

(104) 塩基性鋼滓中の P_2O_5 , Cr_2O_3 , および V_2O_5 の定量

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—Ⅲ)

東都製鋼 若松茂雄

Determination of P_2O_5 , Cr_2O_3 and V_2O_5 in Basic Slag.

(Study on the chemical analysis of basic
slag—Ⅲ)

Shigeo Wakamatsu.

I. 緒 言

前 2 回にわたり、塩基性鋼滓の化学分析法の研究について報告し、塩基性鋼滓中の SiO_2 , T. Fe, FeO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO, CaO, MgO, S, および TiO_2 の定量法の発表を行なった。今回は塩基性鋼滓中の P_2O_5 , Cr_2O_3 および V_2O_5 の定量法について報告する。なお、 P_2O_5 および Cr_2O_3 は前回発表の予定であつたが、その後さらに検討の結果、操作の全部あるいは一部を変更したので、前回の大会では発表を取り止め今回改めて発表するものである。

II. P_2O_5 の定量

従来 P_2O_5 の定量はモリブデン青法によつて行なつてきたが、この方法は呈色感度が鋭敏にすぎて、塩基性鋼滓中の P_2O_5 のように比較的少量に含有しているものには適当でなく、かつ呈色の安定性も悪いので、リンバナドモリブデン酸法を利用することとした。

(1) 分析操作

試料 0.5 g に HCl(1+1) 10 ml および $HClO_4$ (60%) 20 ml を加えて加熱分解し、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。しばらく放冷後、温水 50 ml を加え加熱する。煮沸するにいたつたならば口紙を用いて口過し、温 HCl(1+10) および温水で洗浄する。この口液および洗液を合せ、冷却後 250 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。(ここまでの操作は第 1 報の場合と同様で、第 1 報ではこれより分液して T. Fe, Al_2O_3 , MnO などを定量した。)

これより 25 ml を正確にビーカーに分取し、加熱蒸発して $HClO_4$ 白煙を発生させる。冷却後水 10 ml を加え塩類を溶解し、50 ml メスフラスコへ入れる。 $HClO_4$ (1+1) 3 ml および混合試薬溶液 i) 10 ml を正確に加えついで標線まで水を加える。液温を 20~30°C に調節し、10 mn 後、基準液 ii) を対照として、波長 430 m μ 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 iii) より P_2O_5 量を求める。

i) 混合試薬溶液の調製: A 液— $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot$

$4H_2O$ 40 g を水 1 l に溶解する。B 液— NH_4VO_3 2 g を $HClO_4$ (1+3) 1 l に溶解する。使用にあつては A, B 両液を等量ずつ混合する。

ii) 基準液の調製: 試薬のみを試料と同一条件で操作し、吸光度測定のさいの基準液とする。ただし、試料中 P_2O_5 の含有量が、1%以上、および 2%以上のときは、基準液の調製にさいして、 P_2O_5 として 1%および 2%相当量のリン標準液を、それぞれ添加するものとする。

iii) 検量線の作製: なるべく P_2O_5 含有量の少ない塩基性鋼滓試料 0.5 g にリン標準液を P_2O_5 として 2.0~10.0 mg の範囲でいろいろの量を加え、以下本文の操作にしたがつて処理し、リン標準液を添加しない試料のみのもを対照として吸光度を測定し、検量線を作製する。

なお、 P_2O_5 1%以上および 2%以上のものの検量線は、それぞれ P_2O_5 添加 1%相当、および 2%相当のものを対照液とする。リン標準液は K_2HPO_4 を水に溶解して、1 ml が 0.1 mg P に相当する溶液を調製する。

検量線の 1 例を

Fig. 1 に示す。

(2) 分析結果

本法によつて塩基性鋼滓中の P_2O_5 を定量した結果を Table 1 に示す。

Table 1. Determination of P_2O_5 in basic slags.

Sample	Recommended method P_2O_5 (%)	Volumetric method P_2O_5 (%)
Basic O. H. slag	2.55 2.50 2.55	2.53
Basic E. A. F. slag	0.37 0.40 0.38	0.40

III. Cr_2O_3 の定量

Cr をとくに含有する鋼滓の場合には、Cr 鉱石などの場合に準じて、試料を Na_2O_2 で溶融し、融塊を H_2SO_4 で溶解したのち、容量法によつて定量するのが便利であるが、普通塩基性鋼滓中 Cr_2O_3 は 1% 内外含有するにすぎないから、吸光度法によつて定量する。

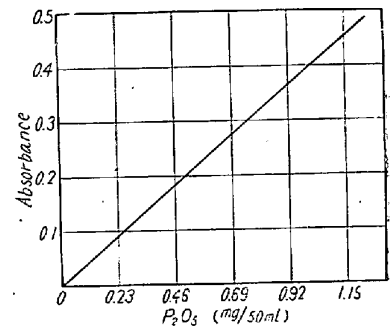


Fig. 1. Calibration curve for determining P_2O_5 measured in 10mm cells at 430 m μ .

(1) 分析操作

試料 1~2g を Ni ルツボに採り, Na_2O_2 10~20g を加え約 800°C で溶融する. 冷却後, 温水約 100ml 中に融塊をルツボごと入れ内容物を溶解する. ルツボを取り出したのち, 約 2mn 煮沸して過剰の Na_2O_2 を分解する. 冷却後溶液を沈澱とともに 200 ml, メスフラスコへ入れ, 標線まで水を加える. これを乾燥口紙で口過し, 口液について Cr の多い場合は $430\text{ m}\mu$, Cr の少ない場合は $370\text{ m}\mu$ の波長を用いて吸光度を測定し, 予め作製してある検量線 i) より Cr_2O_3 量を求める.

なお, S を吸光光度法で定量した場合は, その残りの溶液から上記と同様に吸光度を測定し, Cr_2O_3 を定量してもよい.

i) 検量線の作製: なるべく Cr_2O_3 含有量の少ない塩基性鋼滓試料 1g をとり, 本文の操作と同様に処理し融塊を温水で溶解したのち, Cr 標準液の種々の量 (試料中の Cr_2O_3 量との合計が $0.5\sim 2.0\%$ の範囲となるようにする.) を加え, ふたたび本文の操作にしたがつて処理し吸光度を測定し, 検量線を作製する.

(2) 分析結果

本法によつて塩基性鋼滓中の Cr_2O_3 を定量した結果を Table 2 に示す.

Table 2. Determination of Cr_2O_3 in basic slags.

Sample	Recommended method Cr_2O_3 (%)	Volumetric method Cr_2O_3 (%)
Basic O. H. slag 1	1.34 1.37 1.35	1.33
Basic O. H. slag 2	1.81 1.80 1.80	1.85

IV. V_2O_5 の定量

V_2O_5 は Cr_2O_3 を定量したあとの残りの溶液から, 著者の考案した α -ピリジル- β -アゾナフトール (PAN) による吸光光度法によつて定量する. その分析操作の概要はつぎのごとくである.

乾燥口紙で口過した口液から 10ml を分取し, HClO_4 で中和したのち 3ml 過剰に加える. これに $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 (20%) 10ml, アセトン 10ml, サリチル酸アセトン溶液 (0.1%) および酢酸アンモニウム溶液 (50%) 5ml を加える. pH を $3.0\sim 3.5$ に調節し PAN 溶液 (0.05%) 3ml を加えて, 溶液を 50ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える. 5mn 後 $560\text{ m}\mu$ の波長に

おける吸光度を測定する.

なお, 分析例の表示は省略するが, 従来の方法に比して遜色のない良好な結果が得られた.

(105) 凝縮気化法による鋼中酸素定量法の研究

住友金属工業, 鋼管製造所

工〇田上 豊助・井上 俊輔

Determination of Oxygen in Steel by Condensation-Vaporization Method.

Toyosuke Tanoue, Syunsuke Inoue.

I. 緒言

真空熔融法による鉄鋼の酸素分析の簡易化, 迅速化を計るためいろいろの方法について調査検討したが, 定量法としては抽出ガスの排気系路の途中に加熱した CuO 管, P_2O_5 管および冷却トラップを配列し, 抽出した CO ガスを CuO により CO_2 に変えて冷却トラップに捕捉し, 一定容積の真空中に気化させて圧力を測定する方法が最も合理的であろうと考えられたので, 試験装置を製作して分析条件について実験を行なつた.

II. 装置の概要

装置の配列および抽出ガスの排気過程における変化を Fig. 1 (省略) に示す.

この方法による定量の際の必要条件としては,

(1) 抽出ガス中の CO が CuO 管を唯一回通過する間に完全に CO_2 変化すること.

(2) 抽出ガス中の H_2 は CuO 管を通過することにより一部は水蒸気に変化するが, これが P_2O_5 管に吸収捕捉されること.

(3) CO_2 が冷却トラップにより完全に凝縮捕捉されること.

などが考えられる. このうち (2) と (3) の反応は低圧のガスにおいては極めて迅速に進行することが知られているので, 最も問題と考えられる (1) の条件, すなわち CO を CO_2 に CuO により変化せしめる条件について, あらかじめ基礎的実験を行なつた.

III. CuO による CO の酸化に関する実験

CuO による CO の酸化には CuO の酸化能と CuO 層の長さが重要因子であると考えられるので, 内径 40 mm, 長さ 600 mm の大型の CuO 管を製作し, メルケの針状酸化銅を H_2 と O_2 により活性化処理したもの