

など寄与する所が大きい。

VII. 結 言

以上当社の Production Control Quantometer による炉前分析の概要を報告した。約 3 カ月の基礎実験の後、昨年 9 月より炉前分析用として実用化し現在にいたっているがその精度、速度、安定性、能力の面より見て満足すべきものと思われる。なお高含有量域および微量不純物の定量は今後の問題として残っているが逐次その使用範囲を拡大して生産管理、品質管理の面において活用する所存である。

(99) EDTA 法による鉛快削鋼中の鉛の定量

(鉛快削鋼の研究—V)

大同製鋼，研究所

本多 義彦・工〇足立 敏夫

Determination of Lead in Leaded Free-Cutting Steel by EDTA Method.

(Study on leaded free-cutting steels—V)

Yoshihiko Honda, Toshio Adachi.

I. 結 言

炭素鋼，低合金鋼に鉛を 0.15~0.35% 添加したいいわゆる鉛快削鋼は，鉄と鉛が固溶体を作らないために微粒子となつて鋼中に存在し，インゴット間の鉛分布に若干のバラツキはさげ得られない現状である。このため鋼材管理上分析件数が多量となり，分析精度，分析能率とも高い分析方法が必要となつてくる。

鉛快削鋼中の鉛定量法としてジチゾンや沃化カリウムによる比色法，ポーラログラフ法，スペクトログラフ法など種々方法が発表されているが，鋼種の限定，分析精度などに問題がある。JIS, ASTM に定められている硫化水素分離—モリブデン酸鉛重量法は以上の欠点が少く一般に利用されているが，作業能率が低く硫化水素のため作業環境が若干悪い。

そこで筆者らは定量操作が比較的簡単で精度のよい方法として，硫酸のみによつて鉛を大部分の鉄から分離した後，EDTA によつて定量する方法について種々検討し，現在日常作業として使用し満足な結果を得たので報告する。

II. 分 析 方 法

1. 試 薬

EDTA 溶液：最純 EDTA 1.7967 g を水に溶解して正しく 1 l とする。

緩衝液 (pH10)：NH₄Cl 70 g, NH₄OH 570 ml を水で 1 l とする。

B. T. 指示薬：エリオクロム BT 0.5 g, NH₂OH · HCl 5 g をアルコールに溶解して 100 ml とする。

2. 分析操作

試料 5 g を 250 ml 三角フラスコに秤取し，H₂SO₄ (1+4) 130 ml を加え静かに加熱分解する。反応が終れば 20°C 以下に冷却し No. 56 東洋濾紙で濾過する。フラスコおよび濾紙を約 50 ml の水で洗浄する。

ロートを元の三角フラスコ上におき，熱 HCl (1+1) 5 ml で 2 回，熱水で 3 回残渣および濾紙を洗う。

濾液に 10% NH₂OH · HCl 溶液 1 ml, 40% ロッセル塩溶液 5 ml, 緩衝液 10 ml, さらに 20% KCN 溶液 5 ml を加えてよくふりまぜる。鉄などが完全に隠蔽されたのち，24% NaOH 溶液 10 ml, BT 指示薬 2~3 滴を加え EDTA 溶液で滴定し，ブドー酒色より青色に変化したところを終点とする。

$$\text{Pb}\% = (A - B) \times 0.02$$

ただし A = 実際試料に要した EDTA 量 (ml)

B = 空実験に要した EDTA 量 (ml)

III. 検 討 実 験

1. Pb を大部分の Fe から分離する方法として H₂SO₄ のみを使用した場合には，沈殿した PbSO₄ が若干水溶性のため種々の分離条件が問題となるゆえそれらについて検討を行なつた。

(i) H₂SO₄ 濃度との関係

試料溶解の H₂SO₄ 濃度を種々に変化して Pb の収率を検討した結果，(1+3)~(1+5)の濃度範囲で定量的に Pb が分離される。しかし試料分離速度，濾過速度より考慮して (1+4) を使用した。

(ii) 濾過液温

試料を分解後これを濾過する液温を 8°C ~ 70°C に変化して検討した結果，温度に比例して低値を示す。しかし 25°C 以下では Pb の標準値に対し 0.002% 以内で定量できるので，安全を考へて液温は 20°C 以下とした。

(iii) 洗浄液および洗浄回数

濾過後の洗浄液の種類およびその回数は PbSO₄ の収率，残渣量に関係するため検討した。洗浄溶液を数種の硫酸溶液および水，洗浄回数を 1~10 回まで変えて行なつた結果，Pb の収率は洗浄液の種類に関係しないが，洗浄回数に比例して低くなる傾向がある。また，残渣中の Fe 量は 1~2 回の洗浄で，それ以上行なつてもほとんど変化しないため，フラスコの洗浄をかねて最少の水 50 ml とした。

(iv) その他濾過時間をできるだけ減少するため、濾紙は No.5 b, 分解酸の液量は 130ml を最適と認めた。また多量の試料を同時に分析する場合には、試料分解後濾過までの放置時間に若干差ができるため、これについても実験したが、考慮の必要はない。

2. 大部分の鉄から分離された Pb を定量する方法として、EDTA 容量法を応用するため、その諸条件を検討した。

(i) 残渣溶解法

試料を H_2SO_4 に溶解、濾過した残渣中の鉛は金属 Pb と Pb 塩の状態で存在している。これらの鉛を残渣から定量的に抽出する方法を検討した結果、熱 HCl (1+1) で処理するのが最も適当であつた。この際鉛は $PbCl_2$ として濾液中にくるとともに、残渣中にある Fe, Cu など多少溶解する。Table 1 に示す試料 5 g を H_2SO_4 (1+4) に溶解後濾過し、残渣を HCl (1+1) 10ml で処理した時、Pb とともに濾液中に入る金属を Table 2 に示す。

(ii) pH の調節

EDTA による Pb の定量は、エリオクロム BT を指示薬とした時 pH 10 で液温約 30°C が適当である。

前述のごとく処理された濾液は共存元素の影響を除くため KCN を加えて pH8 前後で鉄などを隠蔽した。そのため HCl (1+1) 10ml で残渣を処理し、ロッセル塩で Pb, Fe などの錯塩を作つたのち pH 10 の緩衝液を加えれば pH は約 8 となるため、KCN を加えて Fe などをマスクする。この時の pH は 8.3~8.5 である。し

かるのち 24% NaOH 溶液 10ml を添加すれば溶液は pH 10 となり、8ml~11ml の添加は滴定可能な pH 領域となる。

すなわち残渣分解の HCl (1+1) を 10ml 使用すれば、前述の順序で規定量の試薬を加えれば、滴定前の濾液は必然的に pH 10 前後となり、良好な結果を得た。

(iii) 共存元素の影響

Table 2 に示した滴定溶液中に存在する Pb 以外の金属はほとんど EDTA と錯塩をつくるため、KCN の添加によつてこれを隠蔽した。単独に各金属が Pb と共存する時の許容範囲の検討を行つたのが Table 3 である。

Table 3.

Co-existent element	When 5 ml of 20% KCN were used	Remarks.
Fe ⁺⁺	No effect was given by 120 mg or less	
Cu	No effect was given by 20 mg or less	Not determined with more quantity
Ni	No effect was given by 200 mg or less	"
Cr	No effect was given by 1 mg or less	Impossible to titrate with 6 mg or more
Mo	No effect was given by 10 mg or less	Not determined with more quantity
Mn	No effect was given by 0.2 mg or less	
Al	Some effect occurred	
Ti	"	

Table 1.

Contents Specimens	%									
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Pb
S 50 C	0.53	0.38	0.69	0.022	0.018	0.24	0.10	0.14	—	0.18
KS 4	1.02	0.25	0.38	0.009	0.006	0.18	0.09	0.08	—	0.21
SCM 3	0.36	0.23	0.76	0.020	0.008	0.25	0.10	1.08	0.23	0.16
SUJ 2	0.98	0.26	0.36	0.017	0.008	0.10	0.05	1.33	—	0.16
SUS 2	0.15	0.49	0.72	0.030	0.007	0.16	0.24	12.68	—	0.17

Table 2.

Contents Specimens	mg									
	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Cu	Ni	Cr	Mo	Mn	Al	Ti	
S 50 C	13.10	tr	2.75	0.14	0.06	0.10	0.10	<0.01	<0.01	
SK 4	9.75	//	2.95	0.14	0.03	0.13	0.04	//	//	
SCM 3	11.70	//	3.80	0.20	0.08	0.70	0.03	//	//	
SUJ 2	6.26	//	1.30	0.10	0.08	0.13	0.03	//	//	
SUS 2	11.03	//	2.25	0.27	0.31	0.38	0.02	//	//	

Ca, Mg は定量的に EDTA と反応するが、鉄鋼中には一般に存在しないため問題とならない。この結果 20% KCN 5 ml の使用で共存元素の影響は除去し得る。

IV. 結 言

鉛快削鋼中の鉛定量法として試料を硫酸のみに分解し、鉛を大部分の鉄から分離した後 EDTA で定量するため、基礎条件を検討しほぼ良好な方法を新たに確立した。この方法によれば

- i 1 件分析所要時間は約 40 分である。
- ii 1 人 8 時間で約 50 試料の鉛を定量し得る。
- iii 分析精度は JIS 法に劣らず $\pm 0.005\%$ 程度である。
- iv 分析操作は比較的簡単で個人差が少い。
- v 炭素鋼, 高炭素鋼, Cr-Mo 鋼, 軸受鋼, Cr ステンレス鋼などの鋼種に適用できる。

(100) 螢光 X 線分析装置による鉛快削鋼中の鉛分析について

(鉛快削鋼の研究—VI)

大同製鋼平井工場 工 高橋俊雄・村治敏明
 “ 研究所 工 本多義彦・工〇須恵 毅

Determination of Lead in Lead Free-Cutting Steel by the Fluorescent X-ray Analyzer.

(Study on leaded free-cutting steel—VI)

Toshio Takahashi, Toshiaki Muragi,
 Yoshihiko Honda, Takeshi Sue.

I. 緒 言

X線分光学を分析化学の手段として応用する可能性は、従来より知られていたが、最近の数年間にめざましい発達をしたX線強度の測定法、および安定した強力X線発生装置により実用の域に到達した。

当社ではX線分析が(1)1試料あたりの分析時間が速いこと、(2)機器分析のため客観的測定であること、(3)非破壊測定であること、などの点に着目し、理学電機KKの協力を得て、鉛専用の単能型螢光X線分析装置を設置し、本装置により鉛快削鋼中の鉛量の定量を行なった。

II. 装 置

装置の構成は Photo. 1, Fig. 1 に示すごとく、(1)電源電圧安定装置、(2)高圧発生トランス、(3)X線管球、(4)試料 Box (照射面積 30mmφ で 180°C 回転タ

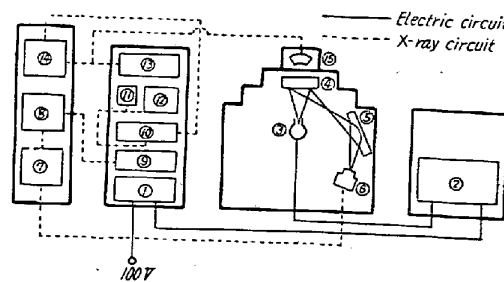


Fig. 1. System of the electric and X-ray circuit.



Photo. 1. Appearance of the fluorescent X-ray analyzer.

レット式)、(5)LiF 彎曲結晶、(6)scintillation 計数管、(7)比例増巾器、(8)波高分析器、(9)計数回路(10)計数率計、(11)時計、(12)定時計数法・定計数法測定装置、(13)Chart 記録計、(14)読取メータ—連動機構(15)読取メータ、の要素より成つており、これに冷却水回路が付属し装置全体に防X線・防電撃装置がなされている。現在は鉛 1 元素の専用装置であるが、系列(計数管および結晶)を増加することにより、6 元素まで測定可能である。

III. 試 験 結 果

(1) 照射面の仕上程度による鉛量の検討

まず圧延後の鋼片を band-saw でノコ断したまま測定を行い、順次仕上程度を上げて、各仕上程度とも 5 回のくり返し測定を行い、最終は 0/2 番仕上とした。

鉛量は平均値では、ノコ断のままの場合は 0/2 番に比べ 0.008% 低値であるが、5 回のくり返しのσは、ノコ断の場合でも 0/2 番の場合でも 0.0017% であつた。

(2) ノコ断の場合の切断方向による鉛量の差

計数管に対してノコギリの目が、平行の場合、直角の場合それぞれを 5 回のくり返し測定によつて検討を行なつたが、くり返しのσは 0.0007% で方向による有意差は認められなかつた。

(3) 照射位置による鉛量の検討

115×115 mm の試料について中心部、外周部、および両者の中間部の 3 箇所をそれぞれ 3 回測定によつて検討した。