

塩基性鋼滓中のケイ酸, 全鉄, アルミナ, 酸化マンガン, ライムおよびマグネシアの定量

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—I)

若 松 茂 雄**

Determination of SiO_2 , Total Fe, Al_2O_3 , MnO, CaO and MgO in Basic Slag.

(Study on chemical analysis of basic slag—I)

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

This investigation was undertaken to find rapid and accurate chemical methods for the analysis of basic slag. In the report (I), a continuous titration method with EDTA is described for determination of total Fe, Al_2O_3 , MnO, CaO and MgO which are contained in basic slag.

Determination of SiO_2 : Weigh a sample of 0.5 grams. Add HCl and HClO_4 and evaporate to fume. Cool, and dissolve the residue with hot water, and filter in to a 250ml. volumetric flask, wash the precipitate with hot water, and then SiO_2 is determined by conventional gravimetric method.

Determination of total Fe: Make the filtrate up to 250ml. with water. Pipet 50ml. of filtrate. Adjust to pH 2.0 with ammonium acetate, and titrate with EDTA using salicylic acid as an indicator.

Determination of Al_2O_3 : In the same solution, adjust to pH 3.0 with ammonium acetate, Add excess EDTA and back-titrate the excess with CuSO_4 using α -pyridyl- β -azonaphthol (PAN) as an indicator.

Determination of MnO: In the same solution, adjust to pH 4.5 with ammonium acetate. and titration is carried as above for determination of Al_2O_3 .

Determination of CaO plus MgO: The solution is divided into two portions. In one portion, adjust to pH 10 with NH_4OH . Add excess EDTA and back-titrate the excess with CuSO_4 using PAN as an indicator. Determination of MgO: After separating Ca^{2+} as CaC_2O_4 in the other portion, adjust to pH 10 with NH_4OH . Titration is carried as above for determination of CaO, plus MgO. The difference in values between CaO, plus MgO, and MgO, gave the amount of CaO.

I. 緒 言

従来の鋼滓の迅速分析法は多くの場合、1試料から1成分を定量するのを原則とし、所要時間は大体15mn以内を目標としている。したがって、人員という点に考慮が欠け、精度もある程度犠牲にしている。しかし、工場で実際に鋼滓の分析を行なう場合、炉中分析など特別の場合を除き、時間的にはそれほど急がないが、少数の人員で多数の試料につき、全分析あるいは数成分の分析を行なう必要のあることが多い。こうした際従来の迅速分析法を利用することは人員の点で困難がある。この点

でも不十分である。といつていわゆる精密分析法と称されるものでは、あまりに時間と手数を要し非能率的である。1人の作業員が数試料につき系統的に分析を行なつて2~3hの短時間で全分析が完了することのできるような方法があれば便利である。事実、簡易な操作で、必要にして十分な精度のえられる。そのような分析法の確立が各所からのぞまれている。

著者はこうした要望に応えるために、塩基性鋼滓を対

* 昭和33年10月本会講演大会にて発表

** 東都製鋼株式会社技術部

象として簡易、迅速な系統的分析法の確立について研究し、キレート滴定法、吸光光度法など新しい試薬、手法を用いその目的を達することができた。

本報告では塩基性鋼滓中の SiO_2 , T.Fe, Al_2O_3 , MnO, CaO, および MgO の定量法につき報告するが、 SiO_2 は重量法、他はすべて EDTA 滴定法により 1 試料から連続的に定量するものである。なお、この研究の基礎的な部分については他に発表¹⁾してあるので実際試料に応用した結果を報告する。

II. SiO_2 の定量

SiO_2 は塩基性鋼滓中に普通 10~20% の範囲で含有されている。この定量法としては測苺法、容量法、重量法などが一般に用いられている。本法では 1 試料から SiO_2 と同時に他成分の定量も行なうので、試料分解後、まず加熱、蒸発して脱水し、Si を不溶性ケイ酸として析出させて分離するのが便利であり、精度的にもすぐれている。よつて SiO_2 は重量法によつて定量を行なうこととした。

塩基性鋼滓は一般に HCl, HNO_3 , HClO_4 などによつて容易に分解される。試料の分解には HCl が多く使用されているが、本法では後述するように Cr が多量に存在すると妨害となるから、試料を HCl で分解したあと HClO_4 を加え白煙処理を行ない、Si を脱水析出させると同時に、Cr を NaCl で塩化クロミルとして揮散除去させることとした。

(1) 試薬

HCl(1+1)(1+10)

HClO_4 (60%)

NaCl

H_2SO_4 (1+3)

HF(40%): 強熱残分が 1 ml 中 0.04mg 以下のものを使用する。

溶融合剤 (Na_2CO_3 1 + K_2CO_3 1)

試薬類はすべて 1 級品以上のものを使用し、必要のある場合は空実験を行ない補正する。(この注意の項は次章以下に共通する。)

(2) 分析操作

試料 0.5g をビーカーにはかりとり、HCl(1+1)10 ml および HClO_4 20 ml を加え加熱分解し、ひきつづき加熱して濃厚な白煙がさかんに発生するにいたるまで蒸発する。Cr を多量に含有する場合は NaCl を 0.1~0.2g ずつ数回加え Cr を揮散させる。ただし、 Cr_2O_3 が 10% 以下で、かつ Cr_2O_3 の定量を必要とする場合

は、この操作は不要である。冷却後温水 50 ml および HCl(1+1) 5 ml を加え、加熱して塩類を溶解する。口紙を用いて口過し、温 HCl(1+10) および温水で洗浄する。沈デンは口紙とともに白金ルツボに入れ乾燥後、1100°C 以上で恒量となるまで強熱する。ヒヨウ量後残分を H_2SO_4 で湿し HF 3~5 ml を加え、加熱して SiO_2 および H_2SO_4 を揮散させたのち、上記と同様に強熱しヒヨウ量し、前後の重量の差より SiO_2 量を算出する。なお最後の残分は溶融合剤 1g を加え溶融し、融塊を HCl(1+1) 5 ml で溶解し主液に合せる。

$$\text{SiO}_2(\%) = \frac{\text{SiO}_2\text{重量}(\text{g}) \times 100}{\text{試料}(\text{g})}$$

III. T.Fe の定量

SiO_2 定量後の口液洗液などをあつめ、この 1 部を分取し、以下 T.Fe, Al_2O_3 , MnO, CaO および MgO を著者の考案した EDTA 滴定法によつて連続的に定量する。

EDTA 滴定法による Fe の定量についてはすでに多くの報告があり、土壌²⁾³⁾、石灰石⁴⁾セメントおよびボイラースケール⁵⁾、鋼滓⁶⁾⁷⁾などのなかの Fe の定量に広く応用されている。また、後報で記述するように塩基性鋼滓中の FeO および Fe_2O_3 の同時定量もこの方法によつて可能である。なお、このさいの金属指示薬としてはサリチル酸、スルホサリチル酸、コウジ酸、チロン、バリアミンブルー B などが使用され、団塚ら⁸⁾は前 4 者の場合は終点の変色が不明瞭であるとの理由でバリアミンブルー B を推奨している。しかし、著者がサリチル酸について検討した結果では、そうした傾向は認められず、後述するように Cr の存在する場合、サリチル酸は Cr を隠蔽し、Cr の影響を除去することができ便利であるから、本法ではサリチル酸を使用した。

本法の妨害成分としては、Ti, Zr, Th, Sb, Bi などがあるがこれらのうち Ti 以外は普通塩基性鋼滓中に含有されることがなく問題とならない。Ti の影響については 1mg 以上の共存は有害であると、いわれているが、著者の検討の結果では 2.5mg 以内の共存ならば、その影響は無視できる程度であつた。普通塩基性鋼滓中の TiO_2 含有量は 2% 以内であるから、Ti の影響も考慮する必要はないと考えられる。

その他の条件は従来の方法とほぼ同一であるからとくに検討は行なわなかつた。

(1) 試薬

酢酸アンモニウム溶液 (50%)

サリチル酸溶液: サリチル酸 10 g をアルコール 100 ml に溶解する。

0.0125M EDTA 標準液: Blaedel ら⁹⁾の方法で精製したエチレンジアミン4 酢酸2 ナトリウム (2 水塩) 4.6531 g を正確に水 1 l に溶解する。

(2) 分析操作

不溶性ケイ酸をロ別したあとのロ液および洗液を 250 ml メスフラスコに入れ標線まで水を加える。これより 50 ml を正確にビーカーに分取し、水 40 ml およびサリチル酸溶液 0.5 ml を加える。これに酢酸アンモニウム溶液を加え pH を 2.0 に調節する。(pH の調節には pH メーターを使用する。以下すべて同じ)。よく振りまぜてサリチル酸鉄の呈色が完全になつたのち EDTA 標準液で滴定し、溶液が赤紫色から無色あるいは淡黄色となつた点を終点としつぎの式によつて T.Fe 量を算出する。

$$T.Fe(\%) = \frac{0.0125M \text{ EDTA 標準液使用量}(ml) \times 0.06981}{\text{試料}(g)}$$

この方法では Fe が 20mg 以上になると EDTA-Fe 錯塩の黄色が強くなり、終点の判別が困難になる。したがつて、本法の条件で行なつた場合、Fe 含有量 20% 以下の試料に適用できる。

IV. Al₂O₃ の定量

前記のように EDTA 滴定法によつて Fe を定量したあと、ひきつづき Al を連続的に定量する方法については、すでに多くの報告^{8)10)~12)}があり、これを鋼滓に応用したものは最近学振法として採用されることに内定している¹³⁾。このさいの金属指示薬としては、 α -ピリジル- β -アゾナフトール (以下 PAN の略号を使用する) クロムアズロール S, バリアミンブルー B などが多く使用されているが、著者は PAN を使用すれば、ひきつ

づき MnO, CaO および MgO の連続定量が可能であることを見いだしたので、PAN を使用した。

この場合の妨害成分としては、Ni, Cu, Pb, Ga, In などがあるが、これらは普通塩基性鋼滓中に含有されることはないので問題とならない。また、Cr⁶⁺ は妨害とはならないが、Cr³⁺ の共存は有害であるとの報告¹⁴⁾もある。事実、Cr³⁺ 単独の溶液に PAN を加えると、Cr³⁺ は PAN と作用して赤色を呈し、しかも、この呈色は EDTA によつて消失しないから、Al の定量は不可能となる。しかし、これにサリチル酸を共存させると、サリチル酸が Cr³⁺ を隠蔽し Cr の影響を防止できることを見いだした。これに関する実験をつぎに示す。

Fe³⁺, Al³⁺ および Mn²⁺ を含む HClO₄ 酸性溶液に Cr³⁺ あるいは Cr⁶⁺ を加え、さらにサリチル酸溶液 0.5 ml および水を加えて液量を約 100 ml とする。これに酢酸アンモニウム溶液を加え、以下 III 章 2 の分析操作にしたがつて Fe を滴定する。つぎに後述本章 2 の分析操作にしたがつて Al を定量する。この結果を Table 1 に示す

Table 1 にみるように、サリチル酸を使用すれば、Cr³⁺, Cr⁶⁺ とも 7mg までの共存はほとんど影響がない。7mg 以上では Cr³⁺ および Cr⁶⁺ の色が強くなり終点の判別が困難になる。しかし、普通塩基性鋼滓の場合、Cr をこのように多量含むことは特別の場合 (合金鋼など) のほかはないから、NaCl による Cr 駆除の操作は必要ない。

また、Mn は 20mg までは Table 1 にみるように影響がないが、25mg 以上になると、Al の定量値に影響する。したがつて本法は MnO 含有量 30% 以上の試料には適用できない。

その他の条件は従来の方法とほぼ同様であるから、とくに検討をおこなわなかつた。

Table 1. EDTA titration of iron and aluminum in presence of chromium.

Ion added (mg)					Iron		Aluminum	
Fe ³⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	EDTA used (ml)	Found (mg)†	EDTA used (ml)	Found (mg)†
10.00	5.00	10.00	3.00	—	14.32	10.00	14.83	5.00
20.00	5.00	20.00	5.00	—	28.65	20.00	14.84	5.00
10.00	10.00	10.00	7.00	—	14.35	10.02	29.70	10.01
10.00	5.00	10.00	10.00	—	14.73	10.28	15.01	5.06
5.00	10.00	20.00	—	3.00	7.17	5.01	29.68	10.01
10.00	1.00	10.00	—	5.00	14.34	10.01	2.97	1.00
5.00	5.00	10.00	—	7.00	7.19	5.02	14.88	5.02
5.00	5.00	10.00	—	10.00	7.45	5.20	15.05	5.07

† Average of three determinations.

(1) 試 薬

0.0125M CuSO₄ 標準液: 標準試薬用金属 Cu 0.7943 g を少量の HNO₃ (比重 1.38) で分解したのち, H₂SO₄(1+1) 5 ml を加え加熱蒸発し, H₂SO₄ 白煙を発生させて HNO₃ を駆除する. 冷却後水を加えて塩類を溶解し, さらに水を加えて正確に 1 l とする.

PAN 溶液: PAN 0.1 g をメチルアルコール 100 ml に溶解する.

その他の試薬は前章と同じ

(2) 分析操作

T.Fe 定量後の溶液に CuSO₄ 標準液 0.10 ml を正確に加え, さらに酢酸アンモニウム溶液を加えて pH を 3.0 に調節する. これを加熱して煮沸するにいたつたならば, PAN 溶液 3~4 滴を加える. 溶液は Cu-PAN の赤色を呈するから, これにただちに EDTA 標準液を溶液が黄色となるまで加え, さらにその過剰 1 ml を加える. 過剰の EDTA を CuSO₄ 標準液で滴定し, 溶液が黄色から赤色となつた点を終点とし, つぎの式によつて Al₂O₃ 量を算出する. なお, 計算にあつては, CuSO₄ 標準液使用量に最初に使用した 0.1 ml を加算するを要する.

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) = \frac{[0.0125\text{M EDTA 標準液使用量}(ml) - 0.0125\text{M CuSO}_4\text{ 標準液使用量}(ml)] \times 0.06371}{\text{試 料}(g)}$$

Al³⁺ と EDTA は周知のように常温では反応がおそいから, 加熱して反応を促進させることが必要である.

V. MnO の定量

従来, Fe³⁺, Al³⁺ および Mn²⁺ を EDTA 滴定法によつて, 連続的に定量する方法は知られていないが, 別に発表されたように, 適当な条件のもとではこれが可能であることがわかつたので, 塩基性鋼滓に応用することとした. すなわち pH 4.5 の溶液において, Mn 量に対して小過剰の EDTA 標準液を加え, PAN を指示薬として CuSO₄ 標準液で過剰の EDTA を滴定すれ

ば Mn の定量が可能である. ただし, この場合 Mn と EDTA の反応速度がおそいので, EDTA 標準液を加えたあと 60°C 以上に加熱し 10mn 放置して反応を完了させることが必要である. また, Mn と Cu では Cu のほうがキレート生成定数が大であるから, CuSO₄ 標準液による逆滴定が不可能のように考えられるが, Mn は PAN と反応して赤色を呈するので, これが可能である.

pH 4.5 付近で EDTA と反応して Mn の定量の妨害となる成分は, 前章までにあげたもののほか, Co, Zn, Cd などがあるが, これらも塩基性鋼滓中にはほとんど含有されることがなく問題とならない. Ca は pH 5 以上では影響を示すが, pH 4.5 では EDTA と反応せず妨害とはならない. これに関する実験結果を Table 2 に示す.

(1) 試 薬

前章と同じ

(2) 分析操作

Al₂O₃ 定量後の溶液に酢酸アンモニウム溶液を加えて pH を 4.5 に調節する. このさい溶液の液温は 60°C 以上であることを要する. (Al₂O₃ 定量後ただちに つぎの操作にうつれば液温は 60°C 以上を保っている.) Mn と PAN との反応によつて溶液の色は濃い赤色を呈するから, これに EDTA 標準液を加え溶液の色を黄色としたのち, さらにその過剰 2 ml を加える. 約 10mn 放置したのち過剰の EDTA を Al₂O₃ の場合と同様 CuSO₄ 標準液で滴定し, つぎの式によつて MnO 量を算出する.

$$\text{MnO}(\%) = \frac{[0.125\text{M EDTA 標準液使用量}(ml) - 0.0125\text{M CuSO}_4\text{ 標準液使用量}(ml)] \times 0.08866}{\text{試 料}(g)}$$

Mn 滴定のさいの液温をさきの報告¹⁾では常温と規定したが, その後実際試料について検討した結果, 20~50°C の範囲では変化がなかつた. したがつて, このさいとくに冷却する必要はない.

Table 2. Effect of calcium on EDTA titration of manganese.

Ion added (mg)		pH	Mn found		
Mn ²⁺	Ca ²⁺		EDTA used (ml)	Mn (mg)	Error (%)
20.00	50.00	4.5	29.15	20.01	+0.05
			29.11	19.99	-0.05
			29.14	20.01	+0.05
		5.0	32.23	22.13	+10.65
			32.30	22.18	+10.90
			32.12	22.05	+10.03

VI. CaO および MgO の定量

Ca²⁺ および Mg²⁺ を含む溶液を pH 10 として、これに過剰の EDTA を加えて、PAN を指示薬として過剰の EDTA を CuSO₄ 標準液で滴定すれば Ca²⁺ および Mg²⁺ の含量が定量し得られることはすでに知られている。したがって、本法の場合、T.Fe, Al₂O₃, MnO を定量したあと、ひきつづきアルカリ側で CaO および MgO が定量できるはずである。この点に関する検討結果は前報¹⁾で詳述してあるので記述を省略するが、事実、これが可能であることがわかったので、本法ではこの方法によつて CaO および MgO の含量を定量することとした。

Ca と Mg の分別定量法には種々あるが、ここでは現場で作業しやすい安全、かつ確実な方法をえらび、シュウ酸アンモニウムで Ca をシュウ酸カルシウムとして沈殿させ分離したのち、上記と同様の方法で、MgO を定量し、CaO と MgO の含量から MgO 量を差引き CaO 量を算出する方法をとつた。

(1) 試薬

 NH₄OH(2+1)

シュウ酸アンモニウム溶液 (飽和)

その他は前章と同じ

(2) 分析操作

MnO 定量後の溶液を 250 ml メスフラスコに入れ標線まで水を加えよく振りまぜる。このうちより 50~100 ml を正確にビーカーに分取する。NH₄OH を加え pH を 10 に調節する。Ca および Mg が PAN と作用して溶液は濃い赤色を呈するから、これに EDTA 標準液を溶液が黄色を呈するまで加え、さらにその過剰 2 ml を加える。PAN 溶液 3~4 滴を追加し、過剰の EDTA を CuSO₄ 標準液で滴定し、赤色を呈した点を終点とする。この滴定操作によつて Ca および Mg によつて消費された EDTA 標準液量を A ml とする。

つぎに別に 250 ml メスフラスコより 50~100 ml を正確にビーカーに分取する。これにシュウ酸アンモニウム溶液 10~20 ml を加えて加熱し、2~3mn 煮沸してシュウ酸カルシウムを沈殿させる。しばらく温所に静置したのちろ紙を用いてろ過し水で 4~5 回洗浄する。ろ液洗液を合せ、NH₄OH を加えて pH を 10 に調節する。以下 Ca および Mg の含量の場合と同様に操作して Mg を滴定する。この滴定操作によつて Mg によつて消費された EDTA 標準液量を B ml とし、つぎの式によつて CaO および MgO を算出する。

$$\text{CaO}(\%) = \frac{[A(\text{ml}) - B(\text{ml})] \times 0.07010}{\text{試料}(\text{g})}$$

Table 3. Analysis of basic slags.

Element	Sample taken (g)	Basic O. H. slag 1			Basic O. H. slag 2		
		Author's method		Standard method	Author's method		Standard method
		EDTA used (ml)	(%)	(%)	EDTA used (ml)	(%)	(%)
SiO ₂	0.5	—	16.75	16.72	—	15.33	15.35
		—	16.72		—	15.35	
		—	16.73		—	15.37	
T.Fe	0.1	13.46	9.40	9.37	16.05	11.20	11.22
		13.43	9.38		16.05	11.20	
		13.45	9.39		16.05	11.20	
Al ₂ O ₃	0.1	7.57	4.82	4.85	5.10	3.25	3.25
		7.60	4.84		5.13	3.27	
		7.55	4.81		5.11	3.26	
MnO	0.1	9.33	8.27	8.30	10.99	9.74	9.72
		9.35	8.29		10.98	9.73	
		9.35	8.29		11.00	9.75	
CaO	0.1 × $\frac{100}{250}$	28.19	49.40	49.40	25.84	45.28	45.29
		28.20	49.42		25.82	45.25	
		28.20	49.42		25.85	45.30	
MgO	0.1 × $\frac{100}{250}$	3.89	4.90	4.90	6.74	8.49	8.55
		3.90	4.91		6.75	8.51	
		3.89	4.90		6.75	8.51	

$$\text{MgO}(\%) = \frac{(\text{B ml}) \times 0.05040}{\text{試料 (g)}}$$

VII. 実際試料の分析結果

以上の方法によつて塩基性銅滓の分析を行なつたところ、Table 3 に示すような、再現性よく、しかもかたよりも少ない良好な結果がえられ、本法によつて SiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO 、 CaO および MgO が連続的に定量が可能であることがたしかめられた。分析所要時間は約 70 mn であるが、 SiO_2 を除く 5 成分のみの場合は約 40mn で、標準法はいうまでもなく、従来の迅速法と比較してもいちじるしく短縮されている。

VIII. 結 言

塩基性銅滓の簡易、迅速な化学分析法について研究しその目的を達することができた。本第 1 報では、1 試料から SiO_2 、 T.Fe 、 Al_2O_3 、 MnO 、 CaO および MgO を連続的に定量し、約 70mn で、従来の標準法に劣らぬ精度をもつて、これらの成分を定量しえた。

1) SiO_2 は HClO_4 脱水法による重量法で定量した。

2) T.Fe は Si を分離しあとの溶液の 1 部から、サリチル酸を指示薬として、 $\text{pH} 2.0$ の溶液において EDTA 標準液で滴定し定量した。

3) Al_2O_3 は T.Fe 定量後の溶液を $\text{pH} 3.0$ として Al 量に対して過剰の EDTA 標準液を加えたのち、PAN を指示薬として過剰の EDTA を CuSO_4 標準液で逆滴定して定量した。

4) MnO は Al_2O_3 定量後の溶液を $\text{pH} 4.5$ として Mn 量に対して過剰の EDTA 標準液を加えたのち、 Al_2O_3 の場合と同様、 CuSO_4 標準液による逆滴定によつて定量した。

5) CaO および MgO は MnO 定量後の溶液の 1 部をとり、 pH を 10 としたのち、 Ca 量および Mg 量

に対して過剰の EDTA 標準液を加え、以下上記と同様に CuSO_4 標準液による逆滴定によつて CaO および MgO の含量を求め、つぎに他の 1 部をとり、これにシュウ酸アンモニウム溶液を加え、 Ca をシュウ酸カルシウムとして沈デンさせ分離したのち、溶液の pH を 10 とし、以下 CaO および MgO の含量の場合と同様に処理して MgO を定量した。 CaO 量は CaO と MgO の含量から MgO 量を差引いて求めた。

(昭和 34 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) 若松茂雄: 分析化学投稿中
- 2) 星川玄児: 分析化学, 4, 582 (1955)
- 3) K. L. Cheng, R. H. Bray, T. Kurtz: Anal. Chem., 25, 347 (1953)
- 4) Ibid, 24, 1640 (1952)
- 5) L. T. Butt, N. Strafford: Anal. Chem. Acta., 12, 124 (1955)
- 6) 若松茂雄: 学振報告 19 委 4634 (1957)
- 7) 吉野義則, 宿谷 巖: 学振報告 19 委 4635 (1957)
- 8) 団塚タエ子, 上野景平: 分析化学, 8, 126 (1959)
- 9) W. J. Blaedel, H. T. Knight: Anal. Chem., 26, 741 (1954)
- 10) H. Flaschka, H. Abdine: Chem. Analyst, 45, 58 (1956)
- 11) 岡宗次郎, 武藤義一, 和田芳裕: 生産研究, 9, 303 (1957)
- 12) P. Wehber: Z. Anal. Chem., 158, 321 (1957)
- 13) 若松茂雄: 学振報告 19 委 5396 (1959)
- 14) 遠藤芳秀, 針間矢宣一, 蔵田利彦: 学振報告 19 委 4871 (1957)