

らかに空気混入の多い試料の方が捕集水素量は少く分析値は低値を示すことが認められた。空気が混入した場合水素が稀薄となり爆発燃焼率が低下することが考えられるので、電解水素に各種割合の空気と酸素を混合して47種類の試料ガスを作り、爆発燃焼せしめて空気混入率と爆発燃焼率との関係を調査した。その結果は第2図に見られる如く空気混入率 80% 位迄は、燃焼は完全に行われることが判明した。本結果より現場試料の常温放出ガスの分析結果を検討すれば、空気の混入した試料は捕集された水素量自体が少いことになり、空気混入が起る際には放出された水素が同時に容器外に逃去するものと考えられる。空気混入の原因は主として試料容器や水銀が汚れてガラス壁と水銀面との間の酸化物その他の被膜を生じ、捕集ガスと大気間の気密が損われたものと考えられ、その対策としては水銀及び試料容器の洗滌を励行すれば容易に防ぎ得るものと思われる。

#### (2) 800°C 抽出ガスの組成

800°C 抽出ガスの組成と誤差との関係を調査するため、抽出ガス量とそれに含まれる水素量との関係を求めた結果を第3図に示す。誤差4%以下の試料(O印)について見るに全ガス量と水素量との間には略一定の比率関係が見受けられる。誤差4%以上の試料の中にはこの比率に比して全ガス量と水素量の比が著しく高いものがあり、かかる異常組成の抽出ガスを示す試料は800°C抽出ガスの分析値が誤差の原因と考えられる。

第2表に抽出ガスの異常な試料を●印で示す。表に見られる如く誤差の大きな試料は何れも常温捕集ガスへ多量の空気が混入したものが、或は異常な組成の加熱抽出ガスを有するものである。従つて常温捕集ガス及び加熱抽出ガス中の水素の割合を見れば、分析値を結果的に検討してその信頼度の如何を判断することが出来る。加熱抽出ガスの異常な場合は恐らくグリースその他の有機物が附着した場合であり、試料の取扱洗滌に注意せなばならぬ。

#### (3) 常温及び加熱放出ガス中の水素量の比

本試験で採取した試料は試料採取後4乃至10日間試料容器中に放置したもので、常温及び加熱ガス中の水素量の比は0.18から4.53の広い範囲に互つてゐるが、この比と誤差の間には殆んど関係は見られなかつた。

#### (4) 試料鑄込より水冷迄の時間

試料鑄込より水冷迄の冷却期間に試料中の水素がどの程度逃げ分析値にどの程度影響するかを知るために、各試料の分析値とその間の時間との関係を調査した。その結果によれば鑄込より水冷迄の時間が長い試料の分析値

の方がやや低い傾向が見られるが、その影響は余り大きなものではない。現場で試料採取を行う場合はこの時間は20秒以内にすることが可能で、試料を20秒以内に水冷すれば分析値の誤差は殆んど無視し得る程度と考えられる。

## V. 結 論

本報は熔鋼試料の水素分析の誤差を検討するため塩基性電弧炉及び平炉より比較試料を採取して誤差の程度を調査しその主な原因について考察した。その結果によれば誤差量は試料の約9割が5%以下の誤差内に入り、その中誤差の大きな試料は常温放出ガスに多量の空気が混入したもの及び800°C加熱抽出ガス中の全ガス量とそれに含まれる水素量の比が異常なものである。この二点を考慮して分析値を結果的に検討すれば信頼度の高い分析値を提供することが出来る。試料鑄込より水冷迄の時間は可及的速かにすることが望ましい。なお800°Cの加熱抽出で充分であるか否かについては真空熔融法による分析値と目下比較検討中である。

### (116) 錫熔融真空抽出法に依る鋼中水素分析に就いて

(On the Determination of Hydrogen in Steel by Tin-Fusion Method)

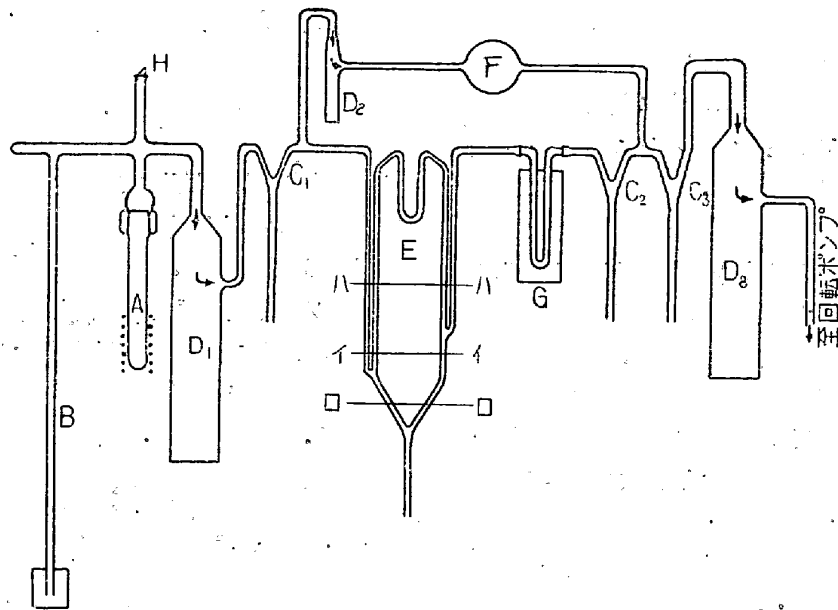
川崎製鐵K.K.研究部 中山 龍 夫  
○浦 川 親 誠

H<sub>2</sub> 分析を迅速正確に行う為高周波加熱錫熔融真空抽出法による迅速に抽出し抽出ガスの分析はCuOによつてH<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>Oとし、二重水銀U字管を以て捕集定量する事により簡易且つ正確に定量し得るに到つたので此処に報告する。

## I. 装 置

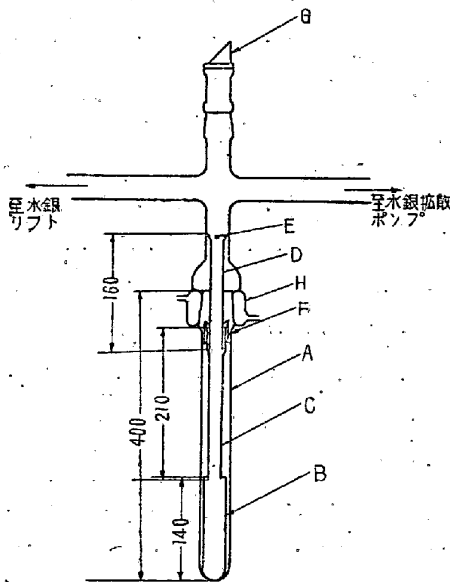
全体の排列を第1図に示す。

試料の装入は水銀リフトを用い、連続的に分析出来る様にした。ガス溜F(900cc)は抽出用拡散ポンプの背圧を低くし充分短時間に抽出する様にした拡散ポンプD<sub>2</sub>は抽出ガスの循環用にも作用する如く配置した。CuO炉は石英管製で350~400°Cに保ちH<sub>2</sub>をH<sub>2</sub>Oに酸化させた。Eは二重水銀U字管で生じたH<sub>2</sub>Oをドライアイス-アルコールで凝結捕集して定量した。コックは用いず一切水銀カットオフとし、グリースよりの誤差の起るのを阻止した。熔融炉は第2図に示す如き構造で外管は外径38mmの透明石英管で此の中に外径約30mm



A 熔融爐, B 水銀リフト, C 水銀カットオフ, D 水銀擴散ポンプ, E 二重水銀U字管, F ガス溜, G 酸化銅爐, H 三角プリズム  
第1圖 分析装置の排列

の半透明石英製のルツボを置き錫 100g, Al 1g を装入れた, 案内管は外径 17mm の透明石英管で錫の蒸着による汚損を掃除する為小スプリングで吊り, 取外し出来る様にしてある。



A: 透明石英管, B: 半透明石英坩堝, C: 透明石英導入管, D: 導入管, E: ガス通過孔, F: スプリング, G: プリズム, H 水冷キャップ  
第2圖 熔融部爐體

## II. 操作 法

全ての水銀カットオフを開き, 全装置を真空にし, 同時に炉を加熱して錫を溶解しガス抜を行う。1150°Cにて

約3時間で大体ガス抜が終り, ブランク値が充分低い事を確認した後, 水銀リフトより試料を装入する。2~3分間排気後水銀試料を炉内に落下させ, 10分間ガスを抽出しガス溜下に捕集する。水銀カットオフ C<sub>1</sub> を閉じ C<sub>2</sub> を開き二重水銀U字管Eの水銀を(ロ)―(ロ)の位置にしてEをドライアイス―アルコールで冷却し, F部のガスを拡散ポンプ D<sub>2</sub> にて循環させると抽出された H<sub>2</sub> は H<sub>2</sub>O となりE部に氷として凝結捕集される。20分間循環後二重水銀U字管の水銀を(イ)―(イ)に上昇させ, 水銀カットオフ C<sub>3</sub> を開いて凝結した H<sub>2</sub>O 以外のガスを全部排気する(約2分間), 次いで二重水銀U字管の水銀を(ハ)―(ハ)に上昇しE部のドライアイスを実際去し, 凝結捕集した H<sub>2</sub>O を室温で蒸発させ水蒸気を一定容積下で圧力を測定して定量する。

以上の操作で約 35 分間で1個の分析が出来る。石英ルツボの容量の関係上約6個の試料を連続して分析を行う事が出来る。尙分析開始前のガス抜は最初の1個丈で良い。

## III. 分 析

### (イ) ブランク値

本装置のブランク値は以上と同一操作で H<sub>2</sub>O としての圧力 1~1.3mmHg 程度であり, 試料 10g 採取として計算すると 8×10<sup>-6</sup>%(Wt) に相当する。連続6個分析を行つた後のブランク値も殆んど同じで, 連続分析操作に依つての増加は認められない。

(ロ) 酸素の抑止

リムド鋼の場合 1150°C でも熔融に当り、多量の CO を発生し、H<sub>2</sub> の抽出を妨げられた。之に対し Sn 100g に Al 1g を添加する事に依り殆んど完全に CO の発生を抑止し得。分析は順調に行い得た。

(ハ) 所要時間

実験の結果本装置に於いては次の如き時間で確実な満足すべき成績が得られた。ガス抜き 1150°C で 3.5 時間、抽出 10 分間、循環酸化捕集 20 分間。

(ニ) 試料

装置の精度が高いので試料の採取量は H<sub>2</sub> 含有量 10<sup>-4</sup> % (Wt) 以下に対しては 10g, 以上に対しては 3~5g で充分である。

(ホ) 分析値の再現性

第 1 表に示す如く良好である。

第 1 表

Sample No.	H <sub>2</sub> % (Wt)			
	第一回	第二回	第三回	平均
8	0.000295	0.000266	0.000272	0.000278
9	0.000259	0.000258	0.000238	0.000251
10	0.000128	0.000143	—	0.000135
11	0.000032	0.000035	—	0.000033

第 2 表

Sample No.	本 法	学 振 法
1	0.000250	0.000264
2	0.000272	0.000222
3	0.000252	0.000251
4	0.000086	0.000028
5	0.000053	0.000022

第 3 表

Sample No.	H <sub>2</sub> % (Wt)			
	学 振 法	同 右	(A)+(B)	錫 熔 融 抽 出
		再 熔 融 抽 出 B		
6	0.000028	0.000045	0.000073	0.000080
7	0.000017	0.000039	0.000056	0.000062

(ヘ) 学振法との比較

含有量の高い試料に於いては第 2 表に示す如くよく一致するが、低い方では学振法 (固体抽出) が抽出不完全の様で低い値を示す。

学振法で一度抽出分析終了せる試料を本法で更に再び熔融抽出せる所第 3 表に示す如く学振法の分析値に再抽出値を加えた和は最初より熔融抽出を行つた分析値とよ

く一致し、学振法では (900°C 固体抽出) 抽分不充分と思われる。

IV. 結 語

錫熔融法により抽出が迅速に行われ、且つ Al の添加に依り、リムド鋼の如き CO の発生多き試料も処理出来、分析可能である。

定量に二重水銀 U 字管を利用する事により試料は 10~3g の少量にて約 35 分間程度で可及的に正確迅速な分析が行われ、又本装置は極めて簡単で製作及操作が容易である。

(117) 分光分析に於ける測定誤差に就いて

(Error of the Quantitative Spectrographic Analysis in Iron and Steel)

住友金屬工業株式會社鋼管製造所

理博 細 田 薫

○小 野 益 男

I. 緒 言

定量分析に於ける鉄鋼への応用は分光分析の装置及び測定器の改良進歩と共に著しき発展を見せ、従来の研究用又は材質調査用より更に日常作業化の域に進みつつある現状である。当所分析室に於いても油井管の輸出増加に伴い分析件数も非常に多くなり、加えて一般的傾向として国内に於ける鋼管類にも check analysis による品質管理が要求せられる様になつた。その為分析室に於いては月平均 12000 元素を上廻る鉄鋼、製鋼原料、炉材、燃料、鉍石等の分析を行つているに拘わらず尙分析を消化し切れず相等数の残件数を出している状態で、既に其の能力の限度に達しているものと考えられる。そこで之が対策として分析の大部分 (約 70%) をしめる鉄鋼の日常作業分析に分光分析を採用する事になり、島津大型分光写真器 QL-170 型とその附属品とを設置した。本分光分析装置は従来一般に使用せられている中型分光写真器に比較して、分解能、分散度ともに大で鉄鋼の様に複雑なスペクトル線を発するものの分析には特に適して居り、入荷以来鋭意その実用化に就いて基礎的な研究を進めた結果、一応鉄鋼中 Si, Mn, Cu, Cr, Ni, Mo の 6 元素の定量に於いて、含有量 1% 程度迄のものに就いては工場分析としては充分使用可能で、化学分析に比較して何等遜色なき好結果を得る事が出来た。以下主として化学分析と比較検討せる分光分析の誤差に就いて報告