

なく)白煙発生を1分間持続する。熱源よりピーカを降し、直ちにゴム栓で密栓する。室温に冷却後カーミシレッド溶液(0.05%) 1cc をビベットにて添加し、ゴム栓をしてよく混合した後、約5分間放置する。次に一度煮沸させ冷却せる濃 H_2SO_4 12.5cc を加え、再びゴム栓をして之を 60~80°C の温浴中にて約 9 分間加温した後、之を取出し冷水中で室温迄冷却後約 40 分間室温に放置する。2cm の測定容器に入れプルフリッヒ光度計 filter S_{61} (6100Å) にて測定し予め作製せる検量線より硼素%を求める。

備考

(1) 煮沸 H_2SO_4 の調製

500cc 三角フラスコに市販濃 H_2SO_4 200cc を入れアスベスト付金鋼上に乗せメッカバーナーで加熱し、気泡がフラスコ底部より発生してからその状態を約 10 分間持続し熱源より下し 500cc ピーカで蓋をし、フラスコ内の SO_3 白煙の流れが停止してから口にゴム栓をして室温迄放置する。之を共栓の磨合せ蓋付き試薬瓶に入れて保存する。

(2) 硼素検量線の作製

硼素不含鋼(電解鉄等)を本文操作に従い溶解せる溶液に硼素標準溶液 0.5~2.5cc を正確に添加し、以下本文に従って操作し検量線を作製する。

(3) 硼素標準溶液の調製

最純 $Na_2B_4O_7$ 結晶を粉末とし 0.0811g を水約 50cc に溶解し濃 H_2SO_4 2cc を加え 1l メスフラスコに入れ検量線迄稀釈しよく混合する。この溶液 1cc は硼素 0.00001g に相当する。

(4) 定量と平行して同操作による(電解鉄或は硼素不含鋼使用)空実験を慎重に行う必要がある。

IV. 定量結果

III の分析操作による定量結果の一例を第 1, 2 表に示す。

第1表 定量結果(電解鉄+B標準液)

B 添加量		定量値	B%
Microgram	%		
10	0.001	0.0011	0.0010
20	0.002	0.0021	0.0021
30	0.003	0.0031	0.0032
40	0.004	0.0042	0.0040
50	0.005	0.0052	

第2表 定量結果(炭素鋼+B標準液)

B 添加量		定量値	B%
Microgram	%		
10	0.001	0.0012	0.0011
20	0.002	0.0021	0.0021
30	0.003	0.0030	0.0032
40	0.004	0.0041	0.0041
50	0.005	0.0051	

V. 總括

以上鋼中微量硼素の定量法について種々検討の結果、鉄等の共存妨害元素を磁気水銀陰極電解装置を使用する事により迅速、完全に硼素と分離し、且つカーミシレッドによる硼素の比色条件を詳細に検討する事によつて、その最適定量条件を確立する事が出来た。而して硼素 0.002~0.004% 程度の硼素鋼中の硼素の定量に実用し再現性ある良結果を得る事が出来た。

(114) 銑鉄中の窒素分析に就いて

(On the Determination of Nitrogen in Pig Iron)

日本鋼管 K. K. 川崎製鉄所技術研究所

○ 工 井 樋 田 睦
堤 善 作

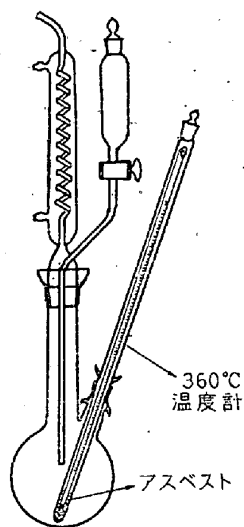
I. 緒言

従来銑鉄中の窒素分析に関する報告は鋼の場合に比べて遙かに少く、検討が十分行われていないため尚多くの疑問が残されている。特に比色迅速法に就いては、二三の報告はあるが確実とは云えない現状である。著者等は銑鉄中の窒素を主として比色法で迅速に定量することを試みたのであるが、それには先づ滴定法にも共通なアンモニウム塩の酸化、分解温度の影響、試薬中の不純物の影響等の諸点を明らかにする必要があつた。本報告では先づ之等の諸点を明らかにし、次いでその結果に基いて比色法を検討した。

II. 残渣分解時のアンモニウム 鹽酸化に関する検討

銑鉄の酸不溶解性残渣を完全に分解するために強力な酸化剤を用いると、生じたアンモニウム塩が酸化され低値を与えることがある。アンモニウム塩の酸化は唯その分解酸の種類や白煙発生後の加熱時間だけでなく分解温度にも関係のあることは既に報告した通りである。それ

で従来から使用され、又今後も使用される可能性のある数種の分解試薬に就いて、その分解温度を測定し乍ら検討を進めた。分解フラスコは学振法に準ずるものであるが第 1 図に示す様に温度計を入れて液温が測れる様に工夫したものを使用した。



第 1 図 温度測定用分解フラスコ

蒸溜装置としては、先に報告した滴定用の水蒸気蒸溜装置を用い実験を迅速化した。実験法は標準塩化アンモニウム水溶液一定量 (1 mg N) と下記の諸試薬とを分解フラスコに入れ、先づフラスコ上部の蛇管には水を通さずにバーナーで加熱し、大部分の水分を追い出して白煙を発生させ、目的の温度に達してから蛇管に水を通した。こうする事によつて目的の温度に長時間保持することが可能である。一定時間加熱後冷却しアルカリを加えて水蒸気蒸溜を行い、メチルレッドとメチレンブルーの混合指示薬を使用して滴定法によつてアンモニアを定量した。以下に得られた結果を簡単に述べる。

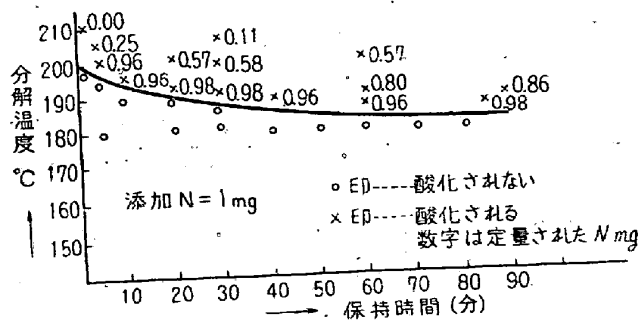
a. 過塩素酸 (60%) 及びその混酸

過塩素酸 (20cc), 過塩素酸 (10cc)+濃硫酸 (10cc), 過塩素酸 (14cc)+濃硫酸 (9cc)+磷酸 (12cc) の各々に就いて実験を行つた結果、何れの場合も 200°C を超えるとアンモニウム塩は酸化される。比較的低温 (190°C 以下) ならかなり長時間でも酸化は殆んど起らない。一例として過塩素酸と濃硫酸の場合の実験を第 2 図に示す。

之等のうち過塩素酸+濃硫酸+磷酸が一番酸化が激しく、200°C を超えると数分以内でもアンモニウム塩は殆んど定量されなかつた。

b. 硫酸銅 (1g), 硫酸加里 (10g), 濃硫酸 (20cc)

此の試薬では最高温度即ち 340~350°C に約 90 分保持しても全然酸化は起らなかつた。又勿論硫酸銅を省略し



第 2 図 アンモニウム塩の酸化に及ぼす温度と時間の影響 (60% HClO₄ 10cc Conc H₂SO₄ 10cc)

た場合も同様に安全である。

c. 触媒としてセレンを用いる場合

触媒としてセレンを用いる方法は有機化合物の窒素分析に広く利用されている。そしてその場合水銀を併用すると一層効果を増すことも知られている。著者等の実験では濃硫酸 (20cc)+セレン (0.1g), 又は濃硫酸 (20cc)+セレン (0.2g)+硫酸加里 (2g)+硫酸銅 (0.2g) の場合は何れも約 340°C に 1 時間以上保持しても酸化は認められなかつた。然し濃硫酸 (20cc)+セレン (0.1g)+水銀 (HgO 0.4g) の場合は 200°C 附近からアンモニウム塩の酸化が始まり 300°C を超えるとアンモニウム塩は痕跡程度に減少する。

d. 過酸化水素水を併用する場合

上記の硫酸銅+濃硫酸+硫酸加里に 30% 過酸化水素水 10cc を加えて実験した結果緩慢ではあるがアンモニウム塩が酸化されるのを認めた。

此の外にも二、三検討したが省略する。

III. 分解温度と分解所要時間

一滴定法の場合

従来 of 報文では分解温度に関する検討は殆んど行われていない様であるが分解温度がその速度に影響する事は勿論である。前述の硫酸加里+硫酸銅+濃硫酸を使用し実際の銑鉄試料に就いて行つた分析結果を第 1 表に示す。

尚銑鉄残渣は 300°C 以上に一昼夜加熱を続けても透明とはならず分解の終了を明確に知る事が出来ないので、それ以上加熱を続けても窒素定量値の増加しない状態を以て分解の終了と見做した。第 1 表の試料の窒素分析値 N=0.0057% とはそうして求めた値である。

即ち分解温度は高い程有利である。又硫酸銅を省略しても分解所要時間は同じであつた。従つて硫酸銅の解媒効果よりも、温度を上昇させる事の方が分解の促進には効果がある。

第1表 分解温度と所要時間の關係
 銑鉄 (C=4.15%, Si=0.96%, N=0.0057%, 鼠銑) 中の窒素分析結果 (%)

温度保持時間(分)	分解温度	180°C	250°C 白煙發生後 約5分	330°C 白煙發生後 約10分	340°C~ 350°C 白煙發生後 約25分
		0	溶液 残渣 計	0.0033 0.0006 0.0039	0.0032 0.0016 0.0048
15	溶液 残渣 計	0.0034 0.0002 0.0036	0.0035 0.0015 0.0050	0.0035 0.0021 0.0056	—
30	溶液 残渣 計	0.0034 0.0004 0.0038	0.0033 0.0021 0.0054	0.0033 0.0026 0.0059	0.0036 0.0021 0.0057
45	溶液 残渣 計	0.0031 0.0012 0.0043	0.0033 0.0022 0.0055	0.0033 0.0023 0.0056	—
60	溶液 残渣 計	0.0033 0.0008 0.0041	0.0033 0.0008 0.0041	0.0033 0.0024 0.0057	0.0034 0.0022 0.0056

IV. 空値に就いて

鋼の場合溶解酸中に窒素の酸化物があれば、試料溶解に際して還元されアンモニウム塩に変わるから、之等の不純物を含む懸念のある場合には、空値定量の時鋼か鉄を同時に用いる必要のある事を既に報告したが同様な事を銑鉄の残渣分解に際しても経験した。即ち銑鉄の酸不溶解残渣に KNO_3 溶液を加えると、加えない場合に比較して著しい高値が得られる。之は即ち銑鉄残渣が還元力を有し、 NO_3^- を還元しアンモニウム塩を生ずる事を意味する。従つて残渣分解に使用する試薬に窒素の酸化物がある場合には空値定量が非常に困難になるので結局精製又は純品を入手する事により此の形の不純物の少い試薬を用いる必要がある。著者等の経験では硫酸加里中には殆んどなく、濃硫酸硫酸銅中には少し存在するが無視し得る程度である。然し市販の過塩素酸 (60%)、過酸化水素水 (30%) は特級品でもかなり多量の窒素の酸化物を不純物として含んでおり、前者の場合は精製によつて除くことは出来るが後者の場合は何回蒸溜を繰り返しても除かれない。過酸化水素は従来よく銑鉄の窒素分析に使用されているが使用量の少い時は免も角、やや多くなると窒素分析値が高くなるから注意を要する。特に比色法の場合は定量不能になることがある。

V. 残渣分離を省略することに就いて

著者等は残渣分離を省略することを比色法に取り入れ

るため少い試料 (0.5g) に就いて前述の検討結果を参考にし種々の溶解酸を使用して検討を進めた。そして少くとも著者等の調査検討した範囲では銑鉄の場合地鉄と共に残渣も完全に溶解する試薬はなく、その残渣中には程度の差はあつても必ず不溶解窒素化合物が含まれていた。残渣を分離しないと加熱濃縮の際鉄塩が析出して残渣を包み酸との接触を妨害する為分解不十分になる。鉄塩の析出を防止するため磷酸との混酸を用いると、分解液が粘性を帯び取り出すのに苦勞する許りでなく一部硝子壁に粘着し硝子を侵す。而も残渣中には尙窒素が含まれており、磷酸の効果は認められなかつた。一方残渣を分離するとその分解は比較的簡単で完全であり、時間的にも遙かに早い。又同一試料ならば酸可溶部と酸不溶部の割合は常にほぼ一定となる事から銑鉄中の窒素が酸可溶部と不溶部とでは異つた形態であることが予想され単に全窒素を求めるよりも両者を別個に定量して置く方が窒素の影響を調べる場合、より参考になると思う。それで著者等は今では残渣は分離する方が却つて有利と考えるに至つた。尙残渣濾別には神森氏報告の簡易濾過器の小型のものを使用した。之を使用すれば残渣濾別はそれ程煩雜ではない。

VI. 比色法による窒素分析法

要旨だけを記す。

試料 0.5g を 100cc のビーカーにとり硫酸 (1:5) 20cc にて加熱溶解し簡易濾過器に少量の精製アスベストをつめて吸引濾過し数回水で洗滌し、濾液は直ちに水蒸気蒸溜を行い、ネスラー試薬を加えて比色定量する。残渣はアスベストと共に元のビーカーに移し残渣分解液 (濃硫酸 20cc, 硫酸加里 10g を水に溶解して 100cc にしたもの) 20cc を加え加熱溶解する。砂浴上で強加熱し強力な白煙發生後 (300°C 以上) 更に 20~30 分加熱を続けた後冷却し、アルカリ (12N 約 25cc) を加え、水蒸気蒸溜を行いネスラー試薬を加えて比色定量する。分析所要時間は 60~70 分である。

用いる試薬中にはアンモニウム塩及び窒素の酸化物があつてはならない。此の方法に依つて求めた窒素分析値は鼠銑、白銑、鑄物銑の何れの場合も滴定法の値と良く一致した。詳細は紙面の都合上省略する。

VII. 結 言

銑鉄の窒素分析法を検討し先づアンモニウム塩の酸化に就いて試薬の種類と分解温度の關係を調べた。又分解温度はアンモニウム塩の酸化だけでなく試料の分解速度

にも影響するが、硫酸銅+濃硫酸+硫酸加里—現学振法一を用いる場合はアンモニウム塩酸化の心配はないから分解温度は高い程有利である。酸不溶解残渣は還元力を持ち試薬中の窒素の酸化物でも還元してアンモニウム塩にするから、空値を調べる前に個々の試薬中の全窒素を是非一度調べる必要がある。又残渣分離を省略することの可否に就いても検討を行つたが、結局残渣は分離する方が有利であることを認めた。最後に今迄の結果を基にして比色法を確立した。

(115) 鋼中水素分析の誤差の検討

(On the Error of the Determination of Hydrogen in Liquid Steel)

住友金屬工業株式會社鋼管製造所

工〇田 上 豊 助

松 葉 宗 三

I. 緒 言

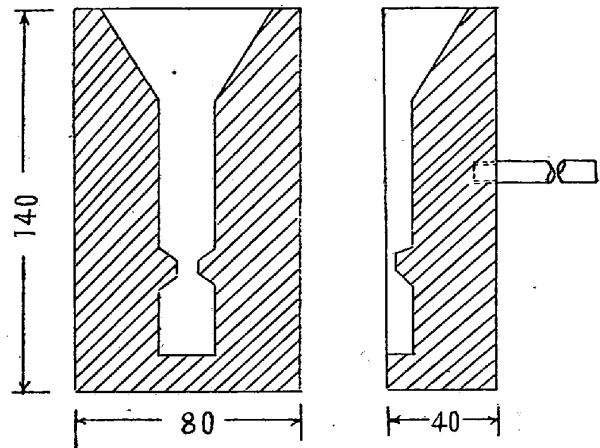
鋼中水素の正確な定量は製鋼技術向上の基礎技術として極めて重要な問題の一つであるが、鋼中水素の完全な抽出操作にせよ熔鋼試料の採取法にせよ未だ我国に於いては研究途上の段階にあると見て差支えあるまい。日常多量の水素分析を行い現場工程の改善に努めている我々自身にしても、水素分析値に対して一抹の不安は否み難い。水素分析の操作については学振でも問題となり、今後検討されてゆくことと思うが、現在迄我々が水素分析の誤差に関して種々検討した結果を報告して、今後の分析技術向上の参考に供したい。

II. 試料採取並びに分析操作

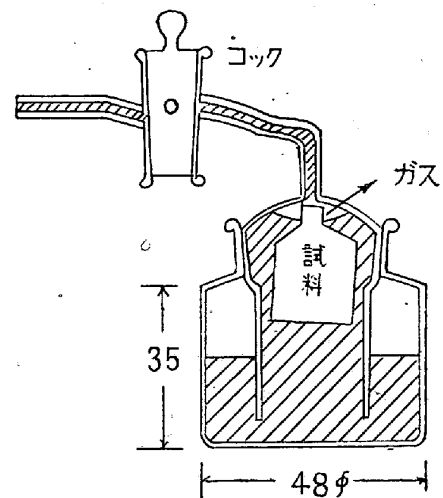
日常当所で行っている試料採取並びに分析操作は拘子で汲取つた熔鋼に 1% の Al を加え、第 1 図に示す鑄型に注入後可及的速かに試料を水冷し、第 1 図下に示す試料容器に入れて試料より常温で放出するガスを捕集する。約 5 日放置後捕集されたガス中の水素をマイクロオルザットで定量し、試料を容器より取出して学振法水素分析装置に挿入して 800°C 加熱抽出を行つて水素量を定量し、両者を加算して水素量を求める。

III. 分析値の再現性の検討

分析誤差の試験に用いた試料は塩基性電弧炉（普通鋼及び特殊鋼）及び平炉（普通鋼）より主として出鋼前頃に採取した 36 組（1 組 2 箇計 72 箇）の試料である。各組の試料は拘子で汲取つた熔鋼に Al を添加し、それ



試料鑄型



試料容器

第 1 圖 試料鑄型及び試料容器

を同一寸法の 2 箇の試料鑄型に注ぎ分けて得た 2 箇の試料である。試料鑄込より水冷迄の間に試料中の水素が逸脱し分析値に影響を及ぼすことが予想されたので各試料について鑄込より水冷迄の時間を測定した。

各試料の分析結果を第 1 表に示す。表に記載した誤差 % は各組の試料の分析値の平均値と各試料の分析値との偏差を平均値で除した値を % で表した数値である。

第 1 表の結果より見れば電弧炉及び平炉試料を合計して 36 組の試料中 31 組 (86%) が 5% 以内の誤差を示している。誤差 5% 以上の試料についても 2 箇の試料中 1 箇は誤差の小さな分析値を有することも考えられるので、全試料については試料数の 90% 以上が 5% 以下の誤差であろうと想像される。誤差の程度は他の鋼中成分の誤差に比すれば少々大きいが、凝固冷却の間に著しい溶解度の変化を有し拡散速度速く試料採取操作の難しい熔鋼中の水素の定量としては、当初予期していたよりも小さな誤差であつた。