

鉄鋼中のヒ素定量方法*

若松茂雄**

DETERMINATION OF ARSENIC IN IRON AND STEEL

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

Because the distillation method for determination of arsenic needs a very long time and is also tedious, the SnCl_2 reduction method has been developed to save the time required for the analysis. This procedure is most widely used for the determination of arsenic in iron and steel. In this process, SnCl_2 is added to a solution of AsO_4^{3-} in 8N HCl medium. The solution is heated at 90°C for 30 minutes and metallic arsenic obtained is determined by titration with N50 I_2 and N 50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Inaccurate results are often obtained in the determination of arsenic by this technique, because of the high temperature, and the influence of titanium.

This paper reports the results of experiments using the SnCl_2 with 12N HCl medium at 45°C for reduction of the arsenic. In using this method the author has devised an improvement in technique which renders the method more certain.

I. 緒言

鉄鋼中の As の定量には SnCl_2 還元法が分析操作も簡易であり、所要時間も短かくて便利である。したがって最近 JIS にも採用され、一般に標準法として広く利用されている。しかし本法は SnCl_2 によつて 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^{1)~4)}されているが、還元温度については従来から 90°C 前後の温度が習慣的に採用されていて、この点にはあまり検討が加えられていない。

しかし著者のみるところでは、本法ではこの還元温度が最も重要な条件の一つであると思う。すなわち従来の方法では還元するさいの温度が高いために As の揮発、析出した Met. As の再溶解、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が必要となり、熟練を要するに至るものと考えられる。おそらく従来多くの研究者が還元時の HCl の濃度、還元剤の使用量、あるいは還元所要時間などの条件でおのおのことなつた主張をしているのは、高温還元の困難さに主として原因があるように思われる。よつて著者は主として 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 HCl の濃度 12N を条件として従来の 90°C 前後よりも 45°C 程度の低温の場合のほうが還元能率がよく、しかもこのような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 を相当量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。

またさらに 2~3 の点に改良を加え、本法を一層完全

なものとすることができた。以下これらの実験についてその詳細を報告する。

II. 試薬

1. HNO_3 (1+1) (1級)
2. HClO_4 (60%) (特級)
3. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1級)
4. HCl (比重 1.18) (1級)
5. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (特級)
6. N/50 As 標準液 昇華精製した As_2O_3 0.9891g を NaOH 溶液(20%) 10 ml に溶解し、フェノールフタレインを指示薬として H_2SO_4 (1+10) で中和し、これに NaHCO_3 溶液(5%) 20 ml を加え水で 1 l とする。この標準液 1 ml は 0.749mg の As を含有する。
7. N/50 I_2 標準液 KI 約 10g と特級 I_2 2.6g を水で溶解し、さらに水を加えて 1 l とする。この標準液の力価は As 標準液によつて検定する。
8. N/50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準液 特級 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5.2g を水 1 l に溶解する。この標準液の力価は I_2 標準液によつて検定する。
9. デン粉溶液⁵⁾ 可溶性デン粉 1g に水 10 ml を加えて混和し、熱水 200 ml 中にかきまぜながら加える。1mn 煮沸し冷却後口過する。

III. 分析操作

* 昭和 31 年 10 月本会講演大会にて発表

** 東都製鋼株式会社技術部

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) を加え加熱分解する (備考 2). これに $\text{HClO}_4(60\%)$ 10 ml (備考 3) を加え, ひきつき加熱し HClO_4 の白煙を発生させ, ほとんど乾固近くまで蒸発し HNO_3 を完全に駆除する. 少しく放冷後 HCl (比重 1.18) 30 ml を加え, かきまぜて析出物を溶解し, これに $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 g を加え. さらに HCl (比重 1.18) 20 ml を加える. フラスコを約 45°C の湯浴中に入れ, 溶液の温度が 45°C 近くに上昇したらフラスコにゴム栓をして約 30mn. そのまま加温して, AsO_4^{3-} を還元して Met. As を析出させる (備考 4). 水 50 ml を加えたのち濾紙を用いて濾過し, $\text{HCl}(1+1)$ で 5 回ついで水で 5~8 回洗浄する. 沈澱は濾紙ごとものフラスコに入れ $\text{N}/50 \text{ I}_2$ 標準液の過剰を加え, ガラス棒で濾紙をひろげよく振りまぜて Met. As を溶解する. 澱粉溶液を指示薬として $\text{N}/50 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準液で過剰の I_2 を滴定し As 量をつきの式によつて算出する. なお全操作を通じて空実験を行い As 量を補正することが必要である.

$$\text{As}(\%) = \frac{\{\text{N}/50 \text{ I}_2 \text{ 標準液使用量 (ml)} - \text{N}/50 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 標準液使用量 (ml)}\} \times 0.030}{\text{試 料 (g)}}$$

備 考

1. HNO_3 だけで分解し難い試料の場合は王水 10 ml で分解し以下本文に準じて処理する.
2. 銑鉄などで黒鉛を多く含有する場合は HNO_3 で分解後 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 0.1 \sim 0.2 \text{ g}$ を加え HClO_4 とともに加熱蒸発して黒鉛を酸化揮散させ以下本文に準じて処理する.
3. 試料中 $\text{Ti} 0.5\%$ 以上含有するときは HClO_4 を使用すると Met. As の析出が不完全になるおそれがあるから, HClO_4 の代りに H_2SO_4 (比重 1.84) 8.5 ml を加え, 加熱白煙として以下本文に準じて処理する.
4. ヒ素含有量が微量 (0.01% 未満) の場合は Met. As 析出後室温で 1 夜放置することを要する.

IV. 検討および考察

1. 黒鉛の揮散

従来の方法では銑鉄試料の場合^{註1)}, 試料分解後残存する黒鉛を口過して除去するようになってきているが, このために溶液の蒸発濃縮に長時間を要し著しく分析所要時間がながくなる. また最近の銑鉄には Ti を含有していることが多いので HClO_4 が使用できず, この点も時間的

に不利になる原因の一つである. この対策として神宮, 山田等²⁾は試料分解後蒸発乾固して HClO_4 を焼付けて除去し, 黒鉛を酸化揮散させると同時に Ti の影響を除去する方法を提案されたが, これも試料によつては黒鉛の酸化揮散が完全でないことがあり, (この点に関しては提案者自身も認め, 黒鉛の揮散の完全でない場合は口過して分離することを規定している.) その他特別の通風室の使用を要するとか, 容器の破損のおそれがあるなど種々の困難がある. そこで著者は黒鉛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³⁾があるので, これを試みた. すなわち銑鉄試料^{註2)} 1g に $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 0.05 \sim 0.2 \text{ g}$ を加え前記の分析操作にしたがつて処理した. この結果を Table 1 に示す.

試料としては黒鉛の含量の多い銑鉄を使用し Table 1 に示すごとき結果が得られた. この内 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 0.05 \text{ g}$ 使用の場合は幾分黒鉛の残存するのが認められたが, 滴定には支障ない程度であつた. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 0.1 \text{ g}$ 以上では完全に黒鉛は酸化揮散できた. また電解鉄に As 標準液を加えた例でもわかるように多量の Cr の共存は

Table 1. Oxidation of G. C. by $\text{HClO}_4\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Sample	As added (mg)	JIS method As (%)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ added (g)	As obtained (%)
Pig iron		0.051	0.05	0.055
			0.1	0.058
			0.2	0.057
				0.055
Electrolytic iron	0.749		0.05	0.745 (mg)
			0.1	0.747 (%)
			0.2	0.745 (%)

As の定量になんらの妨害とはならなかつた. この実験によつて黒鉛のある場合は $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 0.1 \sim 0.2 \text{ g}$ を使用すれば簡単に黒鉛を酸化揮散させ得ることがわかつた.

なお Table 1 中銑鉄の JIS 法の値は本法の結果より低値を得ているが JIS 法によつて Met. As を析出させたあと本法の備考 4 にしたがつて室温で 1 夜放置したのち As を定量した結果は 0.058% となつた. これによつてみても現在の JIS 法では Met. As の析出が

註 1. 鉄鋼中のヒ素は銑鉄の場合問題となることが多い銑鉄中のヒ素の定量を簡易化, 迅速化することは特に重要である.

註 2. T.C 4.50%, G.C 3.38%, Si 0.58%, Ti 0.02%, 特に G.C. の多い銑鉄をえらんだ.

不完全で正しい値が得られないことがわかる。

2. HCl の濃度の影響

AsO_4^{3-} を還元するさいの HCl の濃度については 8~12N の間で種々ことなつた主張があるので、この点について実験を行つた。すなわち炭素鋼^{註3)} および電解鉄に As を添加したもののおのおの 1g を HNO_3 (1+1) 10ml および $HClO_4$ (60%) 10ml で分解し、加熱濃縮して HNO_3 を駆除したのち 8~12N の HCl 50ml および $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 10g を加える。還流冷却器をつけ 90°C で 30mn 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。この結果を Table 2 に示す。

Table 2. Influence of HCl concentration on the determination of arsenic.

Sample	As added (%)	HCl concentration (N)	As obtained (%)	Difference (%)
Electrolytic iron	0.749	8	0.709	-0.040
		10	0.731	-0.018
		11	0.733	-0.016
		12	0.733	-0.016
	0.075	8	0.062	-0.013
		10	0.073	-0.002
		11	0.073	-0.002
		12	0.074	-0.001
Carbon steel		8	0.051	
		10	0.060	
		11	0.066	
		12	0.066	

Table 2 にみるごとく JIS 法で規定された 8N では著しく低値を示すが、10~12N の間ではほぼ一定の値が得られた。したがつて HCl の濃度は 10N 以上が必要のように思われる。しかし Table 2 でもわかるように As 含量の多い場合は HCl の濃度 10N 以上でも理論値より低い値が得られている。よつて試みに As 添加量 0.749% HCl 濃度 12N の条件のものを、この実験の条件にしたがつて 90°C で 30mn 加温後、本法の備考 4 によつて室温で 1 夜放置したのち同様に As を定量したところ、理論値と一致した値が得られた。これによつてみると従来のように 90°C で還元する方法では HCl の濃度をいくら高めても As は完全には析出しなものと考えられる。

3. 加熱温度および時間

従来いずれの研究者も AsO_4^{3-} 還元時の加熱温度は

註 3. C 0.05%, Si 0.19%, Mn 0.42%, P 0.027%, S 0.020%, Cu 0.37%.

90°C 内外を採用しているが、このような高温では As の揮発、あるいは析出した Met. As の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炭素鋼および電解鉄に As を添加したもの各 1g を試料とし、第 III 章の分析操作にしたがつて処理し As を定量した。ただし加熱温度および時間を変化させた。さらに HCl の濃度 11N の場合についても同じく実験を行つたが、この場合はいずれも低値を得て良好な結果が得られなかつた。Table 3 には HCl 濃度 12N の結果のみ示した。

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		
		90	30	0.733	-0.016		
			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					
90	30	0.066					

Table 3 にみるごとく加熱温度は 90°C 以下の低温でも HCl の濃度 12N を条件として As の還元は可能であり、30°C ならば 45mn 以上、45°C ならば 30mn 以上でほぼ理論値に近い結果が得られている。これを従来の 90°C の場合と比較すると、むしろ 45°C の場合のほうが良好な結果が得られている。これは 90°C のような高温では、いつたん Met. As が析出して一部再溶解するためと考えられる。

4. 本法による微量 As の定量

その後本法を八幡製鉄所で検討された結果⁷⁾ によれば

As が微量 (0.05%以下) の場合, 良好な結果が得がたいとのことなので, この点について実験を行つた. すなわち電解鉄に As を 0.005~0.05% の間で加え, 第Ⅲ章の分析操作によつて As を定量した. また神森⁵⁾は 30 mn 加温して Met As を析出させたあと室温で1夜放置すると As の析出は完全になる. と報告しているのでこの方法についても実験を行つた. 以上の結果を Table 4 に示す.

Table 4. Determination of small amounts of arsenic.

Sample	As added (%)	As obtained (%)	
		Warm for 30mn	Stand for over night
Electrolytic iron	0.005	0.000 0.002 0.008	0.004 0.004 0.010
	0.010	0.007 0.028	0.009 0.030
	0.030	0.029 0.049	0.030 0.048
	0.050	0.048	0.049

Table 4 に見るごとく微量 As の場合, As 量 0.01% 以上ならば本法ではほぼ良好な結果が得られるが, それ以下では低値を得た. ただし, これは従来の方法と同様で, 結果の表示は省略するが, 従来の方法では本法の場合よりもさらに低値を得る傾向が認められた. したがってこれは特に本法の欠点とはいえないと思う.

微量 As の定量の場合1夜放置する方法は有効で, 表にみるごとく As 量 0.005% 程度でも良好な結果が得られた. よつて As 量 0.01% 未満の場合は1夜放置する方法を規定することとした.

5. 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 HClO₄ の存在のもとで Ti の影響があるかどうかを検討した. (従来の方法では Ti が 0.05% 程度の微量に存在していても大きな影響がある). すなわち電解鉄および炭素鋼に As および Ti を加えⅢ章の分析操作によつて As を定量した. この結果を Table 5 に示す.

本法では Table 5 にみるごとく Ti の影響は As の量によつてことなり, As 量の多いものでは Ti が 1% 程度含有していても影響がないが, As 量が少ないものでは Ti が 0.5% 以上含有していると影響が認められる. しかし従来の方法に比較すると著しく改善されているのがわかる.

これによつて特に Ti を多量に加えた試料でない限り

Table 5. Influence of titanium on the determination of arsenic.

Sample	As added (%)	Ti added (%)	As obtained (%)
Carbon steel	0.018	0.2	0.016 0.017
		0.5	0.015 0.016
		0.7	0.013 0.010
		1.0	0.000 0.000
Electrolytic iron	0.749	0.5	0.749 0.745
		1.0	0.744 0.745

すべての試料に対して本法の適用が可能であると考えられる.

なお, Ti 0.5% 以上含有する試料の場合は従来の方法のように HClO₄ の代わりに H₂SO₄ を使用することが必要である. これに関する実験をつぎのごとく行つた. すなわち炭素鋼試料 1g に Ti 1~2% 相当量を加え, HNO₃(1+1) 10ml で分解したあと H₂SO₄ (比重1.84) 8.5ml を加え, ひきつづき加熱蒸発して H₂SO₄ 白煙を発生させる. 以下Ⅲ章の分析操作にしたがつて処理して As を定量する. この結果を Table 6 に示す.

Table 6. Determination of the arsenic in carbon steel.

Sample	Ti added (%)	As obtained (%)
Carbon steel	1.0	0.018 0.016
	1.5	0.017 0.016
	2.0	0.017 0.016

Ti 含有量の多い場合, HClO₄ の代わりに H₂SO₄ を使用する方法を本法に適用しても操作上なら不都合な点は認められず, Table 6 にみるごとく結果も良好であった.

V. 結 論

以上の実験結果にもとづいてⅢ章の分析操作を規定したが, これを総括するとつぎのごとくである.

1. 鉄鋼の場合, 試料分解のさい残好する黒鉛は HClO₄ および K₂Cr₂O₇ で酸化揮散する方法を採用し良好な結果が得られた. このため口過再蒸発の操作を省略し得て分析所要時間をいちじるしく短縮することができ

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 10N 以上、低温還元の場合は 12N が適当であつた。

3. またこの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 が適当で、同じ条件で 90°C, 30mn の場合よりも良好な結果が得られた。そしてこの方法をとることにより As の揮散、析出した Met. As の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 の影響の少ないことがわかつた。したがつてこの方法では Ti を特に多量に含有するもの以外は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) 増田, 古宮: 学振報告 19 委 3678 (昭和 30)
- 3) 加藤: 学振報告 19 委 3821 (昭和 30)
- 4) 森本: 学振報告 19 委 3823 (昭和 30)
- 5) JIS: K 8006 (1951) 3
- 6) R. H. Steinberg and E. W. Smith: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 (1941), 392
- 7) 神森, 山口: 学振報告 19 委 4310 (昭和 31)
- 8) 神森: 日本金属学会誌, 20 (1956) 446

(昭和 31 年 10 月寄稿)

鑄鉄中のガス分析法について*

下村俊彦**・山本正登**

DETERMINATION OF GASES IN CAST IRON

Toshihiko Shimomura and Masato Yamamoto

Synopsis:

One may find in the various literatures and data, etc. the theories stating the influence which the gas composition in cast iron gives to its quality, the fact of which is too obvious to require any argument. But the results stated in the above data are quite different, lacking unity of method of determination for cast iron in comparison with the case of steel.

The authors made examination about the sampling method and, at the same time, compared and examined the 900°C vacuum-heating method with the vacuum-fusion method of carbon spiral type. And the following conclusions were found.

- 1) Regarding the H_2 analysis value, the data of the vacuum-fusion method mostly showed higher value and was more accurate than that of the vacuum heating method.
- 2) Also, in case of cast iron, the exhaust of gas from specimen was recognized at the room temperature. By holding the gas catcher using mercury under the condition of about 95°C temp, it was possible to complete catching for about 1/120 hours as compared with the case of leaving it at the room temperature alone.
- 3) In case of the metal moulding, 10mmφ mould was the best.
- 4) Instead of method of the metal moulding and mercury cooling the author tried and examined the method of silica tube suction and outside-running-water cooling and found that the latter was more simple, sanitary and economical. The silica tube having inside dia. of 8 mmφ was the best. And the opaque will do, too.

I. 緒 言

鑄鉄中のガス成分がその黒鉛化、ならびに鑄巢の生因について密接な関係を有すること、またその化学成分がほぼ等しくても溶解法や素材の過去の履歴によつて種々

その組織や性質が変化することは周知の事実である。しかるに従来鑄鉄中のガス分析に関する研究は銅にく

* 昭和 31 年 3 月 16 日中国四国支部鉄鋼技術発表会にて講演

** 三菱造船株式会社, 広島造船所