

(容量法)と比較してまったく遜色がなく迅速分析法として十分な精度を持つている。さらに本法は簡易であるので分析者の習熟が早く、しかも個人差の入るところも少なく分析誤差は短期間に小さくなる。また本法は鋭敏であるので吸収液などを変えることによつてさらに低含量の定量にも応用の可能性があり、煩雑な凝縮気化法の代用の見込みもある。

#### VI. 電気伝導度法による分析所要時間

本法検討の目的は緒言にも述べたように定量時間の短縮化にあつた従来法では分析に4分以上はかかり、しかもその時間のバラツキが大きかつたが本法によれば常に試料を燃焼管内に挿入後2分~2分30秒で読み取るので非常に時間的に安定した定量法である。実際作業のタイムスタデーによれば定量所要時間の平均は2分30秒でありそのバラツキは13秒であつた。現在本法は転炉中炭素迅速分析法として実用中であり、その結果転炉鋼の炭素による成分外れは極度に減少し、また製鋼時間の短縮による増産にも役立つている。

#### VII. 結 言

電気伝導度法による鋼中炭素とくに溶鋼中の炭素を迅速に定量するための装置を試作して最適分析条件を検討し炭素迅速定量法を確立した。この迅速定量法によれば炭素含有量0.02%~1%の鋼試料を約2分30秒で定量することができ、またこの定量範囲は吸収液濃度などを検討することによつてさらに拡げることが可能である。すでにこの方法は転炉中炭素迅速定量法として実用中であり、作業分析における精度 $\sigma_M$ は0.0033%で精度においても充分満足できる。なお本定量装置は電気式化学計器研究所と共同で試作したものである。

#### 文 献

- 1) W. KOCH u. H. MALSSA: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), 695

### (41) カントバックによる鉄鋼分析 (炭素鋼)

住友金属工業和歌山製造所

○真 鍋 浩・金 原 方

Quantovac Analysis of Iron and Steel.  
(Carbon Steels)

Yutaka MANABE and Hitosi KINBARA.

#### I. 緒 言

鉄鋼分析が、工程管理、品質管理の面で非常に重要と

なつてきた今日、分析作業の合理化と迅速化が大きな問題となつて来た。そこで当所において迅速にかつ小人数で必要な全元素の同時分析を目標として自記式発光分光分析装置を設置した。現在までほぼ所期の目的に達したと思われるのでここに報告する。

#### II. 装 置

ARL社製 Quantovac spectrometer, Production control quantometer spectrometer, Automatic recording console, High precision source unit

Quantovac spectrometer の分析対象は銑鉄、炭素鋼が主で、元素数は C, P, S, Si, Mn, Cu, Cr, As の8元素である。

#### III. 分 析 方 法

(1) 試料採取方法 当所での分析対象は、鋼については精練中炉前分析、造塊製品分析、出荷品チェック分析がほとんどである。前二者はいずれも金型で砲弾型に鑄込んでそのまま気送管によつて試料成型室にはこぼれる。出荷品はおもに鋼管であるが成品の一部を切断あるいはほかの機械的な試験の残材を用いる。

(2) 試料成型方法 鑄込試料は高速切断機で切断し、圧延鍛造試料は表面の酸化膜、脱炭層などをグラインダーで落とし、ともにほぼ一定の粗さに表面を仕上げる。仕上げにはベルトサーフェーサーを用い粗度は#80~#120程度。試料温度は約50°Cとする。これには大した意味はなく、通常仕上のさいその程度の温度になる。表面を清浄に保つことはもちろんであり、偏析、割れ、ピンホールも除く必要がある。

(3) 発光条件 発光条件は slightly overdamped discharge type を用い、各条件は Table 1 に示す。

Table 1. Factor of discharge.

Inductance	50 $\mu$ H	Capacitance	10 $\mu$ F
Resistance	5 ohm	Output voltage	1000V
Argon flow	35 ft <sup>3</sup> /h	Initial flush time	15 s
Pre-spark time	10 s	Integration time	
Sample	Negative		$\approx$ 20 s
Gap	4mm	Counter electrode	Ag

アルゴンガス流量 initial flush time はアルゴンの純度により影響される。当所では市販のアルゴン(酸素含有量8 ppm以下)を用い良好な発光を得られるようにした。

#### IV. 再 現 性

鍛造試料および鑄込試料について、繰返しによる再現

Table 2. Reproducibility in the analysed value.

Sample No.	Type	Value	C	P	S	Si	Mn	Cu	Cr	As
1	Cast	Conc. (%)	0.48	0.014	0.035	0.27	0.75	0.13	0.06	
		$\sigma$ (%)	0.0082	0.00068	0.0012	0.0028	0.0046	0.0013	0.0004	
		CV (%)	1.71	4.86	3.43	1.04	0.61	1.00	0.67	
2	Forging	Conc. (%)	0.57	0.029	0.021	0.21	0.60	0.14	0.08	0.016
		$\sigma$ (%)	0.0071	0.00041	0.00066	0.0027	0.0043	0.00056	0.00072	0.00087
		CV (%)	1.24	1.41	3.14	1.28	0.72	0.40	0.90	5.32
3	Forging	Conc. (%)	0.64	0.020	0.024	0.29	0.67	0.12	0.08	
		$\sigma$ (%)	0.0039	0.00033	0.00016	0.0014	0.0033	0.00056	0.00038	
		CV (%)	0.62	1.63	0.68	0.48	0.50	0.47	0.47	

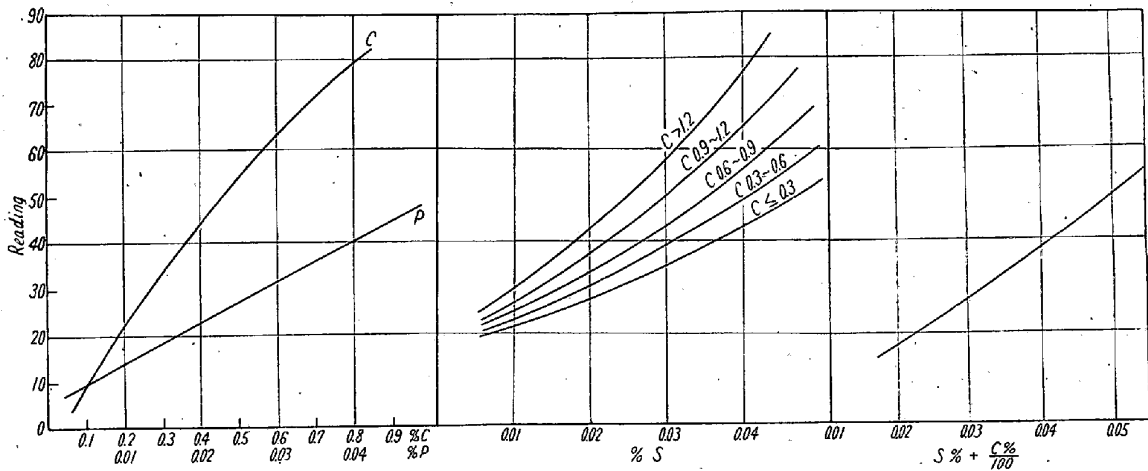


Fig. 1. Working curves of C and P

Fig. 2. Working curves of S

Fig. 3. Working curve of S

性を求めてみた。これらの代表的なものを Table 2 に示す。(繰返し回数は10回以上)

Sample No.3 のデータは現在までの最良のデータである。結論として再現性は非常に良好であるといえる。

分光分析の場合は化学分析と異なりミクロ的な分析であるため、偏析その他ミクロ的な欠点があればそのまま誤差となつて表われる。

V. 検量方法

当所での分析濃度範囲は大体、炉前試料で C 0.05~2.5%, Mn 0.1~0.4%, P 0.005~0.070%, S 0.010~0.060%。その他のものが C 0.05~1.00%, P 0.005~0.050%, S 0.010~0.050%, Mn 0.20~2.00%, Cu 0.30% 以下, Cr 0.20% 以下程度である。したがつて各元素ともおのおのその濃度範囲が記録計に入るように感度を調節して検量線を作つた(Fig. 1)。

検量線における問題はSの検量線がCの濃度によつて影響されることである。したがつてCの濃度によりSの検量線を分ける必要がある(Fig. 2)。しかしこの方法では当然誤差が生じ、試料の偏析などが加わり、精度の悪い結果しか得られない。そこでC量による補正値を用い

Table 3. Precision in the analysed value.

	Elements	Range (%)	SD (%)
Furnace control analysis	C	≤0.20	0.008
		0.21~0.40	0.011
		0.41~0.60	0.012
		0.61~0.80	0.015
		0.81~1.00	0.015
	>1.00	0.020	
	Mn		0.010
	P		0.0010
	S		0.0013
Final and check analysis	C	≤0.24	0.010
		>0.25	0.014
	P		0.0010
	S		0.0013
	Si		0.010
	Mn		0.013
		≤0.74	0.011
		0.75~1.24	0.023
		1.25≤	0.007
	Cu, Cr		

ることにより1本の検量線にしたものが Fig. 3 である。この方法により Fig. 2 による場合のバラツキの約半分のバラツキとなる。

一旦検量線を確立すると後は'0'点と1コの標準試料

により調整しながら分析が行なえる。

### VI. 正確度 (化学分析との比較)

あらゆる試料とも相当期間化学分析と併用して比較検討を行なつて来たが、このデータの内より無作意に取出し化学分析との差を求めた。偏差で表わした表が Table 3 である。(データ数は 20 以上)

以上大体良好と思われる結果が得られた。

### VII. 結 言

以上いろいろの検討の結果、現在精練中炉前分析については全面的に、造塊製品試料、出荷品チェック分析については規格、許容誤差なども考えてほとんど全面的にカントバック分析によつて行っている。現在作業は 4 名の 3 交代制で分析量は 1 日に約 250 試料、1000 元素程度である。従来の化学分析に比較して 3 倍以上の能率を挙げている。

## (42) 石灰石、苦灰石その他の中の SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO および MgO の定量

東都製鋼技術部 工博 若 松 茂 雄  
Determination of SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
MnO, CaO and MgO in Lime Stone,  
Dolomite, etc.

Dr. Shigeo WAKAMATSU.

### I. 結 言

石灰石、生石灰、苦灰石、マグネシアクリンカーその他 Ca, Mg 系の鉱石中の SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO および MgO の簡易迅速な系統的分析法を確立するために研究し、主としてキレート滴定法を応用し、その目的を達することができた。

本法では、以上の各成分のうち SiO<sub>2</sub> のみは重量法で定量するが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MnO と CaO および MgO はそれぞれ EDTA によつて連続的に滴定し定量する。しかし、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MnO の連続定量の操作は既報りとほぼ同様であるから概略を記し、主として CaO および MgO の連続定量法について報告する。

### II. 試 薬

0.01M Ca 標準液: 標準試薬用 CaCO<sub>3</sub> 1.001 g を少量の HCl で分解し、加熱して CO<sub>2</sub> を駆除する。冷却後水を加え正確に 1 l とする。

0.01M EDTA 標準液: エチレンジアミン 4 酢酸ナト

リウム (2 水塩) 3.723 g を水 1 l に溶解する。力価は Ca 標準液を用いて標定する。

0.01M Mg 標準液: MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 2.034 g を水 1 l に溶解する。力価は EDTA 標準液を用いて標定する。

EBT 溶液: エリオクロムブラック T 0.2 g をアルコール 100 ml に溶解する。

NN 希釈粉末: 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid 1 を K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 の割合で希釈したもの。

Br<sub>2</sub> 水: 飽和水溶液 NH<sub>2</sub>OH·HCl: 結晶

NaOH 溶液 (20%)

その他, HCl, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH など試薬類はすべて特級品を使用した。

### III. 分析 操 作

細粉試料 1 g を conc. HCl 20 ml および conc. HNO<sub>3</sub> 5 ml で分解し、引続き加熱して蒸発乾固する。冷却後 conc. HCl 10 ml および温水 50 ml を加え、加熱して可溶性塩類を溶解し、濾過、洗浄する。濾紙上の沈でんは強熱灰化し重量法によつて SiO<sub>2</sub> を定量する。

濾液および洗液を合せ、これをメチルレッドを指示薬として NH<sub>4</sub>OH(1+1) で中和し Fe(OH)<sub>3</sub> および Al(OH)<sub>3</sub> を沈でんさせ、さらに Br<sub>2</sub> 水 10 ml および NH<sub>4</sub>OH(1+1) 1~2 ml を加え Mn を沈でんさせる。約 5 分間煮沸したのち、濾過洗浄する。濾紙上の沈でんは温 HCl(1+1) で溶解し、既報りに準じてサリチル酸および PAN を指示薬として Fe, Al および Mn を EDTA 標準液で連続的に滴定し、それぞれ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MnO 量を算出する。

濾液および洗液を 1 l メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。このうちより Ca+Mg 量に応じて 25~50 ml (備考 1) を正確にビーカーに分取し、水を加えて液量を約 100 ml とする。NaOH 溶液 (4%) を加えて pH を約 10 に調節し、EBT 溶液 4~5 滴を加え EDTA 標準液で滴定し、ブドウ酒色より青色となつた点を終点とする。これは Ca および Mg の含量の滴定で、これに要した量を A ml とする。滴定後の溶液に Br<sub>2</sub> 水 2~3 滴を加え EBT を分解脱色する。NH<sub>2</sub>OH·HCl 0.1 g を加えたのち NaOH 溶液 (20%) を加えて pH を 12~13 とする、NN 希釈粉末 0.2 g を加えたのち遊離した EDTA を Ca 標準液で滴定し、青色より赤色となつた点を終点とする。これは Mg の滴定で、これに要した量を B ml とする。つぎの式によつて CaO 量および MgO 量を算出する。

$$\text{CaO}\% = \frac{(A \text{ ml} - B \text{ ml}) \times 0.05608}{\text{試料 g}}$$