酸化溶融-熱伝導度測定法による鉄鋼中窒素迅速定量装置の試作

山口 直治， 須藤 友義， 神森 大彦*

(1968 年 7 月 1 日受理)

鉄鋼中の窒素定量法として、試料に酸化鉛などの酸化融剤を加えてヘリウム気流中で加熱溶融し、分解生成ガス中の酸素、水素および二酸化炭素などを、酸化銅、金属銅およびモレキュラーシーブなどを用いて除去したのち、熱伝導度セルを用いて熱伝導度の変化を測定して窒素量を求める方法を開発した。本法は反応管が開放式のため、試料のそう入および交換が迅速容易で、また分析操作も簡単であった。検量線はよい直線性を示し、窒化物はほぼ完全に分解、抽出され、普通鋼およびステンレス鋼について、湿式化学分析法の値とよい一致を示した。再現性は変動係数で 3~5% で、定量下限は 10 ppm であった。なお、本法は磁器をつぼを用いるため分析価格が低れんで、処理量の多い日常作業分析に適している。

1 緒 言

鉄鋼中の窒素は鉄鋼の機械的性質に及ぼす影響が大きいので、最近鉄鋼中の窒素分析を実施することが多くなった。この窒素の定量には標準法として酸分解法¹⁾が使用されているが、酸不溶解物があるときは、その分解に長時間を要し、日常作業分析においては迅速性に乏しい。また、真空溶融法による窒素の定量は溶融還元による窒素の抽出が不完全であり、また金属蒸気のゲッター作用などのため精度がわるく、かつ低値を与える傾向がある。最近、ヘリウムなどの不活性ガス気流中で、黒鉛るつぼを用いて高温加熱溶融し、発生する窒素をガスクロマトグラフ法などで分析する方法が開発された。この方法は真空溶融法に比べゲッター作用の影響が少なく、常に新しい黒鉛るつぼを用いて試料を溶解すれば窒素の抽出は完全であるといわれており²⁾、この原理に基づく窒素分析装置も市販されている。しかし、この方法は高価な黒鉛るつぼを数多く必要とし、そのから試験値が高い難点があり、また、微量窒素の場合はなお抽出に問題³⁾があるといわれている。

これに対し、酸化鉛、酸化ホウ素、スズ、酸化クロムなどの融剤を用いて、真空中で溶融し、抽出ガス中の窒素を質量分析法で定量する方法⁴⁾が研究され、また、二酸化炭素気流中で、同様に酸化鉛、クロム酸鉛の混合融剤、過酸化ナトリウム+炭酸ナトリウム、あるいは四三酸化鉛+酸化ホウ素を用いて試料を加熱溶融し、鋼中の窒化物を分解して遊離窒素として取り出し、同時に生成

した酸素を金属銅で吸収したのち、二酸化炭素をアルカリ溶液に吸収させ、残留ガス量を測定して窒素を自記定量する方法⁵⁾も開発されている。

著者らは試料を酸化鉛などの酸化融剤とともに磁器るつぼに入れ、ヘリウム気流中で加熱溶融し、分解生成ガス中の酸素、水素および二酸化炭素などを除去したのち、熱伝導度の変化を測定して窒素量を求める方法を開発し、良好な結果を得たので報告する。

2 装 置

装置は加熱溶融部、分析部、測定部およびガス吸引部からなっている。その配置図を Fig. 1 に示す。

2.1 加熱溶融部

石英反応管、るつぼ支持台および高周波誘導加熱装置 {国際電気(株)製 22.3 Mc, 0.7 kW} からなっている。

石英反応管は、試料の加熱溶融の際の圧力変動を避けるために Koch, Malissa⁸⁾⁹⁾ およびその他¹⁰⁾¹¹⁾ が金属中の炭素の分析で、横形管状電気炉で用いている方法を応用し、Fig. 2 に示すように、一端を大気に開放した。開口部から過剰のヘリウムを放出して空気が管内に侵入するのを防ぎ、他端から吸引ポンプで一定流速で吸引し、分解生成ガスをヘリウムとともに分析部に導いた。

るつぼは市販のムライト系るつぼ ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 外径 23 mm, 高さ 24 mm) を用いた。

2.2 分析部

分析部は酸化銅および金属銅充填管とそれらを加熱

* 八幡製鉄(株)東京研究所：神奈川県川崎市井田

Fig. 1 Schematic diagram of nitrogen analyzer

- ① Helium bomb; ② Reducing valve; ③ Flow meter (100~1000 ml/min); ④ Silica tube with an open end; ⑤ Crucible supporter; ⑥ Porcelain crucible; ⑦ High frequency oscillator (22.3 Mc, 0.7 kW); ⑧ Device for introducing nitrogen gas; ⑨ Cupric oxide tube (400~600°C); ⑩ Metallic copper (500~700°C); ⑪ Molecular sieve 5A (room temp.); ⑫ Thermal conductivity cell; ⑬ Pen recorder; ⑭ Printing integrator; ⑮ Pressure gage (0~760 torr.); ⑯ Flow meter (0~150 ml/min); ⑰ Surge tank; ⑱ Capillary; ⑲ Needle valve; ⑳ Rotary pump (100 l/min)

Fig. 2 Fusion system (unit : mm)

- ① Porcelain cap; ② Porcelain crucible; ③ Induction coil; ④ Crucible supporter; ⑤ Supporting rod; ⑥ Helium; ⑦ Silica tube

する電気炉，モレキュラーシーブ 5A 充てん管からなっている。また酸化銅充てん管の前に検量線作成用の微量窒素ガス導入器を取り付けた。

分解生成ガス中の一酸化炭素は酸化銅 (350~400°C) で酸化され二酸化炭素となり，酸化融剤の分解で生ずる過剰の酸素は金属銅 (500~600°C) に吸収され，二酸化

炭素，水および二酸化イオウなどはモレキュラーシーブ 5A (常温) に吸収され，残った窒素のみがヘリウムとともに測定部へ送られる。

微量窒素ガス導入器はガラス製の四方コックおよびガスピペット (約 2 ml) からなり，その構造を Fig. 3 に示す。日常作業分析における感度の検定は容量の小さいガスピペット (約 0.2 ml) を用いて行なう。

Fig. 3 Device for introducing nitrogen gas

A : Four way cock with ground taper joint; B : Gas pipet (2 ml, 0.2 ml)

2.3 測定部

測定部は熱伝導度検出器，ペン記録計および積分計からなる。

熱伝導度検出器はタンゲステンフィラメントでホイストンブリッジを組んだ金属製セルを用いた。その構成図を Fig. 4 に示す。記録計および積分計は本実験においては Perkin-Elmer 社製 Vapor Fractometer 付属の Speedmax 記録計 (フルスケール 5 mV) および印字式積分計 (フルスケール 6000 cpm) を用いた。

2.4 ガス吸引部

ガス吸引部は圧力計 (0~760 torr.)，流量計 (0~150 ml/min)，圧力緩衝びん，流量調節弁および油回転ポンプ (100 l/min) からなっている。

ボンベからのヘリウムは 300~600 ml/min の流速で，検出器の参照側を通り，石英反応管に送られる。ヘリウ

Table I Composition of steel samples (% by wt)

Samples		Elements								Remarks
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	
Carbon steel	A, B, C	<0.18	0.25~0.45	0.90~1.30	<0.035	<0.040	—	—	—	
Low alloy steel	WT 62	0.15	0.47	1.22	0.013	0.002	0.041	0.33	0.01	Cu: 0.13, V: 0.07 Nb: 0.053
	V. M	0.13	<0.01	0.89	0.003	0.005	—	—	0.40	
Stainless steel	13Cr A, B	0.004	0.05	<1.00	<0.040	0.033	—	13.4	—	
	SUS32	0.08	0.59	1.39	0.034	0.005	13.46	17.22	2.05

Fig. 4 Bridge circuit

Cell filament: Tungsten

μの大半は反応管の開口部から大気中へ放出されるが、一部は分解生成ガスとともに、油回転ポンプの吸引によって一定流速(80~100 ml/min)で、分析部を通り、検出器の試料側に導かれる。

2.5 試料

分析条件、分析精度の検討および湿式化学分析との比較に用いた鉄鋼試料の組成を Table I に示す。

3 分析条件

3.1 ヘリウムガス流速

ヘリウムガスは検出器の参照側をやや加圧の状態を通り、試料側を減圧の状態を通る。参照側のヘリウムガス流速を一定にし、試料側の流速を変えて、流速に対する感度の変化を調べた結果を Fig. 5 に示す。流速が小さければ小さいほど、感度(ピーク面積/ml 窒素)は高くなるが、流速に対する感度の変化が大きく、ピークが幅広くなり、流出に時間がかかった。実際の分析操作においては、測定条件の影響が小さいことが望ましいし、また、分析の迅速さと感度の関係から、本実験では吸引速度を 80~100 ml/min とした。次に、参照側のガス流速の影響を 200~600 ml/min (試料側流速 85 ml/min) について調べた結果を Table II に示す。300 ml/min 以上ではほとんど変化がなかったが、200 ml/min では検出器の基線が不安定となり、ピーク面積の計数が困難

Fig. 5 Effect of flow rate in the sensitive cell on sensitivity

Amount of N_2 : 500 μ l; Flow rate in the reference cell: 450 ml/min; (): Pressure in the sensitive cell (difference from atmospheric pressure), cmHg

Table II Effect of the flow rate of helium in the reference cell on the sensitivity

Flow rate of He (ml/min)	Peak area (counts)	
	N_2 : 500 μ l	Iron: 1 g (N: 120 ppm)
200	39×16	97
300	32×16	104
400	34×16	104
500	34×16	100
600	35×16	102

Flow rate of helium in the sensitive cell was 85 ml/min.

であった。これは、反応管の開口部から空気が混入したためと思われる。空気の混入を防ぐに必要なヘリウムの流量は反応管の管径、ヘリウム導入口の位置および上部からの吸引速度によって異なるが、Fig. 2 の反応管で、吸引速度 85 ml/min では 300 ml/min 以上で安定した基線が得られた。

3.2 酸化融剤およびつぼ

切削試料の溶融分解は試料単独および鉄、スズあるいは銅粉末などの金属融剤のみではふじゅうぶんであったので、いろいろな金属酸化物、すなわち一酸化鉛、四三酸化鉛、二酸化鉛、五酸化バナジウム、酸化クロムおよび酸化ホウ素などについて検討した。

二酸化鉛を使用したときは反応が激しすぎ、試料および二酸化鉛が飛散し、一酸化鉛、酸化クロムおよび酸化ホウ素では溶融分解がふじゅうぶんで、融剤としては不適当であった。

五酸化バナジウムおよび四三酸化鉛では試料はほとんど完全に溶融分解し、融剤としてじゅうぶん使用できることがわかった。しかし、五酸化バナジウムを使用したときは、るつぼの侵食が激しく、溶融物がるつぼの外へ流出して分析が困難であった。使用したるつぼは一般的なムライト系をはじめ、コランダム系、ジルコニアおよび石英のるつぼで、どのるつぼでも同じであった。四三酸化鉛は五酸化バナジウムに比べ溶融分解がややおそいが、るつぼの侵食が少なく、安価なムライト系のるつぼでもじゅうぶん使用できたので、融剤としては四三酸化鉛を使用することにした。

試料に対する四三酸化鉛の添加量について検討した結果を Fig. 6 および Photo. 1 に示す。普通鋼においては添加量 4 g のとき、窒素の抽出量は最大となり、高合金鋼では 5 g でほぼ定量的に窒素が抽出されている。溶融状態を観察すると、1~3 g の添加ではなめらかな溶融がみられず、4~5 g でほとんど完全に溶融していた。

次に、試料 1 g に四三酸化鉛 4 g を添加し、加熱分解したときの記録紙上の窒素のピークを Fig. 7 に示す。窒素の放出はほぼ 1 分で完了しているのので、加熱時間は 1 分以上であればじゅうぶんであるが、本実験では安全をみて 3 分とした。

加熱時の試料の温度は、分解生成した鉛蒸気のため、パイロメーターによる測定は不可能であったが、鉄試料のみを溶融したときの温度は 1550°C(未補正)であった。

Fig. 6 Effect of the amount of Pb_3O_4 on the extraction

Sample: 1 g; Extraction, %: To the value of wet chemical method; ---△--- Carbon steel A (N: 48 ppm); —○— Low alloy steel (WT 62, N: 55 ppm); ---×--- Stainless steel (SUS 32, N: 209 ppm)

3.3 分析部

ヘリウム気流中で試料に四三酸化鉛を添加して加熱溶融した場合の分解生成ガスを、ガラス粉末 (60~80 メッシュ)・液体窒素冷却で捕集し、質量分析計で測定した。その質量スペクトルを Fig. 8 に示す。捕集されたガスの大部分は二酸化炭素で、そのほかに少量の水と酸素が認められる。四三酸化鉛によっては大量の水が検出される場合があったので、モレキュラーシーブ 5A を保護するために、乾燥して用いることにした。酸素は定量的に捕集できないし、また、質量分析器で測定する際の液体窒素冷却・排気によって大部分が排気されたため少

Photo. 1 Effect of the amount of Pb_3O_4 on fusion

Sample: Stainless steel (SUS 32) 1 g

Fig. 7 Response to nitrogen in steel

Sample: Low alloy steel (WT 62) 1 g;

Flux: Pb_3O_4 4 g

量しか残存しなかったと思われる。酸素が加熱金属銅によって吸収されることは前の実験¹²⁾で確かめられているが、加熱酸化銅からは酸素が放出されるおそれがある¹²⁾。酸素はモレキュラーシーブ 5A に吸着されないで、窒素とともに流出し、窒素の分析値に正誤差を与えるので、酸化銅→金属銅の順に設置した。

質量スペクトル中に M/e 30 に小さいピークがみられるが、これは分解時に窒素が酸化されて生成した亜酸化窒素あるいは酸化窒素と思われる。両者とも加熱酸化銅および加熱金属銅によって変化せず、またモレキュラーシーブ 5A にも吸着されないで、誤差を与える可能性があるが、 M/e 30 のピークが非常に小さいので窒素の分析値には影響しないと思われる。

Fig. 8 Mass spectrum of gas from steel (WT 62) 1 g fused with Pb_3O_4 4 g

金属銅 50 g およびモレキュラーシーブ 5A 10 g の耐用ひん度は試料 1 g、四三酸化鉛 4 g のとき、それぞれおおよそ 100 回および 300 回で、使用不能になれば、それぞれ水素還元 および加熱処理 (350°C, 3 時間) によって再生した。

3.4 分析操作

分析操作は次のとおりである。

ヘリウムガスを一定流量 (300~600 ml/min) で流し、油回転ポンプを始動させる。流量調節弁で吸引部の流量 (80~100 ml/min) を調節し、検出器の電源スイッチを入れ、記録計および積分計の零点を調整する。ヘリウムガスは市販ボンベ (99.9%) のものを清浄しないで用いる。

磁器るつぼに試料 (0.3~1.5 g) を酸化融剤 (四三酸化鉛 1~5 g) とともにはかりとり、ふたをして、るつぼ支持台にのせ、加熱部の中心に入れる。るつぼ内の空気がヘリウムで置換されたのち (約 5 分) 高周波発振器のスイッチを入れ、加熱する。試料が溶融分解され、窒素が検出器にはいると記録計のペンが振れはじめるが、窒素が通過し終わりペンが基線にもどったときに、曲線内の面積を測定し、あらかじめ作成された検量線から窒素量を求める。

4 実験結果

4.1 検量線

検量線作成法には窒素ガスを用いる方法と窒素量既知の試料を用いる方法があるが、本実験においてはこの両者について検討した。その結果を Fig. 9 に示す。検量線はよい直線性を有し、両者はまったく一致した。これは試料中の窒素がほぼ完全に抽出されていることを示していると思われる。また既知試料による検量線が、から試験値の補正なしに原点を通ることから、酸化融剤およ

Fig. 9 Calibration curve

● By nitrogen gas; △ By iron powder (N: 120 ppm)

Table III Recovery of nitrogen from nitrides

Nitrides	Manufacturer	Purity† (%)	Weight of sample (mg)	Nitrogen (μg)		Recovery (%)	Form of crystals††	Mesh
				Calculated	Found			
BN	Allis Chalmers Manufacture Co.	98	0.132	72.5	69	95	Hexagonal	-325
Si ₃ N ₄	Allis Chalmers Manufacture Co.	98	0.102	39.2	36	92		-325
W ₂ N	Saxonburg boulevard Flanders	99.1	1.750	63.4	54	85	Cubic	
Mo ₂ N	Allis Chalmers Manufacture Co.	98	0.475	58.8	50	107	Cubic	-325
MoN				31.4		63	Hexagonal	
Cr ₂ N†††	Allis Chalmers Manufacture Co.	98	0.697	80.4	88	109	Cubic	-325
HfN	Allis Chalmers Manufacture Co.	98	1.835	130	128	98	Cubic	-325
TiN	Allis Chalmers Manufacture Co.	98	0.943	78.4	74	95	Cubic	-325
AlN	Allis Chalmers Manufacture Co.	98	0.162	54.1	49	91	Hexagonal	-325
VN	Allis Chalmers Manufacture Co.	98	0.328	68.6	63	92	Cubic	-325
NbN	Werkgoslar D. B. K.	—	0.925	121	120	99††††	Hexagonal	+200 -325

† Values certified by manufacturer; †† Measured by X-ray diffractometer; ††† Containing small amounts of CrN; †††† As the purity was not indicated, calculated as 100%

び磁器をつぼからのから試験値はほとんどないと思われる。

一度検量線を作成しておけば、日常作業分析においては感度の補正のみを行えばよいが、これは容量約 0.2 ml の小形ガスビペットに常圧の空気を入れて分析し、検量線作成時の窒素のピーク面積との比を求めて補正するだけでじゅうぶんであった。

4.2 再現性および正確さ

まず鉄鋼中に存在すると思われる窒化物が完全に分解され、窒素が 100% 抽出されるかどうかの検討として、市販の窒化物についてその回収率を検討した。その結果を Table III に示す。これは窒化物に一定量の鉄鋼切削試料を加えて加熱溶解し、得られた分析値から鉄鋼試料の窒素量を差し引いて求めた。窒化タングステンを除いて、90% 以上回収されている。

Table IV Reproducibility (ppm by wt)

Order of experiments	Low alloy steel WT 62	Carbon steel B
1	53	118
2	53	120
3	55	127
4	56	117
5	56	132
6	56	123
7	55	125
8	58	123
9	56	117
10	51	112
11	56	119
Mean value	55	121
Root of variance	1.95	5.54
Coefficient of variation	3.5%	4.6%
Value of chemical method	55	120

次に、炭素鋼および低合金鋼について分析精度を検討した。日間変動を考慮して、3 日にわたって分析した結果を Table IV に示すが、その再現性は変動係数でそれぞれ 3.5% および 4.6% であった。

さらに、酸溶解法との比較を窒素含有率の異なる鉄鋼について検討した。その結果を Table V に示すが、両者の値はよく一致している。

本方法の分析所要時間は空気の置換を含めて 1 試料あたり 8~9 分で、定量下限は 10 ppm であった。

Table V Comparison with wet chemical method (ppm by wt)

Methods	Samples						
	Carbon steel		Low alloy steel		Stainless steel		
	A	C	WT 62	V.M.	13Cr A	13Cr B	SUS 32
This method	46	67	87	15	198	61	210
Chemical method	48	68	85	16	197	66	209

5 結 言

以上、酸化溶解-熱伝導度測定法による鉄鋼中窒素迅速分析装置を試作し、その性能を検討した。本装置は反応管が開放式で、試料のそう入および交換が迅速容易で、また分析操作も簡単であった。検量線はよい直線性を示し、窒化物はほぼ完全に分解、抽出され、普通鋼およびステンレス鋼中の窒素分析値は湿式化学分析法の値とよい一致を示した。再現性は変動係数で 3~5% で、定量下限は 10 ppm、分析所要時間は 8~9 分であった。

なお、本法は磁器をつぼを用いるため、分析価格が低れんで、日常作業分析に適している。

(昭和43年4月、日本化学会第21年会において発表)

文 献

- 1) JIS G 1228 (1963).
- 2) W. Koch, H. Lemm : *Z. Anal. Chem.*, **209**, 114 (1965).
- 3) W. Koch, H. Lemm : *ibid.*, **215**, 377 (1966).
- 4) 後藤秀弘, 大沼 明, 細谷 稔: 学振 19 委 8337 (1966).
- 5) 土屋正彦: 本誌, **8**, 723, 728 (1959).
- 6) J. Coulombeau, E. Jaudon : *Chim. Anal. (Paris)*, **42**, 61 (1961).
- 7) P. Boillot, R. Boulon, E. Jaudon : *ibid.*, **47**, 120 (1965).
- 8) W. Koch, H. Malissa : *Arch. Eisenhüttenw.*, **27**, 675 (1956).
- 9) H. Malissa : *Mikrochim. Acta*, **1957**, 553.
- 10) G. White, P. H. Scholes : *Analyst*, **91**, 482 (1966).
- 11) 山口直治, 荒木 峻: 本誌, **16**, 243 (1967).
- 12) 山口直治, 荒木 峻: 同上, **16**, 348 (1967).

☆

Rapid nitrogen analyzer for iron and steel by oxidizing fusion-thermal conductivity measure-

ment. Naoharu YAMAGUCHI, Tomoyoshi SUDO and Ohiko KAMMORI (Tokyo Research Institute, Yawata Iron and Steel Co., Ltd., Ida, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

A new method for the determination of nitrogen in iron and steel has been investigated. Samples were mixed with red lead and fused in helium carrier. After the oxygen, hydrogen and carbon dioxide in gases formed were removed with cupric oxide, metallic copper and molecular sieve 5A, the residual gases containing nitrogen were introduced into a thermal conductivity cell by a pumping system. The signal for nitrogen was recorded and counted with an integrator. Because this method employed an open fusion system, samples could be inserted and exchanged easily and rapidly. Calibration curves were linear. Metallic nitrides were decomposed thoroughly and nitrogen was extracted completely. Analytical values by this method agreed with the values by the wet chemical method. The reproducibility was 3~5% by coefficient of variation and the lower limit of determination was 10 ppm by weight. The proposed method using a porcelain crucible is suitable for the routine determination of nitrogen in iron and steel.

(Received July 1, 1968)

配位子交換クロマトグラフィーによるフェニレンジアミン異性体の分離*

舟 阪 渡, 藤 村 一 美, 栗 山 智**

(1968 年 6 月 7 日受理)

配位子交換クロマトグラフィーによってフェニレンジアミン異性体を相互に分離することを目的とし, その際に固定相として使用する陽イオン交換樹脂ならびに金属イオンの種類, あるいは移動相として使用するアンモニア水の濃度などがフェニレンジアミンの分配係数に及ぼす影響についての基礎的検討を試みた. その結果, 非常に希薄なアンモニア水 ($5 \times 10^{-3} M$) を展開液とした場合には, Fe (III) 形のスルホン酸樹脂を固定相に使用したとき, 異性体の分配係数比は大となり, ϕ 18 mm $\times$ 753 mm のカラムを使用すれば異性体は完全に分離することができた. またこの場合 Fe^{3+} の漏出はほとんど認められなかった. しかし *p*-異性体の配位子交換速度は著しく小さいため, その保持容量は移動相の流速によって変化することが認められた.

1 緒 言

アンモニアを錯吸着した重金属形の陽イオン交換樹脂

* 配位子交換クロマトグラフィーに関する研究 (第 1 報)

** 京都大学工学部工業化学教室: 京都市左京区吉田本町

に, 樹脂の金属イオンと錯体を形成しうる他種の配位子, たとえば脂肪族アミン類の溶液を接触させると, 先に吸着されていたアンモニアとアミンとの間で配位子の交換反応が起こることが Helfferich によって明らかにされた^{1)~3)}. この配位子交換の現象はイオン交換反応と類似であることから, 配位子相互のクロマトグラフ分離に利用されるようになり, 今日までいくつかの興味あ