

# 鉛—カルシウム合金中の酸素の定量

アルゴン送気溶融—クーロン滴定法

松 井 望

## Determination of Oxygen in Lead-Calcium Alloy Argon Gas Carrier Fusion-Coulometry

Nozomu MATSUI

Determination of the oxygen content in lead-calcium alloy has been studied by argon gas carrier fusion-coulometry. When the conditions which allow the best analysis of lead oxide and calcium oxide were first determined using an iron bath, and then the alloy samples were analyzed continuously under these conditions, the analytical values for oxygen were found to decrease gradually owing to the accumulation of calcium in the bath used. Replacement with an iron-tin bath could remove this defect, thus enabling the analysis of many samples to be achieved continuously.

### 1. はじめに

鉛—カルシウム合金は、鉛蓄電池の格子材料の原料に用いられる。この中の非金属介在物（酸化物等）は、蓄電池の性能に悪影響をおよぼすといわれており、これらの定量が必要となった。

ここでは、その一環として酸素の定量を、アルゴン送気溶融—クーロン滴定法により行なうために検討を行なったので報告する。

現在当室では、各種金属及びセラミックス中の酸素の分析を行なっているが、それぞれの試料の性状に応じた分析条件を採用している。分析条件の設定要因として、検討を要する項目は多いが、適当な溶融浴を選定することが一つの重要な手段となっている。本実験では、溶融浴の選定を主眼におき、検討を行なった。

鉛—カルシウム合金中の酸素が鉛の酸化物、カルシウムの酸化物の形で存在している場合を想定し、はじめに鉄浴を用いてこれらの酸素がほぼ 100% 抽出される条件を定めた。

次に、この分析条件を対象試料である鉛—カルシウム合金に適用した。試料 1～2 点の分析結果は良好であったが、さらに試料を連続して分析した場合には、酸素の分析値が低下することがわかったので、この原因について検討した。

この対策として、鉄—すず浴を用いる方法を検討し、

多数試料の連続処理が可能となった。

また、鉛—カルシウム合金は、大気中で酸化を受けることが予想されるので、大気中に放置した場合の経時変化についても検討した。

### 2. 装置および試薬

#### [1] 装置

##### (1) 抽出部

Fig. 1 に抽出部の概略を示す。

試料の加熱には、国際電気(株)製 JB—1 型高周波抽出炉を用いた。

アルゴンガスは、ゼオライトで脱水後、500 °C に加熱されたスポンジチタンにより酸素を除き、抽出炉に導入した。

抽出炉で生成する一酸化炭素は、150 °C に加熱された五酸化ヨウ素で二酸化炭素に酸化した。この際遊離するヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで除いた。

二酸化炭素は、クーロン滴定装置に導入して測定し、酸素量を求めた。

##### (2) 測定部

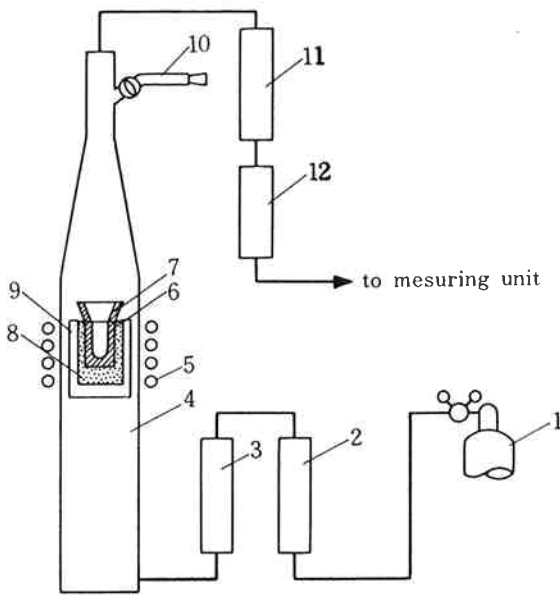
国際電気(株)製 VK—IC 型クーロン滴定装置を用いた。

#### [2] 試薬

(1) アルゴンガス 純度 99.9% 以上

(2) 合成ゼオライト ゼオラム A—3

(3) スポンジチタン 純度 99.5% 以上。12～14メッシュ



- 1. Argon bomb
- 2. Zeolite
- 3. Titanium sponge
- 4. Extraction furnace
- 5. High frequency coil
- 6. Graphite crucible
- 7. Graphite funnel
- 8. Graphite powder
- 9. Alumina crucible
- 10. Sample holder
- 11. Iodine pentoxide
- 12. Sodium thiosulfate

Fig. 1 Extraction furnace and gas flow diagram

- (4) 五酸化ヨウ素 一酸化炭素測定用。14~30メッシュ。
- (5) チオ硫酸ナトリウム 試薬特級
- (6) 酸化カルシウム 特級試薬を酸素気流中、1000°Cで1時間焼いたもの。
- (7) 鉛 試金用鉛
- (8) 鉄浴 径6mm、高さ7mmの円柱状の鉄ショット。
- (9) すず浴 粒状すず。試薬特級。

3. 操作および機器の設定条件

[1] 操作 (Fig. 1 参照)

黒鉛るつぼを抽出炉に挿入し、抽出炉内にアルゴンガスを流し、高周波加熱方式により、るつぼを加熱する。るつぼの脱ガスを行なったのち、浴用金属をるつぼに投入して溶融し、浴の脱ガスを行なう。

試料をすず箔に包み、溶融浴に投入し、酸素を一酸化炭素の形で抽出する。これを五酸化ヨウ素で二酸化炭素に酸化し、クローン滴定装置に導いて測定し、酸素量を算出する。

[2] 機器の設定条件

次の条件を設定し、分析を行なった。

- るつぼ脱ガス温度：2,200~2,300°C
- 溶融浴脱ガス温度：2,000~2,100°C
- 抽出温度：2,000~2,100°C
- アルゴンガス流量：1ℓ/min
- ガス分流比：1/10

4. 実験および結果

[1] 鉛-カルシウム合金の組成

鉛中にカルシウムを数%程度、酸素を~1%程度含む鉛-カルシウム合金を実際試料として用いた。

[2] 鉄浴による分析

(1) 酸化カルシウム中の酸素の分析

鉛-カルシウム合金中の酸素が、酸化カルシウムの形で存在している場合を想定し、酸化カルシウムを用いて酸素の抽出実験を行なった。

結果を Table 1 に示す。

Table 1 Analytical results of oxygen in calcium oxide

Sample taken (mg)	O-found (%)	Recovery (%)
7.9	29.0	102
16.7	29.0	102

Bath : Fe 15 g  
O-calcld.(%) of CaO : 28.5

酸化カルシウム中の酸素は鉄浴を用いることによつてほぼ100%抽出されることがわかった。

(2) 酸化鉛中の酸素の分析

酸化鉛の存在も考えられるが、酸化鉛中の酸素は抽出されやすく、比較的低温からでも抽出される。栗木ら<sup>1)</sup>も、PbO、Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びPbO<sub>2</sub>の酸素は100%抽出されることを確認している。

(3) 鉛-カルシウム合金中の酸素の分析

鉄浴を用いることにより、酸化カルシウム及び酸化鉛中の酸素は100%抽出されることがわかったので同一条件で鉛-カルシウム合金の繰り返し分析を行なった。なお、この際、金属クロム標準試料を用い、抽出の状況を検討した。

結果を Table 2 に示す。

鉛-カルシウム合金を連続して分析すると、分析値が次第に低下する傾向を示した。また金属クロムも、鉛-カルシウム合金の分析前ではほぼ100%抽出されたが、鉛-カルシウム合金の分析後では約1/2の抽出率しか得られなかった。

黒鉛るつぼの破損、または黒鉛粉末の劣化による酸素

Table 2 Analytical results of oxygen in lead-calcium alloy and chromium

Sample	order	Sample taken (mg)	O-found (%)
Chromium	1	203.1	0.58
	2	212.0	1.2
	3	203.0	1.1
Lead-Calcium alloy	4	205.8	1.1
	5	202.3	0.86
	6	214.4	0.74
	7	207.2	0.72
Chromium	8	213.8	0.22

Bath : Fe 15 g

O-St. value (%) of Cr : 0.55

の抽出率の低下も一因と考えたが、分析終了後の黒鉛るつぼの破損は認められず、またこれらを新品と取り替えて実験を繰り返しても Table 2 と同様の結果が得られたので、他の原因について検討した。

#### (4) 鉛の影響

酸素の抽出率の低下の原因として、主成分である鉛の影響を考え、金属クロムの標準試料と鉛を交互に分析し、酸素の抽出状況を検討した。

結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は、縦軸に金属クロム及び鉛の酸素分析値をとり、横軸に試料投入前の浴中の鉛蓄積量をとったものである。

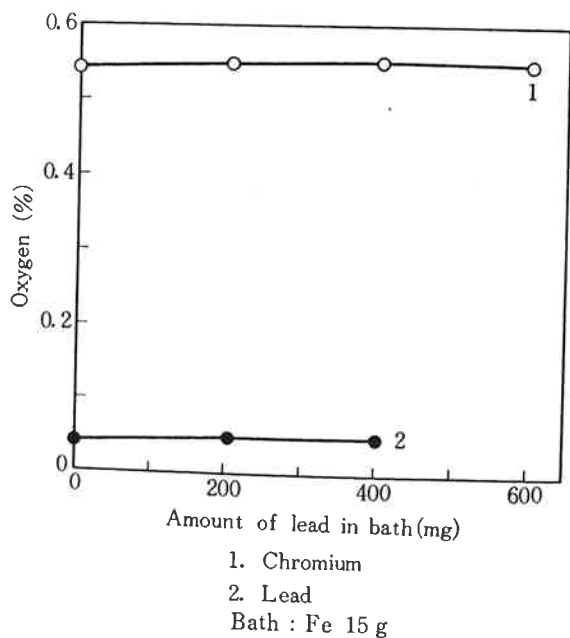


Fig. 2 Relationship between amount of lead in bath and analytical value of oxygen

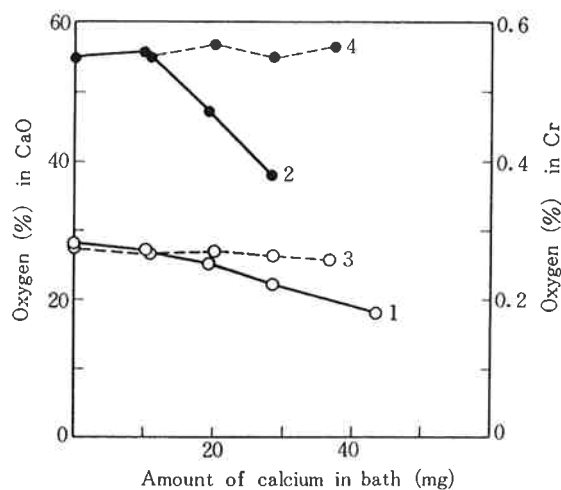
鉛が鉄浴中に蓄積しても、金属クロム及び鉛の分析値は全く低下していないことから、鉛の影響はないことが

わかった。

#### (5) カルシウムの影響

鉛-カルシウム合金を連続して分析すると、浴中にかなりの量のカルシウムが蓄積する。このカルシウムの影響によって酸素の抽出率が低下することが考えられるので、4[2](4)と同様に、酸化カルシウムと金属クロムの標準試料を交互に分析し、酸素の抽出状況を検討した。

結果を Fig. 3 (1, 2で示す線) に示す。Fig. 3 は縦軸に酸化カルシウム及び金属クロムの酸素の分析値を、横軸に試料投入前の浴中のカルシウム蓄積量をとった。



1. Oxygen (%) in CaO using Fe bath (Fe 15g)
2. Oxygen (%) in Cr using Fe bath (Fe 15g)
3. Oxygen (%) in CaO using Fe-Sn bath (Fe 10g, Sn 5g)
4. Oxygen (%) in Cr using Fe-Sn bath (Fe 10g, Sn 5g)

Fig. 3 Relationship between amount of Calcium in bath and analytical value of oxygen

浴中のカルシウム蓄積量が 10 mg を超えると、酸化カルシウム及び金属クロムともに分析値は急激に低下する傾向を示した。

次に、鉛-カルシウム合金を連続して分析した場合の結果を Fig. 4 (1で示す線) に示す。なお、鉛-カルシウム合金の分析前後に金属クロム標準試料を分析した結果も Fig. 4 (2で示す線) に示す。Fig. 4 は、縦軸に鉛-カルシウム合金及び金属クロムの酸素の分析値を、横軸に試料投入前の浴中のカルシウム蓄積量をとった。

鉛-カルシウム合金の場合、浴中のカルシウム蓄積量 10 mg でわずかに影響が認められるが、影響が顕著になるのは、30 mg からであった。カルシウム蓄積量約 50 mg で分析値は最初の約60%まで低下した。

この様に、鉄浴を用いて分析を行なう場合、鉄浴中にカルシウムが蓄積すると、酸素の抽出率が低下することが明らかになった。

鉛-カルシウムとは異種の試料である金属クロムもカ

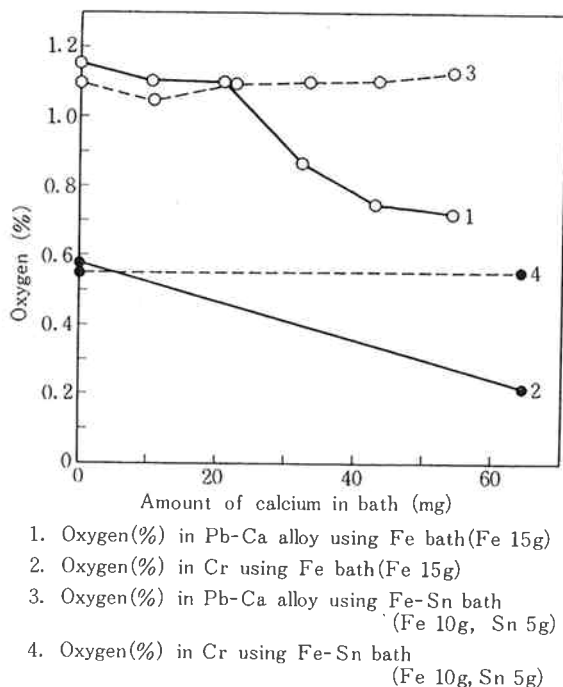


Fig. 4 Relationship between amount of calcium in bath and analytical value of oxygen

ルシウムの影響を受けるということは、他の一般の試料も同様に影響を受けることを示すので、留意する必要がある。

### [3] 鉄一すず浴による分析

#### (1) 酸化カルシウム中の酸素の分析

鉄浴を用いて酸化カルシウム及び鉛一カルシウム合金を連続して分析すると、カルシウムの影響によって、酸素の分析値が次第に低下するのは、鉄浴中にカルシウムが蓄積することにより、浴の流動性が低下し、試料と浴の接触が悪くなることが一因と考えられる。また、抽出炉壁にカルシウムの蒸着膜が生成し、一酸化炭素を吸着するゲッター作用が働いていることも考えられる。

すずは、浴の流動性を良くし、またゲッター作用を防止する金属浴として有効である<sup>2),3)</sup>といわれているので、鉄浴にすずを添加し、鉄一すず浴として酸化カルシウム中の酸素の分析を行なった。また金属クロムの標準試料も同時に分析し、酸素の抽出状況を検討した。

結果を Fig. 3 (3, 4で示す線) に示す。

酸化カルシウムの酸素の分析値は、浴中のカルシウムの蓄積量が増加しても、鉄浴に比べて、鉄一すず浴では低下する割合が小さく、実用上問題にならない程度であった。また、金属クロムの酸素分析値の低下も全く認められなかった。

従って、鉄一すず浴の使用により、実際試料の繰り返し分析が可能となる見通しを得た。

### (2) 鉛一カルシウム合金の分析

鉄一すず浴を用いると、浴中にカルシウムが蓄積しても、酸素の抽出率の低下を防止することができるという効果が認められたので、鉛一カルシウム合金中の酸素を鉄一すず浴を用いて分析した。さらに、金属クロム標準試料を、鉛一カルシウム合金の分析前後に分析した。

結果を Fig. 4 (3, 4で示す線) に示す。

鉛一カルシウム合金の分析値は、浴中にカルシウムが55 mg 蓄積しても低下せず、また金属クロムの分析値の低下も認められないので、鉄一すず浴を用いる方法は、実際試料の繰り返し分析に使用できる。

### [4] 鉛一カルシウム合金の酸化

鉛一カルシウム合金は、鉛とカルシウムの結合比により、幾つかの結晶構造をとることが知られており、水や空気に対する安定性も結晶構造により変化する<sup>4)</sup>。カルシウムを含有することは、大気中で酸化を受けると予想されるので、分析用の試料を板状のものから削り取って調製し、大気中に放置した場合の酸素量の経時変化について検討した。

結果を Fig. 5 に示す。

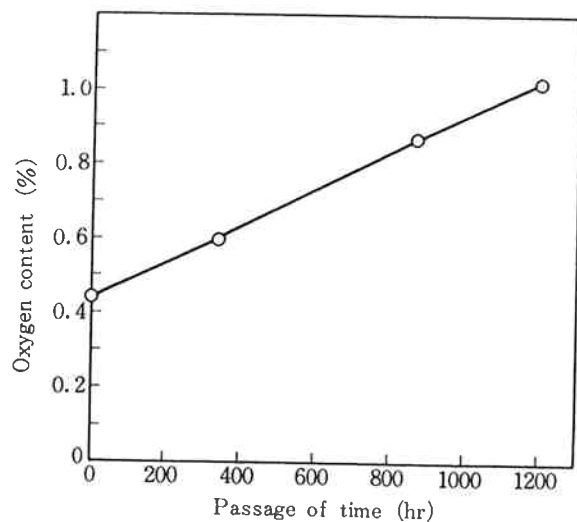


Fig. 5 Variation of oxygen content in lead-calcium alloy under atmosphere

鉛一カルシウム合金中の酸素量は、大気中に放置するとはほぼ直線的に増加し、はじめの0.44%から1200時間(50日間)経過後、1.0%となった。1日あたりの増加は0.01%程度であるので、要求される分析値の信頼度によっては、短時間の大気との接触は特に支障はないが、試料の調製、保管は大気との接触を避けることが望ましい。

## 5. ま と め

アルゴン送気溶融—クーロン滴定法による、鉛一カル

シウム合金中の酸素を定量する条件，主として溶融浴の検討を行なった。

- 1) 鉛-カルシウム合金の分析に先立ち，酸化カルシウム中の酸素の分析を鉄浴を用いて行なった。抽出温度 2,000~2,100 °C，アルゴンガス流量 1ℓ/min.，ガス分流量比  $1/10$  の条件で，100%の回収率が得られた。
- 2) この条件で鉛-カルシウム合金の分析を行なった結果，分析の点数が増すにしたがって，酸素の抽出率が低下した。
- 3) 試料の主成分である鉛及びカルシウムの影響について検討した結果，鉛の影響は認められなかった。浴中のカルシウム量の増大 (10 mg 以上) は酸素の抽出率を低くすることがわかった。
- 4) カルシウムの影響を除くために，鉄-すず浴を用いて酸化カルシウム中の酸素を分析した結果，カルシウムが浴中に約 40 mg 蓄積しても満足できる抽出率が

得られた。

- 5) この方法を鉛-カルシウム合金の分析に適用した結果，分析値の低下を伴うことなく，多数試料を連続して分析することが可能であることを認めた。
- 6) 鉛-カルシウム合金を大気中に放置し，酸素量の経時変化について検討し，50日間で酸素量が0.44%から1.0%まで増加する結果が得られた。試料の調製，保管は，大気との接触を避けることが望ましい。

## 文 献

- 1) 栗木，大沢，谷口，織部，今枝；“分析化学”，26，392 (1977)。
- 2) 今枝一男；“分析化学”，13，481 (1964)。
- 3) 後藤，池田，大沼；“分析化学”，13，880 (1964)。
- 4) C. L. Mantell, C. Hardy; *Calcium Metallurgy and Technology*, Reinhold Publishing Corporation, 67.