

ある。

試料 2.5 gr を 300 cc 円錐フラスコに秤取し、過塩素酸 [70%] 30cc 及び硝酸 5cc を加え加熱分解する。過塩素酸の濃厚な白煙が発生する迄加熱を継続し、尙 2 分間煮沸する。暫時放冷後、水約 50cc を加えて析出塩を溶解し室温迄冷却する。濾紙を用いて濾過し水で数回洗滌する。濾液と洗液を合せて 100cc メスフラスコに移し水で標線迄稀釈し良く混和する。沈澱は尙温塩酸 [1+10] 及び熱湯で鉄イオンのなくなる迄洗滌し濾紙と共に坩堝に移し灰化する。冷却後残渣を秤量し次式によつて珪素量を算出する。

$$\text{珪酸 (g)} \times 46.72 / \text{試料 (g)} = \text{珪素 \%}$$

次に先に採つた 100cc から 10cc [A] 40cc [B] 20cc 分取し、この 20cc を更に 250cc に稀釈し混和後 5cc [C] 20cc [D] 10cc [E] 20cc [F] 分取する。

A を 300cc ビーカーに移し混酸 [硫酸 3, 磷酸 4, 水 15] 20cc 及び熱湯約 50cc 加えて加熱し約 1 分間煮沸後、硝酸銀溶液 [0.5%] 10cc 及び過硫酸アンモン溶液 [20%] 10cc を加えて約 1 分間煮沸し、マンガン完全に酸化する。冷水約 100cc を加えた後室温迄冷却し 250cc メスフラスコに移し水で標線迄稀釈する。良く混和後、その一部を比色計の液槽に移しフィルター S 53 を用いて比色し、マンガン量を定める。

次に B を 100cc メスフラスコに移し、硝酸 [1+1] 10cc を加え、クロムの黄色がある時は過塩素酸第一鉄溶液を滴加して黄色を消失せしめた後バナデン酸アンモン溶液 10cc 及びモリブデン酸アンモン溶液 15cc を加え水で標線迄稀釈し、生ずた白色沈澱が消失する迄激しく振盪する。その一部を比色計の液槽に移しフィルター S 45 を用いて比色し磷量を定める。

次に C を 200cc 分液漏斗に採りクエン酸溶液 [20%] 10cc 及びアンモニア水 5cc を加えてからニッケル及びコバルトを含む時は、ジメチルグリオキシム苛性ソーダ溶液をニッケル、コバルトの含有量 10% 毎に 10cc を加え約 1 分間振盪した後アンモニア水 5cc を加えて冷却し沈澱を生ずれば濾過し、ジエチルデチオカルバミン酸ソーダ溶液 [0.1%] 10cc を加え更に四塩化炭素 20cc を加えて 1 分間激しく振盪した後、四塩化炭素層を分取し、その一部を比色計の液槽に移しフィルター S 40 を用いて比色し銅量を定める。

次に D を 100cc メスフラスコに移し、クロムの黄色がある時は、硫酸第一鉄アンモン溶液を黄色の消失する迄滴加し、アンモニア水 10cc 及び臭素飽和水 10cc 更にジメチルグリオキシム苛性ソーダ溶液 3cc を加えて振盪

し、水を用いて標線迄稀釈し良く混和する。乾燥濾紙を用いて生じた水酸化鉄の沈澱を濾過し濾液の一部を比色計の液槽に移しフィルター S 43 を用いて比色しニッケル量を定める。

次に E を 100cc メスフラスコに採り、磷酸 [1+9] 3cc 及びジフェニールカバデットアルコール溶液 [0.2%] 5cc を加えて振盪し 1 分間放置後、弗酸 [4%] 約 5cc を加え水で標線迄稀釈し良く混和する。その一部を比色計の液槽に移しフィルター S 53 を用いて比色しクロム量を定める。

次に F を 100cc メスフラスコに採り硫酸 [1+3] 30cc 過塩素酸 [15%] 5cc 及び硫シアンカリ溶液 [10%] 10cc を加え更に塩化第一錫溶液 10cc を加えて振盪し水を用いて標線迄稀釈する。良く混和後ロマン鉄の色が消失する迄約 5 分間放置する。その一部を比色計の液槽に移しフィルター S 45 を用いて比色しモリブデン量を定める。

IV. 實際試料分析結果

確立した分析操作に従つて、米国標準試料炭素鋼 13E, 14 C, 及び 170 の 3 試料に就いて、夫々 3 回繰り返し分析した結果、良い精度と正確度で定量出来た。

V. 結 言

多くの研究者によつて発表せられた比色迅速分析法を応用して一回の試料溶解で 7 元素を系統的に分析する方法を確立出来た。本法を採用する事によつて 7 元素を分析する延時間は約半分に短縮され、諸経費に就いても相当節減される。又炉前分析等に利用しても約 15 分の所要時間は製鋼操業に支障を来たす様な長時間ではないから、充分活用出来ると考える。

(75) 鐵鋼分析の迅速化に関する

一、二の改良

(Some Improvements in Making Rapid Analysis of Iron and Steel)

Yasuzo Kikuchi, Lecturer, et alii.

K. K. 日本製鋼所室蘭製作所研究課 理博 前川静彌

○菊地安藏・小松文彦・加藤清敏

I. 緒 言

最近の化学分析法は物理化学、有機化学及びその他の部門の発達に促され、鉄鋼分析も著しい進歩を示している。例えば分光分析器、ポーログラフイ或いは種々の

有機試薬を使用する各種光度計等による測定法の採用によつて各元素共にその精度は向上し、操作が簡易化して迅速性を増し、多数の試料を短時間に処理出来るようになった。従つて工場分析も著しく作業能率を向上しているが、鑄鉄中の遊離炭素定量方法は未だに重量法が採用され長時間を費して少数の試料を処理している現状である。一方日常分析作業の中で磷分析は、その振トウ操作に難点があつて能率を著しく阻害して多数の試料を処理することは現状では甚だ困難である。よつて筆者等はこれらの簡易迅速化を図るために、先ず設備及び装置を試作し、次いで分析操作の改良、改善を行つた。茲にその概要を報告して御参考に供する次第である。

II. 分析装置の改良

(1) 遊離炭素濾過装置

従来法では石綿漏斗を用いて遊離炭素を濾過し、漏斗のまま乾燥後、遊離炭素を石綿と共に磁器ポートに移し重量法による全炭素定量法に従つて処理しているが、この方法では著しく操作煩雑で長時間を要する割合に精度もよくない欠点があつたので、その濾過法に検討を加え第1図の如き特殊な濾過装置を案出した。即ち底部に5孔を有する磁器ポートを、漏斗上に乗せて水流ポンプで吸引しながら約2cmの長さの切つたガラス綿を極く薄くしき、その上に精製した石綿を約2mmの厚さに均一にしき、先を平にした硝子棒を軽くスタンプし、その上に遊離炭素を含む溶液を注いで濾過する。

(2) 磷分析用攪拌装置

磷モリブデン酸アンモニウムの黄色沈澱を生成せしめるため、従来は手で直接振トウするか或いは電動機等によつて機械的に上下振動、左右振動又は攪拌運動させる装置が試用されていたが何れも能率悪く多数の試料を取扱う工場分析に於いては致命的欠陥である。そこで機械的に同時に多数の攪拌が出来るように写真の如き磁気攪拌装置を試作した。即ち永久磁石10個を電動機に連結して同時に廻転させる。台上には攪拌せんとする容器中に硝子或いはビニールで被覆した廻転子を入れ、この廻転によつて溶液を強く攪拌する。

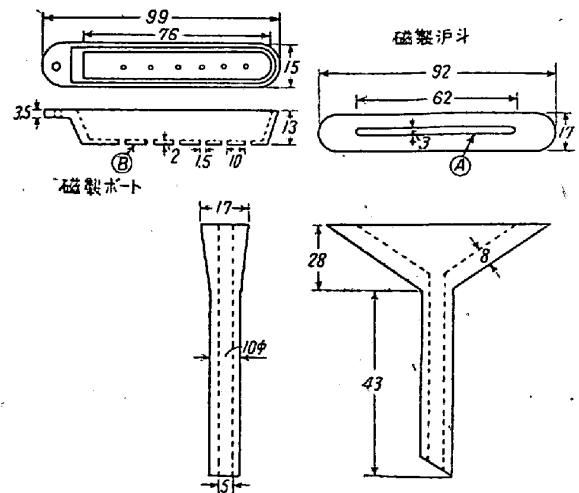
III. 実験結果の概要

(1) 銑及び鑄鉄中の遊離炭素定量方法

前記特殊濾過装置を用い容量法による定量法を検討した。

イ) 濾過ポートの乾燥時間

遊離炭素を濾過した特殊濾過用ポートを直ちに乾燥器



第 1 圖



に入れ、吸収水分を完全に放出する迄の時間を調べたが110°Cで15~20分を要した。又毎分約100ccの空気を送入した場合は8~10分で完全である。

ロ) 酸素送入力

容量法によつて定量する場合の酸素送入力は燃焼温度1050°Cで100~120ccが適当であり、これ以上では燃焼不完全で低値となる。

ハ) 燃焼温度

酸素送入力100ccに於いて900°C以下では燃焼不完全となり1000~1100°Cを要した。

ニ) 予熱時間

燃焼温度1050°C、酸素送入力100ccの場合、予熱の必要は全く認められなかつた。

ホ) 分析所要時間は従来法に比較して著しく短縮され約30分で定量可能である。

(2) 磁気攪拌装置による磷定量法

本定量法は従来法そのままの操作に従い振トウ操作のみに磁気攪拌装置を用い主として作業時間の短縮を図つた。

イ) 磷モリブデン酸アンモニウム粒子の比較

本装置と従来法とによつて得た沈澱を顕微鏡(100倍)

で観察したが著しい差異は認められなかつた。然し沈澱の沈降速度は本装置による方が迅速である。

ロ) 攪拌時間は微量の場合を除いて1~2分で充分である。

ハ) 定量結果は従来法と何等変りなく良好である。

ニ) 作業時間は従来法と比較にならない程短縮され、多数の試料を処理するに好都合である。

IV. 結 言

以上行つた実験は主として工場分析の立場より多数の試料を少数の作業員によつて迅速、正確に処理出来る分析法の確立を目的とした。その結果を要約すれば次の如くである。

(1) 従来殆んど顯りみられなかつた銑及び鑄鉄中の遊離炭素定量法について、最も煩雜な濾過操作を特殊な濾過装置の考案によつて解決し、更に重量法を容量法に改めて操作を著しく簡易にした。

(2) 多数試料を処理する工場の作業能率を阻害している隣分析の振トウ操作を磁気攪拌装置の使用によつて作業員の負担を軽減すると共に作業を簡易化した。

(76) 取鍋分析値の信頼性に就て

On the Reliability of Ladle Analysis

Osamu Fujii.

日本鋼管KK鶴見製鉄所 工 藤 井 修

I. 緒 言

取鍋より1個の化学分析試料を採取し、化学分析を行つても、サンプリング誤差の関係上この値が直に熔鋼全体の値を代表しているとは云い難い、故にこの値が規格値内にあつても、熔鋼の真の代表値が規格外にあることもあり、反対に規格外にあつても代表値が規格内にあることもあり得る。此処で熔鋼成分の真の代表値とは、若し熔鋼から無数のサンプルを採取したと仮定した時の分析値の平均値と定義す可きで「熔鋼内平均値」と呼ぶことにする。

II. 目 的

この研究の目的は1サンプルの取鍋分析値から、其の熔鋼の熔鋼内平均値 α が規格内にある確率と、この確率をあらかじめ指定した時、その分析値がどの位の値を示す可きであるかを求め、分析値の信頼性を客観的に判断する基礎を示したものである。

III. 基本 仮 定

この理論の展開の爲近時工業界に広く導入された統計的方法の助けを借りた。この爲には若干の基本仮定をもうけておく必要がある。

仮定 1. 同一チャージの熔鋼から多くのサンプルを採取分析したと仮定する時、その値は平均値 α 、標準偏差 σ_2 なる正規分布をする。

$$\phi(x, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_2} e^{-\frac{(x-\alpha)^2}{2\sigma_2^2}}$$

x は吾人が得た分析値で、 α は熔鋼内平均値、 σ_2 は熔鋼内標準偏差と云う。此処で α は未知であるが σ_2 は既知であるとする。

$$\sigma_2^2 = \sigma^2 \text{ サンプル間} + \sigma^2 \text{ サンプル内} + \sigma^2 \text{ 分析}$$

であるから、後述する如く予備実験でサンプルリング誤差及び分析誤差を求めた。

仮定 2. 熔鋼内平均値 α の分布は母平均 m 標準偏差 σ_1 なる正規分布をする。

$$\phi(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} e^{-\frac{(\alpha-m)^2}{2\sigma_1^2}}$$

m は α の母平均で総平均と云い、 σ_1 は α の標準偏差で熔鋼間標準偏差と云う。予備実験に於いて多くのチャージの各々より若干の試料を採取し其の平均値(チャージ毎) α を求め、これ等を全チャージに就き更に平均し m を求め、尙 σ_1 も求めておいた。尙 $\sigma_3 = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ を全標準偏差とし、又規格の最低限値を t_L 、最高限値を t_u とする。

IV. 取鍋分析値の信頼性の計算法

1チャージより1個のサンプルを採取し、1回分析を行い、 x なる値を得た時 α が t_L を超えている確率 $P_T(t_L, x)$ は

$$P_T(t_L, x) = \frac{\int_{t_L}^{\infty} \phi(\alpha) \phi(x, \alpha) d\alpha}{\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\alpha) \phi(x, \alpha) d\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{h(t_L, x)}^{\infty} e^{-\frac{u^2}{2}} du$$

若し規格値内にある確率 $P_T(t_L, t_u, x)$ は

$$P_T(t_L, t_u, x) = \frac{\int_{t_L}^{t_u} \phi(\alpha) \phi(x, \alpha) d\alpha}{\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\alpha) \phi(x, \alpha) d\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{h(t_L, x)}^{h(t_u, x)} e^{-\frac{u^2}{2}} du$$

$$\text{ここで } h(t, x) = \frac{\sigma_3}{\sigma_1 \sigma_2} \left(t - \frac{m \sigma_2^2 + x \sigma_1^2}{\sigma_3^2} \right)$$

P_T を求めるには正規確率紙を用いる。即ち $h(t, x)$ は x に関する一次式であるから x の異なる任意の二点を計算しこれを定規で結べば良い。 $P_T(t_L, t_u, x)$ を求めるには