

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入れておくか、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ゲーチ増埒で 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 H₂SO₄ 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

Table 1.

Specimen*	Methyl acetate recovered (excluding free acids) AIN 中 N (%)	Methyl acetate recovered (containing a little free acid) AIN 中 N (%)	Pure methyl acetate (as purchased) AIN 中 N (%)
Electrolytic iron	0.0000 0.0000	0.0000 0.0000	0.0000 0.0000
Al-killed steel A	0.0046 0.0047	0.0048 0.0044	0.0048 0.0047
B	0.0105 0.0106	0.0108 0.0106	0.0105 0.0108
C	0.022 0.023	0.022 0.023	0.023 0.022

しいのに対し亜鉛末を加えた場合の方が、反応が容易であり臭素は勿論、臭化鉄迄も還元してほとんど無色となるため終点がよくわかつて便利であるから亜鉛末を使用することにした。次に醋酸メチルと臭素によつて試料を分解する場合には、煮沸 10 分間で微量の遊離酸を生じ始めることを認めた。しかし洗浄液のように煮沸しないもの例えば臭素 2 ml + 醋酸メチル 400 ml の混合溶液では室温で 1~2 時間は変化は認められなかつたが、3 時間放置すると微量の遊離酸を生じ始めることを認めた。したがつて、AIN の洗浄に用いた醋酸メチルは 1~2 時間以内に亜鉛末を加えて、これを少しく加温して臭素を還元しておけば遊離酸を生じない純醋酸メチルを回収できることがわかつた。

5. 次に実際試料を分解後、AIN の洗浄に用いた醋酸メチルに直ちに亜鉛末を加えて加熱し、臭素等を還元しこれを蒸溜してえた遊離酸を含ませ醋酸メチルと、少しく遊離酸を含んでいる醋酸メチルおよび、購入したまゝの純醋酸メチルにて実際試料中の AIN を定量した結果は Table 1 のごとくである。

備考:

* 試料はなるべく薄いものを用いた。加熱分解時間は約 45 分間である。

Table 1 の結果から遊離酸が、醋酸メチル中に少しく存在する場合も実験結果は、純醋酸メチルと分析値は大體一致している。しかし多量の遊離酸を含む場合にも一致した分析値を与えるか否か保証出来ないので、回収に当つては臭素と醋酸メチルの共存時間(約 2 時間以内)を短くして早く亜鉛末を加えて、加温して置くと遊離酸を含まない醋酸メチルが回収できて安全である。

6. 以上述べた臭素を濃厚に含む濾液の処理法および AIN の洗浄に用いた醋酸メチルの回収法は、現在当所で実施中である。

(47) 炭素管状式真空熔融酸素分析装置のその後の改良

Further Improvements on the Carbon-cylindrical-type Vacuum-Fusion Oxygen Analyser

Y. Shimokawa, et alii.

住友金属工業, 和歌山製造所工博○下 川 義 雄
鋼管製造所 工 田 上 豊 助
和歌山製造所 理 藤 井 毅 彦

I. 緒 言

先に筆者の一人は真空熔融法の加熱体として炭素管状抵抗炉を用いることにより操作が容易で分析精度のよいものが得られることを報告したが¹⁾, その後 Cook および Speight²⁾により同一構想による分離式黒鉛抵抗炉を用いた装置が報告された。当社においては鋼管製造所および和歌山製造所で前者を、製鋼所では後者を採用し既に数年間稼動しているが前者はその後幾多の改良が行われているので以下その改造の主要点を述べ最後にその能率精度等について簡単に報告する。

II. 装置の改良

(1) 炉体の改良: 始めの炉体はこれを透明石英管中に入れたが高価であるのと破損の危険があるので, Fig. 1 および Fig. 2 に示したとき銅製円筒に改良し炉体上部は硬質硝子製外套と接触させることとした。これにより工作が従来より容易になり、同時に従来より苦い経験を持つ偶発的な事故に基く過熱によるハンダの剝離に起因する水洩れを完全に防止出来た。また発熱黒鉛筒の外径を大きくし同時に分析個数を増加出来るようにした。Fig. 1 は鋼管製造所の装置, Fig. 2 は和歌山製造所の装置であつていずれも水冷銅製外套が一方の電極となり他の水冷電極がこれに絶縁物をはさんで接続されているが双方共それぞれ特徴があり甲乙はつけ難い。全体的に Fig. 1 に示した鋼管型の方がコンパクトであり、