

## 技術報告

## 電量滴定法による鋼中いおう定量について\*

水谷清澄\*\*・成田正尚\*\*

## Coulometric Determination of Sulphur in Steel

Kiyosumi MIZUTANI and Masanao NARITA

## Synopsis:

By varying analytical conditions in quantitative coulometric determination of sulphur in steel, was established a method by which a favorable reproducibility can be obtained.

Furthermore, a standardizing method of the apparatus was examined and the accuracy could be improved for wider quantitative range. The outline is as follows:

## 1. Analytical conditions

sample weight: 0.5~1.0g

O<sub>2</sub> flow: 1500 ml/min

combustion time: 6 min

CO<sub>2</sub> expelling time: 4~5 min

combustion accelerator: Sn 0.5 g or Sn 1.0 g + Fe 0.5 g (high sulphur steel)

## 2. Reproducibility

By the use of an SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> adhesion preventing equipment, the reproducibility is found to be favorable in both successive and interval test,  $\sigma$  being 0.0007% in the case of carbon steel containing 0.044% sulphur.

## 3. Accuracy

A favorable accuracy in quantitative scope between 0.001 and 0.300% S was obtained after standardization of the equipment by high sulphur steel (0.300%) to reduce the influence of unelectrolyzed remaining count.

(Received July 14, 1970)

## 1. 緒 言

最近、鉄鋼中のいおう分析に従来の燃焼容量法に代わる方法として電量滴定法による装置が用いられつつある。本装置は操作が自動化されているとともに、燃焼容量法の欠点とされている燃焼管へのいおう酸化物の吸着を防ぐ装置を備えており定量値の再現性向上が期待される。著者らは本装置を用い定量諸条件を検討して良好な再現性の得られる条件を確立した。

また、標準試料による装置の標準化にさいし、使用する標準試料の含有量いかんで他の含有量域にて化学分析値と偏差が生じた。よつてこの原因を調査し最適な標準化法および補正法を確立した。

すなわち、電量滴定法による鋼中いおうの定量諸条件を決定するための検討内容および広い定量範囲について正確度を向上するための装置の標準化法の検討結果について報告する。

## 2. 定量原理および装置

## 2.1 定量原理

本装置は電気分解におけるファラデーの法則を応用し、いおう含有量を電気量に置換して分析を行なうものである。すなわち試料を酸素気流中で燃焼し生成した酸化いおうガスを一定のPH値に設定された吸収液(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)に吸収させH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>として吸収液のPHを変化させる。そこでもとのPH値になるまで電気分解を行ないPH復帰に要した電気量をカウントしていおう含有量を求めるものである。

## 2.2 装置

装置は、国産のいおう専用電量滴定装置で高周波燃焼装置、電解セル部、計測部より構成されている。

\* 昭和44年10月本会講演大会にて発表  
昭和45年7月14日受付

\*\* 大同製鋼(株)中央研究所

## (1) 高周波燃焼装置

試料燃焼装置は、その特徴として還流式洗浄装置を有する。これは抽出された  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  ガスを配管系に吸着することなく吸収液に送り込む装置で、燃焼管上部より電解用セルの間をポンプで循環洗浄するようになっており、ガスの通路は  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  の吸着防止のため加熱炉で加熱するようになっている。

## (2) 電解セル部

吸収液 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1% 溶液 +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 約 100 ml を入れた陰極槽と電解液 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  飽和溶液) 約 50 ml を入れた陽極槽とが多孔質の隔膜をへだてて結合し、両槽には電気分解用白金電極が挿入されている。また基準電極槽には、吸収液に 3%  $\text{NaCl}$  を添加した溶液中に塩化銀電極が挿入されている。吸収液の PH は陰極槽に浸漬したガラス電極と、銀電極で測定され、吸収効果を高めるためスターラーで攪拌されている。

## (3) 計測部

PH 検出増幅回路、パルス発振回路、ゲート回路、表示回路から構成され、分析結果は  $0.5 \times 10^{-6}$  g のいおう量につき 1 カウントするように設計されている。

## 3. 検討 I (定量条件)

## 3.1 装置の基準設定値

本装置の 1 カウント当たりの電気量は電気化学量の計算値として  $0.5 \times 10^{-6}$  g のいおう量に対応するように設計されている。これを確認するため N/50  $\text{H}_2\text{SO}_4$  標準溶液の一定量を吸収液に滴加しカウント数を測定した結果、Table 1 に示すように硫酸標準液量とカウント数は良好な直線性を示して比例し正確に作動している。

Table 1. Relation of count and added  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

N/50 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (ml)	Count		Difference
	Measured value	Theoretical value	
1	646	643	+3
2	1 288	1 286	+2
3	1 921	1 929	-7
4	2 575	2 572	+3
5	3 211	3 215	-4

Table 2. Relation of count and hour between start of combustion and electrolysis.

Sample	Time (min) C (%)	Time (min)					
		0	1	2	3	4	5
SWRH6B	0.85	475	411	410	397	399	405 (count)
SUJ2	1.01	216	121	101	97	95	94
SK88	1.33	264	157	120	112	111	109
21-4N	0.49	630	639	623	6 0	604	609

Table 3. Relation of combustion time and analytical value (%).

Sample	Time (min)			
	3	4	5	6
S48C	0.042	0.044	0.044	0.044
SCM3	0.023	0.026	0.027	0.027
SUS27	0.018	0.019	0.020	0.020
SEH3	0.006	0.009	0.010	0.011
SCH15	0.009	0.018	0.030	0.029

Sample weight : 1.0 g, accelerator : Sn 0.5 g,  $\text{O}_2$  : 2000 ml/min  
 $\text{CO}_2$  expelling time : 5 min

## 3.2 炭酸ガスの影響

試料に含まれる C は燃焼時に  $\text{O}_2$  と反応して  $\text{CO}_2$  となり吸収液に吸収されて微酸性を呈す。したがって燃焼開始後この  $\text{CO}_2$  を完全に追出してから電気分解を開始する必要がある。 $\text{CO}_2$  の影響を受けずに電気分解を開始するのは、Table 2 に見られるように燃焼を開始して 3~4 min 後が適当である。なお、この時間の設定はタイマーで行なう。

## 3.3 試料燃焼条件

## 3.3.1 燃焼時間

いおうの完全抽出に必要な燃焼時間を調べるため数鋼種につき、燃焼時間 3~6 min について調査した。その結果 Table 3 のように 5 min 以上の燃焼時間が必要である。

## 3.3.2 燃焼方法

高周波燃焼装置による最適燃焼方法を決定するため、数鋼種につき酸素流量、助燃剤量、試料重量について検討した。なお、陽極電流は 400~500 mA、格子電流は 40~60mA で行なつた。

## (1) 低いおう含有鋼

実験に用いた試料を Table 4 に示す。

検討要因と水準を Table 5 に示す。

三元配置による分散分析結果は Table 6 のとおりであり、全試料について助燃剤量と試料重量の交互作用に有意差が見られる。この関係の一例を Fig. 1 に示す。

## (2) 高いおう含有鋼

高いおう含有鋼 ( $S > 0.100\%$ ) の場合、電解時間を短縮するため、試料重量を低いおう含有鋼の 1/2 とした。

Table 4. Samples for combustion condition test.

Sample	S (%)	Sample	S (%)
S 48C	0.042	SUS 27	0.016
AISI 8735	0.020	21-4N	0.055
SNCM 23	0.015		

Table 5. Factor and level for combustion condition test.

Factor	Level			
		1	2	3
A : O <sub>2</sub> flow (ml/min)		1 000	1 500	2 000
B : Accelerator. Sn (g)		0.5	1.0	
C : Sample weight (g)		0.5	1.0	

この試料重量の減少による不完全燃焼を防ぐため適切な助燃剤量を検討した。

実験に用いた試料は、いおう快削鋼 (S=0.312%) および SUS 60 (S=0.270%) である。

検討要因と水準を Table 7 に示す。

Table 8 のごとく、いおう快削鋼では助燃剤によつて有意差を生じ、助燃剤の各水準での 95% 信頼区間は、 $\mu_{B_1}=0.301\sim0.307$ ,  $\mu_{B_2}=0.309\sim0.315$  ( $B_1$ =水準 1,

Table 6. Analysis of variance results about combustion condition test.

Factor	Sample	S 48C	AISI 8735	SNCM23	SUS27	21-4N
A : O <sub>2</sub> flow						
B : Sn weight		*	*	*	*	
C : Sample weight		*	*		*	*
A × B						
A × C						
B × C		*	*	*	*	*

\* : Significance subject to 5% risk

Table 7. Factor and level for combustion condition test of high sulphur steel.

Factor	Level			
		1	2	3
A : O <sub>2</sub> flow (ml/min)		1 000	1 500	2 000
B : Accelerator (g)		Sn 1.0	Sn 1.0 + Fe 0.5	

Sample weight : 0.5 g

Table 8. Analysis of variance results about combustion condition test of high sulphur steel.

Factor	Sample		
		Free cutting steel (S=0.312%)	SUS60 (S=0.270%)
A : O <sub>2</sub> flow			
B : Accelerator		*	
A × B			

\* : Significance subject to 5% risk

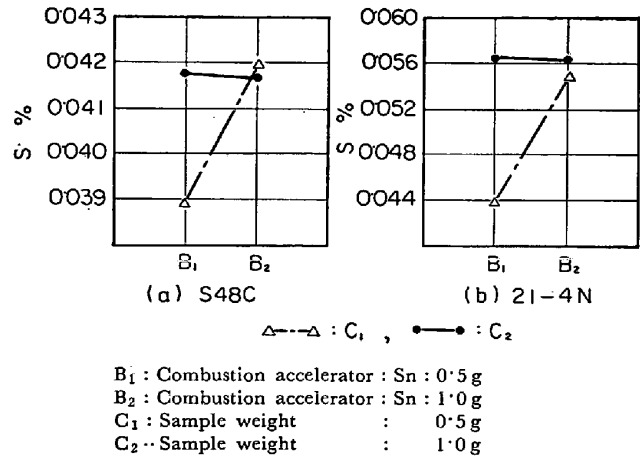


Fig. 1. Interaction of combustion accelerator and sample weight.

$B_2$ =水準 2) である。

以上の実験からつぎの事項が判明した。(1)酸素流量は、1 000~2 000 ml/min にて差はない。(2)試料重量および助燃剤量によつて分析値に有意差があり、交互作用も強い。とくに低いおう鋼分析時には助燃剤 (Sn) 0.5 g, 試料 0.5 g では低値を示す。(3)高いおう鋼分析時に試料重量を 0.5 g としたとき、助燃剤として Sn

1.0 g と Fe 0.5 g + Sn 1.0 g を比較すると、その差は顕著には表われないが後者の方が高値を示す。

### 3.3.3 ブランク

助燃剤として通常使用される Fe, Cu, Sn についてブランクを調査した。使用量は Fe 1.0 g, Cu 0.5 g, Sn 0.5 g とし Cu, Sn には Fe 1.0 g を混合した。ブランクは、Fe : 0.005%, Cu+Fe : 0.007%, Sn+Fe : 0.005% であり Sn のブランクは無視しうる。なお, Cu を使った場合、耐熱性の劣る坩堝を使用すると割れを生じ分析値が低値を示す危険がある。また坩堝の空焼の有無による差はなかった。

### 3.3.4 予備燃焼の必要性

従来の高周波燃焼いおう定量装置では第 1 回目の分析値が低値を示す傾向があるので、分析間隔の定量値におよぼす影響を調査したが Table 9 のように予備燃焼の

Table 9. Influence of analytical interval to analytical value (%).

A (min)	B	1	2	3	4
1		0.046	0.046	0.046	0.046
3		0.046	0.046	0.045	0.046
5		0.045	0.047	0.046	0.046
10		0.046	0.047	0.046	0.046
30		0.046	0.047	0.047	0.046
60		0.046	0.047	0.046	0.046
90		0.046	0.047	0.046	0.047

A: Analytical interval, B: Successive analytical times, Sample: S48C

必要性は認められなかつた。

#### 4. 定量条件

以上の諸検討の結果、定量条件をつぎのように決定した。

##### (1) 試料重量

低いおう鋼 (<0.100%): 1.0 g

高いおう鋼 ( $\geq 0.100\%$ ): 0.5 g

##### (2) 燃焼条件

酸素流量: 1500 ml/min

燃焼時間: 6 min

CO<sub>2</sub> 駆除時間: 4 min (ただし耐熱鋼は 5 min)

##### (3) 助燃剤

低いおう鋼: Sn 0.5 g

高いおう鋼: Sn 1.0 g + Fe 0.5 g

#### 5. 再現性

上記定量条件での日内再現性は Table 10 のとおりである。また、5 日間の日間再現性は炭素鋼 (S=0.044%) で  $\sigma=0.0007\%$ 、いおう快削鋼 (S=0.327%) で  $\sigma=0.0063\%$  である。

#### 6. 分析所要時間

分析所要時間を Table 11 に示す。

Table 10. Reproducibility (1 hr interval).

n	Sample	S 48C (%)	Free cutting steel (%)
1		0.044	0.328
2		0.044	0.325
3		0.045	0.335
4		0.043	0.324
5		0.043	0.321
6		0.044	0.332
7		0.044	0.326
8		0.043	0.325
$\bar{x}$		0.0437	0.327
$\sigma$		0.0007	0.0045

Table 11. Analytical time.

Operation	Time (min)
Sample weighing	1
Combustion	6
Titration	0.5~2
Calculation	0.5
Total	8~9.5

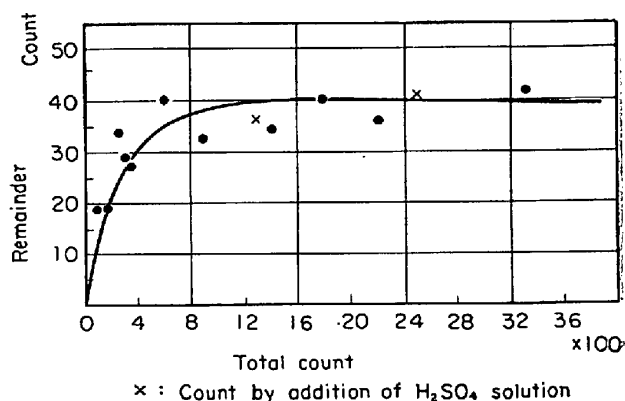


Fig. 2. Total count and unelectrolyzed remainder.

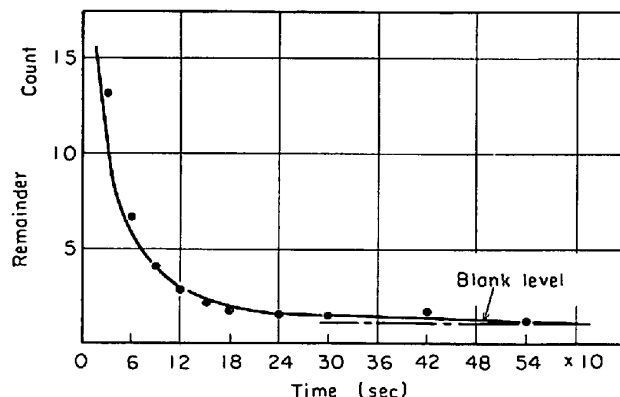


Fig. 3. Behavior of unelectrolyzed remainder.

#### 7. 検討 II (正確度)

正確度調査時に、装置を日本鉄鋼標準試料 (No 242-1, S=0.031%) にて標準化(コンデンサー容量の設定)して定量を行なうと、低いおう鋼の正確度は良好であるが、高いおう鋼 (S=0.300%) は重量分析値に比し約 0.020% ほど高値を示した。そこで、この原因の調査および広い定量範囲について良好な正確度の得られる標準化法を検討した。

##### 7.1 未電解残留カウント

本装置は、滴定終了時に終点ランプが点灯し、以後のカウントは計数されない機構になっている。しかし終点ランプ点灯後も分析上有意と見られるブランクではないカウントを示す。その量は Fig. 2 に示すように総カウント数によつて多少異なるが総カウント数が 400 以上にな

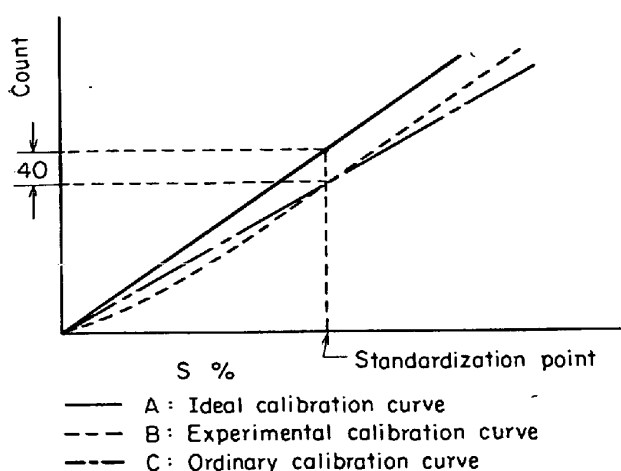


Fig. 4. Influence of remainder to the calibration curve.

るとほぼ一定し 40 カウントほどである。この残留カウ  
トは、吸収セルへ硫酸標準液を滴加した場合にも同じよ  
うな発生状態を示すことから、燃焼部以外より発生する  
ものと考えられる。なお、残留分を完全に抽出してカウ  
ントするには 8~9 min を要する。(Fig. 3 参照)

7.2 未電解残留カウ  
ントの正確度に及ぼす影響

Fig. 4に見られるように、通常の検量線はAで示され  
る。しかし終点ランプ点灯後の残留分が 40 カウントあ  
るから実際の検量線はBである。ところが終点ランプ点  
灯時にカウントを読み取つて装置の標準化を行なえば、  
その検量線はCとなる。したがつて標準化点より高い領  
域では分析値は正值より高くなる。すなわち、0.040%  
(カウント値 800)の標準試料で装置を標準化した場合、  
A, B, Cの各検量線はA:  $y = 21\,000x$ , B:  $y = 21\,000x - 40$ , C:  $y = 20\,000x$ となる。また、0.300% (カウ  
ント値 3000)の試料で標準化したときは、A:  $y = 10\,133x$ , B:  $y = 10\,133x - 40$ , C:  $y = 10\,000x$ とな  
る。よつて各標準化点に応じた偏差(計算値)は Table  
12 のようになる。

Table 12. Relation of standardization point and analytical value (calculated).

Standardization point Correct value (%)	0.040 (%)	0.300 (%)
	0.020	0.019
0.050	0.050	0.049
0.080	0.082	0.079
0.150	0.161	0.148
0.200	0.216	0.199
0.250	0.271	0.250
0.300	0.326	0.300

7.3 適正標準化法と補正法

以上のように、未電解残留カウ  
ントを完全に計数すれば標準化点による正確度上の問題はなくなるが分析時間  
が長くなり現場分析に適しない。したがつて、未電解残  
留カウ  
ントの影響のできるだけ少ない標準化法を用いた  
ほうが能率的である。すなわち、標準化点を高くし、低  
含有量域について若干の補正を行なうことにより良好な  
正確度がえられる。

なお、連続分析の場合、残留分の、つぎの分析試料へ  
の影響は Fig. 3に見られるように約 30sec で 50%(総  
カウント数で 20 カウント)に減少し、試料重量 1 g に  
て 0.001% となり実用上問題とならないが、より以上  
の精度を要求するときには 2 min 以上の間隔で定量する  
ことが望ましい。

8. 正 確 度

上記の標準化法および補正法を適用した場合の正確度  
を Table 13 に示す。

9. 結 言

いおう酸化物の配管系への吸着を防止する装置を備え  
た電量滴定装置を用いて、鋼中いおう定量条件を検討し  
再現性良好な定量方法を確立した。

また、未電解残留カウ  
ントの正確度におよぼす影響を

Table 13. Accuracy.

Sample	Kind	Standard value (%) (A)	Analytical value (%)					(A)-(B)
			Before correction				After correction (B)	
			1	2	3	$\bar{x}$		
JSS 502-1	SCM4	0.011	0.010	0.010	0.010	0.010	0.012	+0.001
JSS 503-1	SNC1	0.020	0.018	0.018	0.019	0.018	0.020	0
NBS 15 f	B.O.H.	0.032	0.028	0.030	0.029	0.029	0.031	-0.001
NBS 8 i	Bessemer	0.060	0.057	0.061	0.059	0.059	0.060	0
Daido's standard	C-steel	0.043	0.042	0.042	0.042	0.042	0.043	0
//	SUMIB	0.161	0.157	0.159	0.162	0.159	0.161	0
//	Free cutting steel	0.239	0.243	0.238	0.237	0.239	0.239	0

調査し、適切な装置の標準化法によつて広い定量範囲について正確度を向上することができた。

## 文 献

望月, 梶山, ほか: 学振19委, 8095, 8188

法華, 吉原: 学振19委, 8460

荒川, 小西: 学振19委, 8798