐵鋼中硫黄定量法は在来より、重量法並びに發生法が一般に行われていたが、重量法は空実験値が大であり又相当の注意をしないとバラツキが出る。發生法に於いては特殊鋼等の難溶の試料では分解が完全に行われず、適用することが困難であり、二者何れも分析操作に多大の時間を要し日常作業に多くの試料を処理するには不適で

ある。近年燃焼法が各所の研究により、その精度向上し学振法、臨 JES 法、として決定せられ又 JIS 法として採用せられることとなり、一般に用いられる様になつた。現行燃焼法は前二者に比較し迅速なる点に於いて優れ、作業の困難を解決し得ている。然るにこの方法による定量値は低値であると共に若干バラツキがあるとの説もあり、これが為前二者の方法に未だ依存している所も見受けられる。

著者は燃焼法移行への際に現行燃焼法に於ける過酸化水素水の吸収液、並びに苛性ソーダ標準溶液の代りに沃度溶液を以つてする Poldihütte¹⁾の方法を利用し、又燃焼操作法については、ポート蓋を使用し主としてその効果並びに燃焼条件を研究した。この方法による時は更に精度良好と信じ、昭和 22 年より当社分析法として採用しており、特に現行燃焼法より更に迅速簡易に定量することが出来、ここに報告する次第である。

II. 實驗狀況

試料の燃焼に依つて生じた SO₂ は



により、沃度を定量的に消費するのでこれを沃度標準溶液で元の状態迄滴下するのである。

先づ沃度標準溶液の理論的力価は既知標準鋼に対する力価と比較の結果一致せず一定の係数を必要とする。これは SO₂ の發生率が一定であることによると思われる。

次に酸素送入のみによる空実験値を検討したが、現行燃焼法の酸素洗滌装置では、酸素ポンプ中の硫黄は完全に除去することが出来ず、送入量に対する空実験値を測定してこれを補正する必要を認めた。

燃焼操作の考察としては、燃焼管内及びガラスキャップの汚れに対する硫黄吸着の現象は、既に細田氏²⁾の現行燃焼法による研究の結果報告せられた通りで低値を得ることを認めた。試料ポートの上に磁製蓋を使用することを図り、管内の汚れを成る可く防止することにした。

酸化鉄、助燃剤の飛來は特に燃焼法に於ける一大欠陥であり、ポート蓋の使用効果は管内汚れの防止よりも、特に酸化鉄ダストを成る可く発生せしめず且つ、SO₂ の發生率を一定にすると云う効果に意義が有り、この際の酸素送入はポート蓋の機構上送入量を出来るだけ大にする必要あり、且つポート蓋の形状による試料と酸素の接觸には大した影響はないことを認め各種の實驗を行つた。

III. 分析操作

要旨：試料を酸素気流中で燃焼させ硫黄を酸化して亜