

(東海林)

- 5) 19委-4462 河合委員 三菱製鋼(株)長崎製鋼所 (竹下, 小原, 早田)
- 6) 19委-4611 石部委員 住友金属工業(株)鋼管製造所
- 7) 19委-6495 平野委員 東京大学工学部

鉄鋼中の窒化アルミニウム定量方法

(臭素—エステル法)

(昭和36年12月12日決定)

1. 要 旨

水分を含まない臭素—酢酸メチル溶液で試料を処理分解し、不溶解残分中から水蒸気蒸留法によつて窒化アルミニウム型の窒素を定量する。

2. 操 作

(a) 滴定法

試料(備考3)を乾燥した分解容器(付図1参照)に秤取し、臭素(備考4)を試料1gについて約3ml加え、直ちに冷却管を接続して冷却水を通す。冷却管上部から酢酸メチル(備考5)を試料1gについて6ml徐々に加えて反応させる。はげしい反応が終つたのち、さらに酢酸メチルを試料1gについて約5ml加え、60~70°Cの湯浴上で数分間煮沸し、試料を完全に溶解する(備考6)。

つぎに精製アスベスト(備考7)約1gを密に充填したゲーチルツボを用いて、すばやく吸引汙過し、残分を酢酸メチルで臭素および臭化鉄の色が消えるまで十分に洗浄する(備考8)。残分を空気浴中で約100°Cで乾燥したのち、アスベストとともに蒸留フラスコ(付図2参照)内に移し水酸化ナトリウム溶液(30%)20mlを加え、水を加えて約100mlとし水蒸気を導入して蒸留する。

冷却管より留出する液をN/100硫酸20mlを入れた受器(100ml三角フラスコ)中に集める。留出液が約50mlに達したとき受器を取りはずし、これに指示薬(備考9)を約3滴加え、N/100水酸化ナトリウムで滴定し、つぎの式によつて窒素量を求める。

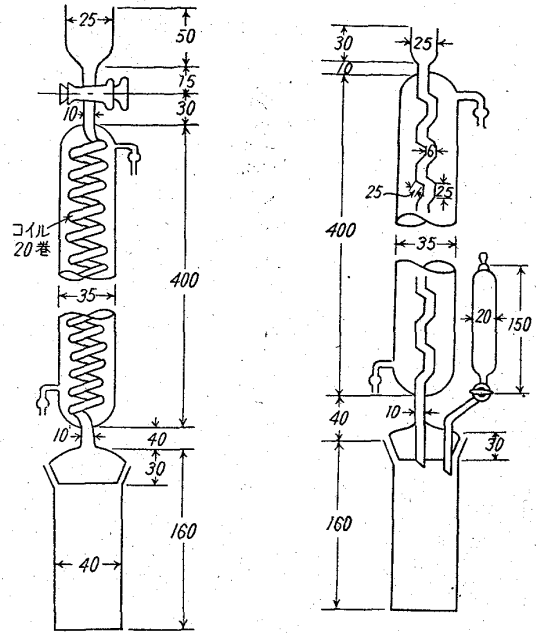
$$\text{窒素量(\%)} = \frac{\text{N/100硫酸標準液 使用量(ml)} \times \text{N/100水酸化ナトリウム標準液 使用量(ml)}}{\text{試料 (g)}} \times 0.0140$$

窒化アルミニウム量はつぎの式によつて算出する。

$$\text{窒化アルミニウム量(\%)} = \text{窒素量(\%)} \times 2.93$$

(b) 吸光度法

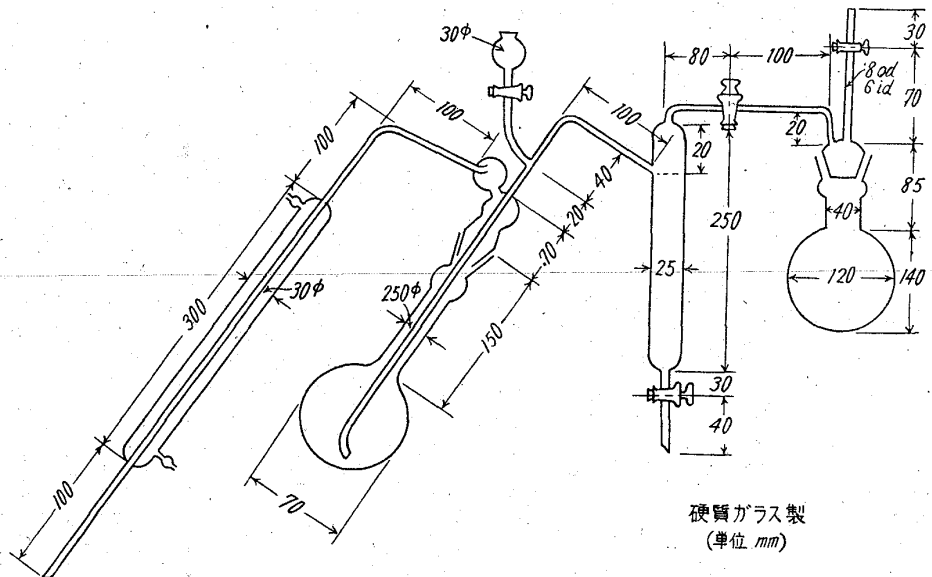
(a)と同様に操作(備考3)し100mlのメスフラスコを受器として、液量約50mlになるまで蒸留したのち、ネスラー試薬(備考10)2mlを加え、標線まで水でうすめて振りまぜ発色させる。約10mn間放置したのち、溶液の一



硬質ガラス製 (単位mm)

付図1 試料分解装置

右図の装置は試薬添加用ロートを別に取付けたもので分解容器に試料を秤取し、臭素および酢酸メチルは、このロートから添加する。



硬質ガラス製 (単位mm)

付図2 水蒸気蒸留装置

部をセルに採り、波長410mμにおける吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線(備考11)によつて窒素量を求める。

窒化アルミニウム量はつぎの式によつて算出する。

$$\text{窒化アルミニウム量(\%)} = \text{窒素量(\%)} \times 2.93$$

備 考

1. この方法は普通鋼に適用する。
2. 試料の分解および残分の汙過、洗浄、乾燥は水分の存在しない状態で行なわなければならない。水分があると分析値が低くなる。

3. 切削試料: 厚さ 0.2mm 以下が適当である。0.2mm 以上の試料では分解に長時間を要する。

試料採取量: 滴定法の場合は試料 3 g を秤取る。吸光度法の場合は窒素量が 0.005% 以上の試料では 1 g を、0.005% 未満の試料では 5 g を秤取る。

4. 市販特級品をそのまま使用して差支えない。市販臭素に少量の五酸化リンを加えて再蒸留した臭素を使用する。

5. 市販特級品はそのまま使用できる。酢酸メチルの代わりに酢酸エチルを使用してもよい。水分を含む場合には少量の濃硫酸を加えて蒸留して精製したものを使用する。

6. 試料の溶解が完全に行われたかどうかを確かめるには、磁石を用いると便利である。

7. 精製アスベスト: 市販品に塩酸を加えて煮沸処理したのち、水で十分洗浄し、乾燥して約 900°C で 2h 灼熱したものを使用する。

8. 洗浄には酢酸メチル約 200 ml が必要である。酢酸メチルの代わりに水分を含まないメチル・アルコールを用いても差支えない。

9. メチル・レッド 0.125 g, メチレン・ブルー-0.085 g をエチル・アルコール 100 ml に溶かした混合指示薬を使用する。

10. ネスラー試薬: 沃化カリウム 50 g を水約 350 ml に溶かし、飽和塩化第二水銀溶液を赤色沃化水銀の沈殿が生ずるまで徐々に加える。

つぎにこれに水酸化ナトリウム溶液 (36%) 200 ml を加えて水で 1 l に希釈し、カッ色びんに移して冷暗所に保存する。調製後、少なくとも 2 日間を経過したものの上澄液を使用する。

11. 検量線

窒素標準液: 精製塩化アンモニウム 0.0382 g を水に溶かし 1 l に希釈する。

この溶液 1 ml は窒素 0.00001 g に相当する。

以上のように調製した窒素標準液一定量を 100 ml メスフラスコに分取し水で 50 ml に希釈したのち、ネスラー試薬 2 ml を加え (b) と同様に操作して吸光度を測定する。吸光度と窒素量の関係から検量線を作成する。

12. この方法の分析所要時間は大略つぎのようである。

| 操 作 | 所要時間 (mn) |
|---------------|-----------|
| 試料はかりとり分解 | 120 |
| 汙 過, 洗 浄, 乾 燥 | 30 |
| 水 蒸 気 蒸 留 | 10~20 |
| 滴定または吸光度測定 | 5 |
| 計 | 165~175 |

文 献

- 1) H. F. BEEGLY: Anal. Chem., 24 (1952), 1095
- 2) 成田, 日本化学雑誌, 75 (1954), 1037
- 3) 19委-2968 入 委員 日本鋼管(株)
- 4) 19委-3938 高尾委員 (株)神戸製鋼所
- 5) 19委-4282 高尾委員 (株)神戸製鋼所

6) 19委-3809 石部委員 住友金属工業(株)和歌山製造所 (吉塚)

7) 19委-4463 高尾委員 (株)神戸製鋼所

8) 関西鉄鋼技術研究会資料, 067

9) 19委-6496 平野委員 東京大学工学部

鉄鋼中のアルミニウム 定量における用語

(昭和36年12月12日決定)

1. 可溶性アルミニウムの分析化学的意義並びにその表示法

分析化学上で一般にいう可溶性アルミニウム [Al] acid sol. (酸可溶性アルミニウム) とは塩酸や硫酸のような鉱酸に容易にとける鉄鋼中のアルミニウムのことで、地鉄中に固溶している原子状アルミニウム Al, 窒化物型アルミニウム (Al)_N ならびに硫化物型アルミニウム (Al)_S の和である。

なお試料を臭素エステルあるいはヨウ素アルコール溶液で処理したとき、これらの試薬にとけるアルミニウムを可溶性アルミニウムとする場合もあるので、混乱をさけるため [Al]_{Br₂-ester sol.} または [Al]_{I₂-alc. sol.} で表わす。これらの試薬にとけるアルミニウムは地鉄中に固溶している原子状アルミニウム Al と硫化物型アルミニウム (Al)_S で、特別にことわらない限り可溶性アルミニウムとは酸可溶性アルミニウムのことをさす。

2. 鉄鋼中の各種形態アルミニウムの定量方法

(a) 全アルミニウム

$$\Sigma \text{Al} = \text{Al} + (\text{Al})_{\text{S}} + (\text{Al})_{\text{N}} + (\text{Al})_{\text{O}}$$

定量方法要旨: 試料を硫酸および過酸化水素水で分解し、残分をピロ硫酸カリウムで溶融して主液に加え、この溶液を水銀陰極電解槽に移し、鉄を電解分離したのち、アルミニウムを定量する。

(b) 酸可溶性アルミニウム

$$[\text{Al}]_{\text{acid sol.}} = \text{Al} + (\text{Al})_{\text{S}} + (\text{Al})_{\text{N}}$$

定量方法要旨: 試料を硫酸および過酸化水素水で分解して汙別し、汙液および洗浄液を水銀陰極電解槽に移し、鉄を電解分離したのち、アルミニウムを定量する。

(c) 窒化物型アルミニウム (Al)_N

定量方法要旨: 試料を臭素—エステルまたはヨウ素アルコール溶液で処理し、汙過したのち不溶解残分を水酸化ナトリウム溶液で分解して水蒸気蒸留し窒素を定量する。この窒素量から Al_N に相当なアルミニウム量を算出する。

また上記残分を濃いアルカリ溶液で処理して窒化アルミニウムを溶解し、この溶液中から直接窒化物型アルミニウムを定量してもよい。

(d) 硫化物型アルミニウム (Al)_O

定量方法要旨: 試料を硫酸および過酸化水素水で分解し、残分をピロ硫酸カリウムで溶融して水にとかし、この溶液中からアルミニウムを定量する。

文 献

- 1) H. F. BEEGLY: Anal. Chem., 21 (1949), 1513
- 2) H. F. BEEGLY: Anal. Chem., 24 (1952), 1095