

1. 緒 言

前報までの検討結果から、燃焼中和滴定法によるいおう定量値には、ダストによる燃焼管汚染や試料中の炭素起因の負誤差が介入していること、さらにはこれらの誤差傾向が高周波燃焼形式よりも外熱燃焼形式の炉の場合ほど顕著に現れること等を明らかにした。しかし最近では、中和滴定法に代わる方法として、電導度測定方式や電量測定方式等の新しい、いおう定量装置が各種市販されており、国内では特にクローマチック S なるいおう定量装置がかなりな分析所で採用されている。

このようないきさつから、本報では前述のような旧型炉で認められた低値傾向がクローマチック S でも存在しているかどうかを確認するための実験を行なった。

2. 実験経過ならびに結果

試料中の炭素含有率の影響を明らかにするために、さきの検討実験では、いおう含有率を一定とし、炭素含有量を段階的に変えた B シリーズ試料なる社内標準試料を調製しておいたので、本実験においてもこれらの試料を用い、(1)クローマチック S 定量値に及ぼす炭素含有率およびモリブデン含有率の影響、(2)改良クローマチック S 法の分析精度、(3)高燃中和滴定法および改良型高燃中和滴定法の分析精度、(4) NBS 標準値の見直しおよび標定方法等について検討を進めた結果、つぎのような諸点を明らかにすることができた。

(1) 多孔質のサルファキャップを用いたクローマチック S による定量値は、ダスト起因の負誤差やモリブデン起因の正誤差の介入もなく高精度な定量性を示す。

(2) ただし、炭素含有率の影響は残留するので計測値補正量 (ΔQ_s) を次式 $\Delta Q_s = -27 \log C - 27.0$ から求め、これと実測計測値、 $Q_s \cdot \text{obs}$ から補正計測値 ($Q_s \cdot \text{corr.}$) を次式 $Q_s \cdot \text{corr.} = Q_s \cdot \text{obs} - \Delta Q_s$ により求める。つぎに $Q_s \cdot \text{corr.}$ を用いて $S\% = 4.77 \times 10^{-5} Q_s \cdot \text{corr.} + 1.35 \times 10^{-4}$ 式からいおう定量値 ($S\%$) を求める。

(3) 上記改良クローマチック S 定量値の定量精度は極めてすぐれていることが立証された。

(4) 高燃中和滴定法は、現行の JIS 規定のままでは試料中のモリブデンおよび炭素の影響を受けて定量精度がよくないが、多孔質サルファキャップおよび (620℃~630℃) のダストキャッチャーを採用し、かつ力価補正をおこなうことにより、一元化した力価で広汎な組成の試料を極めて高精度に定量しうることを明らかにした。

(5) 上述の力価補正法としてはつぎの方法が推奨される。

まず一元的に規定された力価標定用標準試料を用いて、標準力価 (F_0) を求めておき、つぎに分析試料を燃焼させて、標準液消費量 (V_{sx}) を求め、予め定量しておいた該試料の C 含有率 (C_x) から次式 $\Delta F_x = 0.0233 C_x - 0.0004$ 式にもとづいて ΔF_x を算出し、該試料の標準液消費量 (V_{sx}) とともに次式 $S_x\% = (F_0 + \Delta F) \times V_{sx}$ に代入していおう定量値を求める。

(6) 上述の標定用標準試料の一元化と較正方式の導入によって、いおう定量の作業性がかなり改善される一方、定量値の正確度、再現性はもとより、分析所間のバラツキも解消することができる。

(7) NBS 標準試料のいおう標準値については、試料品種によってかなり問題点があり、特に低含有試料の場合にこの傾向が強い。また標定のための一元化試料としては、炭素含有率 0.10% 前後とした Fe-Mn-S 系の純鉄系試料が好ましい。