塩基性平炉鋼滓中のライム迅速定量法

谷原 秀太郎*

EDTA 滴定による塩基性平炉鋼滓中のライムの直接定量法を検討した。試料を塩酸および過酸化水素で分解し、塩化マグネシウムを加え水酸化ナトリウムで pH を約 12.5 とし、NN すなわち 1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxy-3-naphthoic acid を指示薬として $M/20$ EDTA 標準溶液を加え、 $M/20$ Ca^{2+} 標準溶液で逆滴定した。本法は所要時間 5～6 分で、塩基性平炉鋼滓中のライムの迅速定量に適用して満足すべき結果が得られた。

1 緒 言

塩基性平炉鋼滓中のライムの定量法として従来はシュウ酸カルシウム法が用いられてきたが、この方法は沈殿口過洗浄の操作が必要で、現場分析などに应用するには迅速度の点で難があった。著者はこの定量に NN¹⁾ を指示薬とする EDTA 直接滴定法を試み、精度ならびに迅速度の点で十分満足すべき結果を得た。

2 実 験

2.1 実験に用いた主たる試薬および器具

$M/20$ Ca^{2+} 標準溶液：メルク社製炭酸カルシウム 5.0045 g をなるべく少量の塩酸に溶解し、加熱して炭酸ガスを除去後正確に 1 l に希釈して用いた。

$M/20$ EDTA 標準溶液：常法により調製し、力価は $M/20$ Ca^{2+} 標準溶液を基準とし pH 12.5 で NN を指示薬として標定した。

塩化マグネシウム溶液(4%)： $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 85 g を水に溶解し、1 l に希釈して用いた。

NN 指示薬：NN の粉末を 100 倍量の硫酸カリウムと混合希釈した市販品 Dotite NN (同仁薬化学製) を用いた。

フッ化カルシウム：特級品を用いそのカルシウム含有量はつぎのようにして決定した。すなわち試料を白金蒸発皿に秤取し、水で湿して硫酸(1+1)を加え加熱して白煙発生に至らしめ、希塩酸に溶解し水酸化ナトリウムで pH 12.5 とし、NN を指示薬として $M/20$ EDTA 標準溶液で滴定した。結果は Ca として 50.76%，CaO に換算して 71.02% であった。

その他： Fe^{3+} は $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， Al^{3+} は $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， PO_4^{3-} は $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ水に溶解して用

い、 Mn^{2+} は過マンガン酸カリウム溶液を塩酸と過酸化水素で還元して用いた。

pH 計：東亜電波製 HM-5 型を用いた。

2.2 NN 指示薬で Ca^{2+} の滴定可能な pH 範囲

500 ml ビーカーに水 200 ml および $M/20$ EDTA 標準溶液 5 ml をとり、水酸化ナトリウムで pH を調整し、NN を指示薬として $M/20$ Ca^{2+} 標準溶液で滴定した。結果は Table I に示すように pH 11.8～13.5 で滴定可能なことがわかった。ただし pH は滴定終了後に測定した値であり、また pH 13.5 以上はおこなわなかった。

Table I NN 使用可能の pH 範囲

pH	$M/20$ EDTA (ml)	$M/20$ Ca^{2+} 滴定値 (ml)	誤差 (ml)	備 考
11	5	—	—	終点不明
11.5	"	—	—	終点判別困難
11.8	"	5.04	-0.02	
12	"	5.05	-0.01	
13	"	5.06	0	
13.5	"	5.08	+0.02	

標準値： $M/20$ EDTA 5 ml = $M/20$ Ca^{2+} 5.06 ml

2.3 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} などの妨害除去のため加うべき塩化マグネシウム溶液(4%)の量

2.2 で滴定は pH 12～13 位でおこなうのが好都合なことがわかったが、この pH では Fe^{3+} 、 Mn^{2+} は着色沈殿を生じて終点判別を困難にするので、この影響を除くためある量の Mg^{2+} を加え共沈せしめる必要がある。300 ml エrlenmeyer フラスコに Fe^{3+} 、 Mn^{2+} のある量および $M/20$ Ca^{2+} 標準溶液 5 ml をとり、水を加えて 100 ml に希釈し、塩化マグネシウム溶液(4%)を種々の量加え、水酸化ナトリウム溶液(20%) 約 5 ml を一度に加えて pH を約 12.5 とし、NN を指示薬とし

* 川崎製鉄株式会社暮合工場：神戸市暮合区脇浜町

て $M/20$ EDTA 標準溶液を加え、 $M/20$ Ca^{2+} 標準溶液で逆滴定した。結果は Table II に示すように試料を 0.1 g 秤取するものとして普通の鋼滓では塩化マグネシウム溶液 (4%) は 10 ml で十分なことがわかった。ただしとくに鉄、マンガンの含有量が高い試料で終点の見にくい場合は 15 ml 加えればよい。

Table II MgCl_2 (4%) 使用量

Fe (mg)	Mn (mg)	$M/20$ Ca^{2+} (ml)	MgCl_2 (ml)	$M/20$ EDTA (ml)	$M/20$ Ca^{2+} 滴 定値 (ml)	誤 差 (ml)	備 考
20	10	5	5	6	—	—	終点不明
"	"	"	10	"	1.06	-0.01	
"	"	"	"	"	1.07	0	
"	"	"	15	"	1.06	-0.01	
"	"	"	"	"	1.08	+0.01	
40	20	"	10	"	—	—	終点不明
"	"	"	15	"	1.08	+0.01	
"	"	"	"	"	1.08	+0.01	
"	"	"	20	"	1.09	+0.02	
"	"	"	"	"	1.07	0	

標準値： $M/20$ EDTA 6 ml = $M/20$ Ca^{2+} 6.07 ml

2.4 妨害元素の検討

2.4.1 Al^{3+} 2.3 と同様に Fe, Mn, $M/20$ Ca^{2+} , MgCl_2 (4%) の一定量を取り、これに Al^{3+} の添加量を変えて同様に滴定した。結果は Table III に示すように塩化マグネシウム溶液 (4%) 10 ml でも Al^{3+} 7.5 mg まで影響がないので、普通の試料では問題にならない。

Table III Al^{3+} の影響

Fe (mg)	Mn (mg)	$M/20$ Ca^{2+} (ml)	MgCl_2 (ml)	Al (mg)	$M/20$ EDTA (ml)	$M/20$ Ca^{2+} 滴定値 (ml)	誤 差 (ml)
20	10	5	10	2.5	6	1.07	0
"	"	"	"	5	"	1.09	+0.02
"	"	"	"	7.5	"	1.08	+0.01
"	"	"	"	10	"	1.18	+0.11
"	"	"	"	12.5	"	1.32	+0.25
"	"	"	"	15	"	1.40	+0.33
"	"	"	15	2.5	"	1.07	0
"	"	"	"	5	"	1.08	+0.01
"	"	"	"	7.5	"	1.07	0
"	"	"	"	10	"	1.08	+0.01
"	"	"	"	15	"	1.08	+0.01
"	"	"	"	20	"	1.42	+0.35

標準値は Table II と同じ

2.4.2 PO_4^{3-} PO_4^{3-} が存在すると一部リン酸カルシウムの沈殿を生ずるおそれがあるが、このものは EDTA で置換可能であるから PO_4^{3-} は本滴定を妨害しないと考えられる。2.4.1 と同様に検討した結果は

Table IV のとおりで、P として 20 mg まで加えたが全然影響がなく、むしろ PO_4^{3-} が高くなるほど終点が見やすくなる傾向があった。

Table IV PO_4^{3-} の影響

Fe (mg)	Mn (mg)	$M/20$ Ca^{2+} (ml)	MgCl_2 (ml)	P (mg)	$M/20$ EDTA (ml)	$M/20$ Ca^{2+} 滴定値 (ml)	誤 差 (ml)
20	10	5	10	5	6	1.07	0
"	"	"	"	10	"	1.08	+0.01
"	"	"	"	15	"	1.07	0
"	"	"	"	20	"	1.08	+0.01

標準値は Table II と同じ

2.4.3 F^- F^- は試料分解時に一部揮散することが考えられるが、残存するとアルカリ性でフッ化カルシウムの沈殿を生ずるおそれがある。しかしこのものはリン酸カルシウムと同様 EDTA で置換可能であり、したがって試料中のフッ化カルシウムはライムに加算定量されるものと思われる。実際試料 (3.2 の No. 4) 0.1 g にフッ化カルシウムを加え、3.1 の操作にしたがって定量した結果は Table V のとおりで、果してフッ化カルシウムは定量的にライムに加算滴定されることがわかった。ただフッ化カルシウムが増加すると終点の変色はやや緩慢になるようであった。

Table V F^- の影響

CaF_2 (mg)	同 CaO 換算 (mg)	CaO 定量値 (mg)	同理論値 (mg)	誤 差 (mg)
0	0	40.6	40.6	0
10	7.1	47.5	47.7	-0.2
20	14.2	55.0	54.8	+0.2
30	21.3	61.8	61.9	-0.1
40	28.4	68.7	69.0	-0.3
50	35.5	75.9	76.1	-0.2

2.4.4 その他 Cr, Ti, Zn, V などは普通塩基性平炉鋼滓中に含まれている程度では全然影響がなかった。

3 実際試料への応用

3.1 分析方法

試料 0.1 g を 300 ml エルレンマイヤーフラスコに秤取し、過酸化水素水 (3%) 5 ml および塩酸 5 ml を加え暫時加熱して試料を分解する。これに水 100 ml および塩化マグネシウム溶液 (4%) 10 ml を加えて攪拌し、水酸化ナトリウム溶液 (20%) 15 ml を一度に加えて攪拌し、NN 指示薬を加え $M/20$ EDTA 標準溶液を赤色が消えてから 1~2 ml 過剰に加え $M/20$ Ca^{2+} 標準溶

液で逆滴定する。赤色が現われ始める点が終点である。次式によりライムを算出する。

$$\text{CaO}(\%) = \frac{\{N/20 \text{ EDTA 添加量 (ml)} - M/20 \text{ Ca}^{2+} \text{ 消費量 (ml)}\} \times 0.2804}{\text{試料 (g)}}$$

もちろんこの方法では全カルシウムが定量されるので、フッ化カルシウムなどが多量で分別定量する必要がある場合は別に定量して差引かねばならない。

3.2 分析結果

3.1 にしたがって実際試料 5 種を分析した結果を Table VI に示す。

Table VI 実際試料分析結果

試料 No.	CaO (%)		同平均値	同シウ酸石灰法	誤差 (%)
1	31.2	31.2	31.2	31.4	-0.2
2	27.3	27.1	27.2	27.4	-0.2
3	30.2	30.2	30.2	30.6	-0.4
4	40.6	40.5	40.6	40.6	0
5	41.1	41.1	41.1	41.0	+0.1

終りに本実験にあたり種々御指導下さった当社 長田部長に厚く感謝します。

(昭和 34 年 3 月 30 日, 第 78 回学振
第 19 委員会第 1 分科会にて審議決定)

文 献

- 1) 同仁薬化学研究所 : ドータイト試薬解説資料, No. 105.

☆

Rapid determination of lime in the basic open-hearth furnace slag by EDTA titration. Hidetaro TANIHARA (Kawasaki Steel Corp., Fukiai Works)

A direct titrimetric determination of CaO in the basic open-hearth furnace slag by use of EDTA has been investigated.

The sample (0.1g) is dissolved in 5ml 3% H₂O₂ and 5ml HCl, 100ml water and 10ml 4% MgCl₂ are added, and 15ml 20% NaOH is added at a time to adjust the solution to about pH 12.5. 1-(2-Hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxy-3-naphthoic acid (NN) being used as an indicator, M/20 EDTA is added in a slight excess and the solution is back-titrated with M/20 Ca²⁺. The time required for an analysis was 5~6min. and the accuracy was found to be good.

(Received Feb. 13, 1960)

ベンゼンによるヒ素(III)塩化物, 臭化物およびヨウ化物の抽出*

田 中 克**

ヒ素(III)の塩化物, 臭化物およびヨウ化物をベンゼンで抽出し抽出率を求めた。方法としては水による逆抽出後モリブデン青を発色させる比色法を検討して用いた。常温(20°C)のもとに両相の比率 1:1 で実験してつぎの諸結果をえた。(1) 塩酸, 臭化水素酸系ではそれぞれ 6M, 4M 付近より抽出がはじまり, 以後酸濃度の増すごとに上昇し, 塩酸では 10~12M で 94~95%, 臭化水素酸では 7M で 94% であった。ヨウ化水素酸系では最大抽出率を示す酸濃度が存在し, 3.0~3.7M ではほぼ 98%, 最高は 3.2M で 98.5% であった。(2) ほとんど抽出を示さない 6M 塩酸中に無水塩化アルミニウムの 1.5 mol/l, マンガン, カルシウムの無水塩化物の 3 mol/l 添加すると抽出率を 94~95% に上げることができた。(3) ヨウ化物, たとえばヨウ化カリウムの 0.1, 0.5, 1.0 mol/l 添加はそれぞれ約 7M, 5.5M, 5M 以上の塩酸, 6M, 4M, 3.5M 以上の臭化水素酸, また 9.5M, 7M, 6M 以上の硫酸中からはほぼ 100% (99.7% 以上) 抽出された。(4) ヒ素濃度 10⁻⁵~10⁻⁷ mol/l では抽出率に変化は認められなかった。

1 緒 言

ヒ素の化学分析ではまず試料中から, あるいは酸, 塩類, 妨害物質などから有効に分離することが重要であ

る。有機溶媒による抽出法の進歩にともなう, ヘテロポリ酸やジエチルジチオカルバミン酸塩などの抽出はすでによく利用されている。またヒ素ハロゲン化物のイオン合系抽出についても数多くの研究があり, たとえば四塩化炭素によるヒ素(III)塩化物の抽出¹⁾ばかりでなく M. Green ら²⁾はベンゼンを用いてゲルマニウム(IV)とヒ素(V)を塩酸中で分離しおのおのの分配を求めた。

* ベンゼン抽出分離法によるヒ素の分析化学的研究 (第 1 報)

** 神奈川県工業試験所: 横浜市金沢区富岡町