

鐵鋼中窒素の簡易蒸溜法

(昭和28年10月本會講演大會にて講演)

大倉與三郎*

A SIMPLE APPARATUS FOR DETERMINATION OF THE NITROGEN IN IRON AND STEEL BY DISTILLATION METHOD

Yosaburo Okura

Synopsis:

In order to determine nitrogen in iron and steel by distillation method, the author used an apparatus that consisted of two parts, i. e., a dissolving part and a distilling part, both in exact and rapid determinations.

The author designed a new simple apparatus for rapid determination of nitrogen by distillation method for iron and steel, and also for organic nitrogen. The dissolving part and the distilling part are combined to a block made of hard glass. Samples which were expected to have a large nitrogen content in acid-insoluble residue, were not suitable for analysis, because this was so designed as the sample held in the Kjeldahl flask was dissolved and distilled continuously without being taken out of the flask in order to divide residue from solution, and therefore the nitrogen content in residue could not be read.

The results obtained by this apparatus showed a good agreement as compared with those determined by the standard method, as shown in Table 1.

I. 緒言

鐵鋼中の窒素を蒸溜法により分析する場合には、学振で決定した標準法でも、又はそれを變形した迅速法によつても、常に必らず、試料を予め酸で加熱分解する為の分解装置と、分解された試料溶液をアルカリ性にして蒸溜する為の蒸溜装置との、2つの装置から成立つている。もしこの場合に、分解と蒸溜とが同一の装置で連続して行えるものならば手数が省けて非常に簡便になるのではあるまいかと考えて、その装置を考案した。

これは鐵鋼中の窒素の簡易分析の為に組立てたものであるが、他の金屬乃至有機物の窒素分析にもこのまゝ使用して差支えない。

又この装置は酸分解後引続き蒸溜を行う簡易分析装置であるから、酸分解の結果生ずる残渣を無視してそのまま蒸溜して差支えない試料の場合には使用価値があるが是非とも残渣を別個に分析せねばならぬ様な試料の場合には、このまゝでは不適當である。その様な場合には別に分解装置を準備しておき、本装置は蒸溜だけに専用すると言つた工夫をすることが必要である。

II. 操作法

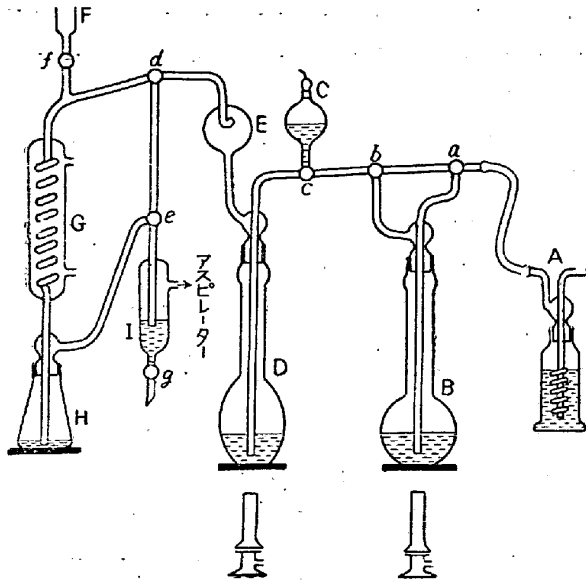
装置の全体は第1図の通りであつて、これを用いて分析する場合には、次の3つの段階に従つて操作する。

1) 分解操作

試料適当量(窒素含有量によつて適當に選ぶべきであるが、フラスコDを500ccとしておけば試料採取量は5g程度が最大量で、別に1000ccフラスコを共磨りして用意しておけば10g位まで分析出来る)を分解・蒸溜兼用のキエルダールフラスコDに秤取して装置に結合し硫酸を入れた洗气瓶A、蒸溜水を入れた水蒸気発生フラスコB、規定硫酸を入れた受器Hをも装置に結合する。又吸尿管Iには6N-NaOHを内管が軽く浸る程度に入れておく、フラスコDの試料に注入漏斗Cから、6N-H₂SO₄を、試料1gにつき10cc以上の割合で注加する。三方コックa, b, c, d, eを廻して

a—B—b—c—C— 外氣
c—D—E—d—e—I 外氣

* 富士製鐵株式會社，釜石製鐵所，研究課



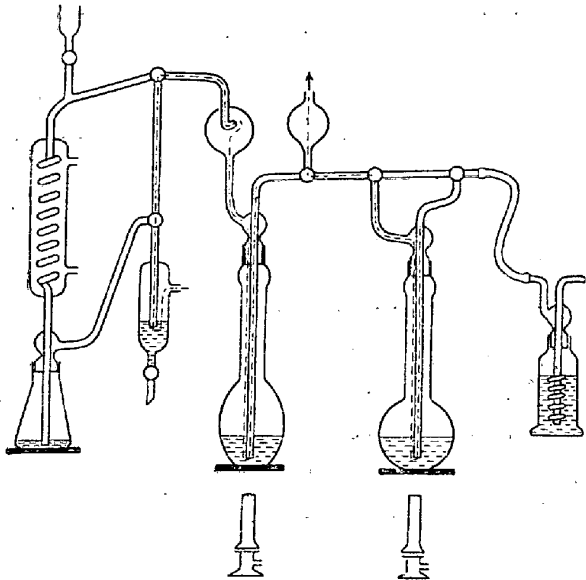
第1圖 全體圖

(この際はアスピレーターは作動せず)
の如くに夫々連通せしめておき、Bは予熱の為、Dは試料分解の為、同時に加熱する。

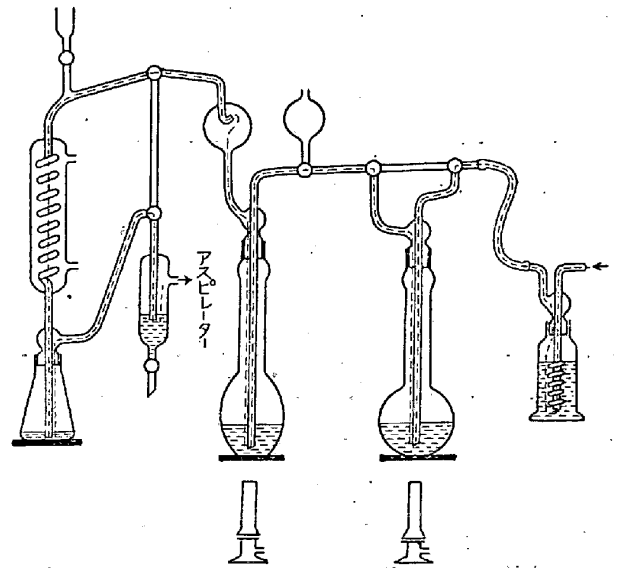
2) 酸蒸気の吸引操作 (第2圖 b)

分解終了したならばB、D共に火を引き、三方コックCを廻して水蒸気発生フラスコBを外気と遮断し、フラスコDが外気と通ずる様にする。アスピレータを僅かに作動しつつ、注入漏斗CからフラスコDへ、先ず水を送り次で 6N-NaOH 最後に再び水を順次に加え、D内の液が全量 250cc 以内、0.6N 程度のアルカリになる様にする。三方コック a、b、c (d、e はそのまま) を廻して
外気—A—a—b—c—D—E
—d—e—I—アスピレーター
と連通せしめ、2~3 分間アスピレータで吸引し、コックcよりIに至る経路に滞留する酸の蒸気をD又はIのいずれかのアルカリの中へ吸引する。

3) 蒸溜操作 (第2圖 c)



第2圖 a 分解操作



第2圖 c 蒸溜操作

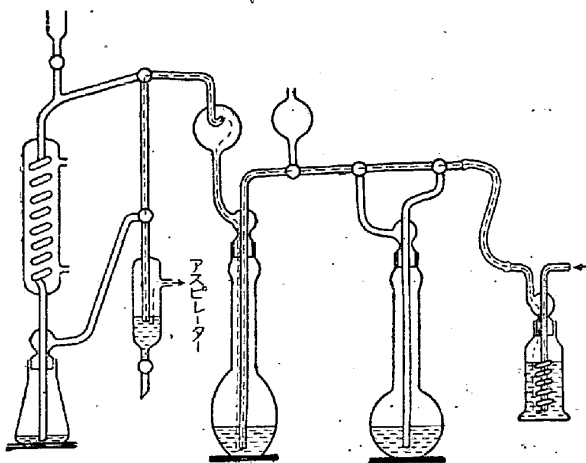
上記吸引の操作を終れば直ちにコックを廻して

外気—A—a—B—b—c—D

—E—d—G—H—e—I—アスピレーター

と連通せしめ (コック f は閉じておく)、アスピレータを作動しつつ、D及びBを強熱して水蒸気通気蒸溜を行う。

受器Hに 150cc 程溜出したならば、先ず二方コック f を外気に向けて開き、B、D共に火を止め、アスピレーターも止める。受器を下げ、洗滌用漏斗Fより少量の水を注ぎ、冷縮蛇管下端の内壁を洗う等の後、通常の様規定期性ソーダで逆滴定を行う (或いは比色を行う)。



第2圖 b 酸蒸気吸収操作

III. 酸分解蒸気の防害に関する試験

上記の3段階の操作から見て、最初の酸による分解の際にc—D—E—d—e—Iの間に滞留する酸の蒸気が蒸溜操作の際に幾分でも受器に入れば、分析結果は低値を与えることになる。もしこのことが完全に防げなければ本装置は無意味なものになってしまうので、上記2)の酸蒸気吸引操作によつて防止出来るか、及びこの操作の際にアムモニアも一緒に吸引されて逸出することがないかどうかを試験した。

1) 滞留・凝縮する酸蒸気の防害の有無

i) 規定硫酸 N/100 H_2SO_4 20cc に対する規定苛性ソーダ N/100 NaOH の中和当量を予め決定し、それを acc とする。

ii) 試料適当量をフラスコDに取り、分解操作を行い、次で水と 6N-NaOH で指示した通りDの内容をアルカリ性にし、吸引操作を行う。次にこゝでフラスコDを取り外し、内容物を捨て去り、よく洗滌してから蒸溜水のみを入れ装置に結合し、然る後蒸溜操作を行う。かくしてから受器の N/100 H_2SO_4 を中和するに要する N/100 NaOH の量を bcc とする。

以上を各種の鋼、銑試料について4人の人員で数十回繰返した。もし酸蒸気が防害を与えるものならば当然 acc < bcc となる筈であるが常に滴定誤差範囲 (N/100 NaOH の $\pm 0.05cc$) 内で acc = bcc なる結果が得られた。

これは図の如く三方コック d の位置をその両側の管より高くしてある為、D, E, d の間のガラス壁に附着している凝縮酸蒸気が、蒸溜の初期にDから昇つて来るアムモニアを含む蒸気と結合凝縮し、先ず一旦傾斜に従つてフラスコDの中へ戻り、中和されてしまうからであろう。

よつて分解操作の際発生する酸蒸気は、酸蒸気吸引操作によつてその後の蒸溜操作の際には無害なものに出来ることが分る。

2) アムモニア逸出の有無

次に問題になるのは、酸蒸気吸引操作を行う時には既にフラスコDの内容はアルカリ性になつておるので、たとえ水蒸気発生フラスコの水蒸気は通さずに吸引しても又フラスコDの液温が低くとも(分解液の中和直後で40°C以下)、幾分かでもアムモニアがこの通気操作によつて蒸溜前に逸出し、結果の分析値を低下せしめることけないであろうか、と言うことである。

これに関する試験は次の様にして行つた。即ち、先ず吸引管Iの中の吸引液(約80cc入る)を1N前後にう

すめておき、然る後Dに試料を入れ、分解操作及び吸引操作を行うが、この場合特に吸引時間は30min 継続する。次で試料の蒸溜を終つたならば、吸引液を取り出しこれを0.6N程度にうすめて蒸溜する。この結果も常に1N-NaOH 80cc の空値と一致している。

即ち、試料分解中に発生する酸蒸気の中にも、その後に行う酸蒸気吸引操作(特に30minに延引しても)に於ても、試料中からのアムモニアの逸出は認められない。

IV. 學振法との比較分析並に結果の考察

2~3の鉄鉄及び鋼試料に就いて、本装置による簡易分析法の分析値と、學振標準法による分析値とを比較してみる。

本装置による分析では、試料採取量は5gとし分解試薬 6N- H_2SO_4 50cc を以て約30min 加熱分解し、残渣は濾別せず溶液と共存のまま、6N-NaOH 75cc で中和、水を加えて全量を250ccとして蒸溜した。空値は0.00029~0.000032gであつた。

學振標準法による分析は、常法通りであるが、試料の分解は6N- H_2SO_4 により、又濾別した残渣の分解は濃 H_2SO_4 10cc + K_2SO_4 10g を用いて行つた。この場合の空値は、溶液中窒素分析に於て0.000038~0.000042g、残渣中窒素分析に於て0.000050~0.000072gであつた。

表の結果から見ると鋼No.3に多少のパラッキがあるがこれを以て直ちに本装置の欠陥と見なすことは出来ないで、同試料については更に検討中である。

又本装置による分析では、試料5gを採取して0.0015%なら0.000075gであり、空値は(分析値+空値)の30%にも當つているにも拘らず意外によい一致を示している。

よつて本装置は蒸溜法による鉄鋼中窒素の簡易分析装置として充分使用に堪えるものと考えらる。

V. 結 論

1. 鉄鋼中窒素の簡易蒸溜装置を考察し、性能を試験し、學振標準法による分析値とを比較し、実用性のあることを実証した。

2. 本装置は酸分解を終つた試料を分解フラスコから取り出すことなく、引続きアルカリを注入してそのまま水蒸気蒸溜を行う為のものであるから、残渣を濾別し、別個に分解する等の操作には不適當であつて、残渣中の窒素の分析を必要としない試料にのみ有効である。

3. 分解に當つては、本装置は環流冷縮器を有しないので、分解に使用する酸は少々多量(1g当り10cc以上)

試料	C	Si	Mn	P	S	Ti	Cr	本装置による簡易分析値N% (溶液+残渣)	學振標準法による分析値N%	
									溶液中	残渣中
銑No.1	3.93	1.22	0.05	0.142	0.006	tr	tr	0.0015 0.0017 0.0014	0.0017 0.0016 0.0015	0.0013 — 0.0013
銑No.2	3.91	0.88	0.13	0.122	0.025	0.057	0.036	0.0014 0.0019 0.0018	0.0015 0.0017 0.0019	0.0012 0.0014 0.0012
銑No.3	3.84	1.27	0.18	0.118	0.018	0.079	0.037			
鋼No.1	0.11	0.72	0.45	0.20	0.022			0.0023 0.0022	0.0024 0.0024	0.0011 0.0011
鋼No.2	0.40	0.20	0.75	0.23	0.20			0.0028 0.0027 0.0044	0.0028 0.0027 0.0031	0.0015 0.0016 —
鋼No.3	0.65	0.18	0.75	0.021	0.020			0.0024 0.0030	0.0026 0.0030	0.0010 0.0010

使用し、又試料は出来る限り細粉化して加熱時間を短縮する等の工夫が望ましい。

4. チェルダールフラスコDの容量を大にすれば試料採取量は10g以上に増すことも出来るが、本実験に用いた500cc程度の容量であれば5g位までが採取量の限度であろう。

5. この様に、分解時間の制限、残渣の分離分析に不適當である等の欠点は、尙今後の研究によつて出来る限り改良することが必要である。この点については目下検討中である。

6. 本装置の利点を上げると

a. 酸蒸気吸引操作の際、分解液をアルカリ性にして空気を通すことによつて Fe^{++} を Fe^{+++} に酸化してしまふ為に、溶液中に残存する Fe^{++} によつて生ずる恐れのある誤差を除き去ることが出来る。

b. 蒸溜に際して水蒸気蒸溜に加えて吸引蒸溜を併用しているの、絶対に突沸のおそれがないことである。

本研究を行うに當つて、分析操作及びガラス細工に御協力を戴いた当研究課国分実、尾形義夫両氏に負う所が多く、又試料の成分分析は同じく当研究課千葉富雄氏等によつて行われたものである。記して茲に深甚の謝意を表する次第である。(昭. 29—1月寄稿)