

論 文

UDC 543.272.1 : 543.05

キャリアーガス抽出-非水溶媒滴定法による鉄鋼中
酸素の定量と装置校正用標準試薬の検討*

吉森 孝良**・加藤 徳雄***・梶山 雅文****

海老塚 誠****・福岡 忍****

Determination of Oxygen in Steel and the Investigation of
the Reference Material for Calibrating the Instruments of
Oxygen Analyser by Means of Carrier Gas Extraction-
Nonaqueous Titrimetry

Takayoshi YOSHIMORI, Norio KATOH, Masabumi SUGIYAMA,
Makoto EBIZUKA, and Shinobu FUKUOKA

Synopsis:

The nonaqueous titrimetric method for the determination of microamount of CO₂ was introduced to determine oxygen in steel. Carbon monoxide extracted from a sample by the usual carrier-gas fusion method was oxidized with CuO at 750°C, and the dioxide produced was absorbed with N,N-dimethylformamide containing 5% of monoethanolamine, and then titrated with the standard solution of tetra-n-butylammonium hydroxide in benzene-methanol. Satisfactory results could be obtained especially for the samples of low oxygen-contents. Sucrose was next investigated as a reference material to calibrate the instruments for the determination of CO or CO₂. The definite amount of its standard solution was taken into a small gold boat and evaporated at 50°C in vacuo. The boat was then introduced into a small-mouthed graphite crucible heated at 1900°C. Stoichiometric recovery of oxygen from the sucrose could be obtained under nearly the same extracting conditions as those for oxygen from steel samples. Thus, sucrose may be used as the reference material in order to calibrate the instruments for the analyses of both oxygen and carbon.

1. 緒 言

鉄鋼中の酸素分析の重要性については、ここで改めて述べるまでもないが、そのために多くの方法が提案され又多数の装置が市販されている。しかし高速中性子放射化分析法や発光分光分析法を除いて、試料中の酸素を一酸化炭素として抽出する系は、真空にするかキャリアーガスで抽出するかの差はあるが、一応どの装置においても同じ原理によつている。ところが抽出された一酸化炭素の定量には多くの方法があり、しかもその大部分ものは検量線等を用いる相対的な方法であるから、標準試

料を用いて校正せねばならない。

このような場合の機器の校正は、例えば TOMICH が電量法による炭素定量法の検討で指摘しているように¹⁾、鉄鋼標準試料を用いる抽出系までを含めた校正と、抽出系を別にして標準試薬を用いて後半の定量装置を校正することが望ましいが、後者の目的に使用する標準試薬に関する検討はあまり行われていないようである。

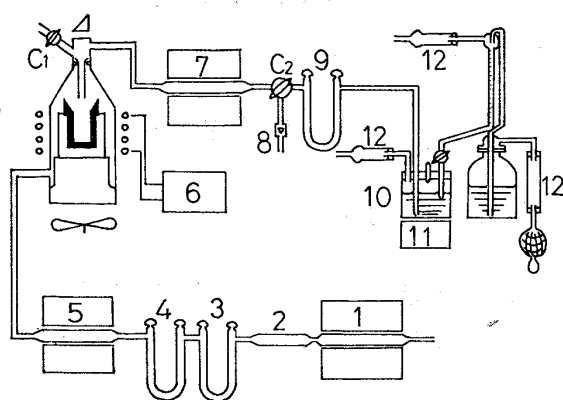
一方、キャリアーガス中の二酸化炭素を非水溶媒に吸収させ、それを塩基性標準溶液で滴定する炭素定量法は、すでに十数年前からおもに英国で開発され実用化されているが、著者らは最近この方法が極微量の炭素の定

* 昭和 53 年 6 月日本分析化学会分析化学討論会で一部発表

** 東京理科大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, Kagurazaka Shinjuku-ku Tokyo 162)

*** 東京理科大学大学院 (現、石川島播磨重工業(株)) (Graduate School, Science University of Tokyo, Now Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.)

**** 東京理科大学工学部 (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo)



1 and 7: CuO furnace (750°C), 2: Soda-asbestos,
3 and 9: Mg(ClO₄)₂, 4: P₂O₅, 5: Ti sponge
(700°C), 6: H.F. oscillator, 8: Flow meter,
10: Titration cell, 11: Magnetic stirrer, 12: NaOH

Fig. 1. Apparatus.

量に極めて有効であること、及び機器を用いる二酸化炭素定量装置の校正に用いる標準試薬として、ショ糖が適当であることを示した^{3)~5)}。そこでこの方法を、検量線を必要としない鉄鋼中の酸素定量法として利用すると同時に、多くの機器による酸素分析装置の測定部分を校正するための標準試薬として、炭素の場合と同様にショ糖が適当であることを確かめたので、それらの結果を報告する。

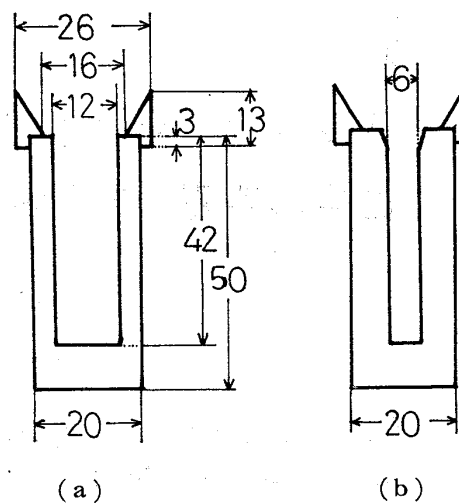
2. 装置、試薬及び定量方法

2.1 装置

本研究で用いた装置は Fig. 1 のとおりである。キャリアガスとしてのアルゴン中の微量の炭素化合物⁴⁾及び酸素の除去のために、約 750°C に加熱した CuO、ソーダアスベスト、Mg(ClO₄)₂ 及び約 700°C に加熱したスポンジチタンで順次精製した。試料溶融には離合社製高周波誘導加熱装置 (出力 5kW) を用い、鉄鋼試料に対しては Fig. 2(a) の、又標準試薬の検討の場合には Fig. 2(b) の形の、高純度黒鉛ルツボを用いた。

発生した CO は 750°C の CuO で酸化し、Mg(ClO₄)₂ で脱水後吸収液に吸収させた。吸収セルは 100 ml のトールビーカーの上部を切り取つたものに、シリコンゴム栓をしたものである。指示薬の発色が青色であるため、照明は昼光色電球による方がよかつた。滴定は全量 5 ml の、いわゆる自動ビュレット (カッ色) を用い、かきまぜは磁気かきまぜ機によつた。

ショ糖標準溶液の検討に用いたポートは、0.05mm 厚の金ばくを 1×1cm の大きさに切り、ピンセットでポート状に折りまげた後、石油ベンジンで洗浄し乾燥してから、磁製ルツボ中で赤熱し、デシケーター中で冷却して



(a): For the analysis of steels
(b): For sucrose

Fig. 2. Size (in mm) of the graphite crucibles.

から使用した。

2.2 試薬

試薬はおもに特級品を用い、溶媒のジメチルホルムアミド (DMF と略)、ベンゼン及びメタノールにモレキュラーシーブ 4 A を入れて一応脱水した以外に特に精製は行わなかつた。又 CuO 及び Mg(ClO₄)₂ は元素分析用試薬を、スポンジチタンは一級品を用いた。各種溶液の作製法は次の通りとした。

テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH と略) 標準溶液: 市販の TBAH のメタノール溶液 (10%) 2~10ml をとり、ベンゼンで 500ml にうすめた。このとき TBAH 量が多いと濁りを生ずることがあるが、その場合はメタノールを滴加して透明にして再度ベンゼンを加える。メタノール添加量が多いと指示薬の退色が著しくなるが³⁾、本研究で用いた濃度 (M/200~M/1000) ではメタノールを加える必要はなかつた。

指示薬溶液: チモールフタレイン 0.05g を DMF に溶解して 100ml にする。

吸収液: モノエタノールアミン 5ml を DMF で 100 ml にうすめる。この溶液 50ml を吸収セルにとり、指示薬溶液 2 又は 3 滴を加え、TBAH 原液を、溶液が青色を示す直前迄加えた後直ちに使用する。尚この吸収液は毎日作製する必要があつた。

安息香酸標準溶液: 安息香酸 0.1~0.5g を正確にはかりとり、ベンゼンにとかしてメスフラスコで 50ml にうすめる。この溶液は標定の都度 (毎日) 作製する。標準試薬として熱量計校正用のものが最も適当であるが、市販特級品でもさほど純度は悪くないので、一応使用可

能である。

シヨ糖標準溶液：市販氷砂糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) を米粒大に碎き、水-メタノール-エーテルで順次表面を洗浄後乾燥し、デシケーター中に保存したものの一定量をはかり取り、水にとかして一定量にうすめた。342.3mg/l (M/1000) 溶液の場合、その 1ml は 176.0 μ g の酸素に相当するシヨ糖を含む。

なお、以上の溶液はすべてカッ色びんに保存した。

2.3 操作

装置内にアルゴンを約 200ml/min の流量で通し、スポンジチタン及び CuO の電気炉の温度を上げる間に、TBAH 標準溶液を標定する。すなわち吸収セルに吸収液を入れ、アルゴンを通しつつ TBAH 標準溶液を滴加して吸収液を微青色にする。これに安息香酸標準溶液一定量を補正したマイクロシリンジで、セルのブンゼンバルブの切れ目のところから加え、TBAH 標準溶液で滴定する。この標定に要した時間だけそのままの状態を保ち、若し指示薬が退色したときは TBAH 標準溶液をもとの色調になるまで加え、そのときの消費量を空試験値としてさきの滴定量から差引く必要がある。

標準溶液の濃度 (M) は次式によつて求める。

$$M = m / 122.1 \times v$$

ただし、 m : 加えた安息香酸の量 (mg),

v : 滴定量 (ml)

次に CuO 及びスポンジチタンの各炉が所定の温度になつたことを確かめてから、高周波誘導加熱装置を用いてルツボを約 2000°C に加熱し、数時間空焼きを行う。この間アルゴンは Fig. 1 コック C_2 から外部に放出する。

吸収液を新しいものに取替え、それに標準溶液を滴加してわずかに青色を呈するに至らせてからコック C_2 を操作してアルゴンを 5 又は 10min 間吸収液に通し、一応の空試験値を求める操作を繰返し、空焼きが完了したことを確かめる。次にアルゴン流量を 400ml/min にしコック C_1 から浴用すず約 2g をロートを用いてルツボに加える。このとき温度は約 1700°C 程度まで下げておく。ルツボの温度を 1900°C とし、先の空焼きのときと同様の操作により、5 又は 10min 間ごとの空試験値を求める。この空試験値が一定になつたら、コック C_1 から捨試料を入れ、約 30 min 間脱ガスを行う。このときはアルゴンはコック C_2 から放出する。次にコック C_2 を吸収セル側に切りかえ、吸収液を滴定してわずかに青色にした後 30min 間アルゴンを通し、再び前と同じ色調になるまで滴定して空試験値を求める。吸収液のかきまぜは、液の表面が著しくスリバチ状にならない程

度でなるべく速い方がよい。空試験後吸収液が青色であることを確認してから、あらかじめ表面をヤスリで研磨し、石油ベンジンで洗浄し乾燥後ひょう量しておいた試料 (0.5~1g) をコック C_1 から投入し、発生した CO を CO_2 として吸収する。試料投入直後には多量の CO の放出があるから、約 5min 間後に一たん滴定するとよい。更に 25min 間そのままの状態を保ち、コック C_2 を大気側に切り替えてから吸収液を滴定した。連続して分析を行う場合はコック C_2 を吸収セル側に切りかえて 30min 間の空試験値を求めてから再び試料を投入するようにした。試料中の酸素量は次式により求めた。

$$O(\text{ppm}) = M(V-B) \times 16 \times 10^3 / W_s$$

ただし V : 試料投入時の滴定量 (ml),

B : 試料投入前後の空試験値の平均値 (ml),

W_s : 試料採取量 (g)

シヨ糖標準溶液を用いる検討においては、2.1 の方法で作製し前処理した金製小型ポットに、シヨ糖標準溶液一定量を補正すみのマイクロシリンジではかり取り、50°C に加熱し真空乾燥後デシケーター中に保存したものを試料として投入したこと、及び空試験と CO の抽出時間をそれぞれ 10min 間とした以外は、前の操作と同じである。但し上記シヨ糖入りポットは作製後その日のうちに使用した。

3. 結果および考察

3.1 炭素鋼による定量条件の検討

キャリアーガス抽出-電量法によつて酸素含有率 382 ppm と報告された炭素鋼を用いて、本研究で使用した装置によつた場合の酸素の抽出条件について検討した。その結果は Table 1 に示したとおりで、抽出温度 1900°C アルゴン流量 400 ml/min, 抽出所要時間 30 又は、40 min 間とするのが適当であつた。抽出時間は 40 min 間の方が安全ではあるが、5min 間ごとの CO 抽出量を測定した結果は Fig. 3 のようになっており、又抽出時間が長いとそれだけ空試験値も大になるので、通常は 30min 間でよいとした。もちろんこの抽出時間は、装置や試料により随時 Fig. 3 のような図を画いて検討しておく必要がある。

なお Fig. 3 から明らかなように、試料中の酸素の約 90% 程度のものは最初の 5min 間で抽出されてしまつてゐる。従つて、例えば酸素分析用標準試料等を用いて約 5min 間の抽出を行い、それで TBAH 標準溶液の標定を行えば、連続して分析を繰り返している限り、残りのわずかな部分は空試験値に含まれ、一応満足な結果が得られる可能性は十分ある。ただしその場合には空試験値

Table 1. Determination of oxygen in carbon steel.

(O content by other method :382ppm, Sample taken: ~1g, Ratio of sample: Sn=1:1~1:l.5)

Ar flow rate (ml/min)	Extrn. temp. (°C)	Extrn. time (min)	No. of detns.	O found (ppm)		Blank value (μg as O)
				mean	S_R	
200	1800	40	3	365	9	21
300	"	"	4	374	3	20
400	"	30	5	376	6	15
"	"	40	4	380	7	21
300	1900	30	2	375	1	13
"	"	40	"	371	12	19
400	"	30	9	379	10	20
"	"	40	5	387	4	26

Table 2. Determination of oxygen in standard samples and a stainless steel.

Sample	O standard value (%)	No. of detns.	O found (ppm)		Blank value (μg as O)
			mean	S_R	
JSS 184-6	0.0195	3	192	2.0	22
JSS 182-2	0.0045	5	45.1	1.2	21
JSS 181-1	0.0030	7	32.1*	2.1	21
"	"	3	29.3*	3.4	15
Stainless steel (13% Cr)	0.0040**	3	40.1	1.5	22

* Obtained by different analyst.

** Analysed in other laboratory by vacuum fusion-manometric method.

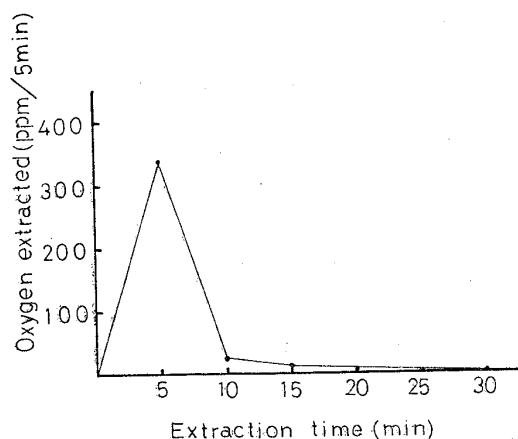


Fig. 3. Extraction curve of steel sample (O : 382 ppm).

は徐々に増加するし、又前回の分析から時間が経過すれば、空試験値が低下することになり、捨試料が重要な意味を持つようになる。電量法を始めとして市販の酸素分析装置の多くのものは、以上の理由から標準試料による校正が重要な意味を持つていることは明らかである。

3.2 酸素分析用標準試料及びステンレス鋼中酸素の定量

前節で定めた抽出条件すなわち2.3で述べた方法により、鉄鋼協会製酸素分析専用標準試料3種と、真空溶融-定容測圧法で酸素含有率を測定されているステンレス

鋼1種の酸素を分析した。その結果はTable 2に示したとおりで、本法はバラツキも小さく、又特に微量の酸素の定量法として優れた方法であることがわかった。なお、酸素含有率の多い試料に対しては、標準溶液の濃度を大にするとともに、吸収セルにおけるCO₂吸収が完全になるよう、例えばキャリアーガスの噴出孔を小さく、かきまぜ速度を大にして、気泡の滞留時間を長くするほか、吸収液を冷却することが有効であった。

3.3 装置校正用標準試薬としてのショ糖の利用

前述のようにTomichは炭素の電量分析法を審判分析法に採用する際に、燃焼部までを含めた全体の校正のための標準(管理)試料(Leitprobe)と、CO₂定量装置を校正するための標準(試験)物質(Testsubstanz)の両者を用いて校正することの必要性を強調したが、後者の目的に用いる物質は示していない¹⁾。そのような物質の持つべき条件としては、(a)純粋で組成が一定で化学量論的な計算ができること、(b)溶液として扱えて微量の採取が容易なこと、(c)採取した目的成分が容易にかつ確実に定量系へ抽出されること、(d)安価で簡単に作製できること等のことが考えられるが、著者らは炭素定量装置の場合は、ショ糖が適当であることを示した³⁾。

現在市販されている酸素定量用装置でも、炭素の場合

Table 3. Determination of oxygen in sucrose—The use of sucrose for calibrating the instrument of oxygen analyser—
(Ar flow rate: 200ml/min, Extn. temp.: 1900°C, Extn. time: 10min)

Type of crucible	O taken (μg)	No. of detns.	O found (μg)		Blank value (μg)	Recovery (%)
			mean	S _R		
Fig. 2 (a)	162	4	157	1	7.2	97
	155	〃	151	2	7.3	97
	79.0	〃	77.2	1.6	7.4	98
	42.0	〃	40.8	2.0	7.5	97
	20.3	〃	19.8	0.2	6.8	98
	10.3	〃	10.1	0.3	6.6	98
Fig. 2 (b)	161	3	162	2	7.1	101
	77.0	〃	78.0	1.7	6.7	101
	42.1	〃	42.4	0.9	6.2	101
	21.4	〃	21.6	0.6	6.0	101
	10.8	〃	11.0	0.2	6.3	102

と同様の標準(試験)物質が必要と思われるが、CaCO₃⁶⁾や、アルミニウムイソプロポキシドと鉄粉とを混合焼成したもの⁷⁾はいずれも固体であり、微量の採取が困難であるし、特に後者は酸素含有率が計算によつては得られないという問題点がある。又 Na₂C₂O₄ を溶液にして用いる場合もあるという⁸⁾が、著者らの別の検討によると⁹⁾、この試薬は 750°C 以下では 20 min 間程度の加熱では分解が不完全であり、又 800°C をこえると、Na₂CO₃ が分解し始めるなどのことがあり、必ずしも適当とは考えられなかつた。そこで本分析方法が、標定に用いた安息香酸の純度を基準にした、いわゆる絶対定量法であることを利用して、CO₂ 定量部分の装置校正用標準試薬として、炭素の場合と同様にショ糖の利用が可能かどうかを検討した。

ショ糖のうちでも白色氷砂糖又は白ザラメ糖は特に高純度であり、通常 99.9% ないしそれ以上はあるといわれている。ここでは後者を用いたとき表面洗浄後微細結晶になりすぎ、表面吸着水の影響が出ることを懸念して前者を用いることとした。すなわち市販氷砂糖を用いて 2 で述べた方法によつて一定量を金製ボートに採取したものを、鉄鋼試料を熔融するとき用いたと同じ Fig. 2 (a) の黒鉛ルツボに投入し、酸素を定量した結果を Table. 3 の上部に示す。ここで約 3% 低値を得た原因として、金製ボートを投入した直後に急激に発生した水分が、周囲のルツボ壁の黒鉛と反応しきつていなかつたためと考へて、ルツボの孔径を Fig. 2(b) のように狭くした。その結果は Table. 3 の下段のように、満足す

べき精度と正確さが得られた。尚ここでわずかに高値になつているのは、恐らく金製ボートの表面に吸着していた空気中の水分によるものと考えられる。平滑な金属表面でも、通常は 0.1~0.5 μg/cm² の水分が吸着されているからである¹⁰⁾。

文 献

- 1) W. TOMICH: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972), p. 239
- 2) 吉森孝良: 分析化学, 23 (1974), p. 1431
- 3) 吉森孝良, 加藤徳雄: 同誌, 26 (1977), p. 275
- 4) 吉森孝良, 加藤徳雄, 塩田孝司, 星野俊文: 同誌 26 (1977), p. 868
- 5) 吉森孝良, 加藤徳雄, 小池 厚: 日本金属学会誌 41 (1977), p. 1236
- 6) 中川義隆: 鉄鋼化学分析全書 (学振製鋼 19 委員会編), 8 (1963), p. 33 [日刊工業新聞社]
- 7) F. COOKE, S. HALL, and C. E. A. SHANAHAN: JISI (London), 207 (1969), p. 204; and W. R. BANDI, J. F. MARTIN, and L. M. MELNICK: Determination of Gaseous Elements in Metals, ed. by L. M. MELNICK, L. L. LEWIS, B. D. HOLT, (1974), p. 517 [Johh Wiley, New York]
- 8) 小鹿原猪一: 私信
- 9) T. YOSHIMORI, Y. ASANO, Y. TORIUMI, and T. SHIOTA: Talanta, 25 (1978), p. 603
- 10) T. YOSHIMORI and S. ISHIWARI: Bull. Chem. Soc. Japan, 42 (1969), p. 1282; 吉森孝良, 石割修一, 渡辺良雄, 原田 孝, 山田正二: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 808; 及び 齋藤 浩, 橋 孝二, 岡本 剛, 吉森孝良: 防食技術, 24 (1975), p. 505