溶滓中の窒素定量法に関する二、三の実験

木村 弘* 泉 辰昌* 壇 武弘**
下尾聰夫* 河合正雄*

Hiroshi Kimura, Tatsumasa Izumi, Takehiro Dan, Toshio Shimoo and Masao Kawai:
Determination of Nitrogen in Molten Slags. The modified "Dumas-Pregl method" for the determination of total nitrogen in slags, which is a simple and rapid method compared to the ordinary one, is recommended in this paper.

The nitrogen contents in the carbon-saturated synthetic slags of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, CaO-SiO_2 and $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ systems were determined by the "Combustion method" and the "Kjeldahl method"

The results obtained are as follows:

- (1) By the addition of an oxidizer to slag sample, the total nitrogen can be completely extracted regardless of the bonding states of nitrogen in slags.
- (2) The oxidizer consisting mainly of CuO is most suitable for the proposed method.

(Received January 6, 1970)

I. 緒 言

溶滓中の窒素の挙動を研究するためには、その結合形態に応じたそれぞれの窒素量および全窒素量を知る必要がある。スラグ中の窒素の定量には、従来は一般に鋼中窒素の定量法として確立されたケルダール法が多く適用されているが、全窒素量を定量する場合は酸に溶解困難な窒化物などの残渣処理を必要とするため長時間を要する。金属窒化物中の窒素の定量法として、前田⁽¹⁾、土屋⁽²⁾は燃焼法を採用して良好な結果が得られることを報告している。われわれは有機化学の分野で適用されている窒素微量定量法(Dumas & Pregl 法)⁽³⁾を参考にして、燃焼法によるスラグ中の全窒素の定量法について検討し、窒素含有量範囲0.05~10%のスラグ試料に適用し得る装置を製作し好結果を得たので報告する。

II. 装 置

定量装置の概略は Fig. 1 に示す。主要部分はキャリアーガス(CO_2)発生装置、燃焼炉、酸化銅-還元銅炉および窒素計より成っている。

1. キャリヤーガス発生装置

キャリアーガスとしての CO_2 発生装置はキップ発生器(発生室内容積 1 L (a) および 3 L (b)) を直列 2 連に連結して使用し、主発生器 (b) 内の塩酸が空气中より窒素を吸収することを防いだ。塩酸は CO_2 を吹込んで吸蔵されている

* 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

** 大阪府立大学、現在：金属材料技術研究所 (University of Osaka Prefecture, Sakai. Present address: National Research Institute for Metals, Tokyo)

(1) 前田：鉄と鋼，21 (1935)，22.

(2) 土屋：分析化学，7 (1958)，12.

(3) 日本化学会編：有機化合物の分析，実験化学講座 16，丸善，(1958)。

空気を追い出したのち使用した。大理石は良質のものを使用前にあらかじめ蒸留水中にて数時間煮沸して結晶内の空気を水で置換したのち使用した。このようにして 99.99% CO_2 程度のがスが常時得られた。

Fig.1 Schematic diagram of analytical apparatus

2. ガス清浄装置

CO_2 の精製のために、飽和炭酸水素ナトリウム溶液 (c)、硫酸銅溶液 (d) および濃硫酸 (e) の洗滌瓶を通し、それぞれ塩酸蒸気、有機物および水分を除去した。

3. 燃焼管および燃焼炉

燃焼管 (k) は内径 35 mm、長さ 250 mm の不透明石英製で、この加熱には可動式シリコンヒーター (o) を使用し、最高 1500°C まで昇温可能である。また炉を移動することにより燃焼管内の試料を急冷急熱することが可能で、これは多数の試料を連続して分析する場合に所要時間の短縮に役立った。

4. 酸化銅-還元銅炉

不透明石英製 U 字管 (p) の中央部に銅網を装入して 2 室に分け、一方に酸化銅 (メルク社製線状)、他方に還元銅 (前

記酸化銅を水素還元したもの)を充填し、加熱はニクロム電気抵抗炉(a)を使用し、自動調節温度計により 550°C に保持した。

5. ガス流量計

窒素計の前に設けた流量計(s)は抽出に要した全キャリアーガス量を測定し、そのブランク値より窒素計の読みを補正するためのものである。

6. 窒素計

Schiff 氏窒素計(v)を適用し、ビューレット部の容量は 10 cc で、1 目盛は 0.01 cc とした。吸収液は 50% KOH を用いた。

7. 真空装置

回転式真空ポンプ(h)により分析系内の排気ができるようにした。これは燃焼管および酸化銅-還元銅炉内の吸着ガスを除去するために設けられたものであるが、それに付随する圧力計(f)は分析系の気密保持確認のテストの役目もさせた。

III. 基礎実験

1. 酸化銅-還元銅炉

試料に助燃剤を加えて燃焼させた場合、 N_2 のほかに H_2 , CO , NO , N_2O , NO_2 , O_2 などのガスが若干生成する恐れがあるので、還元剤あるいは酸化剤を用いて窒素酸化物は窒素に、その他のガスは KOH 溶液に吸収し得る形、すなわち CO_2 あるいは H_2O にしなければならない。酸化剤、還元剤としてそれぞれ酸化銅、還元銅を 550°C に加熱して使用した場合、Table 1 に示す熱力学的数値からわかるように前述の条件は十分保証される。種々の窒素含有量の試料について、燃焼炉の温度を 1300°C とし、キャリアーガスを流量 80 cc/min で流した場合、酸化銅-還元銅炉通過後のガスをガスクロマトグラフィーによって調査した結果 N_2 , CO_2 以外のガスは検出されなかった。

Table 1 Free energy (ΔG) and equilibrium pressure concerned with reaction between gas and Cu, CuO at 550°C⁽⁴⁾

Reaction	ΔG (kcal)	Equilibrium pressure
$H_2 + Cu_2O = H_2O + 2Cu$	-19.55	$P_{H_2}/P_{H_2O} = 9.0 \times 10^{-6}$
$H_2 + CuO = H_2O + Cu$	-30.50	$P_{H_2}/P_{H_2O} = 9.5 \times 10^{-9}$
$H_2 + 2CuO = H_2O + Cu_2O$	-40.22	$P_{H_2}/P_{H_2O} = 4.9 \times 10^{-11}$
$CO + Cu_2O = CO_2 + 2Cu$	-23.11	$P_{CO}/P_{CO_2} = 9.3 \times 10^{-7}$
$CO + CuO = CO_2 + Cu$	-32.86	$P_{CO}/P_{CO_2} = 4.1 \times 10^{-9}$
$CO + 2CuO = CO_2 + Cu_2O$	-42.61	$P_{CO}/P_{CO_2} = 8.1 \times 10^{-12}$
$2NO + 4Cu = N_2 + 2Cu_2O$	-94.36	$(P_{N_2O})/P_{N_2} = 9.5 \times 10^{-26}$
$N_2O + 2Cu = N_2 + Cu_2O$	-61.03	$P_{N_2O}/P_{N_2} = 8.9 \times 10^{-17}$
$2NO_2 + 8Cu = N_2 + Cu_2O$	-66.00	$(P_{NO_2})/P_{N_2} = 6.5 \times 10^{-18}$
$O_2 + 4Cu = 2Cu_2O$	-54.60	$P_{O_2} = 6.8 \times 10^{-15}$
$O_2 + 2Cu_2O = 4CuO$	-15.00	$P_{O_2} = 9.2 \times 10^{-5}$

(4) Table of Chemical Kinetics Homogeneous Reactions, Nat. Bur. Stand. U. S. A. (1951).

2. 助燃剤

助燃剤の条件として、(i) スラグと溶け合い反応しやすいこと、(ii) 分析温度に近い温度で解離し酸素を供給すること、(iii) 燃焼残留物を完全に溶解し適度の粘性を与えること、(iv) ブランク値が小さいこと、(v) 取扱しやすいことなどが考えられる。助燃剤として単味の Na_2O_2 , PbO , CuO および $PbCrO_4$ について検討した結果、単味の助燃剤としては CuO が上記条件を最もよく満たすものであった。しかし試料のスラグ組成により融点および粘性が異なるためこれらを適度に調整する必要がある。すなわち CuO 単味の助燃剤を使用した場合、融点が高いため燃焼不完全の場合あるいはスラグ組成によっては粘性が小さすぎて燃焼ポートより溢出する場合がある。このような場合は、それぞれ Na_2CO_3 あるいは CaO を適量加えた混合助燃剤を使用して好結果を得た。一例として $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系合成スラグの定量的場合に使用した混合助燃剤は $CuO : Na_2CO_3 = 3 : 1$ (重量比) であり、分析温度 1300°C におけるこの助燃剤とブランク値との間には Fig. 2 に示すように直線関係が成立した。

Fig. 2 Blank value of nitrogen from flux

3. 分析温度

分析温度の決定のためには、窒素含有量既知の標準試料を定量することにより検討することが望ましいが、スラグの場合適当な標準試料が得られないので本研究では含窒合成スラグを溶製して試料とし、分析温度を種々変えて窒素抽出率が一定になる温度を完全に抽出される分析温度とした。

$CaO-Al_2O_3$ 系および $CaO-SiO_2$ 系合成スラグを 1000°~1350°C の温度範囲で分析した結果を Fig. 3 に示す。1200°C 以上で抽出窒素量はほぼ一定となり、燃焼残留物は完全に熔融状態で得られたので以後の分析温度は 1300°C を採用することとした。試薬特級 KCN を標準試料とし、助燃剤 ($CuO : Na_2CO_3 = 3 : 1$) を加えて KCN 中の窒素を分析温度 1300°C で定量した結果を Table 2 に示す。その結果は化学量論的な値と非常によく一致した。このことより KCN 中の窒素は上記分析条件によって 100% 抽出できると考えられる。

Fig.3 Effect of heating temperature of sample

Table 2 Nitrogen content in KCN

Weight of sample (g)	Uncorrected value (cc)	Blank value (cc)	Corrected value		Deviation (%)
			(cc)	(%)	
0.0251	4.98	0.10	4.88	21.6	+0.5
0.0257	4.98	0.10	4.88	21.5	0.0
0.0299	5.88	0.11	5.77	21.6	+0.5
0.0304	5.88	0.10	5.78	21.2	-1.4
0.0307	5.98	0.10	5.88	21.5	0.0
0.0312	6.08	0.10	5.98	21.5	0.0
0.0345	6.84	0.11	6.73	21.8	+1.4
0.0348	6.69	0.10	6.59	21.5	0.0

* Theoretical nitrogen content in KCN=21.5%

4. 試料採取

石英管で吸上げ水冷する方法を試みたが、スラグが石英管壁と若干反応する恐れがあり、好ましくない。溶融スラグをステンレス棒に附着させ空冷する方法をとった。これをめのう乳鉢にて粉碎し分析試料とした。この試料の保存期間の分析値におよぼす影響を調査するため、次の実験を行なった。CaO-Al₂O₃系、CaO-SiO₂系およびCaO-SiO₂-Al₂O₃系合成スラグをH₂SO₄デシケーター中に保存して経時変化を測定した結果はTable 3に示すように特に定量値の変化は認められなかった。

Table 3 Effect of time on nitrogen content (%) of slag held in a desiccator (H₂SO₄)

Sample	CaO : Al ₂ O ₃ =50 : 50	CaO : SiO ₂ =50 : 50	CaO : SiO ₂ : Al ₂ O ₃ =44 : 44 : 12
Time (day)			
1	1.56 (%)	0.575 (%)	0.200 (%)
2	1.57	0.578	0.201
3	—	0.579	0.208
4	—	—	0.206
5	1.55	—	—
6	1.56	0.582	0.197
7	1.57	0.579	0.203

IV. 分析操作

本燃焼法によるスラグ中の全窒素の定量分析操作は次のように行なう。

燃焼炉(o)および酸化銅-還元銅炉(q)をそれぞれ1300°Cおよび550°Cに昇温する。装置全系をキャリアガス(CO₂)で置換する。この際ガスはコック(t)より排出させ、完全に置換したことを窒素計(v)により確認する。そしてコック(i)(l)(m)および(t)を閉じる。抽出ガス量が1cc以上になるよう秤量した試料に適量の助燃剤を混合して磁性燃焼ボートに入れ、これを燃焼管(k)に装入する。燃焼管を分析系に装着し、コック(i)および(l)を開き、真空ポンプを作動して燃焼管内を排気する。次にコック(i)を閉じ、コック(i)を開いてキャリアガスを燃焼管内に導入する。上の排気およびキャリアガス導入の操作を2~3回繰返し、燃焼管内の空気を完全にキャリアガスで置換する。その後コック(m)および(u)を開き、流量80 cc/minでキャリアガスを流す。窒素計(v)によりキャリアガスのブランク値を測定する。コック(i)および(l)を閉じ、あらかじめ昇温してある燃焼炉(o)を移動して燃焼管(k)を1300°Cまで昇温する。この温度に約5 min保持し、試料と助燃剤を反応させる。次にコック(i)および(l)を開き、流量80 cc/minでキャリアガスを約5 min流す。燃焼炉を移動し、燃焼管を放冷しながらキャリアガスをさらに5~10 min流し、反応生成ガスを酸化銅-還元銅炉を経て完全に窒素計に導く。窒素計の気泡吸収状態の観察により、系内が完全にキャリアガスで置換されたことを確認したのち、コック(u)を閉じ数分間放置して窒素計内の気泡を完全に浮上させ、残留ガス量を読みとる。この値からキャリアガスおよび助燃剤のブランク値を控除し、さらに50% KOH溶液の蒸気圧を減じたものを真の窒素量Vとする。

$$\text{窒素含有量 } N\% = 100 V \cdot f / W$$

ただし $V = t^\circ\text{C}$, Pmm Hgにおける窒素量(cc)

$f = t^\circ\text{C}$, Pmm Hgにおける窒素1 ccの重量(mg)

$W = \text{試料重量(mg)}$

以上の分析所要時間は約30 minである。

V. ケルダール法と燃焼法との比較

スラグ中の全窒素の定量にケルダール法を適用する場合、酸可溶窒素は比較的簡単に定量することができるが、酸難溶性の窒化物などが生成している場合には残渣処理が必要となり、操作は繁雑となりかつ長時間を要する。またスラグ中の窒素の存在形態は未だ明らかでないため、ケルダール法の適用には種々の問題点が残る。しかるに、燃焼法は助燃剤が有効に反応すれば、スラグ中の窒素の存在形態に関係なく全窒素を抽出することができる。

著者らは燃焼法とケルダール法とを併用して同一試料の

定量を行なうならば、燃焼法の信頼度の検討となると同時に、スラグ中の窒素の存在形態解明の一助ともなるものと考え、合成スラグについて二、三の実験を行なった。

1. 実験方法

合成スラグの原料は、CaO 成分として試薬特級 CaCO_3 を焙焼したもの、 Al_2O_3 成分として電融アルミナ、 SiO_2 成分としては石英管を粉砕して使用した。

これらを配合して黒鉛ルツボに入れ、高周波誘導炉によって Ar 雰囲気中で 1600°C で溶製し、炭素飽和の 2 元および 3 元系の合成スラグを得た。さらにこれをめのう乳鉢にて粉砕し、黒鉛ルツボに入れて特殊タンマン炉にて溶解し、 N_2 を炭素管を通じてスラグ中に吹き込み、所要の組成の含窒炭素飽和スラグを溶製した。これらの試料につきケルダール法による酸可溶窒素と燃焼法による全窒素とを定量し比較検討した。

2. 実験結果および考察

含窒炭素飽和スラグを燃焼法により定量した結果の一例を Table 4 に示す。

$\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 50 : 50$ 炭素飽和合成スラグについてケルダール法および燃焼法により定量した結果の比較は Fig. 4 に示すように窒素量 0.5% 以下の範囲で可成り良く一致している。

Table 4 Example of total nitrogen determined by combustion method

Sample	Analytical No.			Average value
	1	2	3	
$\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 50 : 50$	0.586 (%)	0.591 (%)	0.587 (%)	0.588 (%)
$\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 50 : 50$	1.67	1.66	1.67	1.67
$\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 50 : 50$	0.251	0.252	0.251	0.251
$\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 44 : 44 : 12$	0.122	0.121	0.120	0.121

Fig. 4 Comparison of result of nitrogen by combustion method and Kjeldahl method

$\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 50 : 50$ 炭素飽和合成スラグの場合は、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系より高窒素濃度の試料を溶製することができたが、その定量結果は Fig. 5 に示すように、ケルダール法による酸可溶窒素の定量値は窒素濃度の増大と共に、燃焼法による全窒素定量値に対して負に偏倚している。酸難溶残渣が特に認められないにもかかわらず、このような低値を示す原因として CN^- の存在が十分考えられるので、硝酸銀滴定法により CN^- の検出を試み、その存在を確認したのでこれを定量し、 CN^- としての N を酸可溶窒素に加算して補正したところ燃焼法による全窒素量とほぼ一致した。

Fig. 5 Comparison of result of nitrogen by combustion method and Kjeldahl method

$\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 44 : 44 : 12$ 炭素飽和合成スラグの両法による定量結果の比較を Fig. 6 に示す。この組成のスラグは $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグと同様に比較的低窒素濃度で飽和するので高窒素濃度範囲の定量値の比較はできなかったが、0.4% 以下の低窒素濃度範囲では両法の定量結果はよく一致している。

Fig. 6 Comparison of result of nitrogen by combustion method and Kjeldahl method

VI. 結 言

(1) 適当な助燃剤を選択適用すれば、本燃焼法によりスラグ中の窒素の存在形態に関係なく、その含有全窒素を定量することができる。

(2) スラグ中の全窒素量は燃焼法によると比較的短時間で定量できる。

(3) 助燃剤は CuO を基剤としたものか適當である。