

磁性がえられる熱処理後加工することが可能である。しかし準安定規則格子を有する γ - α 変態磁石合金では機械的硬さは α 相が準安定規則格子の α' 相に変化する際急激に上昇し、 γ 相の析出にはほとんど無関係である。そのため冷間加工後適当な機械加工をしてその後時効する必要がある。

(3) 規則—不規則変態磁石合金は空冷後時効することによって機械的硬さの上昇はわずかであるが、抗磁力は非常に増大する。不規則状態の方が機械的硬さが軟く延性がある。

(4) 変態型磁石合金の加工しやすい状態は不規則状態の γ 相で、この γ 相が常温までもちきたされた場合に冷間加工が可能であることが明らかになった。

(昭和 34 年 6 月寄稿)

文 献

- 1) 永久磁石の測定法: 計測 8 (1958), 361, 429, 502
- 2) 三島・橋口・木村: 日本金属学会誌, 22 (1958) 63
- 3) M. Kersten: Phys. Z. 44 (1943) 63
- 4) 山本・目黒: 日本金属学会, 分科会報告 I (1949) 25
- 5) 三島・太刀川: 日本金属学会誌, 20 (1956) 198
- 6) E. A. Nesbitt: Trans. AIME, 166 (1946) 415
- 7) D. L. Martin and A. H. Geisler: Trans. ASM, 44 (1952) 416
- 8) 三島・太刀川: 日本金属学会誌 19 (1955) 685
- 9) 三島・橋口・木村: 日本金属学会誌 22 (1958) 393
- 10) 三島・橋口・木村: 日本金属学会誌 20 (1956), 165
- 11) L. Néel: Physica 15 (1949) 225
- 12) L. Graf and A. Kussmann: Phys. Z. 36 (1935) 544
- 13) H. Neumann: Arch. tech. Messen. (1937) 912
- 14) W. Jellinghaus: Z. tech. Phys. 17 (1936) 33
- 15) E. Gebhardt and W. Köster: Z. Metallkunde, 32 (1940) 253
- 16) D. L. Martin: Conference on Magnetism and Magnetic Materials (1956) 188
- 17) J. B. Newkirk, A. H. Geisler, D. L. Martin and R. Smoluchowski: Trans. AIME. 188 (1950) 1249

塩基性鋼滓中の酸化第 1 鉄, 酸化第 2 鉄および 酸化チタンの定量*

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—II)

若 松 茂 雄**

Determination of FeO, Fe₂O₃ and TiO₂ in Basic Slag.

(Study on chemical analysis of basic slag—II)

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

This investigation was undertaken to find rapid and accurate chemical methods for the analysis of basic slag. In the report (II), a simple spectrophotometric or volumetric methods is described for determination of FeO, Fe₂O₃ and TiO₂ which are contained in basic slag.

Determination of Fe₂O₃: Dissolve the sample with HCl, and dilute to about 100 ml. with water. Adjust to pH 2.0 with ammonium acetate, and titrate with EDTA using salicylic acid

* 昭和 34 年 4 月本会講演大会にて発表 ** 東都製鋼株式会社技術部

as an indicator. Determination of FeO: In the same solution, add $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$. Mix and titrate with EDTA.

Determination of TiO_2 : A simple and selective procedure has been developed for the spectro photometric determination of TiO_2 in the presence of other metals by using EDTA and salicylic acid.

The reaction between Ti and salicylic acid at pH 4~5 to produce the yellow colored-complex was chosen for application. At pH 4~5 Mo, Nb, Th, Mn, Al, Pb, Ca and Mg do not interfere. Fe, Cu, Cr and V may be masked by the addition of EDTA.

I. 緒 言

塩基性鋼滓の化学分析法について研究をおこない、第1報¹⁾では、1試料から SiO_2 , T.Fe, Al_2O_3 , MnO, CaO および MgO を連続的に定量する。簡易、迅速な分析法について報告したが、本第2報では FeO, Fe_2O_3 および TiO_2 の定量法について報告する。

FeO および Fe_2O_3 は1試料から EDTA 滴定法により、連続的に定量し、 TiO_2 は SiO_2 を定量したあとの溶液より、サリチル酸による吸光光度法によつて、鉄その他共存のまま定量するものである。

II. FeO および Fe_2O_3 の定量

星川²⁾は pH 2付近では Fe^{2+} は EDTA と反応せず、 Fe^{3+} のみが反応する事実に着目し、 Fe^{2+} および Fe^{3+} 混合溶液の pH を 2~3 に調節し、サリチル酸を指示薬として、EDTA 標準液でまず Fe^{3+} を滴定し、つぎに $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を加えて Fe^{2+} を酸化し、ふたたび EDTA 標準液で滴定し、 Fe^{2+} を定量した。著者はこの方法を塩基性鋼滓中の FeO, Fe_2O_3 の連続定量に応用した。

1. 試 薬 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 (20%) 以外は第1報と共通につき省略]

2. 分析操作

試料 0.1~0.2g を乾燥した三角フラスコにはかりとり、HCl (1+1) 15ml を加え CO_2 を通じながら加熱分解する。びきつづき加熱して液量を 5~10ml とする。冷却後水 100ml およびサリチル酸溶液 0.5ml を加える。酢酸アンモニウム溶液を注意して加え pH を 2.0 に調節する。(pH の調節には pH メーターを用い、酢

酸アンモニウム溶液を入れすぎて pH を 2.0 よりも高くしないようにすることが必要である。) よく振りまぜて Fe-サリチル酸の赤紫色が十分発色してから、EDTA 標準液で滴定し、溶液が完全に無色あるいは淡黄色になつた点を終点とし、つぎの式によつて Fe_2O_3 量を算出する。

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = \frac{0.0125\text{M EDTA 標準液使用量 (ml)} \times 0.09981}{\text{試 料 (g)}}$$

Fe_2O_3 定量後の溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 (20%), 10ml を加え振りまぜる。 Fe^{2+} が酸化され、ふたたび Fe-サリチル酸の赤紫色が出現する。よく振りまぜて完全に酸化したのち、EDTA 標準液で Fe_2O_3 の場合と同様に滴定し、つぎの式によつて FeO 量を算出する。

$$\text{FeO}(\%) = \frac{0.0125\text{M EDTA 標準液使用量 (ml)} \times 0.08981}{\text{試 料 (g)}}$$

3. 検 討

EDTA 滴定法による Fe^{3+} の定量については、すでに多くの報告があり、第1報¹⁾にも述べてあるから、ここでは Fe^{3+} , Fe^{2+} 共存のもとにおける Fe^{3+} の滴定についてのみ検討することとした。

FeCl_2 および FeCl_3 混合溶液に水 100ml およびサリチル酸溶液 0.5ml を加え、以下上記2分析操作にしたがつて処理し Fe^{3+} および Fe^{2+} を定量する。この結果を Table 1 に示す。

Table 1 にみるように、 Fe^{3+} および Fe^{2+} の混合比 20:1~1:10 の範囲では良好な結果が得られ、この方法によつて Fe^{3+} と Fe^{2+} の分別定量の可能なことが認められた。ただ、溶液の pH を 2.0 に調節する場合、酢酸アンモニウム溶液を加えすぎて、第2鉄の沈殿が生

Table 1. EDTA titration of Fe^{3+} and Fe^{2+} .

Fe^{3+} added (mg)	Fe^{2+} added (mg)	Fe^{3+} found* (mg)	Error (mg)	Fe^{2+} found* (mg)	Error (mg)
20.05	0.95	20.07	+0.02	0.94	-0.01
15.25	4.75	15.28	+0.03	4.71	-0.04
10.60	9.40	10.60	0.00	9.42	+0.02
5.75	14.25	5.78	+0.03	14.22	-0.03
2.00	19.00	2.05	+0.05	18.96	-0.04

* Average of three determinations.

じる程度まで中和すると、 Fe^{2+} の 1 部が酸化されて Fe^{3+} の定量値が高くなる傾向が認められた。したがって、pH の調節にあたっては酢酸アンモニウム溶液を少量ずつ、注意して加え、入れすぎないようにすることが必要である。

4. 実際試料の分析例

本法によつて塩基性平炉滓中の FeO および Fe_2O_3 を定量した結果を Table 2 に示す。従来の KMnO_4 滴定法と比較しても遜色のない結果が得られた。

従来の方法は周知のように、全鉄と FeO を別個に定量し、その差から Fe_2O_3 量を算出するので、時間と手数とを要するが、本法では 1 試料から Fe_2O_3 および FeO を連続的に定量するので、手数もかからず、分析所要時間は約 10mn である。

III. TiO_2 の 定 量

塩基性鋼滓中の TiO_2 含有量は普通 2% 以下の少量である。この程度の TiO_2 を容量法あるいは重量法で定量するには複雑な操作と熟練を要するので、一般に吸光光度法が利用されている。従来の吸光光度法では

Ti 標準液: 精製したフッ化チタンカリウム 2.7g を白金皿にとり、 H_2SO_4 (比重 1.84) 100ml を加えて 3 回白煙処理して完全に F を駆除する。冷却したのち、水 900ml 中にそそぎ入れる。このさい溶液は完全に透明でなければならない。この標準液中の Ti 含有量はクッペロンによる重量法によつて決定する。

[他は第 1 報と共通につき省略]

(2) 装 置

ガラス電極 pH メーター

分光光電光度計: 吸収セルは 1cm のものを使用する。

2. 分析操作

第 1 報で SiO_2 を定量したあと、ロ液および洗液を 250ml メスフラスコへ入れ、これより T.Fe, Al_2O_3 , MnO , CaO および MgO を定量したが、この残りの溶液より TiO_2 を定量する。

250ml メスフラスコから、2 コのビーカーに正確に 25ml ずつを分取する。1 コのビーカーに HCl 10ml, 水 15ml, サリチル酸溶液 10ml および酢酸アンモニウム溶液 10ml を加える。 HCl あるいは NH_4OH を加えて pH を 2~3 に調節する。サリチル酸による Fe の

Table 2. Determination of FeO and Fe_2O_3 in basic slags.

Sample	FeO found (%)		Fe ₂ O ₃ found (%)	
	EDTA titration method	KMnO ₄ method	EDTA titration method	KMnO ₄ method
Basic O.H. slag (1)	9.65	9.72	2.15	2.13
	9.65	9.73	2.19	2.19
	9.65	9.67	2.19	2.15
Basic O.H. slag (2)	13.64	13.59	4.16	4.13
	13.63	13.63	4.19	4.19
	13.67	13.63	4.16	4.16

H_2O_2 法が多く用いられている。これには Fe その他を分離せずおこなう方法⁴⁾と、分離しておこなう方法⁵⁾とがある。前者は V その他妨害成分を含有する場合には適用できず、精度的にも難点があり、現在ではあまり利用されていないようである。後者は精度の点では問題ないが、操作が複雑であり、分析に長時間を要する。

著者は塩基性鋼滓中の TiO_2 の簡易、迅速な吸光光度定量法の確立について研究をおこない、サリチル酸を呈色試薬として用い、妨害成分を分離することなく、約 20mn の短時間で定量し得る方法を案出した。

1. 試薬および装置

(1) 試 薬

HCl (1+1)

NH_4OH (1+1)

呈色を認めたならば、EDTA 標準液をビュレットを使用して加え Fe の呈色を消し、なおその過剰 5ml を加える。この溶液に NH_4OH を加えて pH を 4~5 に調節する。約 80°C で 2~3mn 加熱したのち、冷却し、100ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。液温を $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に調節し水を対照として、380m μ の波長における吸光度を測定する。

つぎに他の 1 コのビーカーには、サリチル酸溶液の添加は省略し、 HCl , 水, 酢酸アンモニウム溶液および EDTA 標準液を上記と同量ずつ添加する。(pH 2~3 の調節操作も不要である。) この溶液に NH_4OH を加え pH を 4~5 に調節し、以下上記と同様に処理して吸光度を測定し、前記の測定値よりこの測定値を差引き、あらかじめ作製してある検量線より TiO_2 量を求める。

3. 検討

使用波長を決定するための吸収曲線の測定, サリチル酸による Ti の呈色条件; などについては金属 Ti 中の Ti 定量のさい検討してあるので, ここでは省略し, 塩基性鋼滓に应用する場合問題になる点, その他について実験した結果について報告する。

ただ, 金属 Ti 中の Ti 定量のさいは 390m μ の波長を使用したが, これは共存成分の影響の補正をおこなわなかつたためである。本法では共存成分の影響の補正をおこなうので, 可視部で最高の吸収を示す 380m μ の波長を使用することとした。

(1) Ti の呈色におよぼす EDTA の影響

本法では金属 Ti の場合と異なり, Fe その他の共存成分が多く, これの隠蔽に EDTA を比較的多量に使用するので, EDTA の影響についてしらべた。

Ti 0.10~0.40mg を含む溶液に, HCl 10ml, サリチル酸溶液 10ml および酢酸アンモニウム溶液 10ml を加える。これに EDTA 標準液 0~30ml を加えたのち, NH₄OH を加え pH を 4~5 に調節し, 以下上記分析操作と同様に処理して 380m μ の波長における吸光度を測定する。この結果を Table 3 に示す。

Table 3にみるように EDTA の影響は実験した範囲ではほとんど認められず, EDTA による Fe その他の隠蔽が可能であることがわかる。

(2) 検量線の作製

Ti 標準液から Ti 0~0.5mg のあいだで種々の量を取り, 以下上記 (1) と同様に処理し, 380m μ の波長における吸光度を測定し, Ti 量と吸光度の関係曲線をえがく。ただし, この場合 EDTA 標準液の添加は省略する。この結果は Fig. 1 に示したごとくで, 検量線は原点を通る直線となり, Beer の法則にしたがう。

Table 3. Effect of EDTA on reaction of Fe with salicylic acid.

Ti taken (mg)	0.0125M EDTA added (ml)	Absorbance
0.10	0	0.197
	1	0.195
	5	0.198
	10	0.197
	20	0.195
	30	0.193
0.40	0	0.785
	1	0.785
	5	0.785
	10	0.780
	20	0.780
	30	0.780

本法の操作にしたがつた場合, この検量線により, 0~1.6% の範囲の TiO₂ が定量可能であるから, ほとんどすべての塩基性鋼滓に適用し得られる。

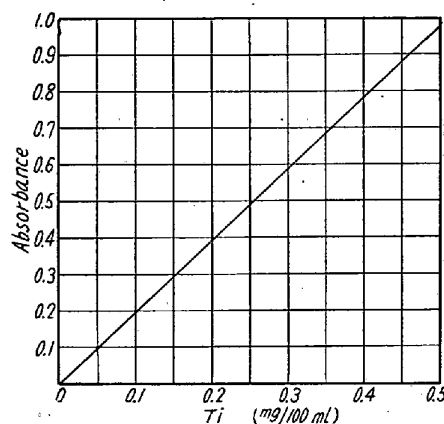


Fig. 1. Calibration curve for determining TiO₂ in basic slags.

Wave length: 380m μ
Cell : 1cm
Temp. : 20 \pm 0.5 $^{\circ}$ C

(3) 妨害成分とその対策

サリチル酸による Ti の吸光光度法で妨害となるといわれている, Fe, Cu, U, Nb, Mo, Th, また塩基性鋼滓中に普通含有されている, Al, Mn, Ca, Mg, PO₄, Cr, V についてその影響をしらべた。

Ti 0.20mg を Ti 標準液からとり, これに上記各成分を含む溶液を加える。HCl 10ml, サリチル酸溶液 10ml, 酢酸アンモニウム溶液 10ml および EDTA 標準液 30ml を加え, 以下 (1) と同様に処理し 380m μ の波長における吸光度を測定する。

このうち, Mo, Th, Nb, Al, Mn, Ca, Mg, および PO₄ は Table 4 に示すようになら妨害とはならなかつた。

Fe³⁺: 周知のように Fe³⁺ は EDTA を使用しない場合, サリチル酸によつて本法の条件のもとでは赤紫色

Table 4. Effect of diverse ions.

Diverse ion		Absorbance
Ion added (mg)		(Ti added : 0.20mg)
—	—	0.390
Mo ⁶⁺	5.0	0.392
Nb ⁵⁺	5.0	0.390
Th ⁴⁺	5.0	0.388
Al ³⁺	5.0	0.390
Mn ²⁺	10.0	0.390
Ca ²⁺	25.0	0.391
Mg ²⁺	25.0	0.391
PO ₄ ⁻	10.0	0.389

に呈色し、Ti の定量が不可能になるが、EDTA を加えて隠蔽すればこの呈色を消すことができる。しかし、Fe-EDTA 錯塩も黄色を呈し、380m μ の波長において若干の吸収を示し妨害となる。

よつて、Fe の影響を補正する方法について検討した結果、前項 2 分析操作の項に記したように、試料溶液を別にとり、サリチル酸溶液の添加のみを省略し、他はすべて同一条件で操作をおこない吸光度を測定し、この測定値によつて補正をおこなえば、Fe の影響を防止できることを見いだした。

この方法によつて Fe の影響を補正した結果を Table 5 に示す。

Cu^{2+} : サリチル酸によつて黄緑色を呈するが、これも Fe と同様 EDTA によつて隠蔽し、上記と同様の方法によつて補正すれば影響を除去することができた。

U^{6+} : サリチル酸によつて Ti と同様黄色を呈し、妨害となるが、これは EDTA によつて隠蔽できず、この妨害を除去する方法はみいだし得なかつた。しかし、普通塩基性鋼滓中には U を含有することはないから、本法の障害とはならない。

その他: Cr^{3+} および V^{5+} は本法の条件では EDTA によつて隠蔽できる。したがつてこれらも Fe と同様の方法で補正することができる。ただし、 Cr^{6+} および V^{5+} の存在する場合は、あらかじめ還元しておくことが

必要である。

4. 実際試料の分析例

本法によつて塩基性平炉滓中の TiO_2 を定量した結果を Table 6 に示す。

Table 6 にみるように再現性よく、従来の方法と比較しても遜色のないすぐれた結果が得られた。

IV. 結 言

塩基性鋼滓の簡易、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 2 報では塩基性平炉滓中の FeO 、 Fe_2O_3 および TiO_2 の定量法についてそれぞれ分析法を規定し、これを実際試料に適用し良好な結果を得ることができた。

1. FeO および Fe_2O_3 の連続定量

EDTA 滴定法により、1 試料から FeO および Fe_2O_3 を連続的に定量した。これによつて従来 KMnO_4 滴定法よりも、手数と分析所要時間を約 1/2 に短縮することができた。

2. TiO_2 の定量

サリチル酸による吸光度法によつて TiO_2 を定量した。 SiO_2 定量後の溶液を利用することにより、試料分解に要する時間を短縮し、さらに、EDTA によつて妨害成分を隠蔽することによつて、妨害成分の分離操作を省略することに成功した。これによつて分析所要時間の

Table 5. Effect of iron (II)

Ti taken (mg)	Fe added (mg)	Absorbance		
		Salicylic acid added (A)	No added (B)	(A)-(B)
0.20	0	0.390	—	0.390
	1.0	0.396	0.005	0.391
	5.0	0.415	0.023	0.392
	10.0	0.442	0.052	0.390

Table 6. Determination of TiO_2 in basic slags.

Sample	Salicylic acid method		H_2O_2 method
	Absorbance	TiO_2 (%)	TiO_2 (%)
Basic O.H. slag 1.	0.185	0.32	0.30
	0.185	0.32	
	0.183	0.32	
Basic O.H. slag 2.	0.410	0.70	0.70
	0.415	0.71	
	0.410	0.70	
Basic O.H. slag 3.	0.830	1.49	1.53
	0.835	1.50	
	0.835	1.50	

みならず、いちじるしく操作を簡易化することができた。(昭和 34 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) 若松茂雄: 鉄と鋼 45 (1959) 717~722
- 2) 星川玄児: 分析化学, 4, (1955) 582
- 3) W. J. Blaedel, H. T. Knight: Anal. Chem., 26, (1955) 741
- 4) 学振編: 鉄鋼化学分析全書(下巻) (1952) p. 489 (日刊工業新聞社版)
- 5) 神森大彦: 学振報告, 19 委 4595 (1957)
- 6) 若松茂雄: 金属学会誌, 23, (1959) 97