- 14) M. Codell, G. Norwitz : *Anal. Chem.*, 27, 1083 (1955).
- 15) M. Codell, G. Norwitz : *ibid*, 30, 524 (1958).
- 16) 小田伸彬, 片山 上, 遠藤主計 : 金属誌, 22, 8, 408 (1958).
- 17) S. J. Bennet, L. C. Covington : *Anal. Chem.*, 30, 363 (1958).
- 18) W. R. Hansen, M. W. Mallett, M. J. Trzeclak : *ibid*, 31, 1237 (1959).
- 19) 大竹康元 : 住友金属, 10, No. 2, 111 (1958).
- 20) 荒川三千夫, 鹿島忠信 : 住金ガス分析分科会資料, No. 45 (1957).
- 21) D. H. Wilkins, J. F. Fleischer : *Anal. Chim. Acta*, 15, 334 (1956).
- 22) B. Mesick, R. Thielmann, S. Vigo : *J. Metals.*, January, 175 (1957).
- 23) Metallurgical Advisory Committee On Titanium (U. S. A.) : Minutes of Fourth Meeting of Panel on Method of Analysis, May, (1956), Private Communication.
- 24) 河根 誠, 高橋満直 : チタニウム懇和会分析分科会資料, No. 121 (1956).
- 25) W. A. Dupraw, H. J. Oneill : *Anal. Chem.*, 31, 1105 (1959).
- 26) T. D. Mckinley : *J. Electro. Chem. Soc.*, 103, 561 (1956).
- 27) V. A. Fassel, W. A. Gordon : *Anal. Chem.*, 30, 179 (1958).
- 28) L. P. Pepkowitz, W. D. Mork : *ibid.*, 26, 1022 (1954).

☆

Determination of oxygen in titanium by vacuum fusion analysis with iron-tin bath technique.
Kameji SHIMASAKI, Susumu SHINDO and Kaoru HOSODA (Osaka Titanium Co., Ltd.)

The vacuum fusion method has been most widely used for determining oxygen in metals. To apply the method to a routine analysis of titanium, however, it is necessary to simplify the apparatus and to select a bath having an excellent reliability. In this report, a method for the determination of oxygen in titanium using a proper apparatus having an iron-tin bath is presented.

The titanium sample is taken, with tin weighing two times of the sample, into a graphite crucible filled with molten iron containing 15~30% of tin in weight. Consequently, oxygen can be determined in good reproducibility without the insufficient extraction of gas which may be resulted from the solidification of bath caused by the existence of excess carbon. Using the presented iron-tin bath, and keeping titanium-bath weight ratio below 1.0% and gas extraction temperature at 1800~1850°C, 3~5 samples for a set of apparatus gave satisfactory analytical values. The reproducibility of the method was 4.1% as standard deviation, and the time required was 170 minutes, per sample.

(Received Nov. 26, 1959)

白金浴真空溶融法による金属チタン中の酸素の定量*

嶋崎 亀治, 進 藤 進, 細 田 薫**

チタンの真空溶融酸素分析に第1報の鉄-スズ浴につづいて白金を浴として用いる方法について検討した。その結果この浴を用いると、(1) 浴の脱ガスが容易で、かつ浴のブランクは低い。(2) Ti/Ptの割合が鉄浴よりも大きく、かつ浴の流動性がよいので抽出温度 1900~1950°C で試料 12~27 が1回のセッティングで定量できる。(3) 分析途中に作業を中止して浴を冷却しても再開時、簡単な脱ガスをおこなえば変らない精度で定量できる。(4) 本法の所要時間は 40~50 min/sample で、再現精度は変動系数で 2.2~7.9% である。本法を日常分析に採用するための最大の難点である白金の高価格に起因する酸素分析費の増大の点は、浴からの白金回収率 95~97% は確実に可能であるので実際の日常試料当りの分析費は鉄-スズ浴法の 40~60% に過ぎない。

1 緒 言

チタンのような高融点金属中の酸素の真空溶融定量においては、その溶融浴の性能が直接定量値に影響することはいままでもなく、そのために浴に関する多くの報

告^{1)~5)7)~18)}が発表されている。われわれは第1報でチタンの酸素分析に鉄-スズ浴を用いて良好な結果を得たと報じたが、なお真空溶融法を日常分析に用いるためには操作時間¹⁶⁾の短縮をはかることが必要である。

Smiley¹⁰⁾は鉄鋼、アルミニウム、トリウムなどの酸素をキャピラリトラップ法で定量するためにフラックスとして白金を用いて成功したが、チタンに応用した場合

* 金属チタン中のガス分析法の研究 (第2報)

** 大阪チタニウム製造株式会社技術部 : 尼崎市東浜町

は不成功であったと報じている。Gregory¹¹⁾らはベリリウムの真空溶融に白金浴を用いた結果, この浴のジルコンへの適用の可能性を示唆している。その後Wilkins¹⁸⁾らはチタンなどの諸金属の真空溶融法にこの浴を用いて実験し, またかれによってかれが参加している M. A. C. T.²⁰⁾の分析委員会へこの方法のチタンへの適用が提案された。つづいてチタンの真空溶融法または発光分光分析による酸素定量に本浴を用いた報告¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾²¹⁾が発表されたが, なお本法をチタンの真空溶融に適用するためには広範囲な検討が必要であるとされている¹⁵⁾。

われわれは第1報の真空溶融装置を用い, 白金浴によるチタン中の酸素定量のための適正条件を検討した。その結果, Smileyが白金を用いた理由として挙げたPtの低蒸気圧および1800°C以下で炭化物を生成しない特徴がチタンの場合も認められ, とくに後者が結果的に浴の疲労度を少なくし, これが必然的に浴と金属酸化物の反応性を増大する効果となって現われた。具体的に確認された本法の利点としては, (1) 浴の形成が容易でかつ脱ガス時間が短いこと, (2) Ti/Ptの重量割合²⁾は大であること, (3) Pt 25~50 gで試料12~27 gが定量でき, その所要時間は1試料につき40~50 minで他の浴法の1/3~1/4⁴⁾であること, (4) 分析途中に浴を常温まで冷却しても, ふたたび昇温して簡単な脱ガスをおこなうことによって, ひきつづき冷却前と変らぬ精度で試料定量が可能であること, (5) 浴のブランクは軽微であり, 定量精度は良好であること, などである。

本法の最大の欠点¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾とされている白金の高価格による分析費用の増加の懸念も, われわれの実験では浴からの白金回収が容易に95~97%に達することが確認されたので, 逆にその費用は鉄-スズ浴法の40~60%に過ぎないこともわかった。われわれは本法を用いることによってチタン中の酸素の定量を日常工業分析として品質管理, 工程管理に利用することができた。

2 実験経過

2.1 装置および操作法の要旨

装置の全体は第1報²³⁾のものをそのまま用いた。操作の要旨は黒鉛ルツボ中の白金浴で試料を溶融し, 発生するガスを抽出し常法のごとく炭酸ガスを測定するものである。使用する白金はPt 99%以上のものを用いる。

2.2 ガス抽出温度

Ptの融点は1773.5°C²²⁾である関係上本浴を用いた時のガス抽出温度は1800°C以上が必要である。白金浴法としては1900°C¹⁵⁾, 1950°C²¹⁾を, また白金フラッ

クス法として1850°C¹⁶⁾を用いた報告があるが, われわれは1850°C, 1950°Cについて実験した。その結果はTable Iに示すごとく, 両抽出温度の間には有意差が認められないが, 抽出量, バラツキともにわずかに1950°Cが優れているようである。なお2000°C以上ではルツボ壁への浴の浸潤, ブランクの増加などの問題が生じる。

Table I ガス抽出温度

分析 No.	酸素定量値 (%)			
	試料 No. P~1		P~2	
	a	b	a	b
1	0.045	0.046	0.094	0.098
2	0.048	0.050	0.096	0.100
3	0.050	0.047	0.100	0.099
4	0.048	0.049	0.103	0.103
5	0.040	0.050	0.098	0.103
6	0.052	0.047	0.099	0.104
7	0.047	0.047	0.104	0.099
8	0.052	0.050	0.100	0.098
9	0.043	0.044	0.093	0.104
10	0.040	0.046	0.092	0.100
11	0.040	0.046	0.096	0.096
12	0.050	0.044	0.095	0.094
$\bar{x}$	0.046 ₂	0.047 ₂	0.097 ₅	0.099 ₈
σ	±0.0046	±0.0022	±0.0038	±0.0032

a : 抽出温度 1850°C
 b : 抽出温度 1950°C
 ガス抽出時間 : 15 min

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n}}$$

2.3 試料投下時の浴温とガス抽出

真空溶融法においては浴中へ試料を投下する際には浴温を下降させる必要があるとされている¹⁾²⁾⁴⁾⁷⁾⁹⁾¹²⁾¹⁴⁾。しかしながら白金浴によるわれわれの実験では, もしガス含有量の少ない試料(酸素, 水素おのおの約0.15%以下)であるならば抽出温度1900~1950°Cで試料投入しても定量値に影響しない。この場合は浴からのガス蒸発速度が速くなり, したがって抽出に要する時間の短縮および試料投入前後のルツボ温度の昇降に要する時間の節約などの利点がある。ただしガス蒸発速度の増大による拡散ポンプなどの排気能力および一酸化炭素酸化管の能力については十分の実験的考慮が払われなければならない。なお粉末試料, スポンジなどはガス含有量に関係なくこの方法の適用は避けるべきである。

2.4 浴中のチタン濃度限界²⁾

白金浴の重要な特徴の一つはTi/Ptが大きいことである¹⁹⁾²⁰⁾。これは1回のセッティングで処理できる試料数が多いことを意味する。この割合は約20%に達するかも知れないとした報告²⁰⁾もあるが, われわれが実験に

Table II 試料投入温度の影響

実験 No.	酸素定量値 (%)	
	a	b
P ₃ ~1	0.046	0.048
2	0.050	0.049
3	0.054	0.050
4	0.050	0.046
5	0.046	0.052
$\bar{x}$	0.049 ²	0.049 ⁹
σ	±0.0029	±0.0020
a	試料投入温度 1400~1600°C	一酸化炭素酸化時間 2 min
b	1900~1950°C	抽出時間 15 min

よって確認したところでは約 10% 前後が限界のようであった。この結果は Bennett¹⁵⁾, Hansen¹⁶⁾ らの報告とほぼ一致する。しかもこの割合の限界を越した場合でも、もし浴がルツボ壁を浸透しない確認ができたならば、そのまま白金を追加すれば同様精度、浴限界まで定量できる。これらの実験結果は Fig. 1 および Fig. 2 に示した。酸素抽出率はその試料を最適条件下の連続 10~11 回の定量結果の平均値を 100% として表わした。

Fig. 1 および 2 に明らかなごとく、浴中のチタンの濃度限界は Ti/Pt(%) にしてほぼ 10% 付近であるといえる。なお白金を追加する時は追加前の浴状況が良好である場合または良好な状態にしてからおこなうべきである。

Fig. 1 Maximum titanium to platinum weight ratio for the oxygen recovery

Fig. 2 Maximum titanium to platinum weight ratio for the oxygen recovery (When the bath is replenished with 25 g of platinum)

2.5 浴形成の条件

白金浴を用いてチタンを連続溶融ガス抽出していると時々低値の結果が出ることがある。その時期としては必ずしも一定していないが浴形成後の初期に多い。この原因について Smiley¹⁰⁾ は溶融白金の表面に比重の低い TiC が浮上して試料と浴の接触反応を妨害するためであるとしているが、われわれの実験において Ti の存在しない新鮮な浴におこることも少なくない点から推すと、必ずしも TiC の影響のみとは断定できない。Hansen¹⁶⁾ らは白金浴を 1950°C に 6 時間保持した時と、同じ温度で短時間保持した時の融塊について金相学的観察をおこなった結果、前者には大量の大型黒鉛片が浴の頂部付近に密集していたが、後者は黒鉛片の量も大きさも比較にならないほど少なく、小さかったと報じている。またかれらは 2~7% の Ti が含有している白金融塊についても検討して TiC の存在しないことを確認している。われわれが不調の浴について観察した結果、融塊頂部に霜ふり状の組織とその下部に大きな気孔⁹⁾が存在していた。これに反して浴状の良好な融塊は黒鉛片も気孔も存在しない金属光沢をした均質組織であった。

以上の結果からガス抽出不良の原因は浴の流動性悪化⁹⁾によるものと考えられる。すなわち試料投入を観察すると、白色光を発して反応した時のガス抽出は良好であるが、緩慢な溶融反応で終った時はガス抽出は不完全であった。浴が不調となった時の対策として、白金の追加¹⁰⁾, 黒鉛チップをスズ箔に包んで加える¹⁵⁾浴にあらかじめ鉄を加えて置く¹⁶⁾などがあるが、鉄を加えて置くことは必ずしも良好な結果が得られるとは限らない¹⁶⁾。白金の追加は Ti/Pt が限界に近い場合は効果的であるが、この場合余り効果的でない。われわれは浴の流動性を保持するためにスズ^{23,26)}を加えて実験した。スズ添加の時機としては浴が不調になった時、あらかじめ加えて置くことなどが考えられる。

前者については確かに効果的であることを認めたが、不調を防止する目的で最初から加える実験もおこなった。この場合スズの量としては浴からの白金回収にも影響があるので、Sn/Pt として 1/25 までに止めた。その結果は Table III に示すごとく、ほぼ安定した浴状態、良好なガス抽出量が得られた。しかしながら、これをもってこの白金浴法の最適浴条件であるかどうかについては白金回収法の進展とともにおこなう検討の余地がある。

2.6 定量操作

2.6.1 試料調製 分析すべきチタン試料から約

Table III 浴 の 再 現 性

試料および実験 No.	酸素定量値 (%)
P ₁ ~1	0.050
2	0.051
3	0.049
4	0.051
5	0.049
6	0.050
7	0.052
8	0.050
9	0.046
10	0.048
11	0.046
$\bar{x}$	0.049 ₃
σ	±0.0019

浴の組成 (Pt 25g + Sn 1g)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n}}$$

0.15~0.25 g の試片を切りとり, 常法により表面の酸化物の除去処理をほどこし, デシケーター中で乾燥したのち, 正確にその重量を秤量し, 真空溶融炉上の試料保持管中にそのまま納める。

2・6・2 真空溶融炉のセッティング 第1報の Fig. 2⁶⁾のごとく石英管, 黒鉛ルツボの反応管をセットし上部キャップの試料管にはチタン試料を, 別の保持管には浴としての白金およびスズを入れて密栓する。

2・6・3 装置内排気およびルツボ脱ガス 第1報の操作に準じて定量系内および溶融系を 10^{-4} mmHg 以上の真空度とし高周波加熱による黒鉛ルツボの脱ガスをおこなう。ルツボ温度を 1950°C にして 15 分間ガスを抽出捕集し, CO₂ 0.035 cc/15 min 以下であれば次の操作に移る。もしこれ以上のガス量であればふたたび 2200°C に昇温して脱ガス操作をくりかえす。

2・6・4 浴の形成 ルツボ温度を約 1600°C にしてから側管より白金 25 g をルツボ内へ投入し 1950°C に昇温して溶融脱ガスする。ふたたび約 1600°C にしてから金属スズ 1 g を浴中に加え 1950°C で 10~20 分間脱ガスする。白金を投入してからこの脱ガス終了までをできるだけ短時間におこなうことは浴調整の点で非常に重要である。約 40 分間を要する程度におこなうべきである。

2・6・5 空実験 浴形成後 1950°C で 15 分間浴からのガスを抽出捕集して酸化銅管, 水分吸収管, コールドトラップを通じて CO₂ ガスを捕集し, マクレオードゲージで測定する。この空実験値の目標は CO₂ 0.035 cc 以下/15 min とする。

2・6・6 チタン試料の定量 ガス含有量の少ない試料 (酸素, 水素おのおの 0.15% 以下) の場合は浴温

1950°C において試料管からルツボ内へ導入する。ガス含有量の多いと思われる試料は浴温を 1400~1600°C にしてから導入する。1950°C で 15 分間試料からのガスを抽出し, 以下常法にしたがって CO₂ 量を測定し, 前報²³⁾に記載した計算式によって試料中の酸素量を決定する。

本操作条件によってチタン試料 10~13 コ (1 コの重量 0.15~0.25 g) が連続定量できるが, もし途中作業上の都合で分析中断の場合は, 炉内の真空度を破らない処置をほどこしてから浴を冷却すれば, 次の試料分析に際しては 1950°C に昇温して脱ガス (15分) 空実験値を測定してから試料を投入すれば, 中断前と変らない精度で定量できる。われわれの実験によれば装置の真空度を破らない限り, 15時間以上経過しても上述操作を加えるだけで定量が続行できる。

また, ルツボが耐える場合には, そしてもし浴状況が良好であるならば, 白金を追加することによって Ti/Pt 限界 (約 10%) まで追加試料の定量ができる (Fig. 2)。操作としては追加白金を投入し, 1950°C で脱ガスしたのち, スズを追加白金 25 : スズ 1 の割合 (重量) になるごとく加え空実験値を測定してから試料の定量に移る。

なお, いかなる場合でも白金投入脱ガス後は 1950°C 以上に温度を上げてはならない, 浴が急激に不調となるからである。

2・7 再現精度

本法の再現精度を確認するために酸素含有量の異なると思われるスポンジチタン試料 4 種類を選び, それぞれアーク溶解 (融塊の均質をはかるために 2 回の繰返し溶解をおこなった) した金属チタンについて定量実験をおこなった。しかしながら実験の計画不備のために, 4 種類の試料のうち 3 種のチタン中の酸素含有量が全く近似範囲にあることが定量の結果判明したが, ほぼ目的とする精度結果が確認できた。

実験はこの 4 種のチタンをおのおのできるだけ均質な 0.15~0.25 g の試片各 10 コに調製し, 2・6・1 に準じて処理し種類別に保存した。これらの試料を 1 回に 2 試料ずつ日を変えて (浴を変える) おのおの 5 回ずつ定量した。もちろん試料の種類番号は分析者に知れないようにランダムイズして配布した。結果は Table IV に示したごとく本法は良好な再現精度を有していることが確認された。

2・8 本法と鉄-スズ浴法の比較

チタンの同一と思われる試片について両法の比較定量

Table IV 本法の再現精度

浴 No.	実験 No.	試料の種類	酸素定量値 (%)			
			PR-1	PR-2	PR-3	PR-4
1	{	3	0.044	0.047	0.045	0.105
		4	0.049	0.044	0.047	0.103
2	{	7	0.049	0.044	0.045	0.105
		8	0.043	0.049	0.044	0.106
3	{	1	0.041	0.045	0.045	0.110
		2	0.048	0.046	0.044	0.106
4	{	9	0.048	0.044	0.043	0.110
		10	0.047	0.045	0.044	0.103
5	{	5	0.050	0.045	0.047	0.102
		6	0.048	0.048	0.046	0.100
$\bar{x}$			0.046 ₇	0.045 ₇	0.045 ₆	0.105
σ			$\pm 0.003_7$	± 0.0023	± 0.0010	± 0.0028
C. V. (%)			7.9	5.03	2.2	2.7
$\sigma = \bar{R}/d_2 \quad (n=2)$			C. V. (%) = $\sigma/\bar{x} \times 100$			

Table V 比較定量

試料 No.	実験 No.	酸素定量値 (%)		
		白金浴法	鉄-スズ浴法	
P ₃	1	0.055	0.059	-0.004
	2	0.055	0.053	+0.002
	3	0.060	0.053	+0.007
	4	0.056	—	—
	5	0.058	—	—
	$\bar{x}$	0.056 ₈	0.055 ₆	—
P ₉	1	0.046	0.046	± 0
	2	0.046	0.048	-0.002
	3	0.050	0.043	+0.007
	4	0.043	—	—
	5	0.046	—	—
	$\bar{x}$	0.046 ₂	0.045 ₆	—

をおこなった。その結果は Table V に示すごとく両法ともよく一致した値が得られたが、酸素抽出量としては白金浴法がやや高値である。

白金浴法と鉄-スズ浴法の間でもっともいちじるしい相違は操作時間である。上述のごとく白金は浴としての活性度は鉄-スズよりも広く、浴状が安定であるために1回の生成浴中での処理試料数は前者法がはるかに多い。真空溶融法における装置のセッティング、調整などの分析予備時間が分析時間の大半以上を占める現状では、上述の差は真空溶融法を日常工業分析として用いるためには重要な利点となる。現在われわれが用いている日常分析としての両法を比較すると Table VI のごとくである。

3 考 察

第1報に述べた簡素化した定量装置を用いて白金浴真空溶融法によるチタン中の酸素の定量についての基礎的条件の検討をおこなった。その結果

(1) 白金は炭化物を生成し難く¹⁰⁾¹⁶⁾かつ蒸気圧が低い¹⁰⁾のでこれを浴として用いる時はガス抽出温度 1900

Table VI 1セッティングにおける操作時間の比較

手順	作業工程	所要時間 (min)	
		白金浴法	鉄-スズ浴法
1	装量組立および排気	120	120
2	ルツボ空焼および脱ガス	180~240	180~240
3	浴の形成	25	40
4	空実実験	15	20
5	試料分析	360	360
6	浴追加, 脱ガス空実験	30	—
7	試料分析	390	—
所要総時間		1,120~1,180	720~780
1試料当たり所要時間		47~44	240~156

ただし処理試料個数: 白金浴法 25~27, 鉄-スズ浴法 3~5

~1950°C で試料(Ti)を連続, または断続的に, 浴(Pt)に対して試料(Ti)が約 10%(重量)に達するまでは再現性よくガス抽出できる。したがって白金 25~50 g を用い, 試料重量を 0.15~0.25 g の範囲として分析するならば連続 12~27 コの試料の定量が可能である。ただし長時間にわたって高温に保持すると浴の不調がおこり低値をあたえることがあるので, 浴形成の際 Pt 25 g に対しスズを 1 g の割合で加えて置くこと終始安定した浴調でガス抽出できる。

(2) 白金浴の不調についてはまだ確実な原因¹⁰⁾¹⁵⁾¹⁶⁾はつかめ得ないが, おそらく高温による浴頂部への黒鉛の沈殿が原因する浴の流動性の悪化であろうと思われる。不調浴の融塊はその中央部に径 5~10 mm の気孔が存在し, 頂部には黒鉛片の存在が認めれる。正常な浴の融塊は金属結晶状の組織で白色金属光沢を有している。

(3) 本浴法においては粉末およびガス含有量の多い試料を除いては一般に 1900~1950°C で試料投入が可能である。ただしこれによって単位時間内のガス発生量は増大するからガス排気能力, 一酸化炭素酸化能力については十分の考慮が必要である。

(4) 本法において作業時間などの都合で分析を中止した場合は分析再開時に抽出温度範囲で脱ガス空実験をおこなうのみで浴は連続使用できる。ただし再開後の脱ガスは抽出温度以上であってはならないし, またいかなる場合でも空実験以後はその温度以上に浴を昇温してはならない。浴不調の原因となるからである。

(5) 本浴からの白金の回収は本法の実用化のために不可欠の問題である。われわれの実験に関する限り浴からの回収は容易確実であって, 回収率 95~97% は実際に望める数字である。回収された白金の純度も分光分析および使用した結果から 99% 以上は保証できるので, 回収白金の真空溶解精製などは今の所考えていない。この回収実験については別に報告する予定である。

(6) 本法の再現精度は標準偏差 $\pm 0.0010 \sim 0.0037\%$

で変異系数で 2.2~7.9% である。所要時間は 1 試料につき 40~50 min で、分析費用としては白金回収率 95% とすると鉄-スズ浴法の約 60% 程度である。

最後に本実験に関して終始御指導助言を仰いだ当社常務取締役三井三郎博士に本報告をもって感謝の意を表する。

(昭和34年9月, 日本分析化学会第8年会において発表)

文 献

- 1) D. I. Walter : *Anal. Chem.*, **22**, 297 (1950).
- 2) R. S. McDonald, J. E. Fagel, E. W. Balies : *ibid.*, **27**, 1632 (1955).
- 3) W. H. Smith : *ibid.*, **27**, 1636 (1955).
- 4) 野田忠男, 原口 誠 : 神戸製鋼所研報, 第 895 号 (1955).
- 5) W. S. Horton, J. Brady : *Anal. Chem.*, **25**, 1891 (1953).
- 6) W. G. Guldner, A. L. Beach : *ibid.*, **22**, 366 (1950).
- 7) J. K. Stanley, J. v. Hoene, G. Wiener : *ibid.*, **23**, 377 (1951).
- 8) 的場幸雄, 万谷志郎 : 本誌, **5**, 171 (1956).
- 9) 足立正雄 : 同上, **6**, 63 (1957).
- 10) W. G. Smiley : *Anal. Chem.*, **27**, 1098 (1955).
- 11) J. N. Gregory, D. Mapper : *Analyst*, **80**, 230 (1955).
- 12) W. M. Albrecht, M. W. Mallett : *Anal. Chem.*, **26**, 401 (1954).
- 13) G. Derge : *J. Metals*, **1**, No. 1031 (1949).
- 14) 小田仲彬, 片山 上, 遠藤主計 : 金属誌, **22**, 8, 408 (1958).
- 15) S. J. Bennett, L. C. Covington : *Anal. Chem.*, **30**, 363 (1958).
- 16) W. R. Hansen, M. W. Mallett, M. J. Trzechak : *ibid.*, **31**, 1237 (1959).
- 17) V. A. Fassel, W. A. Cordon : *Anal. Chem.*, **30**, 179 (1958).
- 18) D. H. Wilkens, J. F. Fleischer : *Anal. Chim. Acta*, **15**, 334 (1956).
- 19) B. Mesick, R. Thielmann, S. Vigo : *J. Metals*, **1**, 175 (1957).
- 20) Metallurgical Advisory Committee on Titanium : Minutes of Fourth Meeting of Panel on Methods of Analysis, May (1956), Private Communication.
- 21) Rem-Cru Titanium, Inc. : Quality Control Standards, RCA # 57-P 10, 1957; Private Communication (1958).
- 22) 日本化学会編 : 化学便覧, (1958), (丸善).
- 23) 嶋崎亀治, 進藤 進, 細田 薫 : 本誌, **9**, 489 (1960).

☆

Determination of oxygen in titanium by vacuum fusion analysis with platinum bath technique.
Kameji SHIMASAKI, Susumu SHINDO and Kaoru HOSODA (Osaka Titanium Co., Ltd.)

In the vacuum fusion analysis for the determination of oxygen in refractory metals such as titanium and zirconium, the characteristics of the bath to be used has an immediate influence on accuracy, precision of the analysis and required time for it.

In this report, a result of investigation on a vacuum fusion analysis of titanium using platinum bath is given. 25~50g of platinum and 1~2g of tin are melted in a graphite crucible. Using this bath, keeping gas extraction temperature at 1900~1950°C, vacuum fusion analysis of titanium can be done continuously for 12~27 samples. Time required is as short as 40~50 minutes per one sample, and reproducibility is 2.2~7.9% as standard deviation. Speciality of the presented method is to be able to analyze a large number of sample by one set of vacuum furnace at 40~60% cost of iron-tin bath method which has been previously reported by the authors. In addition, even if the operation is stopped during the analysis and the bath is cooled down, the analysis can be reopened with same precision as before by reheating of the bath and simple degassing.

The greatest difficulty for applying the method to routine analysis is the expensiveness of platinum. However, an increase of running cost is rather small, since 95~97% of the platinum can be usually recovered.

(Received Nov. 30, 1959)

EDTA による鉍石中の亜鉛の定量法

平塚 亘, 柏川 嘉一*

鉍石中の亜鉛の定量法として、チオ硫酸ナトリウムで銅を隠蔽し、X. O. (キシレノール・オレンジ) を指示薬として EDTA により滴定する方法を試み、滴定条件、共存元素の影響および分離を検討し定量法を確立した。まず鉛は硫酸で、鉄、アルミニウム、マンガンおよびビスマスは塩化アンモニウム、アンモニア水、過硫酸アンモニウムで分離し、銅はチオ硫酸ナトリウムで隠蔽して滴定した。アンチモン、ヒ素、カルシウム、マグネシウムは共存しても影響ないことを認めた。滴定は常温ででき、終点の変色は明瞭であり、操作も簡単である。この方法を鉍石試料に適用した結果、分析精度、正確度とも良好で、所要時間は黄血塩法の約 2/3 である。もしカドミウムを含有する場合は硫化水素で分離する必要がある。

* 三菱金属鉍業(株)明延鉍業所: 兵庫県朝来郡朝来町