



UDC 543.4 : 546.22 : 669.14

鉄鋼中の硫黄定量方法の変遷

大 槻 孝*

Transition of Methods for Determination of Sulphur in Iron and Steel

Takashi OTSUKI

1. ま え が き

通常の鉄鋼製造工程では、完全脱硫は困難であるので鉄鋼中にSは必ず存在することになる。このSは、溶融鑄鉄の流動性を不良にして凝固時の鑄縮みやガス放出を多くし、遊離黒鉛の出現を妨げて鑄物を硬く、しかももろくする。また鋼に対してSは、一般に加工性、鍛接性及び溶接性などに悪影響を与える上、鋼塊内での偏析の傾向が大きく局部的に平均分析値の3~4倍に達する高S部が認められることがある、そのためにもろくて融点の低いFeSが粒界に析出して脆性の悪化に寄与する不純有害成分であるということが出来る。しかし一部では、適切なMn量を共存させることにより微細なMnSを形成して鋼材の切削性を改善させることもある。

最近における鋼材の多角的な需要にこたえて鋼材の品質向上が叫ばれ、特に不純物の低減がそれに寄与することが認められてから諸種の精錬技術が進歩し、S含有率の低い鋼材が市販化されるに及んでLNG貯蔵タンクや寒冷地に敷設するラインパイプの製造が容易になつてきた。

一方これらの鉄鋼製造技術の発展を支えてきた分析技術もまた時代のニーズにこたえてそれなりの変遷をしてきている。すなわち、前述のように炉外脱硫などの新精錬技術が確立されるまでは、鉄鋼中のS含有率は原料中のそれに依存するところが大きく、特に第二次世界大戦前後までは原料事情によつて現在では考えられないような高S含有率の鉄鋼が製造されており、分析精度もそれ程考慮する必要はなかつた。しかし、鉄鋼中のS定量に適切な方法がなかつたためにそれなりの努力が払われて数多くの研究報告がなされていた¹⁾。脱硫技術の進歩と共に、S定量の高感度化と高精度化が要求されるに及び日常作業分析の基本となる湿式化学分析法の研究が重視され、日本工業規格(JIS)の改訂にまで及んでい

る。

以下、大正末期以降における鉄鋼中のS定量方法の変遷を湿式化学分析の分野に限定して述べることにする。なお、鉄鋼中のS定量方法についての我が国内での共同研究は、古くは昭和10年から日本学術振興会製鋼第19委員会第1分科会(当時の主査: 俵国一)で行われ、その成果が規格の制定や改訂につながっていた。昭和35年以降は、(社)日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会(当時の部会長: 池上卓穂)において業界内における共通問題点の共同研究として推進されてきている²⁾。

2. 規格制定の動機

第一次世界大戦後に起きた本溪湖煤鉄公司と川崎造船所との間に生じた「銑鉄一千万円事件」裁判の参考人として出廷した故俵国一博士が、銑鉄中のS分析値が分析方法によつて著しく異なる事実を知り、統一した規格分析法を緊急に制定されるべきであることを痛感なされたことが、我が国における分析方法の工業標準化の動機であつたと東大名譽教授宗宮尚行博士によつて述べられている³⁾。

この事件は、銑鉄中のS分析値をめぐつて論争されたもので国内3分析所で鑑定分析した結果、当時日常分析に用いられていた塩酸分解-硫化水素発生-硫化カドミウム沈殿法で求めた値が低値であつたにもかかわらず商取引上の約束として意義あるデータとして採択されたものである⁴⁾。このとき対象となつた分析方法は、亜鉛アマルガムを添加して強力な還元を行つてSの発生率を改善した方法⁵⁾である。現在の分析技術をしてみれば、特に銑鉄中のS定量に関しては前者の方法は最初から採用されなかつたであろう。

3. 経 時 的 変 遷

まず大正末期から現在に至るまでの経時的変遷につい

昭和55年11月10日受付(Received Nov. 10, 1980) (依頼技術資料)

* 新日本製鉄(株)基礎研究所(Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

表 1 鉄 鋼 中 の 硫 黄 定 量 方 法 の 変 遷 一 覧

西 歴	日 本 歴	参 考 事 項	鉄 鋼 中 の 硫 黄 定 量 方 法			
			重 量 法	発 生 法	燃 焼 法	そ の 他 の 方 法
1920	大正 9	1918 第一次世界大戦終結 鉄鉄一千万円事件		1923 正田 ⁶⁾ 亜鉛アマルガ ム還元法発表	1920 Vita ¹¹⁾ 燃焼-よう素滴 定法発表 1925 Holthaus ³⁷⁾ 燃焼中和 滴定法発表	
1930	昭和 5	1927 工業品規格統一調査会発足 鉄鋼の炭素分析方法 (JES 55) 公布	1930 JES 108 鉄鋼の硫黄分 析方法 ¹²⁾ (炭素鋼に適用)			
1935	10	1935 学振 19 委に第一分科会(分 析) 設立	1930 JES 108 鉄鋼の硫黄分析方 法 ¹²⁾ (銑鉄, 特殊鋼, 合金鉄 に適用)		1937 石丸 ¹³⁾ 燃焼-重量法 発表 1939 石丸 ¹⁴⁾ 燃焼-よう素滴 定法発表 1940 金森 ¹⁵⁾ 燃焼-中和滴定 法発表	
1940	15	1941 第二次世界大戦開始	1944 臨 JES 551 (JES 108に同じ)	1944 臨 JES 551 (JES 108 に同じ)	1942 学振第一法 (燃焼-中 和滴定法) 決定 1944 JES 551 雜則に採 用 (燃焼-中和滴定法)	
1945	20	1945 第二次世界大戦終結			1947 学振第一法 ³⁸⁾ (燃焼- 中和滴定法) 改訂	1947 学振第二法 ¹⁷⁾ (遠心 分離法) 決定
1950	25		1953 JIS G 1215 公布		1953 JIS G 1215 公布 (燃焼-中和滴定法)	
1955	30	1954 鉄鋼標準試料委員会設立	1954 Nydahl ¹⁰⁹⁾ 活性アルミナ分 離法発表			
1960	35	1960 鉄鋼技術共同研究会*に鉄鋼 分析部会設置 1961 鉄鋼イオウ分析小委員会設 立	1958 JIS G 1215 改訂 (銑鉄に適用)	1960 Tyou ²⁴⁾ ら:メチレン 青光度法発表 1962 相, 柿田のメチレン 青光度法発表	1958 JIS G 1215 改訂 (高 周波誘導炉の追加)	
1965	40	1964 *日本鉄鋼協会共同研究会と 改称 1966 鉄鋼化学分析分科会設置 1967 ISO/TC17/SC1 国内委員会 設置	1963 JIS G 1215 改訂 ¹³⁾ (鋼にも適用, 洗液からの回 収追加)		1963 JIS G 1215 改訂 (標準鋼による力価 補正)	

1968	化学分析科設置	1968 ISO R671 燃焼-ほう酸ナトリウム滴定法 1969 JISG 1215 改訂 (燃焼よう素酸滴定法, 燃焼パラローブ法, ニリンン吸光度法の採用)	1968 燃焼-ほう酸ナトリウム滴定法 1969 JISG 1215 改訂 (燃焼よう素酸滴定法, 燃焼パラローブ法, ニリンン吸光度法の採用)	1977 同位体希釈法発表 ⁴²⁻⁴⁴⁾
1974	硫黄定量法検討小委員会設置	1969 JIS G 1215 改訂 (備考にMI BK分離法, 活性アルミナ分離法) 1971 ASTM E350 に試験的方法としてクロマトグラフ重量法記載 1979 JIS G 1215 改訂案作成 MI BK分離法, 活性アルミナ分離法) 1979 JIS G 1215 に還元蒸留メチレンブルー吸光度法を提案	1979 JIS G 1215 改訂案作成 (電導度法, 電量法, 赤外線吸収法の追加)	
1975	50			
1980	1990 JIS Z2616 (金属材料の硫黄定量方法通則) 公布	1930 ISO 4934 (活性アルミナ分離法) 制定		

(注) 規格およびそれぞれに準ずる方法を中心として記載

て述べる (表1参照).

3.1 昭和初期頃までの定量方法

LUNDEL らの著書⁶⁾によれば, 大正末期から昭和初期頃の鉄鋼中のS定量方法としては次の5方法が述べられている.

- (a) 鉄還元後硫酸バリウム沈殿法
- (b) 発生法 (日常分析法)
- (c) 塩酸ミスト気流中での強熱発生法⁷⁾
- (d) 鉄の予備分離法
 - i) 硝酸鉄焼付け炭酸ナトリウム分離法⁸⁾
 - ii) MEINEKE 法⁹⁾ (塩化第二銅カリウム試薬使用)
 - iii) エーテル抽出法¹⁰⁾
- (e) 酸素気流中燃焼法¹¹⁾

しかし, これら5方法を詳細に観察すると(d)の鉄の予備分離法は(a)の鉄還元に対応する操作部分でSの定量精度向上対策であり, 方法の原理としては(a)の範ちゆうに入れることができる. また(c)の方法も硫化水素発生率の向上対策と考えれば(b)の範ちゆうに入れることができる. 従つてこの時点におけるS定量方法は, 重量法, 発生法及び燃焼法の3方法に大別でき, 現行の定量方法の基礎はすでに完成されたとみてよい.

この頃における我が国の鉄鋼中のS定量方法は, 当時の技術の集大成として昭和5年に決定された日本標準規格 (JES-108) にみることができる¹²⁾. このJESには, 炭素鋼分析方法として硫化水素発生法が, 銑鉄, 特殊鋼及び合金鉄分析方法として硫酸バリウム重量法が規定されている. なお, 当時のS定量方法の研究は, 主として銑鉄に関するものが多かつたようである¹¹⁾.

3.2 第二次世界大戦前後頃の定量方法

世界に戦雲がたなびき始めるにつれ鉄鋼の需要が増加してS定量方法の迅速化が要求されだした. すなわち, それまで長い間日常作業分析の座を確保してきた硫化水素発生法では不満足となつたことから, しだいに燃焼法についての研究報告が増加してきた.

我が国における燃焼法に関するもつとも古い文献は, 石丸¹³⁾によるもので, 燃焼ガスを過酸化ナトリウム溶液に吸収させて重量分析でSを定量している. ちょうどその頃, 日本学術振興会の中に化学分析に関するワーキング・グループとして第一分科会が設置され¹⁴⁾, 迅速分析法の産学共同研究が開始された. 現行における燃焼法の基本となる方法は, 燃焼-よう素酸カリウム滴定法については石丸¹⁵⁾が, 燃焼-中和滴定法については金森¹⁶⁾が報告している. 日本学術振興会製鋼第19委員会第一分科会では後者の方法について共同研究を行つて学振迅速第一法 (昭和17年5月決定) を確立した. また, 臨時日本標準規格第551号 (昭和19年3月決定) でも雑則に燃焼-中和滴定法を規定し, 銑鉄, 炭素鋼, 特殊鋼及びフェロモリブデンを除くフェロアロイに適用している (付録参照).

燃焼法は、迅速ではあるが 1100~1300°C の高温を必要とすることから、終戦直後に非金属発熱体や良質の耐火物（燃焼管やポートなど）の入手難のため硫酸バリウム-遠心分離法¹⁷⁾が学振迅速第二法（昭和 22 年 6 月決定）として採用された。この方法は、BaSO₄ の沈殿を遠心分離機にかけて得られたかさ高から S を定量する方法で、迅速性はやや満足できるが精度や正確さに欠けている。

また、この頃の規格分析法（臨 JES-551）（付録参照）は、前述の JES-108 をごくわずかに改訂した方法で、銑鉄、特殊鋼及びフェロアロイを対象に硫酸バリウム重量法が、炭素鋼を対象に硫化水素発生法が採用されていた。また、雑則として燃焼-中和滴定法が規定されていたのはすでに述べたとおりである。

3.3 昭和 30 年前後頃の定量方法

朝鮮事変を契機として我が国の鉄鋼生産量は急増し、工業標準化の再建も着実に進歩をみせた。すなわち、戦時中に決められた臨時日本標準規格も日本工業規格（JIS）として新たに登場し、S 定量方法は JIS G1215-1953 として制定された。

この新規格では、燃焼-中和滴定法が主たる方法として位置づけられ、硫化水素発生法が姿を消して硫酸バリウム重量法が存続した。その後、1958 年の JIS 改訂で、燃焼法に高周波誘導加熱炉が追加採用され、重量法は銑鉄へのみ適用するように変更された。

ちょうどその頃、JIS は 3 年ごとに見直されることになっており、その都度、専門委員会が工業標準調査会に設置されて各所から提出された改訂意見を審議していたが、急増する我が国の鉄鋼生産に対応する迅速分析法の規格化などについて常設委員会の設置が要請され、東北大学名誉教授後藤秀弘博士のご尽力によって昭和 35 年 12 月に日本鉄鋼協会共同研究会（当時は鉄鋼技術共同研究会と呼ばれていた）の中に鉄鋼分析部会が開設された。この設立目的は、機器分析の現場作業への移行と合理化に加えて、化学分析の作業能率の向上と正確化にあった²⁾。特に化学分析に関しては、その直後に S と P の分析に関する小委員会が設けられたことをみても鉄鋼分析部会設立の動機の一因に S 定量方法の問題点があったことは既述の過去における分析方法規格化の動機に一致していることに何らかの因縁を感じざるを得ない。

また、我が国における鉄鋼標準試料は、日本標準規格、鉄及び鋼の分析方法が制定された昭和初期に当時の商工省が中心となって官営八幡製鉄所で製造され始め、昭和 8 年頃には炭素鋼、鉄鋼及び特殊鋼など 11 種が日本鉄鋼協会を通じて頒布されていた¹⁸⁾。その後、少しずつ日本鉄鋼標準試料（JSS）の品種が増加されてはいたが、戦後における我が国の鉄鋼生産に追いつけないことから昭和 29 年に日本鉄鋼協会に鉄鋼標準試料委員会（当時の委員長：蜂谷茂雄）が設立されて鉄鋼標準試料

の整備拡充が図られることになった。この標準試料が、S 定量方法の変遷を如実に表現している。

3.4 昭和 40 年前後頃の定量方法

前述の鉄鋼分析部会の開設直後、昭和 36 年に同部会内に鉄鋼イオウ分析小委員会（小委員長：小泉武二）が設立されて JIS 法（JIS G1215-1958）と ASTM (American Society for Testing and Materials) 法（ASTM E30-1956）との間での S 分析結果に差があることの追究が行われ、その結果として JIS G1215-1963 の改訂版が制定された。ここで特筆したいことは、この時点から JIS に制定される鉄鋼分析方法は事前によく検討された方法となったことと国際化の舞台に進出し始めたことである。

1963 年版の JIS に規定された S 定量方法の主な改訂内容は次のとおりで、

- (a) 硫酸バリウム重量法：沈殿洗液からの回収操作を追加
- (b) 燃焼法：滴定標準溶液の力価決定を S 含有率既知の標準試料の使用に変更

結果的に ASTM 法（現時点で ASTM E350-1977）に類似した定量方法となり、それによつて得られる分析値も NBS (National Bureau of Standards, U. S. Department of Commerce) の表示値に近似する値となった。

上述の成果を収めて鉄鋼イオウ分析小委員会は、昭和 39 年に解散し、以後 S 定量方法について昭和 41 年に設立された鉄鋼化学分析分科会（当時の主査：武井格道）——昭和 43 年に化学分析分科会と改称された——で検討された。これら鉄鋼分析に関する常設委員会で得られた成果は、昭和 42 年に国際標準化機構（International Organization for Standardization—ISO と略）の ISO/TC 17 (鋼)/SC 1 (化学分析) に P メンバーとして入会できる原動力ともなり、その対策委員会として日本鉄鋼協会標準化委員会 ISO 鉄鋼部会 SC 1 分科会（当時の主査：池上卓穂）が設立された。

その頃 ISO では、鉄鋼中の S 定量方法として燃焼-ほう酸ナトリウム滴定法（ISO R671-1968）を規定していた。この方法の特徴は、フィルター・カートリッジと先細り燃焼管の採用で燃焼ガスを迅速に吸収液中に導入することによつて回収率の向上を図つたことにあり、滴定標準溶液は理論力価を使用している^{19,20)}。

また、この頃から特殊鋼中の微量 S 定量方法の精確度向上が要求されて 1969 年版の JIS 改訂に反映された。すなわち、重量法では鉄マトリックスの分離法（MIBK 抽出及び活性アルミナ分離）が追加され、燃焼法にはパラローズアニリン吸光光度法が新規採用された。

3.5 昭和 50 年前後以降の定量方法

我が国の粗鋼生産高が世界第三位に上昇し、日本製品が世界に雄飛した時点で改めて世界的に有名な各国の鉄鋼標準試料中の S を定量してみると（分析方法：ISO R 671-1968；燃焼-ほう酸ナトリウム滴定法）表 2 のよう

表 2 各国標準試料中の S 表示値のレベル差*

標準試料	JSS (日本)	NBS (アメリ リカ)	BCS (イギ リス)	BAM (西ド イツ)	IRSID (フラ ンス)
平均収率 (%)	93.0	89.4	95.3	98.2	96.2
実験 試料数	2	4	6	5	4

* 理論力価を用いた燃焼-滴定法 (ISO R671) によつて求めた平均収率(%) $(=[\text{分析値}] \times 100 / [\text{表示値}])$ で示す。
BAM: Bundesanstalt für Materialprüfung²²⁾
IRSID: Institut de Recherches de Sidérurgie²²⁾

になり、各国の標準試料の S 表示値にレベル差があることが分かった²¹⁾。

表 2 に示すデータは、実験試料数が少ないので若干疑問視される向きもあるが、これに類似する結果が針間矢ら²³⁾によつて図 1 のように述べられていることで明確となる。すなわち、鉄鋼中に通常不純物として存在する S 含有率域 (0.01~0.03%) においては、NBS がもつとも高い S 含有率を、次に JSS が、更に BCS (British Chemical Standards—Bureau of Analysed Samples, Ltd. で発売している標準試料のうち湿式化学分析用に調製されたものに対する略号) がもつとも低い値を示していることが判然としてきた。

このようなことから、前述の鉄鋼分析部会化学分析分科会 (当時の主査: 岸高壽) の中に再び硫黄定量法検討

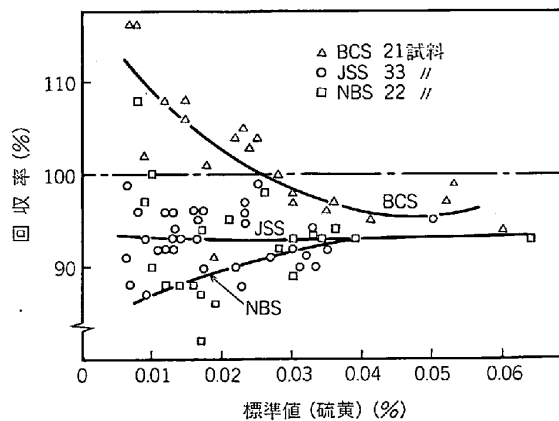


図 1 各国標準試料の硫黄標準値と回収率の関係

小委員会が昭和 49 年に設置され (小委員長: 昭和 50 年まで津金不二夫, それ以降筆者), JIS の見直しのほか高品質な鉄鋼の生産に対応する極微量 S 定量方法の確立を目標とすることになった。この小委員会は現在も活動を続けているが、途中における成果として JIS G1215 の新しい改訂案を次のように提案している。

(1) 硫酸バリウム重量法: この方法は、化学量論的基準法として位置づけ、炭素鋼分析法として MIBK 抽出鉄分離法を、すべての鉄鋼に適用できる方法として活性アルミナ分離法 (ISO 4934-1980) を採用する。なお、BaSO₄ の沈殿条件を改善して洗液からの回収操作を省略する。

(2) 燃焼法: 定量系としてこれまでの中和滴定法及びよう素酸カリウム滴定法に加えて導電率法、電量法及び赤外線吸収法を追加し、いずれも S 含有率既知の標準試料対比で分析する方法とする。

(2) 還元蒸留-メチレンブルー吸光光度法: Tyouら²⁴⁾及び類似する他の文献^{25)~31)}をベースに改善した方法で、SO₄²⁻を KI+H₃PO₂ で還元蒸留し、生成した H₂S を酢酸亜鉛の吸収溶液に吸収させた後、Fe³⁺ の共存下でジメチル-p-フェニレンジアミンと反応させてメチレンブルーを生成させる吸光光度法である。この方法は、S 含有率 0.05% 未満の微量域試料に適用することを主眼としている。

このような提案をした時点で、鉄鋼標準試料委員会 (当時の委員長: 池野輝夫) は燃焼法を適用する際の基準試料として表 3 に示すものを選定し、標準値決定の際に使用するようにしている。これらの値は、上述の JIS G1215 改訂案法 (硫酸バリウム重量法、還元蒸留-メチレンブルー吸光光度法) で共同実験して求めたものであ

表 3 鉄鋼標準試料委員会で選定している S 基準試料

試料名	S 含有率基準値 (%)
JSS S-21	0.0058 ± 0.0005
JSS S-22	0.0213 ± 0.0012
JSS S-23	0.0293 ± 0.0018

(注) 上記 3 種のほかに 0.0015% および 0.06% 程度含有する基準試料を検討中である。

表 4 日本鉄鋼標準試料と外国標準試料の S 表示値の関係式

国別	関係式	供試料数	供試料 S 含有率範囲 (%)
アメリカ (NBS)	$S_{JSS} = 0.923 \cdot S_{NBS} - 0.0012$	3	0.01~0.03
イギリス (BCS)	$S_{JSS} = S_{BCS}$	4	0.01~0.04
西ドイツ (BAM)	$S_{JSS} = 1.080 \cdot S_{BAM} - 0.0010$	6	0.01~0.06
フランス (IRSID)	$S_{JSS} = 1.080 \cdot S_{IRSID} - 0.0010$	4	0.01~0.03

記号の説明: (例) S_{JSS} : JSS に表示されている S 含有率 (%)

る。

前述の硫黄定量法検討小委員会は、新しい JIS 改訂案を基に世界各国の標準試料²²⁾を分析し、各表示値について日本鉄鋼標準試料の基準値(表3)との関係を求めて表4のような結果を得ている。すなわち、日本鉄鋼標準試料の基準値は、近く制定される新 JIS 分析法で求めた値であり、鉄鋼中の S の恒常含有率範囲内(0.01~0.03%)で欧州主要国における S レベルと差のない結果

であるということが出来る。このことは、ISO 4934-1980(活性アルミナ分離硫酸バリウム重量法)が審議段階で日英両国が BCS を共通試料として共同実験した結果²²⁾で制定された事実からして新 JIS の S 定量方法は ISO と整合されたとみて差し支えないものと考えられる。

しかし、ここで注目しなければならないのは、NBS 表示値との間に 14% 程度の差(表示値が常に高目)が得

表 5 重量法による鉄鋼中の S 定量方法の比較

方法 手順	LUNDEL らの方法 ⁶⁾ (1931)	ASTM E350 (1977)	BS 1121 (1957)
適用範囲	—	0.005~0.0%	鋼中の全範囲
試料はかり 取り量	4.75 g	5.0 g	1~5 g (S 含有率による)
試料の分解	HNO ₃ 30 ml, 難溶の場合 HCl 滴加 Na ₂ CO ₃ 0.5 g 添加, 蒸発乾涸, 15 min 焼付け HCl 30 ml 添加, 蒸発乾涸 HCl 30 ml 添加, シロップ状ま で蒸発	HNO ₃ 75 ml, 難溶の場合 HCl 滴加 Na ₂ CO ₃ 0.5 g 添加, 蒸発 10 ml まで HCl 30 ml 添加, 蒸発乾涸 HCl 30 ml 添加, シロップ状ま で蒸発	0.1 g KNO ₃ +HNO ₃ 35ml+HCl 50 ml 蒸発乾涸
Fe ³⁺ の還元 または分離	HCl 5 ml+H ₂ O 20 ml 溶解 Zn(20-30mesh) 5 g 添加, 加温 傾斜ろ過, HCl (2+98) 洗浄 (全量約 75 ml)	HCl 10 ml+H ₂ O 25 ml 溶解 Zn(20-30mesh) 5 g, 90~100° C 加温 ろ過, HCl(1+99)75 ml で洗浄	HCl 35 ml 溶解 塩酸ヒドロキシルアミン 10 g 添 加, 蒸発, 始め強く後ゆつくり 固形まで, HCl 10 ml 溶解 ろ過, HCl(0.5%) 洗浄 (50 ml 以内) (ろ洗液量 全 120 ml)
沈 殿	60~70°C, BaCl ₂ 溶液(10%) 10 ml 静置: 18~24 h	60~70°C, 一定かくはん BaCl ₂ 溶液(100 g/l)20 ml 添加 静置: 60~70°C, 2 h 室温, 12 h	BaCl ₂ 溶液(10%)20 ml 添加 (<0.015% S の場合既知量の SO ₄ ²⁻ を添加) 静置: 温浴上 1 h, 室温一夜間
ろ過・洗浄	ちみつろ紙 洗浄: BaCl ₂ ·HCl 洗浄液 熱水(max 50 ml)	9cmちみつろ紙およびろ紙パル プ 冷 HCl(1+99) 1~2 回 熱水	ちみつろ紙 BaCl ₂ ·HCl 溶液 冷水
洗液からの 回収	洗浄乾涸 HCl 数滴+熱水 50 ml, 溶解 BaCl ₂ 溶液(10%) 1 ml 70~80°C 1 h 以上静置 ろ過洗浄	洗液+BaCl ₂ 溶液(10%) 2 ml 乾涸まで蒸発 HCl (1+1) 1 ml+温水 25 ml 溶解 60~70°C, 12 h 以内静置 ろ過洗浄	(回収せず)
ひょう量	強熱(白金るつぼ) H ₂ SO ₄ (1+1) 1 滴, HF 1 ml 添 加 乾燥, 強熱, 冷却, ひょう量 空試験補正	強熱(白金るつぼ) H ₂ SO ₄ (1+1) 1 滴, HF 1 ml 添 加 乾燥, 強熱, 冷却, ひょう量 空試験(2個の平均)補正	乾燥, 強熱(850°C), (磁器るつ ぼ) ひょう量 空試験補正

* 鉄鉄への適用について規定してあるが当然炭素鋼への適用可と考える¹⁾

られることである。このような差があることは PRONK
ら²⁰⁾も指摘しており、鋼の場合で 0.0023%、銑鉄の場
合で 0.0044% であると述べている。この点に対しては、
ASTM の年次報告では 1971 年から Tentative revision
として ISO 4934 類似の方法を記述していることから
近い将来に解決される問題であると考えられる。また、
これが ISO の仕事でもある。

4. 方法別変遷

以上、大正末期から現在に至るまでの S 定量法に關する
経時的な流れを記述したが総花的な説明となつたので
技術的解説が少なかつたきらいがある。以下に方法別に
技術的解説を加えて説明することにする。なお、説明上一
部重複がある点はご容赦願いたい。

(炭素鋼への適用を対象に記載)

JES (1932)	JIS G1215 (1963)	JIS G1215 (1980 案)	ISO 4934 (JIS G1215-1980 案)
*	0.005% 以上	0.005% 以上(炭素鋼のみ)	0.003% 以上
5 g	2~5 g (S 含有率による)	1~10 g (S 含有率による)	10~20 g (S 含有率による)
HNO ₃ 75 ml + KClO ₃ 約 1 g 蒸発 10 ml HCl 30 ml 添加, 蒸発乾涸 HCl 40 ml 添加, 蒸発乾涸 110°C で 30 min 加熱 HCl(1+1) 約 60 ml + H ₂ O 50 ml ろ過, HCl(2+100) 洗浄 皮膜まで蒸発	KClO ₃ 1 g + HNO ₃ 50 ml + HCl 50 ml 蒸発約 10 ml まで HCl 30 ml, 蒸発乾涸 (約 150 °C) HCl 30 ml, 蒸発乾涸 (約 150 °C) 更に約 110°C で 30 min 加熱 HCl(1+1) 60 ml + H ₂ O 50 ml ろ過, HCl(2+100) 洗浄→蒸 発約 10 ml	KClO ₃ 1 g + HNO ₃ 30~50 ml + HCl 30~50 ml, 蒸発約 20 ml (約 200°C) HCl 30 ml + HF 数滴, 蒸発 乾涸 HCl 30 ml, 蒸発約 20 ml (約 200°C) HCl 30 ml, H ₂ O で液量約 80 ml ろ過, HCl(1+9) で洗浄 ろ洗液→約 30 ml に濃縮	Br 1 ml + HNO ₃ (1+1) 50 ml + HNO ₃ (1+1) 50 ml H ₂ SO ₄ (0.48mgs/10ml) 10 ml 添加 HClO ₄ 120 ml + HF 数滴 白煙発生まで蒸発 熱水 200 ml, Fe ²⁺ 溶液滴下 (Cr ⁶⁺ の還元), ろ過
HCl 20 ml + H ₂ O 30 ml 溶解 Zn 5 g, 加熱 ろ過, HCl(2+100) 洗浄 (液量 250 ml)	HCl 10 ml + H ₂ O 25 ml Zn 5 g, 60~70°C 加温 ろ過, HCl(1+99) 70~80 ml で洗浄	HCl(2+1) 70 ml MIBK 抽出, 鉄除去 HNO ₃ 10 ml, HCl 30 ml 蒸 発 HCl 30 ml 蒸発, H ₂ O 20 ml ろ過熱 HCl(1+200) 50 ml 洗浄	活性アルミナ分離 NH ₄ OH(1+19) 15 ml, NH ₄ OH(1+99) 40 ml H ₂ O 30~40 ml で SO ₄ ²⁻ を 溶離 HCl(1+9) 中和, 過剰 2 ml 濃縮(約 50 ml), ろ過
70°C BaCl ₂ 溶液 (10%) 10 ml 添加 かくはん 静置: 一週間	60~70°C, かくはん BaCl ₂ 溶液 (10%) 10 ml 滴下 かくはん 5 min 静置: 60~70°C, 2 h: 室温 1 週間	標準硫黄溶液(0.05mgS/ml) 10 ml, 加熱. 一定かくはん, BaCl ₂ 溶液 (10%) 10 ml 滴下 2 h 静置 沈殿凝集剤 2 ml, かき混ぜ, 1 夜放置	BaCl ₂ 溶液 (1.22 g/l) を S 量 に応じて滴下, 1 h 静置 BaCl ₂ 溶液 (1.22 g/l) 過剰 20 ml 添加 室温 12 h 放置
(ろ紙の指定なし) HCl(2+100) 温水	ろ紙(5種C)でろ過) BaCl ₂ ·HCl 溶液 1 回洗浄 このろ洗液は棄却 BaCl ₂ ·HCl 溶液 2~3 回, 熱水で Cl ⁻ なくなるまで洗浄	ろ紙(5種C, 11cm) + ろ紙パ ルプでろ過 BaCl ₂ ·HCl 溶液 3~4 回洗浄 熱水洗浄 Cl ⁻ なくなるまで	ろ紙(6種, 9cm) でろ過 冷水 5~10 ml で 6 回洗浄
(回収せず)	洗液 + BaCl ₂ 溶液 (10%) 2 ml 乾涸近くまで蒸発, 余熱乾燥 HCl(1+1) 2 ml + 温水 25 ml 60~70°C, 2 h 以上 ろ過洗浄	(回収せず)	(回収せず)
強熱 (白金るつぽ) ひょう量 空試験補正	低温炭化, 500°C 灰化 (白金 るつぽ) 800°C 強熱, 恒量 ひょう量 空試験補正	低温炭化, 500°C 灰化 (白金 るつぽ) 800°C 強熱, 恒量 ひょう量 空試験補正 (SO ₄ ²⁻ 一定量添 加)	炭化後低温灰化 800°C 強熱 ひょう量 空試験補正 (SO ₄ ²⁻ 一定量添 加)

4.1 重量法

化学量論的基準法としての硫酸バリウム重量法の位置づけは、古今を通じて変わらない。しかし、この方法では定量値が得られるまでに2日間もの長時間を必要とすることなどのために発生法や燃焼法などの簡便法の開発が進められた。

硫酸バリウム重量法には、次の3件の重要ポイントがあり、それぞれのポイントをめぐって変遷があつた(表5参照)。

- (a) 硫酸塩への酸化
- (b) 沈殿の生成
- (c) 沈殿のひょう量

硫酸塩への酸化については、変遷というよりはそれぞれ個有の方法を継続しているといった方がよい。全体的に共通していることは、 HNO_3 単味あるいは $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ の混酸で分解(このとき他の酸化剤を共存させることがある)した後、一般にはアルカリ塩類を共存させて塩酸乾涸を繰り返して HNO_3 分を除去している。

沈殿の生成条件については、先ず BaSO_4 の沈殿生成に妨害するマトリックス成分の Fe の処置法によつて還元法(Zn あるいは塩酸ヒドロキシルアミンを使用)、MIBK 抽出分離法及び活性アルミナ分離法などが採られている。

これまで長年月我が国の規格分析法として採用されてきた Zn 還元法は、例えば Cr が存在すると硫酸塩を還元して低値やばらつきの原因となるため適用範囲が炭素鋼に限定され、また、最近のように S 含有率が減少するに及んでその精度が不満足であるなどのため、Fe の分離法が採られる方向に進んでいる。JIS では、すでにそのために 1969 年版改訂の際に MIBK 抽出分離法と活性アルミナ分離法が備考法として採用され、近く改訂予定の JIS には MIBK でほとんど大部分の Fe を抽出分離して Zn 還元をしない方法を炭素鋼に限定して採用することにし、鉄鋼全般に対しては NYDAHL²³⁾ が開発した方法をベースとし、最終的に日英が共同実験して成案した活性アルミナ分離法(ISO 4934-1980)を採用することにしている。

次に、 BaCl_2 溶液添加時の条件であるが、これは Fe^{2+} の存否が左右する。一般に Fe^{2+} 共存の場合は、60~70°C の加温下で BaCl_2 溶液を滴下しているのに対して、 Fe^{2+} が共存しない場合は、室温下でしかも化学量論的に予想含有率に匹敵する最少限の BaCl_2 を反応させ、その後少過剰の BaCl_2 を加えて熟成させるなど BaSO_4 沈殿ができるだけ不純化しない条件を選び、ろ過後の洗浄でも冷水を用いて BaSO_4 の損失量を最少限に抑えている。新 JIS 予定の方法では、少量の Fe^{2+} が共存するので SO_4^{2-} の一定量を追加し、更に、沈殿凝集剤(ポリアクリルアミド—商品名:セパラン)を加えて BaSO_4 沈殿の熟成を容易ならしめている。この場合、沈殿の沈

表 6 硫酸バリウム重量法の分析精度

方 法 (実験した S 含 有率範囲)	室内標準偏差	室間標準偏差
MIBK抽出分離法 (0.005~0.03%)	$0.0192 \times S (\%)$ +0.0002	$0.0449 \times S (\%)$ +0.0001
活性アルミナ分離 法 (0.007~0.05%)	$0.0146 \times S (\%)$ +0.0004	$0.0336 \times S (\%)$ +0.0011

(注) MIBK抽出分離法は、炭素鋼試料のみを、活性アルミナ分離法は、炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼など各種の鋼試料を供試料とした。

浄には熱水を用いているが、空試験溶液中にも一定量の SO_4^{2-} が添加されているので洗液への溶解量が両者近似するため、補正可能である。従つて、より誤差導入が多く、しかも、長時間を要する洗液からの回収操作を省略している。

BaSO_4 のひょう量については、最近では低温で灰化した後“800°C 強熱”と温度が明記されるようになってきたのは温度制御精度のよい電気炉の使用が可能となつたためである。

しかし、このように改善されても硫酸バリウム重量法の分析精度は表6に示すような値で、室間標準偏差の変動係数 10% に相当する S 含有率を定量下限とすれば、0.005% がその限界点である。最近のように不純物低減のための精錬を行つた鋼材では、しばしば ppm 台の S 含有のものもあるので、このような場合には重量法はもはや基準的方法ということとはできない。

4.2 硫化水素発生法

塩酸分解-硫化水素発生法(付録参照)は、炭素鋼にのみ限定すれば迅速でよい方法とされてきたが、より迅速で適用範囲の広い燃焼法に押されて 1953 年の JIS 制定の際に規格からはずされた。その後、1960 年頃から還元蒸留-メチレンブルー吸光度法が発表され^{24)~27)}、鉄鉱石分析法²⁸⁾として ISO に提案されてから鉄鋼分析への実用化^{29)~31)}が始まり、前述の硫黄定量法検討小委員会で共同研究を実施し、種々改善を加えて再現性のよい方法を確立し、0.05% 未満の微量 S 定量方法として JIS 案とした。

この方法は、呈色反応が化学量論的ではないので収率と精度のよい条件を選定することが必要である²⁹⁾。すなわち規定された条件を遵守すれば精度のよい方法であり、しかも K_2SO_4 試薬で作成した検量線を用いることができるので準化学量論的方法として微量域の S を定量する基準的方法に位置づけることができる。ちなみに JIS 案としての還元蒸留-メチレンブルー吸光度法の分析精度は表7のとおりで、5ppm 程度がその定量下限である。

最近では 10ppm 以下の極微量域の S を定量しようとする試み^{34)~36)}がなされている。

表 7 還元蒸留-メチレンブルー吸光光度法の分析精度

供試料 S 含有率 (%) 範囲	室内標準偏差	室間標準偏差
0.0003~0.006	$0.0283 \times S (\%) + 0.00003$	$0.0303 \times S (\%) + 0.00006$
0.006~0.03	$0.0189 \times S (\%) + 0.0025$	$0.0461 \times S (\%) - 0.00009$

4.3 燃焼法

現在の鉄鋼の生産工程では、秒単位での分析が要求されている。このためには光電測光式の発光分光分析が利用されているがここではそのことについては触れないことにする。しかし、発光分光分析では 0.005% 以下の定量については分析精度に難点がある。その意味で現在もつとも利用されている燃焼-赤外線吸収法の存在価値が高く、最近では感度 0.1ppm、定量時間 30 s の分析装置が市販されている。

燃焼法 (表 8 参照) は、1920 年代によく素酸カリウム滴定法¹¹⁾や中和滴定法³⁷⁾が発表され、第二次世界大戦開始直前に国内でもそれらの追試結果¹⁵⁾¹⁶⁾が発表された。その後、中和滴定法は 1942 年に学振迅速第一法 (1947 年に改訂³⁸⁾) として、1944 年には臨時日本標準規格 551 号雑則 (付録参照) として採用されている。この頃の方法は、耐火物の問題から燃焼温度 (1100~1200°C) が低く、助燃剤を使用していないことから低値問題に悩まされていた。この問題は、1953 年に JIS G1215 として制定されても相変わらず続いていたが、迅速性、簡便性などの点から硫化水素発生法に代って日常作業分析の座を確保した。各事業所は、個別に燃焼法の適用を拡大するため種々の検討結果を日本学術振興会に発表している³⁹⁾が、我が国において燃焼-中和滴定法が完成の域に達したのは鉄鋼イオン分析小委員会で検討されて提案され、改訂された JIS G1215-1963 の方法からである。

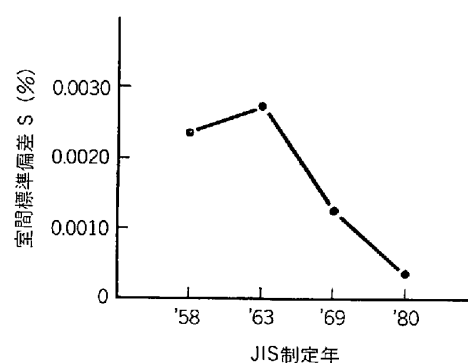
この時点では、抵抗炉による燃焼温度は 1450°C に、酸素流速も 1500 ml/min にアップされ、高合金鋼試料には助燃剤として Cu が添加されることになった。しかし、これでも理論力価では低値傾向が避けられないので S 含有率既知の標準試料で補正することになっている。

ASTM では、1936 年から一貫して燃焼-よう素酸カリウム法をステンレス鋼に適用する方法 (E 30-56) として採用している。この場合 S の SO₂ への変換率が 93% であるとして KIO₃ 標準溶液の S 相当量を補正している。しかし、その後 1956 年に炭素鋼、低合金鋼及び鋳鉄への適用の試験的方法 (E 30-56T) として燃焼-よう素酸カリウム滴定法を採用しているが、この場合は、ISO R671 に規定しているようなフィルターカートリッジ (ASTM では "porous thimble" と呼んでいる) と先細り燃焼管を用い、KIO₃ 標準溶液の標定には組成類

似の標準試料を用いることにしている。この試験的方法は、1968 年に本規格となつたが、この年に ASTM では、対象品種ごとの新規格 (E 350: 炭素鋼、低合金鋼、電磁鋼; E 351: 鋳鉄; E 352: 工具鋼及び類似の中・高合金鋼; E 353: ステンレス鋼、及び類似の Cr-Ni-Fe 合金; E 354: 耐熱、電磁及び類似の Fe-Ni-Co 合金) を試験的に採用し、1973 年に本規格とした。この新規格では、KIO₃ 標準溶液は分析する S 含有率範囲内において、少なくとも高レベルと低レベルの 2 本の S 含有率既知の標準試料を選定し、できればその中間の含有率のものも選んで力価を求めようとしている。使用する装置は、抵抗炉又は高周波誘導加熱炉のいずれでもよく、詳細な規定はなされていない。

また、1968 年に制定された ISO R671 法 (Determination of sulphur—Method after combustion in a current of oxygen and titration with sodium borate) は、S 回収率の向上を図り、理論力価で定量している¹⁹⁾²⁰⁾。この方法は、すでに 1954 年に IRSID (フランス鉄鋼研究所) 法として採用されている記録もあるが、我が国で追試した結果⁴⁰⁾では、表 2 に示すように各国標準試料に表示されている S 含有率を 100% の収率で分析できなかつた。燃焼条件を種々変化させて直管 (JIS G1215 に示されている燃焼管) との比較も行つたが、先細り燃焼管の優位性は認められず、管の汚染による燃焼ガスの吸着からくる S 定量値の漸減傾向は直管の場合より著しく、清浄もしにくいなど不都合な点が多かつた。

燃焼法にとって特に難燃試料では、助燃剤は不可欠なものであるが、これまで述べてきた方法にはすべて Cu が採用されている。Cu を助燃剤として使用すると (抵抗炉燃焼の場合) 燃焼管の端末部に CuSO₄ が析出して S 定量値を低下させる原因となる⁴¹⁾ので助燃剤としての



1958	燃焼-中和滴定法 $0.002 + (0.03 \times S \%)$
1963	燃焼-中和滴定法 $0.0175 \times S \% + 0.0025$
1969	燃焼-中和滴定法 $0.0163 \times S \% + 0.0010$
1980	燃焼-赤外線吸収法 (案) $0.0109 \times S \% + 0.00017$

図 2 燃焼法による分析精度の変遷

表 8 燃焼法による鉄鋼中の S 定量方法の比較

方 法	V _{TIA} ¹⁷⁾ の方法 燃焼よう素酸カリウム滴定法	ASTM E350-77 燃焼-よう素酸カリウム滴定法	ISO R671-1968 燃焼-ほう酸ナトリウム滴定法
滴用範囲	0.1% 以下	0.005~0.6%	—
試料量	0.5~1g	0.25~1g	0.5~1g
燃 焼 炉	抵抗炉 (1200°C)	抵抗炉 (1400~1425°C) 高周波誘導炉	抵抗炉 (1420°C)
酸素ガス量	(不明)	1.0~1.5 l/分	1.2 l/分
助 燃 剤	—	抵抗炉: Fe 0.5g + Cu 0.25g 高周波炉: Fe 0.5g + Sn 1.0g + Cu 0.5g	難燃試料: Fe, Cu または Sn
定 量 素	KIO ₃ 滴定 (でんぷん)	KIO ₃ 滴定 (でんぷん)	Na ₂ B ₄ O ₇ 滴定 (メチレン青+メチル赤)
検 量	理論力価	分析する範囲内で高, 中, 低 3種の標準試料を選定, 検量 線を描く	理論力価
摘 要			先細り燃焼管 (太部 27 mm φ × 450 mm) (細部 3 mm φ × 250 mm) フィルターカートリッジ

Cu の使用を避けるべきである。

1970 年代になつてエレクトロニクスの発達により、燃焼法の定量系に大きな変革が生じ、導電率法、電量法及び赤外線吸収法が登場して鉄鋼分析の迅速化や省力化に貢献した。これら 3 方法は、新 JIS に採用予定であるがいずれも標準試料対比法 (電量法のみは、原理的には絶対法であるが、市販されている装置は標準試料対比法をとっている) である。これらのうち、高度な迅速性と高範囲な適用性から赤外線吸収法が最近ではもつとも普及しているの、燃焼法の代表として赤外線吸収法の分析精度を表 9 に示す。

1958 版以降の JIS (解説) に示されている許容差から S 含有率 0.01% における室間標準偏差を逆算して比較してみると図 2 のとおりで、赤外線吸収法の分析精度が特に優れていることが分かる。

表 9 燃焼-赤外線吸収法の分析精度

供試料中の S 含有率 (%)	室内標準偏差	室間標準偏差
0.005~0.005	$0.0141 \times S (\%)$ $+0.00003$	$0.0109 \times S (\%)$ $+0.00017$

(注) 赤外線吸収法には、積分法と循環法の 2 種類がある。表 9 に示す値は、両者に適用できる

5. あとがき

大正末期から現在に至るまでの鉄鋼中の S 定量方法の変遷について特に規格で決められた湿式化学分析法に関して述べた。その間、次のような三つの流れがあることが感ぜられた。

- (1) 基準法としての硫酸バリウム重量法の精確度の向上……活性アルミナ分離法 (ISO4934) の確立
- (2) 極微量定量方法への挑戦……還元蒸留-メチレンブルー-吸光光度法の確立
- (3) 日常作業分析法としての燃焼法の迅速化と精確度の向上……燃焼-赤外線吸収法の確立

今後は、更に極限への挑戦として 5ppm S 以下の定量法の確立と燃焼法の正確さの向上について研究を進める必要がある。

本稿を終わるにあたり、古い規格票をさがし出して下さった日本鉄鋼協会技術部専門部長水野幸四郎殿に厚く御礼申し上げます。

臨 JES 551-1944 燃焼-中和滴定法	学振第1法 (1947改訂) 燃焼-中和滴定法	JIS G1215-1963 燃焼-中和滴定法	JIS G1215-1980 (案) 燃焼法
—	—	0.005% 以上	0.005%以上
1~2g	1.6g	0.5~1g	0.3~1g
抵抗炉 (炭素鋼, 銑鉄 1100°C 特殊鋼 1150~1200°C)	抵抗炉 (助燃剤添加時 1100°C 助燃剤無添加時 1150~ 1200°C)	抵抗炉: 1450°C 高周波炉	抵抗炉: 1450°C 高周波炉
200 ml/分 (特殊鋼 300~500 ml/分)	400 ml/分	1500 ml/分	1000~1500 ml/分
—	無水ほう酸(B ₂ O ₃) 0.5g	抵抗炉: 高合金鋼: Cu 0.3g 高周波炉: Sn+Cr ₂ O ₃ +Fe	抵抗炉: Fe, Sn 高周波炉: Sn+Cr ₂ O ₃ +Fe, W
N/100 NaOH 滴定 (アリザリンスルホン酸ナ トリウムまたはメチルレ ッド)	N/100 NaOH 滴定 (アリザリンスルホン酸ナ トリウムまたはメチルレ ッド)	NaOH滴定 (メチレン青+メチル赤)	NaOH 滴定, KIO ₃ 滴定 電導度測定, 電量測定 赤外線吸収測定 (積分法) (循環法)
理論力価	理論力価	標準試料で力価決定	標準試料で力価決定

付 録

臨時日本標準規格 第551号 (昭和19年3月13日
決定—技術院)

鉄及び鋼の硫黄分析方法*

1. 炭素鋼分析法—硫化水素発生-チオ硫酸ナ
トリウム滴定法

試料5gを発生びんに入れ, 装置全体を気密に連結し
た後塩酸(1+1)約70mlろうとから注入して試料を溶
解する。

このとき発生した水素及び硫化水素などの混合ガスを
2箇の吸収びんに送り, 硫化水素を硫化亜鉛及び硫化カ
ドミウムとして沈殿させる。この操作中発生びんを適当
に加熱し, 注意して逆流を防ぎ, 試料の分解を完全にす
る。

分解終了後約15分間水素又は二酸化炭素を通じ, 装
置内に残留する硫化水素を完全に追い出して吸収液中に
吸収させる。

次に2箇の吸収びん中の吸収液を合わせ, 吸収びん導
入管の付着物を冷水で洗浄して加えた後N/50よう素標
準溶液の少過剰(A ml)を加えて硫化物を溶解し, でん

粉溶液数滴を添加し, 十分に振り混ぜながらN/50チオ
硫酸ナトリウム標準溶液で青色が消失するまで滴定し
(B ml), 次の式を用いて硫黄含有率を算出する。

$$\text{硫黄(\%)} = \frac{\{A(\text{ml}) - B(\text{ml})\} \times 0.032}{\text{試料(g)}}$$

2. 銑鉄分析法—亜鉛還元硫酸バリウム重量法

試料5gをビーカーに入れ, 硝酸(比重1.42)約75
ml及び塩素酸カリウム約1gを徐々に加え, 反応が激
しいときは冷水で冷却し, 分解が終了した後加熱蒸発し
て液量を約10mlとする。

冷却後塩酸約30mlを加え, 磁器蒸発ざらに移して蒸
発乾涸する。これに塩酸約40mlを加えて溶解し, 再び
蒸発乾涸した後約110°Cで約30分間加熱して冷却後
塩酸(1+1)約60mlを加えて静かに加熱し, 残さ中の
可溶性塩類を溶解し, 水約50mlを加えて約5分間煮沸
する。

次にこれをろ過し, 塩酸(2+100)で洗液に鉄イオン
を認めなくなるまで洗浄する。このろ液を再び蒸発して
液面に皮膜を生じさせ, これに塩酸約20ml及び水約
30mlを加え, 硫黄を含まない亜鉛片5~10gを加え,
静かに加熱し, 第二鉄を第一鉄に還元する。この場合残
さがあればろ過し, 塩酸(2+100)で十分洗浄する。

次に溶液を約250mlにうすめて液温を約70°Cと

* 原文は, 片仮名書きで“第〇章, 第〇条……スルモノトス”のような
表現がなされているので, ここではその主要部分を現代の常用文に直
して示す。

し、塩化バリウム溶液(10%)約10mlを徐々に加え、十分に振り混ぜて1夜間静置した後硫酸バリウムの沈殿をろ過し、初めは塩酸(2+100)で洗液に鉄イオンを認めなくなるまで洗浄し、次に温水で洗液に塩化物を認めなくなるまで洗浄する。

沈殿は、ろ紙と共に白金るつぽに移し、灰化した後強熱し、硫酸バリウム(BaSO₄)としてひよう量し(Ag)、次の式を用いて硫黄含有率を算出する。

$$\text{硫黄(\%)} = \frac{A(\text{g}) \times 13.73}{\text{試料}(\text{g})}$$

3. 特殊鋼分析方法——亜鉛還元硫酸バリウム重量法
鉄鉄分析方法に準ずるが、硝酸及び塩素酸カリウムで分解不完全な試料では、塩酸25ml以下を加えて分解する。なおそれでも分解不完全な試料では、残さをろ過し、硝酸(2+100)で洗浄し、ろ紙と共に白金るつぽに移し、硝酸ナトリウム飽和溶液で湿し、強熱してろ紙を灰化した後約10倍量の融解合剤(炭酸ナトリウム10、硝酸ナトリウム1)を加え、十分に混和して融解する。冷却後塩酸(1+1)及び水で溶解し、これを主液に合わせた後加熱蒸発して液量を約10mlとする。以下鉄鉄の場合に準じて処理し、硫黄を定量する。

4. 燃焼法

4.1 鉄鉄、炭素鋼、純鉄、電解鉄、還元鉄などの分析方法

装置を連結し、燃焼管を加熱し、鉄鉄又は高炭素試料ではその温度を900~1000°Cとし、試料1~2gを入れた磁器ボート^{注1}を燃焼管の中央部にそう入し、気密にせんをして酸素を毎分100mlの割合で送入し、徐々に温度を上げて約10分後に1100°Cとする。その他の試料では、あらかじめ1100°Cに加熱した炉中にただちに試料をそう入する。次に酸素の送入量を毎分約200mlとし、燃焼ガスを吸収びん^{注2}中に導いて硫黄の燃焼によつて生じた亜硫酸ガスなどを完全に吸収させる。約45分後に酸素の送入を止め、吸収びんを取り外し、吸収液を三角フラスコに洗い移し、アリザリンスルホン酸ナトリウム又はメチルレッド溶液3~5滴を加え、N/100水酸化ナトリウム標準溶液^{注3}で滴定し(Aml)、次の式を用いて硫黄含有率を算出する。

$$\text{硫黄(\%)} = \frac{A(\text{ml}) \times 0.016}{\text{試料}(\text{g})}$$

4.2 特殊鋼分析方法

4.1に準ずるが、炉の温度を約1150~1200°Cとし、

酸素の送入量を毎分300mlとする。

4.3 高クロム含有特殊鋼分析方法

試料を鋼乳鉢で薄片とし、その1gをはかり取つて平型磁器ボートに拵けて入れ、あらかじめ1100°Cに加熱した燃焼管の中央部にそう入し、毎分100mlの割合で酸素を送りながら温度を1280°Cに上げ、更に酸素の送入量を毎分500~600mlとして約1時間送入する。以下4.1に準じて硫黄を定量する。

文 献

- 1) 三井三郎: 鉄鋼化学分析全書・下巻, 第2章硫黄, (1952) p. 150 [日刊工業新聞社]
- 2) 池野輝夫, 福原章男: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1741
- 3) 宗宮尚行: 日本鉄鋼標準試料の歩み, (1977) p. 5 [日本鉄鋼協会]
- 4) 古谷圭一: 化学, 31 (1976), p. 39
- 5) 疋田輝雄: 日化誌, 44 (1923), p. 483
- 6) G. E. F. LUNDEL, J. I. HOFFMAN, and H. A. BRIGHT: Chemical Analysis of Iron & Steel, (1931), p. 232 [JOHN WILEY & SONS, Inc.]
- 7) C. M. JOHNSON: Chemical Analysis of Special Steels, 4th Ed., (1930), p. 122 [JOHN WILEY & SONS, Inc.]
- 8) H. K. BAMBER: Stahl u. Eisen, 14 (1894), p. 872
- 9) K. MEINEKE: Z. anal. Chem., 10 (1871), p. 280
- 10) C. KRUG: Stahl u. Eisen, 25 (1905), p. 887
- 11) A. VITA: Stahl u. Eisen, 40 (1920), p. 933
- 12) 鉄と鋼, 19 (1933), p. 221
- 13) 石丸三郎: 日化誌, 58 (1937), p. 257
- 14) 宗宮尚行: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1734
- 15) 石丸三郎: 金属誌, 3 (1939), p. 60
- 16) 金森祥一: 鉄と鋼, 29 (1940), p. 630
- 17) 日本学術振興会編・鉄鋼迅速分析法, (1956), p. 89 [丸善]
- 18) 神森大彦: 日本鉄鋼標準試料の歩み, (1977), p. 18 [日本鉄鋼協会]
- 19) A. C. v. d. GEEST, H. F. PRONK, A. WAASDORP, Th. C. IJPELAAN: C. N. R. M., (1970) 25, p. 35; 日本鉄鋼協会 SC1分科会資料 ISO S-392
- 20) H. F. PRONK: MG/D/Conf. Proc./518/71; 日本鉄鋼協会 SC1分科会資料 ISO S-555
- 21) 池野輝夫: 大槻 孝: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1768
- 22) 大槻 孝: 標準物質マニュアル, (1975), p. 61 [日本産業技術振興協会]
- 23) 針間矢宣一, ほか: 日本鉄鋼標準試料の歩み, (1977), p. 64 [日本鉄鋼協会]
- 24) P. TYOU, and L. HUMBLET: Talanta, 3 (1960), p. 232
- 25) L. GUSTAFSSON: Talanta, 4 (1960), p. 227
- 26) L. GUSTAFSSON: Talanta, 4 (1960), p. 236

注1 磁器ボートは、あらかじめ酸素気流中で燃焼温度に約30分間加熱した後デシケーター中に保存する。

注2 吸収びんの中には、次のように調製した吸収液を入れる。
純粋な過酸化水素水(30%)約3.5mlを水で1lにうすめる。この溶液には微量の酸が含有する恐れがあるので使用の際には、その60mlを取り、これに酸化触媒として塩化第二銅約0.01gを水1lに溶解し、ろ過した溶液約10mlを加え、N/100水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し、正塩に中和して使用する。

注3 N/100水酸化ナトリウム標準溶液の力価は、フェノールフタレインを指示薬とし、至尾章三の手引にて標定する。

- 27) 栢 明, 柿田八千代: 金属誌, 26 (1962), p. 522
- 28) ISO/TC 102/SC 2, Doc. 219 (1970), 日本鉄鋼連盟・鉄鉱石分析専門委員会資料, ISO 分-905 (1971)
- 29) P. KÖNIG, K. H. SCHMITZ, E. THIEMANN, P. T. DUISBURG: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976), p. 161
- 30) 大槻 孝, 徳部春雄, 山田 大: 製鉄研究, (1976) 287, p. 41, 鉄鋼分析部会化学分析分科会硫黄定量法検討小委員会資料, S小委-114
- 31) (株)神戸製鋼所中央研究所: 鉄鋼分析部会化学分析分科会硫黄定量法検討小委員会資料, S小委-149 (1977)
- 32) 日本鉄鋼協会 SC I 分科会資料, ISO S-661' (1974)
- 33) F. NYDAHL: Anal. Chem., 26 (1954), p. 580
- 34) 大沼 明: 分化, 29 (1980), p. T.29
- 35) 大槻 孝, 稲本 勇: 鉄と鋼, 66 (1980), S 398
- 36) 小野昭紘, 大槻 孝, 松本龍太郎: 第 40 回分析化学討論会講演要旨集, (1979), p. 159
- 37) C. HOLTHAUS: Z. angew. Chem., 38 (1925), p. 330
- 38) 日本学術振興会編, 鉄鋼迅速分析法, (1956), p. 91 [丸善]
- 39) 荒川三千夫: 日本学術振興会編, 新版鉄鋼分析全書第 4 卷, 31 イオウ, (1963), p. 243 [日刊工業新聞社]
- 40) 日本鉄鋼協会 SC I 分科会資料, ISO S-670 (1974)
- 41) 大槻 孝: 鉄鋼分析部会第 33 回化学分析分科会資料, CA-975 (1974)
- 42) 斎藤守正, 須藤恵美子: 日本分析化学会第 26 年会講演要旨集, (1977), p. 594
- 43) 渡部和男: 同上, (1977), p. 595
- 44) K. WATANABE: Talanta, 26 (1979), p. 251