

2022年3月

塩酸溶解ガスメーター法の分析精度向上結果報告書

アルミニウムドロス中の金属アルミニウムの分析方法及び試料調製方法が測定値に与える影響

(一社) 日本アルミニウム協会 アルミニウムドロス委員会

鉄鋼用アルミニウムドロス JIS 原案作成委員会

委員長 南波正敏

1. 要旨

今回「JIS G 2403 2022 アルミニウムドロス鉄鋼用アルミニウムドロスサンプリング及び試料調製方法」及び「JIS G 2404 2022 鉄鋼用アルミニウムドロス分析方法」が改正された。

該当箇所は **G 2403 2022 7.4 分析用試料及び G 2404 2022 5.4.6 塩酸溶解ガス溶量法 操作 5.4.6.1 ガスメーター法**である。

この改正の目的は分析精度の向上にあるが、その効果について検証した。

2. 結論

- 1) 改正前のガスメーター法における最大の誤差要因は試料調製方法にあることが実証できたので、G 2403 2022 7.4 分析用試料及び G 2404 2022 5.4.6.1 ガスメーター法の改正は分析精度向上に有効であることが示された。

1.1) 試料の前処理は分析の直前に行うことが必須条件である。

1.2) 粉砕は出来るだけ丁寧に繰り返し行う。特に金属アルミニウム含有率が 50%を超える試料については金属アルミニウム粒子が扁平な形状となり、金属光沢を帯びるまで粉砕を繰り返す。これにより金属アルミニウム粒子の表面から酸化物、窒化物を除去するクリーニング効果が高まることで、溶解液との反応性が高まり金属アルミニウムの溶け残りが殆ど無くなる。

- 2) 塩酸溶解時の急激且つ激しい反応は分析精度に悪影響を及ぼす。

2.1) 溶解時に激しい反応を起こすと、発生するガスバブルが過大に成長して、これがガスメーターを間欠的に通過し、この際に脈動圧による圧力振動を生じ、ガスメーターの流量測定に悪影響を及ぼし、測定値が変動し、誤差が大きくなる傾向にある。これを避けるには、JIS G 2404 2022 の本文の箇条 **5.4.6.1 a)** に掲載の表 1 の条件を参考に激しい反応を避け、穏やかで安定的な溶解操作を行うことが重要である。

2.2) 金属アルミニウム含有率の高い試料の場合は急激な反応を抑えるために、塩酸濃度を

(1+1) より薄めて (3+7) とすることで急激な反応を抑えることができるが、反応終期に塩酸濃度が低下し十分に反応が行われない場合もあるので、反応によるガスの発泡終了後更に塩酸を追加で滴下して、新たな反応を確認することが重要である。

3) 上記 1)及び 2)の条件を満たすことで、大幅な分析精度向上を実現した。

基準法である金属アルミニウム分解分離亜鉛逆滴定法との回帰直線の相関係数を 0.98 程度から 0.998 程度に向上させることが可能であることを実証した。図 1 及び図 2 参照。

4) 金属マグネシウムの影響

マグネシウムの添加量の多い合金から発生するアルミニウムドロソから採取した試料では、マグネシウムと塩酸との反応水素ガスがアルミニウムの反応と同時に発生するので、ガスメーター法の測定値が基準法(金属アルミニウム分解分離亜鉛逆滴定法)の測定値より多少高めに出る場合がある。マグネシウムはアルミニウムドロソの処理工程中でアルミニウムよりも優先的に酸化するので、このような事例は多くはない。

3. 測定条件

1) 測定条件を表 1 に示す。

表 1 試料調製条件と溶解条件の比較表

	粉碎回数	篩目のサイズ	試料の状態	溶解条件
図 1 の条件	1~2 回	1.0 mm	金属アルミニウム粒子は金属光沢不足、扁平化も不足。	HCl(3+7) 100 mL 追加 HCl 無し
図 2 の条件	2~3 回	0.5 mm	金属アルミニウム粒子は扁平化して、表面光沢有り。	HCl(3+7) 100 mL 追加 HCl 10mL
図 2 の条件 補足	直前粉碎回数は、金属アルミニウム含有率が 30 % (質量分率) 以下の試料は 2 回 30 % (質量分率) を超える試料は 3 回とし、分級用の篩目のサイズは 0.5 mm とした。			
図 2 の条件 補足	水素ガス発生による発泡が収まった後に、36 % 塩酸 10 mL をコック付き漏斗より追加滴下して発泡状況を観察し、最終的に反応が終了したことを確認後に、ガス流量、ガス温度を測定記録する。			

2) 測定はいずれも連続 3 回繰り返して行い、その平均値を代表値とした。

3) 塩酸溶解ガスメーター法の装置では、発生ガスの冷却装置を備えているために、塩酸との反応ガスの温度上昇は常温域では 1℃程度であり、測定結果にあまり大きな影響はなかった。

4. 測定結果を図 1 及び図 2 に示す。

1) 図 1 は、今回の改正案に至る前の試料調製条件を用いて測定した、ガスメーター法の測定値と金属アルミニウム分解分離亜鉛逆滴定法による測定値との回帰直線を示す。

試料調製条件は表 4 を参照のこと。また金属アルミニウム分解分離亜鉛逆滴定法については、ガスメーター法の測定後数日後に測定した例が多い、このことが回帰直線の精度に影響を及ぼしていると思われる例が見られた。

回帰直線は, $y = 0.9326x + 1.7506$

相関係数 R^2 は 0.9821 であった。

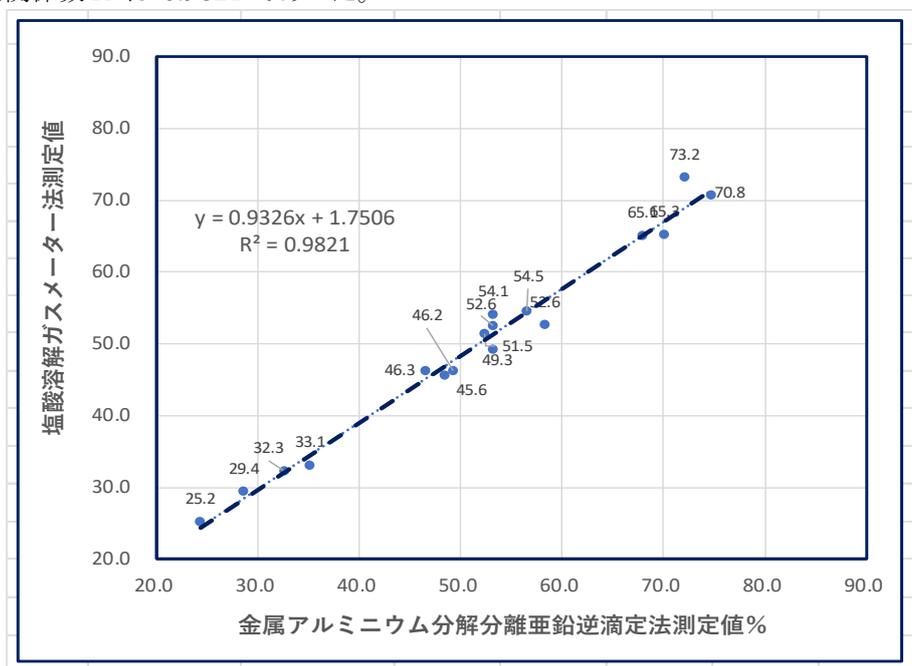


図1 試料調整方法を旧規格としたガスメーター法測定値と亜鉛逆滴定法との回帰直線

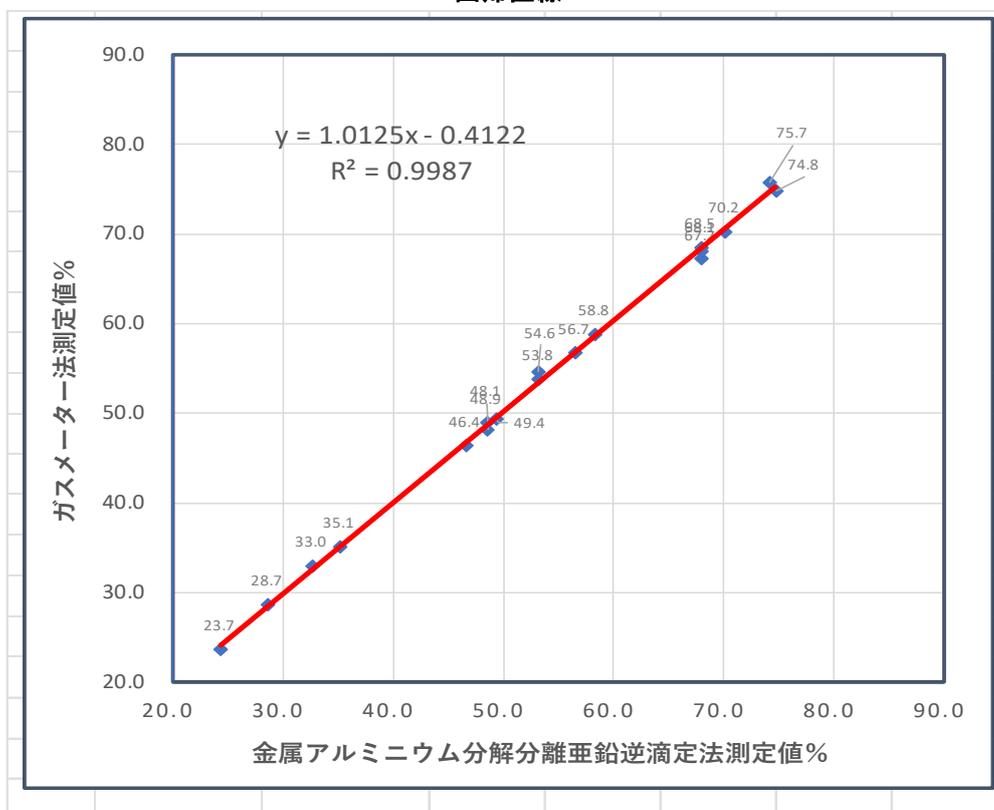


図2 試料調整方法を改正したガスメーター法測定値と亜鉛逆滴定法測定値との回帰直線

- 2) 図2は今回の改正案の箇条5.4.8.2の注記に準じた条件でのガスマーター法の測定結果と金属アルミニウム分解分離亜鉛逆滴定法の測定値の回帰直線を示す。

詳細な試料調製条件は前記表1に記載した。また、金属アルミニウム分解分離亜鉛逆滴定法の測定はガスマーター法の測定終了後の30分～1時間以内に開始したので、ほぼ同時期に行ったとみてよい。

回帰直線は、

$$y = 1.0125x - 0.4122$$

相関係数は $R^2=0.9987$ に向上した。

5. 測定結果まとめ

図1と図2の回帰直線を比較すると、

測定条件	回帰直線	相関係数 R^2
改正前の条件での測定	$y = 0.9326x + 1.7506$	$R^2=0.9821$
改正した条件での測定	$y = 1.0125x - 0.4122$	$R^2=0.9987$

- 1) 相関係数 R^2 が 0.9821 から 0.9987 へと向上した。

図2に示す、ガスマーター法の測定値と金属アルミニウム分解分離亜鉛逆滴定法の測定値の相関が、図1の場合よりも強くなっている。

- 2) 回帰直線の一次式の y 軸の切片が 1.7506 から 0.4122 に減少している、即ち一次式の y 切片がより原点に近づいている。
- 3) 上記から、図2の場合の方が図1の場合に比べ、より正比例の関係に近づいていることを表している。即ち、分析精度が向上したことを示している。

但し、上記2の4)に述べたように、金属マグネシウムの影響と思われる測定値が含まれており、この影響を排除することはガスマーター法においては事実上不可能であるので、それを除けば、図2に示す測定値精度が、ほぼ本測定法の限界であろうと思われる。

付記 本報告書に記載のガスマーター法、及び金属アルミニウム分解分離亜鉛逆滴定法による測定は小川アルミ工業株式会社の全面的な協力によるものであることを付記して感謝の辞と致します。また分析サンプルを御提供頂いた日本アルミニウム協会、日本アルミニウム合金協会、日本アルミドロス協議会の会員企業に厚く御礼申し上げます。

以上