

学振法、共に Larsen の実測値と距りがあつた。原因としてはスプーン中に浮上するスラグ、スプーン内壁のスラグ、および空気酸化によるものと判明した。又その為の偏析が顕著であつた。

(2) 鑄型内脱酸法の検討

前述の様にスプーン内脱酸法では試料採取の標準化が出来ない事と、スラグおよび空気酸化の影響で安定試料の採取が困難であつた。そこで次に鑄型内脱酸法を試みた。

A: 鑄型の選定にあつては円筒型、角錐型、徳利型の数種を作成し検討の結果角錐型を採用した。

B: Al の太さ、形状、については均一に反応を充分ならしめる為に  $\phi 1\text{mm}$  のものを 20mm 螺旋状にして使用した。

C: Al の使用量は一般的には 0.5~1.0% となつてゐるので、それぞれについて検討、1% と決定した。

D: 試料内偏析は認められなかつた。

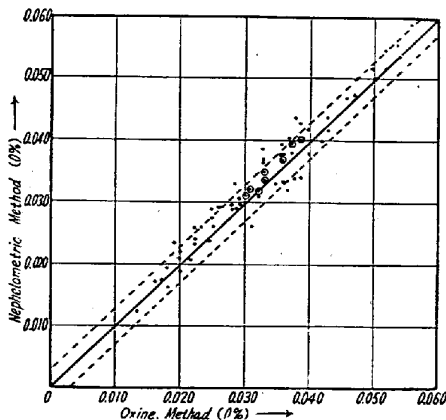


Fig. 1. Comparison of analytical values of oxygen in molten steel obtained by applying nephelometric method and oxine method.

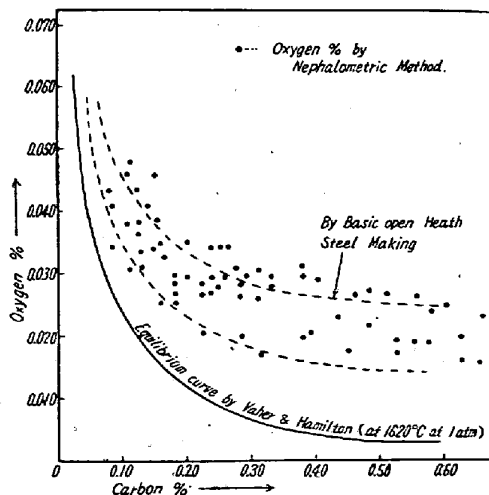


Fig. 2. Relation between carbon and oxygen in molten steel.

E: 比濁定量値の信頼度については次の如く行つた。即ち熔鋼酸素域 0.016~0.060% の試料 17 種を採取、オキシム比色法により酸素定量値を求め基準となし、検量線を求め、85 種の試料を比濁定量し比較した。結果を Fig. 1 で示す。

F: [C] と [O] との関係についてはスプーン内脱酸法より遙かに Larsen の実測値に近接しており、前述の信頼度と併せ考えると操作上の資料として十分信頼出来るものと思う。(Fig. 2 参照)

G:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒度について調査したが  $3\mu$  程度で、スプーン内脱酸、鑄型内脱酸の粒度差は顕微鏡では調査出来なかつた。

IV. 結 言

比濁による平炉熔鋼中の酸素迅速定量法のため、各種の試料採取法について検討した事項を要約すれば次の如くである。

(1) 学振法として定められているスプーン内脱酸法ではスラグ、および空気酸化の影響大きく、作業標準の実施が困難であつた。その為測定値のバラツキが大きく、且つ [C] と [O] との関係が認められなかつた。

(2) 鑄型内脱酸法については鑄型、Al 線の太さ、形状および使用量等を検討し、簡易迅速な比濁法に適した試料採取法を確立した。

(3) 決定した鑄型脱酸法により試料採取し、これについて比濁法で定量した値は十分信頼性がある事を確めた。又熔落ちから Mn 前に至る時期の [C] と [O] との関係を求めたところ Larsen の実測値とよく一致した結果が得られた。

(4) 比濁測定時の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒度をスプーン内、鑄型内脱酸試料について比較すると、チンダル光の測定結果からは前者が粗く、後者は細かいと推測されたが顕微鏡による調査では明らかでなかつた。又比濁法における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒度の調査は試料地金について行つては無意味である事を指摘した。

(118) 鉄鋼中のヒ素定量方法

Determination of Arsenic in Iron and Steel.

S. Wakamatsu

東都製鋼 若松茂雄

I. 結 言

鉄鋼中の As 定量には  $\text{SnCl}_2$  還元法が JIS にも採用されており、操作も簡易で便利である。しかたが一般にも標準法として広く利用されている。しかしこの方

法は  $\text{SnCl}_2$  によつて  $\text{AsO}_4^{-3}$  を Met. As に還元するさいの条件にかねてから問題があり種々検討されているが、還元温度については従来から  $90^\circ\text{C}$  前後が習慣的に採用されていて、この点にはあまり多くの検討がなされていないようである。

しかし筆者のみるところでは、本法ではこの還元温度が最も重要であると思う。すなわち従来の方法では還元のさいの温度が高いために、As の揮発、再溶解あるいは Ti の影響等種々な問題がおこり、それぞれめんどろな対策や熟練が必要とされてきている。おそらく従来還元時の HCl の濃度、還元剤の使用量あるいは還元所要時間等の条件で異つた主張がなされているのは、高温還元の困難さに主とした原因があるように思われる。よつて筆者は主として  $\text{SnCl}_2$  による As の還元に適当な温度について検討した。この結果還元温度は従来の  $90^\circ\text{C}$  前後よりも  $45^\circ\text{C}$  程度の低温の場合が還元能率がよく、しかも低温還元では上述のような種々な困難が一挙に解決され、Ti を含有する場合でも特別な操作を必要としないことを知つた。以下これについて報告する。

## II. 分析操作

試料 1g を三角フラスコ (300 ml) にはかり取り、 $\text{HNO}_3$  (1+1) 10 ml (備考 1) および  $\text{HClO}_4$  (60%) 10 ml を加え加熱分解する。ひきつづき加熱し、ほとんど乾固する程度とし  $\text{HNO}_3$  を完全に駆除する。冷却後 HCl (比重 1.18) 30 ml を加え析出物を溶解する。これに  $\text{SnCl}_2$  10g および HCl (比重 1.18) 20 ml を加え、約  $45^\circ\text{C}$  の湯浴中で加温する。ゴム栓をして 30 mn 加温をつづけ  $\text{AsO}_4^{-3}$  を還元して Met. As を析出させる。水 50 ml を加えたのち口紙を用いて口過し HCl (1+1) で 5 回ついで水で 5~8 回洗滌する。沈デンは口紙ごとものフラスコに入れ、N/50  $\text{I}_2$  標準液の過剰を加え Met. As を溶解する。デン粉溶液を指示薬として N/50  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  標準液で過剰の  $\text{I}_2$  を滴定する。(備考 2)

### 備考

1.  $\text{HNO}_3$  で分解不完全な試料の場合は王水 10 ml を加え分解する。また銑鉄の場合は  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.1~0.2g を加え  $\text{HNO}_3$  (1+1) 10 ml および  $\text{HClO}_4$  (60%) 10 ml で分解し、以下本文の操作にしたがう。
2. この方法では全過程について空実験を行い As 量を補正するを要する。

## III. 検討および考察

### 1. 銑鉄試料の分解

従来の方法では銑鉄試料の場合、試料分解後残存する

グラファイトを口過して除去するので相当時間的に不利である。また最近の銑鉄には Ti を含有していることがあるので  $\text{HClO}_4$  を使用できない場合が多い。この対策としては八幡製鉄所<sup>1)</sup>から  $\text{HClO}_4$  を焼付けて除去し、グラファイトを酸化揮散させると同時に Ti の影響を除去する方法が提案されたが、これも試料によつてはグラファイトの酸化揮散の完全でないことがあり、時間的にも難がある。そこでグラファイトを酸化揮散させる方法として  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  を添加する方法<sup>2)</sup>があるので、これを試みたところ良好な結果が得られた。すなわち銑鉄試料 1g に  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.05~0.2g を加え、前記の分析操作に従つて処理したところグラファイトは完全に揮散して口過操作を省略することができ分析所要時間を短縮することができた。そして Cr の存在は定量結果に影響を認めなかつた。この結果を Table 1 に示す。(Table 1 省略、会場で掲示)

### 2. HCl の濃度

$\text{AsO}_4^{-3}$  を還元するさいの HCl の濃度については 8~12N の間で種々異つた濃度の主張があるので、この点について実験を行つた。すなわち炭素鋼および電解鉄に As を添加したものを 1g を  $\text{HNO}_3$  (1+1) 10 ml および  $\text{HClO}_4$  (60%) 10 ml で分解し、加熱濃縮して  $\text{HNO}_3$  を駆除したのち 10~12N の HCl 50 ml および  $\text{SnCl}_2$  10g を加える。還流冷却器をつけ  $90^\circ\text{C}$  で 30 mn 加温する。以下前述の分析操作に準じて処理し As を定量する。この結果は Table 2 (Table 2 省略、会場で掲示) に示すように、 $\text{AsO}_4^{-3}$  を還元するさいの HCl の濃度の影響は 10~12N の間では、電解鉄の場合はほとんど認められなかつたが、炭素鋼では 10N の場合や、低値を得る傾向を示した。これは共存成分主として Cu の影響と思われる。

またさらに  $45^\circ\text{C}$  の温度で還元を行う場合は 11N 以下ではやゝ不十分で 12N が必要であつた。

### 3. 加熱温度および時間

従来はいずれの場合も  $\text{AsO}_4^{-3}$  還元時の加熱温度は  $90^\circ\text{C}$  内外であるが、このような高温では As の揮発あるいは再溶解のおそれがある。そのために還流冷却器を使用したり、還元剤を多量に添加したりして、これを防止しているが完全ではないようである。そこでさらに低温でも還元ができるのではないかと考えて以下の実験を行つた。すなわち前項の実験と同じく炭素鋼および電解鉄に As を添加した試料を前述の分析操作に従つて処理し As を定量した。ただし加熱温度および時間を変化させた。この結果を Table 3 に示す。

Table 3. Influence of heating temperatures on the determination of arsenic.

Sample	As added (%)	Temp. for reduction (°C)	Time for warming (mn)	As obtained (%)	Difference (%)
Electrolytic iron	0.749	30	15	0.720	-0.029
			30	0.733	-0.016
			45	0.744	-0.005
			60	0.745	-0.004
		45	15	0.731	-0.018
			30	0.746	-0.003
			45	0.744	-0.005
			60	0.745	-0.004
Carbon steel	30	15	0.051		
		30	0.065		
		45	0.069		
		60	0.070		
	45	15	0.063		
		30	0.069		
		45	0.070		
		60	0.069		

この実験によつて  $AsO_4^{-3}$  を還元するさいの加熱温度および時間は、HCl の濃度 12N を条件として 45°C, 30mn で十分であり、むしろこのような低温還元のほうが 90°C で同じ時間加熱する従来の方法よりも良好な結果の得られることが判つた。

#### 4. Ti の影響

つぎにこのような低温還元の場合でも従来の方法のように  $HClO_4$  の存在のもとに Ti の影響があるかどうかを検討した。この結果を Table 4 に示す。実験方法は電解鉄および銑鉄に As および Ti を加え前述の分析操作に従つて処理し As を定量する。

Table 4. Influence of titanium on the determination of arsenic

Sample	As added (%)	Ti added (%)	As obtained (%)
Electrolytic iron	0.749	1	0.745
			0.744
			0.744
Pig iron	0.074	0.06	0.073
			0.075
			0.073

従来の方法では Ti を極く少量含有している試料でも Met. As の析出が不完全であり、この実験に使用した程度の Ti 含有量のものは定量不可能であるが、45°C で 30mn 加温して  $AsO_4^{-3}$  を還元する方法では Ti が 1% 程度共存していても Table 4 に示したごとく全然影響は認められなかつた。

#### IV. 総 括

1. 銑鉄の場合試料分解のさい残存するグラファイト

は  $HClO_4-K_2Cr_2O_7$  で酸化揮散する方法を採用し良好な結果が得られた。このために口過、再蒸発の操作を省略し得て分析所要時間を著しく短縮することができた。

2.  $AsO_4^{-3}$  を還元するさいの HCl の濃度は従来の方法では 11N 以上、低温還元の場合は 12N が適當であつた。

3.  $AsO_4^{-3}$  を還元するさいの加熱温度および時間は 45°C, 30mn が適當で 90°C の場合よりも良好な結果が得られた。そしてこの方法を採用することにより As の揮散および再溶解のおそれが少なくなるので、還流冷却器の使用が省略でき操作が容易となつた。

4. さらにこのような低温還元では Ti の影響のないことが判つた。したがつてこの方法では Ti を含有する試料でも炭素鋼の場合と同様に  $HClO_4$  で処理することが可能であつて操作を区別する手数が省けるようになった。

#### 文 献

1. 神宮, 山田: 学振報告 19 委 2713 (昭和 27)
2. R. H. Steinberg and E. W. Smith: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 (1941), 392.

#### (119) 硫酸滓の焼結について

Sintering Test of Pyrite Cinder

A. Chida, et alii.

富士製鉄釜石製鉄研究所

八塚健夫・〇千田昭夫・加藤政明

#### I. 緒 言

硫酸滓は製鉄原料として重要な地位を占め、100% 硫