あるが、 ZrO_2 はほとんど影響がないと考えられる。

5) 軟鋼の場合のように数種の元素が組合さつた場合については、明瞭な結論を下すことができなかった。

Zr の形態別定量ができればさらに明瞭な結果が得られると思われる。

本研究は昭和 29, 30 年度総合科学研究の一部として京都大学沢村教授より分担を依頼されたものであり、研究費を配布され、また研究上御鞭撻下さつた沢村教授に感謝する次第である。(昭. 33—5 月寄稿)

文 献

1) J. Chipman: Basic Open-hearth Steelmak-

ing (1955) 669

2) J. W. Halley: Trans. AIME., **167** (1946) 224

3) 三島徳七, 三橋鉄太郎: 鉄と鋼 **37** (1951) 345

4) 今井勇之進, 広谷宏: 鉄と鋼 **42** (1956) 785

5) E. T. Hayes: Trans. ASM. **43** (1951) 888

6) 足立彰, 水川清, 平岡昇: 鉄と鋼 **43** (1957) 1229

7) Metallurgy of Zirconium (1955) 348~552

8) 沢村宏, 盛利貞: 鉄と鋼 **41** (1955) 1082; **41** (1955) 1175; **43** (1957) 31

9) Zener: Grain Control in Industrial Metallurgy, ASM (1949)

全鉄，酸化チタン，および酸化第一鉄の定量*

(砂鉄およびチタン鉄鉱石の分析法の研究—I)

若 松 茂 雄**

DETERMINATION OF TOTAL Fe, TiO_2 AND FeO

(Study on the chemical analysis of sand iron and ilmenite—I)

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

This work was undertaken to find rapid chemical methods for the analysis of sand iron and ilmenite.

The methods are shown in outline Fig. 1. As the chief source of error in ore analysis was found in the separations, and this takes most of the time, separations were avoided as far as possible. Most of the measurements were made photometrically, and procedures were planned to involve a minimum of manipulation.

Each constituent was determined independently, for example, in a first sample decomposed by fusion with Na_2O_2 in a nickel crucible and solution in H_2SO_4 , after reduced with Zn-amalgam. Total Fe and TiO_2 were determined by titration with $KMnO_4$ using a Na_2WO_4 indicator. SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , V_2O_5 , Cr_2O_3 , and P_2O_5 were determined photometrically. CaO and CaO plus MgO were determined by titration with EDTA. In a second sample decomposed by H_2PO_4 and NH_4VO_3 , FeO was determined by titration with $KMnO_4$. Accuracy was compared favorably with the former methods.

I. 緒 言

わが国は戦後国外の鉄鋼原料資源を失つた結果、国内資源の開発が重要な課題となつた。そのために本邦に豊富に存在する砂鉄が、ふたたび注目されるにいたつた。また最近金属チタン工業の発展にともない、その原料の一つであるチタン鉄鉱石も当然その重要性をましてきた。したがつて、これらの鉱石の分析方法の確立が要望され、砂鉄については鉄鉱石の分析法の一部分として、チタン鉄鉱石については独立して、それぞれ JIS に分析

方法が規定されている¹⁾²⁾。しかしながら、これらの方法は必ずしも完全とはいえず、より正確な、より迅速な方法が要求され、現在もひきつづき各所で分析方法の研究がおこなわれ、種々その結果が報告³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾されている。著者もまた、これらの鉱石の分析方法の研究をかねてからおこなつていた。著者はこの研究において、光度法キレート滴定法、その他新しい手法を用いて、1試料か

* 昭和 32 年 10 月本会講演大会にて発表

** 東都製鋼株式会社技術部

Fig. 1. Flow sheet for analysis of sand iron and ilmenite.

ら簡易、迅速に全成分を定量することを目的とした。そして、Fig. 1 に示した方法によつて、FeO を除きほぼその目的を達することができた。よつて以下この詳細を報告する。

II. Total Fe および TiO₂ の連続定量

1. 従来の方法の検討

(1) 分析方法

砂鉄あるいはチタン鉄鉱中の T.Fe あるいは TiO₂ の定量方法については、従来から種々な報告がある。その主なものをあげればつぎのごとくである。

岩瀬⁹⁾は Thornton¹⁰⁾の方法を用いて砂鉄中の FeO および Fe₂O₃ を連続的に定量した。すなわち、試料を CO₂ 雰囲気中で H₂SO₄ と HF で分解し、KMnO₄ 標準液で Fe²⁺ を滴定したあと、KCNS を指示薬として TiCl₃ 標準液で Fe³⁺ を滴定した。橋¹¹⁾は砂鉄を H₃PO₄ で分解し、Zn-アマルガムで Fe, Ti および V を還元したあと KMnO₄ 標準液で滴定し、これらの全量を求め、さらに同様の方法によつて Fe, Ti および V を還元したあと、空気酸化法によつて Ti を酸化し、KMnO₄ 標準液で滴定して Fe および V の含量を求めた。つぎに V を別に定量し、これらの結果から T.Fe および TiO₂ 量を算出した。森本¹²⁾は砂鉄その他の試料を H₃PO₄ で分解したあと、HCl を加えて FeCl₃ の色を発色させ常法のごとく SnCl₂ で Fe³⁺ を還元し、KMnO₄ 標準液で滴定し T.Fe を定量した。溝口¹³⁾は青木¹⁴⁾の方法を応用し、チタン鉄鉱中の T.Fe および TiO₂ を定量した。すなわち、試料を H₃PO₄ で分解したあと、Zn-アマルガムで還元し、Na₂WO₄ を指示薬として KMnO₄ 標準液で、Fe および Ti を連続的に滴定した。岩崎

ら¹⁵⁾は鉄鉱石およびチタン鉄鉱試料を H₂SO₄ と HF で分解したあと、Zn-アマルガムで還元し、KMnO₄ 標準液で滴定、Fe と Ti の含量を求め、つぎにこれをふたたび Zn-アマルガムで還元し、KCNS を指示薬として Fe³⁺ 標準液で滴定し Ti 量を求め、これらの結果から T.Fe および TiO₂ 量を算出した。なお V の存在する場合は V を別に定量し、補正している。JIS のチタン鉄鉱中の T.Fe および TiO₂ 定量法¹⁶⁾では、試料を K₂S₂O₇ で溶融後、これを Zn-アマルガムで還元し、KMnO₄ 標準液で滴定して、Fe と Ti の含量を求め、別に同様に操作したものを KCNS を指示薬として Fe³⁺ 標準液で滴定して Ti

量を求め、これらの結果から T.Fe および TiO₂ 量を算出した。

(2) 実験結果

上記の各種の方法を Fe³⁺、Ti⁴⁺ および V⁵⁺ の合成試料によつて検討をおこなつた。すなわち、Fe³⁺、Ti⁴⁺ および V⁵⁺ をふくむ溶液を上記の各種の方法で指示することに従つて操作した。ただし、合成試料で実験をおこなつたので、厳密に実験条件を一致させることはできなかったが、主要な部分は原案の条件に忠実に従つた。また、都合により Fe のみを定量した。この結果を Table 1 に示す。

なお、Fe³⁺ 溶液は電解鉄を H₂SO₄ および H₂O₂ で分解し、Ti⁴⁺ 溶液は TiO₂ を K₂S₂O₇ で溶融したのち H₂SO₄ で溶解し、V⁵⁺ 溶液は NH₄VO₃ を温水で溶解し、それぞれ調製した。これらの溶液の添加量は Fe 100.0mg, Ti 50.0mg および V 2.0mg とした。

(3) 考察

Table 1 の結果からつぎのごとく考察される。岩瀬の方法は若干高値を得る傾向がある。これはもちろん V の影響であると思われる。また TiCl₃ 標準液の調製、保存に難点があつて実用的でない。樁の方法は V 量を別に求め、これによつて結果を補正するので正確な結果は得られるが、それだけ手数を要する。森本らの方法も若干高値を得る傾向がある。これも V の影響であると思われる。溝口の方法は操作は簡易であるが、Zn-アマルガムによつて Fe および Ti を還元するさい、V⁵⁺ も V²⁺ に還元されるので、他の方法よりも V の影響が大きい。岩崎らの方法と JIS 法はほぼ同様な方法であるが、JIS 法では V の補正をおこなわないので、溝口法と同様 V の影響が大である。またこれらの方法は 2 度 Zn-アマル

Table 1. Comparison of methods for determination of iron (solutions contained 100.0 mg of Fe^{3+} , 50.0mg of Ti^{4+} and 2.0mg of V^{5+})

Method	Fe found (mg)
Iwase's method	$\left. \begin{array}{l} 101.5 \\ 102.3 \\ 101.9 \end{array} \right\} 101.9$
Tsubaki's method	$\left. \begin{array}{l} 100.9 \\ 99.8 \\ 99.8 \end{array} \right\} 100.2$
Morimoto's method	$\left. \begin{array}{l} 102.1 \\ 100.9 \\ 101.4 \end{array} \right\} 101.5$
Mizoguchi's method	$\left. \begin{array}{l} 103.4 \\ 103.1 \\ 105.5 \end{array} \right\} 104.0$
Iwasaki's method	$\left. \begin{array}{l} 100.3 \\ 100.4 \\ 100.2 \end{array} \right\} 100.3$
JIS method	$\left. \begin{array}{l} 105.0 \\ 102.5 \\ 105.7 \end{array} \right\} 104.4$

ガムによる還元をおこなうので、時間と手数を要する難がある。

砂鉄中にはVの外、Crを含有するものがあるが、こうしたものに、上記のうちZn-アマルガム還元法を適用すると、Crの影響も加わる。CrはZn-アマルガムによって定量的に還元されないから、補正の方法がない。すなわち、Crを含有する試料には、Zn-アマルガム法は適用できない。以上のように、従来の諸法はいずれも一長一短があり、迅速に正確な結果を得るという目的に対しては不十分である。

2. T.Fe および TiO_2 の連続定量についての実験

前述のように本研究では、砂鉄あるいはチタン鉄鉱の全分析を簡易、迅速しかも正確におこなうのが目的である。このためには、同一試料から、できるだけ多くの成分を定量するのが有利である。そしてこの場合、口過操作のような時間を要する操作を極力避けることが望ましい。しかし、上記の従来の方法の検討結果からみても、T.Fe および TiO_2 の定量にさいしては、正確度をたかめるためには妨害となるV、Crその他をあらかじめ分離しておくことが必要である。また、分離しない場合の定量値に対する補正に要する時間を考慮に入れれば、適当な分離方法によれば、時間的にもあまり不利にはならないと考えられる。

そこで簡易な分離方法について検討した結果、アルカリ溶融法によつて試料を分解したのち、遠心分離をおこなうこととした。すなわち、試料を Na_2O_2 で溶融し、融塊を熱水で溶解し煮沸すると、Fe、Ti、Mn、Ca および Mg は沈デンし、Si、Al、V、Cr および P は溶解するので、これを遠心分離器で分離し、沈デンおよび溶液中からそれぞれの成分を定量することとした。

(1) 試料の分解

砂鉄あるいはチタン鉄鉱は周知のように Na_2O_2 で溶融すれば容易に分解する。 H_3PO_4 分解法などにくらべても、むしろ時間的に有利である。ただNiルツボを使用した場合、ルツボが浸蝕されるのが問題である。ルツボから多量にNiが溶けこむと、ルツボ中に不純物のある場合その影響のあること、 Ni^{2+} の色のため滴定終点の判別が困難になること、その他種々支障を生ずるおそれがある。

そこで、ルツボの損傷をなるべく少なくして、しかも完全に溶融をおこなう方法について検討をおこなった。その結果つぎの方法でおこなえば良いことがわかった。すなわち、試料1gをNiルツボにはかり取り、10倍量の Na_2O_2 を加えてよく混和する。バーナーあるいはマツフル炉中で、はじめは 900°C 程度で加熱し、内容物が溶解しはじめたら 700°C 程度で2mn加熱する。

この方法で溶融をおこなった結果は、試料の分解は完全であり、Niの溶け込む量も40~50mgの範囲であつた。この程度の溶解量ならば、本法の場合、あとの操作になんら支障なく、FeおよびTiの滴定終点の判別も容易であつた。またルツボ中の不純物の影響も認められなかつた。

(2) 遠心分離器による分離

試料を Na_2O_2 で溶融したあと、融塊を熱水で溶解し煮沸すると、Fe、Ti、Mn、Ca、Mgなどは沈デンする。このさい、 H_2O_2 および Na_2CO_3 を加えて煮沸すればなおよいが、実際の場合その必要は認めなかつた。そして、Si、Al、Cr、V、Pなどは溶液中に溶解する。本法ではこれを分離したのち、それぞれの成分を定量するのであるが、分離するのに、一般におこなわれている口紙を用いて口過する方法は、溶液がアルカリ性であるから、口過、洗浄に時間を要し、吸着などのおそれもあり、好ましくない。そこで遠心分離器による分離を試みた。

すなわち、試料を Na_2O_2 で溶融後、融塊を40mlの熱水で溶解し、この溶液を容量50mlの分離管に入れ、3000rpmに達してから2mn遠心分離する。上澄液を

ビーカーに移し、分離管には熱 NaOH 溶液 (4%) 40 ml を加えてよくかきまぜたのち、ふたたび同様に遠心分離する。この方法で何回分離をおこなえばよいかについてしらべた。

試料としては砂鉄 (SiO_2 1.55%, Al_2O_3 1.16%, V_2O_5 0.38%, Cr_2O_3 1.08%) を用い、分離後の溶液から後述する方法によつて、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 および Cr_2O_3 を定量した。この結果は Table 2 に示すように 2 回遠心分離をおこなえば、ほぼ完全に Si その他を沈澱から分離できた。なお溶液中からは Fe, Ti はもちろん、Mn, Ca および Mg も検出されなかつた。したがつて、この方法によつて、これらの分離を簡易、迅速におこなえることがわかる。

Table 2. Separation of precipitates by centrifuge.

No. of times	Value found, %			
	SiO_2	Al_2O_3	V_2O_5	Cr_2O_3
1	1.35	1.05	0.35	0.95
2	1.53	1.15	0.37	1.07
3	1.55	1.16	0.38	1.07
(Standard Value, %)	1.55	1.16	0.38	1.08

(3) T.Fe および TiO_2 の連続定量

上記の方法によつて分離した沈澱を H_2SO_4 で溶解したのち、200 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより適当量を分取して T.Fe, TiO_2 , MnO, CaO, および MgO を定量する。

まず、T.Fe と TiO_2 の定量は、本法では V その他妨害成分を除去してあるので、Zn-アマルガム還元法によることが便利である。また還元後の滴定方法については、前述のように種々あるが、 Na_2WO_4 を指示薬として、 KMnO_4 標準液で Fe と Ti を連続的に滴定する方法⁽¹⁾が最も簡易、迅速であるから、この方法を用いることとした。

Fe^{3+} および Ti^{4+} をふくむ溶液を Zn-アマルガムで還元すると、 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ となる。これに NaWO_4 を加えると WO_3 は Ti^{3+} によつて濃い青色を呈する。この溶液を KMnO_4 標準液で滴定すると、まず Ti^{3+} が酸化され、 Ti^{3+} の消失した点で WO_3 による青色も消失する。この点を Ti の滴定の終点とする。つぎに、ふたたび滴定をつづけると、今度は Fe^{2+} が酸化される。そして Fe^{2+} の消失した点で MnO_4^- の赤紫色が出現する。この点を Fe の滴定の終点とする。

本法はこのようにして Fe と Ti を連続的に滴定するのであるが、これについてつぎの実験をおこなつた。すなわち、 Fe^{3+} 溶液に Ti^{4+} 溶液 (これらはいずれも Table 1 の実験で使用したものと同じである。) を加えた合成試料を液状 Zn-アマルガムで還元したのち、 Na_2WO_4 溶液 (0.5%) 5 ml を指示薬として加え、N/30 KMnO_4 標準液で、上記の方法のとおり Fe と Ti を連続的に滴定する。この結果を Table 3 に示す。

Table 3. Titration of Fe and Ti with KMnO_4 using a Na_2WO_4 indicator.

Fe taken (mg)	Ti taken (mg)	Fe found (mg)	Ti found (mg)
100.0	10.0	100.1 100.1 100.0	9.9 10.0 10.1
50.0	20.0	50.1 49.9 50.0	20.1 20.1 20.0

この方法では Ti^{3+} の滴定において、従来の KCNS を指示薬として Fe^{3+} 標準液で滴定する方法よりも、終点の判別が容易で、しかも、ひきつづいておこなう Fe^{2+} の滴定にも、なんら支障を認めなかつた。そして Table 3 に見るように良好な結果が得られた。

液状 Zn-アマルガムによる Ti と Fe の還元は、1:5 N の H_2SO_4 溶液で液状 Zn-アマルガム約 200 g を使用して、7~10 分の振りまぜで完全におこなうことができた。また Na_2WO_4 溶液 (0.5%) の使用量についても検討をおこなつたが、5~10 ml の使用で良好な結果が得られた。

つぎに実際の砂鉄試料について、本法と従来の方法 (前述の岩崎らの方法) によつて、T.Fe と TiO_2 を定量し、その結果を比較した。この結果は Table 4 に示す。

Table 4. Comparison of methods for determination of T.Fe and TiO_2 .

Sample	T.Fe %	TiO_2 %
	Recommended method	
Sand iron	51.38	15.69
	51.35	15.60
	51.32	15.60
	Av. 51.35	Av. 15.62
	Conventional method	
	51.33	15.50
	51.40	15.60
	51.34	15.43
	Av. 51.38	Av. 15.51

のように従来の方法におとらぬ良好な結果が得られ，本法は十分実用に供し得ることが認められた。

3. 分析操作

以上の実験の結果にもとづいて，砂鉄およびチタン鉄鉱中の T.Fe および TiO_2 の分析操作をつぎのようにきめた。

操作：細粉試料 0.5～1 g を Ni ルツボにはかり取り約 10 倍量の Na_2O_2 を加えて，よく混和したのち溶解する(備考 1)。溶解後熱水 40 ml (備考 2) を入れてあるビーカー中に融塊をルツボごと入れ，少量の水でルツボを洗って取りだしたのち約 2mn 煮沸する(備考 3)。つぎにこの沈デンをふくむ溶液を分離管に入れ，遠心分離器を用いて 3000rpm で約 2mn (備考 4) 遠心分離する。上澄液を元のビーカーに入れ，分離管には熱 NaOH 溶液 (4%) 40 ml を加えて，よくかきまぜたのち，ふたたび 3000rpm で 2mn 遠心分離する。上澄液を元のビーカーの主液に合せる。この溶液は冷却後 500 ml メスフラスコへ移し，標線まで水を加え，これより適当に分液して SiO_2 ， Al_2O_3 ， V_2O_5 ， Cr_2O_3 および P_2O_5 を後報で記述する光度法によつて定量する。

分離管中の沈デンは洗ピンを用いてビーカー中に洗入れ，温 H_2SO_4 (1+5) 30 ml で分離管を洗い，沈デンを洗入れたビーカーに加える。しばらく加熱して沈デンを溶解する。冷却後 200 ml メスフラスコに溶液を入れ標線まで水を加える。これより適当に分液して T.Fe， TiO_2 ，CaO，MgO および MnO を後述する方法で定量する。T.Fe および TiO_2 の場合はピペットを用いて 50 ml を分取し，おらかじめ約 200 g の液状 Zn-アマルガムを入れてある還元器中に入れる。 H_2SO_4 (1+5) あるいは水を加えて H_2SO_4 の濃度を約 1.5N に調節する。 CO_2 ガスを約 2mn 通じて空気を置換したのち，7～10mn はげしく振りまぜて Fe^{3+} および Ti^{4+} を還元する。つぎに液状 Zn-アマルガムを除去したのち， Na_2WO_4 溶液 (0.5%) 5 ml を加えて，N/30KMnO₄ 標準液で滴定し，青色の消失した点を終点とする。これは Ti^{3+} の滴定で，これに要した N/30KMnO₄ 標準液量を A ml とする。ひきつづき N/30KMnO₄ 標準液で滴定し，今度は MnO₂ の色の消失しなくなった点を終点とする。これは Fe^{2+} の滴定で，これに要した N/30KMnO₄ 標準液量を B ml とし，つぎの式によつて T.Fe および TiO_2 量を算出する。なお本操作による分析所要時間は約 30mn である。

$$\text{T.Fe}\% = \frac{B \text{ ml} \times 0.1862}{\text{試料}}$$

$$\text{TiO}_2\% = \frac{A \text{ ml} \times 0.2663}{\text{試料}}$$

備考

1. 溶融方法は最初 900°C 程度で加熱し，内容物が融解しはじめたら，700°C 程度に温度を下げ，約 2mn 加熱する。

2. 熱水の使用量は分離管の容量と見合せて，適当に増減してもよいが，分離管はなるべく容量の大きいものを使用するのが望ましい。

3. このさい必要あらば， H_2O_2 (3%) 10 ml および Na_2CO_3 1 g を加える。

4. 3000 rpm に達してから 2mn とする。

以上の実験において試薬類についての記述を省略したが，すべて 1 級品以上のものを使用した。

III. FeO の定量

FeO は同一試料から定量をおこなうことが困難であるから，これのみは別個におこなうこととした。周知のように砂鉄およびチタン鉄鉱は一般にいちじるしく難溶解性であるために，FeO の定量ははなはだめんどうである。従来一般にこれらの鉱石中の FeO の定量法としては， H_3PO_4 分解法， KHSO_4 溶融法，あるいは H_2SO_4 と HF による分解法などが知られているが，いずれも一長一短があり，良好な結果を得ることが困難である。

これに対して NH_4VO_3 溶液を用いて，各種鉱石あるいは鋼滓中の Fe^{2+} あるいは Ti^{3+} を定量する方法が報告^{13)～15)}されているので，これによつて砂鉄およびチタン鉄鉱中の FeO を定量する方法を検討した。

1. 試薬

NH_4VO_3 溶液 (0.1N)：特級 NH_4VO_3 11.7 g を水 1 l に溶解する。

H_3PO_4 (比重 1.7) 特級

N/10 KMnO₄ 標準液：調製ならびに標定方法は JIS, K8006 (1951) 20 による。

2. H_3PO_4 分解法について

砂鉄およびチタン鉄鉱中の FeO の定量方法として，従来から知られている前述の方法のうち， KHSO_4 溶融法は操作も繁雑であり，かつ正確性に疑問がある。 H_2SO_4 -HF 分解法は試料の分解が不完全な場合があり，砂鉄などには適用できないことが多い。それで一般には H_3PO_4 分解法が多く用いられている。よつて，まず H_3PO_4 分解法についてつぎの実験をおこなった。

すなわち，500 ml 三角フラスコに H_3PO_4 20 ml および Fe^{2+} 溶液を入れ CO_2 ガスを通じながら，200～250

°C の熱板上で所定時間加熱する。冷却後水 150 ml を加え振りまぜたのち、KMnO₄ 標準液で滴定し、Fe²⁺ 量を算出する。この結果を Table 5 に示す。

Table 5. Determination of Fe²⁺ by H₃PO₄ dissolving method.

Fe ²⁺ taken (mg)	Heating time (mn)	Fe ²⁺ found (mg)
55.85	10	55.85
	20	55.85
	30	54.10
	40	23.59

Table 5 に見るように、この方法では加熱時間がながくなって、H₃PO₄ の濃度が濃くなると Fe²⁺ は急激に酸化されるようになる。この実験では Fe²⁺ 溶液を加えて、最初 H₃PO₄ がうすめられているので、加熱時間 20 mn までは良好な結果が得られているが、実際の場合は濃厚な H₃PO₄ をそのまま加えるので、この実験の場合よりもさらに短い時間で Fe²⁺ が酸化されるおそれがある。すなわち、H₃PO₄ 分解法では低値を得る危険があると思われる。

3. NH₄VO₃ 法について

以上のごとく従来の方法はいずれも難点があつて、良好な結果を得ることが困難である。これに対して NH₄VO₃ 法は、試料中の Fe²⁺ 量に対してあらかじめ過剰の NH₄VO₃ 溶液を加えたのち、H₃PO₄ その他非酸化性の酸を加えて加熱分解し、試料の分解と同時に Fe²⁺ を V⁵⁺ で酸化し、Fe²⁺ を V⁴⁺ の形態に置換する。そして試料の分解後 V⁴⁺ を KMnO₄ 標準液で滴定するか、あるいは過剰の V⁵⁺ を Fe²⁺ 標準液で滴定するかして FeO 量を算出する方法である。

V⁴⁺ は周知のように酸性溶液で Fe²⁺ よりも安定であるから、加熱その他の操作によつて酸化されるおそれが少なく正確度に信頼が持てる。さらに分解にさいして従来の方法のように CO₂ ガス雰囲気中で分解をおこなうことも不要であるから便利である。この方法についてつぎの実験をおこなつた。

すなわち、500 ml 三角フラスコに H₃PO₄ 20 ml, Fe²⁺ 溶液、および Fe²⁺ 量に対して小過剰の NH₄VO₃ 溶液を加えて、200~250°C の熱板上で所定時間加熱する。冷却後水 150 ml を加え振りまぜたのち、KMnO₄ 標準液で滴定し、Fe²⁺ 量を算出する。この結果を Table 6 に示す。

なお、過剰の V⁵⁺ をジフェニールアミンを指示薬として Fe²⁺ 標準液で滴定する方法もあるが、砂鉄中に V₂O₅ を含有する場合は、この滴定方法では V の影響を

うけるので、上記のような滴定方法を採用した。

Table 6. Determination of Fe²⁺ by NH₄VO₃ method.

Fe ²⁺ taken (mg)	Heating time (mn)	Fe ²⁺ found (mg)
55.85	10	55.85
	30	55.85
	50	55.85
	60	55.93
	70	56.00

Table 6 に見るように、この方法では加熱時間 50 mn までは良好な結果が得られた。すなわち、H₃PO₄ 分解法よりも加熱時間による影響が少ない。したがつて H₃PO₄ 分解法よりも安全性が大である。ただ加熱時間 60 mn 以上になると、H₃PO₄ 分解法の場合とは逆に高値を得る傾向がみられる。これは過剰の V⁵⁺ が加熱によつて一部還元されるためである。しかし、実際試料の場合、このように長時間加熱を必要とすることはほとんどないから、この点はあまり考慮する必要はないと思う。

4. 実際試料による比較

つぎに実際の砂鉄 (T.Fe 55.68%, SiO₂ 3.61%, TiO₂ 16.03%) 中の FeO を H₃PO₄ 分解法と NH₄VO₃ 法によつて定量し、その結果を比較した。これを Table 7 に示す。

Table 7. Comparison of methods for determination of FeO.

Method	Sample taken (g)	FeO (%)
H ₃ PO ₄ dissolving method	0.2	28.09 } 28.17 28.24 }
	0.5	26.84 } 27.04 27.20 }
NH ₄ VO ₃ method	0.2	29.75 } 29.75 29.75 }
	0.5	29.75 } 29.75 29.75 }

試料の分解に、H₃PO₄ 分解法では試料 0.5 g の場合約 20 mn, 0.2 g の場合約 10 mn, また NH₄VO₃ 法では試料 0.5 g の場合約 25 mn, 0.2 g の場合約 15 mn を要した。Table 7 に見るように H₃PO₄ 分解法は NH₄VO₃ 法にくらべて低値を得ているが、これは試料採取量が多く試料の分解に時間を多く要した場合ほど、より低値を示していることから考えて、やはり H₃PO₄ 分解法では試料の分解中 Fe²⁺ の一部が酸化されるためであると思

う。NH₄VO₃法は試料採取量の多少に関係なく一致した結果が得られ、かつ、試料の分解に要する時間が15～25mnの範囲では、Table 6の結果からみて、V⁵⁺の還元による影響も考えられないので、この結果は信頼し得ると思う。

5. 分析操作

以上の実験の結果にもとづいて、砂鉄およびチタン鉄鉱中のFeOの分析操作をつぎのようにきめた。

操作：細粉試料 0.2～0.5 g を 500 ml 三角フラスコにはかりとり、NH₄VO₃ 溶液を FeO 予想含有量より少しく過剰に加え、さらに H₃PO₄ 20 ml を加え、200～250°C の熱板上で加熱分解する。冷却後水 150 ml を加えてよく振りまぜたのち、KMnO₄ 標準液で滴定し、30～60sec 微紅色を保持する点を終点とし、つぎの式によって FeO 量を算出する。なお本操作による分析所要時間は 20～30mn の範囲である。

$$\text{FeO}\% = \frac{N/10 \text{ KMnO}_4 \text{ 標準液使用量 (ml)} \times 0.7184}{\text{試料 (g)}}$$

IV. 総 括

砂鉄およびチタン鉄鉱の分析法の研究をおこない、本第1報では T.Fe、TiO₂ および FeO の簡易、迅速な定量法を確立した。すなわち、T.Fe および TiO₂ は試料を Na₂O₂ で溶融し、融塊を温水で溶解したのち、遠心分離器を用いて Fe、Ti、その他の沈澱を Cr、V などの妨害成分から分離する。この沈澱を H₂SO₄ で溶解し、Zn-アマルガムで還元後 Na₂WO₄ を指示薬として KMnO₄ 標準液で滴定し、T.Fe および TiO₂ を連続的に定量する。FeO は試料に NH₄VO₃ を添加し

たのち H₃PO₄ で分解し、ただちに KMnO₄ 標準液で滴定し定量する。

以上の方法によつていずれも良好的なる結果を得ることができた。(昭. 33—4 月寄稿)

文 献

- 1) 日本工業規格: JIS, M8212 (1953)
- 2) 日本工業規格: JIS, M8312 (1956)
- 3) 岩崎岩次, 吉田稔, 桂敬: 日本分析化学会, 第5年会講演 (1956)
- 4) 溝口修一郎: 分析化学, 5 (1956) 229
- 5) 平野四蔵, 深沢力: 分析化学, 4 (1955) 616
- 6) 森本武生, 滝沢英郎, 大竹三義: 鉄と鋼, 39 (1953) 626
- 7) 岩崎岩次, 桂敬, 吉田稔: 樽谷俊和: 分析化学, 6 (1957) 211
- 8) 岩瀬敬三: 砂鉄の研究, (1942) 621 (科学主義工業社版)
- 9) W. M. Thornton: Am. Chem. Soc., 33 (1927) 173
- 10) 椿 勇: 鉄と鋼: 30 (1944) 129
- 11) 青木文雄, 小林重夫, 小笠原一郎: 日本分析化学会, 第1年会講演 (1952)
- 12) A. V. Shein: Zavodskaya Lab., 6 (1937) 1199; C. A. 31 (1937) 7794
- 13) 石橋雅義, 日下謙: 日化, 71 (1950) 160
- 14) L. E. Mac Cardle, E. R. Scheffer: Anal. Chem., 23 (1951) 1169
- 15) 永岡直, 山崎精一: 分析化学, 3 (1954) 408