

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 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO, CaO および MgO の定量

東都製鋼技術部 工博 若 松 茂 雄
Determination of SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃,
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 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, 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 SiO₂ のみは重量法で定量するが、Fe₂O₃, Al₂O₃ 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、Fe₂O₃, Al₂O₃ 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 CaCO₃ 1.001 g を少量の HCl で分解し、加熱して CO₂ 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: MgCl₂·6H₂O 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 K₂SO₄ 100 の割合で希釈したもの。

Br₂ 水: 飽和水溶液 NH₂OH·HCl: 結晶

NaOH 溶液 (20%)

その他, HCl, HNO₃, NH₄OH 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. HNO₃ 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 SiO₂ 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 NH₄OH(1+1) で中和し Fe(OH)₃ および Al(OH)₃ を沈でんさせ、さらに Br₂ 水 10 ml および NH₄OH(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 Fe₂O₃, Al₂O₃ 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) を正確にピーカーに分取し、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 Br₂ 水 2~3 滴を加え EBT を分解脱色する。NH₂OH·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。

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

$$\text{MgO}\% = \frac{B \text{ ml} \times 0.04032}{\text{試料 g}}$$

備考 1. 生石灰、焼苦灰石など CaO+MgO 量が 90%内外の場合は 25~30 ml, 石灰石、苦灰石など CaO+MgO 量が 50% 内外の場合は 40~50 ml を分取する。

IV. 検 討

1. Fe₂O₃, Al₂O₃ および MnO の連続滴定

これは既報塩基性鋼滓の場合¹⁾と操作はほぼ同様であるから、実験あるいは操作の詳細については記述を省略する。ただ本法では Fe₂O₃, Al₂O₃ および MnO の含有量が比較的少なく、CaO あるいは MgO が圧倒的に多い。したがって Ca, Mg 共存のまま滴定を行なうとこれら(主として Ca)が影響するおそれがある。そこであらかじめこれらを分離することとした。

2. CaO および MgO の連続滴定

キレート滴定法による Ca と Mg の連続滴定法としては、pH 12~13 の溶液でムレキサイドを指示薬として Ca を滴定したのち、pH を 10 に下げ EBT を指示薬として Mg を滴定する方法²⁾、あるいは pH 13 の溶液で NN を指示薬として Ca を滴定したのち、pH を 10 に下げ同じく EBT を指示薬として Mg を滴定する方法³⁾などが報告されているが、いずれも一旦 pH 12~13 として Mg(OH)₂ を沈でんさせ Ca を滴定したのち、pH 10 として Mg(OH)₂ の沈でんを溶解し Mg の滴定を行なうもので、Mg(OH)₂ に Ca の共沈、Mg(OH)₂ の溶解困難などのおそれがあり、精度的に疑問がある。そこで著者はまず pH 10 の溶液で Ca および Mg の含量を滴定したのち、pH を 12~13 として Mg-EDTA のみを解離させて Mg(OH)₂ を沈でんさせ、遊離した

EDTA を Ca 標準液で滴定することとした。Ca および Mg の溶液をいろいろな割合で混合した溶液につき本法によつて Ca および Mg を定量した結果を Table 1 に示す。

Table 1. Continuous determination of Ca and Mg mixture by EDTA titration.

Ca added (mg)	Mg added (mg)	Ca/Mg	EDTA (ml)	Ca found (mg)	EDTA (ml)	Mg found (mg)
8.02	0.24	33.41	20.00	8.02	1.02	0.25
4.01	1.22	3.29	10.01	4.01	4.99	1.21
2.00	2.43	0.82	5.02	2.01	10.00	2.43
0.40	4.86	0.08	1.02	0.41	19.98	4.86
0.20	7.30	0.03	0.53	0.21	30.02	7.30

Table 1 にみるように本法によれば Ca/Mg 比が 33.41~0.03 の広い範囲にわたつて Ca, Mg とも添加量と一致した値が得られた。

pH 10 の溶液で EBT を指示薬として Ca, Mg の含量を EDTA 標準液で滴定する操作は従来の方法となんら変わるところはないので問題はない。Ca+Mg の滴定後、そのまま pH 12~13 にあげると、この pH では EBT は橙色を呈するから、これを分解する必要がある。これは Br₂ 水 2~3 滴を加えることによつて簡単に分解、脱色することができる。過剰の Br₂ は NH₂OH·HCl で還元する。このようにして pH 12~13 とすると、Ca-EDTA 錯塩には変化がないが、Mg-EDTA 錯塩は解離して Mg(OH)₂ が沈でんし、Mg と当量の EDTA が遊離する。この EDTA を NN を指示薬として Ca 標準液で滴定する。したがって本法では

Table 2. Determination of CaO and MgO in lime stone and dolomite.

Sample	Sample taken (mg)	Recommended method				Standard method	
		0.01M EDTA (ml)	CaO (%)	0.01M EDTA (ml)	MgO (%)	CaO (%)	MgO (%)
Quick lime	2.50	42.63	95.63	0.47	0.76	95.74	0.74
		42.65	95.67	0.50	0.81		
"	2.50	43.32	97.18	0.33	0.53	97.21	0.51
		43.33	97.20	0.35	0.56		
Lime stone	4.00	38.88	54.51	0.25	0.25	54.50	0.23
		38.90	54.54	0.23	0.23		
"	4.00	39.00	54.68	0.18	0.18	54.67	0.18
		38.95	54.61	0.20	0.20		
Dead-burnt dolomite	2.50	27.25	61.13	19.40	31.29	60.91	31.34
		27.23	61.08	19.41	31.30		
"	2.50	29.02	65.10	17.25	27.82	65.04	27.77
		28.99	65.03	17.25	27.82		
Dolomite	4.00	27.58	38.67	16.03	16.16	38.65	16.29
		27.60	38.70	16.05	16.18		
"	4.00	25.80	36.17	17.60	17.74	36.25	17.58
		25.85	36.24	17.60	17.74		

Ca の影響が全然なく Mg を定量することができる。従来の方法のように一旦生成した $Mg(OH)_2$ をアルカリ性溶液中で溶解するという困難な操作も必要がない。これらのために Table 1 のごとき良好な結果が得られたものと考えられる。

3. 分析例

Fe_2O_3 その他の分析例は省略するが、本法によつて実際試料中の CaO および MgO を定量した結果を Table 2 に示す。いずれも満足すべき結果が得られた。

V. 結 言

周知のようにキレート滴定法は水の硬度測定に端を発したもので、それ以来 Ca および Mg の滴定についての報告は実はおびただしい数に上り、石灰石、苦灰石などに応用された例も枚挙にいとまないほどである。しかし、いずれの場合も Ca と Mg の分別定量には、試料を別にとるとか、途中で分離するとかして、別個に定量する手順を要する方法が採られている。これは前述のように Ca と Mg の連続定量にはいろいろな難点があるためと思われる。著者はこの研究において従来の方法の欠点を除去した新しい連続定量法を案出し、これを石灰石中の CaO および MgO の定量に応用し、Table 2 に示したごとき良好な結果を得ることができた。操作は簡易であり、終点の判別も容易であつた。

文 献

- 1) 若松: 鉄と鋼, 45 (1959), 717
- 2) K. L. CHENG, R. H. BRAY: Soil Science, 72 (1951), 449
- 3) P. F. LOTT, K. L. CHENG: Chemist-Analyst, 46 (1957), 30

(43) 真空溶融法によるステンレス鋼中の酸素定量について

東京大学工学部 小鹿原 猪 一
日新製鋼技術部 関 本 和 郎
徳山工場 松 本 博 人

On the Determination of Oxygen in Stainless Steels by Vacuum-Fusion Method.

Ichi OGAHARA, Waro SEKIMOTO
and Hiroto MATSUMOTO.

I. 緒 言

真空溶融法にて鋼中の酸素を定量する場合、鋼に含まれる特殊成分、とくに Mn, Al および Si が酸素定量値に影響をおよぼすことは、すでに多くの研究が報告され、その原因もある程度解明されている。われわれはステンレス鋼中の酸素を定量する目的で、Cr, Ni および Mn の影響について検討し、Mn の影響が顕著であることを確かめるとともに、いろいろの金属浴を用いて、その影響を除く方法を研究した。その結果 Pt または Sn を浴として用いることにより Mn の影響を防止し得た。

II. 実 験

1. 分析装置

使用した分析装置は、東大試作定容測圧式真空溶融法金属中ガス分析装置¹⁾である。

2. 試 料

試料は熱間圧延板および真空溶解鑄込鋼塊から採取した。供試材の成分を Table 1 に示す。

3. 実験条件

実験条件は、黒鉛ルツボ脱ガス温度約 2300°C, ガス抽出温度約 1850°C, ガス捕集時間 1~2mn (浴を用いぬ場合) または 1~3mn (浴を用いる場合) である

4. 浴を用いない分析方法と Pt を浴に使用した分析方法との酸素定量値の比較。

Pt を浴に用いるのに、分析試料投下前に予め浴に用

Table 1. Chemical composition of specimens.

Sample No.	Steels	C	Si	Mn	P	S	Cu	Mo	Ni	Cr
1	Carbon steel	0.10	0.01	0.35	0.015	0.028	0.11	—	—	—
2	High carbon steel	0.68	0.23	0.34	0.007	0.014	0.19	—	—	—
3	Ni-Cr steel	0.14	0.23	0.47	0.012	0.008	0.13	—	2.31	0.45
4	Cr-Mo steel	0.12	0.22	0.79	0.014	0.013	0.16	0.21	—	1.11
5	Mn-steel	0.15	0.32	1.02	0.009	0.009	0.19	—	—	—
6	13Cr-stainless steel	0.07	0.27	0.65	0.021	0.012	0.11	—	0.23	13.62
7	18Cr-stainless steel	0.08	0.30	0.50	0.023	0.016	0.11	—	0.27	17.78
8	18Cr-8Ni stainless steel	0.06	0.76	1.35	0.020	0.011	0.14	—	9.17	19.48
*9	18Cr-14Ni-2Mo stainless steel	0.02	tr.	0.30	—	—	0.06	2.34	14.32	17.77

* Vacuum melting ingot.