

Photo. 1. Automatic recording X-ray powder pattern of Si₃N₄ extracted.

たが、安全側を取つて溶融時間を 40 分とした。

X 線解析を行う 目的でエステル-ハロゲン残渣を 1N NaOH 溶液で 10 分間煮沸させ、SiO₂ をとかし、窒化ケイ素を濃縮した。これを自記 X 線装置にかけたが、Si の低い試料、高い試料、いずれからも W. C. Leclie 等⁶⁾ のいう Si₃N₄ の存在を確認した。(Photo. 1 参照)

Table 3 に分析の例をあげる。同表からもわかるとおり、良好な再現性を示した。なお、空値は 0.000mgN であつた。しかし、本分析法は操作が比較的煩雑で、かつ長時間を要する欠点がある。

IV. 結 言

試料をエステル-ハロゲンで処理し、この残渣を NaOH で溶融し、生じた NH₃ を A ガスで追出してこれを 0.1 N HCl 液に吸収、定量する窒化ケイ素分析法を決定した。この方法は比較的長時間を要するが、再現性も良好で、空値も低値を示した。

本分析法は、正確には化合物型窒素の分析法であるから、他の窒化物の分析に応用できるはずである。

文 献

- 1) H. F. Beeghly: Anal. Chem., 21 (1949) 1513/1519
- 2) 成田貴一: 私信
- 3) P. Tyou, J. Vanstiphout et M. Lacomble: Rev. Universelle des Mines 9^e Série, 12 (1956) 1/12
- 4) H. F. Beeghly: Anal. Chem., 24(1952)1096/1100

- 5) H. F. Beeghly: *ibid.*, 24 (1952) 1713/1721
- 6) W. C. Leslie, K. G. Carroll and R. M. Fisher: Trans. A.I.M.E., 194 (1952) 204/206
- 7) J. W. Meller: A Comprehensive Treatise Inorganic and Theoretical Chemistry (1922), Vol. II, 508/509
- 8) N. S. Corney and E. T. Turkdogan: J. Iron and Steel Inst., 180 (1955) 344/348.
- 9) A.I.M.E.: Basic Open Hearth Steelmaking (1951) 571/573

(61) 含弗鋼滓中の硫黄定量法について

(燃焼法—キレート滴定法)

Determination of Sulphur in a Slag that Contains Fluorine

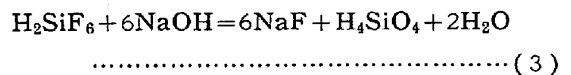
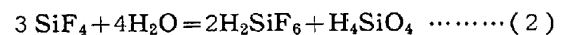
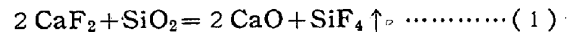
(Combustion method—Chelatometry)

T. Miyate.

岩手大学工学部 宮手敏男

I. 緒 言

鋼滓中の硫黄迅速定量法の燃焼法に関して最近多くの報文がみられる。それらはアルカリ滴定法が主であつて鋼滓中に螢石を含有する場合には、次式のごとき反応が起り定量が不可能になる。



これをふせぐため、試料に多量の石灰を混じて珪酸との接触を少くし、SiF₄ の発生を押える方法その他種々検討したが、いずれも定量には不適であつた。さきに EDTA による方法で好結果を収めた報告があり、これについて 2, 3 実験を行つたので報告する。

II. 分析要旨

試料中の硫黄分を燃焼して過酸化水素吸収液に硫酸として吸収させ、これに一定量の塩化バリウム溶液を添加して硫酸バリウムを生成させる。つぎに EDTA を滴下して過剰の Ba を PC 指示薬を用いて滴定し、間接的に硫酸根すなわち硫黄分を定量する。

III. 予備実験

実験条件をきめるため、2, 3 予備実験を行つた。

1) 鋼滓中硫黄含有量と試料採取量
各種鋼滓を燃焼法アルカリ滴定を行いつぎのごとく試料採取量をもとめた。

Table 1. Absorbability of fluorine.

Sample (g)	Added CaF ₂ (%)	Theoretical value H ₂ SiF ₆ (mg)	Experimental value H ₂ SiF ₆ (mg)	Absorbability (%)
0	9.1	6.2	2.15	34.8
0	23.4	18.6	6.62	35.6
0	33.3	31.0	10.95	35.4
0.10	9.1	6.2	1.23	19.8
0.10	23.1	18.6	2.87	15.5
0.10	33.3	31.0	5.74	18.4
0.20	23.0	37.2	4.83	11.8
0.50	23.0	93.0	7.26	7.8

Table 2. Influence of boiling time.

Time (min)	Experimental value SO ₄ (mg)	Converted value S (%)
1	4.92	0.54 ₇
3	5.08	0.56 ₅
5	5.09	0.56 ₆
10	5.11	0.56 ₈

Theoretical value in sample; 5.1mg SO₄, 0.567% S.

Table 3. Influence of quantity of BaCl₂.

Added BaCl ₂ (cc)	Experimental value SO ₄ (mg)	Titred EDTA (cc)	Converted value S (%)
5	4.36	0.39	0.48 ₅
10	5.08	4.78	0.56 ₅
15	5.24	9.64	0.58 ₂
20	5.65	14.20	0.62 ₈

Theoretical value in sample: 0.567% S.

Table 4. Influence of sulphur content in slag.

S (%)	SO ₄ (mg)	Experimental SO ₄ (mg)	Converted value S (%)
0.11 ₄	1.02	1.11	0.123
0.22 ₇	2.04	2.15	0.239
0.56 ₇	5.10	5.15	0.57 ₃

Table 5. Influence of CaF₂ (Sample 0.3g)

S (%)	CaF ₂ in Sample (%)	Experimental value S (%)	Difference
0.22 ₇	1	0.23 ₈	+0.011
	10	0.24 ₁	+0.014
	20	0.11 ₄	-0.113
0.56 ₇	10	0.57 ₀	+0.003
	20	0.55 ₆	-0.001
1.135	1	1.11 ₂	-0.003
	10	1.11 ₈	-0.002
	20	1.11 ₁	-0.024

1.5%以上.....0.1g 以下

1.0%位0.2g 位

0.5%以下.....0.3g 位

2) SiF₄ の発生吸収割合について

鋼滓中に CaF₂ を種々の割合に混合して燃焼した場合、吸収液中の H₂SiF₆ 量の理論値と実験値をアルカリ滴定でもとめ、その結果は Table 1 のごとく CaF₂ 単体の場合最高で非凡理論値の 1/3 位であった。

3) BaSO₄ 熟成に要する時間

稀硫酸溶液 5cc (SO₄⁻² 5.1mg 含有、試料 0.3g に換算して 0.567%) を採り 1 分間煮沸後直ちに BaCl₂ 標準液 10cc 添加して煮沸し熟成する。その結果 Table 2 のごとく煮沸時間は 5 分間を適当と認める。

4) BaCl₂ 標準液添加量について

0.01M BaCl₂ 1cc が約 1mg の SO₄⁻² を沈澱する。未知試料に添加すべき BaCl₂ 標準液の量に関する実験を硫酸溶液 (SO₄⁻² 5.1mg 含有) を用いて行い Table 3 を得た。この場合当量の約 2 倍すなわち 10cc が適量であるが、全ての場合当量の倍だけ必要かまたは (当量 + 5cc) が適量かはなお追加実験を要す。

5) SO₄ の濃度の影響

吸収液中の SO₄ 含有量を変えてキレート滴定法との関係をしらべ Table 4 のごとく、1) の結果と合せて SO₄⁻² 5mg 位が適当である。

6) SiF₄⁻² SO₄⁻² 両イオン共存の影響について

S (%) の異なる試料を秤量しかつ試料中の CaF₂ の 1/3 だけが反応して H₂SiF₆ として吸収されるものと仮定して、硫酸および珪弗酸両液を種々の割合で混合調整した液をキレート滴定した結果は Table 5 のごとく、CaF₂ が多いと低値を示す傾向がみられる。

7) Cu⁺⁺ イオンの影響

PC 指示薬を用いると吸収液に酸化触媒として加えた塩化第二銅の影響は認められない。

IV. 分析 方法

1) 装置等

エレマ炉.....JIS G 1215 に規定せるもの
標準液; N/100 BaCl₂, M/100 EDTA (2Na)
吸収液; 0.1% H₂O₂ 60cc, CuCl₂·2H₂O
0.00085g を 1l に溶かしたものの 10cc 計 70cc
緩衝液; 濃アンモニア水 5cc
指示薬; PC 0.1g, ナフトール緑 0.02g をメタノール 100cc にとかす。

2) 操 作

試料を入れた磁性ボートを 1350°C 以上の炉に装入し

酸素流量は最初 1 分間 50~100cc, 後 10 分間約 900cc 毎分として燃焼する。燃焼後吸収液を 300cc 三角フラスコに洗い移し 1N NaOH で中和し暫く加熱し引続き 6NHCl 0.5cc 加えて 1 分間煮沸する。つぎに BaCl₂ 標準液を正確に 10cc 加え 5 分間煮沸してただちに流水で冷却す。つぎに緩衝液, PC 指示薬を加えて EDTA 標準液で滴定し, 紅→無色を終点とする。使用した BaCl₂ 溶液および EDTA 溶液をそれぞれ Acc, Bcc とする

$$S (\%) = \frac{(A - B) \times F \times 0.032}{\text{試料 (g)}}$$

V. 実験結果

実際に鋼滓試料を用いて行つた結果を総合すると Table 6 のごとく太凡応用できる結果を得た。

Table 6. Results of analysis.

S. Standard value (%)	CaF ₂ Added (%)	Average result S (%)	Difference
1.5 ₅	0	1.5 ₂	-0.03
	9.1	1.5 ₀	-0.05
	16.7	1.5 ₁	-0.04
	23.1	1.4 ₈	-0.07
0.25 ₈	0	0.25 ₁	-0.007
	23	0.25 ₀	-0.008
	25	0.25 ₂	-0.006

VI. 結 言

鉄鋼中硫黄定量法の装置をそのまま用い吸収液をキレート滴定して含弗鋼滓中の硫黄定量が応用可能である。再現性も比較的良好であるが硫黄分および CaF₂ の多い試料では誤差が大きい。所要時間は 30 分以内であるが終点の判定に多少経験を要す。

(62) 鉄鋼中酸素定量用高周波加熱真空熔融炉内放電の発生原因およびその影響に関する研究

Study on the Cause and the Effect of Glow Discharge in a High-Frequency Heating Vacuum-Fusion Furnace for Determination of the Oxygen in Iron and Steel

H. Tokube, et alius.

八幡製鉄所, 技術研究所

工博 武井 格道・○徳部 春雄

I. 緒 言

当所では真空熔融法による鉄鋼中酸素の定量を日常多数実施しているが, 分析の際に熔融炉内に青白い放電が発生する。この放電現象に関してはすでに早くから着目し検討を進めていたが, 今回この現象の発生原因, ガス分析値におよぼす影響およびこの防止対策などの諸点についてこれまでに得られた観察結果の統計ならびに各種の実験結果を取纏めて報告する。

II. 文 献

この放電現象は高周波誘導加熱式の真空熔融装置を使用しているところで発生していることはいろいろの点からうかがわれたが, 文献に明記されていることはあまり数多くない。すなわち本問題に着目した当時には全く文献が見当らなかつたが, 間もなく沢氏がこの現象に簡単に言及してこの放電現象は反応管壁の蒸発被膜を通して誘起され, 分析値に影響があると述べており, 最近では B.B. Bach, J.V. Dawson & W.L. Smith²⁾ 等が放電現象は高周波コイルに降圧トランスをつけると防止できると発表している。最後に R. S. McDonald, J. G. Fagel & F. W. Balis³⁾ 氏等はモリブデン, チタニウム, シルコニウムの分析に関して熔融炉内に水銀蒸気が多いと放電が生ずるが, 分析には差支えなく, この放電は液体窒素トラップで水銀蒸気を捕捉すると放電は消滅することを述べている。

III. 実験および統計の結果

(1) 放電の発生状況

この現象は真空熔融炉の反応管内部が断続的あるいは連続的に青白く光るものであつて, 発音発熱の様子はない。放電が発生するのは偶発的で人為的には発生させられない。そこで発生した時の炉内温度等の状態を記録して統計的にしらべた結果, 脱ガス時に発生することが多いが, 試料分析の際に発生することもあり炉内温度と発生との関係は認められなかつた。

(2) 放電の本質

このような放電を発生せしめる条件は前記のように一定せずわからなかつたので, まず放電の本質を調べて行くこととし, 放電が連続発生している時期にその分光写真を撮影しスペクトル分析を行つた結果, 帯スペクトルはほとんど認められず, 輝線スペクトルのみであつた。特に窒素については窒素放電管と比較して詳しく調べたが, 窒素のスペクトル線は認められなかつた。そこで微小な水銀粒 (半径約 0.1mm φ のもの 2~3個) を, 炉内温度 2,000°C, 炉内真空度 10⁻²~5.5×10⁻⁴ mmHg の間にいろいろ変化させて滴下を試みたところ, 滴下直