

ル法および臭素・エステル法はいずれも高値を示す。

なお原子吸光分析法によつて残査中の Ca, Mg を定量した結果によれば, セミキルド鋼および Si キルド鋼中には 0.0040% 程度の MgO の存在することが認められた。

4. 結 言

実用炭素鋼を対象として, ヨウ素・メタノール法, 臭素・エステル法および温硝酸法による介在物定量法に対する鋼種の適用性を比較検討した結果を総括すればつぎのとおりである。

(1) ヨウ素・メタノール法および臭素・エステル法の場合, i) 試料の形状によつては分解時間がことなり, 鋼種によつては塊状試料は長時間を要するので, なるべく表面積が大きく, しかも磁氣的に回転しやすい扁平状または円板状がよい。切粉試料では採取時における試料表面の酸化により FeO の定量値が高値を示す傾向がある。ii) 本法では酸化物以外に炭化物および窒化物も同時に抽出されるが現在のところこれら化合物を完全に除去することは困難である。iii) ヨウ素・メタノール法ではさらに硫化物も抽出されるが, 分解温度を高くすることによつてほぼ完全に分解することができる。また臭素・エステル法および温硝酸法では硫化物の影響を考慮する必要はなかつた。

(2) いずれの分解法においても定量される Al_2O_3 および SiO_2 値は比較的よく一致し, FeO, MnO および Cr_2O_3 値は分解法によつてちがった値を示したがいずれも方法自体による再現性は良好であつた。

(3) 真空溶融法によつて定量した O 量と, 酸化物系介在物定量値より換算した O 量は, セミ・キルド鋼ではヨウ素・メタノール法および臭素・エステル法が, キルド鋼では温硝酸法がよく一致し, リムド鋼ではいずれの方法においても低値を示した。

(4) セミ・キルド鋼にはヨウ素・メタノール法および臭素・エステル法が, キルド鋼には温硝酸法が適切であると考えられる。またヨウ素・メタノール法のリムド鋼への適用にはかなり問題がある。

文 献

- 1) 鉄鋼化学分析全書: 第 8 巻, 日刊工業新聞社
- 2) 井樋田, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 9, p. 1633

抽出光度法による鋼中の微量ホウ素の定量*

トピー工業

工博 若松 茂雄・樋口 正通
Spectrophotometric Determination of Microamount of Boron in Steel by Solvent Extraction Method

Dr. Shigeo WAKAMATSU and Masamichi HIGUCHI

1. 緒 言

最近微量の B の定量に, 蒸留法その他めんどろな分離操作を必要とせず, 操作の簡易な利点のある抽出光度法

が多く用いられつつある。抽出光度法として種々の方法が報告されているが, 鉄鋼中の微量 B の定量には DUCRET¹⁾の, B を HF により BF_4^- としたのち, メチレン青と作用させ, 生成した錯体をジクロロエタンで抽出する方法が, JIS に規格法²⁾として採用され, 広く一般に利用されている。

しかし, この JIS の方法²⁾は, 試料の分解に希薄な H_2SO_4 と H_3PO_4 を用い, 分解後 H_2O_2 で Fe その他を酸化する方法をとっているため, 炭素鋼のような単純な鋼であつても, 試料中の B を完全に溶解することが困難で, 残分処理を必要とし, 操作が繁雑となるばかりでなく, 誤差の入る機会が多くなる欠点がある。

また, この方法では, 抽出時の H_2SO_4 の濃度が比較的濃いため, 空試験値が大となり, 逆に錯体の吸光度が低下する傾向がある。それで比較的高濃度のメチレン青溶液を多量に使用し, 錯体の吸光度の低下を防止しているが, これにより一方では一層空試験値が増大する結果となつている。このため吸光度の測定にさいしては, 抽出液を 2~5 倍にうすめて空試験値の低下をはかっている。このことは同時に本法の感度を低下させることを意味し, 元来微量の B の定量に適した方法でありながら本法の条件のもとでは微量の B の定量の場合, 感度が不十分で適用が困難となつている。

著者らは, これらの難点を解決し, 本法を改良する目的で, 試料分解方法, 空試験低下方法, その他の操作について検討し, 簡易, 迅速で, しかも微量の B の定量に適する操作法を確立した。以下この経過を報告する。

2. 試薬および装置

2.1 試 薬

a) B 標準液: 精製した H_3BO_3 0.5716 g を水に溶解し, 水を加えて正しく 1 l とし, さらに水で正しく 10 倍にうすめて使用した。

b) メチレン青溶液 (0.0001M): メチレン青 1.8696 g を水に溶解し, 水を加えて正しく 500 ml とし, さらに水で正しく 100 倍にうすめて使用した。

c) HF (2%)

d) ジクロロエタン

e) H_2O_2 (15%)

その他試薬類はすべて特級品を使用した。

2.2 装 置

a) 光度計: 日立 EPO-B 型, フィルター S 66, セル 10 mm

b) pH 計: 東洋理化学 G-A 型, ガラス電極 pH メーター

3. 分析操作

著者らの方法と JIS 法²⁾とを対比して示す。一線の部分は著者らの方法, ……線の部分は JIS の方法²⁾, その他は共通の操作である。

(1) 試料 1 g, 0.5 g をピーカー^{註1)}にはかりとり, H_2SO_4 (1+4) 20 ml および H_3PO_4 (1+16) (1+4) 10 ml を加えて加熱分解する。冷却後 H_2O_2 (15%) 5 ml を加えて Fe などを酸化し, 加熱して過剰の H_2O_2 を分解する。引き続き加熱蒸発して H_2SO_4 白煙が発生す

註1) 白金皿, 石英ピーカー, 軟質ガラスピーカーなど B を含まない適当な容器を用いる。

るにいたらせる。冷却後少量の水を加えて塩類を溶解し、100 mlメスフラスコへ移し標線まで水を加える。

(2) 濾紙(5種B)およびポリエチレン製漏斗を用いてポリエチレン製ビーカー(容量100 ml)に濾過し、少量の温水で残サを洗浄する。残サを濾紙とともに白金ルツボに移し、Ca(OH)₂懸濁液(N/5) 5 mlを加え加熱乾燥する。強熱灰化したのち無水 Na₂CO₃ 1 gを加え20 min間融解する。

(3) 冷却後、さきに濾液および洗液を入れたポリエチレン製ビーカーに白金ルツボを入れ融解物を抽出する。ルツボを水で洗って取り出したのち、ポリエチレン製分液漏斗に洗い移し、液量を約70 mlとする。

(3') 100 mlメスフラスコより正しく10 mlを分取し、ポリエチレン製分液漏斗に入れる。

(4) これにHF(2%) 10 mlを加えて振りまぜ30 min間放置する。つぎに水40 mlおよびメチレン青溶液(0.01M)(0.0001M) 10 mlを加える。さらに水を加えて約100 mlにうすめる。これにジクロロエタン25 ml 20 mlを正確に加え1 min間振りまぜる。静置して2層に分離後、下層の有機溶媒相をとり出し、その5 mlを正確に分取し、乾燥したメスフラスコ注2)に入れ、ジクロロエタンで標線までうすめ、振りまぜる。その一部を光度計のセルにとり波長660 mμ付近の吸光度をはかる。

4. 検 討

4.1 試料分解方法

B含有鋼を酸で処理した場合、完全にBが分解せず一部いわゆる不溶性Bとして残留することは周知の通りで、JISでも前記分析操作にみるように不溶性Bの処理方法を操作本文中に規定している。しかし著者の一人は以前、ステンレス鋼、耐熱鋼などの分解困難な高合金鋼でも試料を王水で分解したあと、H₂SO₄およびH₃PO₄で白煙処理を行えば、試料中のBは完全に分解しうることを認めた⁹⁾。また、最近実松ら⁴⁾も、高合金鋼中のBをH₂SO₄、H₃PO₄処理により完全に分解しうることを報告している。したがって、本研究の対象としている炭素鋼あるいは低合金鋼などでは一層分解は容易であるから、試料分解後上記と同様、H₂SO₄、H₃PO₄による白煙処理を行えば簡単に全Bを分解しえ、残分処理の操作を省略しうるものと思われる。

この点をたしかめるためTable 1の試料を用い、つぎの実験を行なった。すなわち、Table 1の試料をJIS法および著者の方法でそれぞれ処理しBの定量を行なった。ただし、JIS法の場合は備考1の操作により、残分処理を省略した可溶性Bの定量をも行なった。これらの結果をTable 2に示す。

Table 2に見るように、JIS法では残分処理をした全Bの定量値に比し、酸に溶解した部分のみを定量したBの値は常に低値を得ている。このことは、この方法では残分処理をしないと、Bが完全に溶解しないことを物語っている。これに対し、著者らの方法では残分処理をなくとも、JIS法の全Bの値と一致した結果が得られ、白煙処理をすれば、少なくとも実験に使用した炭素鋼、

注2) B 0.0001~0.001% の場合は 10ml, 0.001% 以上の場合は 25 ml のメスフラスコを用いる。

Table 1. Chemical composition of samples (%).

Sample	C	Si	Mn	Ti	Cr	Mo	B
Carbon steel NBS No. 151	0.32 0.55	0.21	0.59	0.04	1.0	0.15	0.0042 0.0027

Table 2. Comparison of decomposing method of samples.

Sample	JIS method		Recommended method
	Sol. B (%)	Total B (%)	Sol. B (%)
Carbon steel	0.0036	0.0041	0.0042
	0.0040	0.0042	0.0040
	0.0034	0.0042	0.0040
NBS No. 151	0.0019	0.0026	0.0027
	0.0020	0.0027	0.0028
	0.0024	0.0025	0.0025

低合金などでは、完全にBが溶解することを示している。

4.2 空試験値の低下について

BF₄⁻-メチレン青錯体はジクロロエタンにより容易に抽出されるが、同時に過剰のメチレン青も一部抽出されて、著しく空試験値を高くする。この対策として抽出後有機溶媒相を水洗して過剰のメチレン青を除去する方法が提案されている⁹⁾。この方法は空試験値を低下させる効果は大きいものの、福土ら⁸⁾も指摘しているように、錯体の吸光度をも低下させるおそれがあり、バラツキの原因となる。

著者らはメチレン青溶液の濃度を低くすることにより空試験値の低下をはかった。この場合も、空試験値とともに錯体の吸光度も低下することが当然考えられる。よって実用上メチレン青溶液の濃度をどの程度まで下げられるかについて実験を行なった。

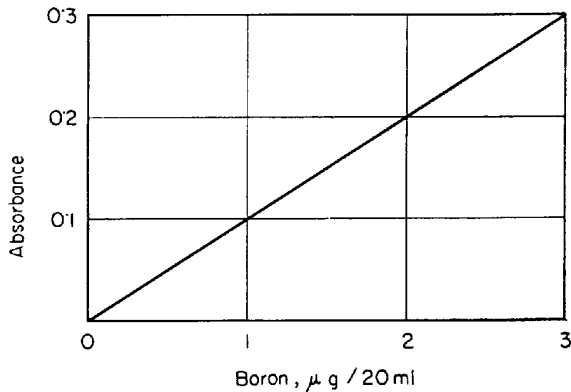
JIS法²⁾では前記のように0.01Mのメチレン青溶液10 mlを使用しているが、神森ら⁹⁾は最高2.5 μgまでの微量のBの定量を対象とした場合、0.001Mの溶液3 mlの使用を推奨している。著者らも、本研究では炭素鋼、低合金鋼中の0.0005~0.005%範囲のBの定量を目的としているので、同じく2.5 μgまでのBを取扱うこととなる。よって著者らの操作の条件、すなわち、上記の分析操作により、B不含の鋼0.5 gに0.005%相当量のBを加えた合成試料を分析し、ただし、メチレン青溶液(0.001M)の使用量のみを変えた結果はTable 3に示すごとくであった。

Table 3の結果から、著者らの方法の条件では0.001Mの溶液3 mlでも空試験値が著しく過大で、精度の良い測定は困難であった。これを1 mlとすることにより空試験値は約1/4に低下することができ、しかも、錯体の吸光度の低下はわずか10数%にすぎず十分実用に供しうることを認めた。この結果から本法では0.0001Mのメチレン青溶液10 mlを使用することとした。

4.3 H₂SO₄濃度の影響

Table 3. Effect of methylene blue concentration on absorbance.

Methylene blue solution (0.001M) added (ml)	Absorbance ($-\log T$) B: 2.5 μg		
	B+Blank	Blank	B
1.0	0.44	0.19	0.25
2.0	0.66	0.38	0.28
3.0	1.1	0.80	0.3

Fig. 1. Calibration curve.
Filter: S66, Cell: 10mm

BF_4^- -メチレン青錯体抽出時の H_2SO_4 の濃度が大であると、空試験値が増大し逆に錯体の吸光度が低下することが知られ、錯体抽出時の最適の pH は 3.2 以下だとされている¹⁾。他の諸法²⁾³⁾⁴⁾では、試料分解後そのままひきつづき抽出操作にうつるので、 H_2SO_4 濃度の比較的高い状態で抽出しなくてはならない。これがため、錯体の吸光度の低下を防止する目的で高濃度のメチレン青溶液を使用せねばならず、これにともなつて空試験の増大をきたしている。

著者らは、試料分解後試料溶液の 1/10 量を分取し、 H_2SO_4 の濃度を調節する方法をとることにより、試料の分解には必要にして十分な酸を使用し、錯体抽出時には最適の酸の濃度にさげることができた。著者らの規定した条件で操作した場合、抽出時の pH は 3.1~3.2 の範囲となる。このため、うすいメチレン青溶液を使用しても、空試験値の低下するわりには錯体の吸光度が下らないのであると思われる。

4.4 検量線の作製

B 不含の鋼 0.5 g を 3 分析操作 (1) の著者らの方法によつて処理し、つぎに (3') により正しく 10 ml を分取し、これに B 標準液 (B として 0~2.5 μg の範囲) を加え、以下 (4) にしたがつて処理し、吸光度を測定し、Fig. 1 の検量線を得た。ただし、B 添加量 0 の場合の吸光度を空試験値として差し引いてある。したがつて実際試料の分析のさいも試料と併行して B 不含の鋼を同様に処理して、これの吸光度を空試験値として、実際試料の測定値から差し引くことが必要である。

4.5 分析例

著者らの方法によつて 2~3 の B 含有鋼中の B を定量した結果を Table 4 に示す。JIS の抽出光度法とほぼ一致した値が得られた。この方法によれば、分析所要時

Table 4. Determination of boron in carbon steels.

Sample	Recommended method		JIS method
	Absorbance ($-\log T$)	B found (%)	Total B (%)
C-steel No 1	0.034	0.0007	0.0008
	0.035	0.0007	
	0.040	0.0008	
" No 2	0.055	0.0011	0.0011
	0.064	0.0013	
	0.060	0.0012	
" No 3	0.130	0.0026	0.0027
	0.122	0.0024	
	0.120	0.0024	
" No 4	0.163	0.0033	0.0033
	0.174	0.0035	
	0.169	0.0034	

間は約 70 min, JIS 法では約 140 min で、1/2 に短縮された。

文 献

- 1) L. DUCRET: Anal. Chim. Acta, 17 (1957), p. 213
- 2) JIS G 1227 (1963)
- 3) 若松: 分析化学, 7 (1958), p. 372
- 4) 実松, 石黒: 学振報告, 19委 8288 (1966)
- 5) 神森, 田口, 石黒: 分析化学, 15 (1966), p. 1376
- 6) 福土, 柿田: 同上, 15 (1966), p. 553

維新前後における日本の海外技術移植過程のドイツとの比較について*

アジア経済研究所 黒岩俊郎

On the Comparison between Acceptance of Modern Iron-Making Technology in Germany and that in Japan at Meiji-Ishin

Tosiro KUROIWA

1. 緒言 (本研究の目的)

自主技術の確立、なおすんで開発途上への技術輸出などがこれからの日本製鉄技術最大の課題であるが、この問題を考える時、日本製鉄技術の発達過程を分析することは一つの大きな示唆を与えるものである。

本研究は維新前後における日本の鉄鋼技術移植過程を 19 世紀後半におけるドイツのイギリスからの技術導入過程と比較検討し、合わせて今後の鉄鋼技術の進路を模索するものである。

2. 研究方法

安来、千種 (兵庫) などのたたら跡、伊豆葎山の反射炉跡、釜石製鉄所の各種遺跡、中小坂鉱山跡など現地調査を行なう一方、刊行、未刊行文献による調査を併用し

* 第73回講演大会にて発表 講演番号 190 昭和42年5月10日受付