

1. くりかえし精度

同一写真乾板上に連続 11 回のくりかえし撮影を行ない、えられた精度は Table 4 に示すごとくであった。これらの結果から本法により耐熱合金鋼中の 0.0010~0.010% のボロンを約 6~8% の精度で定量できることが知れた。

2. 化学分析値との比較

湿式化学分析法(キナリザリン法)と並行分析を行ない、定量値の比較を行なった結果本法による定量値は湿式化学分析法による値と良く(標準偏差 0.00051%)一致することを認め、正確度においても優ぐれ、充分日常分析に活用できる確信をえた。

VII. 結 言

耐熱合金鋼(Ni 26%, Cr 15%, Mo 2%, Ti 2%, V 0.3%, Al 0.2%)中の微量ボロンの定量について、Fuess 110H 分光写真器を用い、交流断続弧光法で実験、検討し定量条件を確立した。確立した定量条件で 0.0010~0.010% のボロンを約 6~8% の精度で、また正確度 0.00051% で定量することができた。

文 献

- 1) A.S.T.M. Method for Emission Spectrochemical Analysis (1957)
- 2) 神戸製鋼所研究部: 学振 19 委 3050
- 3) 熊谷, 堀沢: 学振 19 委 4659
- 4) R. H. STAINBERG: Applied Spectroscopy 7, (1953) 176
- 5) 小泉, 沢井: 学振 19 委 6131
- 6) M.I.T. Wave Length Table
- 7) 小泉, 沢井: 学振 19 委 3050
- 8) E. F. RUNGE, L. S. BROOKS and F. R. BRAYAN; Anal. Chem. 27 (1955) 1543

(123) 熱分解による鉄鉱石中のヒ素定量

富士製鉄室蘭製鉄所

杉森 正和・○水野 孝見

Determination of the Arsenic in Iron Ore Based on Thermo-Decomposition.

Masakazu SUGIMORI and Takami MIZUNO

I. 緒 言

製鉄原料としての鉄鉱石中には多少の差はあるが As を含有している。これらの As は 1) 塩化第一錫還元ヨウ素滴定法, 2) 硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光度法, 3) 次亜リン酸ナトリウム還元ヨウ化ナトリウム比濁法などによつて定量されているが、とくに酸分解困難な試料では単に酸分解だけでは思わぬ低値を示すこ

とが起る原因となつている。そこで筆者らは試料分解に酸分解をやめ、熱分解による方法を採用し、Ar, N<sub>2</sub> および N<sub>2</sub>+CO (約 10%) などの不活性ガス気流中で高温処理し、揮発生成した亜ヒ酸を捕集することによつて吸光度法を用いて As 量を求めた結果、満足すべき成績をうることができた。とくに本法は酸分解困難な試料には有効的に作用し分析所要時間も短かく標準法に比較し精度、再現性ともに遜色なく、日常作業分析はもちろん、焼結工場における工程管理に充分利用できる確信をえたので報告する。

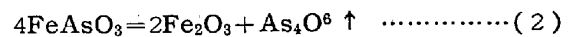
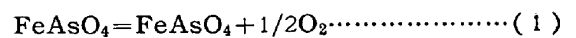
II. 分析 操 作

燃焼管を熱し、その温度が約 1400°C に上昇した後捕集瓶を取りつける。試料 0.2~2.0g を入れた磁器ポートを燃焼管の中央部に挿入し気密に栓をする。ただちに不活性ガス(Ar, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>+CO)を毎分 100ml の割合で送入し、熱分解により揮発生成した全亜ヒ酸を捕集液水約 50ml を入れた捕集瓶に導き、不活性ガスは約 7 分後に流入をやめ、捕集瓶およびキャップを取りはずし捕集液は 300ml ビーカーに移し入れる。一方捕集瓶およびキャップに付着した亜ヒ酸は熱 NaOH (20%) 20ml で溶解し 200ml 三角フラスコに移し、加熱煮沸して冷却後 300ml の前のビーカーに合併する。これに P.P. を指示薬として H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+1) にて中和し過剰に 5ml を加えて加熱煮沸して KMnO<sub>4</sub> (1%) で酸化し微紅色を呈するにいたらせ、生成せる二酸化マンガンは H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%) で消失させ、引続き煮沸して過剰の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を駆除し、冷却後 250ml メスフラスコに移し入れ標線まで希釈する。これより正確に 25ml を 100ml ビーカーに分取し P.P. を指示薬として、NaOH で中和する。以下モリブデン青吸光度法に準じて吸光度を測定しあらかじめ作製してある検量線より As 量を求める。

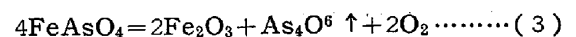
III. 実 験 結 果

1. 熱分解による脱ヒ反応

不活性ガス気流中で、鉱石中の FeAsO<sub>4</sub> は一旦 FeAsO<sub>3</sub> と O<sub>2</sub> に熱分解した後、FeAsO<sub>3</sub> は不安定なので、すぐに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> とに分解し As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> は空气中に揮発脱ヒする。この際 FeAsO<sub>4</sub> より FeAsO<sub>3</sub> への律速段階であり、以上の反応は次式により表わされる。



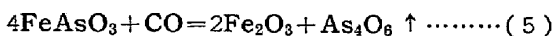
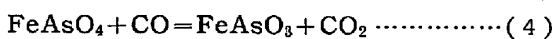
(1), (2) より



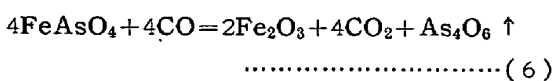
CO 雰囲気中による脱ヒ反応

Table 1. Accuracy in determining the As based on thermo-decomposition.

Samples	As % obtained by standard method	As % obtained by thermo-decomposition procedure		
		Atmospheres		
		Ar	N <sub>2</sub>	N+CO
Abuta limonite	0.071	0.070 0.068 0.070 A.V 0.069	0.072 0.068 0.072 A.V 0.071	
Tokusyunbetsu limonite	0.113	0.114 0.108 0.114 A.V 0.112	0.115 0.112 0.112 A.V 0.113	
Kimobetsu limonite	1.91	1.91 1.89 1.89 A.V 1.90	1.88 1.83 1.88 A.V 1.86	
Tambun hematite	0.008	0.009 0.010 0.009 A.V 0.009	0.009 0.009 0.009 A.V 0.009	
Dungun hematite	0.060	0.058 0.062 0.058 A.V 0.059	0.061 0.058 0.058 A.V 0.059	
Daidō hematite	0.087	0.090 0.090 0.091 A.V 0.090	0.090 0.089 0.091 A.V 0.090	
Fuji standard hematite	0.094	0.096 0.096 0.100 A.V 0.097	0.096 0.100 0.100 A.V 0.099	
Roasted ore No. 1	0.274			0.275 0.272 0.272 A.V 0.273
" No. 2	0.050			0.049 0.050 0.052 A.V 0.050
Sintered ore	0.023			0.025 0.024 0.024 A.V 0.024



(4), (5) より



## 2. 熱分解温度と残留ヒ素

熱分解温度が 1400°C では完全に揮発脱ヒしているこ

とを確めた。1380°C では 0.003% 程度の残留が認められた。1350°C では 0.003~0.010% 位が残留していた。また燃焼管中に付着する亜ヒ酸について検討したが完全に送りだされ付着されないことを確めた。

## 3. 不活性ガスの流量と送入時間

不活性ガスの流量毎分 50 ml では調整に変動があり一定に保つことは困難であると同時に、熱分解時捕集液が

逆流することがある。毎分 100 ml では完全に亜ヒ酸を送りだすことがわかった。また毎分 300 ml 以上では生成した亜ヒ酸を完全に捕集することができず低値を示す傾向にあった。送入時間は 5~10 分間が理想的であった。

4. 捕集亜ヒ酸の溶解に必要な NaOH の液量と温度  
揮発生成した亜ヒ酸は NaOH で溶解するが、液量が 30°C 以下では低値を示し、温度が高くなると高値を示す傾向にあるが 40~50°C が一番安定している。また液量が多くなるにつれて若干高値を示すが 20 ml が良好であった。

#### 5. 呈色と加熱時間の関係

モリブデン青法によつた場合 発色に必要な加熱時間は煮沸している水浴中に浸し発色液の温度が約 70°C になつてから 2~3 分間の加熱が必要であり、冷溶液の場合は 10 分間を要するといわれているが、実験では冷溶液 (20°C) より約 5~10 分間の間で完全発色していた。それ以上加熱すると一度発色した青色は次第に褪色して行くことがわかった。

#### 6. 呈色の安定

発色後 25 分まではなんら変化はないが、30 分においては若干褪色の傾向を示すが定量値には影響はなかつた。それ以上については未検討である。

#### 7. CO 混入時の諸条件

カッ鉄鉍、赤鉄鉍については Ar または N<sub>2</sub> で良好な結果をえることができたが、焼結鉍や焙焼鉍などについては 1500°C 以上にすると定量可能であつたが、器具の損耗ははなはだしく失敗することが多い。しかし N<sub>2</sub> に CO を約 10% 混入するようにして熱分解を行なうときは、焼結鉍や焙焼鉍などについても同様な成績がえられる。本実験では不純 N<sub>2</sub> (含有 O<sub>2</sub> 約 5%) を木炭還元炉を通し CO としそのまま N<sub>2</sub> とともに送り込むようにして熱分解を行なつた。

#### 8. 検量線の作製

ヒ素標準溶液 (1 ml = 0.05 mg As) 1~5 ml を 100 ml ビーカーにとり水で約 20 ml にして P.P. を指示薬として NaOH (10%) で中和、これに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+10) 10 ml を加え、以下本文に準じて吸光度を測定し As 量と吸光度の関係曲線を作製して検量線とする。

### IV. 分析結果

本法によつてえた実際試料の分析結果を Table 1 に示す。

### V. 結 言

以上の検討結果を要約するとつぎの通りである。

1. 不活性ガスの Ar または N<sub>2</sub> を用いて熱分解を行なうと、カッ鉄鉍や赤鉄鉍中の As を定量することがで

きる。

2. N<sub>2</sub> に CO 約 10% 混入の不活性ガスを用いて熱分解を行なうと、焼結鉍および焙焼鉍中の As を定量することができる。

3. 熱分解温度は 1400°C で、不活性ガスは毎分 100 ml で約 7 分間送入すると良い。

4. 分析所要時間は約 30 分で酸分解法の 1/6 の短時間である。

5. NaOH の保存や加熱の場合の硝子容器は空実験値を変動させ不安定となるのでポリエチレン容器を用いた方がよい。

6. 本法は精度、再現性ともに遜色なく、日常作業分析はもちろん、焼結工場における As の工程管理にも充分利用できる方法である。

## (124) ガスクロマトグラフによる高炉ガスおよび焼鈍雰囲気ガスの分析

(製鉄所におけるガスクロマトグラフの応用—I)

八幡製鉄所技術研究所

工博 城 博・○美浦 義明

### Gas Chromatographic Analysis of Blast Furnace Gas and Annealing Atmosphere.

(Applications of gas chromatography to iron and steel works—I)

Dr. Hiroshi JOH and Yoshiaki MIURA

#### I. 緒 言

ガスクロマトグラフは石油化学をはじめとして、燃料化学その他広く科学、技術のあらゆる分野で活用されるようになってきた。その将来性については決して万能な機器ではないが、研究所、工場などの実験室においては天秤と同様な意味で基本操作の 1 つとなる性質のものであるともいわれている。製鉄工場においても、公表された応用例は非常に少ないが<sup>1)2)</sup>製鉄、製鋼、圧延などの各分野で、各種の応用面が開拓され、工程管理にまた研究能率の向上は寄与していくことが期待されている。

当所においても上述の目的から、ガスクロマトグラフを設置し、各種の応用研究を実施しているが、今回は高炉ガスおよび鋼板の焼鈍雰囲気ガスの分析に応用し好結果をえたので、その概要について報告する。

#### II. 使用装置

島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-1A および GC-2A 型 2 台を用いた。カラムは GC-1A 型には内径 6