金属クロム中の酸素の定量

木村 仁* 池田 重良* 渡辺 俊雄*

Hitoshi Kimura, Shigeyoshi Ikeda and Toshio Watanabe: Determination of Oxygen in Chromium Metal. The investigation was carried out to find the optimum conditions to determine oxygen in metallic chromium by either vacuum fusion method or bromine method. In the vacuum fusion process, oxygen was determined by using iron bath to drop the gas extraction temperature to 2100°. The apparatus used for the bromine method was that used for oxygen determination in titanium metal improved in several parts (bromine bottle and the reaction furnace). The optimum conditions for the determination of oxygen in chromium metal by bromine method are as follows: Bromination temperature $950 \pm 25^\circ\text{C}$ Reaction time 1.5 hr; Sample 0.5 g; Graphite carbon 0.5 g; Argon gas flow rate 8 mL/min. The results of the oxygen determinations in electrolytic chromium agreed well in both methods.

(Received December 26, 1958)

I. 結 言

近年電解金属クロムの工業的生産が行われるに至ったがこれに伴い金属クロム中の微量不純物の定量の研究も行われてある。電解金属クロムは比較的酸素の含有率が高く、したがってその定量は金属クロムの品位決定上重要なものであるからこれを正確かつ迅速に分析することが要求される。本研究は真空熔融法および臭素法による金属クロム中の酸素分析について検討し日常分析法としての最適条件を決定し満足すべき結果を得たのでここに報告する。

II. 真 空 熔 融 法

1. 装 置

従来用いている金属中のガス分析装置を用いた⁽¹⁾。その大要を Fig.1 に示す。すなわち加熱方式は出力 5 kW の

T: Reaction tube
D: Four step mercury defusion Pump.
D': Two step mercury defusion Pump.
S: Dropping mercury pump.
A: Micro orsat gas analyser
M: Macleod manometer
O:
PP: Vacuum pump.

Fig.1 Schematic diagram of vacuum fusion apparatus.

間には黒鉛粉末 (170 mesh) をかるくつけた。黒鉛粉末は灰分 0.1% 以下の良質のものをを用いた。本実験では金属クロムが加熱中突沸し飛散して石英円筒に附着し SiO_2

を還元し実験を不正確にするのを防ぐため Fig.2 の如く石英円筒を黒鉛坩堝と大差ない程度に短くした。真空炉は

a: Quartz tube
b: Graphite powder
c: Graphite tube
d: Graphite cap

Fig.2 Quartz tube and graphite tube for fusing sample.

直径約 50mm のガラス管で金属性 4 段水銀拡散ポンプに直結し抽出ガスの排気速度を高めた。こうして抽出されたガスはさらに硝子製 2 段水銀拡散ポンプ、水銀滴下ポンプでガス溜に捕集され以下ミクロルザット分析装置によって定量した。

2. 分析条件の検討

真空熔融法によるクロム中のガス分析法についてはすでに二三の報告がある⁽²⁾⁽³⁾。金属クロム中の酸素の真空熔融による抽出は酸化物の生成熱から比較すると TiO_2 は 218.1 kcal/mol, Cr_2O_3 は 288.9 kcal/mol であり、また Ti 金属中の酸素の抽出温度は 1850 ~ 1900° で行われていることから⁽⁴⁾、金属クロムの場合にはさらに高温で抽出が行われなければならないことが推察される。一方抽出温度を余り高くするとクロム金属の飛散、空実験値の漸増などによる影響が高くなることに注意しなければならない。チタンの場合にも金属浴の添加により融点を下げてガス抽出を容易にする方法がとられているがクロムの場合にも金属浴の適用を試みた。すなわち試料 0.3 g を採取し金属浴を用いない場合、ニッケル浴を用いた場合、Fe 浴を用いた場合についてそれぞれ 1900°, 2100° および 2250° で酸素の定量を行った。その結果 Table 1 に示したように金属浴を用いない場合には 2250° おいてもガスの抽出が不完全であるが、鉄浴を用いた場合には 2100° 以上の温度においてはガスの抽出が完全であり、ニッケル浴の場合には 2250° で鉄浴を用いた場合と一致した

(2) Sloman H.A. Harvly: J.Inst. Metals, **80** (1952), 391.

(3) F.D Connam: Anal. Chem., **25**(1953), 1891.

(4) 後藤, 鈴木, 大沼: 本誌, **19**(1955), 89

* 東北大学金属材料研究所

(1) 後藤, 鈴木, 木村, 大沼: 鉄と鋼, **42**(1956), 49.

値を得ている。この実験の結果鉄浴が最も適当で、これを用いた場合には2100°でガスの抽出を行うことが出来る。

Table 1 Determination of oxygen by varying the extraction temperature and metallic baths.

Gas extraction temp. Metallic bath used	1900°	2100°	2250°
no.	0.35%	0.37%	0.48%
Ni bath	0.47%	0.49%	0.52%
Fe bath	0.46%	0.53%	0.52%

(i) The value (%) shows the oxygen determined in 0.5 g of Cr sample.

(ii) The quantity of metals used in metallic bath was 10 g.

3. 分析操作

分析操作は次の如くである。試料 0.3 g を秤取し、まず炉の空焼きを行った後鉄浴約 10 g を投入して 2200° で 2×10^{-4} 程度までの真空度として脱ガスをし空実験値が 30 min 間で 0.1 mL 以下となるまで抽出し捕集したガスは捨てた。次に炉温を一度 1500° 位まで下げてから試料を投入し 5 min 以内に 2100° まで上げて炉内圧が試料投入前と同じになるまで約 10 min 間ガスの抽出を行った。そして抽出されたガスはオルザット式微量ガス分析装置により常法によつて定量した。数種の試料について定量した結果を Table 5 に示す。

III. 臭 素 法

臭素法は真空熔融法に比較して高額の経費を要する装置を用いず、また操作が簡単であるなどの特長を有する方法であるが、本法による金属クロム中の酸素の定量については今まで Codell ら⁽⁵⁾の簡単な報告があるのみである。

今回臭素法により金属クロム中の酸素を定量とする場合の諸要点について検討した結果、日常分析法として満足すべき結果を得たから本報でこれを報告する。

1. 装置および試薬

チタン金属中の酸素を定量するときに用いる河根、高橋

a: Argon tank, b: Gas flow meter, c: Refining tube for argon, d: Bromine bottle, e: Reaction tube, f: Reaction furnace, g: Quartz boat, h: Trap, i: Gas flow terminal cock, j: Soda asbestos, k: Tube for CuO, l: furnace, m, n: Magnesium perchlorate, o: Soda asbestos for CO₂ absorption, p: Mariot bottle tube.

Fig.3 Schematic diagram of bromine method.

⁽⁶⁾の考案による装置に準じたものを自製した。臭素瓶は Fig.4 に示したように新しく考案して作製した。この装置によれば臭素およびアルゴン流の切換えが容易である。

Fig.4 Bromine bottle.

アルゴン精製管、反応管は透明石英管を用い一酸化炭素酸化管は不透明石英管を用いその他の装置はSB硝子管を用いた。装置構成図を Fig.3 に示す。
反応管はクロム臭化物の飛散を円滑にさせ反応の進行を容易にするために内径 15 mm のものを用い、また垂直部分も加熱を必要とするためやや長く 80 mm とした。臭素瓶、反応管、冷却トラップの接続および磨合せ部分には弗素樹脂グリースを用い炭酸ガス吸収管は通常の炭素分析に使用するU字型吸収管を用いた。反応炉は反応管の垂直部も加熱し得るように組立てた。反应用ポートは透明石英管を用い炭素粉末は分光分析用黒鉛棒を粉末状とし 80~14 mesh のものを用いた。臭素は試薬特級品を蒸溜して用い、アルゴンガスは市販高純度アルゴン(純度 99.9% 以上)を用いた。

2. 分析操作

始めに炭酸ガス吸収管を除いてアルゴンを通し精製管および酸化管の加熱炉の温度をそれぞれ 550~600°, 650~720° に上昇させ冷却トラップにはドライアイス-水、ドライアイス-メチルアルコールを入れて冷却する。約 15 min アルゴンを通し装置内の空気をアルゴンで完全に置換する。試料 0.5 g を正確に秤取しまず 0.5 g の炭素粉を 3 等分し 1 等分を石英ポートの底にしき、次の 1 等分を試料とよく混合してその上にのせ、さらにその上に残りの炭素を均等にのせて試料をおおう。アルゴンを通しながら反応管のキャップをとり試料を管の中央に送入する。2~3 min 後キャップをしてアルゴン流を正常の状態にもどしてさらに 3 min 後反応管の温度を反応温度まで上昇させる。アルゴンの流速を 8 mL/min に調節し炭酸ガス吸収管をとりつけなおアルゴンを 15 min 通じてから外して秤量する。秤量後炭酸ガス吸収管を取付け臭素瓶を 57~59° に保ちコックを切換えてアルゴンを臭素中通じ反応管に臭素を導いて反応を起させる。90 min 後臭素瓶のコックを切換えて臭素の通気を止め

(5) M. Codell, G. Norwity: Anal. Chem., 28(1956), 2006.

(6) 河根、高橋: 日本化学会第 9 年会講演 (1956); 化学の領域, 11(1957), 41.

アルゴン 30 min を通して一酸化炭素ガスを追出した後炭酸ガス吸収管を秤量し空値を差引き次式により酸素%を算出する。空実験値は同一条件で試料を入れず炭素粉末のみを入れたボートを送入して反応させたときの値である。

$$\text{酸素}\% = \frac{36.36 (W - B)}{S}$$

W : CO₂ の重量 (g) B : CO₂ の空値 (g)

S : 試料の重量 (g)

3. 分析条件の検討

(1) 反応温度および反応時間

上述の分析操作によって反応温度をいろいろ変えて最適温度をしらべてみると Table 2 に示したように 920~

Table 2. Determination of oxygen by bromine method in various reaction temperatures and times.

Sample weight (g)	Bromination temp. (°C)	Bromination times (hr)	Oxygen determined (%)
0.5005	850~900	2.9	0.28
0.5024	900~950	2.0	0.46
0.5001	900~950	1.5	0.51
0.5031	925~975	2.0	0.48
0.5011	925~975	1.5	0.51
0.5022	950~1000	1.5	0.48
0.5005	1000~1100	1.5	0.52

The oxygen value determined by vacuum fusion method was 0.49 %.

1000° の間で良結果が得られた。また 1000° 以上では後述するように石英ボートが還元されるおそれがあるから分析温度としては 950°±25° が最適である。

この温度で分析を行うときは試料を 0.5 g 秤取した場合には反応時間は 1.5 hr で充分であり、反応の終点近くなると結晶片状の臭化クロムが次第に微粉化してくるとともに反応管が過剰の臭素蒸気のために赤味を帯びてくる。クロムの臭化物は反応管の温度が低い部分で急激に凝縮しこのためアルゴンの流速が低下し反応が円滑に進行しなくなるから反応管の垂直部分も充分に加熱して臭化クロムが完全に冷却トラップに捕集されるようにしなければならない。著者らは必要あればガスバーナーで加熱するようにした。

(2) 試料の粒度

試料の粒度については Codell らは粉末状にする必要があることを述べているが、著者らの実験では粒度 30 mesh 以下、30~80 mesh および 80 mesh 以上の 3 種について分析を試みた結果試料の粒度は何等影響がないことが明らかになった。ただし試料は(1)よく炭素粉末と混合し、(2)石英ボートと接触しないようにすることが必要である。

(3) 石英ボートの適用性

Codell によれば金属ジルコニウムやクロム中の酸素の定量的場合のように高温で臭素を反応させる場合には、白金ボートや金のボートを使用しているが本実験ではこれらのボートに比べて入手しやすく、しかも価格の安い点から

石英ボートの使用を試みた。その結果(Table 3)石英ボートは1000°以下ではほとんど重量変化を起さないが、1000°

Table 3 Weight change of quartz boat through one series of bromination procedure.

Reaction temp. (°C)	Weight change of quartz boat (g)	CO ₂ determined as a blank value (g)
900~950	-0.0003	0.0020
925~975	-0.0001	0.0021
950~1000	-0.0002	0.0019
1000~1100	-0.0008	0.0026

Experiment: 0.5 g of graphite powder was placed in a quartz boat and was made to react bromine for 1.5 hours. After that, the weight changes of the boat and CO₂ absorption tube were determined.

附近より上では徐々に侵蝕されるものと考えられ重量変化もやや大きくなり空実験値も大となってくる。したがって 920~1000° の間の温度内では石英ボートは充分使用することができた。

(4) 空実験値

臭素法による酸素定量の際の空実験値に影響を与える主な原因は臭素、炭素粉末およびアルゴンである。本実験では個々の場合の空実験値については検討を行わなかったが、温度を 950°±25° に保ち反応時間を変化させて空実験値の増加の状態をしらべてみると、Table 4 に示すよう

Table 4 Relation between reaction time and CO₂ in blank test.

Reaction time (hrs)	CO ₂ blank (g)	
0.5	0.0013	0.0014
1.0	0.0018	0.0020
1.5	0.0021	0.0022

Graphite powder 0.5 g Argon flow rate 8 mL/min. Reaction temperature 950°±25°.

に反応開始後最初の 30 min で空実験値は 1.5 hr の反応の場合の約 1/2 の値を示しており、1 hr の場合と 1.5 hr の場合の値の差は非常に少ない。これらの結果から Codell らが述べている方法すなわち空実験値として [1 hr の空実験値]×[試料分析の反応時間] として算出している方法は不適当で、反応時間と同一時間の空実験を行い全く同一操作によって空実験値を求めなければならないと考える。

本法ではクロムの反応時間は試料 0.5 g に対して 1.5 hr で充分であるから空実験値も同様に求めることとした。以上の諸条件をまとめていえば電解金属クロム中の酸素の臭素法による定量法としては、

アルゴンガス流量 8 mL/min; 反応時間 1.5 hr; 試料 0.5 g; 反応温度 950°±25°; 黒鉛粉末 0.5 g が適当であることが明らかになった。

4. 分析結果

これらの条件ですでに述べた分析操作によって電解金属

クロム中の酸素の分析を行った。その結果を **Table 5** に示すがこれらの値は真空熔融法の値とよく一致している。

Table 5 Determination of oxygen in metallic chromium by vacuum fusion method and bromine method.

Sample	O ₂ % determined by vacuum fusion method	O ₂ % determined by bromine method
A	0.47	0.47
〃	0.47	0.49
B	0.42	0.44
〃	0.42	0.45
C	0.49	0.53
〃	0.50	0.51

- (1) Vacuum fusion method: Reaction temp. 2100°; iron bath 10 g.
 (2) Bromine method: Reaction temp. 950° ± 250°
 Reaction time 1.5 hr.

IV. 結 言

(1) 金属クロム中の酸素の分析に真空溶解法および臭素法による定量法の適用を試み分析条件を検討した。

(2) 真空熔融法の場合金属浴により酸素ガスの抽出温度を下げる方法を試み金属浴として鉄浴 10 g を用い 2100° でガスの抽出を行うことにより定量が可能であることが明らかになった。

(3) 臭素法による酸素分析法においては「チタン中の酸素分析装置」の一部を改良し反応温度 950° ± 25° で試料を臭素化し酸素を炭酸ガスとして捕集定量することによって一試料につき 1.5 hr 内外で定量が可能である。

(4) 以上の 2 方法により金属クロム中の酸素を定量した結果、両者はよく一致した値を示した。