

$$S = - \frac{dV}{dt}$$

今恒容積容器で実験しているので、 $dV_{cc}$  の代りに圧力変化  $dp$  をもって表わせば、 $dV = d \ln P$  であるゆえ  $S = - \frac{V}{p} \frac{dp}{dt}$  となる。t 秒間に容器の圧力が  $P_1$  より  $P_2$  迄減少し、その間の吸着速度を一定とすれば上式を積分して  $S = \frac{V}{t} \ln \frac{P_1}{P_2}$  となる。今前述の測定結果のうち  $\ln P$  と  $t$  の関係が直線部であるところ、すなわち吸着速度が一定であるところについて各金属 1g 当りの各温度の吸着速度を求めると Table 1 の通りである。但し  $V = 27.5cc$  である。

IV. 真空ガス抽出炉内のガスの挙動の考察

(1) 真空炉内における蒸着膜の吸着速度

鉄鋼試料を 1600°C でガス抽出を行なつた際生成する金属蒸着膜の見掛の表面積は前回報告の通り約 100cm<sup>2</sup> である。しかるに Table 1 によれば 100°C 附近はどの金属も非常に吸着速度が遅いので、その部分を差引くと約 40cm<sup>2</sup> となる。しかるに真の表面積は測定の結果によれば見掛の表面積の 4~5 倍であるので上述の場合吸着に有効に作用すると思われる膜の真の表面積は約 160~200cm<sup>2</sup> となる。Table 1 にあげた各金属の吸着速度は試料 1g 当りのデータであつてその表面積は Table 2 の通りである。それゆえ、今吸着速度は各金属の表面積に比例するものとする、実際のガス抽出炉の金属蒸着膜の吸着速度は今回測定を行なつたものの約 1/2~1/3 となるはずである。また実際の蒸着膜の成分は比較的吸着速度の遅い Fe が大部分であり、またその温度分布も種々わかれているわけである。今これらを平均して大きく見積つても、石英管内壁の蒸着膜の吸着速度は約 5cc/sec となる。

Table 2. True surface area of metal powders.

Metal	True surface area methylene blue method	Microscopic test
Fe	400cm <sup>2</sup> /g	60~80 μ
Mn	450cm <sup>2</sup> /g	50~80 μ
Al	600cm <sup>2</sup> /g	50~70 μ
Si	530cm <sup>2</sup> /g	70~90 μ

(2) 水銀捕集ポンプのガス捕集速度

実際の分析装置の配管系統におけるポンプのガス捕集速度を測定した結果は Fig. 3 の通りである。前述の吸着反応の算出法と同様にして捕集ポンプを用いた場合の抽出炉内のガスの排気速度を求めると約 460cc/sec と

なる。今蒸着膜がガスを吸着する場合、これを一種の捕集ポンプと考えると、試料中のガスは上記の二つのポンプによつて排気されることになり、蒸着膜に捕集されるガスは、全体のガス量の僅か 1% 位であることがわかる。

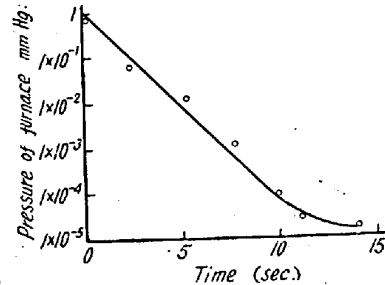


Fig. 3. Gas extracting ability of the diffusion pump.

V. 結 言

鉄鋼のガス分析装置において、ガス抽出炉の石英管内壁に生成する金属蒸着膜のガス吸着を測定した結果、蒸着膜の温度をガス吸着速度の遅い 100°C 附近にすることが望ましいが、著者の設計した装置をそのまま使用してもガス吸着による誤差は 1% 程度であり、ほとんど無視しうることがわかつた。

(45) 鉄および鋼中空窒素分析法における熔解酸(塩酸および硫酸)の比較検討

Comparative Study on Hydrochloric and Sulphuric Acid as the Dissolving Agent for Determination of the Nitrogen in Iron and Steel

S. Yamasaki, et alii.

八幡製鉄所, 技術研究所

理博 池上卓穂・永岡 直・○山崎精一

1. 鉄および鋼中の窒素分析に熔解酸として用いられるものは塩酸、硫酸、過塩素酸、磷酸+硫酸等であるが本邦にては学振法(昭和11年決定, 滴定法) JIS 法(J 1228 1954 滴定法) は共に塩酸熔解法を採用し、比色法の学振第1, 第2法および水蒸気蒸溜法は硫酸を熔解酸として用いることになつていて一定していない。もしどちらでもよいならば塩酸より約 1/2 安い価格(同一酸濃度で換算)で買える硫酸を使用した場合の方が、多量の試料を処理する場合有利であるので両熔解酸の比較検討

を行なった。

2. 鋼の熔解時間および定量値を検討するため試料 10g を分解フラスコに入れ、塩酸 (1+1) 80 ml または硫酸 (1+6) 90 ml を加え同じ温度で加熱熔解ついで水蒸気蒸溜法によつて窒素を定量した。その結果、鋼種および削り方で熔解時間は多少異なるが、炭素約 0.1% 以下の場合には塩酸の方が早く熔解するが、炭素約 0.1% 以上の場合には炭素量が増すにつれて硫酸の方が早く速かに熔解し、炭素 0.5% 以上になると 1/5~1/6 の短時間にて熔解する場合もあることがわかつた。

次に窒素定量値は両熔解酸いずれによるも炭素 0.2% 含むまでは大体良く一致した値をえているが、それ以上となると硫酸に熔解した場合の方が高く、最高 0.001% の高値を与える場合があることがわかつた。この高値を与える原因を調べるため、まず各社製の硫酸を使用して定量したが、硫酸熔解による分析値間には差はなく、よく一致したので試薬のブランクは原因として考えられない。ただし上記のことは窒素を滴定法で定量した場合のものであるが、窒素を比色法で定量したところ、どちらの酸で熔解しても同一窒素分析値がえられそれは、塩酸熔解滴定法の値と一致した。以上の滴定法と比色法の各

々塩酸、硫酸熔解法による各種炭素含有試料の分析結果は Table 1 の通りである。

備考：表中、中和滴定法による硼酸吸収液を用いる方法は、2% 硼酸 5 ml に吸収せしめ N/100 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> にて直接滴定する方法（学振 19 委、資料 2796）であり、N/100 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 吸収液を用いる方法は JIS 法である。比色法による窒素定量法は試料 1g をビーカーに入れ HCl (1+1) または H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+6) を入れ、時計皿にてふたをした後加熱熔解し、アルカリ性とした後、水蒸気蒸溜しネスラー試薬で発色後、吸光光度法によつて定量する。ただし\*のあるものは JIS 法に準じて試料分解フラスコに試料 10g 入れ、吸尿管に酸液を入れ試料熔解後、主液に吸尿管の酸液を入れアルカリ蒸溜し、その 1/5 を量取して比色定量した。

3. Table 1 より実験番号(1)~(3)まで炭素含有量の少ない試料で、塩酸および硫酸を熔解酸として用いた場合は、いずれの方法でもよく一致した結果をうるので NH<sub>3</sub> が揮散するとは考えられない。また炭素含有量の多い場合も試料を硫酸に熔解して、ネスラー試薬による比色法の分析値は塩酸熔解滴定法の結果と大体よく一致している（実験番号(4)~(5)）ので、NH<sub>3</sub> が揮散す

Table 1.

Test No.	Specimens	Neutralizing titration				Colorimetry	
		Boric-acid as absorbing solution		N/100 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> absorbing solution		HCl(1+1)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+6)
		HCl(1+1)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+6)	HCl(1+1)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+6)		
1	Electrolytic iron A	0.0036	0.0035	—	—	0.0035	0.0035
	C = 0.01%	0.0035	0.0035	—	—	0.0036	0.0036
2	Electrolytic iron B	0.0056	0.0058	0.0056	0.0056	0.0054	0.0057
	C = 0.001%	0.0057	0.0056	0.0057	0.0056	0.0056	0.0054
3	Carbon steel	0.0027	0.0029	0.0027	0.0028	0.0028	0.0029
	C = 0.13%	0.0027	0.0029	0.0028	0.0028	0.0030	0.0030
4	O.H. Steel	0.0039	0.0049	—	—	0.0038	0.0037
	C = 0.8%	0.0040	0.0050	—	—	0.0036	0.0039
5	Carbon steel	0.0030	0.0039	0.0031	0.0041	0.0028	0.0028
	C = 0.8%	0.0031	0.0040	0.0032	0.0042	0.0029	0.0031
						0.0029	0.0031
						0.0028*	0.0029*
						0.0026	0.0030
						0.0027*	0.0028*

るとは考えられない。この結果から試料を硫酸に溶解する時、アミンまたは類似の化合物を生成し、その分だけ塩酸溶解時には揮散するか、あるいは硫酸溶解時に窒素以外の有機物が生成し、溜出液中に移行して塩基性に働くのではないかと考えられるが、この点については簡単に確認することができないので、さらに検討する予定である。したがって以上検討した結果をもつてしても、炭素含有量が 0.2% 以上の鋼の窒素分析値について、塩酸溶解法による値と硫酸溶解法による値と、いずれが正しいものかを判断することが出来ない。たゞ現在 JIS として塩酸溶解法が制定されているのであるから、とりあえず JIS による値を基準にするのが妥当と思われる。試料の炭素含有量が 0.1% 以上の場合、硫酸溶解法の方が迅速で試薬も安価である点は、現場分析に適しているが、その際は 0.001% 程度高目の分析値がえられることがある点を充分考慮にいれておくか、あるいは滴定法によらず比色を行うようにするとよい。

#### (46) 鋼中 AlN 定量に用いた醋酸メチル廃液の処分法並びに回収法 Recovery of Methyl Acetate from the Waste Solution Used for Determining the Aluminum Nitride in Steel

S. Yamasaki, et alii.

八幡製鉄所, 技術研究所

理博 池上卓穂・永岡 直・〇山崎精一

1. 鋼中の AlN 定量法 (エステル-ハロゲン法) が H. F. Beeghly によつて 1949 年に発表された後、直ちに当所において追試の結果、再現性ある良法であることを確認し、それ以来今日迄多くの AlN を定量してきた。この分析方法の概要は試料 1g を臭素 3ml および醋酸メチル 15ml で分解し、不溶解物として残る AlN を濾別し、醋酸メチルにて洗滌乾燥後、水酸化ナトリウムを加えて蒸溜し蒸溜液にネスラー試薬を加えて発色せしめ、吸光光度法により定量する方法であつて通常、日常作業分析としてブランケットを含めて 1 人当り 10 カ定量するが、その際分解後の未反応の臭素が約 20ml に達するので (リムド鋼のごとく AlN 含有量が少ない時は試料 3g 採取し臭素を 3 倍用いるので未反応の臭素も約 3 倍となる) この溶液を捨てる際多量の水道水で洗い流すにも拘らず、排水溝を通過する時、臭素蒸気が周囲に洩れて衛生上無視できないので、これを防ぐ方法を検

討した。次に試料を臭素と醋酸メチルで分解後アスベストで詰めたグーチ坩堝で AlN 等不溶解残渣を濾過し、これを洗滌する際、蒸溜水を使用すると AlN が溶解するので醋酸メチルで洗滌するが 1 定量につき、50~80ml の醋酸メチルを必要としそのため、この可燃性の薬品を大量に準備しておかなければならない。そこでこの薬品の回収を計れば薬品代の節約のみならず貯蔵量が少なくなつて各方面に都合がよい。この醋酸メチルの回収法について実験検討し満足すべき結果をえた。

2. 鋼中 AlN 定量に使用した醋酸メチル廃液を単に蒸溜するのみでは、沸点が大体同じであるから醋酸メチルと臭素を分離できない。試料分解後の濾液と濾過後の洗滌液の 2 種に分けて考えると、前者の濾液は比較的少量で且つ臭素を濃厚に含み試料の鉄分も含むので取扱いが複雑となるから、これは単に臭素を無害のものに変化させた後廃棄することにした。後者は多量に生じ臭素を僅かに含むだけであるから、臭素を不揮発性物質に変じてからこれを蒸溜して醋酸メチルを回収することとした。

3. 試料分解後の濾液および引つゞいて行つた第 1 回の洗滌液と合せると試料 1 カ (通常 1g 採取の場合) につき醋酸メチル約 25ml となる。これはまず臭素を鉄粉あるいは亜鉛末で臭化物に変える方法を試みたが、反応に時間がかかるか、あるいは多量の亜鉛末を要する不便があり単に水酸化ナトリウム水溶液 (20%) 約 200ml (試料 10 カの場合) 中に除々に加え、攪拌して多量の水と共に下水に流すのが最も簡便であつた。

4. AlN の洗浄に用いた醋酸メチルの回収方法について

先ず購入した純醋酸メチルに臭素を加えた合成試料に直ちに鉄粉 (電解鉄) または亜鉛末を加えて反応せしめてそれぞれ臭化鉄および臭化亜鉛にした後蒸溜してえた醋酸メチルは比重、水分および遊離酸を検したが比重、水分は共に変化は認められなかつた。遊離酸の検出方法は JIS 規格 (濃アルコール溶液でアルカリ滴定) は不便であるので、定性的に判別する次の方法を探つた。すなわち 300ml 三角フラスコに蒸溜水 100ml を入れ混合指示薬 (ブロームクレゾールグリーン + メチルレッド) 数滴を滴加すると青色となる (これに N/100 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2~3 滴加えると酸性側の赤色を呈する) この溶液に蒸溜した醋酸メチル 5ml を加えるに青色はほとんど変わらず使用前のものと同様であつたので、遊離酸を生じていなかった。しかし鉄粉を使用すると臭素が臭化鉄となつた反応終了点は、共に同じような色調を帯びるため判定が難か