

試料番號	試料成分%							
	Total C	graphite	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
No.1	3.25	2.63	2.59	0.52	0.034	0.028	0.04	0.02
No.2	3.25	2.59	2.59	0.52	0.037	0.029	0.04	0.02
No.3	3.27	2.68	2.59	0.52	0.036	0.028	0.06	0.03
No.4	3.36	2.59	2.59	0.52	0.038	0.029	0.07	0.04

終りに本研究の發表を許可せられた株式会社日本製鋼所に敬意を表すると共に種々御懇篤な御援助を賜つた室蘭製作所鴨下所長に深く感謝する(昭和26年12月寄稿)

#### 文 献

- 1) Gregory & Stevenson: Chemical Analysis & Alloys, (1937) 265.
- 2) Chemists u. S. Steel Corp: Sampling and Analysis of Carbon and Alloy steel, (1938) 303, 305
- 3) Lundell, Hoffman, Bright: Chemical Analysis of Iron and Steel, (1931) 43, 387
- 4) Treadwell, Hall: Analytical Chemistry, (1930) Vol. II, 167
- 5) Zeit. Anal. Chem: (1927) 71, 122, 171, 639
- 6) Lundell and Knowles: J. Am. Chem. Soc. (1923) 45, 676
- 7) Williams C. E. and Sullivan J. D.: Metal and Alloys (1932) 3, 240: (1933) 4, 151
- 8) Fairhall, L. T. and Richardson: J. R., J. Am. Chem. Soc., (1930) 52, 938
- 9) 宇野昌平譯: オキシソによる金屬分析法, 47
- 10) 小林佐三郎: 所内報告第 7~85 號 (1932年 5 月)

## 學振鐵鋼中空素定量法(蒸溜法)における試料採取法 並に殘渣處理方法の檢討

(昭和 26 年 10 月本會講演大會にて講演)

池 上 卓 穂\* 永 岡 直\*\*

### CRITIQUE DE LA MANIÈRE DE PRISE D'ESSAI ET DE D'ECOMPOSITION DU RESIDU DANS LA METHODE DE GAKUSHIN OU KJELDHAL DE DOSAGE DE L'AZOTE DANS LES ACIERS, FERS ET FONTES BRUTES

*Takuho Ikegami, Dr. Sci. and. Naoshi Nagaoka*

Synopsis: Après quelques recherches sur la manière de prise d'essai et de décomposition du résidu pour augmenter la précision de la méthode de Gakushin ou Kjeldhal pour le dosage de l'azote dans les aciers, fers et fontes brutes, les auteurs ont obtenu les résultats suivants: 1. L'addition d'aluminium pour calmer la prise d'essai de métal liquide n'est pas nécessaire, parce que la teneur en azote de l'éprouvette calmée et de celle non calmée n'est pas différente.

2. Le dosage de l'azote dans le résidu est toujours nécessaire, si l'on veut obtenir les résultats exacts.

3. En cas des aciers ordinaires ou spéciaux, excepté les aciers rapides riches en tungstène, la quantité d'azote dans le résidu diminue à moins de 10% de la teneur totale d'azote par la trempe, mais elle croît beaucoup par l'addition d'aluminium.

\* 八幡製鐵所技術研究所 理博 \*\* 八幡製鐵所技術研究所

4. Comme agent d'attaque du résidu un mélange de  $H_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  et  $Cu SO_4$  est mieux que celui de  $HClO_4$  et  $H_2SO_4$ , car  $HClO_4$  oxyde l'ammonium ainsi cause la perte en azote.

5. Au lieu de l'asbeste on peut employer le papier filtre Toyo No. 5A, qui donne la petite et reproductible valeur de l'essai à blanc, si l'on aspire les vapeurs dans la fiole d'attaque au moyen d'un aspirateur pendant env. 10 minutes après décomposition.

### I. 序 言

鐵鋼中の窒素定量法としては學振蒸溜法が標準法として一般に使われているが試料採取法及び鹽酸不溶性残渣處理方法について正確度の向上, 手數, 資材の節約の見地から二三の検討を行った。

まづ試料液取り時, Al 鎮靜を行わないと水素のように窒素も幾分逃出して, 誤差を生じる恐れが考えられるので, この點を検討した。

次に残渣處理方法について  $HClO_4 + H_2SO_4$  分解法と  $K_2SO_4 + Cu SO_4 + H_2SO_4$  分解法といづれが正確なりや検討した。あわせて焼入處理により残渣中の窒素を減少させることによつて, どの程度残渣處理が省けるかを検討した。

次に残渣處理に必要なアスベストは良質な外國品が入手困難且つ高價であり, 外國品でも精製には可成り手數と時間を要するので, これに代るものを検討した。

### II. 實驗經過並びに考察

(1) 試料液取り時中に Al を添加鎮靜することの影響について

炭素鋼, クロム鋼, 珪素鋼等當所製品の主なものを選んで爐より試料をとり出し Al を約 1% 加えて鎮靜し

たものと, これと殆ど同時に Al を加えないで採取したものとについて, 全窒素量を比較した結果は第 1 表に示す如くで兩者の結果に殆ど大差なく, Al 鎮靜の必要ないことを知つた。なおいづれの試料も残渣處理は  $K_2SO_4 + CuSO_4 + H_2SO_4$  法によつて行つた。その他は學振法通りである。

#### (2) 残渣處理方法の検討

昭和11年に決定された現行の學振鐵及び鋼窒素分析法。備考2には鹽酸不溶の残渣は石棉で濾別後  $HClO_4$  (60%) 10cc +  $H_2SO_4$  (比重 1.84) 5~10cc を加えて加熱分解し残渣中の窒素を定量するようになっていたが, この方法はそもそも Johnson<sup>1)</sup> によつて發表されこの方法の信頼性については  $HClO_4$  は酸化力が強いから  $NH_3$  が酸化されて低値を與えるという意見<sup>2)</sup>, 正しい値を與えるという意見<sup>3)</sup>,  $HClO_4$  は分解力が足りないから燃焼法に比べて低く出るので濃度, 純度の高いものを用いれば燃焼法の値に近づいてくるとい意見<sup>4)</sup>等があつて學振でも結局  $HClO_4$  の純度, 濃度の向上を將來に期待して一應上述のように  $HClO_4$  法を決めた<sup>5)</sup> ようである。その後米の Cunningham<sup>6)</sup>, 獨の Kempf<sup>7)</sup> は  $HClO_4$  法は低値を與えとし, これに代る分解法として  $H_2SO_4 + K_2SO_4 + CuSO_4$  を用いれば満足すべき結果が得られることを發表した。そこで當所故田澤博士等<sup>8)</sup> は早

第 1 表

試 料	N%			
	Al 鎮 靜	非 鎮 靜		
炭素鋼	No.1	熔落 C 0.95% Cr 0.04%	0.0049	0.0050
		造塊 C 0.07" Cr 0.03"	0.0040	0.0042
	No.2	熔落 C 1.09" Cr 0.03"	0.0042	0.0042
		造塊 C 0.26" Cr 0.03"	0.0040	0.0043
	No.3	熔落 C 0.60" Cr 0.03"	0.0043	0.0038
		造塊 C 0.15" Cr 0.04"	0.0042	0.0046
クロム鋼	No.1	酸化末 C 0.05% Cr 0.03%	0.0054	0.0058
		FeCr 後 C 0.08" Cr 4.97"	0.0110	0.0110
		出鋼前 C 0.09" Cr 9.62"	0.0124	0.0137
		造塊 C 0.09" Cr 13.30"	0.0156	0.0157
珪素鋼	B.	C 0.07% Si 1.00%	0.0050	0.0066
		C 0.07" Si 1.11"	0.0047	0.0050
	T.	C 0.07" Si 3.56"	0.0073	0.0073
		C 0.08" Si 4.45"	0.0070	0.0074

速この Cunningham の方法を Ni-Cr 鋼, Ni-Cr-Mo 鋼, W-Co 高速度鋼について燃焼法及び HClO<sub>4</sub> 法とまた Cr-鋼, 窒化鋼, Ni-Cr-W 鋼, 鼠銑, 白銑については HClO<sub>4</sub> 法と比較したのにいづれも HClO<sub>4</sub> 法は前二者に比べて低値を與えたので HClO<sub>4</sub> は残渣の分解不完全なりとして CuSO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 法を用うべきことを提唱して學振法に採用に決定<sup>9)</sup>, またこの方法を合金鐵にも應用して良好なるを認め學振に案文<sup>10)</sup>を提出して採用になつた筈であるが戦時中であつたため正文に印刷されてないので現在一般にはよく知られずそのため書物についでいる HClO<sub>4</sub> 法がもつばら用いられているのではないかと思われる, 最近も大倉氏<sup>11)</sup>は學振の HClO<sub>4</sub> 法を用いてこれが不安定な結果を與えることを述べている. HClO<sub>4</sub> 法でも白煙の餘り立たない程度の加熱で短時間に残渣が分解するものでは大體正しい値が得られるのであるが長時間強い加熱を行わねば分解しないような場合には再現性が悪く且つ低値を得られるのである. この原因は已に他の研究者が述べているように HClO<sub>4</sub> が NH<sub>3</sub> を酸化分解するのではないかと考えられる. そこで

CuSO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 法の方がよいことは既に田澤氏等が實際試料について確めておられるので今更實驗をくりかえす必要はないがたゞ HClO<sub>4</sub> が NH<sub>3</sub> を分解するものであるかどうかを確めておくために NH<sub>4</sub>Cl 溶液を試料として, HClO<sub>4</sub> 法 (HClO<sub>4</sub>(60%)10cc+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(比重1.84) 10~5cc) 及び CuSO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 法 (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O1g+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>10g+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(比重1.84)20cc) で加熱處理をして, どれ位正しく窒素が定量されるかを調べてみることにした. 實際の試料では白煙發生の状態で加熱して分解するのであるが試料の種類によつて分解狀況も種々異り Cr-鋼でも炭素量が少ければ微かに白煙の出る程度の弱い加熱で 30 分位で分解してしまうが C 量が多くなると濃厚な白煙發生の加熱を 1 時間乃至數時間続けなければ分解しない残渣もある. 従つて處理時間も色々變えて行つて見た. 窒素を定量する際 NH<sub>3</sub> 吸收液としては N/100 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 35cc を用い, NH<sub>4</sub>Cl 標準溶液としては 1cc 中に N 0.00121g を含むものを用いた. 結果は第 2 表の如くである.

第 2 表 (a) CuSO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 法

N採取量 g	加熱處理時間	N 相當 NaOHcc	N分析値 g	備 考
0.00121 0.00242 0.00363	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 白煙發生 1hr " " " " " "	8.65 17.55 26.30	0.00121 0.00246 0.00368	Blank = 0.00008gN N/100 NaOH 1cc = 0.000140gN
0.00121 0.00242 0.00363	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 白煙發生 3h " " " " " "	9.30 18.70 28.10	0.00121 0.00243 0.00365	Blank = 0.00010gN N/100 NaOH 1cc = 0.000130gN
0.00121 0.00242 0.00363	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 白煙發生 5h " " " " " "	8.75 17.30 26.30	0.00123 0.00242 0.00368	Blank = 0.00010gN N/100 NaOH 1cc = 0.000140gN

第 2 表 (b) HClO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 法 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5cc)

N採取量 g	加熱處理時間	N 相當 NaOH cc	N分析値 g	備 考
0.00121 0.00242 0.00363	HClO <sub>4</sub> 白煙發生 25min 後液微黃褐更に H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 白煙發生 5min HClO <sub>4</sub> 白煙 55min 他は同上 HClO <sub>4</sub> 白煙 47min 他は同上	0.45 4.15 1.15	0.00007 0.00061 0.00017	Blank = 0.00004gN N/100 NaOH 1cc = 0.000146gN
0.00121 0.00242 0.00363	HClO <sub>4</sub> 白煙 3h 後 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 白煙 10min HClO <sub>4</sub> 白煙 2h 他は同上 HClO <sub>4</sub> 白煙 1h 他は同上	0.55 0.55 6.65	0.00008 0.00008 0.00097	Blank = 0.00004gN N/100 NaOH 1cc = 0.000146gN

0.00121	HClO <sub>4</sub> 白煙 22min H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 白煙 30min	0	0	Blank=0.00004gN
0.00242	HClO <sub>4</sub> 白煙 57min 他は同上	3.05	0.00045	N/100 NaOH
0.00363	HClO <sub>4</sub> 白煙 20min 他は同上	4.80	0.00070	Icc=0.000146gN

第2表 (c) HClO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 法 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10cc)

N採取量 g	加熱處理時間	N相當 NaOHcc	N分析値 g	備考
0.00121	HClO <sub>4</sub> 微白煙發生 30min 溶液着色せず	8.65	0.00121	Blank=0.00008gN
0.00242	同上 上	17.35	0.00243	N/100 NaOH
0.00363	同上 上	25.85	0.00362	Icc=0.000140gN
0.00121	HClO <sub>4</sub> 白煙發生 20min (中止後約 5min にして 液は微黄褐色となる) 更に H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 白煙發生 5min	0.25	0.00004	Blank=0.00008gN
0.00242	同上 上	6.10	0.00089	N/100 NaOH
0.00363	同上 上	3.70	0.00054	Icc=0.000146gN
0.00121	HClO <sub>4</sub> 白煙發生 1h (液微黄褐色) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 白煙發生 10min	0	0	Blank=0.00008gN
0.00242	同上 上	0.05	0.00001	N/100 NaOH
0.00363	同上 上	7.60	0.00111	Icc=0.000146gN
0.00121	HClO <sub>4</sub> 白煙發生 1h (液微黄褐色) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 白煙發生 30min	-0.25	-0.00004	Blank=0.00008gN
0.00242	同上 上	-0.25	-0.00004	N/100 NaOH
0.00363	同上 上	4.35	0.00061	Icc=0.000140gN

第2表の結果から CuSO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分解法では N採取量と N分析値とがよく一致しているに反し HClO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 法では N分析値が N採取量より著しく少なく甚だしい場合には 0 になっている。すなわち HClO<sub>4</sub> 法の場合は第2表(c)の最初の実験のように僅かに白煙の發生する程度の弱い加熱で残渣の分解する場合は NH<sub>3</sub> は分解されないで定量されるがそれ以外の場合は大なり小なり NH<sub>3</sub> は分解されて定量されなくなるということが判る。その他に加熱時 NH<sub>3</sub> が分解フラスコから逃出す危険については分解フラスコのコンデンサーの外口には常に HCl(1:1) 5cc を入れた連球管を付けてあるから、たとえ少量逃げたとしてもこれに吸われておる筈でありこの吸収液は常にフラスコ中の液と一緒に蒸溜するのであるから loss する心配はないと考える。實際この連球管に更に HCl(1:1) を入れた吸収瓶をつないでこれに NH<sub>3</sub> が、でてくるか否かを蒸溜法により調べたが全然定量されなかつた。次にもう一つ気になることは蒸溜時受器中に窒素臭が時々すること、分解フラスコ中の液を蒸溜フラスコ中の NaOH 溶液に移すときには可成り窒素臭が蒸溜フラスコ中に残ることがあるので、

もし窒素の微量でも受器の溶液中に入れば NH<sub>3</sub> を中和して見掛上溜出した NH<sub>3</sub> が減少することにもなるので蒸溜後受器中の溶液について Cl<sup>-</sup> の検出を AgNO<sub>3</sub> を用いて行つたが全然認められず、Cl<sub>2</sub> も KI+澱粉で定性したが認められなかつた。以上の実験により HClO<sub>4</sub> 法で低値を示すのは NH<sub>3</sub> が分解されるためであることは確實であるがその機構については實用上の解決を急ぐ上から餘裕がなかつたので検討を行わなかつた。

### (3) 残渣處理の省略の検討

學振法のように残渣を濾別して別に分解するようなことをせず残渣の残らないように1回で分解しまふか、たとえ残渣はあつてもその中に窒素が含まれないように出来るなら、濾別操作を省いて直ぐ蒸溜に移れるから大變手間と資材の節約になるわけである。

残渣の残らないように1回で分解してしまふ方法としてはさきに小林氏等<sup>9)</sup>が鹽酸に溶解後 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(9%) 溶液約 40cc を加えて加熱しそのまま分解する方法を提案し當所田澤氏等<sup>12)</sup>がこれを Ni-Cr 鋼, Cr 鋼について検討した結果 CuSO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 法より著しく低値を與えたことを報告している。それでこの方法について

は改めて検討することはしなかつた。また最近米の Hague, Paulson, Bright<sup>13)</sup> は  $H_2SO_4(1+3)$  及び  $H_2O_2$  (30%) を用いて1回の處理で完全に分解してしまう方法を報告しているがこの方法は Pyrex 等の上質のガラスを使用して Blank を非常に少くしておいて少量 (0.5g) の試料を用いて行うもので今手許にあるガラスや装置では質が悪くて Blank が大きくなるので上質のガラスが入手出来ればこの方法は便利なものではないかと考えられるので別に改めて検討する豫定である。

そこで次に残渣があつてもその中の窒素がアルカリと加熱するとき容易に分解されて  $NH_3$  になるようなもの (例えば  $AlN$  等) であれば残渣を別に處理しなくても主液と共に直ぐ蒸溜フラスコに移して  $NaOH$  と蒸溜してよいわけである。そこで  $NaOH$  と加熱すれば残渣中の窒化物が容易に分解されると思われる炭素鋼、珪素鋼、Cr-鋼について、鹽酸に溶解後残渣も主液と一緒に  $NaOH$  溶液に入れて蒸溜した場合と残渣處理を別に行つた場合と比較して見たところ第3表の結果が得られた。

第3表の結果をみるとこれらの鋼種でも残渣をアルカリと蒸溜しただけでは残渣中の窒素は完全にできらず残渣處理を別に行つて加算しなければ正確な N 分析値は得られないことが判る。

最後に残渣中に含まれる窒素をなるべく少なくする方法であるが、これについては早矢仕等<sup>4)</sup> は Cr 鋼, Ni-

Cr 鋼, Ni-Cr-Mo 鋼について熱處理の残渣中の窒素量に及ぼす影響を調べ焼入すればこれらの鋼では残渣中の窒素が非常に少なくなり、また Al を 0.05% 以上 ( $HCl$  可溶の形として) 加えると焼入焼戻の如何にかかわらず残渣中の窒素は非常に少なくなることを報告している。その概略は第4表の如くで小林氏等<sup>9)</sup> もこの結果を残渣處理の省略, N 定量法の簡略化に利用しているようである。

そこで著者はききに<sup>9)</sup> この追試験を行つたのであるが今回更に實驗を補足してこれを示すと第5表の如くで Ni-Cr 鋼, Ni-Cr-Mo 鋼, 少量の W を含む Ni-Cr-Mo 鋼あるいは Cr 鋼では焼入することにより残渣中の窒素は全窒素量の約 10% 以下に減少するが 0 になることは殆どなく従つて 10% 位の誤差があつてもかまわないような場合にはこのような熱處理を行うことにより、すなわち試料を汲みとるときに急冷することにより残渣處理を省略することが出来るが正確な値を求める場合にはこのような方法は用いられないことが判つた。なお Al が入ると著者の實驗では早矢仕等の結果と反對に焼戻の場合にはもちろん焼入した場合でも残渣中の窒素はかえつて増加している。この原因については鐵鋼中の窒素の存在状態を明らかにしなければ判らぬことであるがこれは別に機を見て研究する豫定であるので、こゝではふれないでおくことにする。ただ早矢仕等は  $AlN$  は  $HCl$  に可溶

第 3 表

試料	Al 鎮靜の有無	残渣を主液と一緒に蒸溜した場合 N%	残渣を別に分解處理した場合		
			HCl 溶液中 N%	残渣中 N%	全 N%
炭素鋼 C 0.95% Cr 0.040%	アリ	0.0029	0.0026	0.0023	0.0049
" C 0.07% Cr 0.029%	ナシ	0.0029	0.0029	0.0021	0.0050
" C 1.09% Cr 0.032%	アリ	0.0035	0.0017	0.0023	0.0040
" C 0.26% Cr 0.030%	ナシ	0.0035	0.0023	0.0019	0.0042
" C 0.60% Cr 0.032%	アリ	0.0029	0.0027	0.0015	0.0042
" C 0.15% Cr 0.042%	ナシ	0.0029	0.0027	0.0015	0.0042
" C 0.26% Cr 0.030%	アリ	0.0031	0.0019	0.0021	0.0040
" C 0.60% Cr 0.032%	ナシ	0.0034	0.0030	0.0012	0.0042
" C 0.15% Cr 0.042%	アリ	0.0025	0.0027	0.0016	0.0043
" C 0.15% Cr 0.042%	ナシ	0.0032	0.0028	0.0010	0.0038
" C 0.15% Cr 0.042%	アリ	0.0033	0.0025	0.0017	0.0042
" C 0.15% Cr 0.042%	ナシ	0.0037	0.0031	0.0015	0.0046
珪素鋼 C 0.07% Si 1.00%	1.90	0.0047	0.0017	0.0033	0.0050
" C 0.07% Si 1.11%	—	0.0058	0.0054	0.0011	0.0065
" C 0.07% Si 1.11%	1.35	0.0035	0.0026	0.0021	0.0047
" C 0.07% Si 1.11%	—	0.0041	0.0041	0.0009	0.0050
珪素鋼 C 0.07% Si 3.56%	1.49	0.0052	0.0024	0.0051	0.0075
" C 0.08% Si 4.45%	—	0.0034	0.0031	0.0042	0.0073
" C 0.08% Si 4.45%	2.52	0.0054	0.0043	0.0027	0.0070
" C 0.08% Si 4.45%	—	0.0031	0.0033	0.0042	0.0075
Cr-鋼 C 0.09% Cr 9.62%	2.86	0.0110	0.0036	0.0086	0.0122

第 4 表

試料	熱處理	鹽酸溶液中 N%	残渣中 N% (燃燒法)
Ni-Cr 鋼	燒入 燒戻 (650°C)	0.0082 0.0012	0.0005 0.0073
Ni-Cr-Mo 鋼	燒入 燒戻 (650°C)	0.0077 0.0030	0.0003 0.0051
Ni-Cr 鋼 Al 0.044%	燒入 燒戻 (850°C)	0.0103 0.0030	— —
Ni-Cr 鋼 Al 0.055%	燒入 燒戻 (850°C)	0.0131 0.0130	0.0003 0.0003
Ni-Cr-Mo 鋼 Al 0.051%	燒入 燒戻 (850°C)	0.0181 0.0176	tr. tr.

第 5 表

試料	熱處理	鹽酸溶液中 N%	残渣中 N%
Ni-Cr 鋼 C 0.25, Ni 2.05, Cr 1.40	燒入(850°C) 燒戻(400°C)	0.0149	0.0006
Ni-Cr-Mo 鋼 C 0.24, Ni 3.04, Cr 1.13, Mo 0.25	燒入( " ) 燒戻(650°C)	0.0022	0.0131
Cr 鋼 C 0.95, Cr 1.05	燒入(850°C—60°C 油)	0.0094	0.0011 (燃燒法)
Ni-Cr-Mo-W 鋼 C 0.23, Ni 4.35, Cr 1.43, Mo 0.49	燒入(650°C)	0.0016	0.0094
Ni-Cr-Mo-W 鋼 W 0.38, Al 0.019	燒入(900°C→油)	0.0142	0.0005
Ni-Cr-Mo-W 鋼 C 0.32, Ni 1.24, Cr 3.01, Mo 0.02, W 0.55	燒入(650°C)	0.0072	0.0073
Cr 鋼 C 0.09, Cr 9.62	燒入(900°C→油)	0.0097	0.0005
Cr 鋼 C 0.09, Cr 9.62, Al 2.86	燒入(650°C)	0.0039	0.0059
Ni-Cr-Mo 鋼 C 0.50, Ni 0.039, Cr 1.51	燒入(850°C→油)	0.0118	0.0007
Mo 0.31, Al 0.72	燒入(650°C)	0.0080	0.0036
銑鐵 C 3.90, Cr 0.04, V 0.05, Ti 0.10	急冷(950°C→水)	0.0130	0.0000
	徐冷(950°C→爐冷)	0.0128	0.0005
	急冷(950°C→水)	0.0036	0.0086
	徐冷(950°C→爐冷)	0.0037	0.0084
	燒入(900°C→油)	0.0051	0.0055
	燒戻(650°C)	0.0036	0.0077
	急冷(銅型) 白	0.0031	0.0068
	徐冷(砂型) 灰	0.0022	0.0078

としているが一般<sup>14)</sup>には AlN は HCl に不溶とされているのでこれが原因ではないかと推定される。

#### (4) 石綿代用品の検討

以上の研究により正確な窒素分析値を求める時には残渣處理をどうしても行わねばならないが、これには學振法に指定してあるように良質のものを更に鹽酸洗滌精製を行つて Blank を 0.00008gN 以下とした残渣濾別用石綿が必要であるが最近益々良質の外國品が入手困難且つ高價となり國産品には良質のものがないためにこれに代るものとして定量分析用濾紙を用いることを検討した。外國では<sup>2)6)7)</sup>既に濾紙が用いられているが本邦では一定した低 Blank が得難いとして用いられていなかった。

濾紙として東洋濾紙 No.5A 及び No.5B を、徑 9cm のものがなかつたので 11cm のものを 9cm に切つて實際に使用の場合同一條件にするため HCl(1:1) 80cc 及び水にて洗滌後分解フラスコに入れ CuSO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 法により加熱分解し綠色透明となれば加熱をと

めフラスコ中に溜つている SO<sub>2</sub> 等をコンデンサーを通してアスピレーターで引いて空氣と置換(約10分)した後蒸溜フラスコに移して蒸溜し Blank を求めた。アスピレーターで引かないと Blank が一定しない傾向があつたのですべてアスピレーターで引くことにした。比較のため獨の Carl Schleicher & Schüll 濾紙 No.589 黒帶(東洋濾紙 No.5A 相當品)及びスウェーデンの Munktel 濾紙 No.0(東洋濾紙 No.3 相當品)を前者は 11cm 徑のものを 9cm に切り後者は 9cm 徑のものをそのまま使用して Blank を求めて見た。結果は第6表に示す。

第6表の結果から東洋濾紙 No.5A なら學振法に規定の Blank 0.00008gN より少し大きい充分使用出来ることが分つた。残渣の分解時間は、濾紙の分解時間よりも長いから濾紙を使つても分解時間が延びるようなことはない。濾紙と石綿とを實際試料について比較使用した結果は、第7表に示す如く兩者はよく一致した値を示している。

第 6 表

濾紙の種類	分 解 時 間	N相 當 N/100NaOHcc	Blank N g	平均 N g	備 考
東 洋 濾 紙 Na.5A	1h	0.75	0.00009	0.00010	N/100 NaOH 1cc=0.000119gN
	1h 17min	0.95	0.00011		
	1h	0.95	0.00011		
	1h 40min	0.85	0.00010		
	1h 35min	0.95	0.00011		
	1h 30min	0.85	0.00010		
	1h 10min	0.85	0.00010		
	1h 25min	0.95	0.00011		
	1h 40min 33min	0.85 0.95	0.00010 0.00011		
東 洋 濾 紙 No.5B	1h 5min	1.15	0.00014	0.00015	N/100 NaOH 1cc=0.000119gN
	1h 15min	1.40	0.00017		
	1h 55min	1.20	0.00014		
	1h 45min	1.40	0.00017		
	1h 55min	1.25	0.00015		
	1h 35min	1.20	0.00014		
	1h 20min	1.30	0.00015		
	1h 20min	1.40	0.09017		
	1h 20min	1.10	0.00013		
	50min 45min	1.05 1.20	0.00012 0.00014		
C. Schleicher 濾 紙 No.589	35min	0.65	0.00008	0.00009	N/100 NaOH 1cc=0.000121gN
	36min	0.70	0.00008		
	36min	0.75	0.00009		
	34min	0.70	0.00008		
	35min	0.75	0.00009		
	39min	0.80	0.00010		
Munktel 濾 紙 No.0	33min	0.55	0.00007	0.00007	N/100 NaOH 1cc=0.000121gN
	30min	0.70	0.00008		
	30min	0.55	0.00007		
	25min	0.55	0.00007		
	31min	0.55	0.00007		
	35min	0.65	0.00008		

第 7 表

試	料	Filter	鹽酸溶液中 N%	残渣中 N%	全 N%
Ni-Cr-W鋼 C 0.32, Cr 3.01, Ni 1.24 Mo 0.02, W 0.55	燒 入	石 綿	0.0118	0.00007	0.0119
		綿 紙	0.0119	0.0002	0.0121
	燒 戻	石 綿	0.0080	0.0037	0.0117
		綿 紙	0.0082	0.0039	0.0121
Cr-鋼 精 鍊	酸 化 末	石 綿	0.0028	0.0028	0.0054
		綿 紙	0.0018	0.0028	0.0046
	Fe-Cr後 造 塊	石 綿	0.0028	0.0082	0.0110
		綿 紙	0.0023	0.0081	0.0104
		石 綿	0.0099	0.0057	0.0156
		綿 紙	0.0084	0.0068	0.0152

## III. 結 論

以上の研究結果をまとめれば次の如くである。

- (1) 窒素分析用試料の場合は湯を杓で汲み出したとき Al を加えて鎮静する必要はない。
- (2) 學振法における残渣處理法としては HClO<sub>4</sub> 法

よりも CuSO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>法の方が正確である。

(3) すべての鋼及び鉄鐵は皆残渣中に窒素を含むから正確な分析を行うときには必ず残渣處理を行わなければならない。

(4) 残渣處理において石綿の代りに安價入手容易な東洋濾紙 No.5A を使用することができる。

(昭和 26 年 12 月寄稿)

## 文 献

- 1) C. M. Johnson: Iron Age. 1934, 134, July 26 10.
- 2) U. S. Steel Corp., Sampling and Analysis of Carbon and Alloy Steels, 1938, 287, Gmelins Handbuch der Anorg Chemie, 1939, Fe[F] I 139.
- 3) B. E Cohn, Chemist Analyst, 1937, 26, No.1 10. Gmelin, ibid., 140.
- 4) 早矢仕功, 胡田優, 鐵と鋼, (1939, 昭和 14), 25, 1035. 鋼中窒素の存在状態に関する研究(第 1 報). 尙燃焼法による鐵鋼中窒素分析方法は本邦では前田六郎氏(鐵と鋼, 昭和 10, 21, 22)の研究に始り學振で研究され, 海軍技術案(19委—1433, 昭和 19 年)に決定した.
- 5) 俵國一, 鐵と鋼, 1936 (昭和 11 年), 22, 837. 學振 19 小委の鐵及び鋼窒素分析法について.
- 6) T. R. Cunningham, H.L. Hammer, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1939, 11, No. 6, 303. Determination of Nitrogen in Stainless Steel.
- 7) H. Kempf, K. Abresch, Arch. Eisenhüttenwes., 1939. 13, 419. 普通鋼及び特殊鋼中の化合窒素の定量. 試料 7g とり残渣を  $K_2SO_4$  15g +  $H_2SO_4$ (比重 1.84) 30cc に分解する. H. Kempf, K. Abresch, ibid., 1940, 14, 255. 鋼中窒素迅速分析法. 試料 3.5g とり残渣を  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  10g 又は粒狀金屬 Se 0.2g +  $K_2SO_4$  10g +  $H_2SO_4$  (比重 1.84) 20cc に分解する.
- 8) 田澤敏次郎, 永岡直, 學振 19 小委報告, 19 委 542, 昭和 15 年, 6 月, 特殊鋼中の窒素分析方法について(残渣處理法). 田澤敏次郎, 永岡直, 學振 19 小委報告, 19 委一, 昭和 15 年 10 月. 特殊鋼及び銑鐵の窒素分析について.
- 9) 小林佐三郎, 小松文彦, 19 委 1054, 昭和 17 年 12 月(日本製鋼), 2. 鐵鋼の窒素分析方法の改良
- 10) 田澤, 永岡, 19 委 886, 昭和 17 年 2 月, 合金鐵窒素分析方法案.
- 11) 大倉與三郎, 日本鐵鋼協會第 39 回講演大會, 昭和 25 年春季講演 13, 銑鐵中化合窒素分析法の研究(第 2 報).
- 12) 田澤, 永岡, 19 委 1158, (昭和 18 年 4 月), 鐵鋼の窒素分析に関する實驗(その 4)
- 13) J. L. Hague, R. A. Paulson, H. A. Bright, J. of Research of the National Bureau of Standards, 1949, 43, Sept. 201-207. Determination of Nitrogen in Steel.
- 14) Gmelin, ibid., 139, P. Klinger, Arch. Eisenhüttenw, 1931~1932, 5, 29; S. A. Tucker, H. L. Read, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1912, 22, 57.

— 御 通 知 —

本會々議室内の施設が戦後永らく破損状態の儘極めて汚損亂雜となり居りし  
ことに深く御同情下され

會議用卓子 四 基

同大形卓子掛 壹 枚

同 椅子 貳拾五脚

を富士製鐵株式會社々長, 永野重雄殿より御寄贈下さいました。依て本會は  
有難くお受けいたし早速資産原簿に保存登記いたしました。右感謝の意を表  
すると共に會員各位へ御通知申し上げます。