

(114) 吸光光度法による鋼中非金属介在物諸成分の迅速定量法の研究

Study on the Rapid Photometric Determination of Various Components of Non-Metallic Inclusions in Steel.

T. Ikegami, et alius.

八幡製鉄所技術研究所

理博○池 上 卓 穂  
神 森 大 彦

I. 現行学振電解法による鋼中非金属介在物定量法では成分の定量を重量法と容量法で行っているが、分析精度が低いために、試料溶解量を多く(約 20 g) とつてこれを補っておりそのため試料の溶解と成分の定量に3日間もかかるので、成分の定量法を迅速で分析精度の高い吸光光度法に改めて試料溶解量を 10g ですむようにし、一回の定量を2日以内で終るようにするための研究を行った。

II. 非金属介在物各成分の吸光光度定量法を確立するために新に研究を加えたところはずきの通りである。

(1) SiO<sub>2</sub> の定量については非金属介在物組成に適合したモリブデン青法を決めるため各操作条件, P, Fe, Al, Cr, Mn 共存の影響の調査, P の影響の除去, 適当な還元剤の決定等を行った。

(2) FeO の定量についてはチオグリコール酸法とニトロソR塩法を比較し、後者が約 10 倍感度がよいことをみとめこれを採用し、また従来発色に 1時間以上を要していたところを温浴中で加温すれば約 10 分間でよいように改め、さらに Al, Cr, Mn の影響をしらべた。

(3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> の定量についてはすでに研究発表した鉄鋼中の Al, Cr, Ti 定量法, すなわちアルミノン法, ジフェニルカルバジット法, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 法を準用すればよいことを認めた。

III. 以上にえた各成分の定量方法, 発色後の色調, 使用フィルター, 試料母液からの分液量, 試料 10g とし検量線から求めた各成分の定量に適した濃度範囲, 所要時間を表にまとめると次表のごとくであった。

上表中 MnO の定量は TiO<sub>2</sub> の定量をすました全溶液をそのまま利用するので ( ) で示した。

IV. 検量線作成用の各成分の標準液を調合して作った各種調合試料に上記各成分分析方法を応用して、分析方法そのものの繰返し精度を求めこれを用いて危険率 5% における信頼限界を計算し、さらにこれを用いて各

定量成分	定量方法	発色後の色調	使用 S フィルター	試料母液からの分取量	定量に適した濃度範囲 (%)	所要時間 (分)
SiO <sub>2</sub>	モリブデン青法	青	66	25/250	0.0005~0.05	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	アルミノン法	桃赤	53	25/250 × 25/100	0.0005~0.02	38
FeO	ニトロソR塩法	黄緑	72	25/250	0.0005~0.05	12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ジフェニルカルバジット法	赤紫	53	50/250	0.0005~0.05	10
TiO <sub>2</sub>	過酸化水素法	黄	43	100/250	0.0005~0.2	13
MnO	過硫酸アンモニウム法	赤紫	53	(100/250)	0.001~0.05	30

成分	適用範囲 (%)	許容差
SiO <sub>2</sub>	0.0005~0.0081	± [0.0001 + (0.025 × SiO <sub>2</sub> %) ]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0007~0.0184	± [0.0005 + (0.020 × Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %) ]
FeO	0.0013~0.0182	± [0.0002 + (0.020 × FeO%) ]
MnO	0.0014~0.0255	± [0.0002 + (0.010 × MnO%) ]

定量法の許容差を求め上表をえた。

V. 実際試料 6 種を学振電解法の操作に従って電解ヨウ化鉄ヨウ素溶液で処理したのち、上述の分析方法に従って各成分を繰返し定量した結果の平均値からの偏差のうちで上表に示した許容差を超えるものが、SiO<sub>2</sub> では 64%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では 36%, FeO では 75%, MnO では 21% に達し、これは当然分析以外から生じたばらつきであると考えられた。

VI. 以上の実験から試料 10g を溶解したとき新たにえた吸光光度法により現在のところ十分な精度を以つて各成分の定量ができること、また現行学振電解法およびヨウ化鉄ヨウ素溶液処理法には上記吸光光度定量法以上のばらつきの原因があり、さらに検討の余地がみとめられた。

VII. 本法は昭和 30 年 4 月以降当所において実用中である。

(115) 鋼中のリンの迅速光度定量方法

Rapid Photo Metric Determination of Phosphorus in Steel.

S. Wakamatsu.

東都製鋼 若松茂雄

I. 諸言

鋼中のリンの迅速定量は製鋼過程において常に必要とすることは周知の通りである。しかるに製鋼現場の要求

する精度と時間内にこれを定量する迅速、確実なる定量方法がいまだ確立されていない。学振の迅速法として現在3種の方法が規定されているが、いずれも種々の難点があつて実用的でない。

著者は簡易なしかも精度のよい迅速定量法を確立するためにモリブデン青法による光度定量法を検討した。従来のモリブデン青法はリンモリブデン酸を塩化第一スズで還元しモリブデン青を呈色させるのであるが、そのさい過剰のモリブデン酸に塩化第一スズが作用するのを硫酸の使用量を適当に調節することによつて抑制している。しかしこの条件が非常にむづかしく再現性ある良好な結果がえがたいので広く利用されるに至っていない。また U. T. Hill の方法は鋼試料を硝酸で分解し、そのままモリブデン酸および塩化第一スズによつてモリブデン青を呈色せしめ、過剰のモリブデン酸の影響はフッ化物によつて防止している。この方法はこのように簡易ではあるが、ケイ素およびヒ素の影響が大きく、これらに対する有効な対策が示されない限り実用に供しえない。

著者は本法における上述のような欠点を除去し、簡易にして精度のよい方法をえたので以下報告する。

## II. 実験結果

1. 装置：光電池式光電光度計を用い、口光板は主波長  $660\text{m}\mu$  液槽は  $25\text{mm}$  のものを使用した。

2. 試薬：1) 硝酸 (1+1), 2) 過塩素酸 (60%), 3) 無水亜硫酸ナトリウム, 4) アンモニア水 (1+1), 5) 硫酸 (1+5), 6) モリブデン酸アンモニウム溶液 (5%), 7) フッ化ナトリウム溶液 (5%), 8) 塩化第一スズ溶液 (10%), 9) リン標準液,  $1\text{ml}=0.0761\text{mg P}$ 。

以上はすべて特級品を使用した。

3. 分析操作：試料  $0.1\text{g}$  を三角フラスコ ( $200\text{ml}$ ) にはかり取り、硝酸  $3\text{ml}$  および過塩素酸  $5\text{ml}$  を加え、加熱分解し、ひきつづき加熱し過塩素酸の濃厚な白煙を発生するにいたらせ硝酸を完全に駆除する。塩類が析出する程度まで冷却したのち温水  $60\text{ml}$  および無水亜硫酸ナトリウム  $0.5\text{g}$  を加え、ふたたび加熱し鉄その他を還元したのち  $2\sim 3\text{mn}$  煮沸する。  $10\sim 20^\circ\text{C}$  に冷却後アンモニア水を滴加し、少量の水酸化第一鉄の緑色の沈でんの生ずる程度に中和し、ただちに硫酸  $8\text{ml}$  を加え沈でんを溶解する。これにモリブデン酸アンモニウム溶液  $5\text{ml}$  を加え、よく振り混ぜたのちメスフラスコ ( $100\text{ml}$ ) へ入れ三角フラスコを少量の水で洗い主液に合せ、全液量を約  $85\text{ml}$  とする。フッ化ナトリウム溶液  $10\text{ml}$  を加え充分混合し、さらに塩化第一スズ溶液  $0.05\text{ml}$  を

加え振り混ぜたのち水を標線まで加える。この一部を液槽にとり吸光度を測定しあらかじめ作製してある検量線よりリン量を求める。

4. 検量線：リン量既知の試料数種を用い、上記の分析操作に従つて処理し吸光度を測定し、リン量との関係曲線を求めた。この結果を Fig. 1 に示す。

5. 標準試料の定量結果

Fig. 1. の検量線を用い数種の標準試料についてリンを定量した結果を Table 1 に示す。

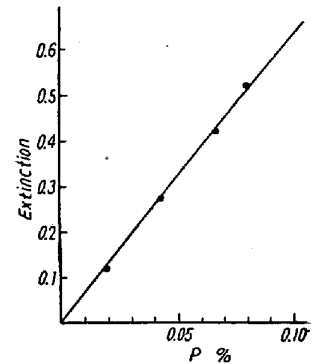


Fig. 1. Calibration curve measured in  $25\text{mm}$  cells at  $660\text{m}\mu$ .

Table 1. Analysis of standard steels by author's method

Japanese S. S.	Type	Extinction	Found P%	Standard value P%
No. 3 (c)	Basic open hearth	0.113 0.115	0.018 0.018	0.019
No. 5 (b)	"	0.175 0.170	0.028 0.027	0.026
No. 11	W-steel	0.103 0.100	0.017 0.016	0.017
No. 8	13 Cr	0.155 0.150	0.025 0.024	0.023

## III. 結論

1. 鋼中のリンの光度定量にモリブデン青法を応用し良好なる成績をうることができた。

2. 過剰のモリブデン酸に対する塩化第一スズの作用を従来の方法では硫酸で防止しているが、硫酸のみではこれを完全にふせぎえず、かつ硫酸は同時にモリブデン酸のリン酸に対する作用も妨害する。

3. 著者はフッ化物によつて過剰のモリブデン酸に対する塩化第一スズの作用を防止する方法を試みたが、これは可能であつた。そしてこのフッ化物を使用する方法ではモリブデン酸とリン酸の反応を促進するために第一鉄イオンの共存が必要であることがわかつた。

4. その他この方法ではケイ素およびヒ素の影響はない。分析所要時間は  $12\sim 14\text{mn}$  で迅速法として適格であると思う。  
(文献省略)