

アルカリ融解-電量滴定法による鋼中化合物
型窒素定量法千野 淳*・井樋田 睦*²・岩田 英夫*Determination of the Nitrogen as Nitride in Steel by Alkali
Fusion-Coulometric Titration Method

Atsushi CHINO, Mutsumi IHIDA and Hideo IWATA

Synopsis:

The alkali fusion-coulometric titration method has been studied for the determination of nitrogen as nitride in steel.

(1) The procedure, which has been established by using nitride reagent, is as follows.

a) The nitride reagent is fused by molten alkali (450°C) containing water vapor.

b) Nitrogen in the reagent is extracted as ammonia with carrier gas (Ar) and the ammonia is determined by the coulometric titration method.

All nitrides excepting Cr₂N, ZrN can be determined by this method.

(2) This method was applied for the determination of nitrogen in the residues extracted by 15% I₂-methanol decomposition method for steel.

The results are as follows.

a) The determination is completed within 20 min.

b) Nitrogen blank of this method is very small. (0-2 µg)

c) The trace amount of nitrogen as nitride can be determined with excellent precision. (N=7 ppm C. V.=4~5%)

Key words: determination; nitrogen as nitride; alkali fusion; coulometric titration.

1. 緒 言

鋼中の窒素は Al, Ti 等の各種添加元素と窒化物を形成しやすく、この窒化物が鋼の諸特性に及ぼす影響は非常に大きい。窒化物としての窒素すなわち化合物型窒素の量を正確に把握することは極めて重要なことである。

従来、この化合物型窒素定量法として用いられている方法は、鋼の各種分解法による抽出残渣を JIS に規定された酸不溶解残渣分解法¹⁾に従って分解し窒素をアンモニウム塩にし、これを水蒸気蒸留-吸光光度法により求めるといったものである。しかしながら、この方法は分析操作が煩雑で熟練を要し、さらにブランク値が高くばらつくという欠点がある。そのため、現行の定量法に代わるいくつかの方法²⁾³⁾が検討されているが、それらにも一長一短があり広く利用されるまでには至っていない。

い。

そこで筆者らは、現行法に代わる新定量法として、アルカリ融解-電量滴定法による化合物型窒素定量の検討を試みた。この方法は、鋼の各種分解法による抽出残渣をアルカリによつて融解し化合物型窒素を NH₃ として抽出しこれから窒素量を決定しようとするものである。本法は過去において鋼中の Si₃N₄ を定量する方法⁴⁾⁵⁾として利用されたが、1 試料ごとに融解試薬・ろつぽを交換するバッチ方式で操作的には煩雑なものであった。

筆者らは、この方法について融解試薬・ろつぽを毎回交換することなく数多くの抽出残渣中の窒素量を連続的に融解一定量することができるような方法として利用すべく各種の検討を行つた。

その結果、ZrN, Cr₂N を除く窒化物の定量に対し本法を精度・迅速性ともすぐれた分析法として確立することができたので報告する。

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて一部発表 昭和 62 年 11 月 5 日受付 (Received Nov. 5, 1987)

* NKK 中央研究所 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*2 NKK 中央研究所 工博 (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation)

2. 実験方法

2.1 試薬

本分析法検討のため、(株)添川理化学製の窒化物試薬を用いた。試薬の純度分子式等を Table 1 に示した。Table 1 中の分子式は試薬の窒素と金属元素を定量しその値から決定した。この試薬 0.7~1.6 mg を正確に秤量し、ニュークリポフィルター (0.2 μm , 25 mm ϕ) についで分析に供した。その他の試薬については、(株)関東化学製の特級試薬を用いた。

2.2 装置及び方法

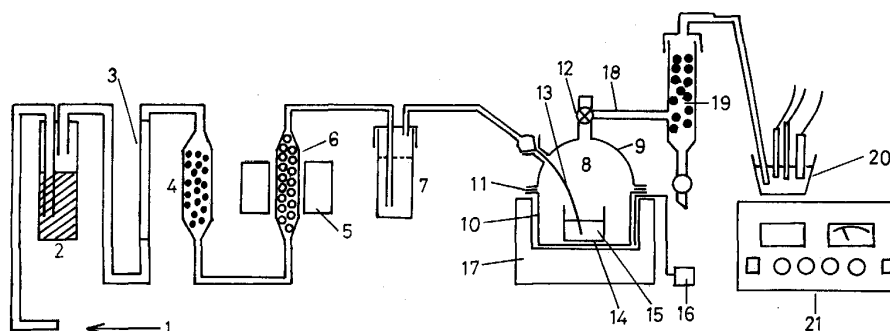
装置の概略を Fig. 1 に示した。この操作法を簡単に記す。

まず、ニッケル製のつば (14) に NaOH 15 g を入れ溶解状態に保持させておく。そして、三方コック (12) より抽出残渣をるつば内に投入し融解する。融解により発生した NH₃ は脱水カラム (19) を通過したのち滴定セルに導かれ電量滴定される。定量値は装置のパネルにデジタル表示される。定量が終了したら引き続き三方コックより抽出残渣を投入し融解-定量を繰り返す。(以下、この方法を連続投入法と記す) 電量滴定装置は三菱化成(株)の Total-Nitrogen-Analyzer TN-02 を用いた。この操作において、Ar ガス流量は 200~300 ml/min、

Table 1. Characterization of nitride reagents.

Reagent	Crain size	Purity	Formula	Structure*
Aluminium nitride	-200 mesh	99.0%	AlN	Hexagonal
Boron nitride	-325 mesh	99.0%	BN	Hexagonal
Titanium nitride	1.43 micron	99.0%	TiN	Cubic
Vanadium nitride	-325 mesh	99.0%	VN	Cubic
Niobium nitride	-325 mesh	99.5%	NbN	Hexagonal
Silicon nitride	-325 mesh	99.9%	Si ₃ N ₄	Hexagonal (α)
Chromium nitride	-325 mesh	99.0%	Cr ₂ N	Hexagonal
Zirconium nitride	-325 mesh	99.0%	ZrN	Cubic

*: Structure was identified by X-ray diffraction method.



1. Carrier gas (Ar) 2. Wash bottle (H₂SO₄) 3. Gas flowmeter 4. NaOH column 5. Electric-furnace
6. Ti column 7. H₂O bottle 8. Reactor 9. Glass cover 10. Nickel pot 11. Packing (Silicon rubber)
12. Cock 13. Nozzle 14. Nickel crucible 15. Melted NaOH 16. Thermocouple 17. Electric-furnace
18. Ribbon heater 19. Soda-asbestos column 20. Titration cell 21. Coulometric titration unit

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for alkali fusion-coulometric titration method.

反応部温度は約 450°C、水添温度は約 80°C である。また、1 試料の分析に要する時間は 10~20 min である。なお、従来のアルカリ融解法⁵⁾は、水添を行わずあらかじめるつば内に抽出残渣と NaOH を装入しておき、その後加熱して NaOH を溶解し発生する NH₃ を弱酸性溶液に吸収して水蒸気蒸留を行い吸光光度法で窒素を定量する方法 (以下この方法をバッチ法と記す) をとっている。

以下の章において、本法を確立するために行つた検討結果について述べる。

3. 実験結果及び考察

3.1 バッチ法と連続投入法との比較

鋼中の化合物型窒素の定量にアルカリ融解法を適用しようという試みは Si₃N₄ に関しては行われたことがあるが他の窒化物まで適用している例はあまり見あたらない。鋼中に限定せず広く窒化物の定量という点から見ると、PASSER ら⁶⁾は AlN, BN 等もアルカリ融解法により精度良く定量できるとしているが、実験条件の詳細は不明である。そこで、各種窒化物がアルカリ融解法により完全に定量できるか否かを確認するため、バッチ法によつて窒化物の融解を行つた。この実験は、Fig. 1 中の水添ビン (7) 及び水添ランス (13) を取り除き、ニッケル製のつば内にあらかじめ窒化物試薬と NaOH 15 g を入れてセットし、その後 600°C まで加熱して 1h 保持し、発生するガスを 0.1% H₂SO₄ 溶液に吸収して水蒸気蒸留を行いビスピラゾン吸光光度法で窒素を定量するという手法で行つた。なお、窒化物試薬を用いる検討においては、発生する NH₃ 量が電量滴定装置の上限 (N=100 μg) を超えてしまうため、吸光光度法を用いた。その結果を Fig. 2(a) に示した。これより、バッチ法にお

いては ZrN, Cr₂N 以外の窒化物に対しアルカリ融解法が適用できることが判明した。ZrN と Cr₂N が分解しないのは、これら窒化物がアルカリに対し化学的に安定であるためと思われる。その他の窒化物は 600°C に加熱するまでにほぼ完全に分解しており、窒素の回収は 600°C 保持後 30 min で十分であった。

次に、バッチ法のように 1 回ごとに NaOH を取り替えることなく、連続投入法により窒化物の定量を行うことができるか否かを調べた。この実験において、反応部は 600°C に保持し、融解時間は 1 h とした。また、水添は行わずに実験した。結果を Fig. 2(b) に示した。バッチ法に比べ回収率はかなり低下していることがわかる。また、NH₃ の発生は 30 min で終了し、それ以降融解を続けても NH₃ の発生は見られなかった。

この原因としては次のようなことが考えられる。

通常用いられる NaOH には水が多少なりとも含まれている。そのため室温から加熱溶解していく過程で水蒸気が発生し反応に関与するのに対し、熔融状態の NaOH では水蒸気の発生は考えられない。また、熔融状態で反応させる場合と溶解過程で反応させる場合とでは、窒化物と NaOH との接触、濡れの度合い等がかなり異なると思われる。

そこで、これらの点を確認するために次のような実験を行った。装置内で NaOH を加熱溶解して 600°C まで昇温したのち加熱を止め室温まで冷却し NaOH を固体状態にもどす。このとき Ar ガスは流したままにしてお

き Ar 雰囲気を保持しておく。その後三方コックから試料を投入して 600°C まで加熱し 1 h 保持して融解を行い発生する NH₃ を捕集定量する。この実験結果を Fig. 2(c) に示した。

この方法はバッチ法と同様な方法であるが回収率はかなり低く連続投入法と同程度の回収率しか得られていない。このことから、前述の考察、すなわち水の影響と考えたことが妥当と思われる。

以上の結果から、バッチ法では ZrN・Cr₂N を除く窒化物の窒素を定量できることが確認されたが、この方法では毎回つば及び融剤を交換するため操作の煩雑さは解消されず迅速な分析法とはいえない。アルカリ融解法で迅速かつ簡便に定量を行うためには連続投入法のような形をとることが望ましい。また、Table 2 にバッチ法と連続投入法（水添状態）とにおけるブランク値の比較結果を示したが、バッチ法ではかなりの量の窒素が定量されるのに対し連続投入法では窒素はほとんど定量されないという結果が得られている。このことから連続投入法のほうが好ましいと考えられる。

3.2 水蒸気添加の効果

連続投入法における窒素回収率を向上させるため、前述の考察に基づき NaOH 浴に水蒸気を添加させた検討を行った。水添方法は Fig. 1 に示したとおりであり、他の実験条件は 3.1 の連続投入法と同じとした。結果を Fig. 3 に示した。水添を行うことにより窒素の回収率は向上し、窒化物の分解が完全に行われるようになる

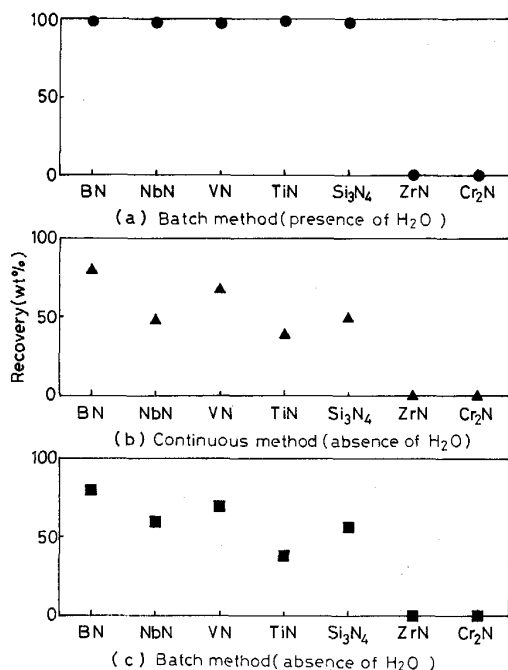


Fig. 2. Dependence of the recovery of nitrogen on the humidity of H₂O in NaOH.

Table 2. Comparison of nitrogen blank between the batch and continuous methods.

No.	Batch method	Continuous method
1	21	0
2	18	0
3	25	1
4	25	2
Ave.	23	1

Unit: μg

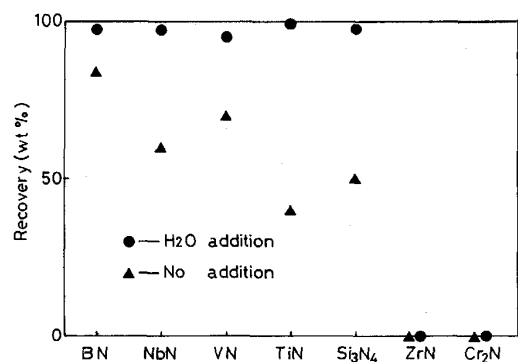


Fig. 3. Effect of water addition on the recovery of nitrogen.

ことがわかる。また、定量に要した時間は 30 min 以内であった。

そこで、水添を行った状態で反応温度、水添温度、Ar ガス流量等の条件を変え定量の最適条件を調べた。その結果、反応温度 450°C、水添温度 50~80°C、Ar ガス流量 200~300 ml/min が最適で、その時の定量に要する時間は 10~20 min であった。

3.3 電量滴定法の導入

アルカリ融解法においては、化合物型窒素は NH₃ ガスとして抽出される。従つて、電量滴定装置を用いれば従来のような弱酸性溶液吸収-水蒸気蒸留-吸光光度法という煩雑な工程を経ることなく直接窒素の定量を行うことができる。そこで、この装置をアルカリ融解法に接続することを試みた。測定原理は、NH₃ 吸収による電解液 (0.1N Na₂SO₄ 溶液 pH=6.2) の pH 変化をガラス電極で検出し中和滴定を行いこの滴定に要した電流量から窒素を求めるというもので、定量下限が 0.001 μg と非常に高感度な定量方法である。

まず、この装置を直接接続して定量を試みたが水添を行っているため反応部より水蒸気が発生し、これが滴定セルに入ると pH が上昇してしまい測定を行うことができなかつた。そこで、水蒸気を吸収し NH₃ は吸収しないような脱水剤について種々検討した結果ソーダアスベストが最適であることを見出し、反応部と滴定セルとの

間にソーダアスベストカラムを接続することとした。また、反応部とソーダアスベストカラム間の水蒸気の凝縮を防ぐためこの間をリボンヒーターで保護し約 80°C に加熱した。この状態でまずニュークリポアフィルターのみのブランク値の測定を行った。その結果を Table 3 に示した。今までの酸分解-水蒸気蒸留-吸光光度法では Table 3 に示したような微量の定量は行えず、このような微量域でも精度良く定量できることから考えて電量滴定法の導入は非常に効果的と考えられる。なお、Table 3 からわかるように 47 mmφ のフィルターはブランク値が 25 mmφ の 40 倍という結果になっているが、これはフィルター重量の違い、ロットの違いなどに起因していると考えられる。この結果より、精度の良い定量を行うためには 25 mmφ のフィルターを使用するのが好ましいといえる。

次に、モリブドリン酸アンモニウム三水和物 (純度 99.9%)[†] を用い、本法による窒素の回収率を調べた結果を Table 4 に示した。非常に良好な回収率を示しており、定量に要する時間も約 11 min と短時間ですむことがわかる。

3.4 鋼中の窒化物定量への適用

Table 5 に示した鋼の 15 wt% よう素-メタノール分解抽出残渣について、連続投入法での化合物型窒素定量を試みた。各試料について融解時間と回収率との関係を Fig. 4 に示した。なお、回収率は JIS 中の酸不溶解残渣の分析法に従つて求めた値から算出した。

K, L を除く試料においては 10~20 min 程度の融解で窒素の回収は終了している。ただし、B-C, E-F, G-H, I-J とを比較すると、鋼の炭素量が高くなると窒素の回収に要する時間が長くなる傾向が見られる。これは、炭素量の増加に伴いセメントの増加及び各種添加元素 (ここでは B, Ti, V, Nb) の窒化物が炭素を固溶する (例えば NbN→Nb (C, N)) ような現象がおこり、そのため NaOH による窒化物の融解が遅れるためと思わ

Table 3. Nitrogen blank of nuclepore filter.

No.	0.2 μm 47 mm φ	0.2 μm 25 mm φ
1	4.69	0.10
2	4.64	0.13
3	5.01	0.15
4	4.72	0.13
5	4.92	0.11
\bar{X}	4.80	0.12
σ_{n-1}	0.16	0.019
C. V.(%)	3.33	15.72

Unit : μg

Table 4. The recovery of nitrogen by alkali fusion-coulometric titration method.

No.	Amount of reagent (mg)	N. calculated (μg)	N. found (μg)	Recovery (%)	Time (min)
1	1.394	30.25	28.74	95.0	16.6
2	0.846	18.36	18.56	101.1	11.6
3	0.987	21.42	20.53	95.8	10.5
4	0.794	17.23	16.95	98.4	8.1
5	0.770	16.71	16.42	98.3	8.2
6	1.357	29.44	28.99	98.5	16.7
7	1.057	22.94	22.15	96.6	10.0
\bar{X}				97.7	11.7

Reagent : (NH₄)₃ PO₄ · 12 MoO₃ · 3 H₂O

[†] 窒化物試薬は 1 mg 程度でも発生する窒素量が 100 μg 以上となるため、ここではモリブドリン酸アンモニウム三水和物を用いた。モリブドリン酸アンモニウム三水和物はアルカリ融解によりすみやかに NH₃ を放出するので回収率を調べる上で好ましいと考えた。

Table 5. Chemical composition of steels and heat treatment condition.

Steel	C	Si	Mn	P	S	N	Sol. Al	Other elements
A(Fe-Al-N)	0.05	0.30	1.00	Tr.	Tr.	0.0065	0.03	
B(Fe-B-N)	0.01	0.28	0.30	0.006	0.003	0.0109	0.001	0.0069(B)
C(Fe-B-C-N)	0.10	0.28	0.30	0.006	0.003	0.0111	0.001	0.0066(B)
D(Fe-Nb-N)	0.01	0.28	0.30	0.006	0.003	0.0114	0.002	0.042(Nb)
E(Fe-Nb-N)	0.01	0.28	0.30	0.007	0.003	0.0114	0.001	0.043(Nb)
F(Fe-Nb-C-N)	0.10	0.27	0.31	0.006	0.003	0.0127	0.001	0.040(Nb)
G(Fe-Ti-N)	0.01	0.22	0.17	0.007	0.003	0.0072	0.001	0.032(Ti)
H(Fe-Ti-C-N)	0.10	0.23	0.17	0.007	0.003	0.0074	0.001	0.027(Ti)
I(Fe-V-N)	0.01	0.23	0.10	0.004	0.001	0.0111	Tr.	0.052(V)
J(Fe-V-C-N)	0.10	0.23	0.10	0.004	0.001	0.0121	Tr.	0.055(V)
K(Fe-Zr-N)	0.01	0.18	0.09	0.003	0.001	0.0074	Tr.	0.041(Zr)
L(Fe-Cr-N)	0.05	0.42	0.27	0.03	0.009	0.1478	0.014	24.3(Cr) 0.42(Ni) 0.1(Mo)

Unit: wt%

A~C, E~H, K, L: 900°C 2h→W. Q. D: 700°C 2h→W. Q. I, J: 800°C 2h→W. Q.

Table 6. Comparison of analytical results between acid dissolution and alkali fusion methods.

Sample	Acid dissolution (ppm)	Alkali fusion (ppm)
B	75	74
C	89	82
D	9	8
E	53	60
F	27	30
G	40	40
I	68	71
Blank	20~40 μg	0~2 μg

Table 7. Precision of analytical results obtained by alkali fusion (A-F) and acid dissolution (A-D) methods.

Sample	Method	Ave. (ppm)	S. D. (ppm)	C. V. (%)
B	A-F	74	1.2	1.6
	A-D	75	5.9	7.9
D	A-F	8	0.3	3.5
	A-D	9	1.6	18.1

n=4

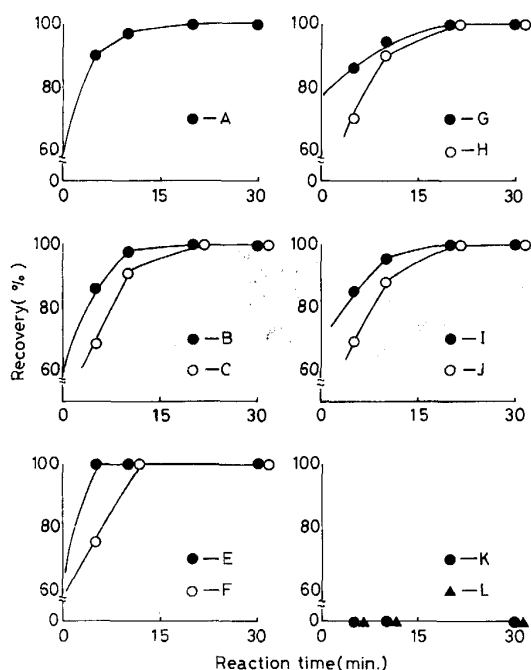


Fig. 4. Relationship between the reaction time and the recovery of N as nitrides.

れる。また、K, L中の化合物型窒素は本法では定量されず、試薬の場合と同様 ZrN, Cr₂Nの定量には本法が適用できないことがわかる。

Table 6には本法と現行の酸不溶解残渣分析法とで鋼中の窒化物の定量を行った結果を、また、Table 7には本法と現行法との精度比較を行った結果を示した。

両法とも同様な定量結果を示しているが、本法のブランク値が現行法に比べてかなり低い。え、化合物型窒素量の少ない試料において、C, V値が現行法の1/5程度まで小さくなっていることから精度的には極めて優れた分析法であることがわかる。また、分析に要する時間も、現行法では3h程度かかるのに対し、本法では10~20minと非常に短くてすむようになっており迅速化も達成されている。

3.5 ZrN, Cr₂N と他の窒化物の態別定量の可能性

今まで述べてきたように、ZrN, Cr₂Nは本法では定量できず現行法によらねばならない。このことから逆に、例えば Cr₂NとAlN、もしくは ZrNとAlNが共存するような試料においては、本法と現行法とを並用することで窒化物を態別して定量することが可能と思われる。そこで、A, K試料それぞれ0.5gずつを合わせて一緒に酸素-メタノール溶液で分解して得られた残渣について本法と現行法とを並用した態別定量を試みた。同様の実験をB-K, E-K, A-L, B-L, E-Lの組合せについても行った。その結果をTable 8に示した¹²。すべての試料において、酸分解法の定量値は計算値と一致しているのに対し、アルカリ融解法で定量されている値はそれぞれA, B, Eに起因する化合物型窒素の定量値のみに一致している。この結果は、態別定量が十分可能であることを示している。

¹² なお、それぞれの試料の化合物型窒素量は酸分解-水蒸気蒸留-吸光度法によって求めた。

Table 8. Analytical results obtained by two method about mixed samples.

Sample	N as nitrides (cal μg)	Analytical results (μg)							
		Alkali-fusion				Acid dissolution			
		1	2	3	Ave.	1	2	3	Ave.
A : 0.5 g K : 0.5 g	59	29.1	29.4	28.9	29.1	57	60	58	58
B : 0.5 g K : 0.5 g	67	37.3	37.8	37.4	37.5	69	67	70	69
E : 0.5 g K : 0.5 g	60	29.8	30.3	29.4	29.7	58	61	58	59
A : 0.5 g L : 0.5 g	739	29.0	29.2	28.8	28.9	743	738	732	738
B : 0.5 g L : 0.5 g	748	37.5	37.9	37.6	37.7	740	736	750	742
E : 0.5 g L : 0.5 g	740	29.4	29.7	29.3	29.5	729	745	733	736

N as nitrides (ppm) : A; 58.5 B; 75 E; 60 K; 60 L; 1420

4. 結 言

鋼中の化合物型窒素を定量する方法として、アルカリ融解-電量滴定法に関する検討を行った。

まず窒化物試薬による検討で次の結果を得た。

(1)従来のアルカリ融解法で、ZrN, Cr₂Nを除く窒化物の窒素を定量することができる。しかし、この方法はブランク値が高く、また操作も煩雑である。

(2)連続投入法で化合物型窒素を定量する場合は、溶融アルカリ浴に水蒸気を供給すれば良い。この場合、ブランク値は非常に小さく(0~2 μg)、また操作も簡単になる。

(3)発生したNH₃の量を電量滴定法で行う場合は、共存する水蒸気を除去する必要がある。この水蒸気とNH₃の分離はソーダアスベストをつめたカラムで行うことができる。

(4)電量滴定法は0.1 ppm程度の微量域まで定量を行うことができ、またその精度も高い。

以上の点から、連続投入型アルカリ融解-電量滴定法を鋼試料に適用して検討を行い次の結果を得た。

(5)鋼中に析出した窒化物(ZrN, Cr₂Nを除く)の定量は10~20 minで行うことができる。

(6)本法は現行の酸分解法よりも精度、迅速性、操作性の面において非常に優れた方法である。例えば微量域の定量において、精度は約5倍ほど向上し、定量に要する時間は1/9程度に短縮されている。

以上の利点から、本法を新しい鋼中化合物型窒素の定量法として確立した。なお、ZrN, Cr₂Nは本法では定量できないが、例えばZrNとAlN, Cr₂NとAlNというような窒化物が共存する試料では、本法と現行の酸分解法とを組み合わせることにより窒化物の態別定量が可能になる。

文 献

- 1) JIS G1228-1980
- 2) J. ROTTMAN and H. NICKEL: Z. Anal. Chem., 247 (1969), p. 208
- 3) A. PARKER and C. HEALY: Analyst, 95 (1970), p. 204
- 4) 盛 利貞: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 1047
- 5) 成田貴一: 日本化学会誌, 79 (1958), p. 1564
- 6) R. G. PASSER, A. HART and R. T. JULIETTI: Analyst, 87 (1962), p. 501