

置および量ならびに石灰石投入位置および量によつて強く影響を受けることが予想される。これらの点について詳細調査したがあまり明瞭な関係が得られなかつたが試料採取時のガス方向によつてかなり影響されているようであり、ガス方向の反対側の酸素量が高い傾向を示している。これはガス方向の反対側の焰の先端が当り温度がかなり高い結果を(図省略)示しているためと考えられる。

また本試験の場合鉄鉱石はいずれの熔解も中央附近に投入されているが特に鉱石投入期の最中(熔解 No. 1~2, No. 2~2, No. 4~2 など)では中央位置の酸素量はかなりよく一致している。

ロ) 仕上期においては各位置の酸素量はかなりよく一致している。これはこの時期において各種の添加物投入後デリキによる攪拌を必ず行っているためであると考えられる。

ii) 鋼浴深さ方向の分布

鋼浴の深さによる酸素量の分布を Table 2 に示した。

Table 2. Distribution of oxygen in depth.

Period	Sample No.	Upper part	Middle	Bottom part
Oxidizing period	1	0.004	0.004	—
	2	—	0.004	0.008
	3	—	0.007	—
	4	0.007	0.014	—
	5	0.012	0.009	—
	6	0.009	0.006	0.003
	7	0.005	0.004	0.005
	8	0.008	0.006	0.005
	9	—	0.013	0.010
	10	0.013	—	0.006
	11	0.011	0.018	—
	12	—	0.010	0.011
	13	0.012	0.017	0.012
Refining period	14	—	0.015	0.012
	15	0.021	0.008	0.015
	16	—	0.009	0.011
	17	0.011	—	0.011

イ) 酸化期においては一般に鋼滓に近い方が酸素量が高く底部は低い傾向にあり、これは鋼滓の存在、鉄鉱石の添加、表面と底部の鋼浴温度の相異などに起因するものと考えられる。特に石灰石投入期の純粋に鋼滓を通じてのみ酸化が行われる時期(No., 7, 8, 9, 10)にこの傾向がきわめて顕著である、これは鋼浴を直接酸化せずに鋼滓を通じて鋼浴に酸素が供給せられる酸性平炉精錬のこの時期の特性上当然の傾向であると考えられる。

ロ) 仕上期に入つてからは大差ない。これはこの時期において各種の添加物投入後デリキによる攪拌を必ず行っているためと考えられる。

IV. 結 言

以上酸性平炉熔解精錬過程における炉内鋼浴中の酸素の分布状況を調べたが各種の条件に影響されて炉内の酸素量は均一でない。従つて鋼浴の酸素分析試料採取に当つては、その採取位置によつていちじるしい相異を示すのでその選定に当つては充分注意する必要がある。

しかし仕上期において攪拌した場合の各位置における酸素量はかなりよく一致しているところより酸素試料採取に当つてはその前に必ず充分攪拌した上実施することが望ましいと考える。

(23) クルクミン法による鋼中微量ホウ素の定量

Determination of a Small Amount of Boron in Steel by a Curcumin Method.

A. Nimura, et alii.

八幡製鉄所 技術研究所

理博 池上卓穂・工博 神森大彦・工〇二村英治

I. 緒 言

鉄鋼中の B 定量法として JIS にはホウ酸メチル蒸溜分離—カーミンレッド法が採用されているが、カーミンレッド法は H_2SO_4 の濃度の調節に厳密を要し発色が若干不安定で再現性に乏しい難点がある。試料の溶解蒸溜分離においても JIS の $H_2SO_4(1+3)+H_2O_2$ で溶解し H_3PO_4 を添加して蒸溜する方法は鋼中の B 化合物の完全溶解について疑問があり、また蒸溜する前に H_3PO_4 を添加後加熱蒸発して水分除去を行わねばならない面倒がある。そこで筆者などは定量操作が比較的容易でありかつ最も鋭敏と思われるクルクミンを呈色用試薬として選び、その発色条件について提案されている基礎条件を比較検討して最適条件を決め、また試料溶解後ただちに蒸溜できる A. S. T. M. の H_3PO_4 溶解法¹⁾と、A. S. T. M. の複雑な循環蒸溜法でなく簡単な JIS の蒸溜法を組合せた方法を検討し、鋼中の微量 B (0.01%以下) を精度よく酸可溶性 B、酸不溶性 B に分離定量できる方法を得たので発表する。

II. 装 置

蒸溜装置; 石英製 JIS 型蒸溜装置

光度計; 日立 EPU-2 型分光光電光度計, 石英およびガラス製 10mm 液槽。

III. 分析法要旨

酸可溶性 B 試料 0.1~0.5g を乾燥した蒸溜フラスコにとり、蒸溜装置を連結したのち $H_3PO_4(85\%)$ 10cc

を加え静かに加熱溶解する。室温まで冷却したのち受器(100 cc 白金蒸発皿)に 0.2 N Ca(OH)₂ 懸濁溶液 5 cc を加え、メチルアルコール 30 cc を試薬注入管から加えよく混合する。少量ずつ空気を送入しながら静かに加熱蒸溜する(フラスコ内残留液は酸不溶性 B 定量に使用)。溜出液をスチーム板上で蒸発乾固する。冷却した後 HCl(1+4) 1 cc, クルクミン試薬溶液 4 cc を加えよくふりまぜる。55±3°C の恒温槽上で蒸発乾固後さらに 15 mn 以上加熱する。冷却後乾固物を 95%エチルアルコール 25 cc で溶解し小濾紙を用い 100 cc メスフラスコに濾過する。エチルアルコール 25 cc を数回にわけて白金皿および濾紙を洗浄する。水で標線まで稀釈しよくふりまぜたのち 540 mμ における吸光度を測定しあらかじめ作製してある検量線より B 量を求める。なお必要により空試験を行つて補正する。

酸不溶性 B 蒸溜フラスコの残留液を HCl(1+8) 90 cc で稀釈し、ち密濾紙に少量の濾紙パルプを加えて濾過する。温 HCl(2+98) でフラスコ内の不溶解物を洗い落とし、濾過残渣を初めは温 HCl(2+98) で、次に温水でそれぞれ 3~4 回洗浄する。濾紙ごと白金るつぼに移し、0.2 N Ca(OH)₂ 懸濁溶液 5 cc を加えて加熱乾固する。灰化したのち Na₂CO₃ 1 g を加え 20 mn 熔融し、最後になるつぼを傾けて熔融物をできるだけつぼの上端に集めるようにする。冷却後のつぼ壁を押して大部分の熔融物を剝離し蒸溜フラスコに移す。H₃PO₄(85%) 5 cc をるつぼに加え少し加温して残渣を完全に溶解し蒸溜フラスコに加える。さらに H₃PO₄(85%) 5 cc を 2 回にわけてるつぼを洗浄しフラスコに加える。フラスコを加温して熔融物を完全に溶解したのち以下酸可溶性 B 定量法により B 量を求める。

IV. 検 討 実 験

(1) 発色条件検討

(i) クルクミン試薬溶液調製法と発色操作

クルクミン試薬溶液はその調製法によつて鋭敏度に差があるといわれているので、B 5 μg を、

「A. S. T. M. 法 シュウ酸 (10%) アセトン溶液 5 cc, クルクミン (0.025%) エチルアルコール (95%) 溶液 2 cc, アセトン 50 cc で抽出, H₂O で 100 cc に稀釈。

と Dible 改良法²⁾ シュウ酸 (5%) クルクミン (0.04%) 混合エチルアルコール (95%) 溶液 4 cc, エチルアルコール 50 cc で抽出 H₂O で 100 cc に稀釈。」

により発色させ、540 mμ における吸光度を測定して比較検討した。その結果 Dible 改良法がやや感度がよく、ばらつきも少く、また試薬の安定期間も約1カ月で長いこ

とがわかつたのでこの方法を採用した。ただし村木等³⁾によつて報告された試薬溶液調製後の熟成期間の必要は認められなかつた。

(ii) 試薬添加量, 加熱温度, 加熱時間の影響

シュウ酸, クルクミン添加量を変化させてその影響を調べ、原報通り混合溶液 4 cc を用いるのがよかつた。つぎに試薬添加後の加熱温度を 40~70°C に、蒸発乾固後の加熱時間を 0~45 mn に変えてその影響を検討し、原報通りそれぞれ 55±3°C, 15 mn 以上でよいことがわかつた。

(iii) 呈色安定時間

呈色は常温 (15~30°C) で 1 h 安定であつた。

(2) 蒸溜分離法の検討

まず B 標準液を用い JIS の方法により蒸溜分離したのちクルクミン法で定量したところ、JIS の蒸溜操作により精度よく蒸溜分離し得ることがわかつたが、この方法では実際試料の場合鋼中の B が完全に溶解せず残渣処理の必要が認められた。また JIS 法は蒸溜前に加熱蒸発し水分除去操作を行わねばならないが、A. S. T. M. に採用されている H₃PO₄ 法はただちに蒸溜できるのでこれを複雑な装置を要する A. S. T. M. の循環蒸溜法でなく簡単な JIS の蒸溜装置で行うための実験を行い、H₃PO₄ 10 cc の場合メチルアルコール 30 cc を用いて蒸溜すればよく、また JIS 法ではメチルアルコール, 30 cc を 20 cc と 10 cc の 2 回にわけて加えているが、H₃PO₄ のみの場合 30 cc を 1 度に用いた方が B の回収率がよかつた。

酸不溶性 B は前述のごとく A. S. T. M. 法に準じて処理したのち蒸溜分離し、定量すればよかつた。

(3) 実際試料定量結果

以上の実験の結果前述の分析操作法を決定し、この方

Table 1. Determination of boron in steel.

Sample	Certified value B%	Acid-soluble B%	Acid-insoluble B%	Total B%
NBS No. 151 Boron steel 0.5 g	0.0027	0.0023	0.0004	0.0027
		0.0022	0.0004	0.0026
		0.0023	0.0003	0.0026
		0.0021	0.0004	0.0025
		0.0025	0.0003	0.0028
Boron steel 0.5 g	—	0.0018	0.0004	0.0022
		0.0018	0.0002	0.0020
Boron steel 0.5 g	—	0.0006	0.0002	0.0008
		0.0006	0.0001	0.0007
Boron steel 0.25 g	—	0.0038	—	0.0038
		0.0040	—	0.0040

法により鋼中の B を定量した結果を Table 1 に示す。

上表にみるごとく鋼中微量 B を精度よく酸可溶性、酸不溶性に分離定量できた。

V. 結 言

(1) JIS の $H_2SO_4(1+3)+H_2O_2$ で溶解し、 H_3PO_4 添加後加熱脱水する方法ではなお不溶性 B が認められた。

(2) 試料を H_3PO_4 で溶解しメチルアルコールを加えて蒸溜する方法を複雑な A. S. T. M. の循環蒸溜法でなく、簡単な JIS 蒸溜法の装置で行う方法を確立した。

(3) B 定量にはクルクミン法を検討し最適の操作条件を決定した。クルクミン試薬溶液は Dible 法により調製するのがよかつたが、村木等によつて報告された熟成期間の必要は認められなかつた。またクルクミン-B 着色生成物を 95% エチルアルコール 50 cc で抽出したのちの稀釈はエチルアルコールを用いる必要はなく水で稀釈してよいことを確めた。

(4) 確立した方法により実際試料について B 定量を行い $\pm 0.0002\%$ の精度で酸可溶性 B、酸不溶性 B に分離定量できた。

文 献

- 1) A. S. T. M. Methods for chemical analysis of metals 1956, 132~136.
- 2) W. T. Dible, et al.: Anal. Chem., 26 (1954) No. 2 418~421.
- 3) 村木勇夫, 日色和夫; 日本化学雑誌 78 (1957) No. 6 845~854.

(24) 鉄鋼中のセリウムの定量法 (1)

(Knorre 氏法の適用について)

Determination of Cerium in Steels (1).

(Application of Knorre's method)

W. Sekimoto, et alius.

日本鉄板, 徳山工場研究所

工〇関本 和郎・高佐原一之

I. 緒 言

鑄鉄中の Ce 定量に W. Westood & A. Mayer²⁾ の研究があるが、これはステンレス鋼に適用出来ぬので、筆者は、

i) HF による鋼から稀土類金属の分離の可能性。

ii) 分離した稀土類金属中の Ce に対して Knorre 氏法の適用性。

に関して若干の実験を行い、Knorre 氏法が普通鋼のみ

ならずステンレス鋼中の Ce 定量に適用出来ることを確認したので報告する。

II. 実 験

稀土類金属を鋼から分離する方法には、一応、

試料を稀硫酸に溶解

↓
磁気水銀陰極電解装置を用いて電解

(Fe, Cr, Ni, Mo などの大部分除去)

↓
シュウ酸塩として分離³⁾ 弗化物として分離⁴⁾

が考えられるので、実験はこの方法による稀土類金属の分離について検討を行い、さらに分離した稀土類金属に対して Knorre 氏法を適用して Ce の定量を行った。

電解によつても Fe 等の分離は不完全なので、次に示す e 液を加え Fe を共存させた。

(1) 標準液の調製

(i) $Ce_2(SO_4)_3$ 溶液. a-液。

市販特級 $Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ を $H_2SO_4(1+9)$ に溶解。 H_2O_2 で第一塩に還元後加熱して過剰の H_2O_2 を分解し、水で一定の濃度にする。Ce 含量は Knorre 氏法で求める。

(ii) $Ce(SO_4)_2$ 溶液. b-液。

(i) と同じ試薬を $H_2SO_4(1+9)$ に溶解して作る。

(iii) $La_2(SO_4)_3$ 溶液. c-液。

市販特級 La_2O_3 を $H_2SO_4(1+9)$ に溶解。水で一定の濃度にした。La 含量は硝酸塩に変化後、シュウ酸塩の沈澱を作り、濾別後灼熱し求める。

(iv) Misch metal 溶液. d-液。

Misch metal を $H_2SO_4(1+9)$ に溶解して作った。total rare earths 量は (iii) に Ce は (i) に準じて求めた。

(v) 純鉄粉液. e-液。

市販純鉄粉を $H_2SO_4(1+9)$ に溶解、一定の濃度にした。

(2) シュウ酸塩として分離。

a または d 液に e 液を加え、Fe を共存し、 $NH_4OH(1+1)$ で中和後、 $HNO_3(1+1)5\sim 10 ml$ 加えて硝酸酸性とし、シュウ酸を加えたがシュウ酸塩の沈澱が見られなかつた。これは稀土類金属の硫酸塩が簡単に硝酸塩に変化しないからであつて、変化させるには蒸発乾固後、 HNO_3 を用いて H_2SO_4 を駆逐するか、始めから HNO_3 に溶解せねばならぬ。後者では電解不可能となり、前者は普通鋼に適用出来ても、ステンレス鋼には適用出来ぬので、シュウ酸分離は鋼に対して有効でない。

(3) 弗化物としての分離。