

## IV. 結 言

(1) AISI 316 型ステンレス鋼に 1100°C において生成するスケールの脱銹性は加熱雰囲気によりいちじるしい影響を受ける。すなわち重油炉雰囲気の場合、酸化性、中性、還元性→酸化性 +  $\text{SO}_2$ 、乾燥空気→中性 +  $\text{SO}_2$ →還元性 +  $\text{SO}_2$  の順に脱銹が困難となる。還元性 +  $\text{SO}_2$  雰囲気においてはいわゆる“sulphide attack”がおこり、脱銹はきわめて困難となり、かつ脱銹後の表面肌荒れがはなはだしく、粒界腐食をおこすにいたる。

(2) “sulphide attack”をさけるには焼鈍炉加熱に際し硫黄含有量のひくい燃料を使用するか、あるいは硫黄含有量の高い重油を使用する場合には雰囲気酸化性(過剰 $\text{O}_2$  0.5%以上)に保てばよい。

## (61) 2-ニトロソ-1-ナフトールによる鋼中微量コバルトの定量

Determination of Trace Amounts of Cobalt in Steel by 2-Nitroso-1-Naphthol.

Kaoru Hosoda, et alius.

住友金属工業, 鋼管製造所

理博○細田 薫・東出 秀雄

## I. 緒 言

原子炉用材として使用される鋼材中の Co が炉中において照射をうけ放射性をおび、この半減期が長いこと Co 含有量をできるだけ減少する必要がある。このことから最近鋼中に微量に含有されている Co 量が注目されるようになった。

このためニトロソ R 塩法による吸光度法を検討して鉄鉄あるいは炭素鋼中の微量 Co の定量をおこなってきたりがこの方法の適用範囲は大體炭素鋼程度であつて高合金鋼では試料量に制限をうけるために精度のよい定量値をえることはできない。

最近当所においては低 Co 不銹鋼の試作が始められ、高合金鋼中の微量 Co をも十分な精度で定量できる分析方法を確立することが必要となつた。

そこで土壌あるいは岩石中の微量 Co の定量に最近もちられるようになった 2-nitroso-1-naphthol によつて生ずる橙赤色の Co-complex を有機溶剤によつて抽出後比色定量する方法<sup>2,3)</sup>について検討した結果、これが鋼中の微量 Co の定量にも応用できることをたしか

め、分析方法を決定した。

この方法によれば炭素鋼はもちろん不銹鋼中の微量 Co をも 0.001% 以内の精度で定量することができる。

以下実験結果について報告する。

## II. 分 析 方 法

試料 1 g を 300 cc 三角フラスコにはかりとり、HCl 10 cc および  $\text{HClO}_4$  15 cc を加えて加熱溶解し、 $\text{HClO}_4$  の白煙がはげしく発生するまで加熱をつづける。少しく冷却後水約 30 cc を加えて溶解し Cr を含むときは  $\text{H}_2\text{O}_2$  をくわえて Cr を還元し、煮沸して  $\text{H}_2\text{O}_2$  を除去する。これを 200 cc メスフラスコに口過し、水で標線までうすめる。この溶液より適当量 (Co 20  $\gamma$  以下をふくむようにする) を分取し、100 cc 分液ロートに移す。

これにクエン酸 (50%) 2 cc を加え、フェノールフタレインを指示薬として  $\text{NH}_4\text{OH}$  で明瞭な赤色を呈するまで中和する。冷却後 2-nitroso-1-naphthol 5 cc を加えて 2 分以上放置したのち、酢酸エチル-酢酸ブチル (1+1) 20 cc をピペットをもちいて加え 30 秒以上振盪する。静置後下層をすて、内壁を水で洗い水層はすてる。これに HCl (1N) 5 cc を加えて振盪し、上と同様に処理する。

つぎに NaOH (1N) 5 cc を加えて同様に処理する。この NaOH (1N) による洗浄は水溶液層が着色しなくなるまでくりかへす (3~4 回) 最後に HCl (1N) 5 cc で洗浄し抽出液は乾燥口紙で口過し、2cm セルにとり、S42 フィルターをもちいて吸光度を測定しあらかじめ作成してある検量線より Co% を算出する。

## 備考

2-nitroso-1-naphthol 溶液:  $0.04$  g を NaOH (1N) 8 滴および水 1 cc で溶解したのち水で 100 cc とする。

## III. 実 験 結 果

## 1. 発色条件

本実験では Co-nitrosophthal complex の生成はアンモニアアルカリ性でおこなつたが、フェノールフタレインを指示薬として溶液が赤変してからの  $\text{NH}_4\text{OH}$  の添加量は 0.5 cc までの過剰は妨害とならないが、それ以上の添加では吸光度の減少が認められた。

水酸化物沈澱の生成を防止するために添加するクエン酸 (50%) は 5 cc まで影響を認めなかつた。

試料溶液中に存在する  $\text{HClO}_4$  量は 3 cc までは影響を認めないが、5 cc の場合には過塩素酸塩の結晶が析出してくるので操作がやりにくくなる。

2-nitroso-1-naphthol 添加量は Co 溶液のみの実験

では 2 cc で完全発色を示したが Mn などの共存する場合は 5 cc 以上の添加が必要であった。

発色時の液量は 10~40 cc まで変化を認めなかつた。

2-nitroso-1-naphthol 添加後完全発色に達するには 2 分間以上の放置が必要であった。

## 2. Co-complex の抽出

Co-complex の抽出剤としてはベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、トルエン、酢酸イソアミルなどがもちいられているが、四塩化炭素、クロロホルムは比重が大きいのでこの目的には不適當で、またベンゼン、トルエンは水溶液層との分離状態があまりよくなかつた。

酢酸エチル、酢酸ブチルはこれらの内でもつとも好適で単独でもちいるよりも混合液をもちいた方がよいことがわかつた。

この混合液をもちいて抽出した場合 15 秒以上振盪すれば 1 回の抽出操作で Co-complex は完全に抽出される。

## 3. 抽出液の洗浄

酢酸エチル—酢酸ブチル混合液による抽出液中には Co-complex 以外の着色不純物をふくんでいるのでこれら除去する必要がある。

この目的のために本実験では HCl および NaOH のそれぞれ 1N 溶液をもちいたが、1 回の洗浄液の使用量を 5 cc としたとき、HCl-NaOH×3-HCl の洗浄方法がもつとも適當であつた。

## 4. 共存元素の影響

Co-complex の生成時に共存する元素として Fe, Mn, Cr, V, Cu, Mo の影響をしらべたが、この中でもつとも大きな影響をあたえるのは Mn で Co 単独の場合に比し吸光度を低下させる。しかしこの Mn による妨害は 0.1~2mg まで一定である。

Fe の共存もまた吸光度を低下させる。しかしこれも 10~100mg の間でその影響は一定であるので、Mn と同様に検量線の作成を同条件でおこなうことにより、その影響を除去できる。

そのほか Ni 5mg, Cr<sup>+3</sup>10mg, V 1 mg, Mo 5 mg, Cu 0.25mg の共存は妨害とはならない。

## 5. 検量線

Fe 溶液 (FeCl<sub>2</sub> を HCl に溶解し HClO<sub>4</sub> を加えて白煙処理したもの、Fe 10mg/cc. ただし不純物として Co 0.0012%, Mn 0.7% をふくむ) 5 cc をとりこれに Co 標準溶液 5, 10, 15, 20 cc をくわえて II の分析方法にしたがつて吸光度を測定し Fig. 1 の検量線を作成した。

## 6. 定量結果

数種の試料について II の分析方法によつて Co を定量した結果を Table 1 に示す。

標準値とよく一致し、かつ非常に再現性のよい定量値がえられた。

なお国産ならびに輸入の鋼材および銑鉄の Co 含有量

Table 1. Analytical results

Sample	Standard value (%)	Nitroso-R-salt method (%)	Sample weight (g)	Absorbancy	Co obtained (%)
N. B. S 420 a ingot iron	0.006	0.007	1/10	0.210 0.215	0.006 <sup>2</sup> 0.006 <sup>4</sup>
No. 5 C Steel	—	0.017~0.018	1/10	0.545 0.550	0.017 <sup>5</sup> 0.017 <sup>6</sup>
Electrolytic iron	—	0.008~0.009	1/10	0.325 0.320	0.010 <sup>1</sup> 0.009 <sup>9</sup>
N. B. S 101 d 19 Cr—9 Ni	0.058	—	1/40	0.438 0.435	0.055 <sup>7</sup> 0.055 <sup>2</sup>
N. B. S 443 19 Cr—9 Ni	0.12	—	1/40	0.450 0.460	0.11 <sup>5</sup> 0.11 <sup>7</sup>
Sumitomo L-Co C Steel	—	—	1/10	0.090 0.085	0.002 <sup>2</sup> 0.002 <sup>0</sup>
Sumitomo L-Co 18 Cr—8 Ni	—	—	1/25	0.385 0.375	0.030 <sup>2</sup> 0.029 <sup>5</sup>
Sumitomo L-Co 18 Cr—8 Ni	—	—	1/20	0.235 0.230	0.014 <sup>0</sup> 0.013 <sup>6</sup>

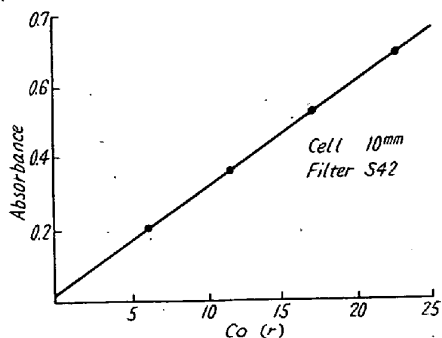


Fig. 1. Calibration curves.

を定量した結果を示せばつぎのごとくであつた。

ボイラー用鋼板	6種	0.010~0.018%
国産不銹鋼	4種	0.13 ~0.15 %
輸入不銹鋼	2種	0.07 ~0.08 %
国産銑鉄	4種	0.009~0.021%
輸入銑鉄	2種	0.003~0.005%

IV. 結 言

(1) 不銹鋼中の微量 Co を精度よく定量できる方法を確立するために種々検討した結果、2-nitroso-1-naphthol による吸光光度法が十分それらの条件を満足できることがわかり、その分析方法を確立した。

(2) 本法によれば炭素鋼はもちろん、不銹鋼中の微量 Co を 0.001% 以内の精度で定量できる。

文 献

- 1) 19 委-4709 (1957)
- 2) Lewis J. Clark : Anal. Chem., Vol. 30
- 3) Almond : Anal. Chem., Vol. 25
- 4) John H. Yoe and Charles J. Barton Ind. En Chem. Anal. Ed. Vol. 12
- 5) Feigl : Chemistry of Specific, Selective, and Sensitive Reaction.

(62) 鉄鋼中の窒素の迅速定量法について

On the Rapid Determination of the Nitrogen in Iron and Steel.

Seiichi Yamazaki, et alii.

八幡製鉄所 技術研究所  
理博 池上卓穂・工博 武井格道・〇山崎精一

I. 銑鉄・特殊鋼など酸不溶解残渣が多い場合。

この場合残渣をアスベストあるいはロ紙でろ過すると目につまつて、いちじるしくろ過時間が長びくことがあ

る。またアスベストの使用量が多いときには残渣分解時に流動性がなくなつて分解不十分となつたり、分解後の液を蒸溜フラスコに移しにくい。ロ紙を使用するとブランクが高くなるので試料を 5g から 10g に増さねばならないので分解が長びく。これらの欠点をなくするために遠心分離法を採用した。残渣の遠心分離を完全にするためには Winkler<sup>1)</sup>などの方法を改良して HCl(1+1)60 ml で試料を分解する際にあらかじめ BaCl<sub>2</sub>10% 溶液 8 ml を加えておき、残渣によく浸込ませたのち濃硫酸 8 滴を加え攪拌して遠心分離を行えばよいことを見出した。試料分解後、溶液を遠心管に移したり、また遠心分離後、上澄液を蒸溜フラスコに、残渣を分解フラスコに移す時間(洗淨水で洗いこむので水分を蒸発し除去するのに時間を要する)を省くため、試料の分解および残渣の分解を遠心管の中でおこなう Winkler<sup>1)</sup>などの方法を採用した。ただしこのため遠心管の底をやゝ平にし、これに吸尿管とロート付のコンデンサーを摺合せた装置を用いた。なお遠心管の容量が小さく試料の分解時に溢れでおそれがある場合を考慮して、Fig. 1 のような装置を製作した。

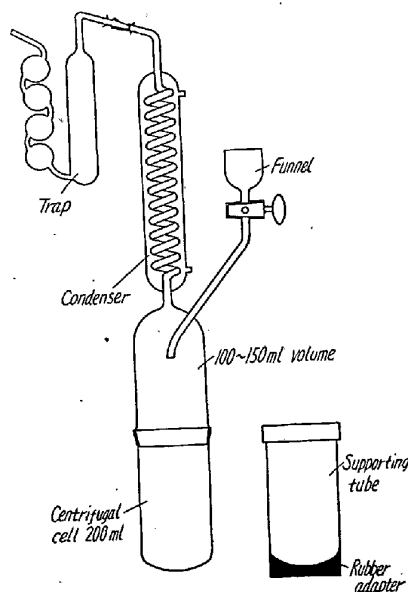


Fig. 1. Modified centrifugai cell.

以上によつて時には 1 時間以上も要した残渣の分離が 10 分間で簡単に出来、分析値も従来法のものと同様でなく、とくに白試験値はロ紙やアスベストを用いないので非常に低下した。たとえば筆者らの実験では、ロ紙、グーチ用アスベスト、および遠心分離法を用いた場合の白試験値はそれぞれ 0.09~0.15mg, 0.05~0.06mg, および 0.02~0.03mg, であつた。遠心分離法とロ紙分離法による分析例は Table 1 のとおりである。