

543.257.1:546.22.06:669.14

ある。

文 献

- 1) 川村, 北山, 市島: 富士鉄技報, 12, (1963), p. 67.
- 2) 佐藤, 市島: 分析化学, 13 (1964), p. 1065.
- 3) 鈴木: 鉄と鋼, 48, (1962), p. 50.
- 4) I. S. MARSHACK: Soviet Physics Uspekhi, 5, (1962), p. 478.
- 5) BISRA Special Report No. 47 (1952), p. 16.

(101) クーロン滴定法による鋼中イオウの定量

三菱製鋼, 深川製鋼所

理博 阿部 吉彦・山田 雄康

Determination of Sulphur in Steel by Coulometric Titration Method.

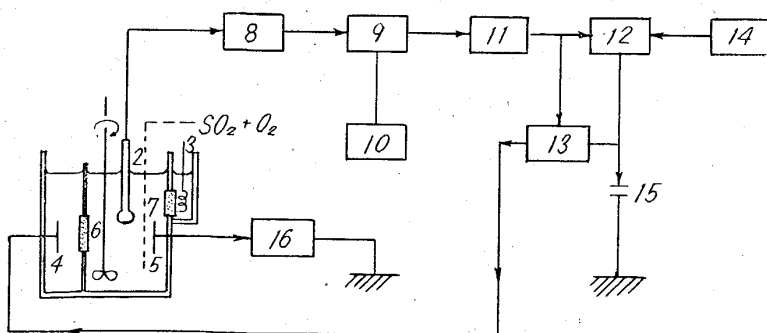
Dr. Yoshihiko ABE and Yūkō YAMADA

1. 緒 言

近年電気測定回路の自動化に伴いこの種の機構を利用した分析法が広く利用されてきているが、この内のクーロン滴定法についても炭素分析に使用した幾つかの報告が既に発表されておりいずれも良好な結果を得ている¹⁻³⁾。したがってイオウ分析に対しても当然同様な機構でクーロン滴定法が応用できることが予測されたので、今回リチャードシエップス社(西独)より自動クーロン滴定装置を購入し、高周波燃焼装置と併用して炭素鋼および低合金鋼中のイオウの定量を試みたところ良好な結果を得たのでここにその検討次第を報告する。

2. 装 置

本分析機構は試料を酸素気流中で燃焼して得た SO₂ を含むガスを滴定槽に導いてこの内の SO₂ ガスを吸収し、これに伴う吸収液の水素イオン濃度の変化を滴定で求めると同時にファラデーの法則を利用してこの際の変化量よりイオウ含有量を電氣的に記録するものである。



- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| 1. Stirrer | 9. Frequency controller |
| 2. Glass electrode | 10, 11. Oscillator |
| 3. Ag-AgCl Standard electrode | 12, 13. Thyatron |
| 4. Pt anode | 14. Power source |
| 5. Pt cathode | 15. Condenser |
| 6, 7. Porous diaphragm | 16. Pulse counter |
| 8. PH-meter | |

Fig. 1. Mechanism of the determination of sulphur in steel by coulometric titration method.

Table 1. Effect of oxygen flow velocity on the determination of sulphur in carbon steel.

O ₂ ml/min	n	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)	5 (%)	Mean (%)
1000		0.0214	0.0216	0.0209	0.0202	0.0215	0.0211
1200		0.0255	0.0239	0.0244	0.0247	0.0260	0.0249
1400		0.0283	0.0290	0.0275	0.0277	0.0269	0.0279
1500		0.0300	0.0312	0.0298	0.0315	0.0310	0.0307
1600		0.0315	0.0309	0.0314	0.0316	0.0316	0.0314
1800		0.0311	0.0315	0.0314	0.0314	0.0315	0.0314
2000		0.0308	0.0314	0.0316	0.0315	0.0313	0.0314

したがって本装置ではガラス電極白金電極および攪拌器を持つ電解槽, PH の変化を監視するメーターが付属している測定部, そして電氣量を測定し指示する電子回路を持つ制御部などが Fig. 1 のごとく組合わされている。

3. 検 討 次 第

3.1 滴定方法の選定

上記の機構で分析を行なうには

- ① ガス吸収後に伴う水素イオン変化を利用する。
- ② 自動記録方式を採用するにはコンデンサーを一定電流(この場合には 1×10^{-6} g のイオウに相当する量が妥当)で滴定に関与するようあらかじめ設定すべきである、の制約条件が必要となるので、吸収液の製法, 性質およびその滴定物質の種類はおのずと限定される。すなわち吸収液は試料の燃焼により生成する SO₂ ガスを最も安定な H₂SO₄ に転化吸収させる性質を持つことがぜひ必要であり、またこれに含まれる滴定物質はこの H₂SO₄ と定量的に反応しなければならない。したがって本分析法においては Na₂SO₄ を含んだ H₂O₂ 吸収液が理想的であり, NaOH で滴定する一般的な塩基滴定を採用することが必要となった。

3.2 試料燃焼時の酸素流量

試料を燃焼させる際の酸素流量がイオウ定量値におよぼす影響を検討するために、炭素鋼試料 (C=0.09%, S=0.031%) について燃焼時間を一定 (4min) にして酸素流量を 1000~2000 ml/min まで変えながら比較定量を行なったところ Table 1 の結果を得た。この結果を見ると試料の燃焼時における酸素流量のイオウ定量値におよぼす影響は大であつて、酸素流量が 1500 ml/min 以上になると標準値とよく一致し、たとえ流量が 2000 ml/min になつても吸収が不完全になるような傾向は認められなかつた。したがって酸素流量としては 1800 ml/min が妥当と考えられたので、この条件で各種の炭素鋼および低合金鋼を定量したところ、Table 2 に見るごとく炭素鋼では良好な結果を得たが低合金鋼ではいずれも標準値に対して 0.002~0.003% の低値を得た。

3.3 燃焼温度

筆者らが採用した高周波燃焼装置では出力を“増”, “減”の2通りに切換えるようになっていて今までの結果はいずれも出力を“減”にしての結果であつた。そこでこの条

Table 2. Sulphur contents in various kinds of carbon steels and low alloy steels determined under the condition of oxygen flow velocity of 1800 ml/min.

Sample		Standard value (%)	Determined value (%)	Difference (%)
Name	Kind			
JSS	No. 3	0.021	0.022	+0.001
"	No. 4	0.017	0.017	±0
NBS	14 d	0.027	0.026	-0.001
"	13 f	0.016	0.016	±0
"	10 g	0.109	0.109	±0
JSS	No. 10	0.010	0.008 (0.011)*	-0.002 (+0.001)*
NBS	30 e	0.035	0.032 (0.036)	-0.003 (+0.001)
"	100 b	0.029	0.027 (0.028)	-0.002 (-0.001)
"	111 b	0.016	0.014 (0.016)	-0.002 ±0
"	156	0.017	0.014 (0.018)	-0.003 (+0.001)

* Value analysed at high combustion temperature.

件で低値となつた先の低合金鋼を出力“増”で再分析し

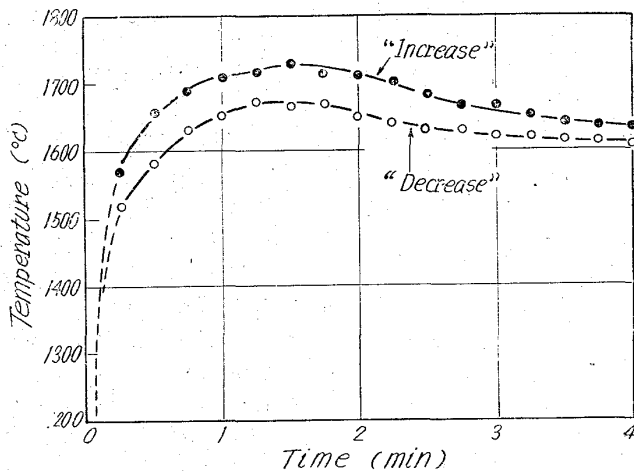


Fig. 2. Trends of combustion temperature of 1.0% Cr-0.3% Mo steel at high-frequency-heating.

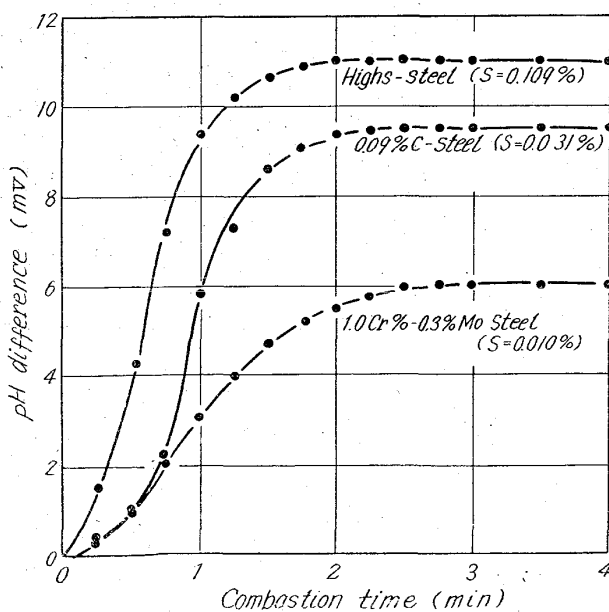


Fig. 3. Trends of PH difference in electrolytic cell during combustion process.

たところ Table 2 に併記したごとくよく標準値と一致した結果が得られた。したがって低合金鋼については燃焼温度を高めることが必要となつたが、この出力の切換えにより燃焼温度がいかに変化するかを1.0% Cr-0.3% Mo 鋼につきたしかめて見た。すなわち燃焼管上部のキャップをはずし光高温計により試料温度の時間的推移を測定したが、その結果は Fig. 2 となり最高時での温度差は約 50°C にすぎなかつた。したがって高周波出力を増したことにより低合金鋼の分析値が高くなつたことは出力増強によつて温度が上昇したことによるよりもむしろ出力が強化すると高周波磁界による渦流の融体に対する攪拌作用が烈しくなつて残渣中の残留イオウが徹底して追出されることが原因になつていゝと考えられる。

3.4 燃焼時間

PH メーターでは滴定槽内での変化の過程を電氣量 0.1mV の感度で観察できる。そこで試料燃焼開始と同時に滴定槽内の ΔPH の変化を測定したところ Fig. 3 となり、炭素鋼、高イオウ鋼、そして Cr-Mo 鋼とも

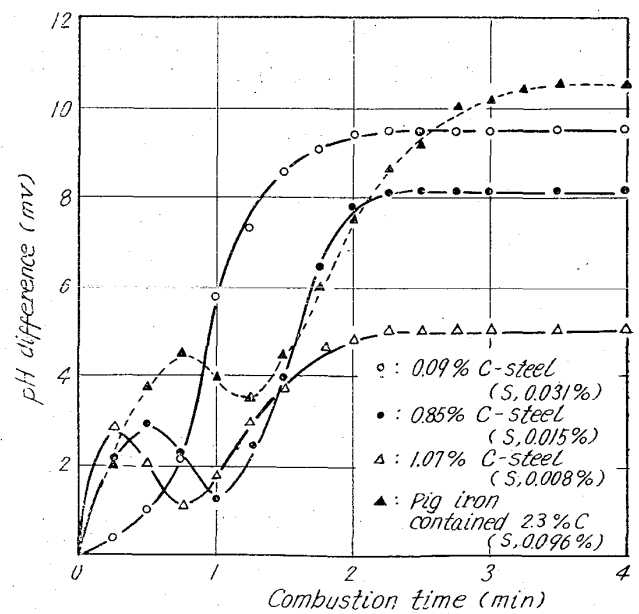


Fig. 4. Effect of carbon content in samples on the trends of PH difference.

Table 3. Effect of simultaneously produced CO₂ gas on the determination of sulphur in Iron and steel.

Sample	Standard value (%)	Time between combustion and measure (min)			
		0 (%)	1 (%)	2 (%)	3 (%)
C-steel (C=0.09%)	0.0314	0.0313	0.0315	0.0312	0.0314
C-steel (C=0.85%)	0.0153	0.0157	0.0152	0.0150	0.0154
C-steel (C=1.07%)	0.0077	0.0085	0.0078	0.0078	0.0076
Pig iron (C=2.30%)	0.0957	0.0980	0.0960	0.0954	0.0956

Table 4. Reproducibility of coulometric titration method.

	Kind of sample				
	High-S steel (%)	0.4% C-steel (%)	2.8% Ni-0.8% Cr steel (%)	0.5% Ni-0.4% Cr-0.14% Mo steel (%)	0.9% Cr-0.15% V steel (%)
1	0.1087	0.0215	0.0111	0.0173	0.0360
2	0.1093	0.0218	0.0097	0.0182	0.0360
3	0.1095	0.0220	0.0105	0.0175	0.0355
4	0.1090	0.0215	0.0094	0.0180	0.0362
5	0.1088	0.0222	0.0113	0.0178	0.0358
6	0.1085	0.0214	0.0102	0.0175	0.0362
7	0.1093	0.0208	0.0086	0.0171	0.0354
8	0.1085	0.0222	0.0098	0.0180	0.0358
9	0.1102	0.0221	0.0102	0.0168	0.0362
10	0.1095	0.0218	0.0103	0.0178	0.0360
11	0.1087	0.0218	0.0102	0.0175	0.0358
\bar{x}	0.1089	0.0218	0.0101	0.0175	0.0359
σ	0.00174	0.00138	0.00238	0.00136	0.00086
C.V.	1.60	0.65	0.24	0.78	0.023

3min 以内に値が一定となつて試料中のイオウが完全に分離された。したがつて燃焼時間は4min で十分であることが確認された。

3.5 滴定開始時間と CO₂ ガスの影響

炭素を含む試料を O₂ 気流中で燃焼させると SO₂ ガスと同時に必ず CO₂ ガスが発生するので、このガスが吸収された場合にはイオウ定量値に影響を与えることが予測される。そこで炭素含有量のことなる数種の試料について燃焼開始後の ΔPH の変化を測定して CO₂ ガス

の影響を調べた。この結果を先ず Fig. 4 に見ると炭素含有量の高い試料 (CO₂ ガス発生量の多い場合) ではいずれも燃焼の初期に1つのピークを生ずるのを確認した。したがつてこのピークは CO₂ ガスが吸収され且つ駆除されて行く過程を示すものと解釈できるので、あらかじめ本装置にタイマーをセットして滴定開始時間を0~3min に変化させて燃焼と測定の時間的ズレのイオウ定量値におよぼす影響度を比較した。Table 3 に示すこの結果では燃焼時にピークを生じない低炭素試料ではタイマーをあらかじめセットしなくても定量値に差を生じなかつたが、燃焼開始後1min 以内にピークを生じた高炭素試料ではいずれもタイマーをセットしない場合に標準値に比し若干高めの値が得られた。したがつて鋼を分析対象にする場合には少くとも滴定開始を燃焼開始より1min 以上遅らせることが必要となつたが、実際には ΔPH 値がほぼ一定した段階で滴定を開始するのが観測し易いので両開始時間に3min のズレをもたせることにした。

3.6 定量値の再現性

以上の検討結果にもとずいて分析諸条件を最良にととのえて数種の試料につき再現性を調べた結果は Table 4 となり満足すべき値が得られた。

4. 結 言

炭素鋼および低合金鋼を対象に高周波燃焼クーロン滴定法によるイオウの定量条件を検討した結果は次のごとく要約できる。

1) 標準値に一致する値を得るには燃焼時の酸素流量を 1600 ml/min 以上にすることが必要である。

2) 燃焼時の温度は燃焼開始より 90 sec で最高を示す。その際イオウは3min 以内に完全吸収されるので燃焼時間は4min で十分である。ただし低合金鋼を分析する際には高周波出力を大にすることが必要である。

3) CO₂ ガスの影響は滴定開始時間を試料燃焼開始時より最小 1min 遅らせることにより解消できる。

以上の条件をととのえた結果は所要時間的 5min, 精度および再現性とも良好でありかつ標準鋼による補正を必要としない分析法が確立できた。

文 献

- 1) 日本学術振興会編：鉄鋼化学分析全書，第4巻，(1963)，p. 49，[日刊工業新聞社]。
- 2) 西里：学振報告 19 委 6997，(1962)。
- 3) 望月：学振報告 19 委 7368，(1963)。
- 4) 小出：学振報告 19 委 3499，(1954)。