

管状炉燃焼-電導度測定法による 鉄鋼中微量炭素の定量

© 1985 ISIJ

猪熊 康夫*・落合 崇*²・蔵保 浩文*

The Determination of Trace Amounts of Carbon in Iron and Steel by the Tube Furnace Combustion-Conductometric Method

Yasuo INOKUMA, Takashi OCHIAI and Hirofumi KURAYASU

Synopsis :

The useful method is described for the determination of trace amount of carbon in iron and steel by the conductometry with the aid of microcomputer. That is, the carbon dioxide is evolved by combustion of the sample in the stream of oxygen and then absorbed into the sodium hydroxide solution for measurement of conductivity. The following results were obtained :

(1) The concentration of sodium hydroxide solution is decided by the theoretical calculation in order to measure the conductivity shift based on the absorption of the carbon dioxide below 100 μg as carbon and the reasonability of its concentration is also confirmed by the experiment. The optimum concentration is 0.0025 mol dm^{-3} .

(2) Carbon of 0.5 μg can be determined by the present method, because the output of the conductivity cell is treated by the micro computer to improve S/N ratio.

(3) Carbon adsorbed on the sample surface can be eliminated by heating the sample at 430°C in oxygen stream or etching chemically the sample surface in the mixed acid solution.

(4) The certified values of the certified reference materials on the market show generally tendencies to be on the high side in 4~8 ppm because of carbon adsorbed on their surfaces.

(5) The present method is useful for the determination of carbon of ppm order in iron and steel because of the high sensitivity and the simplicity in the analytical procedure.

1. 緒 言

深絞り用冷延鋼板を初めとして各種鋼材の高級化に伴い炭素の低含有化がはかられており、ppm オーダーの正確な定量値が要求されるようになってきた。

鉄鋼中の微量炭素定量法としては、燃焼法による電導度測定法¹⁾²⁾、電量滴定法³⁾⁴⁾、赤外線吸収法⁵⁾⁶⁾、非水溶媒滴定法^{7)~10)}及び湿式分解法による非水溶媒滴定法¹¹⁾などが報告されている。鉄鋼分析のJIS法¹²⁾には微量炭素定量法として電導度法、電量滴定法及び赤外線吸収法が規定されているが、3方法とも定量下限が10 ppmのため、ppm オーダーの定量結果の信頼性に問題が残されている。

微量炭素分析の精度向上をはかる場合、鉄鋼中の炭素を燃焼して二酸化炭素として回収する過程は重要な影響を与えるため、試料燃焼法、燃焼ガスの精製、ポートまたははつぼのブランク値の低減化、助燃剤の評価及び分

析試料の調製方法などに関して詳しく検討²⁾¹³⁾¹⁴⁾されている。また、検量線作成用の標準物質の選定及び調製方法についても報告⁹⁾¹⁵⁾¹⁶⁾されている。しかし、鉄鋼中100 ppm以下の微量を対象として、標準物質による検量線の作成から、試料調製及び測定までを含む検討はなされていない。

著者らは、実用面に重点を置いた定量法を確立するため、検量線作成用標準物質にはしよ糖を、燃焼炉には有機物の完全燃焼を考慮に入れて抵抗加熱炉を、二酸化炭素の測定には電導度計を用いて検討を行つた。本法の特徴は、水酸化ナトリウム溶液に二酸化炭素を吸収させて電導度を測定する場合、炭素の測定範囲と吸収液の濃度との関係を理論的に調査して決定し、更にそれが正しいことを実験的に裏付けたこと、及び電導度計からの出力信号をノイズから分離するため、マイクロコンピュータを用いてデータ処理を行つてSN比の向上をはかり、 μg あるいはそれ以下の極微量炭素の定量を可能にした

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 5 月 24 日 受付 (Received May 24, 1985)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 (現:九州電子金属(株)) (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Now Kyushu Electronic Metal Corporation Ltd.)

ことにある。

2. 装置及び試薬

2.1 装置

2.1.1 炭素分析装置

Wösthoff 社製 Carmomat 12 ADG 型炭素分析装置及びその測定セルに Dionex 社製 M10 型イオンクロマトグラフ用電導度計を接続して行つた。なお、電導度計の出力校正は 0.01 mol dm^{-3} の塩化カリウム溶液を用いて行つた。この溶液の電導度は化学便覧¹⁷⁾の数値を使つた。

2.1.2 データ処理装置

電導度計からのノイズ成分や A/D 変換時の誤差を減少させるため、Wave 社製 Talos-2 型マイクロコンピュータを用いてデータの積算を行い高精度化をはかつた。

2.2 試薬及び器具

2.2.1 試薬

試薬はすべて特級品を用い、水も溶解した二酸化炭素を除去するため煮沸したものを使用し、使用前にから試験を行つて残存二酸化炭素の補正を行つた。

吸収液：水酸化ナトリウム溶液 ($0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$)

しよ糖標準溶液 (1.0 mg ml^{-1})：しよ糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) を真空デシケータ中で乾燥して恒量とした後、その 0.4750 g を正確にはかり取り、水で 200 ml にうすめる。これを 50 ml メスフラスコに適宜分取し、水でうすめて検量線作成用標準溶液とする。

助燃剤：Leco 社製の銅板 (0.09 g/枚)

2.2.2 器具

試料ポートは日本化学陶業製 CC-45 を、検量線作成用ガラス繊維ろ紙は Whatman 社製 GF/B(径 21 mm) を塩酸 (1+10) と水で洗浄乾燥させた後、軟化を起こさない 500°C の酸素気流中で 1 h 加熱して使用した。なお、一連の実験は同一条件で処理したものを用い、測定前から試験値を求めて補正した。

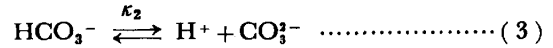
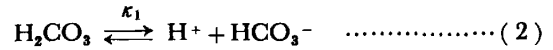
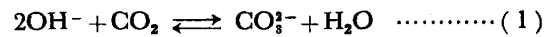
3. 電導度測定の方法

極微量の二酸化炭素の吸収による電導度変化を精度良く測定するためには、吸収液である水酸化ナトリウム溶液の濃度を最適なレベルに決める必要があるため、これを理論的に求めてみた。

3.1 イオン濃度の計算式

水酸化ナトリウム溶液に二酸化炭素を吸収させたときの電導度の変化は、溶液中のイオン濃度と各イオンの当量電導度から計算できる。二酸化炭素のアルカリ溶液へ

の吸収は(1)~(3)式で示され、また平衡式は(4)~(6)式で示される。



$$\kappa_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (p\kappa_1 = 6.35) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\kappa_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (p\kappa_2 = 10.33) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\kappa_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (p\kappa_w = 14) \quad \dots\dots\dots (6)$$

溶液中の水酸化ナトリウム濃度と二酸化炭素濃度を $C_1(\text{mol dm}^{-3})$ 及び $C_2(\text{mol dm}^{-3})$ とすると、電荷均衡と物質収支から(7)~(9)式が成立する。

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = C_2 \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$[\text{Na}^+] = C_1 \quad \dots\dots\dots (9)$$

(4)~(9)式で現れる成分の濃度は $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{OH}^-]$ 及び $[\text{Na}^+]$ の6個であり、解が求められる。 $[\text{H}^+]$ について整理すると(10)式となる。

$$[\text{H}^+]^4 + (\kappa_1 + C_1)[\text{H}^+]^3 + \{(\kappa_2 + C_1 - C_2)\kappa_1 - \kappa_w\}[\text{H}^+]^2 + \kappa_1[\kappa_2(C_1 - 2C_2) - \kappa_w][\text{H}^+] - \kappa_1\kappa_2\kappa_w = 0 \quad \dots\dots\dots (10)$$

(10)式の解はニュートン法の数値計算法によつて求めた。

3.2 電導度の計算

溶液中の各イオンの濃度と当量イオン電導度から(11)式により、対象溶液の電導度が求められる。

$$\kappa = \sum_i \frac{C_i}{1000} \lambda_i \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで、

κ : 電導度 ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

C_i : イオン i の濃度 (mol dm^{-3})

λ_i : 当量イオン電導度 ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$)

いま、対象としている水酸化ナトリウム溶液は低濃度のため、 λ_i は無限希釈における当量イオン電導度を用いても誤差は小さいと考えられるので、計算は化学便覧¹⁷⁾に示されている数値を用いて行つた。結果を Table 1 に示した。

$1 \mu\text{g}$ の炭素に相当する二酸化炭素が 10 ml の水酸化ナトリウム溶液に吸収された場合、この二酸化炭素の量に対する $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$, $0.0010 \text{ mol dm}^{-3}$ 及び

Table 1. Calculated result of conductivity, pH value and dissociation degree of CO_3^{2-} and HCO_3^- in NaOH solution of 10 ml absorbed CO_2 .

NaOH (M)	C (μg)	K ($\mu\text{S}/\text{m}$)	pH	$[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{T} \cdot \text{C}]$	$[\text{HCO}_3^-]/[\text{T} \cdot \text{C}]$
0.0025	0	621	11.4	—	—
	25	556	11.3	0.908	0.092
	50	493	11.2	0.889	0.111
0.0010	0	248	11.0	—	—
	25	189	10.8	0.748	0.252
	50	140	10.5	0.608	0.392
0.0005	0	124	10.7	—	—
	25	75	10.3	0.409	0.591
	50	51	9.5	0.127	0.873

($\mu\text{S}/\text{m}$): Micro-siemens, [T · C]: Total carbon concentration

0.0005 mol dm⁻³ の水酸化ナトリウム溶液の電導度変化はそれぞれ 2.6 $\mu\text{S m}^{-1}$, 2.4 $\mu\text{S m}^{-1}$ 及び 2.0 $\mu\text{S m}^{-1}$ にしかならない。一方、液温の変化に対する電導度の変化は液濃度にあまり関係なく一律に 1°C 当たり約 2% であり、これらの溶液に対する 1°C 当たりの電導度の変化量はそれぞれ 12.4 $\mu\text{S m}^{-1}$, 5.0 $\mu\text{S m}^{-1}$ 及び 2.5 $\mu\text{S m}^{-1}$ になる。したがって、1°C の液温変化はそれぞれ約 5 μg , 2 μg 及び 1 μg の炭素に相当した二酸化炭素の吸収における電導度変化に等しく、測定 SN 比を悪くする原因となるので、吸収液の濃度はできる限り下げて測定することが SN 比を上げる点では望ましい。ところが、(1)式の反応で OH⁻ イオンが二酸化炭素の吸収で水になり、その代わりに電導度の低い CO₃²⁻ が生成するが、水酸化ナトリウムの濃度が低くなれば CO₃²⁻ の一部が加水分解し、HCO₃⁻ と OH⁻ になり電導度の変化を小さくする。Table 1 の計算結果では、0.0025 mol dm⁻³ の水酸化ナトリウム溶液の場合、25 μg と 50 μg 炭素相当の二酸化炭素の吸収で CO₃²⁻ の存在比は約 90% と差が少ないのに対し、0.0005 mol dm⁻³ の水酸化ナトリウム溶液の場合には 41% から 13% と大きく変化している。この現象は二酸化炭素吸収量に対する電導度変化曲線がわん曲することを意味する。計算結果も Fig. 1 に示したように 0.0005 mol dm⁻³ の水酸化ナトリウム溶液で直線から大きくずれている。検量線が大きくわん曲する低濃度の水酸化ナトリウム溶液を吸収液に用いることは測定誤差を大きくする原因となるので好ましくない。今回の計算

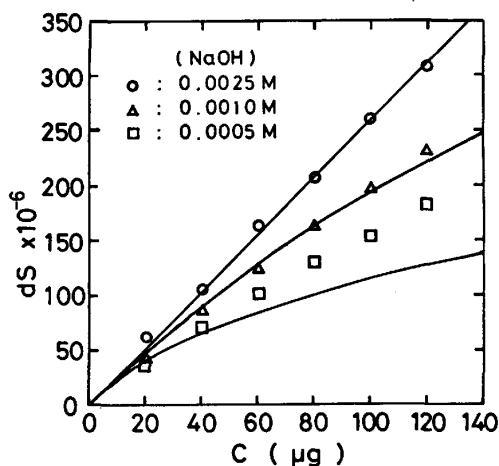


Fig. 1. Calibration curves with NaOH solution of various concentrations.

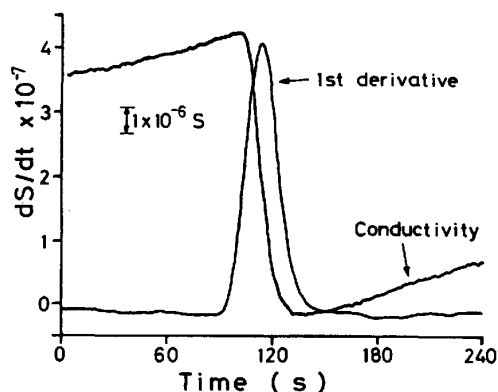


Fig. 2. Conductivity change of NaOH solution by CO₂ absorption and its first differential curve.

結果では、0.0025 mol dm⁻³ の水酸化ナトリウム溶液を用いれば炭素量の測定範囲 0~100 μg において直線性の良好な検量線の得られることがわかったので、この溶液を吸収液に用いることにした。

4. 検討結果と考察

4.1 検出信号のデータ処理

電導度計からのバックグラウンド信号(ベースライン)は、燃焼炉から出た酸素ガスによる吸収液の温度上昇のため、ほぼ一定の傾きで増加する。二酸化炭素を吸収した場合、Fig. 2 に示したように、電導度が低下する方向にベースラインはシフトする。この吸収前後のシフト幅は二酸化炭素量に比例するので、これをマイクロコンピュータで処理した。つまり、200 ms 内に 2400 回データを採取して積算し 1 個の測定点とした。更に、5 測定点ごとに平均値を求めて 1 s ピッチの測定値に圧縮した。二酸化炭素の吸収を Fig. 2 に示したように上に凸のピークとして表すため、測定値に -1 を掛け(12)

式を用いて1次微分した。

$$D_{(i)} = \sum_{j=-k}^k j \cdot R_{(i+j)} / 2 \cdot \sum_{k=1}^k k^2 \dots\dots\dots (12)$$

ここで、

$D_{(i)}$: i 番目の微分データ

$R_{(i)}$: i 番目の測定値

k はスムージング効果を示す係数であり、 $(2k+1)$ 個の測定値から1点の微分値を決定することを意味する。実測値に対して k を変えて検討した結果、 $k=12$ が適していることが判明した。

1次微分で検出された二酸化炭素の吸収ピークの面積を求めるため、(12)式で2次微分データを求めてピークの開始点と終了点を決定し、その区間の1次微分データを積分してピーク面積とした。

4.2 検量線の作成

(1) 検量線作成用標準試料の調製

検量線の作成は一般に炭素分析の標準として用いられているしよ糖を使用することにした。炭素の測定範囲が $100 \mu\text{g}$ 以下の微量のため直接天秤でしよ糖を採取するのは困難である。そこで濃度の低い一連のしよ糖標準溶液の一定量 ($100 \mu\text{l}$) をそれぞれガラス繊維ろ紙に吸収させた後、乾燥させたものを検量線作成用標準試料とした。ガラス繊維ろ紙の乾燥は、大気中の二酸化炭素の吸収を避けるため、 100°C の電気乾燥器中で行つた後、直ちに測定を行うことにした。このときのから試験値は炭素量にして $1.5 \mu\text{g}$ 以下であつた。

(2) 吸収液の濃度決定

理論計算の結果によれば、Fig. 1 に示したように、水酸化ナトリウムの濃度が下がるほど、感度の低下及び検量線のわん曲化の傾向は大きくなり、逆に温度変化の影響は濃度が高いほど大きいことも明らかとなつた。以上の結論として、炭素量が $100 \mu\text{g}$ 以下では $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ の水酸化ナトリウム溶液が適当であるとした。これを実験的に確かめるため、水酸化ナトリウムの濃度を変えて検量線を作成し、その直線性を調査した。結果は、Fig. 1 に記号で示したように、 $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ では直線性は良好で理論曲線ともよい一致を示し、理論推定が正しかつたことがわかつた。一方、 $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ではわずかに、 $0.0005 \text{ mol dm}^{-3}$ では大きくわん曲し、理論曲線とのずれも大きくなつていつた。

温度変化については、水酸化ナトリウム濃度が高いほどベースラインの変化は大きい、測定時間帯ではほぼ直線的な変化なので、1次微分を取ればこの影響はほとんど無視できる。

なお、理論検量線法は電導度を厳密に測定しなければ

ならないため一般的でない、実際作業は検量線作成法を採用した。

4.3 から試験値の低減

炭素分析でから試験値を高くする原因として、燃焼ガス中に含まれる有機物や二酸化炭素、試料ボートに付着している炭素及び試料ボート中に含まれ、ボートの侵食により発生する炭素ならびに助燃剤の表面と内部に含まれる炭素などが考えられる。

(1) 酸素ガス中の炭素

Carmhomat では、燃焼ガス中の有機物などは燃焼させて二酸化炭素とした後、ソーダライムを詰めたカラムを通して除去している。実際に精製効果を確かめるため、温度変化の影響の少ない $0.0005 \text{ mol dm}^{-3}$ の水酸化ナトリウム溶液中に燃焼ガスを通じたが、ベースラインは変化せず、二酸化炭素は測定感度以下になつていないことがわかつた。なお、Carmhomat は燃焼ガスを二酸化マンガンのカラムを通して二酸化いおうを除去している。

(2) 試料ボート及び助燃剤からの炭素

試料ボートの付着炭素は、Fig. 3 に白丸で示したように、 1380°C の酸素気流中で 10 min 間加熱することにより $0.1 \mu\text{g}$ 程度となつたが、ソーダライムを入れたデシケター中で保存しても 20 min 以上の経過で二酸化炭素の吸着が認められた。助燃剤の銅板については、空焼きし赤熱しているボート中に入れて大気中冷却することにより、Fig. 3 に黒丸で示したように、銅板1枚当たりの炭素量は $0.1 \mu\text{g}$ 程度と低い値となつた。それ以降は上記デシケター中でも二酸化炭素の吸着のため、測定値は増加の傾向を示した。

次に、試料ボートの侵食については、Fig. 4 に示したように、使用する銅板の枚数の増加とともに、から試験値はその枚数の増加以上に増加し、ボートの侵食によ

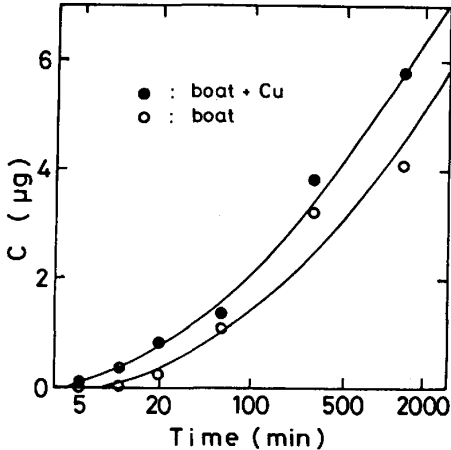


Fig. 3. Effect of CO_2 adsorption by leaving time in a desiccator with soda-lime.

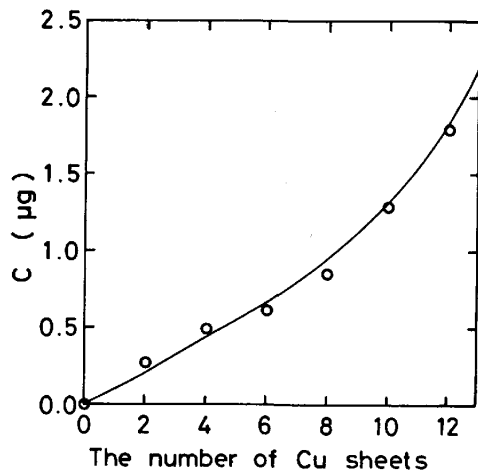


Fig. 4. Effect on amount of copper added into sample-boat as accelerator.

る炭素の発生が認められた。したがって、これを抑制するには試料と助燃剤はできるだけ少ない方が望ましいが、測定感度を考慮して試料は0.5gとし、助燃剤の銅板も試料量とほぼ同じとなるように6枚(約0.54g)とした。Fig. 4より、銅板6枚のときの炭素発生量は約0.6μgであり、ボートの侵食は非常に少ないといえる。

以上の検討結果から、分析直前に空焼きして赤熱している試料ポート中に助燃剤を入れ、5min程度放冷した後、試料を入れることにより、から試験値を1μg以下にすることができた。このから試験値は測定前に求め、試料の測定値から差し引いた。

4.4 試料表面の処理

鋼中極微量炭素の定量を行う場合、試料表面の付着炭素が誤差要因として重要な意味をもつようになるので、今回は付着炭素の除去法として、加熱燃焼法と化学研磨法について検討した。

(1) 加熱燃焼法

炭素含有率が0.1%の試料を用い、酸素気流中での加熱温度と表面付着炭素の燃焼との関係について調べた。その結果、450°C以上では、鋼中炭素の脱炭による二酸化炭素の吸収のため、電導度は連続して低下しものベースラインに戻らなかったため、脱炭の起こらない430°Cで加熱することにした。

実験は次のようにして行った。430°Cの炉と1380°Cの炉を同一燃焼管に連結し、初めは試料と助燃剤の入った試料ポートを前者の炉に入れ、付着炭素による二酸化炭素の発生が終了したことを記録計上の電導度変化で確認してから、試料ポートを後者の炉に移動させて試料を燃焼させて鋼中炭素の定量を行った。したがって、この方法によれば表面付着炭素と鋼中炭素が同時に分離して

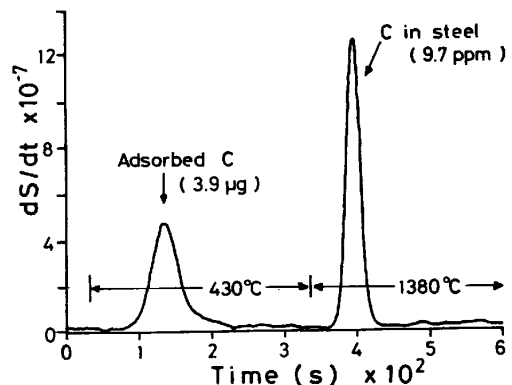


Fig. 5. The first differential peaks by adsorbed carbon on sample and carbon in sample.

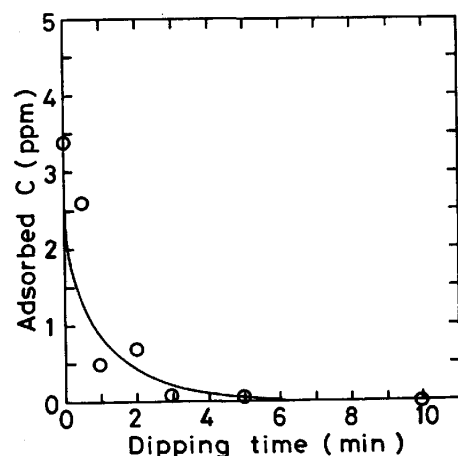
定量できる。測定結果の一例をFig. 5に示した。この方法は電導度変化を1次微分しているため、低温部と高温部の燃焼状態が明確に観察できるところに大きな特徴がある。

(2) 化学研磨

今回は電顕観察用の試料作成に用いる過酸化水素・ふつ化水素酸溶液で化学研磨を行った。

過酸化水素水(35%)にふつ化水素酸(47%)を0.5~3%添加した溶液(常温)にチップ状の標準試料(BCS 260/4)1gを5min間浸漬し、溶解した鉄量を測定した結果、溶解量とふつ化水素酸濃度との間にはほぼ直線的な関係があり、溶解速度は14.4mg/min·HF(%)であった。ふつ化水素酸濃度が濃過ぎると溶解量が多くなり、粒界での選択溶解の起こるおそれがあるため1%のものを採用した。

次に、浸漬時間について調査した結果、Fig. 6に示したように、3min以上の浸漬で付着炭素はほとんどな



Etching solution: H_2O_2 (35%)99+HF(47%)1, Solution temperature: normal temperature, Sample: BCS 260/4 (BCS: Standard sample of U.K.)

Fig. 6. Effect on dipping time of the sample in the etching solution.

Table 2. Repeatability.

	Sucrose	BAM 043-1	
		Preheating at 430°C	Chemical etching
\bar{x}	10.1 (μg)	5.9 (ppm)	5.6 (ppm)
$\hat{\sigma}$	0.09 (μg)	0.17 (ppm)	0.18 (ppm)
C. V. (%)	0.89	2.9	3.2

0.5g was weighed in BAM 043-1.

くなることが確認できたので、安全のため 5 min 間浸漬することにした。

4.5 分析精度

(1) 再現精度

以上の検討結果をもとに、確立した分析操作に従って繰返精度を求めた結果を Table 2 に示した。検量線作成に用いるしよ糖中の炭素量が 10 μg 水準での標準偏差は変動係数にして 1% 以下であり、検量線作成の再現精度は非常に良好なことがわかった。次に、標準試料 (BAM 043-1) による再現精度も変動係数にして 3% 程度と良好であり、平均値も付着炭素除去に用いた 430°C 加熱法と化学研磨法の両者でよい一致を示し、偏りのないことがわかった。

(2) 標準試料の分析結果

市販標準試料の分析結果を Table 3 に示した。

430°C 加熱法あるいは化学研磨法によつて付着炭素を除去した後の試料中の炭素の値は両者よい一致を示し、付着炭素の除去法として、いずれの方法を採用してもよいことが確認できた。430°C 加熱法で定量した付着炭素量は 4~8 ppm であり、いずれの標準試料にも存在していることがわかった。

標準値と本法の試料中炭素の定量結果では明らかに偏りが認められた。更に、本法の試料中炭素の定量値に付着炭素を加えても標準値の方が若干高めであるが、この偏りは含有率とは比例関係にないので、検量線作成用標準溶液の炭素濃度が理論値より高かつたとはいえない。

5. 結 言

抵抗加熱炉燃焼-電導度測定法の SN 比の向上をはかるため、マイクロコンピュータを用いてデータ処理を行った結果、0.5 μg の微量炭素の定量が可能となり、次のようなことが明らかとなった。

(1) 100 μg 以下の微量炭素定量のため、二酸化炭素の吸収液である水酸化ナトリウム溶液 10 ml の濃度と

Table 3. Analytical results.

Sample	Stated value	Preheating method		Chemical etching
		430°C	1380°C	
Leco pure iron	10	3.7	2.5	1.6
BCS 26014	15	8.4	4.5	1.6
BAM 043-1	14	6.5	5.3	6.0
BAM 044-1	25	7.0	19.4	16.5
JSS 001-1	48	4.5	40.4	39.1
JSS 209-2	64	4.2	56.6	57.6
JSS 200-7	81	6.4	72.7	71.7

Leco pure iron: Pure iron prepared by Leco corp.

電導度との関係を理論計算により求めた結果、検量線の直線性と電導度の液温変化抑制の点で 0.0025 mol dm⁻³ が最適であることを見出した。また、この濃度が適当なことはしよ糖標準溶液で作成した検量線からも実験的に証明できた。

(2) 二酸化炭素の吸収による水酸化ナトリウム溶液の電導度変化を、マイクロコンピュータで 2 次微分して 1 次微分のピーク開始点と終了点を決定し、その面積を積算して電導度変化量を求めることにより、燃焼ガス温度の吸収による液温変化が除去できるとともに、SN 比も向上し、0.5 μg の微量炭素の定量が可能になった。

(3) 燃焼ガスの酸素を 1380°C に加熱して生成した二酸化炭素をソーダライムで除去して精製し、試料ポートは分析直前に 1380°C の酸素気流中で約 10 min 間空焼きして取り出し、赤熱状態時に、助燃剤としての銅板を試料はかり取り量とほぼ同量そう入して表面酸化を行うことにより、から試験値を 1 μg 以下に抑制でき、この試験値の変動による誤差を大幅に小さくすることができた。

(4) 試料表面の付着炭素は、市販標準試料でも 4~8 ppm 存在しているが、酸素気流中で 430°C で加熱除去するか、あるいは過酸化水素-ふつ化水素酸溶液で化学研磨することにより完全に除去できた。

(5) 検量線は、炭素濃度の異なる一連のしよ糖標準溶液の一定量をガラス繊維ろ紙に吸収後、100°C で乾燥させた後、試料と同じ測定条件で燃焼させることにより作成できる。このときのから試験値は炭素量にして 1.5 μg 以下であった。

(6) 検量線作成用しよ糖標準溶液で炭素量が 10 μg 水準での本法の再現精度は、変動係数にして 1% 以下、

市販標準試料で炭素含有率が 5 ppm 水準で約 3% と良好であつた。本法は、操作が簡単なため ppm オーダーの鉄鋼中微量炭素の日常分析法に適している。

文 献

- 1) 神森大彦, 鈴木堅市: 分析化学, 15 (1966), p. 1374
- 2) I. R. GREEN, J. E. STILL and R. C. CHIRNSIDE: *Analyst*, 87 (1962), p. 530
- 3) 川畑正夫, 磯部宏策: 学振 19 委-No. 7798 (昭和 40 年 4 月)
- 4) 小野弘文, 谷川邦衛, 三村正和: 学振 19 委-No. 10111 (昭和 53 年 6 月)
- 5) 伊原 卓, 半田美喜夫, 樋口吉次: 学振 19 委-No. 10112 (昭和 53 年 6 月)
- 6) 遠藤芳秀, 大島英男, 坂尾則隆: 分析機器, 11 (1973), p. 449
- 7) R. F. JONES, P. GALE, P. HOPKINS and L. N. POWELL: *Analyst*, 90 (1965), p. 623
- 8) 川村和郎, 渡辺四郎, 内田虎男: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 196
- 9) 吉森孝良, 加藤徳雄: 分析化学, 26 (1977), p. 275
- 10) 吉森孝良, 谷口俊彦: 分析化学, 32 (1983), p. 110
- 11) 吉森孝良, 谷口俊彦, 石和浩次, 上村 豊: 分析化学, 31 年会講演要旨集 (1982), p. 662
- 12) JIS G 1211, 鉄及び鋼中の炭素定量方法 (1980)
- 13) 志賀美奈子: 学振 19 委-No. 10137 (昭和 53 年 9 月)
- 14) 針間矢宣一, 岡野輝雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 552
- 15) 朝野義寛, 鳥海保男, 塩田孝司: 学振 19 委-No. 10210 (昭和 54 年 9 月)
- 16) T. YOSHIMORI, N. KATOH, M. SUGIYAMA, M. EBIZUKA, S. FUKUOKA and Y. TAKAGI: *Trans. ISIJ*, 20 (1980), p. 862
- 17) 日本化学会編: 化学便覧基礎編 (改訂 2 版) (1975), p. 1180