

Table 1. Analysis of sulphur in slags by EDTA method.

Type of specimens	No.	Contained CaF <sub>2</sub> (%)	S. standard value (%)	Found S (%)			
				High frequency		Elema furnace	
Basic open hearth slag	1	tr	0.14	0.13, 0.14	0.14, 0.14		
	2	5.9	0.23	0.22, 0.22	—	—	—
	3	6.0	0.31	0.27 <sub>5</sub> , 0.29 <sub>5</sub> *	0.28, 0.29 <sub>5</sub> *	0.29*, 0.27 <sub>5</sub> *	0.27 <sub>5</sub> *
Basic electric arc slag	4	6.4	0.25	0.22 <sub>5</sub> , 0.43**	0.23, 0.44**	0.23, —	0.23
	5	—	0.46				
Cupola slag	6	tr	0.05	0.05, 0.10, 0.17,	0.05, 0.10, 0.18	—	—
	7	tr	0.09			0.09, 0.09	0.09
	8	tr	0.17			0.16, 0.17	0.17

where \* sample weight; 0.20g, \*\* sample weight; 1.16g

こゝで B = 空実験における N/50 EDTA (ml)

A = 実際試料を滴定した N/50 EDTA (ml)

#### IV. 実験結果

高周波燃焼—EDTA 滴定およびエレマ炉燃焼—EDTA 滴定を数種の試料について行なった。その結果を Table 1 に示す。

分析値はほぼ満足し得るもので、分析所要時間は20分前後であつた。

#### V. 結 言

1) 従来のエレマ燃焼法のかわりに高周波燃焼法を鋼滓に適用し、その燃焼条件を決定した。

2) EDTA による微量硫酸根定量法を検討し、高周波燃焼—EDTA 滴定法による鋼滓中の硫黄定量法を案出した。

3) 分析所要時間は約 20mn, 再現性も良好であるが高硫黄含有滓および弗化カルシウムの多い試料では僅かに低値を与える。

### (14) 硫黄迅速分析用陶磁器容量の硫黄含量と空焼の効果について

Studies on Sulphur Content of Porcelain Vessels for Rapid Analysis of Sulphur and Effectuality of Prefiring.

T. Tokuda.

大阪大学, 理博 徳 田 種 樹

#### I. 結 言

鉄鋼中の硫黄迅速分析には、陶磁器製の燃焼管およびボートが用いられているが、これらの陶磁器製品は、原料および焼成の際の燃料が含む硫黄が混入しているのが

普通である。この硫黄による誤差を除くため、使用前に空焼を行なっているが、表面に附着している硫黄は空焼によつて除かれるであろうが、陶磁器の内部に存在する硫黄が、単なる空焼だけで完全に除かれるかどうかは疑問である。燃焼管は使用中に侵蝕されることがないので十分空焼して表面の硫黄を除いておけば、使用に差支えないがボートは試料鉄鋼中の硫黄分析の際、生じた酸化鉄のために非常に強く侵蝕されるので空焼して表面の硫黄を除いただけでは不十分であり、空焼後もなおボート内部に残っている硫黄について考慮する必要があると思われる。

#### II. 実験方法および試料

ボート中の硫黄を測定する際、燃焼管その他、装置の部分から誤差が生ずることをさけるため、ボートを入れないで燃焼管のみの空焼試験を行つた。その結果、陶磁器製燃焼管は皆硫黄を含んでおり誤差を生ずるので、熔融石英製燃焼管を用いた。また吸収液の P<sub>H</sub> が酸素通気の際、少し変化する。これによる誤差を除くために、空実験用の燃焼管を併列して比較した。また硫黄の量が多い場合は、普通の中和滴定法を用いたが、硫黄の量が少ない場合は P<sub>H</sub> の変化を利用して滴定した。

試料としては、市販されている分析用ボートを用いた。陶磁器質のものであつて、ムライト含量および気孔率は Table 1, Table 2 の通りである。

#### III. 実験結果および考察

試料ボートを酸素気流中で焼いた場合の揮発酸量は Table 3 の通りである。加熱時間とは、揮発酸が全く出なくなる迄に要する時間である。

つぎにこのように空焼したボートをさらに酸素気流中で長時間加熱して充分揮発酸を追出し、全く酸が出なくなつたことを確かめてから、これらの試料ボートを引出し

Table 1. Mullite content.

Sample number	Calculated (%)	Experimental result (%)	Ratio
No. 1	38.8	28	0.73
No. 2	39.4	24	0.61
No. 3	37.7	24	0.63
No. 4	79.5	46	0.57
No. 5	47.9	34	0.71
No. 6	37.9	23	0.59

Table 2. Porosity of porcelain boats.

Sample	Porosity
No. 1	0.04
2	0.02
3	0.02
4	24.29
5	19.93
6	0.015

Table 3. Issued acid per one solid acid.

Sample number	Heating hours (h)	Volatilized acid	
		0.01 N (ml)	0.0005 N (ml)
No. 1	2	—	0.53
No. 2	2	—	0.60
No. 3	0.5	—	2.63
No. 4	32	16.29	—
No. 5	1	0.44	—

て冷却し、エリス乳鉢で粉碎した後、メノウ乳鉢で充分細かくすりつぶし、粉末を白金ボートに入れて再び酸素気流中で揮発酸を定量して見ると、Table 4 に示すごとく、意外に多量の揮発酸が出るのである。これはボートの内部に硫黄が残っており、ボートのまゝで空焼しても除く事が出来ないためであると考えられる。また、このときの揮発酸量と、粉の表面積を比較してみると、磁器質ボートでは、揮発酸量が表面積に大略比例していることがわかる。このことも、空焼によつて表面の硫黄のみが酸化されるのであることがわかる。

Table 4. Issued acid from powder of prefired boat.

	Heating time (h)	Volatilized acid	
		0.01 N (ml)	0.0005 N (ml)
No. 1	8	2.23	—
No. 2	4	2.66	—
No. 3	4	0.58	—
No. 4	4	0.84	—
No. 5	3.5	—	7.33

次に陶磁器製造に用いられる諸種の原料について同様

に揮発酸量を定量したところ、特殊なものを除いて、ほとんどすべての窯業原料が揮発酸を出すことが判つた。また焼成の際燃料の石炭、重油等から硫黄分が入ることが考えられるので、異つた燃料を用いて焼成した場合の比較を行なつた。

#### IV. 結 言

(1) 硫黄迅速分析に用いられる陶磁器ボートは、酸素気流中で空焼しただけでは、表面の揮発酸は除かれるが、内部の揮発酸は除くことが出来ない。

(2) 特にチミツ質な良質ボート程この傾向が強い。

(3) これらの揮発酸は、陶磁器原料および燃料のほとんどすべてのものに含まれている。

#### (15) 平面試料を用いた分光分析による炭素鋼中の微量元素 (Ni, Cr, Sn, As, Al) の同時定量

Spectrographic Simultaneous Determination of Minor Elements (Ni, Cr, Sn, As, Al) in Carbon Steel Using Plane Samples.

M. Ihida, et alii.

日本鋼管、川崎製鉄所

佐藤武彦・吉川貞治・工○井樋田睦

#### I. 緒 言

最近鋼中に残留する微量元素がしばしば問題にされるようになって来たが、これ等は微量のため従来の化学分析では分析に長時間を要し、日常作業分析としてはきわめて非能率的であつた。そこで著者らはリトロー型大型分光写真機を使用し、平面試料によつて上記5元素の同時定量法を検討し、従来の化学分析より遙かに能率よくまたかなり精度良く定量する方法を確立した。こゝに分析法確立までの経過と、さらにこの分析法応用の一例として、平、転炉鋼中の微量元素の分析結果の一例を示す。

#### II. 装 置

分光器：QL170 大型水晶分光写真機、発光装置：万能発光装置、電極支持台：平面試料用ペトラー型スタンド、マイクロホトメーター：島津マイクロホトメーター（ガルボスケール付き）

電極支持台には、試料の加工の手間を省くため、特に平面試料用のペトラー型スタンドを用いた。

#### III. 微量元素の存在範囲