

Table 3. Residual boron content in the samples which were treated with various chemical reagents.

Sample		Chemical composition (%)				Ineffective [B] (%)	B in residue				N in residue Br- CH ₃ COOCH ₃
Mark	Kind	Σ [B]	Σ [Al]	Σ [N]	[N]AlN		Br- CH ₃ COOCH ₃	Aqua. reag.	Conc. HCl	(1+1) H ₃ PO ₄	
A	Fe-B	0.0021	<0.001	0.0073	—	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007	0.0007	0.0009
B	〃	0.0028	<0.001	0.0078	—	0.0015	0.0016	0.0013	0.0013	0.0012	0.0017
C	Fe-Al-B	0.0022	0.0024	0.0070	0.0014	0.0003	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0016
D	〃	0.0038	0.0050	0.0086	0.0021	0.0021	0.0021	0.0017	0.0018	0.0017	0.0044

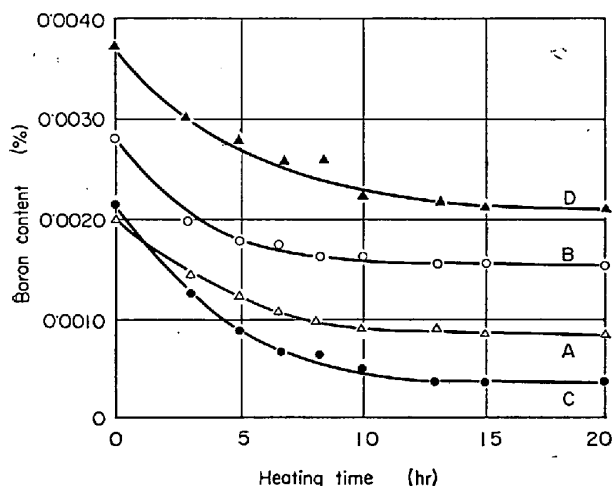


Fig. 2. Trends of deboronization of the samples in wet hydrogen stream of 840°C.

得た値と対比して見たところ Table 3 の結果を得た。

これによると熱拡散せずに鋼中に残留する B 量はプロム-酢酸メチル処理に不溶な量と一致した。ところでこの ineffective なものは主として酸化物および窒化物であろうといわれている³⁾⁵⁾がこの形態のものを王水、塩酸または (1+1) リン酸処理⁶⁾するとさらに少なくとも 2 形態に分離できた。ここで本供試材中の含有 B の形態は Table 1 の組成より見て Fe-B 型以外に B-O, B-N, および B-C 型の形態のみが考えられるので、これらの化学的安定性を比較するとプロム-酢酸メチルに不溶な B は酸化物、窒化物 および 炭化物形態なものと考えられ、さらに各処理後の残査中の B および N 含有量を定量しその重量を対比してみると王水、塩酸またはリン酸処理を加えるとこのうちの窒化物のみがさらに分離定量できることがわかった。

4. 結 言

B 処理鋼の B の特性に関する一連の研究を実施するに先立つて B の形態分析法について検討したところ次の結果を得た。

① 熱拡散法の使用により焼入性に effective な B と ineffective な B とに分離することができる。

② ineffective B の形態を化学分析法により検討した結果プロム-酢酸メチルに不溶な残査中の B は熱拡散法により分離定量した ineffective B 量と一値する。

③ ineffective B の形態は窒化物および酸化物などより成っているがこのうちの窒化物のみをさらに王水その他の処理を加えることにより分離定量できる。

この結果 B 処理鋼に関する研究に当たっては時間を要

する熱拡散法を使用しなくともプロム-酢酸メチルおよびその他の酸処理による湿式分析法の適用によりその詳細な態別定量が可能となった。

文 献

- 1) R. A. GRANGE and T. M. GARVEY: Trans. Amer. Soc. Metals, 37 (1946), p. 136
- 2) G. E. SPEIGHT: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 166 (1950), p. 196
- 3) J. C. SHYNE, E. R. MORGAN and D. N. FREY: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956), p. 265
- 4) 若松: 鉄鋼化学分析全書, 7 (1963), p. 34, [日刊工業新聞]
- 5) J. C. SHYNE and E. R. MORGAN: Metal Progress, 65 (1954), p. 90
- 6) T. G. DIGGES and F. M. REINHART: Trans. Amer. Soc. Metals, 40 (1948), p. 1126

(258) ビスピラゾン吸光光度法による鉄鋼中の極微量窒素の定量

(鉄鋼中極微量窒素定量法の研究—I)

富士製鉄, 中央研究所

川村和郎・工博 渡辺四郎・○大坪孝至

Spectrophotometric Determination of Microamounts of Nitrogen in Steel with Bispyrazolone Reagent

(Determination of microamounts of nitrogen in steel—I)

Waro KAWAMURA, Dr. Shiro WATANABE and Takashi ŌTSUBO

1. 緒 言

最近、非時効性鋼板の研究が進むにつれて、鋼中に極微量含まれる窒素量を、正確にしかも精度よく定量することが要求されており、また一方、IN 鋼のように合金元素と共に窒素をとくに添加した鋼のなかの窒化物を、それぞれの合金元素の窒化物別に分離して、いわゆる形態別分析を行なうように要求されることも多い。

しかしながら、窒素分析法として現在ひろく用いられている水蒸気蒸溜ネスラー吸光光度法¹⁾²⁾は、これらの要求に対して、定量下限、精度ともに、十分なものではない。

これにかわるべき定量法として、フェノール・次亜塩素酸法^{3)~5)}、トリクロロアミン法⁶⁾、ピリジン・ピラゾ

ロン法^{7)~9)}などが研究されている。このうちピリジン・ピラゾロン法は、感度は鋭敏であるが、精度がやや悪く、また定量操作も複雑で、取扱いが容易でないという欠点がある。この方法を改良して得られたビスピラゾロン法¹⁰⁾を研究した結果、比較的簡便でしかも前述の要求を満たす極微量窒素の定量法を得たので報告する。

2. 試薬、装置および実験操作

2.1 試 薬

(1) ビスピラゾロン溶液

特級ビスピラゾロン (ビス-1 フェニル-3 メチル-5 ピラゾロン) 0.100 g を 0.5N 炭酸ナトリウム溶液 50 ml に加温溶解したのち、冷却する。

この溶液は、測定毎に調製する。

(2) ピラゾロン溶液 (0.25%)

特級ピラゾロン (1 フェニル-3 メチル-5 ピラゾロン) を蒸留水に加温溶解する。

(3) クロラミン T (1%)

特級クロラミン T を蒸留水に溶解する。

(4) 緩衝溶液

特級クエン酸 0.1M の水溶液と特級リン酸ナトリウムの 0.2M 溶液を体積比 1.0:1.0 に混合する。この緩衝溶液の pH は 4.8 である。検討実験で用いた pH 3.0~5.8 の各緩衝溶液は、すべて McILVAINE の緩衝溶液¹¹⁾を用いた。

(5) 塩 酸

特級塩酸を石英容器で蒸留したものを用いた。

(6) 標準塩化アンモニウム溶液

特級塩化アンモニウム 3.820 g を蒸留水で溶解し、正しく 1000 ml にうすめ、1.00 mg N/ml の原液を作り、必要に応じて水で正しくうすめて使用した。

2.2 装 置

(1) 吸光度測定は、平間理化光板光電光度計 (I B 型) および 日立分光光度計 (EPU-2 型) を用いておこなった。

(2) pH 測定には、堀場製 pH メーター (M-3 型) を用いた。

(3) アンモニア蒸溜装置は、鎌田・佐藤の装置⁹⁾ を石英で製作した。

2.3 実験操作

(1) 一定量の窒素 (塩化アンモニウム) を含む水 50 ml に pH 4.8 の緩衝溶液 5 ml を加える。

(2) 1% クロラミン T 溶液 2 ml を加え、室温で正確に 2 min 間放置したのち、ビスピラゾロン溶液 5 ml を蒸留水で 10 ml にうすめて、これに加える。

(3) 5 min 後、10 ml のピラゾロン溶液を加える。青紫色の濁りが消えた後、波長 532 m μ 付近の吸光度を測定する。

(4) 窒素量 5 μ g 以下のものについては、引続き次の通り溶媒抽出をおこなう。

(3) によつて赤紫色に呈色した水溶液を 200 ml の分液ロートにとり、四塩化炭素 20 ml を加え軽く振とうしたのち、0.5N 塩酸 1 ml を加え再び振とうする。下層を乾燥口紙で口過し、波長 450 m μ で吸光度を測定する。

3. 検討実験

3.1 第1反応段階での pH の影響

クロラミン T とアンモニウムイオンが反応するとき (第一反応段階) の pH の影響をしらべるため、つぎの実験をおこなった。

(実験) 一定量の塩化アンモニウム溶液を加えた水 50 ml に pH 値の異なる種々の緩衝溶液を 5 ml ずつ加え、正確に 2 min 後にビスピラゾロン溶液を加える。この溶液は、これに加えた後の反応系の pH が 10 ± 0.1 になるように、あらかじめ決めた量の 0.5N 炭酸ナトリウム溶液に 10 mg のビスピラゾロンを溶解し、それぞれ水でうすめたものである。さらに 5 min 後、ピラゾロン溶液 10 ml を加え、20 mm セルで波長 532 m μ 付近の吸光度を測定する。

Fig. 1 の結果から明らかなように、第 1 反応段階の pH 3.0 以下および 6.7 以上では、吸光度が著しく低下するが pH 3.5~6.2 では、吸光度がほぼ一定となる。

3.2 第2反応段階での pH の影響

(実験 1) においてビスピラゾロンとともに加える炭

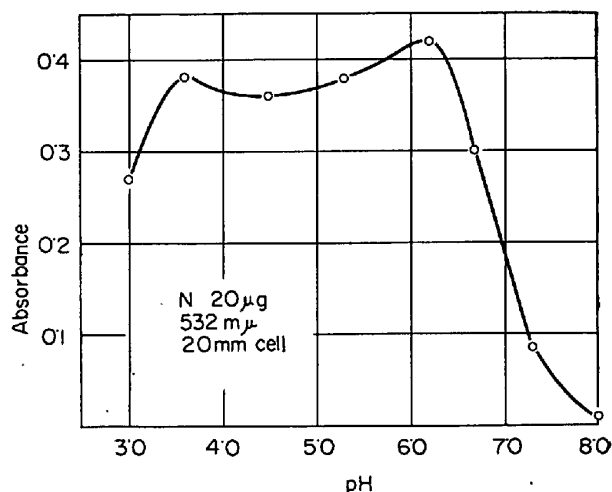


Fig. 1. Effect of pH in first step.

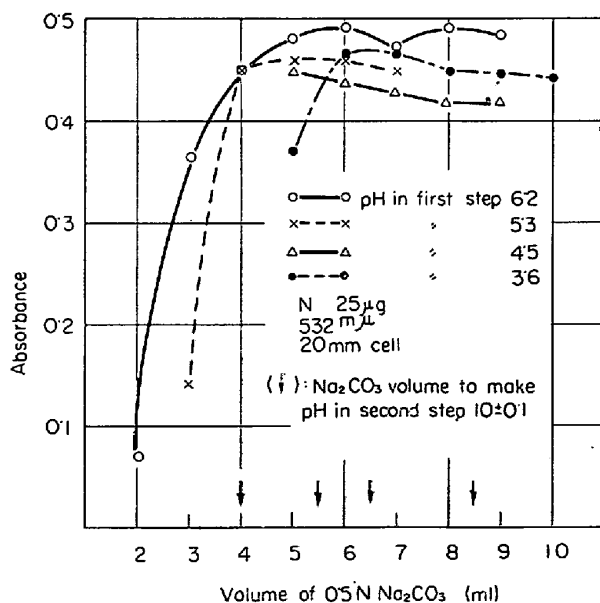


Fig. 2. Effect of Na₂CO₃ volume.

酸ナトリウム溶液と水の割合を変え、それによつて、クロラミン T とアンモニウムイオンとの反応生成物とビスピラロンが反応するとき (第 2 反応段階) の pH の影響をしらべた。

Fig. 2 は、結果を添加した 0.5N 炭酸ナトリウム量に対してプロットしたものであり、図中、矢印(↓)は、それぞれ第 2 段階の pH が 10 ± 0.1 になるような炭酸ナトリウム添加量を示す。図において、感度およびパラッキの比較から、第 1 段階の pH は、 5.3 ± 0.2 とし、第 2 段階の pH は、 9.9 ± 0.2 とする。このためには、最初 pH 4.8 の緩衝溶液を 5 ml 加え、クロラミン T を加えた後、ビスピラゾン 10 mg をとがした 0.5N 炭酸ナトリウム 5 ml を水で 10 ml にうすめて添加することとする。

3.3 クロラミン T 溶液添加量とその添加後 (第 1 段階) の反応時間の影響

第 1 段階の pH を 5.3 に決めて、1% クロラミン T 溶液の添加量と、これを加えた後、ビスピラゾン溶液を添加するまでの反応時間を変えて、その影響を調べた。

Fig. 3 の結果から明らかなように、クロラミン T 溶液 1 ml 添加の場合、最大吸光度を示す最適の反応時間が、定量すべき窒素量によつてずれるため不適当である。2 ml 添加の場合、窒素量によらず、反応時間 2 min で最大吸収を示し、また反応時間が若干ずれても、吸光度の変化はわずかである。3 ml 添加の場合、反応時間 30 sec で、すでに最大吸収を示し、以後吸光度が低下する。

以上により、クロラミン T 溶液を 2 ml 添加し、反応時間は 2 min とする。

3.4 ビスピラゾン 溶液添加後 (第 2 段階) の反応時間およびその添加量の影響

窒素量を変えて (10~25 μg)、ビスピラゾンの添加量 (2~16 mg/5 ml) の吸光度に対する影響をしらべ、ビスピラゾン溶液が 8 mg/5 ml 以上で吸光度が一定となることが明らかになった。また、この濃度を 10mg/5 ml とし、ビスピラゾン 溶液添加後 (第 2 段階) の反応時間の影響をしらべてみると、4 min 以上で吸光度は一定となる。

3.5 ピラゾン 溶液添加量の影響

ピラゾン溶液の添加量を 2 ml から 10 ml まで変えてその影響をしらべた。その結果では、2 ml 添加では、青紫色の濁りが完全には消去されずに残る。4 ml 以上で吸光度は一定となるが安全をみて 10 ml 添加とする。

3.6 吸収スペクトルと呈色の安定性

赤紫色に呈色した水溶液は、 $540 \mu\text{m}$ に極大吸収をもつかなり広い吸収スペクトルをもつ。呈色した水溶液の吸光度は、長時間 (1 日以上) 放置し

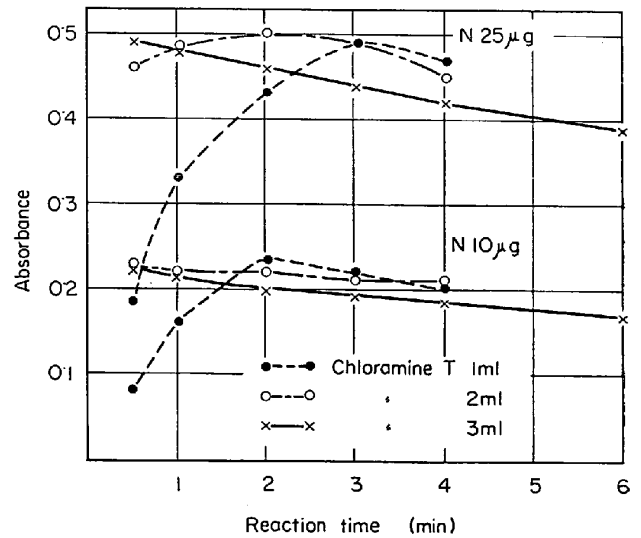


Fig. 3. Effect of chloramine T (1%) volume and reaction time in first step.

ても変わらない。

3.7 溶媒抽出

抽出溶媒として、四塩化炭素のほかに、クロロホルム、トリクロロエチレン、ベンゼンについても検討し、抽出層の吸光度は一定であることを確認したが、作業性の面で四塩化炭素を用いることとした。また、抽出層の吸光度は長時間 (24 hr) 安定である。抽出層の分子吸光係数 ϵ は 2.8×10^4 である。抽出層は、 $450 \mu\text{m}$ に鋭い極大吸収をもつた吸収スペクトルを示す。

4. 分析方法および検量線

4.1 分析方法

試料 1 g をビーカー (容量 100 ml) にとり、塩酸 (1+1) 20 ml を加えて静かに加熱分解する。分解後、試料溶液をロートから蒸溜フラスコに流しこみ水で洗う。溜出液をメシリンダー (100 ml) で受け、液量が 50 ml になったら蒸溜をやめる。以下、2.3 の定量法で吸光度を測定し、検量線を使つて窒素量を決める。

4.2 検量線

水溶液による検量線を Fig. 4-a に示す。75 μg N ま

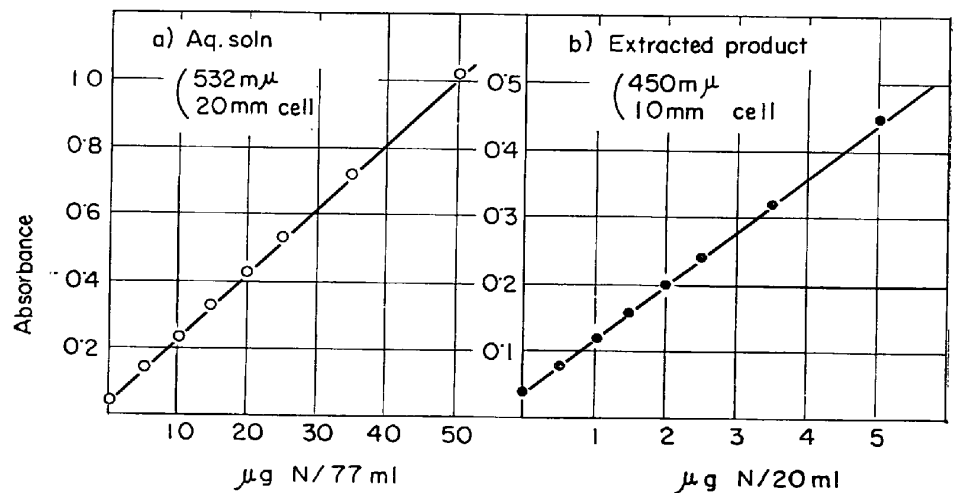


Fig. 4. Calibration curves.

Table 1. Precision of the method.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N added (μg)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Absorbance at 532 $m\mu$	0.536	0.540	0.538	0.530	0.543	0.548	0.530	0.545	0.532	0.532
N found (μg)	25.0	25.2	25.1	24.7	25.4	25.6	24.7	25.5	24.8	24.8

Table 2. Determination of pure iron.

Sample	Absorbance at 450 $m\mu$	N found with blank	N found (μg)
Pure iron	0.557	6.3	2.4
〃	0.612	7.0	3.1
〃	0.630	7.2	3.3
〃	0.580	6.6	2.7
Blank (NaOH, HCl)	0.355	3.9	—
〃	0.350	3.8	—

で良好な直線性が得られる。抽出層による検量線を Fig. 4-b に示す。10 μg N まで良好な直線性が得られる。抽出法の場合は、特に精製した蒸留水と塩酸を用いてブランク値を下げた。

5. 分析結果

5.1 蒸溜操作を含まない定量法のみでのくり返し精度

一定量の塩化アンモニウム溶液を取つて、水でうすめたものの定量結果を Table 1 に示す。このデータによると、25 μg の窒素に対して、くり返し精度 $\sigma=0.3\mu\text{g}$, C. V.=1.2% である。

5.2 蒸溜操作を含む分析結果

電解鉄から真空溶解により溶製した試料の抽出法による分析結果を Table 2 に示す。

6. 結 言

鉄鋼中の極微量窒素定量法としてビスピラゾン法を検討し、つぎの結果を得た。

① 極微量窒素定量法として本法は非常にすぐれている。すなわち、水溶液呈色体を溶媒抽出し検出限界 (ブ

ランクの2倍の吸光度を与える濃度) は 0.5 μg N である。

② 抽出操作を省略して、水溶液の吸光度測定によつても 20 μg 以下の低窒素量に対して、ネスラー法よりはるかにすぐれた感度をもっている。

③ 本法の導入によつて低窒素の分析法のネックは、定量法から水蒸気蒸溜による分離に移つたともいえる。今後は、精度向上のため水蒸気蒸溜法の検討を進める必要がある。

文 献

- 1) H. F. BEEGLY: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14 (1942), p. 137
- 2) 高野, 井樋田: 日本金属学会誌, 18 (1954), p. 494
- 3) S. HILLER: J. Biol. Chem., 102 (1933), p. 499
- 4) J. A. RUSSELL: J. Biol. Chem., 156 (1944), p. 457
- 5) 神森, 檜山, 堀田: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 126
- 6) F. ZITOMER and H. L. LAMBERT: Anal. Chem., 34 (1962), p. 1738
- 7) J. EPSTEIN: Anal. Chem., 19 (1947), p. 272
- 8) J. M. KRUSE and M. G. MELLON: Anal. Chem., 25 (1953), p. 1188
- 9) 鎌田, 佐藤: 分析化学, 6 (1957), p. 150
- 10) L. PROCHÁZKOVÁ: Anal. Chem., 36 (1964), p. 865