

Photo. 1. Residual metals with various Sn addition.

は溶湯内部に未放出の気泡を内包するものが多く、また坩堝壁または底部の侵食が激しく、しばしば破れて溶湯が粉末中に流出していた。一方 Sn を添加したものでは、フラックスとして使用した場合はもちろん、浴として前後 2 回で計 2 g 程度しか使用しなかつたときでも、凝固後残留金属の状態から推して溶湯の状態が異なつていようように考えられる。凝固時の Sn の溶解度などが関連するものと思われるが金属光沢が失われ気泡が残留していないことが明らかである。また、坩堝の侵食も試料のみの場合より少なくなつていよう。Sn の坩堝内における挙動を考えると、試料と均一な溶湯を作るが、Sn は C 溶解度を減少せしめる⁶⁾⁷⁾ので溶湯の C 飽和量も鉄鋼のみの場合より少なく流動性が増すものと考えられる。これは試料から発生した CO ガスの放出に有利な現象であり、Table 3 にみられるように試料のみ溶解した場合のバラツキが Sn 添加により減少し安定した分析値を示すようになることから理解できる。また、蒸着膜による吸着について考察すると高 Al、高 Mn 含有鋼において Sn 浴法では CO 抽出が不完全であるが、Sn フラックス法では安定した精度の良い分析値が得られていることから、各試料に対し一定重量比以上の Sn を同時に投入添加すれば Al または Mn 蒸着膜による CO 吸着を防止することができると考えられる。

3.7 各鋼種についての分析結果

本方法の適用範囲について調査した結果ほとんど全鋼種分析可能なことが判つた。低酸素高炭素鋼または高 Mn 耐熱鋼の一部には精度の良くないものが 1, 2 みられるが Sn 添加量の変更などにより改善されると考える。Sn 浴と Sn フラックス法を比較すると純鉄、炭素鋼でも後者の方が精度よく、安定した方法であることが判つた。

4. 総 括

アルゴン流動クーロン測定法鉄鋼中酸素分析装置について実用化試験を行ない大略次のような結果が得られた。

(1) Sn の添加方法として、試料ごとに一定重量比で投入する Sn フラックス法が良好な結果をあたえることが判つた。

(2) 適用範囲は普通鋼をはじめ特殊鋼の大部分にわ

たることが明らかになつた。高 Al、Mn 鋼でも精度よく真空溶融法と一致した分析結果を示している。

(3) 低酸素含有鋼についても真空溶融法に一致し、より精度のよい分析値が得られている。

(4) 高 S 含有鋼についても液体酸素トラップなど付属装置なしで十分に分析できることが明らかになつた。

文 献

- 1) B. D. HOLT & H. T. GOODSPEED: Anal. Chem. 35 (1963), p. 1510
- 2) J. HANCART, et ali.: Revue de Metallurgie, 57 (1960), p. 911
- 3) 後藤, 池田, 大沼: 鉄と鋼, 50 (1964) 12, p. 2126
- 4) V. A. FASSEL & W. A. GORDON: Anal. Chem. 30 (1958), p. 179
- 5) K. ABRESCH & H. LEMM: Archiv. Eisenhüttenw., 30 (1959) 1/6
- 6) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 841
- 7) "Electric Furnace Steelmaking" ASME, (1962)

(199) 交流ポーラログラフ法によるブリキ用スズ地金中の不純物の定量

東洋鋼板, 下松工場

宮本 安・○長村繁雄・原田尚信

Determination of Impurities in Tin-Ingots for Tinplate by A. C. Polarographic Method.

Yasushi MIYAMOTO, Shigeo NAGAMURA and Naonobu HARADA.

1. 緒 言

スズ地金中の不純物 (Pb, Bi, Cu, As, Sb) は、ブリキの品質を左右する重要な因子である。その分析法として、従来は、直流ポーラログラフ法で定量を行なつていたが、感度および精度の点で、交流ポーラログラフ法に劣り、電解スズのような高純度スズ中の不純物の定量は困難なため、交流ポーラログラフ法を利用し、Cu, Bi, Pb, As, Sb の定量について検討した結果を報告する。

Table 1. Reduction wave of each element in supporting electrolyte.

Supporting electrolytes	Cu	Bi	Pb	As	Sb
1 mol Potassium citrate	Good	No reduction wave	Good	—	—
1 mol Perchloric acid	Poor	//	//	—	—
1 mol Phosphoric acid	//	//	//	—	—
1 mol Hydrochloric acid	—	—	—	No reduction wave	No reduction wave

2. 実験方法

2.1 試薬

鉛標準溶液: 金属鉛 (特級品) を希硝酸に溶解し, 100 $\mu\text{g/ml}$ の溶液を調整.

銅標準溶液: 金属銅 (特級品) を希硝酸に溶解し, 100 $\mu\text{g/ml}$ の溶液を調整.

各種試薬は, いずれも市販特級品, もしくはそれに相当するものである.

2.2 装置

ポーログラフ装置は, 島津製 Model SH-UI に同社製 AC Polarograph, Type BE-1 型を接続して用いた. 対極は飽和甘汞電極で, 滴下極の特性は, $t=4.5 \text{ sec/drop}$, $h=35 \text{ cm}$, 温度は $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ である.

2.3 分析操作

試料 20 g を混酸 (塩酸 5 : 硝酸 1) を用いて溶解し, 硝酸 10 ml を加えて, スズを完全に酸化する. 冷却後, 水を用いて, 約 200 ml に希釈する. 水酸化ナトリウム溶液 (50%) 120 ml を加え, 水酸化スズを完全に溶解し, 硫化ナトリウム溶液 (5%) 20 ml を加え, Cu, Bi, Pb, Fe を沈でんさせこしわけける. 硫化物の沈でんは臭素水と, 硝酸 (1+1) で溶解後, 硫酸 (1+1) の少量を加え, 加熱し白煙を生じせしめる. これに塩酸 (2+100), 約 100 ml を加え, 加温して可溶性塩を溶解し, 硫化水素ガスを通じて, Pb, Cu, Bi などの沈でんを生成せしめ, こしわけける. 硫化水素ガスを飽和した塩酸 (2+100) で沈でんを洗浄し, 沈でん物は臭素水と硝酸 (1+1) の少量で溶解し熱水で洗浄する. 母液は蒸発し, シロップ状となし, 水酸化ナトリウムで中和後, クエン酸カリウム (pH=6.0) 20 ml を加え, 水を用いて 50 ml とし, 十分ふりまぜる. この溶液を常法により, $-0.1 \text{ V} \sim -0.9 \text{ V}$ 間のポーログラフをとり, あらかじめ作成した検量線より不純物量を求める.

3. 実験結果および考察

3.1 支持電解質の検討

直流ポーログラフ法に使用しているクエン酸カリウム支持塩が, 交流ポーログラフ法に使用できるか否か, また他の適当な支持電解質が有るかについて検討した結果を Table 1 に示す. Table 1 から明らかなように, Cu, Pb の支持電解質は, クエン酸カリウムが適当であり, As, Sb また, Bi については, 同時定量用の適当な支持電解質が見出せなかつた.

3.2 溶存酸素の影響

通常交流ポーログラフ法において, とくに電極反応が可逆的である場合は溶存酸素の影響を無視できるものと考えられており, Pb, Cu はクエン酸カリウム溶液中で良好な還元波を示すため, 影響はないと思われるが, 一応

検討した. その結果, 溶存酸素は, ほとんど影響しない. 3.3 荷電々流補償回路の補償容量, 抵抗をおのおの変動させ最良のポーログラフおよび最高の拡散電流値を得る条件の検討

補償抵抗を一定 (∞) にし, 補償電流を変化した場合の, 拡散電流値と補償容量との関係を Fig. 1 に示す.

また, 補償容量を一定 ($0.7 \mu\text{F}$) にし, 補償抵抗を変動

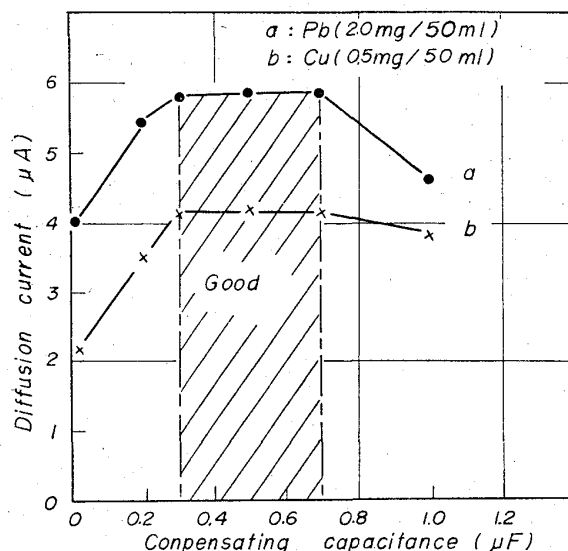


Fig. 1. Relation between compensation capacity and diffusion current (μA).

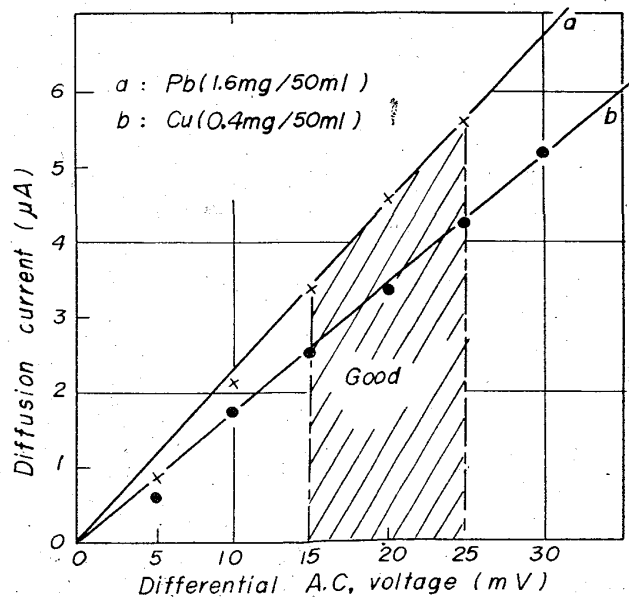


Fig. 2. Relation between differential A. C. voltage and diffusion current (μA).

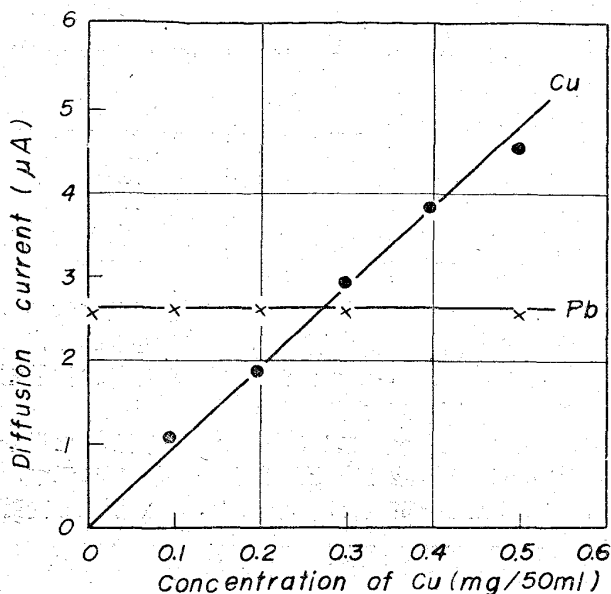


Fig. 3. Relation between diffusion current and concentration of Cu, when 1mg/50ml Pb is added.

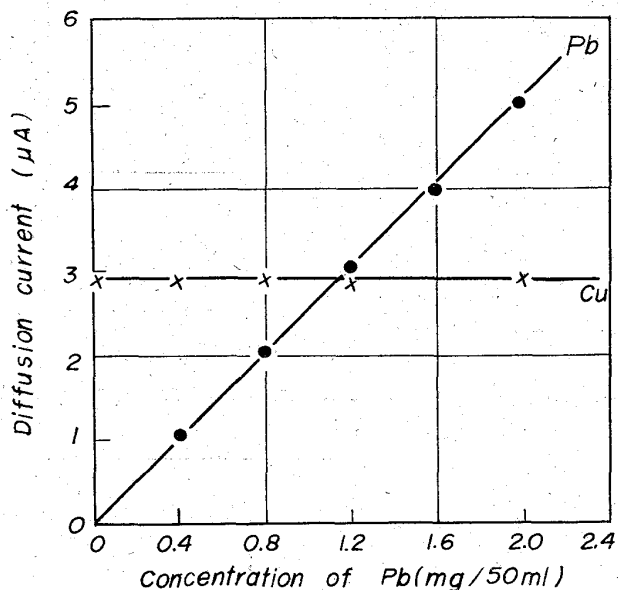


Fig. 4. Relation between diffusion current and concentration of Pb, when 0.3mg/50ml Cu is added.

Table 2. Diffusion current of A. C. Polarographic method and D. C. Polarographic method.

Method	D. C. Polarograph (μA)	A. C. Polarograph (μA)	DC.P: AC.P
Pb (1.6 mg/50 ml)	0.53	4.68	1: 9
Cu (0.4 mg/50 ml)	0.37	3.63	1:10

した場合、補償抵抗 (∞) のみ測定が可能であつた。

以上の実験により、補償抵抗 (∞) のとき、Pb, Cu いずれの場合でも、補償容量 $0.3 \sim 0.7 \mu\text{F}$ の範囲で良好な結果が得られた。

3.4 重畳交流加電圧と拡散電流値の関係

Fig. 2 に示すごとく、重畳交流加電圧は、高い方が拡散電流値は高い値を示すが、波型等により 20 mV が適当と思われる。

3.5 鉛、銅濃度と拡散電流値の関係

補償容量 $0.7 \mu\text{F}$ 、補償抵抗 (∞)、重畳交流加電圧 20 mV、おのおのを一定にした場合の拡散電流値と銅、鉛量との関係を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。銅、鉛量をおのおの変えた場合、銅、鉛濃度と拡散電流値は、実験範囲内 (Cu, $0 \sim 0.5 \text{ mg}/50 \text{ ml}$, Pb, $0 \sim 2.0 \text{ mg}/50 \text{ ml}$) では、直線関係が存在し、波型も良好である。

3.6 A. C. ポーラログラフ法と D. C. ポーラログラフ法との拡散電流値の比較

A. C. Polarograph は、D. C. Polarograph に比較して約 9~10 倍の感度を有する。

4. 結 言

スズ地金分析に交流ポーラログラフを使用することによつて、Pb は $0.0002(\%)$ 、Cu は $0.0002(\%)$ 以上の定量が可能であるが、これは従来行なつていた直流ポーラログラフに比べて約 10 倍の感度を有する。

As, Sb については同時定量用の適当な支持電解質は、見出せなかつた。

文 献

- 1) 機器分析実験法講座: No. 2, p. 98
- 2) 機器による化学分析: (日本分析化学会), (1963), p. 497
- 3) 化学の領域(増刊): 50 号 (1962)
- 4) JIS H 1141: (1953), p. 1

(200) 鉄鋼中のニッケルの吸光光度定量

トピー工業 工博 ○若松茂雄
Spectrophotometric Determination of Nickel in Iron and Steel.

Dr. Shigeo WAKAMATSU.

1. 緒 言

Ni の光度定量のための呈色試薬としては dimethylglyoxime, α -furildoxime, oxamidoxime, 1,2-cycloheptanedione dioxime, 1,2-cyclohexandione dioxime など種々なオキシム試薬が知られているが、これらはいずれもアルカリ性溶液において呈色させるもので操作上不便な点が多い。これに対し Frierson らによつて報告された 1,2,3-cyclohexanetrion trioxime (以下 Nikon の略号を用いる) を用いる方法は、酸性溶液において Ni を 2 価の状態に呈色させるもので、従来の方法とはかなり性格が異なり、操作も簡易である。

よつてこの方法を検討し、鉄鋼試料に応用したところ一応良好な結果を得ることができた。

2. 試薬および装置

(1) Nikon 溶液: Nikon (Eastman Organic Chemical 社製) 0.300 g をアルコール 100 ml に溶解する。

(2) Ni 標準液: 純金属 Ni 0.500 g を HCl(1+1) 50 ml で分解し、ほとんど乾固近くまで濃縮したのち、