

IV. 結 語

1. 塩基性弧光炉溶解において鋼塊鑄込時の熔鋼中の水素量と大気中の水蒸気分圧との関係を高 Cr 鋼, 高 Ni 高 Cr 鋼につき検討し炭素鋼, 低合金鋼の場合と同様水蒸気分圧が水素量に影響すること, および水蒸気分圧の高低にかかわらず炭素鋼や低合金鋼の場合より高い水素量を示すことを見出した. とくに高 Ni 高 Cr 鋼では一般に最も高い値を得た.

2. 塩基性弧光炉で高 Cr 鋼を A, B 二法によつて熔製し鋼塊鑄込時の熔鋼中水素量を調査した結果大気中の水蒸気分圧以外に溶解法の差も大きな影響を与えることが判明した. B法によればA法の場合よりも鋼塊鑄込時水素量を 2cc/1000g 程度減少させることができる.

文 献

- 1) 永田, 相山, 佐藤: 電気製鋼 27 (1956) 4

(47) 塩化第一錫還元による砒素の迅速定量法について

Rapid Determination of Arsenic by the SnCl₂ Reduction Method.

T. Morimoto.

富士製鉄, 室蘭製鉄所 森 本 武 生

I. 緒 言

当所は地理的關係より鉄鋼, ならびに鋼石類の砒素分析に關しては, 従来より種々検討をおこなつてきた. 既に本会に遠心分離器による砒素の迅速定量法, および隣酸法による迅速法を發表し, その他二, 三の検討を發表したが, 現在 JIS として採用されている塩化第一錫還元による方法は, 還元時における塩酸の濃度, 還元温度その他については, かねてより各所において論議されてきたが, まだはつきりした結論が得られず, 時により低値を与えるとの報告もある. そこで筆者は各種の観点より, この方法に再検討を加え定量時間の短縮, 定量結果の正確化を求め, つぎにかかげた各種項目について検討をおこない, 略々満足の現場分析法を確立し得たので報告する.

II. 実 験 内 容

1. 還元剤の製法

現在まで還元剤については各所において研究され發表されているが, 学振法の塩酸 40cc に塩化第一錫 10g を溶解し, 使用するのに対し, 塩化第一錫 10g を固体のまま投入しなお金属錫を添加する方法; あるいは塩化

第一錫 15g 以上を必要とするとの報告があるが, 筆者はより還元性雰囲気の上昇と還元力の強化を求めてつぎのごとき還元剤を製造した.

塩酸 (比重 1.19) 10cc に塩化第一錫 10g の割合に溶解 (濃塩酸 650cc に塩化第一錫 650g を溶解すると容量約 1l となる) した溶液を水冷しながら, これに粗製塩に濃硫酸を加えガスバーナーにてわずかにあたためながら発生する塩化水素を途中濃硫酸, および空瓶を通して飽和させ, 完全飽和が終りたる後この 100 容に対して金属錫 0.2g の割合に投入し一夜放置した後使用する.

2. 還元剤添加時の液温と砒素量との關係

電解鉄 1g に亜砒酸標準液を加え, 還元剤添加時の温度の変化と砒素量との關係を調べた. すなわち過塩素酸の白煙発生後, 濃塩酸 35cc 蒸留水 10cc (塩酸濃度約 9.5 N) で塩類を溶解後還元剤 10cc を添加し還元時間を約 15mn とした場合の還元剤添加時の液温と析出砒素量との關係を Table 1 に示す.

Table 1. Standard value of As 0.240%

No.	Temp. at the addition	As %	Error %
1	25°C	0.238	-0.002
2		0.240	±0
3		0.237	-0.003
4	50°C	0.238	-0.002
5		0.240	±0
6	70°C	0.236	-0.004
7		0.238	-0.002
8	90°C	0.237	-0.003

この結果より見れば, 還元剤添加時の温度は砒素量と關係のないことが判つた.

3. 還元剤添加量と析出砒素量との關係

1. と同様電解鉄に亜砒酸標準液を加え, 塩酸溶液の濃度約 9.5N, 還元時間 15mn にて還元剤添加量と析出砒素量との關係を検べた.

Table 2 の検討結果により還元剤添加量は本還元剤を 10cc 添加すれば充分であるが安全のため 10~15cc 添加と決定した.

4. 還元時間と析出砒素量との關係

Table 1 と同一試料に還元剤約 10cc 添加時の温度を 25°C とし還元時間と析出砒素量との關係を検べた. この結果が示すごとく, 還元時間が 5mn では還元が不完全でありまた 40mn 以上では析出した金属砒素が再度溶解するためか, あるいは砒素が揮発性化合物となつて逃れるのか低値を示すので適当な還元時間を 10~15mn とした.

Table 2.

No.	Temp.-at the addition of reducing agent	Quantity of reducing agent added	As %	Error %
1	250°C	10cc	0.238	-0.002
2	//	20 //	0.235	-0.005
3	//	30 //	0.236	-0.004
4	//	40 //	0.236	-0.004
5	//	50 //	0.240	±0
1	50°C	10cc	0.235	-0.005
2	//	20 //	0.238	-0.002
3	//	30 //	0.240	±0
4	//	40 //	0.238	-0.002
5	//	50 //	0.237	-0.003
1	90°C	10cc	0.240	±0
2	//	20 //	0.240	±0
3	//	30 //	0.233	-0.007
4	//	40 //	0.236	-0.004
5	//	50 //	0.238	-0.002

Table 3.

Reducing time (mn)	Quantity of reducing agent (cc)	As %	Error %
5	10	0.218	-0.022
	//	0.213	-0.027
10	//	0.240	±0
	//	0.238	-0.002
15	//	0.236	-0.004
	//	0.240	±0
20	//	0.235	-0.005
	//	0.233	-0.007
30	//	0.230	-0.010
	//	0.229	-0.011
40	//	0.210	-0.030
	//	0.220	-0.020

5. 還元時の酸の濃度と析出砒素量との関係

還元時間 10~15mn, 還元剤 10cc, 試料電解鉄 1g に亜砒酸標準液を添加, 以上の条件にて還元時の塩酸溶液の濃度と析出金属砒素量との関係を求め適当な塩酸濃度を求めた結果を Table 4 に示す.

亜砒酸溶液のみで電解鉄を加えず, 塩酸濃度と析出砒素量との関係を検べ Table 5 としたがほとんど同一結果を得た.

Table 4, 5 の実験の結果より 8N では還元が不充分であり, 11N では低値を示す傾向がみられ, すなわち還元時の塩酸の濃度は 9N~10N で約 9.5N が適当な塩酸濃度と定めた.

6. 砒素量の変化と析出砒素量との関係

還元剤添加量約 10~15cc, 還元時間 10~15mn 還元時の塩酸濃度約 9.5N, 試料電解鉄 1g に各量の標準液を添加この条件にて砒素の量が増加した場合の析出金属砒素量を調べた. その結果を Table 6 に示す. 別に

Table 4.

HCl concentration	As %	Error %
8N(HCl 33cc+H ₂ O 18cc)	0.230	-0.010
	0.228	-0.012
9N(HCl 37cc+H ₂ O 14cc)	0.238	-0.002
	0.240	±0
	0.235	-0.005
	0.238	-0.002
10N(HC 41cc+H ₂ O 10cc)	0.235	-0.005
	0.238	-0.002
	0.240	±0
	0.240	±0
11N(HCl 45cc+H ₂ O 6cc)	0.210	-0.030
	0.210	-0.030
	0.220	-0.020
	0.212	-0.028

Table 5.

HCl concentration	As %	Error %
8 N	0.226	-0.014
//	0.228	-0.012
9 N	0.238	-0.002
//	0.238	-0.002
//	0.240	±0
10N	0.240	±0
//	0.235	-0.005
//	0.238	-0.002

Table 6.

Standard value of As %	As %	Error %
0.048	0.048	±0
	0.048	±0
0.144	0.140	-0.004
	0.140	-0.004
0.240	0.238	-0.002
	0.236	-0.002
0.336	0.330	-0.006
	0.336	±0
0.480	0.466	-0.014
	0.470	-0.010
0.624	0.624	±0
	0.612	-0.012
0.768	0.760	-0.008
	0.756	-0.012
0.960	0.948	-0.012
	0.946	-0.014

Table 6 と同一条件にて亜砒酸標準液のみにて砒素量の変化と析出砒素量との関係を調べた結果を Table 7 に示す.

Table 6, 7 の結果より見れば砒素量がこの程度の範囲に変化してもこの還元時間, 還元剤の量, 還元時の塩酸濃度では左程大きな誤差のないことが判つた.

7. 金属砒素放置時間と砒素量との関係

Table 7.

Standard value of As %	As %	Error %
0.048	0.048	±0
0.144	0.145	+0.001
0.240	0.240	±0
0.336	0.335	-0.001
0.480	0.475	-0.005
0.624	0.618	-0.006
0.768	0.755	-0.013
0.960	0.945	-0.015

(1) 還元析出した金属砒素を濾過するまでの放置時間は長時間を必要とするとの報告もあるので、つぎの条件にて関係を調べた。試料電解鉄 1g + 亜砒酸標準液、酸濃度約 10N, 還元時間 10~15 mn 還元剤 10~15cc にて標準 As 量を 4 種に区分して イ) 還元後ただちに還流器より取外し水にて約 2 倍量に希釈濾過定量, ロ) 還元後 (2~3mn) 冷却し冷却器より取外し定量 ハ) 同じく冷却器を附したまま約 1 h 放置, ニ) 約 3 h 放置, ホ) 約 15 h 放置, ヘ) 約 18 h 放置後定量した結果, イ), ロ), ハ) の定量はいずれも定量結果になんらの変化は見られなかつたが、むしろ 3 h 以上放置するとわずかながら多少のばらつきが見られた。

(2) 還元後ただちに冷却器より取外し定量する方法と、2~3mn 冷却後定量する操作と合せて規定沃度溶液の添加量を変えて検討したその結果還元終了後ただちに還流冷却を取外し蒸留水で約 2 倍に希釈し定量することも現 JIS 法のごとく 2~3mn 間水冷却後定量することも結果には大差のないことが判つた。また規定沃度溶液の添加量は充分過剰が必要である。少くとも 5~10cc を過剰に添加しないと短時間における金属砒素の溶解は困難で低値を与えるようである。

8. 砒素還元作業に漏斗使用について

金属砒素を還元する操作の際還流冷却器を使用せず漏斗を使用して還元作業をおこなう報告もあるのでその定量結果を検討したがわずかではあるが低値を示す傾向が見られた。

III. 鉄鋼の砒素定量法

操作、試料 1g を 300cc 円錐フラスコにとり硝酸(1:1) 約 10 cc に溶解後過塩素酸約 10 cc を加え強く白煙の発生するまで蒸発し完全に硝酸を除去する。これに水約 10cc 濃塩酸約 35cc を加え析出せる塩類を溶解これに塩化水素飽和塩化第一錫 10~15cc を加え振盪し沸騰水浴上に約 10~15mn 間加熱したただちに冷却器を取外し蒸留水にて液量を約 2 倍に希釈した後 No. 5A 濾紙に濾紙繊維を用いて濾過塩酸 (1:3) で約 10 回温水

および冷水で約 10 回沃素澱粉を指示薬として洗滌する。洗滌は濾紙とともにものフラスコに移し N/30 沃素標準液を加え沃素の色が褐色しなくなつてから少なくとも過剰に 5~10cc を加えてゴム栓をし充分振盪し砒属砒素を完全に溶解する。以下常法により砒素量を算出する。

備考 1) 試料にチタンを含有する場合は過塩素酸の変わりに硫酸 (1:1) 10cc を添加し濃厚な硫酸白煙を発生させて後処理する。2) 硝酸のみにて分解し難い試料では王水または磷酸を用い以下同様に処理する。3) 砒素量が極微量の時は沃素標準液は N/60 を使用するがよい。4) 所要時間は 29~49mn である。

IV. 結 言

1) 定量に要する所要時間は従来法に比較して約 1/2 に短縮できた。

2) 還元時における適当な塩酸濃度およびその他の条件を決定し得たので金属砒素の再溶解あるいは逸出を防ぎ得た。

3) 還流冷却器は本文のごとき操作および条件に関する限り使用するのが安全のように思われる。

(48) 光電比色法による鈹滓塩基度の迅速判定について

Rapid Determination of Slag Basicity by photoelectric Colorimetry.

K. Nagano, et alius.

九州工業大学

工〇永野恭一

工沢村企好

I. 緒 言

鈹滓塩基度の迅速判定法として従来数多くの方法が提案され、その一部は実際作業に通用されたこともあるが種々の欠点をともなうため実用的でなかつた。

筆者らは従来試みられなかつた比色法による判定法について実験し、CaO および SiO₂ をそれぞれ別個に定量することなく、約 25mn の操作により CaO/SiO₂ を迅速に求める方法を創案したので、ここに報告する。

光電比色法を迅速判定の手段とした理由は、光電比色計は現在ほとんどの分析室に備えつけられており、またその操作が非常に簡便迅速な点にある。

この判定法が一般の比色分析と異なる点は、鈹滓を処理して得た一つの試料溶液に CaO および SiO₂ とそれぞれ反応する 2 種の発色試薬を同時に加え、その 2 種