

Table 1. The average rates of dearsenization

Samples tested	Rate of dearsenization by roasting (%)	Rate of dearsenization by sintering		
		Coke 3%	Coke 5%	Coke 7%
FeO%				
28.24	92.0	96.3	96.8	97.3
16.15	86.3	91.4	97.8	96.9
14.47	82.0	94.5	96.0	95.7
7.14	70.5	84.9	91.6	93.3
Prime ore	0	70.2	73.6	91.0

品質を維持できる確信を得た。

(11) 砂鉄およびチタン鉄鉱の分析法の研究

Study on the Chemical Analysis of Sand Iron and Ilmenite.

S. Wakamatsu.

東都製鋼 若松茂雄

I. 緒言

わが国は戦後国外の鉄鋼原料資源を失った結果、国内資源の開発が重要な課題となった。そのため本邦に豊富に存在する砂鉄がふたたび注目されるにいたつた。また最近金属チタン工業の発展にともない、その原料の一つであるチタン鉄鉱も当然その重要性を増して来た。したがって、これらの鉄鉱の分析方法の確立が要望され、砂鉄については鉄鉱石の一部として、またチタン鉄鉱については独立して、それぞれ JIS に分析方法が規定されている。しかしながら、これらの分析方法は必ずしも完全とはいえず、より正確な、より迅速な分析方法が要求され、現在もひきつづき各所で分析方法の研究が行われ、種々その結果が報告されている。著者もこれら鉄鉱の分析に古くから従事し、若干の実験も行つているので、この結果を報告して参考に供したいと思う。

II. Total Fe および Ti の定量

従来の方法では、ほとんどすべての場合、試料を H_2SO_4 と HF、あるいは H_3PO_4 などの酸で分解し、V, Cr などの妨害成分共存のまま Fe および Ti の定量を行つている。そして多くの場合これら妨害成分の影響を無視している。ただ精密を要する場合のみ、これらを別に定量し補正を行つている。したがって従来の方法では迅速を要する場合正確な結果を得ることが困難であ

る。著者はこの難点を解消するとともに、主要成分を簡易迅速に定量するために、試料をアルカリ溶融法によつて分解し、Fe および Ti を Si, Al, V, Cr などから分離し、Fe および Ti を連続的に定量した。また分離したのちの溶液から吸光光度法によつて Si, Al, V, Cr を定量した。Fe および Ti 定量のための分析操作の概要はつぎのごとくである。

分析操作：試料 0.5 g を Ni ルツボにはかり取り、 Na_2O_2 で溶融する。融塊を少量の熱水で溶解し、遠心分離器を用いて沈デンと溶液の分離を 2 回行う。(溶液中から後述のように分液して SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 および Cr_2O_3 を吸光光度法によつて定量を行う。) 沈デンは H_2SO_4 で溶解したのち Zn アマルガムで Fe および Ti を還元する。 Na_2WO_4 溶液を指示薬として $KMnO_4$ 標準液で滴定し、青色の消失した点を終点とする。これは Ti の滴定で、これに要した $KMnO_4$ 標準液量より TiO_2 量を算出する。

つぎにひきつづき同じ溶液を $KMnO_4$ 標準液で滴定し、今度は MnO_4^- の色の消失しなくなつた点を終点とする。これは Total Fe の滴定で、これに要した $KMnO_4$ 標準液量より Total Fe 量を算出する。

この滴定方法は青木氏らの方法を利用したもので、この方法によれば分析所要時間は約 30mn である。従来の酸分解法に比して時間的にも遜色なく、得られる結果も、より正確である。

III. FeO の定量

従来一般に用いられている方法としては H_3PO_4 分解法、 $K_2S_2O_7$ による溶融法などがあるが、著者の経験によればこれらの方法では試料分解の途中において一部 Fe^{2+} の酸化はさげ得られないようである。その他 H_2SO_4 と HF による方法もあるが、試料の種類によつては分解不完全の場合があり利用できにくい。著者は NH_4VO_3 を用いる石橋氏らの方法を改良して良好な結果を得ることができた。この方法は CO_2 ガスの使用を必要としないので便利である。なおこの方法を Cr 鉄鉱中の FeO の定量に利用した例もある。また著者のこの方法は今回 JIS 法として採用されることが内定している。

分析操作：試料 0.2~0.5 g を三角フラスコにはかり取り、 NH_4VO_3 溶液の過剰および H_3PO_4 を加えて加熱分解する。冷却後水 150 ml を加え振りまぜて塩類を溶解したのち、 $KMnO_4$ 標準液で滴定し 30~60sec MnO_4^- の色の保持する点を終点とする。

IV. SiO_2 の定量

SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 および Cr_2O_3 の定量は Fe および Ti を分離したあとの溶液を試料として使用する。すなわち遠心分離器を用いて 2 回分離したあとの溶液を合せ正確に 50 ml にうすめ、その一部を分取して上記各成分をそれぞれ適当な方法で定量する。

SiO_2 の定量は山砂鉄（酸化砂鉄）あるいは粗鉄などで SiO_2 の多い場合は重量法によるが、一般には SiO_2 は 1~3% の含有が普通であるから、こうしたものは吸光光度法によるのが便利である。

分析操作：重量法は試料溶液の一部を分取し HCl で中和したのち常法の通り H_2SO_4 で脱水し不溶性 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を析出させる。沈澱は口過洗浄強熱後ヒヨウ量する。このさい HF 処理は省略してもよい。吸光光度法はケイモリブデン酸法によつて行う。すなわち試料溶液の一部を分取し、 H_2SO_4 を加えて中和し、さらに H_2SO_4 を加えて酸の濃度を適当に調節する。これにモリブデン酸アンモニウム溶液を加えてケイモリブデン酸の黄色を呈色させる。この吸光度を測定し、あらかじめ作製してある検量線より SiO_2 量を求める。

V. Al_2O_3 の定量

Al の吸光光度法による定量方法としてはアルミノン法およびオキシ法が一般に使用されているが、この場合はオキシ法が便利なので、オキシ法を採用した。

分析操作：前記の試料溶液の一部を分取し、 H_2SO_4 を加えて中和する。これに H_2O_2 、酒石酸、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ および KCN を加え、70°C で 3mn 加温する。冷却後分液ロートに移し、 NH_4NO_3 およびオキシ溶液を加え pH 8.6~9.2 に調節する。つぎにベンゼン一定量を加え振りまぜて Al のオキシ塩をベンゼン層に抽出する。このベンゼン層の吸光度を測定し、あらかじめ作製してある検量線より Al_2O_3 量を求める。

VI. V_2O_5 の定量

V_2O_5 は著者の考案した H_2SO_4 法を利用した。この方法は従来の H_2O_2 法あるいはジフェニールアミン法などよりも妨害成分が少なく、呈色の安定性も大であるから、再現性もよく、より良好な結果が得られる。

分析操作：前記の試料溶液の一部を分取し HClO_4 を加えて中和し、さらにその過剰 20 ml を加える。加熱蒸発して濃厚な白煙を発生させ脱水する。Cr を含有する場合は NaCl を加え Cr を揮散させる。冷却後水 5 ml を加え塩類を溶解したのち H_2SO_4 10 ml を加え V を呈色させる。 HClO_4 を加え正確に 20 ml とする。この溶液の吸光度を測定し、あらかじめ作製してある検量

線より V_2O_5 量を求める。

VII. Cr_2O_3 の定量

Cr はすべての砂鉄あるいはチタン鉄鉱に含まれているというわけではないが、或種の砂鉄（北海道産のものに多い）には Cr_2O_3 として 1% 内外含有されていることがある。Cr の定量はジフェニールカルバジッド法により行うのが便利である。この方法では V が多量に共存すると妨害となるが、砂鉄中に含有する程度では影響はない。

分析操作：前記の試料溶液の一部を分取し H_2SO_4 で中和したのち、 $\text{H}_2\text{SO}_4(1+5)$ 5 ml およびジフェニールカルバジッド溶液 (0.5%) 1 ml を加え、水でうすめ 100 ml とする。この溶液の吸光度を測定し、あらかじめ作製してある検量線より Cr_2O_3 量を求める。

VIII. 分析例

上記の方法によつて得た実際試料の分析例を Table 1 に示す。試料は北海道産のものを使用した。

Table 1. Analysis of sand iron.

Element	Author's method (%)	other method of analysis (%)
Total Fe	58.45	58.66
	58.45	
	58.57	
FeO	34.09	33.98
	34.15	
	34.10	
TiO ₂	11.97	12.00
	12.03	
	11.99	
SiO ₂	1.53	1.55
	1.55	
	1.59	
Al ₂ O ₃	1.38	1.40
	1.30	
	1.35	
V ₂ O ₅	0.35	0.33
	0.35	
	0.33	
Cr ₂ O ₃	1.30	1.40
	1.35	
	1.30	