

あるが、 $ZrO_2$  はほとんど影響がないと考えられる。

5) 軟鋼の場合のように数種の元素が組合さつた場合については、明瞭な結論を下すことができなかつた。

Zr の形態別定量ができればさらに明瞭な結果が得られると思われる。

本研究は昭和 29, 30 年度総合科学研究の一部として京都大学沢村教授より分担を依頼されたものであり、研究費を配布され、また研究上御鞭撻下さつた沢村教授に感謝する次第である。(昭. 33—5 月寄稿)

#### 文 献

1) J. Chipman: Basic Open-hearth Steelmak-

ing (1955) 669

2) J. W. Halley: Trans. AIME., 167 (1946) 224

3) 三島徳七, 三橋鉄太郎: 鉄と鋼 37 (1951) 345

4) 今井勇之進, 広谷宏: 鉄と鋼 42 (1956) 785

5) E. T. Hayes: Trans. ASM. 43 (1951) 888

6) 足立彰, 水川清, 平岡昇: 鉄と鋼 43 (1957) 1229

7) Metallurgy of Zirconium (1955) 348~552

8) 沢村宏, 盛利貞: 鉄と鋼 41 (1955) 1082; 41 (1955) 1175; 43 (1957) 31

9) Zener: Grain Control in Industrial Metallurgy, ASM (1949)

## 全鉄，酸化チタン，および酸化第一鉄の定量\*

(砂鉄およびチタン鉄鉱の分析法の研究—I)

若 松 茂 雄\*\*

### DETERMINATION OF TOTAL Fe, $TiO_2$ AND FeO

(Study on the chemical analysis of sand iron and ilmenite—I)

Shigeo Wakamatsu

#### Synopsis:

This work was undertaken to find rapid chemical methods for the analysis of sand iron and ilmenite.

The methods are shown in outline Fig. 1. As the chief source of error in ore analysis was found in the separations, and this takes most of the time, separations were avoided as far as possible. Most of the measurements were made photometrically, and procedures were planned to involve a minimum of manipulation.

Each constituent was determined independently, for example, in a first sample decomposed by fusion with  $Na_2O_2$  in a nickel crucible and solution in  $H_2SO_4$ , after reduced with Zn-amalgam. Total Fe and  $TiO_2$  were determined by titration with  $KMnO_4$  using a  $NaWO_4$  indicator.  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ , and  $P_2O_5$  were determined photometrically.  $CaO$  and  $CaO$  plus  $MgO$  were determined by titration with EDTA. In a second sample decomposed by  $H_2PO_4$  and  $NH_4VO_3$ , FeO was determined by titration with  $KMnO_4$ . Accuracy was compared favorably with the former methods.

#### I. 結 言

わが国は戦後国外の鉄鋼原料資源を失つた結果、国内資源の開発が重要な課題となつた。そのために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。また最近では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ましてきた。したがつて、これらの鉱石の分析法の確立が要望され、砂鉄については鉄鉱石の分析法の一部として、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<sup>1)2)</sup>。しかしながら、これらの方法は必ずしも完全とはいえず、より正確な、より迅速な方法が要求され、現在もひきつづき各所で分析方法の研究がおこなわれ、種々その結果が報告<sup>3)~7)</sup>されている。著者もまた、これらの鉱石の分析法の研究をかねてからおこなつていた。著者はこの研究において、光度法・キレート滴定法、その他新しい手法を用いて、1試料か

\* 昭和 32 年 10 月本会講演大会にて発表

\*\* 東都製鋼株式会社技術部



Table 1. Comparison of methods for determination of iron (solutions contained 100.0 mg of Fe<sup>3+</sup>, 50.0mg of Ti<sup>4+</sup> and 2.0mg of V<sup>5+</sup>)

Method	Fe found (mg)
Iwase's method	101.5 } 102.3 } 101.9 101.9 }
Tsubaki's method	100.9 } 99.8 } 100.2 99.8 }
Morimato's method	102.1 } 100.9 } 101.5 101.4 }
Mizoguchi's method	103.4 } 103.1 } 104.0 105.5 }
Iwasaki's method	100.3 } 100.4 } 100.3 100.2 }
JIS method	105.0 } 102.5 } 104.4 105.7 }

ガムによる還元をおこなうので，時間と手数を要する難がある。

砂鉄中にはVの外，Crを含有するものがあるが，こうしたものに，上記のうちZn-アマルガム還元法を適用すると，Crの影響も加わる。CrはZn-アマルガムによつて定量的に還元されないから，補正の方法がない。すなわち，Crを含有する試料には，Zn-アマルガム法は適用できない。以上のように，従来の諸法はいずれも一長一短があり，迅速に正確な結果を得るという目的に対しては不十分である。

## 2. T.Fe および TiO<sub>2</sub> の連続定量についての実験

前述のように本研究では，砂鉄あるいはチタン鉄鉱の全分析を簡易，迅速しかも正確におこなうのが目的である。このためには，同一試料から，できるだけ多くの成分を定量するのが有利である。そしてこの場合，口過操作のような時間を要する操作を極力避けることが望ましい。しかし，上記の従来の方法の検討結果からみても，T.Fe および TiO<sub>2</sub> の定量にさいしては，正確度をたかめるためには妨害となるV，Crその他をあらかじめ分離しておくことが必要である。また，分離しない場合の定量値に対する補正に要する時間を考慮に入れば，適当な分離方法によれば，時間的にもあまり不利にはならないと考えられる。

そこで簡易な分離方法について検討した結果，アルカリ熔融法によつて試料を分解したのち，遠心分離をおこなうこととした。すなわち，試料をNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で熔融し，融塊を熱水で溶解し煮沸すると，Fe，Ti，Mn，Ca および Mg は沈デンし，Si，Al，V，Cr および P は溶解するので，これを遠心分離器で分離し，沈デンおよび溶液中からそれぞれの成分を定量することとした。

### (1) 試料の分解

砂鉄あるいはチタン鉄鉱は周知のようにNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で熔融すれば容易に分解する。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>分解法などくらべても，むしろ時間的に有利である。ただNiルツボを使用した場合，ルツボが浸蝕されるのが問題である。ルツボから多量にNiが溶けこむと，ルツボ中に不純物のある場合その影響のあること，Ni<sup>2+</sup>の色のため滴定終点の判別が困難になること，その他種々支障を生ずるおそれがある。

そこで，ルツボの損傷をなるべく少なくして，しかも完全に熔融をおこなう方法について検討をおこなつた。その結果つぎの方法でおこなえば良いことがわかつた。すなわち，試料1gをNiルツボにはかり取り，10倍量のNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を加えてよく混和する。バーナーあるいはマツフル炉中で，はじめは900°C程度で加熱し，内容物が溶解しはじめたら700°C程度で2mn加熱する。

この方法で熔融をおこなつた結果は，試料の分解は完全であり，Niの溶け込む量も40~50mgの範囲であつた。この程度の溶解量ならば，本法の場合，あとの操作になんら支障なく，FeおよびTiの滴定終点の判別も容易であつた。またルツボ中の不純物の影響も認められなかつた。

### (2) 遠心分離器による分離

試料をNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で熔融したあと，融塊を熱水で溶解し煮沸すると，Fe，Ti，Mn，Ca，Mgなどは沈デンする。このさい，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>およびNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加えて煮沸すればなおよいが，実際の場合その必要は認めなかつた。そして，Si，Al，Cr，V，Pなどは溶液中に溶解する。本法ではこれを分離したのち，それぞれの成分を定量するのであるが，分離するのに，一般におこなわれている口紙を用いて口過する方法は，溶液がアルカリ性であるから，口過，洗浄に時間を要し，吸着などのおそれもあり，好ましくない。そこで遠心分離器による分離を試みた。

すなわち，試料をNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>で熔融後，融塊を40mlの熱水で溶解し，この溶液を容量50mlの分離管に入れ，3000rpmに達してから2mn遠心分離する。上澄液を

ビーカーに移し、分離管には熱 NaOH 溶液(4%) 40 ml を加えてよくかきまぜたのち、ふたたび同様に遠心分離する。この方法で何回分離をおこなえばよいかについてしらべた。

試料としては砂鉄 (SiO<sub>2</sub> 1.55%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.16%, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.38%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.08%) を用い、分離後の溶液から後述する方法によつて、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を定量した。この結果は Table 2 に示すように 2 回遠心分離をおこなえば、ほぼ完全に Si その他を沈デンから分離できた。なお溶液中からは Fe, Ti はもちろん、Mn, Ca および Mg も検出されなかつた。したがつて、この方法によつて、これらの分離を簡易、迅速におこなえることがわかる。

Table 2. Separation of precipitates by centrifuge.

No. of times	Value found, %			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	1.35	1.05	0.35	0.95
2	1.53	1.15	0.37	1.07
3	1.55	1.16	0.38	1.07
(Standard Value, %)	1.55	1.16	0.38	1.08

### (3) T.Fe および TiO<sub>2</sub> の連続定量

上記の方法によつて分離した沈デンを H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で溶解したのち、200 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより適当量を分取して T.Fe, TiO<sub>2</sub>, MnO, CaO, および MgO を定量する。

まず、T.Fe と TiO<sub>2</sub> の定量は、本法では V その他の妨害成分を除去してあるので、Zn-アマルガム還元法によることが便利である。また還元後の滴定方法については、前述のように種々あるが、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> を指示薬として、KMnO<sub>4</sub> 標準液で Fe と Ti を連続的に滴定する方法<sup>1)</sup>が最も簡易、迅速であるから、この方法を用いることとした。

Fe<sup>3+</sup> および Ti<sup>4+</sup> をふくむ溶液を Zn-アマルガムで還元すると、Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>→Ti<sup>3+</sup>となる。これに NaWO<sub>4</sub> を加えると WO<sub>3</sub> は Ti<sup>3+</sup> によつて濃い青色を呈する。この溶液を KMnO<sub>4</sub> 標準液で滴定すると、まず Ti<sup>3+</sup> が酸化され、Ti<sup>3+</sup> の消失した点で WO<sub>3</sub> による青色も消失する。この点を Ti の滴定の終点とする。つぎに、ふたたび滴定をつづけると、今度は Fe<sup>2+</sup> が酸化される。そして Fe<sup>2+</sup> の消失した点で MnO<sub>4</sub> の赤紫色が出現する。この点を Fe の滴定の終点とする。

本法はこのようにして Fe と Ti を連続的に滴定するのであるが、これについてつぎの実験をおこなつた。すなわち、Fe<sup>3+</sup> 溶液に Ti<sup>4+</sup> 溶液 (これらはいずれも Table 1 の実験で使用したのと同じである。) を加えた合成試料を液状 Zn-アマルガムで還元したのち、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 溶液 (0.5%) 5 ml を指示薬として加え、N/30KMnO<sub>4</sub> 標準液で、上記の方法のとおり Fe と Ti を連続的に滴定する。この結果を Table 3 に示す。

Table 3. Titration of Fe and Ti with KMnO<sub>4</sub> using a Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> indicator.

Fe taken (mg)	Ti taken (mg)	Fe found (mg)	Ti found (mg)
100.0	10.0	100.1	9.9
		100.1	10.0
		100.0	10.1
50.0	20.0	50.1	20.1
		49.9	20.1
		50.0	20.0

この方法では Ti<sup>3+</sup> の滴定において、従来の KCNS を指示薬として Fe<sup>3+</sup> 標準液で滴定する方法よりも、終点の判別が容易で、しかも、ひきつづいておこなう Fe<sup>2+</sup> の滴定にも、なんら支障を認めなかつた。そして Table 3 に見るように良好な結果が得られた。

液状 Zn-アマルガムによる Ti と Fe の還元は、1:5 N の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液で液状 Zn-アマルガム約 200 g を使用して、7~10 分の振りまぜで完全におこなうことができた。また Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 溶液 (0.5%) の使用量についても検討をおこなつたが、5~10 ml の使用で良好な結果が得られた。

つぎに実際の砂鉄試料について、本法と従来の方法 (前述の岩崎らの方法) によつて、T.Fe と TiO<sub>2</sub> を定量し、その結果を比較した。この結果は Table 4 に示す。

Table 4. Comparison of methods for determination of T.Fe and TiO<sub>2</sub>.

Sample	T.Fe %		TiO <sub>2</sub> %	
	Recommended method			
Sand iron		51.38		15.69
		51.35		15.60
		51.32		15.60
	Av.	51.35	Av.	15.62
	Conventional method			
		51.33		15.50
		51.40		15.60
	51.34		15.43	
Av.	51.38	Av.	15.51	

すように従来の方法におとらぬ良好な結果が得られ，本法は十分実用に供し得ることが認められた。

### 3. 分析操作

以上の実験の結果にもとづいて，砂鉄およびチタン鉄鉱中の T.Fe および  $TiO_2$  の分析操作をつぎのようにきめた。

操作：細粉試料 0.5~1 g を Ni ルツボにはかり取り約 10 倍量の  $Na_2O_2$  を加えて，よく混和したのち溶融する(備考1)。溶融後熱水 40 ml (備考2) を入れてあるピーカー中に融塊をルツボごと入れ，少量の水でルツボを洗つて取りだしたのち約 2mn. 煮沸する(備考3)。つぎにこの沈デンをふく溶液を分離管に入れ，遠心分離器を用いて 3000rpm で約 2mn (備考4) 遠心分離する。上澄液を元のピーカーに入れ，分離管には熱 NaOH 溶液 (4%) 40 ml を加えて，よくかきませたのち，ふたたび 3000rpm で 2mn 遠心分離する。上澄液を元のピーカーの主液に合せる。この溶液は冷却後 500 ml メスフラスコへ移し，標線まで水を加え，これより適当に分液して  $SiO_2$ ， $Al_2O_3$ ， $V_2O_5$ ， $Cr_2O_3$  および  $P_2O_5$  を後報で記述する光度法によつて定量する。

分離管中の沈デンは洗ビンを用いてピーカー中に洗入れ，温  $H_2SO_4(1+5)$  30 ml で分離管を洗い，沈デンを洗い入れたピーカーに加える。しばらく加熱して沈デンを溶解する。冷却後 200 ml メスフラスコに溶液を入れ標線まで水を加える。これより適当に分液して TFe， $TiO_2$ ，CaO，MgO および MnO を後述する方法で定量する。T.Fe および  $TiO_2$  の場合はピペットを用いて 50 ml を分取し，おらかじめ約 200 g の液状 Zn-アマルガムを入れてある還元器中に入れる。 $H_2SO_4(1+5)$  あるいは水を加えて  $H_2SO_4$  の濃度を約 1.5N に調節する。 $CO_2$  ガスを約 2mn 通じて空気を置換したのち，7~10mn はげしく振りまぜて  $Fe^{3+}$  および  $Ti^{4+}$  を還元する。つぎに液状 Zn-アマルガムを除去したのち， $Na_2WO_4$  溶液 (0.5%) 5 ml を加えて，N/30KMnO<sub>4</sub> 標準液で滴定し，青色の消失した点を終点とする。これは  $Ti^{3+}$  の滴定で，これに要した N/30KMnO<sub>4</sub> 標準液量を A ml とする。ひきつづき N/30KMnO<sub>4</sub> 標準液で滴定し，今度は  $MnO_4^-$  の色の消失しなくなった点を終点とする。これは  $Fe^{2+}$  の滴定で，これに要した N/30KMnO<sub>4</sub> 標準液量を B ml とし，つぎの式によつて T.Fe および  $TiO_2$  量を算出する。なお本操作による分析所要時間は約 30mn である。

$$T.Fe\% = \frac{B \text{ ml} \times 0.1862}{\text{試料}}$$

$$TiO_2\% = \frac{A \text{ ml} \times 0.2663}{\text{試料}}$$

### 備考

1. 溶融方法は最初 900°C 程度で加熱し，内容物が融解しはじめたら，700°C 程度に温度を下げ，約 2mn 加熱する。

2. 熱水の使用量は分離管の容量と見合せて，適当に増減してもよいが，分離管はなるべく容量の大きいものを使用するのが望ましい。

3. このさい必要あらば， $H_2O_2$  (3%) 10 ml および  $Na_2CO_3$  1 g を加える。

4. 3000 rpm に達してから 2mn とする。

以上の実験において試薬類についての記述を省略したが，すべて 1 級品以上のものを使用した。

## III. FeO の定量

FeO は同一試料から定量をおこなうことが困難であるから，これのみは別個におこなうこととした。周知のように砂鉄およびチタン鉄鉱は一般にいちじるしく難溶解性であるために，FeO の定量ははなはだめんどうである。従来一般にこれらの鉱石中の FeO の定量法としては， $H_3PO_4$  分解法， $KHSO_4$  溶融法，あるいは  $H_2SO_4$  と HF による分解法などが知られているが，いずれも一長一短があり，良好な結果を得ることが困難である。

これに対して  $NH_4VO_3$  溶液を用いて，各種鉱石あるいは鋼滓中の  $Fe^{2+}$  あるいは  $Ti^{3+}$  を定量する方法が報告<sup>13)~15)</sup>されているので，これによつて砂鉄およびチタン鉄鉱中の FeO を定量する方法を検討した。

### 1. 試薬

$NH_4VO_3$  溶液 (0.1N): 特級  $NH_4VO_3$  11.7 g を水 1 l に溶解する。

$H_3PO_4$  (比重 1.7) 特級

N/10  $KMnO_4$  標準液: 調製ならびに標定方法は JIS, K8006 (1951) 20 による。

### 2. $H_3PO_4$ 分解法について

砂鉄およびチタン鉄鉱中の FeO の定量方法として，従来から知られている前述の方法のうち， $KHSO_4$  溶融法は操作も繁雑であり，かつ正確度に疑問がある。 $H_2SO_4$ -HF 分解法は試料の分解が不完全な場合があり，砂鉄などには適用できないことが多い。それで一般には  $H_3PO_4$  分解法が多く用いられている。よつて，まず  $H_3PO_4$  分解法についてつぎの実験をおこなつた。

すなわち，500 ml 三角フラスコに  $H_3PO_4$  20 ml および  $Fe^{2+}$  溶液を入れ  $CO_2$  ガスを通じながら，200~250

°Cの熱板上で所定時間加熱する。冷却後水 150 mlを加え振り混ぜたのち、KMnO<sub>4</sub> 標準液で滴定し、Fe<sup>2+</sup>量を算出する。この結果を Table 5 に示す。

Table 5. Determination of Fe<sup>2+</sup> by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dissolving method.

Fe <sup>2+</sup> taken (mg)	Heating time (mn)	Fe <sup>2+</sup> found (mg)
55.85	10	55.85
	20	55.85
	30	54.10
	40	23.59

Table 5 に見るように、この方法では加熱時間がながくなつて、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の濃度が濃くなると Fe<sup>2+</sup> は急激に酸化されるようになる。この実験では Fe<sup>2+</sup> 溶液を加えて、最初 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> がうすめられているので、加熱時間 20 mn までは良好な結果が得られているが、実際の場合には濃厚な H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> をそのまま加えるので、この実験の場合よりもさらに短い時間で Fe<sup>2+</sup> が酸化されるおそれがある。すなわち、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分解法では低値を得る危険があると思われる。

### 3. NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 法について

以上のごとく従来の方法はいずれも難点があつて、良好な結果を得ることが困難である。これに対して NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 法は、試料中の Fe<sup>2+</sup> 量に対してあらかじめ過剰の NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 溶液を加えたのち、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> その他非酸化性の酸を加えて加熱分解し、試料の分解と同時に Fe<sup>2+</sup> を V<sup>5+</sup> で酸化し、Fe<sup>2+</sup> を V<sup>4+</sup> の形態に置換する。そして試料の分解後 V<sup>4+</sup> を KMnO<sub>4</sub> 標準液で滴定するか、あるいは過剰の V<sup>5+</sup> を Fe<sup>2+</sup> 標準液で滴定するかして FeO 量を算出する方法である。

V<sup>4+</sup> は周知のように酸性溶液で Fe<sup>2+</sup> よりも安定であるから、加熱その他の操作によつて酸化されるおそれが少なく正確度に信頼が持てる。さらに分解にさいして従来の方法のように CO<sub>2</sub> ガス雰囲気中で分解をおこなうことも不要であるから便利である。この方法についてつぎの実験をおこなつた。

すなわち、500 ml 三角フラスコに H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> 20 ml, Fe<sup>2+</sup> 溶液、および Fe<sup>2+</sup> 量に対して小過剰の NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 溶液を加えて、200~250°C の熱板上で所定時間加熱する。冷却後水 150 ml を加え振り混ぜたのち、KMnO<sub>4</sub> 標準液で滴定し、Fe<sup>2+</sup> 量を算出する。この結果を Table 6 に示す。

なお、過剰の V<sup>5+</sup> をジフェニールアミンを指示薬として Fe<sup>2+</sup> 標準液で滴定する方法もあるが、砂鉄中に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含有する場合は、この滴定方法では V の影響を

うけるので、上記のような滴定方法を採用した。

Table 6. Determination of Fe<sup>2+</sup> by NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> method.

Fe <sup>2+</sup> taken (mg)	Heating time (mn)	Fe <sup>2+</sup> found (mg)
55.85	10	55.85
	30	55.85
	50	55.85
	60	55.93
	70	56.00

Table 6 に見るように、この方法では加熱時間 50mn までは良好な結果が得られた。すなわち、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分解法よりも加熱時間による影響が少ない。したがつて H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分解法よりも安全性が大である。ただ加熱時間 60mn 以上になると、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分解法の場合とは逆に高値を得る傾向がみられる。これは過剰の V<sup>5+</sup> が加熱によつて一部還元されるためである。しかし、実際試料の場合、このように長時間加熱を必要とすることはほとんどないから、この点はあまり考慮する必要はないと思う。

### 4. 実際試料による比較

つぎに実際の砂鉄 (T.Fe 55.68%, SiO<sub>2</sub> 3.61%, TiO<sub>2</sub> 16.03%) 中の FeO を H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分解法と NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 法によつて定量し、その結果を比較した。これを Table 7 に示す。

Table 7. Comparison of methods for determination of FeO.

Method	Sample taken (g)	FeO (%)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> dissolving method	0.2	28.09 } 28.17 28.24 }
	0.5	26.84 } 27.04 27.20 }
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> method	0.2	29.75 } 29.75 29.75 }
	0.5	29.75 } 29.75 29.75 }

試料の分解に、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分解法では試料 0.5 g の場合約 20mn, 0.2 g の場合約 10mn, また NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 法では試料 0.5 g の場合約 25mn, 0.2 g の場合約 15mn を要した。Table 7 に見るように H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分解法は NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 法にくらべて低値を得ているが、これは試料採取量が多く試料の分解に時間を多く要した場合ほど、より低値を示していることから考えて、やはり H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 分解法では試料の分解中 Fe<sup>2+</sup> の一部が酸化されるためであると思

う。NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 法は試料採取量の多少に関係なく一致した結果が得られ、かつ、試料の分解に要する時間が15～25mn の範囲では、Table 6 の結果からみて、V<sup>5+</sup> の還元による影響も考えられないので、この結果は信頼し得ると思う。

#### 5. 分析操作

以上の実験の結果にもとづいて、砂鉄およびチタン鉄鉱中の FeO の分析操作をつぎのようにきめた。

操作：細粉試料 0.2～0.5 g を 500 ml 三角フラスコにはかりとり、NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 溶液を FeO 予想含有量より少しく過剰に加え、さらに H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 20 ml を加え、200～250°C の熱板上で加熱分解する。冷却後水 150 ml を加えてよく振りまぜたのち、KMnO<sub>4</sub> 標準液で滴定し、30～60sec 微紅色を保持する点を終点とし、つぎの式によつて FeO 量を算出する。なお本操作による分析所要時間は 20～30mn の範囲である。

$$\text{FeO}\% = \frac{\text{N}/10 \text{ KMnO}_4 \text{ 標準液使用量 (ml)} \times 0.7184}{\text{試料 (g)}}$$

### IV. 総 括

砂鉄およびチタン鉄鉱の分析法の研究をおこない、本第1報では T.Fe, TiO<sub>2</sub> および FeO の簡易、迅速な定量法を確立した。すなわち、T.Fe および TiO<sub>2</sub> は試料を Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で溶融し、融塊を温水で溶解したのち、遠心分離器を用いて Fe, Ti, その他の沈澱を Cr, V などの妨害成分から分離する。この沈澱を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で溶解し、Zn-アマルガムで還元後 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> を指示薬として KMnO<sub>4</sub> 標準液で滴定し、T.Fe および TiO<sub>2</sub> を連続的に定量する。FeO は試料に NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> を添加し

たのち H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> で分解し、ただちに KMnO<sub>4</sub> 標準液で滴定し定量する。

以上の方法によつていずれも良好的なる結果を得ることができた。(昭. 33—4月寄稿)

#### 文 献

- 1) 日本工業規格: JIS, M8212 (1953)
- 2) 日本工業規格: JIS, M8312 (1956)
- 3) 岩崎岩次, 吉田稔, 桂敬: 日本分析化学会, 第5年会講演 (1956)
- 4) 溝口修一郎: 分析化学, 5 (1956) 229
- 5) 平野四蔵, 深沢力: 化析化学, 4 (1955) 616
- 6) 森本武生, 滝沢英郎, 大竹三義: 鉄と鋼, 39 (1953) 626
- 7) 岩崎岩次, 桂敬, 吉田稔: 樽谷俊和: 分析化学, 6 (1957) 211
- 8) 岩瀬敬三: 砂鉄の研究, (1942) 621 (科学主義工業社版)
- 9) W. M. Thornton: Am. Chem. Soc., 33 (1927) 173
- 10) 椿 勇: 鉄と鋼: 30 (1944) 129
- 11) 青木文雄, 小林重夫, 小笠原一郎: 日本分析化学会, 第1年会講演 (1952)
- 12) A. V. Shein: Zavodskaya Lab., 6 (1937) 1199; C. A. 31 (1937) 7794
- 13) 石橋雅義, 日下讓: 日化, 71 (1950) 160
- 14) L. E. Mac Cardle, E. R. Scheffer: Anal. Chem., 23 (1951) 1169
- 15) 永岡直, 山崎精一: 分析化学, 3 (1954) 408