

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 倍量に稀釈濾過定量, 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溜水で約 2 倍に稀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溜水にて液量を約 2 倍に稀釈した後 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) 光電比色法による鉍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

鋼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、鋼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

の発色が干渉して得られる発色を光電比色計で測定するところにある。CaO の発色試薬には種々のものがあるが、それらはいずれも間接発色であり、この実験の目的に適さないので、ここではステアリン酸による比濁法を採用した。また SiO₂ についてはモリブデン酸アンモンを発色試薬とした。さらに、CaO とステアリン酸の反応によつて生ずるコロイド溶液を安定化するため保護コロイドとしてゼラチン溶液を加えた。

II. 実験結果

1) 実験装置

光電管式光電比色計を用いた。

2) 試薬

(1) 10%モリブデン酸アンモン溶液

(2) ステアリン酸アンモン溶液

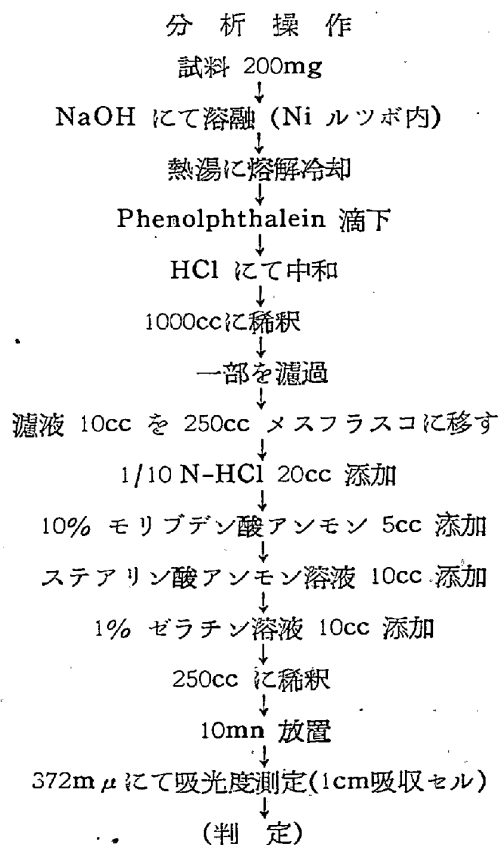
ステアリン酸 4g とオレイン酸 0.5cc を加熱アルコール 400cc に溶解する。別に炭酸アンモン 20g を水 100cc に溶したものをつくり、これをさきのアルコール溶液に加え数分間煮沸する。冷却後アルコール 400cc、水 100cc および濃アンモニア 2cc を加える。濾過後無色透明の溶液として用いる。

(3) 1/10N-HCl

(4) 1% ゼラチン溶液

3) 分析操作

分析操作は次のごとく。



4) 検量線作製

SiO₂ 試薬 1g および Ca(OH)₂ 試薬 2.64g (CaO に換算して 2g) をそれぞれ別個に上記の分析操作にしたがつて処理し、それぞれの標準溶液とした。この両溶液を種々の塩基度の割合に混合して標準試料溶液を作り検量線を求めた結果を Fig. 1 に示す。

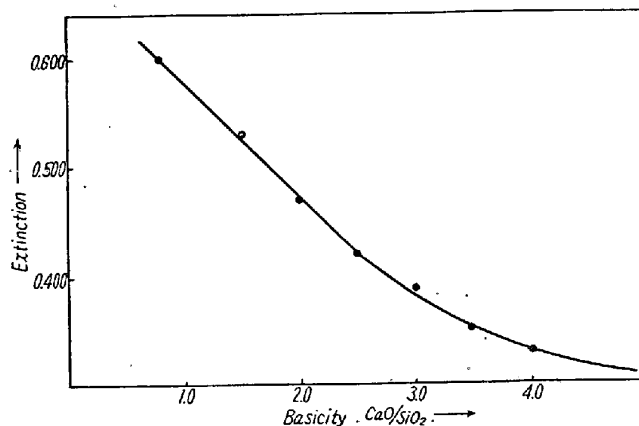


Fig. 1. Calibration curve of slag basicity.

5) 適用結果

Fig. 1 の検量線を用い、実際の鉄滓にこの判定法を適用した結果の一部を Table 1 に示す。

Table 1. Application for practical slags.

No.	Rapid estimation		Rutin chemical analysis		
	Extinction	Basicity	CaO %	SiO ₂ %	CaO/SiO ₂
1	0.397	2.8	58.1	22.6	2.6
2	0.373	3.2	53.5	18.0	3.0
3	0.468	2.0	39.3	21.8	1.8
4	0.310	4.8	44.8	9.20	4.9

III. 結論

光電比色法による塩基度の迅速判定法を創案し、これを実際の鋼滓に適用した結果、一応その目的を達することができた。判定の操作に約 25mn を要するが、放置時間の 10mn は短縮しえないにしても、熔融等の他の操作に要する時間はさらに短縮しうるものと考えられる。また、Table 1 の適用例では化学分析による値に対して若干の誤差があるが、この中には化学分析の方の誤差も見込まれる故、この判定法の真の誤差は分らない。なおこの程度の誤差であれば炉前の塩基度の迅速判定法として一応その目的を達しうると考えられる。