

Table 3. Chemical component of samples. (%)

Marks	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Zr	N (ppm)
AT 1	0.03	0.03	<0.01	<0.001	<0.01	0.057	0.10	—	47
AT 2	0.03	//	//	//	//	0.049	0.16	—	40
AZ 3	0.04	//	//	//	//	0.045	—	0.014	217
AZ 4	0.03	//	//	//	//	0.065	—	0.024	223
AT 5	0.10	0.23	0.81	0.015	0.029	0.125	0.04	—	159
AZ 6	0.10	0.22	0.74	0.016	0.030	0.140	—	0.072	155
ATZ 7	0.10	0.19	0.72	0.015	0.030	0.140	0.04	0.072	142

Table 4. Results on actual samples. (ppm)

Marks	meth- od A	meth- od B	meth- od C	N as AlN	N as TiN	N as ZrN
AT 1	8	52	44	8	44	—
AT 2	6	52	44	12	46	—
AZ 3	120	210	40	170	—	40
AZ 4	160	194	46	148	—	46
AT 5	60	194	136	52	134	—
AZ 6	—	152	36	116	—	36
ATZ 7	—	192	134	58	—	—

TiN のみを含む鋼では C 法値 = B 法値  
ZrN // C 法値 = B 法値

D 法; 1N NaOH 温溶液で分解せず, 12N NaOH の煮沸によつて分解する窒素が得られる。したがつて,

AlN のみを含む鋼では D 法値 = O  
TiN // D 法値 = O  
ZrN // D 法値 = 不定

またつぎに示す定量値間の差に対しては,

B—A; 12N NaOH 溶液の煮沸によつて分解しない窒素が得られるので, AlN および TiN を同時に含む試料中の TiN 型の窒素がこれに相当することになる。

B—C; 1N NaOH 温溶液で分解する窒素が得られるので, ここでは TiN, AlN および ZrN を同時に含む試料中の AlN 型の窒素がこれに相当することになる。

以上に述べた仮説の妥当性を検討するためつぎのような実験を行なつた。

各窒化物を含む鋼を実験室的に溶製し径 30mm の金型に丸棒として鑄込んだ。丸棒試料は厚さ 15mm のスライス 8 コに切断し, 750~1250°C の温度範囲において一定温度で 1h 加熱後水冷した。得た試片からすずり試料を採取し, ヨウ素・アルコール法によつて窒化物を分離したのち上記 4 方法によつて窒素を定量した。

その結果の一部を Table 2 に示したが, 前記の仮説がすべて満足し得る結果を得た。

#### IV 実試料の分析結果

低炭素鋼中の AlN, TiN および ZrN を本法によつてそれぞれ分別定量した。分析に供した地鉄成分および各窒化物の定量結果を Table 3 および 4 に示す。

#### V. 結 言

鋼中の窒化物の個別定量を行なうため, まずその分析化学的性質を調べ, その結果を基礎として低炭素鋼中に含まれる AlN, TiN および ZrN の定量を行なつた。

543, 273 = 621.039, 85 = 596.22 = 662.66  
(185) 燃料中の硫黄定量法について 63185  
(R.I. トレーサーによる硫黄定量法の検討—II)\*

日本鋼管技術研究所  
○遠藤 正・工博 宮津 隆・笠原春雄

#### Determination of Sulphur in the Fuel.

(Study of the determination of sulphur by means of R.I. tracer—II)

Tadashi ENDO, Dr. Takashi MIYATSU  
and Haruo KASAHARA.

#### I. 緒 言

硫黄は鉄に重大な影響をおよぼす元素であり, 製鉄原料中の硫黄の定量は重要な問題である。著者らは鉄鋼中の硫黄定量法について, RI トレーサーを使用し検討した結果を先に報告したが, 燃焼法による石炭および重油中の硫黄定量法についても検討を行つた。その結果について報告する

トレーサーとして石炭には <sup>35</sup>S でラベルした CaSO<sub>4</sub> を, また重油には <sup>35</sup>S でラベルした単体硫黄を加えた。石炭中の硫黄の挙動追跡に CaSO<sub>4</sub> 型のみのトレーサーとすることは問題はあるが, 現状ではやむをえないことである。

#### II. 実験方法

##### 1. 実験条件

燃焼容量法の装置, 試薬, 操作などの問題点を検討するために 11 の因子を選んだ。この因子と水準を網羅する実験は膨大な数となるので, 直交配列表を用いて 32 回の実験として計画を組んだ。えらんだ因子と水準を Table 1 に示す。

Table 1 に示す条件以外の処理は JIS M 8813 によつた。なお燃焼管 および キャップは 1 回ごとに更新した。

##### 2. 測定特性値

この実験では生成する SO<sub>2</sub> と SO<sub>3</sub> を分別定量することを計画し, そのため吸収には第 1 ピンにイソプロピルアルコールを, 第 2 ピンに常法の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液, 最後に 5% NaOH 溶液を置いた。イソプロピルアルコールは SO<sub>3</sub> のみを吸収し, この SO<sub>3</sub> はトリン (Thorin) を指示薬として BaCl<sub>2</sub> で滴定できるので SO<sub>3</sub> と SO<sub>2</sub> がそれぞれ定量できる。放射能値は, イソプロピルアルコー

\* “燃焼法による鉄鋼中の硫黄定量法について” 高野, 白井, 遠藤, 松島, 鉄鋼協会第 60 回大会講演, を RI トレーサーによる硫黄定量法の検討の第 I 報とする。

ル, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液, NaOH 溶液, キャップ, 燃焼管からの測定値が得られる。

III. 実験結果

実験結果を Table 2 に示す。放射能測定値は生データは cpm で得られたが, SO<sub>2</sub> と SO<sub>3</sub> の割合をみる上から試料をエシユカ法により処理して標準値を求め相対的なパーセントに換算してある。

高度に有意となつた要因効果 (95%信頼区間) の数例でグラフ化して Fig. 1 に示す。

IV. 結 言

以上の結果を要約するとつぎのようになる。

1. 試料の量より差がみとめられる。SO<sub>3</sub> 生成率が低く, エシユカ法とのカタヨリが小さくなる点から, 採取量は 1g とする必要がある。
2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の蒸留の必要はなく, CuCl<sub>2</sub> を添加する必要はない。
3. 炉温は 1400°C, O<sub>2</sub> 流量は 800 ml/mn がよい。
4. キャップの洗滌は脚部のみでよい。
5. NaOH 標準液の濃度は分析値に大きな影響を与える。試料量, エシユカ法とのカタヨリの点から N/10 がよい。

Table 1. Factors and levels.

Factors	Level 1	Level 2
A Sample class	High S	Low S
B Sample weight	0.2 g	1 g
C Composition of the solution absorbed	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> not distilled	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> distilled
D Concentration of the solution absorbed	0.1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> distilled
E Additive of the solution absorbed	not added	1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
F Structure of absorbing bottles	with a filter	CuCl <sub>2</sub> without a filter
G Rate of oxygen flow	800 ml/mn	1000 ml/mn
H Combustion temperature	1300°C	1400°C
I Washing method of the cap	taken off and all washed	Only foot wahed
J Concentration of the standard solution	N/50	N/10
K Saction for ejection	Not sucked	Sucked

Table 2. Results of the experiments.

S analysis %				Activity %				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cap	i-PrOH	Total	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	i-PrOH	NaOH	Cap	Combustion tube
0.707	0.016	0.064	0.787	91.62	8.90	0.268	0.057	0.622
0.810	tr	0.050	0.860	97.87	5.35	0.472	0.347	0.139
0.810	tr	0.066	0.876	93.29	6.33	0.333	0.097	0.333
0.740	0.016	0.051	0.807	105.21	5.59	0.408	0.097	0.490
0.767	tr	0.064	0.831	85.50	6.76	0.351	0.032	0.232
0.732	0.008	0.054	0.794	112.58	6.16	0.322	0.451	0.222
0.707	0.016	0.054	0.777	91.96	8.23	0.747	2.418	0.758
0.765	0.043	0.051	0.859	113.29	7.40	0.082	0.143	0.232
0.788	0.010	0.045	0.843	78.88	1.38	0.263	0.048	0.117
0.852	0.008	0.029	0.889	79.95	1.40	0.084	0.215	0.084
0.844	0.008	0.027	0.879	81.12	1.30	0.282	0.383	0.430
0.786	0.006	0.027	0.819	87.32	1.32	0.019	0.251	0.094
0.835	0.008	0.023	0.866	78.16	1.44	0.521	0.026	0.121
0.801	0.005	0.023	0.829	84.20	0.93	0.283	0.203	0.137
0.786	0.012	0.023	0.821	87.73	1.55	0.432	0.216	0.102
0.844	0.014	0.023	0.881	73.90	1.37	0.258	0.071	0.094
0.300	0.008	0.022	0.330	69.12	11.89	0.239	0.642	0.520
0.340	tr	0.062	0.402	101.49	11.42	0.193	0.134	0.442
0.340	0.043	0.046	0.429	85.19	9.47	0.259	0.134	0.233
0.312	tr	0.040	0.352	84.81	10.24	0.170	0.754	0.170
0.340	tr	0.027	0.367	85.95	7.63	0.210	0.600	0.682
0.354	tr	0.035	0.389	91.64	7.98	0.347	0.183	0.560
0.320	0.016	0.038	0.374	68.24	10.87	0.478	0.632	0.478
0.340	tr	0.042	0.382	87.02	6.43	0.301	1.009	0.767
0.382	0.016	0.013	0.411	83.14	2.01	0.275	0.249	0.206
0.401	0.008	0.011	0.420	79.79	2.93	0.175	0.036	0.231
0.392	0.008	0.008	0.408	80.80	1.97	0.182	0.031	0.207
0.368	0.006	0.022	0.396	86.46	1.90	0.233	0.313	0.151
0.384	0.008	0.015	0.407	83.95	2.67	0.163	0.371	0.307
0.373	0.003	0.016	0.392	71.02	2.13	0.141	0.099	0.387
0.372	0.006	0.012	0.390	76.42	1.95	0.153	0.028	0.307
0.409	0.005	0.016	0.430	75.93	1.29	0.182	0.207	0.149

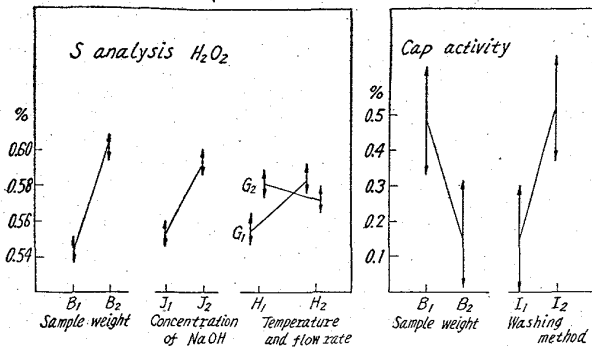


Fig. 1. Main effect of sulfur content and interaction.

6. エシュカ法とのカタヨリの原因は  $\text{SO}_3$  の生成によるものと考えられる。

543.2 : 546.65 : 669.18.096

584.2

### (186) 塩基性鋼滓中の希土類の定量

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—Ⅶ)

東都製鋼 工博○若松茂雄

#### Determination of Rare Earths in Basic Slag.

63186

(Study on chemical analysis of basic slag—Ⅶ)

Dr. Shigeo WAKAMATSU.

#### I. 緒言 638~640

最近希土類元素を添加した鋼が多く製造されるようになった。これにともなつて、鉄鋼および鋼滓中の希土類元素の定量が必要となつてきた。

このうち、鉄鋼中の希土類元素の定量法に関してはすでに多くの研究があり、公定法的性格を持つ「学振分析方法」も制定されるにいたつた。

しかるに、鋼滓中の希土類の定量法については従来あまり研究されておらず、報告もほとんどない。よつて、著者はこの分析方法について検討を行なつた。

#### II. 実験

鉄鋼中の希土類元素の実量においては、試料を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分解後、希  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸性溶液中から希土類元素を弗化物として沈殿させ、Fe その他から分離する方法が一般に行なわれ、また、この分離方法が他の方法に比してすべての点で勝れているのであるが、塩基性鋼滓の場合は  $\text{CaO}$  を多く含有するから、この分離方法をただちに應用することはできない。そこで  $\text{NH}_4\text{OH}$  によつて希土類元素を Fe その他と分離したのに水酸化物として沈殿させ、Ca, Mg その他を分離したのち、希土類元素を弗化物として沈殿させて Fe その他から分離することとした。

##### 1. 試料の分解および弗化物の駆除

塩基性鋼滓は  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  など容易に分解するが、 $\text{SiO}_2$  を相当量含有し、かつ弗化物をも含む場合があるから、これらを予め分離あるいは駆除しておく必要がある。よつて、試料を  $\text{HNO}_3$  および  $\text{HClO}_4$  で分解し、白煙処理を行ない、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を脱水沈殿

Table 1. Effect of fuming time on the decomposition of  $\text{CaF}_2$ .

Samples	Fuming time (mn)	$\text{CaF}_2$ found (%)
Basic slag from the electric furnace $\text{CaF}_2$ : 20.50%	3	0.08
	4	0.01
	5	0.00

させると同時に弗化物を分解、駆除することとした。

塩基性鋼滓中の弗化物は主として  $\text{CaF}_2$  であるが、これを  $\text{HClO}_4$  白煙処理によつて完全に分解、駆除する条件を求めた。すなわち、 $\text{CaF}_2$  を含有する塩基性鋼滓 0.5g をとり、 $\text{HNO}_3(2+1)$  5ml, および  $\text{HClO}_4(60\%)$  20ml を加え加熱分解後、引続き 250~300°C で加熱蒸発し、濃厚な  $\text{HClO}_4$  白煙の発生を認めてから一定時間白煙処理を行なう。冷却後温水 50ml を加え汙過、温水で洗浄後汙紙上の残分中から既報の方法によつて  $\text{CaF}_2$  を定量する。

この結果 Table 1 に示すごとく、5mn 白煙処理を行なえば完全に  $\text{CaF}_2$  を分解し、F を駆除できることがわかつた。

##### 2. $\text{NH}_4\text{OH}$ による Ca その他の分離

大部分の希土類元素は pH 7 付近で水酸化物の沈殿を生成する。ただ  $\text{Ce}^{4+}$  は pH 2.4~2.7, La は pH 7.6 程度から沈殿する。したがつて全希土類元素を完全に沈殿させるためには pH を 8 程度とすることが必要である。

また、La は多量にアンモニウム塩が共存すると沈殿が不完全になるので、アンモニウム塩の共存もなるべく避けなければならない。しかし、このような条件で希土類元素を沈殿させると、沈殿量の多い場合は Cr および Mg も一部共沈するおそれがある。これらの点に関してつぎの実験を行なつた。

Ce, La,  $\text{Fe}^{3+}$  および Ca の混合溶液\*に  $\text{HClO}_4(60\%)$  20ml を加え、Table 1 の実験と同様に処理し  $\text{HClO}_4$  白煙を発生させたのち、温水を加えて塩類を溶解し、さらに水を加えて液量を 200ml とする。これにメチルレッドを指示薬として加え、 $\text{NH}_4\text{OH}(1+1)$  で中和し、さらに 5ml を過剰に加える (pH 8~9)。加熱して 2~3mn 煮沸し沈殿を完成させ汙紙を用いて汙過し  $\text{NH}_4\text{OH}(1+100)$  で十分洗浄する。この汙液より EDTA 滴定法により Ca を定量し、沈殿より後述の方法により  $\text{CeO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$  の含量を定量する。この結果を Table 2 に示す。

本法の条件では Ce, La とも定量的に沈殿することが確認された。その他の希土類元素については実験していないが、La の沈殿する条件ではすべての希土類元素も沈殿することが知られているので、実験は省略しても差支えないものと考えられる。

Ca は Fe の共存量が多くなると若干低値を得る傾向が認められる。これは Fe の沈殿に吸着されたためと考

\* Ce, La および Ca は各酸化物を適当な酸で分解し、Fe は電解鉄を  $\text{HNO}_3$  で分解し、それぞれの金属の溶液を調製した。