

# 燃焼法に依る鐵鋼中の硫黄定量法に就て

(日本鐵鋼協會第 23 回講演大會 (第 4 回工學大會) 昭和 15. 4)

金 森 祥 一\*

## ON THE DETERMINATION OF THE TOTAL SULPHUR IN STEEL BY THE COMBUSTION METHOD.

Yoshikazu Kanamori.

**SYNOPSIS:**—A procedure of applying the combustion method to pig iron and alloy steels such as Ni-Cr and Ni-Cr-Mo steels was investigated in detail. The outline of the experiment is as follows:—

- (1) The specimen of 1.6 g was burned at 1300°C for 30 minutes at the rate of oxygen flow of 200 cc/min.
- (2) The 1% neutral hydrogen peroxide was used as an absorbing solution.
- (3) A CO<sub>2</sub>-free purified air was passed at the rate of 500 cc/min. for 15 minutes before titration to expel the residual CO<sub>2</sub> gas in the absorbent.
- (4) Bromkresolblau (Riken, pH: 6.8–8.0) was used as an indicator, and N/100 NaOH applied in titration.
- (5) The result of the analysis was accurate within ±0.001%.

### 目 次

- I 緒 言
- II 従來の諸方法の検討
- III 分 析 法
  - 1. 分析要旨 2. 分析装置 3. 分析操作 4. 備 考
- IV 檢 索 實 験
  - 1. 過酸化水素水の吸収能力に関する實驗
  - 2. 炭酸ガスの影響に関する實驗
- V 比 較 分 析
- VI 特殊鋼材の硫黄分析に就て
- VII 結 論

### I. 緒 言

鐵鋼中に含まれる硫黄の分析方法に就ては古くより極めて多數の研究が發表されて居るにも拘らず特殊鋼又は銑鐵等に常用し得る迅速にして且正確なる方法は未だ普及されて居ない。従て特殊鋼を多量に取扱ふ製鋼工場に於ては分析に長時間を要する重量法のみを常用し難いので止むを得ず低値を得易い發生法で間に合せる場合が多く誠に遺憾とする處である。

一般に鐵鋼中の硫黄分析法は次の三法に大別出来る。

イ 發生法    ロ 重量法    ハ 燃焼法

このうちイは炭素鋼に、ロは銑鐵及特殊鋼に適用されるものとして日本標準規格分析法に採擇されて居るのであるが、前者は迅速簡易ではあるが特殊鋼に適用するには色々

の點で無理があり、一方後者は種々の鋼種に適用出来る良法ではあるが、操作が厄介で相當の熟練を要し且分析室の亞硫酸ガスや試薬等から誤差の導入される處多く、分析所要日數も 3~4 日を要し、日常多數を處理しなければならぬ現場分析室では本法を常用することは甚だ困難である。燃焼法はこの兩者の短所を補ふ爲に考へられたもので、これに関する研究も多いが分析値が不同である爲に廣く常用される迄になつて居ないやうである。著者も永年この燃焼法に就て種々の研究を行つてゐたが最近に至り簡單なる改良を施して迅速正確にして且一定した分析値が得られるやうになつたので早速本法を特殊鋼及銑鐵に常用して良成績を得てゐる。依て茲にその分析法並に檢索實驗の概要を報告して現場分析に携へてゐる方々の參考に供したいと考へる。

### II. 従來の諸方法の検討

古く W. G. Mixer<sup>1)</sup> が黃鐵礦中の S 定量に燃焼法を用ひて以來、鐵鋼中の S をこの方法で定量することが次第に研究されるやうになつたと言はれてゐる。<sup>2)</sup> 燃焼法の主要操作となるべき試料の酸化熔融は鐵鋼中の炭素定量と類似の方法であるが、發生した酸化硫黄ガスの吸収法並に最後の定量を重量法、容量法、比色法、電壓滴定法の何れに依るかに依て種々の方法に別れて来る。

<sup>1)</sup> W. G. Mixer: American Jour. of Sciences & Arts., 34, p. 90.

<sup>2)</sup> A. Vita: St. u. E., 40, (1920) 933.

\* 日本製鋼所室蘭製作所

先づ重量法に依たものに H. A. Kar<sup>3)</sup> 及これに準據した石丸三郎博士<sup>4)</sup>の發表がある。前者は燃焼法を發生法、熱管法及重量法と比較してその優れた點を指摘した。その方法はシリマナイト製の燃焼管内で酸素を通じ乍ら 1,260°C 以上で酸化燃焼せしめ發生した硫黄ガスを  $Na_2O_2$  溶液に捕集し、これに  $BaCl_2$  を加へ  $S$  を  $BaSO_4$  として重量法で定量するのである。後者は Kar のそれと殆んど同じであるが燃焼管を安價な硬質磁製に代へ末端を摺合せに依り硬質硝子製キャップに連結した。著者もこの式に據り好結果を得ることが出来た。

次に容量法に依た文獻は非常に多い。先づ A. Vita<sup>5)</sup> は鑛石、銑鐵、鋼及鋼滓の分析に本法を用ひ、酸化硫黄ガスを  $KI$  と  $KIO_3$  との混液に吸収させ遊離した  $I$  を  $Na_2S_2O_3$  で滴定するか或は比色法で定量するのである。これは後に石丸博士<sup>5)</sup>も採用された方法で、同氏は從來等閑に附されて居た鋼試料中の炭素の影響を補正する曲線を作製し C 1.29 以下の炭素鋼では略満足すべき結果を得られて居る。C. Holthaus<sup>6)</sup> は發生ガスを  $H_2O_2$  に吸収し  $H_2SO_4$  にして  $NaOH$  規定液で滴定した。その後同氏は本法を特殊鋼<sup>7)</sup>、鐵合金<sup>8)</sup>、附加金屬類<sup>9)</sup>、の分析に適用し、發生法、重量法その他の方法に依た場合の成績と比較して、その優れた諸點を擧げて居る。G. Zenker<sup>10)</sup> もこの方法でヘマタイト・鑛鐵を分析しエーテル法、カドミウム酸化銅法、ヨード法等と比較し操作の迅速と云ふ點で優れて居ると述べて居る。この吸収液に  $H_2O_2$  を用ひ  $NaOH$  で滴定する方法は其後多くの人々により賞用されて居る。即ち A. Seuthe<sup>11)</sup>、C. H. Hale 及 W. F. Muehlberg<sup>12)</sup>、G. Thanheiser 及 P. Dickens<sup>13)</sup>、A. Gotta<sup>14)</sup> 等である。Seuthe は石炭、コークス等の燃料中の  $S$  定量に本法を用ひ滴定の指示薬としては Methylred に依た。Hale 及 Muehlberg は炭素鋼から高合金鋼迄の各種鋼種

を試料とし最低安全燃焼溫度燃焼用ポートの吟味、助酸化劑に就て報告して居る。Thanheiser 及 Dickens は鋼のみならず鋼滓、鐵合金、鑛石等を試料とし滴定法に於ける反應終點の不明瞭さを避けて電位差滴定法を採用した。Gotta は燃焼溫度の外に酸素の導入量に注目し、含量の  $\pm 5\%$  程度の誤差範圍で定量可能なることを述べた。

吸収液にはこの外に  $AgNO_3$  溶液も用ひられて居る。即ち Swobodas<sup>15)</sup>、V. Grundberg<sup>16)</sup>、E. Gregory 及 W. W. Stevenson<sup>17)</sup>、がこれで中性の 0.1%  $AgNO_3$  溶液に吸収後遊離した  $HNO_3$  を  $NaOH$  で滴定する方法である。この際 Methylred が指示薬に使はれた。

以上が今迄文獻に示された諸方法の概要であるが Holthaus、Zenker 等はこの燃焼法を通常重量法に優るものとして特に推奨してゐる。

憶ふに從來の重量法は緒言に於て述べた如く分析所要時間が長いのみならず、 $Fe$  及  $Ni$  が存在する時これ等の硫酸鹽が  $BaSO_4$  の沈澱中に混入すると共に、多量の  $FeCl_3$  があれば  $BaSO_4$  の溶解度を著しく増加する傾向があり、従て  $BaSO_4$  の沈澱生成に際し、液量、酸の濃度、溫度等に嚴密な條件が必要なのである。

従て重量法の常用化には色々の困難があることは衆知に屬しこれに代るべきものとしては目下の處燃焼法であると云ふのが諸家の一致した見解のやうに思はれる。而して燃焼後の  $S$  決定を重量法によるか容量法によるかであるが重量法は本實驗の目標とする迅速分析の主旨に副はない。石丸博士が Kar の法<sup>3)</sup>から Vita の法<sup>5)</sup>に移られたのもこの爲と思はれるのである。依て著者は容量法に依ることとしその吸収劑として  $H_2O_2$  を採用した。 $H_2O_2$  は吸収能力も良くて實用に適することが判つたからである。

次に注目すべきは石丸博士も指摘された<sup>5)</sup>  $C$  の影響である。Vita<sup>5)</sup>、Holthaus<sup>6)</sup>、Hale 及 Muehlberg<sup>12)</sup> は  $S$  と同時に  $C$  の定量を行つて居る程、 $CO_2$  が能く發生するのであるから勢ひその一部が  $H_2O_2$  に吸収され  $H_2CO_3$  となつてアルカリ滴定に影響して來るのである。

著者は從來一般に Holthaus 等の方法を利用した成績が不同になり勝であつたのは實にこの  $H_2CO_3$  の影響に因ることを知たので吸収液中よりこれを完全に驅除する

3) H. A. Kar: *Ind. & Eng. Chem. Anal. Ed.*, 7 (1935) 244.

4) 石丸三郎: 日本化學會誌, 58 (1937) 257.

5) 石丸三郎: 日本金屬學會誌, 3 (1939) 60.

6) C. Holthaus: *St. u. E.*, 44 (1924) 1514.

7) " : *Arch. Eisenhüttenw.*, 5 (1931/32) 95.

8) " : " 8 (1934/35) 349.

9) " : " 10 (1936/37) 511.

10) G. Zenker: " 5 (1931/32) 101.

11) A. Seuthe: *Arch. Eisenhüttenw.*, 11 (1937/38) 343.

12) C. H. Hale & W. F. Muehlberg: *Ind. & Eng. Chem. Anal. Ed.*, 8 (1936) 317.

13) G. Thanheiser u. P. Dickens: *Arch. Eisenhüttenw.*, 7 (1933/34) 557.

14) A. Gotta: *Zeit. Anal. Chem.*, 7 (1938) 112.

15) Swobodas: *Zeit. Anal. Chem.*, 77 (1929) 269.

16) V. Grundberg: *Jernkon. Ann.*, 122 (1938) 49.

17) E. Gregory & W. W. Stevenson: *Chem. Anal. of Metals & Alloys.*, (1939) 225.

方法を講じて満足すべき結果が得られるに至るのである。

又和田猪三郎博士が窒素定量用として推薦された新指示薬 Bromkresolblau を利用することに依り滴定終点を明瞭に且正しく決定されるに至り茲に宿望の燃焼法を常用法として採用することが出来たのである。

### III. 分 析 法

種々検索實驗の結果得られた分析法を次に述べやう。

1 分析要旨：鐵鋼試料 1.6g を燃焼ポットに秤取し C 分析と略同様の燃焼装置に入れ、1 分間 200cc の速度で酸素を通じ乍ら 1,300°C で 30 分間燃焼し發生した酸化硫黄ガスを 1% の  $H_2O_2$  に吸収せしめ  $H_2SO_4$  として捕集する。この際  $CO_2$  が吸収されて残存してゐる虞れある故更に約 15 分間清淨空気を吹込み  $CO_2$  を追出して後 Bromkresolblau を指示薬として N/100 NaOH 規定液で滴定し次式より S 含量を計出する。

$$N/100 NaOH \text{ 規定液使用量 (cc)} \times 0.01 = S(\%)$$

2 分析装置：使用した装置は第 1 圖の如くで、酸素ガス洗滌装置、燃焼装置及吸收装置からなる。

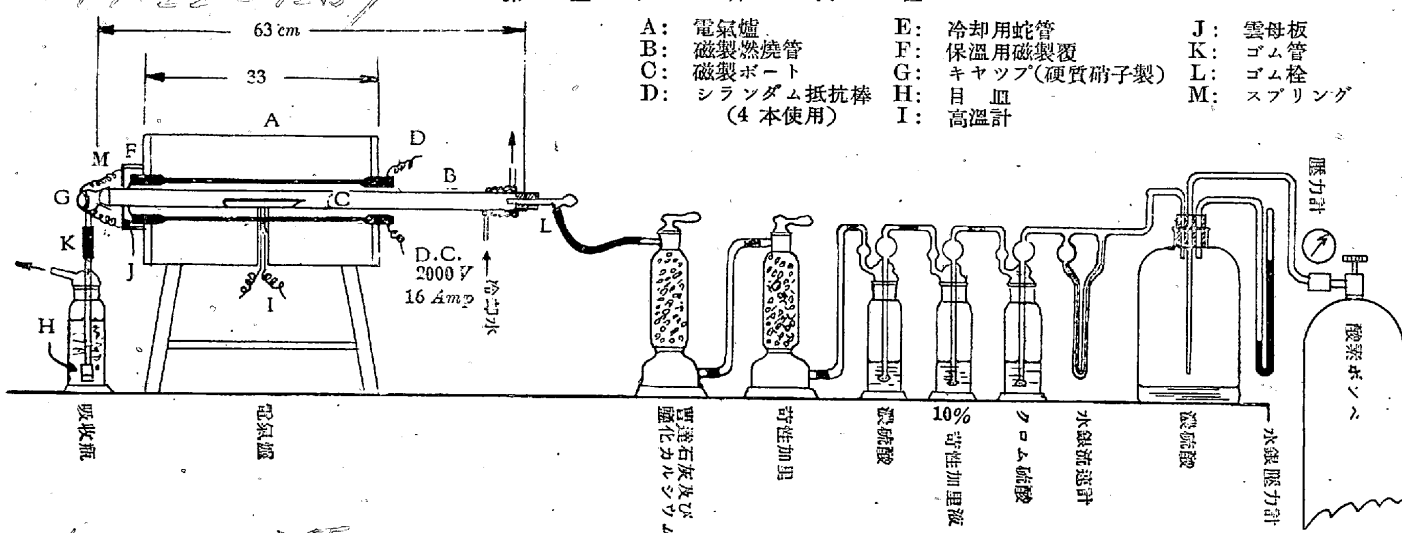
イ 酸素ガス洗滌装置：酸素ポンプから供給される酸素を第 1 圖の如き順序で洗滌並に乾燥する。

ロ 燃焼装置：燃焼爐にはシラング抵抗電氣爐を用ひ、直径 2cm、長さ 65cm の磁製燃焼管を挿入してその 35cm を爐内にあらしめ中央部分 15cm が 1,300°C に均等に加熱されるやうにする。本装置で最も注意すべき點は吸收瓶に連結する燃焼管末端部でこの部を出来るだけ短縮して爐に近づかしめ酸化硫黄ガスの凝着する暇を與へないやうにすることである。即ち概ね石丸博士の方法に従ひ G のパイレックス硝子製キャップを磁製燃焼管と摺合せにより密着せしめスプリングで不斷に爐側に押しガスの漏洩を防止した。又 E なる磁製の鏢を圍らし雲母板で保温した。雲母板からキャップ先端迄は約 5cm、温度はキャップの部分が 200°C 以上であるから酸化硫黄が凝着する虞は略完全に防止出来る。

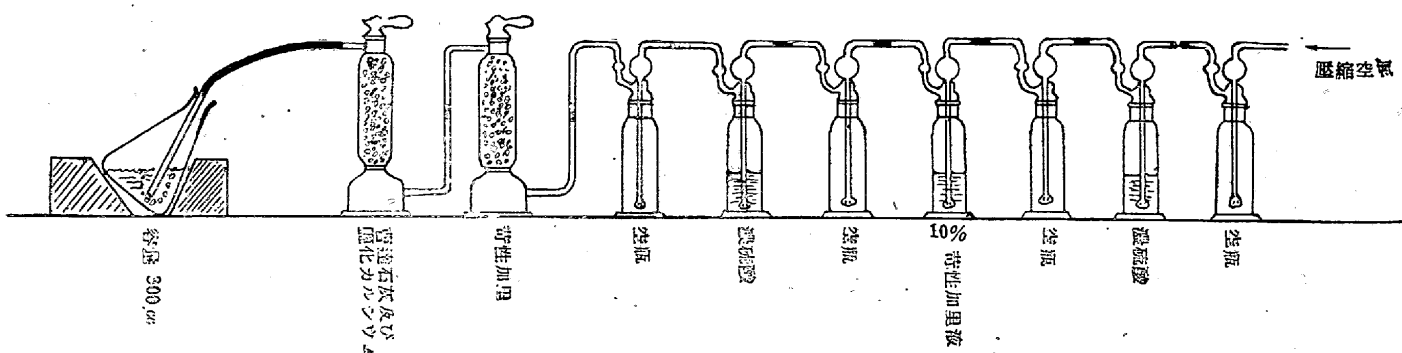
ハ 吸收装置：吸收装置には圖の如く普通のガス洗滌瓶を用ひたが出口 H に目皿を作り吸收能力の増進に努めた。最初 2 箇連結で試験したが 1 箇のみで充分なることを知てから引續き 1 箇のみ使用して居る。

ニ 炭酸驅除装置：壓縮空気を洗滌する爲に第 2 圖の

第 1 圖 分 析 装 置



第 2 圖 炭 酸 驅 除 装 置



如き装置を別に準備し洗滌並に規定液調製用の蒸溜水及吸收液等の炭酸驅除に使用する。

3 分析操作：第1圖のやうに装置を組立て電氣爐を $1,300^{\circ}\text{C}$ に昇す。次に豫め高温で焼いた磁製ポート（備考イ）に試料 $1.6\text{g}$ を秤取し（備考ロ）試料の上面に細長き磁製板の覆ひをしたる後燃燒爐の中央部に挿入し氣密に栓をした後約 $200\text{cc}/\text{min}$ の速度で酸素を導入し（但銑鐵試料では最初の10分間は $100\text{cc}$ ）30分後に吸收瓶を取外し、吸收液をフラスコに洗ひ移し第2圖に示す方法で清淨空氣を $500\text{cc}/\text{min}$ の速度で約15分間導入して液中に残留してゐる $\text{CO}_2$ を追出す。 $\text{CO}_2$ を追出して後は手早く指示薬としてBromkresolblau（0.3%アルコール液）2~3滴を加へ直にN/100 NaOH規定液で滴定するのである。

#### 4 備考：

イ. 磁製ポート：ポートは空實驗値を大にし且不定になり勝であるから充分吟味を要する。著者は西村製CC印No. C8を使用したか、これを豫め酸素又は空氣の氣流中で $1,300^{\circ}\text{C}$ に約30分間灼きデシケーター中に保存して置けば空値を殆んど皆無にすることが出来る。分析實施に際してはこのポートを約 $700^{\circ}\text{C}$ の小型豫熱爐に入れて數分加熱したる後引出してこれに試料を入れ磁製の覆ひをして燃燒管内に挿入する。第1回の分析完了後はポートを引出して約 $700^{\circ}\text{C}$ に冷却したるとき直に豫め秤量したる第2回目の試料を入れてそのまま燃燒爐に挿入することに依り同一のポートを約3回宛使用することが可能である。尙ポートの材質選定は重要な問題であつて假令空値を示さぬものでも熔融した試料の爲に強く犯されるやうなポートを使用すれば低値となる傾向がある。

ロ. 試料：試料はなるべく細片がよく又Sの含量特に少なき試料にありてはその採取量を倍量とすべきであるが、普通は $1.6\text{g}$ として置けば燃燒が容易で好都合である。

ハ. 空實驗：空實驗は毎行ふ必要はない。毎日1回又は酸素、ポート、吸收液等の種類が變る毎に行へば充分であつて普通はこの値を0にして置くことが容易である。

ニ. 吸收液：吸收液には和製最純30%の $\text{H}_2\text{O}_2$ を用ひこれを $\text{CO}_2$ を含まぬ蒸溜水で1%に稀釋し更に第2圖の装置で充分 $\text{CO}_2$ を追出す。

$\text{H}_2\text{O}_2$ はその製造上微量の $\text{H}_2\text{SO}_4$ の混入するのは免れ難く著者の使用してゐるものも稀釋液 $70\text{cc}$ に付N/100 NaOH溶液にして約 $1.0\text{cc}$ に相當する微酸性を呈して居た。依て豫めこれを中和する爲 $\text{CO}_2$ 追出し後の稀釋液の

一定量を採りBromkresolblauを指示薬としてNaOHにて滴定しその使用量から算出して母液を正確に中和して貯藏液となしその $70\text{cc}$ 宛を採り出して使用するのである。

ホ. 助酸化劑：試料の燃燒並に熔融を完全にする爲に鉛丹その他の助酸化劑はよく使用される。著者も鉛丹、珪砂粉、ポート粉末等を使用したか何れも空値が高くなつたり或はその効果が顯著でないのでその使用を見合せたが、燃燒溫度を $1,300^{\circ}\text{C}$ とすれば通常これ等の助酸化劑を添加する必要を認めなかつた。但高Cr鋼の如き場合には豫め $850^{\circ}\text{C}$ で水素還元を行た純錫を $1\text{g}$ 添加することに依り良成績を得た。何れの場合にも試料の飛散を防ぎ燃燒管の壽命を保つ爲に分析操作に記載の如くポートに適合した細長き磁製板で覆ひをすることは極めて好結果を得た。

ヘ.  $\text{CO}_2$ の驅除： $\text{CO}_2$ の驅除並にその影響防止は本分析法の正確度を支配する主要の因子である。従て洗滌用蒸溜水、吸收液等は豫め第2圖の洗滌装置に依て壓縮空氣を洗滌しこれを $500\text{cc}/\text{min}$ 以上の流速で液中に長時間流通せしめて $\text{CO}_2$ を完全に驅除することが緊要である。又試料中のSは通常20分以内で吸收液中に吸收されるが試料の種類に依ては多少の遲速があるのでSの發生と吸收を完全ならしめる爲に燃燒時間を30分間に規定した。のみならず液中に吸收されてゐる $\text{CO}_2$ を出来るだけ驅除する爲にもこの程度の時間が必要なのである。従來の文獻に於てはMethylredの如き指示薬を利用してゐるので $\text{H}_2\text{CO}_3$ の影響は輕減されるがそれでも燃燒時間が短かければ多量の $\text{H}_2\text{CO}_3$ が吸收液中に残存して分析値に影響するのである。従て何れにしても燃燒時間を餘り短縮することは $\text{H}_2\text{CO}_3$ の存在及Sの發生不充分的兩因に基き分析値を不同ならしめるものである。著者は最も合理的なBromkresolblauを指示薬に採用したので $\text{H}_2\text{CO}_3$ の痕跡をも除く爲に燃燒後の吸收液に更に約15分間清淨空氣を通ずることにして安全を期したのである。尤も分析時間が多少長引いても差支へなき場合は燃燒時間を約50分とすればそのまま直に滴定しても良い。

尙滴定は手早く行ふか或はゴム帽子を付け滴定中に空氣中の $\text{CO}_2$ が吸收されぬやうに注意することが肝要である。これ等の問題は學振第19小委員會に於ける宗宮尙行博士及和田猪三郎博士の研究發表により教示されたことが多い。

ト. 指示薬：吸收により生成された $\text{H}_2\text{SO}_4$ をN/100

$NaOH$  で滴定する際の指示薬は次の如き條件を満足するを理想とする。(i) 極めて稀薄な酸とアルカリの滴定であるから終點の充分鮮明なること。(ii) 變色の範圍が pH 7 附近の指示薬なること。(iii)  $H_2CO_3$  の存在の影響を受けざること。

然るに (ii) と (iii) は全然相容れざる要求であつて pH 7 前後の指示薬を使用する限り  $H_2CO_3$  の影響を免れることは出来ない。而して後述の如く pH 5 附近の指示薬例へば Methylred に於ても液中に存在する  $H_2CO_3$  の影響を受けるものであつて、本分析の如く N/100 と云ふ稀薄なる規定液を使用する滴定に於ては致命的な誤差を來たすのである。従て前述の如く著者は  $H_2CO_3$  の除去に萬全を期することにしたのである。

$H_2CO_3$  の影響が防止される限り上記の (iii) は考慮外に置くことが出来る。斯くして著者は學振第 19 小委員會に於ける鐵鋼の窒素分析法研究に際して和田猪三郎博士が推奨された Bromkresolblau (pH 6.4~8.0) を採用した。この指示薬は變色が青であるから光線の具合で幾分見難い場合もあるが稀薄液の滴定には理論的にも實際的にも優良なものである。

チ. 洗滌用蒸溜水： 吸収瓶はキャップの直ぐ下から取外すのであるがその部分の導管及吸収液をフラスコへ移した後の吸収瓶は能く洗滌する必要がある。而してその洗滌水中に  $H_2CO_3$  の含まれることは出来るだけ防止しなければならぬ。その爲には大瓶に蒸溜水を入れ豫め清淨空氣を長時間通じて  $H_2CO_3$  を除去したる後高所に移しサイフォン式に依りゴム管の先端に附してある硝子製細口から放水せしめて洗滌すれば良い。但瓶の栓にはソーダ石灰を入れた管を有する空氣導入口を附して置く必要がある。

リ. 分析所要時間： ポート挿入より滴定迄通常約 50 分で完了するから、重量法の 3~4 日を要するのに比し非常に短縮することが出来る。

#### IV. 檢 索 實 験

分析方法は以上の如くであるが本法を得る迄の檢索實驗の概要を次に述べる。

1  $H_2O_2$  の吸収能力に関する實驗： 先づ酸化硫黄ガスに對する 1%  $H_2O_2$  の吸収能力を試験した。即ち S 粉末 0.02g をポートに秤量し第 1 圖の装置を用ひて 700°C で燃焼しこれを吸収瓶に吸収せしめて鐵鋼試料の場合と同様に滴定を行ひ第 1 表の如くその吸収能は甚だ満足すべきも

のであることを知た (S 粉末 0.02g を  $Na_2CO_3$  と共に注意して加熱熔融し重量法で測定した結果は S として 0.019g である)。

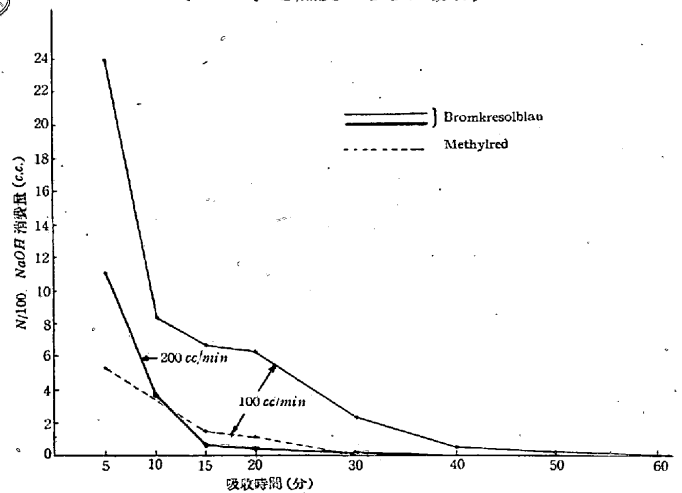
第 1 表 S 分析値 (g)

酸素導入力 (cc/min)	吸 收 時 間 (min)				
	5	10	15	20	30
100	0.0184	0.0186	0.0186	0.0184	0.0186
200	0.0188	0.0186	0.0180	0.0190	0.0190
300	0.0187	0.0190	0.0190	0.0190	0.0190

これにより酸素導入力及吸収時間を多少變へても定量的に吸収されることを知た。又酸化硫黄ガスが遁逃しないことも明かである。この實驗中第 2 吸収瓶を連結併用したがこれには吸収は認められなかつた。

2  $CO_2$  の影響に関する實驗： 鐵鋼中の C に因る  $H_2CO_3$  の影響は既述の如く最も重要な問題である。今 Sugar-carbon 0.05g をポートに採り 800°C に灼いて分析操作と同様に處理し、その燃焼及吸収時間を 5~60 分に變へて吸収液を  $NaOH$  で滴定した一例を示せば第 3 圖の如くである。

第 3 圖 指示薬の炭酸に因る影響  
(C 0.05g を燃焼せしめた場合)



即ち第 3 圖に依れば燃焼により生じた  $CO_2$  は容易に吸収液に吸収されて  $H_2CO_3$  となり多量の  $NaOH$  を消費するが時間の経過と共に  $CO_2$  を含まざる酸素氣流に追出されてその量を減じ遂には初め吸収されてゐた  $CO_2$  は全部追出されて最早  $NaOH$  を消費せざるに至る。 $H_2CO_3$  の影響は Bromkresolblau の如く變色範圍が pH 6.4~8 の如き指示薬が最も顯著で 100 cc/min の酸素流速では 50 分以上を要して漸く完全に  $CO_2$  を追出し得るに過ぎず 200 cc/min になつても約 30 分を要する。Methylred は變色範圍が pH 5 の附近であるから少量の  $H_2CO_3$  は影響無いと考へられてゐたが本實驗に於ては 100 cc/min で

は 30 分以内は残留  $H_2CO_3$  の爲に  $NaOH$  を消費して分析値を高からしめてゐる。

同様の實驗を  $S$  を含まざる高炭素鋼 (特製の電解鐵を水素還元し次で滲炭したるもの) に就て施行した結果に依れば酸素の流速を 200 cc/min とした場合に Bromkresolblau では約 40 分, Methylred でも約 20 分後で無ければ  $H_2CO_3$  の影響は充分防ぎ得ぬのであるが多量の試料を取扱ふ現場分析に在りてはなるべく分析所要時間を短縮することを希望するのである。その爲には燃焼時間を  $S$  の燃焼と捕集には充分なる程度に止めて残存する  $H_2CO_3$  の追出は別の装置で行ふことにすれば便利である。即ちその燃焼時間は約 30 分として  $S$  を完全に吸収せしめてその後は第 2 圖の装置に移して約 15 分間清淨空氣を通じて残留する微量の  $H_2CO_3$  を驅除するのである。

例へば  $C$  0.14%,  $S$  0.101% の低炭素鋼に  $C$  0.05g を附加して燃焼せしめ滴定前約 15 分間清淨空氣を通じて  $H_2CO_3$  驅除を行へば次の如く常に正確な分析値を得ることが出来る。

燃焼 (吸収) 時間 (min)	25	30	35	40
$S$ 分析値 (%)	0.101	0.101	0.102	0.098

尤も  $S$  の燃焼と吸収だけの時間ならば炭素鋼で 15 分以内,  $Ni \cdot Cr$  鋼でも 20 分以内で殆んど完全であるが, 合金元素を多量に含む特殊鋼に於ては 20~25 分を要す場合があるので安全の爲に約 30 分としたのである。何れにしても燃焼時間と滴定前の  $H_2CO_3$  追出しの時間との合計が 40~50 分にならなければ一般にその影響を十分に防ぐことが出来ない。

3 燃焼温度, 時間並に助酸化剤に関する實驗: 先に述べたやうに助酸化剤は空試験値を大にする傾向があるから, なるべく使用しない方が望ましい。次に銑鐵, 炭素鋼,  $Ni \cdot Cr$  鋼,  $Ni \cdot Cr \cdot Mo$  鋼を試料とし燃焼時間を 30 分に一定し助酸化剤を加へないで燃焼温度のみを變へた場合と還元錫を加へて熔融を容易ならしめた場合とを比較した成績を示せば第 2 表の通りである。

第 2 表  $S$  分析値 (%)

試料	助酸化剤使用せず					錫使用 1,250°C
	1,150°C	1,200°C	1,250°C	1,300°C	1,350°C	
銑鐵	0.020	0.021	0.026	0.028	0.028	0.028
炭素鋼	0.015	0.016	0.018	0.019	0.019	0.019
$Ni \cdot Cr$ 鋼	0.014	0.016	0.018	0.019	0.019	0.020
$Ni \cdot Cr \cdot Mo$ 鋼	0.010	0.020	0.020	0.021	0.021	0.022

第 2 表の成績に依ればこれ等の試料は助酸化剤を用ひなくとも 1,300°C で 30 分間燃焼すれば充分なることが判

る。

次に燃焼時間に就ては既に言及したところであるが實例の一部を示せば第 3 表の如く通常の鐵鋼では 20~30 分間の燃焼, 吸収時間で充分なることが判る。但燃焼温度は 1,300°C とし滴定前には何れも約 15 分間空氣を通じて  $H_2CO_3$  の驅除を完全ならしめた。

第 3 表  $S$  分析値 (%)

試料	吸収時間 (min)					
	(20)	(30)	(40)	(50)	(60)	(90)
銑鐵	0.026	0.027	0.027	0.028	0.028	0.028
炭素鋼	0.014	0.015	0.015	0.015	0.016	0.016
$Ni \cdot Cr$ 鋼	0.018	0.018	0.018	0.019	0.018	0.019
$Ni \cdot Cr \cdot Mo$ 鋼	0.016	0.018	0.018	0.018	0.019	0.018

## V. 比較分析

以上の諸實驗に依て選定された燃焼法を銑鐵,  $Ni \cdot Cr$  鋼其の他の特殊鋼に適用して得た結果を示せば第 4 及第 5 表の通りで標準値又は重量法の成績に良く一致して居る。但銑鐵の場合の重量法の値は著者が十分に注意して分析したものの平均値である。

第 4 表 銑鐵の  $S$  分析値比較 (%)

試料	發生法	燃焼法	重量法
本溪湖低磷 1 號銑	0.006	0.008	0.007
本溪湖低磷 4 號銑	0.023	0.028	0.028
兼二浦銑	0.024	0.026	0.027
釜石銑	0.067	0.075	0.080
濠洲銑	0.027	0.029	0.030
パロソ銑	0.024	0.026	0.029
日本標準試料鼠銑	—	0.056	0.055*

(\* は標準分析値)

第 5 表 特殊鋼の  $S$  分析値比較 (%)

試料	燃焼法	標準分析値
アメリカ標準試料 $Ni \cdot Cr$ 鋼 (32b)	0.017	0.018
" $Ni$ 鋼 (33b)	0.030	0.032
" $Cr \cdot I$ 鋼 (30c)	0.013	0.014

## VI. 特殊鋼材の $S$ 分析に就て

$Ni \cdot Cr$ ,  $Ni \cdot Cr \cdot Mo$  鋼その他の特殊鋼の  $S$  分析に發生法を適用した場合, 鑄込の際に試料匙で汲み取った儘の取鍋試料と, 鍛鍊熱處理を経た後の製品試料とでは, その間に著しい分析値の相違があることは周知の通りである。その一例は第 6 表の如くで製品分析値が取鍋試料の 2 倍以上になることもある。

特殊鋼に發生法を適用すれば試料の経歴に依り分析値が變化し一般に良く鍛鍊し且焼鈍したものが最も高値を示すがその原因は  $Cr$ ,  $Mo$  等の特殊元素又はそれ等の炭化物の存在に依り  $S$  の一部が酸に不溶性の形で存在しそれが

第6表 發生法による S 分析値の比較 (%)

試料	取鋼試料	製品試料	取鋼分析 製品分析 × 100
Ni・Cr 鋼	0.011 .014 .012	0.015 .018 .016	76
Ni・Cr・Mo 鋼	.004 .006 .008	.011 .012 .013	50
低 Ni・Cr 鋼	.013 .012 .015	.017 .017 .018	77
銅 鋼	.006 .006 .010	.011 .010 .012	67
炭素鋼	.017 .019 .018	.018 .020 .019	100

鍛鍊及熱処理の爲に酸に不溶性のものに變化する爲と觀られる。然しながら第6表に示す製品分析値も炭素鋼を除いては未だ全 S 含量を示したものではない。

通常の分析法としては S の存在状態に關係無く全含量を示すものを必要とするが燃焼法は重量法と同様に試料の如何に拘らず常に全 S 量を示すことは云ふ迄もない。例へば熔鋼の鑄込直前に試料匙で汲み取った取鋼試料とこれを鍛鍊後焼入戻を行つた試料とに就て發生法、燃焼法及重量法の3方法で分析した成績を示せば第7表の如くて燃焼法と重量法は常に同等の結果である。

第7表 S 分析値の比較 (%)

材 質	取 鋼 試 料			調 質 試 料		
	發生法	燃焼法	重量法	發生法	燃焼法	重量法
Ni・Cr 鋼	0.011	0.017	0.017	0.015	0.017	0.017
Ni・Cr・Mo 鋼	.006	.020	.021	.013	.021	.020
低 Ni・Cr 鋼	.013	.020	.020	.018	.020	.019
銅 鋼	.006	.022	.023	.010	.022	.022
炭素鋼	.019	.020	.020	.020	.021	.020

同様の比較分析を實際の製品試料に就て施行した成績を例示すれば第8表の如くである。

第7及第8表の成績が明示する如く特殊鋼を發生法にて分析すれば試料の状態又は鋼種に依り著しく分析値が相違すると共に一般に全 S 量を示し難いから日本標準規格としては全 S 量を示し易い重量法が採用されてゐるのである。然るにこの重量法は分析が厄介であると共にその所要時間が甚だ長いから實際問題として重量法を日常の作業分析に採用することは困難である。これに反して燃焼法は重

第8表 製品の S 分析値比較 (%)

材 質	發生法	燃 燒 法				重量法	發生法 燃焼法 × 100
		0.018	0.018	0.018	0.018		
Ni・Cr 鋼	{	0.015	0.018	0.018	0.018	0.019	約 92
		.019	.020	.020	.020	—	
		.017	.017	.017	.017	—	
Ni・Cr・Mo 鋼	{	.014	.020	.020	.019	.019	約 78
		.013	.017	.017	.017	—	
		.016	.018	.018	.017	—	
低 Ni・Cr 鋼	{	.017	.019	.019	.018	.017	約 100
		.019	.018	.019	.019	—	
		.020	.020	.020	.020	—	
銅 鋼	{	.014	.022	.022	.022	.023	約 68
		.014	.021	.021	.021	—	
		.016	.022	.022	.022	—	
炭素鋼	{	.017	.018	.018	.018	.018	約 100
		.017	.017	.017	.017	—	
		.018	.018	.019	.018	—	

量法と同様に全 S 量を知り得るばかりでなく所要時間が短く且個人的誤差が少いから常用法として採用するのに極めて好都合である。

## VII. 結 論

特殊鋼に含まれる全硫黄を定量する爲には重量法に依るべきことになつてゐるが、多數の試料を取扱ひ且その分析値を速かに知ることを要求される製鋼工場に於ては重量法を常用し難いことも亦已むを得ないところである。これに反して燃焼法を採用し且發生する酸化硫黄をアルカリメトリで測定すれば簡單迅速に硫黄含量を知ることが出来るが從來の方法に於ては分析値が不同になり易いので廣く利用されるに至てゐない。

依てこの燃焼法に就て種々の研究を行つた結果、分析値不同の主要原因は鋼中の炭素が燃焼して生ずる炭酸に在ることを知りこの炭酸の影響を避ける方法を探究すると共に確値を得る爲の諸條件を求めて實用上充分に満足すべき方法が得られたのでその内容を報告した。尙實際の特殊鋼材にこの燃焼法を適用し發生法及重量法に依る場合の分析値と比較検討した、

終りに終始御懇篤なる御指導を賜つた黒川慶次郎氏及小林佐三郎博士に厚く感謝の意を捧げると共に種々有益なる御教示を頂いた和田猪三郎博士及宗宮尚行博士に御禮申上げる。又熱心に實驗を援助された前川靜彌氏及小松文彦氏の勞を多とする。