

チオシアン酸水銀吸光光度法およびけい光X線分析法によるスラグ中の塩素の定量

新日本製鐵(株)基礎研究所 稲本 勇,

○田中 勇, 佐藤公隆, 大槻 孝

1. 緒 言

鉄鋼の高純度化への新しい要請にともなって、精錬時における不純物元素を低減化する研究が鋭意推進されており、その一環としてスラグ中の塩素の精度のよい定量法が必要とされるようになった。塩素イオンの定量法としては、例えば、重量法や滴定法、チオシアン酸水銀吸光光度法などが知られており、特にチオシアン酸水銀吸光光度法は岩石や工業用水に適用されているものの、スラグ中の塩素の定量法についての検討例は見あたらない。

本研究にあたっては、まず基準とするべき湿式化学分析法の確立を図るためチオシアン酸水銀吸光光度法の適用性を調べるとともに、フッ素の場合^{1)~3)}に準じてガラスビード試料を用いてけい光X線分析法により定量する方法について検討した。

2. 吸光光度法の検討

チオシアン酸水銀吸光光度法は、塩素イオンがチオシアン酸水銀(II)と反応して解離し難い塩化水銀(II)が生成するためチオシアン酸イオンを遊離するので、鉄(III)イオンと反応させてチオシアン酸鉄(III)としその呈色を利用する。すなわち、スラグ試料を炭酸ナトリウムとホウ酸で融解し、6 N硝酸で溶解抽出したのち、硫酸第二鉄アンモニウム溶液とチオシアン酸第二水銀アルコール溶液を加え、呈色したチオシアン酸鉄(III)の吸光度(460 nm)から塩素含有率を求める。この方法は1%以上の塩素の定量に適用されるが、試料のはかりとり量と分取比を変えることによって、1%以下の場合でも適用可能である。分析例は表1に示すとおりであり、その定量操作の所要時間は1試料当たり30分程度である。

3. けい光X線分析法による検討

試料調製をブリケット法で行うと粉碎時における塩素の挙動や加圧成形後の均質性などに難点があるため、フッ素の場合^{1)~3)}と同じようにガラスビード法を適用した。

融解条件は、試料0.5000gに対して融解剤としてのホウ酸リチウムと消泡はく離剤としての臭化カリウムを100:1000:1(重量比)で配合し、それ以外はフッ素を対象とする場合と同じでよいことを確かめた。検量線は0.4~10%の範囲で良好な直線性があり、くり返し再現精度も良好である。含有率の高い共存成分であるCaOは40%以上になると強調効果により高値を与えるが、Fe₂O₃は40~70%でもほとんど誤差を与えることはない。

分析値を吸光光度法による定量値との間で正確さ(δ_d)として評価すると表2に示すようになり、分析の所要時間は1試料当たり10分程度である。

1)田中, 大槻, 佐藤: 分析化学, 28, 293(1979).

2)K. Sato, et.: X-Ray Spectrom., 8, 68(1979).

3)佐藤, 田中, 大槻: X線分析の進歩, 11, 139(1979).

表1 吸光光度法による混合および
実際試料中の塩素の定量例

試料	定量値(%)	共存主成分
Mixed	10.2, 10.0	CaO, Fe ₂ O ₃ , Cl 10%
A	10.9, 10.5	CaO, Fe ₂ O ₃
B	10.8, 10.5	CaO, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂
C	7.8, 8.0	CaO, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂
D	6.4, 6.5	CaO, Fe ₂ O ₃ , CaF ₂
E	10.9, 11.0	CaO, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂
F	9.8, 9.8	CaO, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂

表2 けい光X線による塩素の分析
値とその正確さ

試料	化学(%)	X線(%)	d(%)
A	10.7	10.9	0.2
B	10.6	11.3	0.7
C	7.9	7.1	-0.8
D	6.4	6.3	-0.1
E	11.0	10.5	-0.5
F	9.8	9.5	-0.3
δ_d			-0.49