

炭素迅速定量法

蒔田 宗次

目次

(一) 主 旨	(四) 分析装置	(七) 計 算
(二) 分析要領	(五) 分析操作	(八) 注意要項
(三) 化學變化	(六) ビエーレット刻度讀みの補正	以 上

(一) 主 旨

炭素の迅速分析法に Eggertz 氏の比色法あり、15分時にて分析値を測定し得るを以て従來熔鋼工場に此の法を使用し來れり、此の法は操作簡單なれども往々誤差を生ずることあり、本所研究係にては大正13年 J. Wirtz⁽¹⁾氏の燃焼容量法を採用し其の用法を研究せり、装置は第 1 圖の如くにして獨逸⁽²⁾より購入したるものなり。

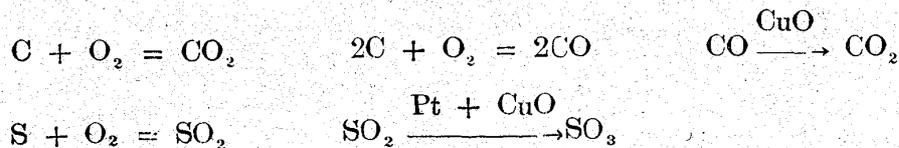
此の法を用ふるときは8分時にて分析値を得るのみならず成績亦佳良なるを以て迅速作業に應ずるに適せり、依て大正 14 年熔鋼工場にも之を採用することとなり従來の比色法を廢止したり。

此の法は操作簡單なれども大氣の溫度、壓力の如き天候の影響に對する補正、水分の影響の補正を要すること言を俟たず、且發生瓦斯中の硫黄、一炭化酸素に對する處置及び給氣速度の調整をなさざるべからず、殊に迅速測定の場合には刻度讀みに對し補正するを必要とす、斯の如き周到なる注意と熟練とにて操作するときは觀測の誤差を ± 0.01 以内に止むるを得べし、茲に其の分析法の概要を記さんとす。

(二) 分析要領 (燃焼容量法)

鐵鋼試料を一定容量の酸素にて燃焼し、發生せる炭酸瓦斯を苛性加里液に吸収せしめ減少せる容量より炭素含量を計出す。

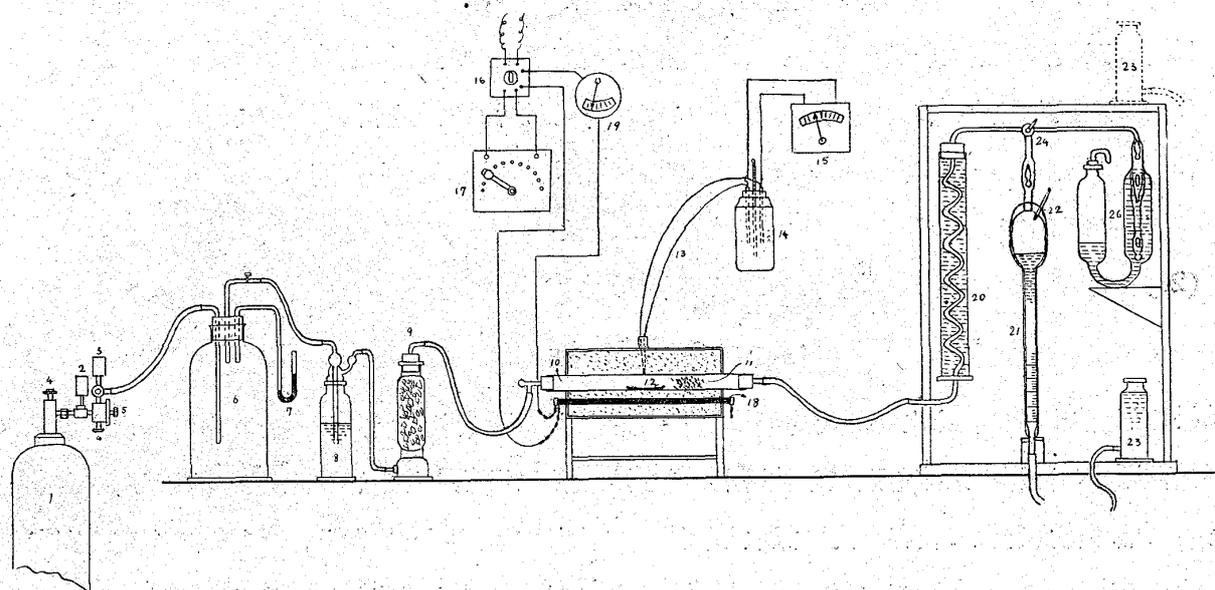
(三) 化學變化



(1) J. Wirtz: Stahl und Eisen, 1913, s 449.

(2) Jean Wirtz; Düsseldorf, Eisenstr. 65. にて製造販賣す

第一圖



(四) 分析装置

- (1) 壓縮酸素罐
- (2) (3) 指針壓力計
- (4) 開閉弁
- (5) 壓力調整弁
- (6) 酸素貯留壘、壘底に濃硫酸少量を容る
- (7) 水銀壓力計
- (8) 濃硫酸を充てたる洗滌壘
- (9) 苛性加里を盈てたる洗滌壘
- (10) 磁製燃焼管
- (11) 酸化銅と白金石棉との層、其の兩端は石棉にて綯く隔壁をつくる、此の層は燃焼管内500乃至600°Cの位置に在らしむべし
- (12) 試料を搭載したる粘土舟
- (13) 白金電熱偶
- (14) 冷接端の恆溫器
- (15) 測熱用ミリポルトメーター
- (16) 電流斷續器
- (17) 電氣抵抗器
- (18) 電熱抵抗桿 (シランダム桿)

- (19) 電流計
- (20) 冷却装置 外筒に蒸溜水を盈たし室温に保つ
- (21) 瓦斯捕集刻度容量(ビューレット)外筒に蒸溜水を盈たし室温に保つ
- (22) 水銀寒暖計 ビューレットの上方に備へ捕集瓦斯の温度を計る
- (23) 閉塞用水を盈てたる移動壘、此の壘を上下し活栓(24)を開閉することに依りて捕集瓦斯を燃焼管よりビューレットに導き入れ、或はビューレットと吸収器との間を流動せしむ
- (26) 苛性加里 50%水溶液を盈てたる炭酸瓦斯吸収器

(五) 分析操作

試料1瓦を粘土舟に收め之を攝氏約1,100度に電熱し且つ酸素を盈てたる燃焼管内に挿入すべし、之に淨化乾燥せる酸素の氣流を送入し試料中の炭素を完全に燃焼せしむ、發生せる炭酸瓦斯は過剰の酸素と共に冷却管内を経て収容器内に採取し移動壘に依りて大氣壓と均衡を保ちながら容積の刻度を読む、此の時容器内の温度及び大氣の壓力を読むべし、採取氣體は導管を経て苛性加里液中を通過せしむる間に其の内の炭酸瓦斯を悉く吸収せしむ、殘の氣體は再び刻度容器内に回収し、大氣壓と均衡を保ちながら容積刻度を読むべし。

前後測定の容積差より炭素含量を計出す。

(六) ビューレット刻度讀みの補正

1. ビューレットの刻度は管壁を流下する流體の靜定するを待ちて讀むべきものとす(殘滴補正圖)
2. 然れども迅速定量を要する爲め管壁流下液の靜定を待ちかぬる場合には給氣始終の經過時間に應じ第一殘滴補正圖に據りて刻度讀みの補正を爲すべし。
3. 酸素の給送が若干秒間にて終り定容積の氣體を捕集したるとき直に氣液界面の刻度を讀みたりとす、此の氣液界面が流下溶の爲めに漸次上昇し遂に靜定するに至る迄の時間と刻度讀みの變化との關係は第一殘滴補正圖の如し。
4. 第一殘滴補正圖の適用例
給氣 90 秒間にて終り氣液界面の刻度は 第 110 秒時間に讀みたりとし此の時の見掛の容積を $V_{1.c.c}$ とす圖中 90 秒曲線を辿り横座標 110 秒との交點より縦座標にて 0.12cc を得べし、此の曲線の極大値は 0.25cc なるを以て $0.25 - 0.12 = 0.13cc = F_1$ は補正值なり、仍ち捕集瓦斯の眞容積は $V_1 - 0.13cc$ となる。
5. 捕集瓦斯を炭酸瓦斯吸收壘中より再びビューレットに移す場合には刻度讀みを第二殘滴補正圖に據りて補正を爲すべし。
6. 第二殘滴補正圖の適用例
捕集瓦斯を吸收壘よりビューレットに移動するに 23 秒時を要し氣液界面の刻度は第 40 秒時に讀み

たりとす、此の時の見掛の容積を V_2 とし減少容積約 4cc なるときは圖中 4cc の曲線を辿り、前記と同様の方法にて補正值として $0.77 - 0.41 = 0.36 = F_2$ を得べし、仍ち $V_2 - 0.36$ は残留瓦斯の眞容積なり。

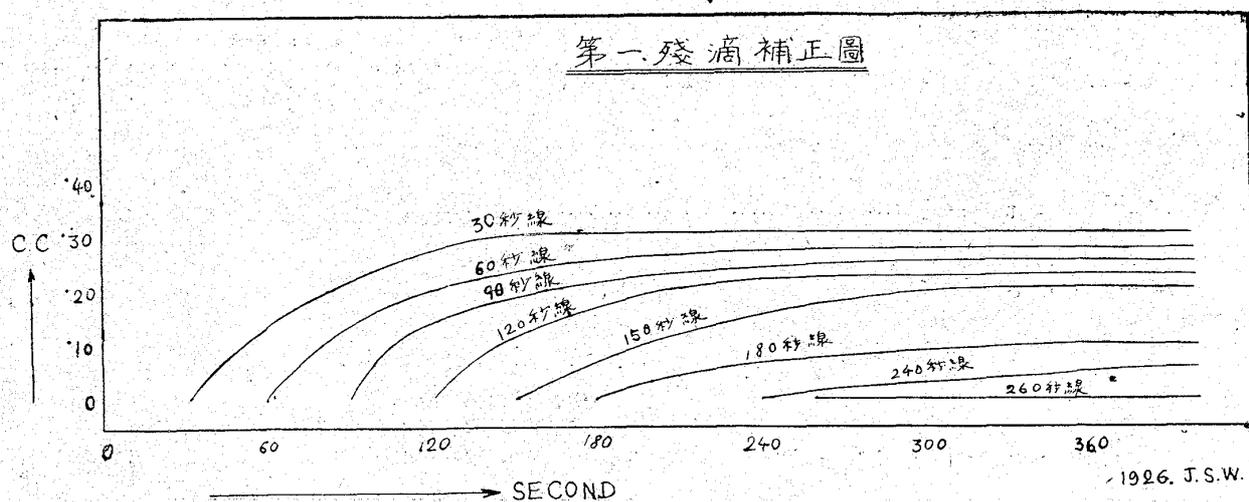
7. 瓦斯の減少容積補正例

捕集瓦斯の眞容積 $V_1 - 0.13cc$ と残留瓦斯の眞容積 $V_2 - 0.36cc$ との差は減少容量 V なり。

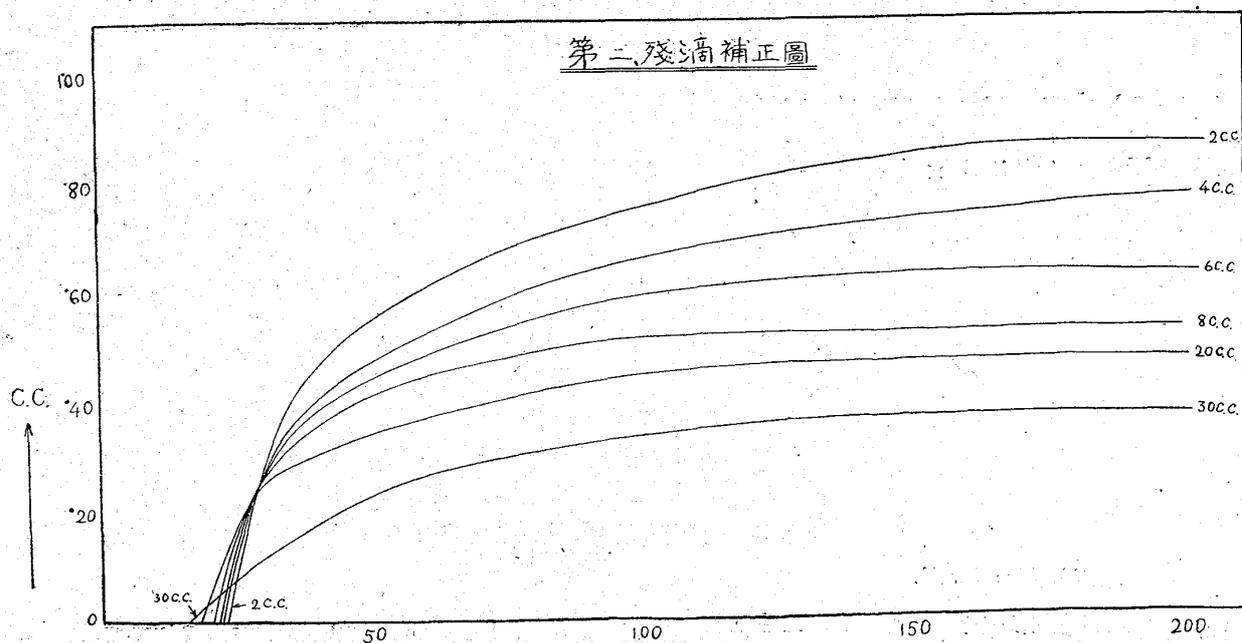
ピューレット刻度の直読みにては $V_1 - V_2 = V_r$ の値を得仍て減少容積 V は一般に (1) 式にて計出せらる。

$$V = V_r + F_2 - F_1 \dots\dots\dots(1)$$

第二圖



第三圖



本例にては $V = V_r + 0.36 - 0.13$ にして

$V_r = 4.2cc$ とせば $V = 4.43cc$ となる、此の容積 V_{cc} に次の計算を行ひ炭素含量を得べし。

(七) 計 算

炭酸瓦斯の1瓦分子量の容積は1氣壓16度にては23.6767立なり、試料1瓦中に炭素0.005%を含有するときに炭酸瓦斯の容積は1氣壓16度にて0.098632ccなり、之に飽和水蒸氣の容積を加算すれば $0.10042cc = 0.100cc$ ⁽¹⁾ となる。

依つて1氣壓16度の標準状態にて測定したる炭酸瓦斯の容積を V_{cc} とすれば炭素含量即ちC%は(2)式にて計出せらる。

$$V_{cc} \times 0.05 = C \% \dots\dots\dots (2)$$

溫度t度に於ける大氣壓tPmmは水銀の膨脹係數 α 、硝子の膨脹係數 β 、に關し(3)式を用ひて標準溫度に於ける補正值Pに換算すべし。

$$\frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} tP = P \dots\dots\dots (3)$$

$$\alpha = 0.000181 \qquad \beta = 0.0000085$$

實際には次の表に依り溫度に相應せる數値を大氣壓水銀柱の読みより減じてPの値を得

氣壓計室の溫度 °C	5°—12°	13°—20°	21°—28°	29°—35°
氣壓より控除すべき數(耗)	1	2	3	4

大氣壓Pmmビューレット内の溫度t度るとき測定したる炭酸瓦斯容量 V_{tcc} は(4)式に依りて補正を爲すべし、t度に於ける水蒸氣の張力を W_{mm} ⁽³⁾ とす。

$$V_t \times 0.19358 \times \left(\frac{P - W}{273 - t} \right) = C \% \dots\dots\dots (4)$$

此の補正數は既成の表に依りて求むるを便とす。

(第2表) ⁽⁴⁾

(1) 即ビューレットの容量刻度と炭素含量との關係は甚簡單なり
 (2) Treadwell.
 (3) 第一表 Scheel und Hense.
 (4) Strohelein & C.

(八) 注意要項

1. 分析試料の種類は鐵、鋼及鐵合金にして其の秤量は炭素の含量に應ずべし。

試料秤量	炭素含量
2.0 瓦	0.5%未滿
1.0	1.5%未滿
0.5	3.0%未滿
0.2	3.0%以上

2. 試料秤量 1 瓦の場合の計算は(2)式或は(3)式を其の儘適用し其の他の場合は該式より得たる數値を秤量瓦數にて除すべし。
3. 室内の溫度は激變することを避け成るべく一定の溫度を保たしむべし。
4. 捕集瓦斯の容量は約 200cc とす。Wirtz 氏装置にては試料 1 瓦のとき酸素の給送を 90 秒間に行ふを適度とす。
5. 移動壘を作用せしむる際には其の位置を適所に定め管内氣流の速度を調整すべし。
9. 第一殘滴補正圖に於ては瓦斯給送の際移動壘を實驗臺上(當初落差 60 cm)に据置き、第二殘滴補正圖に於ける際には壘底を卓下 40 cm (當初落差 110 cm)の位置に保ちたるものなり。
7. 殘滴補正圖は第一圖の裝置にて室温 22°C の時に實測したる結果なり。
8. 分析操作中氣體の移動、置換、刻度読み等の時間を常に一定ならしむることを努むるときは殘滴補正值も亦略一定するを以て誤差を輕減することを得べし。
9. 加里液吸收操作は 2 回繰り返すことに依りて一層精値を得べし。
10. 測定終了後捕集瓦斯は冷却管下端のゴム管より外氣に排出す、排出後此のゴム管口を閉塞し置くべし。
11. 吸收壘内の苛性加里液、酸素の乾燥及び淨化劑、燃燒管内の白金線、酸化銅は適當なる時期に新劑と取換ふるを要す。
- 白金綿は之を洗滌灼熱して再使用することを得べし。
- 本報文は日本製鋼所研究室に於ける研究結果にして實驗は木村熊太郎氏の盡力に依り、日本製鋼所は其の公表を容認せられたり、茲に之を共に厚謝す。

第 一 表

Sättigungsdrucke des Wasserdampfes										
in Millimetern Quecksilber von 0° und normaler Schwere.										
Ann. d. Phys. (4) 31. 715—736. 1910										
Grade	Zehntelgrade									
	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	m m	m m	m m	m m	m m	m m	m m	m m	m m	m m
0	4,579	4,613	4,647	4,681	4,715	4,750	4,785	4,820	4,855	4,860
1	4,926	4,962	4,998	5,034	5,071	5,107	5,144	5,181	5,219	5,256
2	5,294	5,332	5,370	5,409	5,447	5,486	5,525	5,565	5,604	5,644
3	5,685	5,725	5,766	5,807	5,848	5,889	5,931	5,973	6,015	6,058
4	6,101	6,144	6,187	6,231	6,274	6,318	6,363	6,408	6,453	6,498
5	6,543	6,589	6,635	6,681	6,728	6,775	6,822	6,870	6,918	6,966
6	7,014	7,063	7,112	7,161	7,210	7,260	7,310	7,361	7,412	7,463
7	7,514	7,566	7,618	7,670	7,723	7,776	7,830	7,883	7,937	7,991
8	8,046	8,101	8,156	8,212	8,268	8,324	8,381	8,438	8,495	8,552
9	8,610	8,669	8,728	8,787	8,846	8,906	8,966	9,026	9,087	9,148
10	9,210	9,272	9,334	9,396	9,459	9,523	9,586	9,650	9,715	9,780
11	9,845	9,911	9,977	10,043	10,110	10,177	10,245	10,313	10,381	10,450
12	10,519	10,589	10,659	10,729	10,800	10,871	10,943	11,015	11,087	11,160
13	11,233	11,307	11,381	11,455	11,530	11,606	11,682	11,758	11,835	11,912
14	11,989	12,067	12,146	12,225	12,304	12,384	12,464	12,545	12,626	12,708
15	12,790	12,872	12,955	13,039	13,123	13,207	13,292	13,378	13,464	13,550
16	13,637	13,724	13,812	13,901	13,990	14,079	14,169	14,259	14,350	14,441
17	14,533	14,625	14,718	14,812	14,906	15,000	15,095	15,191	15,287	15,383
18	15,480	15,578	15,676	15,775	15,874	15,974	16,074	16,175	16,277	16,379
19	16,481	16,585	16,689	16,793	16,897	17,003	17,109	17,216	17,323	17,430
20	17,539	17,648	17,757	17,867	17,978	18,089	18,201	18,313	18,426	18,540
21	18,655	18,770	18,885	19,001	19,118	19,236	19,354	19,473	19,592	19,712
22	19,832	19,953	20,075	20,198	20,321	20,445	20,570	20,695	20,821	20,947
23	21,074	21,202	21,330	21,459	21,589	21,720	21,851	21,98	22,116	22,249
24	22,383	22,518	22,654	22,790	22,927	23,065	23,203	23,342	23,482	23,622
25	23,763	23,905	24,048	24,192	24,336	24,481	24,627	24,773	24,920	25,068
26	25,217	25,367	25,517	25,668	25,820	25,972	26,125	26,279	26,434	26,590
27	26,747	26,905	27,063	27,222	27,382	27,543	27,704	27,866	28,029	28,193
28	28,358	28,524	28,690	28,857	29,025	29,194	29,364	29,535	29,707	29,879
29	30,052	30,226	30,401	30,577	30,754	30,932	31,111	31,290	31,470	31,652
30	31,834	32,017	32,201	32,385	32,571	32,758	32,946	33,135	33,325	33,515
31	33,706	33,899	34,093	34,287	34,482	34,678	34,876	35,074	35,273	35,473
32	35,674	35,876	36,079	36,283	36,489	36,695	36,902	37,110	37,319	37,530
33	37,741	37,953	38,167	38,381	38,596	38,813	39,030	39,249	39,469	39,689
34	39,911	40,134	40,357	40,582	40,809	41,036	41,264	41,493	41,724	41,955
35	42,188	42,422	42,657	42,893	43,130	43,368	43,608	43,848	44,090	44,333

Umrechnungstabelle zum Kohlenstoffbestimmungsapparat.

Table with columns for Hg mm red. (10-70), Hg mm red. (10-70), and temperature degrees (10-35). It contains a grid of numerical values for carbon determination conversion.

Vom abgelesenen Barometerstand sind bei einer Raumtemperatur von 0 bis 12 13 bis 20 21 bis 29 30 bis 35 °C ... Beispiel: 1 cm CO2 = 0,05% C, bei 1 g Einwaage ... 0,605% C abgelesen bei 17° und 750 mm Barometerstand, also: 0,222 (Tabellenzahl) x 0,605 (% C) = 0,5942% C

Ströhmlein & Co. G. m. b. H. Düsseldorf.