

管状炉・燃焼赤外線吸収装置を用いた微量鉄鋼試料中の 微量炭素及び硫黄の定量

加藤 将彦*・平井 昭司*

Determination of Trace Carbon and Sulfur in Small Amounts of Iron and Steel by Use of a Tubular Furnace-combustion Infrared Absorption Analyzer

Masahiko KATO and Shoji HIRAI

Synopsis : As cultural or archeological iron and steel samples are valuable, those samples have to be analyzed with small amount, less than 0.5g. In order to determine carbon and sulfur in small amounts of iron and steel using a tubular furnace-combustion infrared absorption analyzer, the analytical method was investigated. The JSS certified standards were used as the iron and steel samples for an analysis, and these sample weight were used within the range of 0.05~0.5 g. Also, a combustion improver was used tin or tin added to tungsten and measurement results were calibrated with only one kinds of JSS standards. The concentration (0.001~5%) for carbon was determined with a combustion improver of tin and a calibration sample of JSS057-6 (C: 0.52%). The concentration (<0.001%) for carbon was determined with a combustion improver of tin and a calibration sample of JSS1203-2 (C: 0.0096%). The concentration (0.0001~0.4%) for sulfur was determined with a combustion improver of tin added tungsten and a calibration samples of JSS242-10 (S: 0.03%). As the results, the concentrations of carbon and sulfur were obtained with good accuracy. But when determining trace carbon, the influence of the contamination on tungsten surface was occurred. It is necessary to determine trace carbon using only tin as the combustion improver.

Key words : tubular furnace-combustion infrared absorption analyzer; combustion improver; carbon; sulfur.

1. 緒言

燃焼赤外線吸収法により鉄鋼中の炭素及び硫黄を定量するには、管状炉式と高周波炉式の2つに大別される。本報では管状炉式の燃焼赤外線吸収装置を用いた装置を使用し、分析に使用する助燃剤の種類や校正試料の違いにより生じる分析結果の変動について考察する。

一般に本法を使用するときの鉄鋼試料重量は0.5~1gと規定¹⁾されているが、文化財鉄鋼等の貴重な資料の分析では、試料採取が許される場合でも、微量試料を使わざるを得ない制限や繰り返し分析が不可能な条件下で正確に精度良く²⁾分析を行うことが要求されている。そのため本報では、試料重量を少量の0.05~0.5gを採取して、炭素及び硫黄を定量する方法の妥当性について検討を行った。管状炉式の燃焼赤外線吸収法では一般的にスズを助燃剤として使用するが、高周波炉式の装置の測定に用いられるタングステン³⁾をスズに添加する方法についても検討した。タングステンはスズよりも発熱量が大きく融点が高い。しかし、管状炉は高周波炉に比べ燃焼管内の温度が低いため、タングステンのみでは溶けずに残存することから、助燃剤としての役割を果たさない。スズと混合させるとスズのみよりは融点が高いが、タングステンのみよりは融点が下がるの

で、混合して用いた。この場合、混合助燃剤の発熱量がスズのみを助燃剤とするときより大きくなるため、鉄鋼試料を1gぐらいにすると燃焼管内側の溶融が起こるので、最大の試料重量を0.5gまでに制限しなければならない。一般に、燃焼赤外線吸収法では分析鉄鋼試料中の炭素又は硫黄濃度とほぼ類似した濃度の認証鉄鋼標準物質を用いて校正を行い、炭素及び硫黄濃度を定量するが、文化財資料のように多くの試料を採取できないときは一種類の校正試料で全ての濃度範囲をカバーできる方法を開発しなければならない。そのため本報では、一種類の校正試料で0.5g以下の微量試料（認証鉄鋼標準物質）で、どのような分析結果が出力されるかを調査し、測定値と認証値とを比較する補正曲線から分析値を算出する方法を開発したので、その方法の妥当性を報告する。

2. 分析方法

2.1 装置

鉄鋼中の炭素と硫黄を定量するため、炭素・硫黄分析装置 EMIA-510 ((株)堀場製作所製)を使用した。本装置は管状炉式の燃焼赤外線吸収装置を用いた装置である。本装置を使用する測定条件をTable 1に示す。

Table 1. Experimental conditions of a carbon-sulfur analyzer.

Heater temperature	Measuring time		Waiting time
	Carbon	Sulfur	
1450°C	60s	70s	3s

本装置の燃焼部の燃焼管（管状電気抵抗炉）内で測定試料を助燃剤と共に酸素気流中で高温に加熱し、酸化・燃焼させる。試料中に含まれるCはCO₂と一部はCOへ、SはCO₂へそれぞれ変換され、気体のまま計測部に導かれる。測定セル中で赤外線がどの程度吸収されているかを特定の波長の赤外線のみに感応する赤外線検出器に送られ、赤外線照射を受ける。吸収の程度は、それぞれ成分のガス濃度に応じて変化し、赤外線の吸収量はガス濃度と測定セルの長さによって定まる。それぞれ特定の波長の赤外線を吸収し検出された出力は、装置本体のCPUにより瞬時に流量・濃度・積算 μg などが演算され、検量線との比較後、CRTに重量百分率（濃度：wt%）で分析結果が表示される。また、出力は炭素及び硫黄の抽出曲線・検出時間中の赤外線吸収量・測定終了時間・試料重量などが表示される。

2.2 試料

分析に用いた試料は、Table 2に示す日本鉄鋼認証標準物質（JSS: Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials）及び日本鉄鋼協会学術部会共通経費と評価・分析・解析部会経費により作成した純鉄試料（J-1, J-2）である。分析には各種類0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 gを使用して測定値と認証値とを比較し、試料重量または助燃剤の種類による測定値への影響を検討した。Table 2に示す標準物質のうち、No. 1~6の6試料は試料重量及び助燃剤による測定値の影響を検討するために使用し、No. 7~12の6種類は極低炭素及び硫黄の定量のための助燃剤の効果を検討するために使用した。

2.3 助燃剤

助燃剤は、堀場製作所製EMIA/EMGA用粒状スズとC, S定量用助燃剤タングステン粉(WJ1-12)を使用した。スズのみを助燃剤とする場合は試料重量に対して0.7倍量、スズにタングステンを添加する場合は試料重量に対してスズを等量とタングステンを2倍量使用した。

2.4 分析方法

セラミック製の燃焼ポート及びポートカバーの汚染除去のため、予め約3分程度空焼きをして十分に冷ます。その後、燃焼ポートに分析試料を乗せ、その上に助燃剤をまんべんなく乗せ、ポートカバーで蓋をする。本分析機器専用の金属棒にて、燃焼管の中央まで燃焼ポートを挿入する。この際、燃焼ポートは素早く定位置まで挿入し、速やかに燃焼管の蓋を閉じる。測定は燃焼管の蓋を閉じると同時に自動的に開始され、炭素と硫黄の分析を一度の燃焼で同時に定量することができる。約70秒後に測定が終了し、抽出曲線や測定値をプリンターに出力することができる。

Table 2. JSS standard samples used.

No.	Samples	Certified values (%)	
		Carbon	Sulfur
1	JSS057-6	0.52	0.0057
2	JSS242-10	—	0.030
3	JSS030-7	0.196	0.0076
4	JSS102-6	4.73	0.0177
5	JSS174-7	0.042	—
6	JSS243-4	—	0.346
7	JSS1201-2	0.00043	—
8	JSS1202-2	0.0039	—
9	JSS1203-2	0.0096	—
10	JSS1204-3	0.0172	—
11	JSS001-5	0.00021	0.00014
12	JSS003-4	0.0006	0.00015

2.5 装置の校正

装置を最初に使用するときには、測定する濃度に近い標準物質で装置の校正をする必要があるが、本法ではある一定の濃度の標準物質のみを使用する校正方法について検討を行った。装置の校正に使用した標準試料は、炭素では中間濃度のJSS057-6 (C: 0.52%)または低濃度のJSS1203-2 (C: 0.0096%)を用い、使用する試料重量はJSS057-6の場合は0.1 g, JSS1203-2の場合は0.5 gとした。硫黄ではJSS242-10 (S: 0.030%)を校正試料として、試料重量を0.1 gとした。校正式を求める手順として、まず燃焼ポートに助燃剤のみを乗せてポートカバーで蓋をし、ブランク分析を3回行う。続いて標準鉄鋼試料を用いて同様な分析を3回行う。それらの出力量（分析計からの出力を炭素量もしくは硫黄量に換算(mg)した値)をX、標準量（校正に用いた試料中に含まれる炭素量もしくは硫黄量(mg)）をYとし、最小二乗法によって自動的に校正式が作成される。

$$\text{校正式 } Y=AX+B \dots\dots\dots(1)$$

校正された後は(1)式に基づき、出力値が測定値として計算される。

3. 分析結果及び考察

3.1 助燃剤がスズの場合

4種類の認証標準物質を用いての分析試料量ごとの分析結果は、炭素濃度(0.04~4.7%)についてFig. 1(a)のように試料重量0.05~0.5 gで測定値/認証値が0.9~1.1の範囲でほぼ1であり、炭素濃度に関係なくほぼ一定の値を得ることができた。しかし、硫黄濃度(0.006~0.35%)については測定値/認証値がFig. 2(a)に示すように0.4~1.2の範囲でばらつき1から大きくずれ、硫黄濃度あるいは試料重量の違いによる影響が大きく表れていた。また、炭素及び硫黄共に試料重量を増やすにつれて、データのばらつきが小さくなっていった。また、Fig. 1(a)及びFig. 2(a)に図示されている曲線は補正曲線なので、分析試料重量と測定値を得ることができれば、より正確な値を求めることができた。

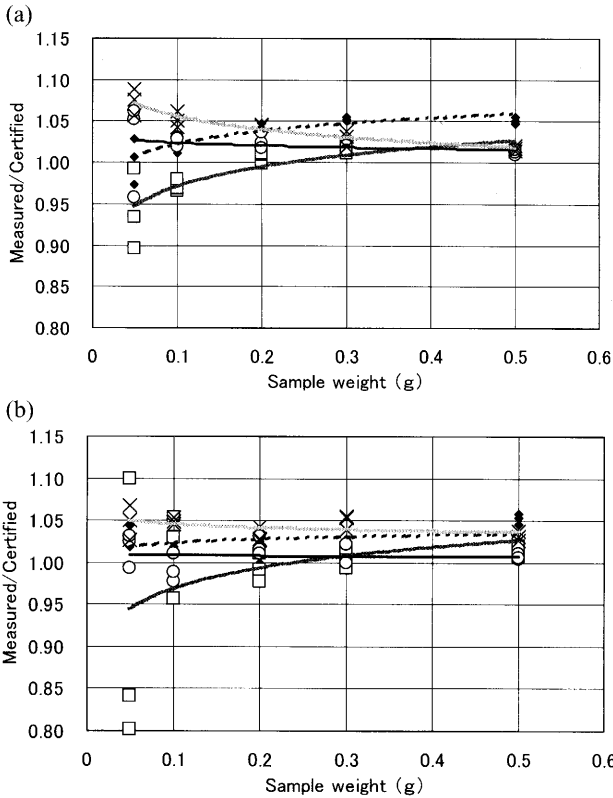


Fig. 1. The relationship between the ratio of measured value to certified value for carbon and sample weight with Sn (a) or with Sn+W (b) ($n=3$). ◆: JSS057-6, □: JSS174-7, ○: JSS030-7, ×: JSS102-6.

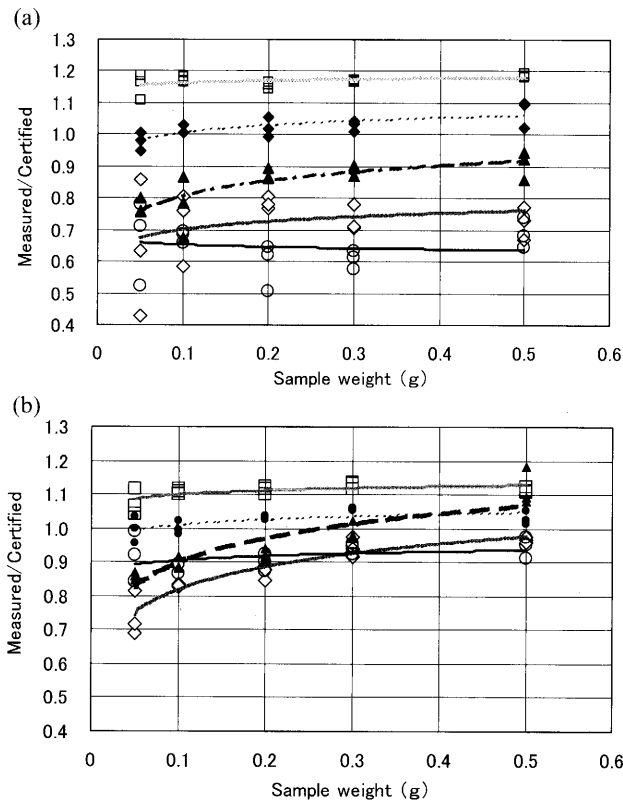


Fig. 2. The relationship between the ratio of measured value to certified value for sulfur and sample weight with Sn (a) or with Sn+W (b) ($n=3$). ◇: JSS057-6, ◆: JSS242-10, ▲: JSS030-7, □: JSS243-4, ○: JSS102-6.

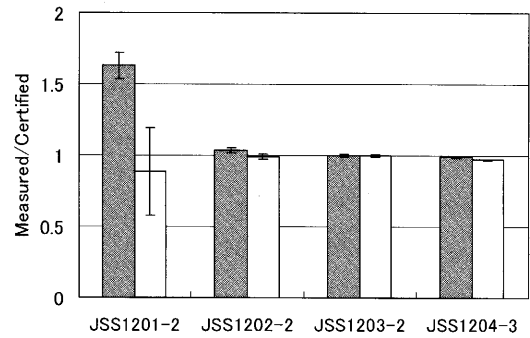


Fig. 3. The influence of the concentration of calibration samples on the ratio of measured value to certified value for carbon ($n=5$). Calibration sample ■: JSS057-6 (0.52%), □: JSS1203-2 (0.0096%).

3.2 助燃剤がスズにタングステンを添加したものの場合

4種類の認証標準物質を用いての分析試料量ごとの分析結果は、炭素濃度(0.04~4.7%)について Fig. 1(b)のように測定値/認証値が0.8~1.1の範囲でほぼ1で一定であり、試料重量が0.05 gの際を除き、Fig. 1(a)とほぼ等しかった。しかし、硫黄濃度(0.006~0.35%)については Fig. 2(b)のように測定値/認証値が0.7~1.2の範囲で測定され、スズのみの場合よりばらつきを小さく抑え、硫黄濃度依存性を Fig. 2(a)より小さくできた。

以上3.1及び3.2の結果をまとめると、炭素濃度の定量の際は助燃剤にスズのみを使用して Fig. 1(a)を補正曲線とすることにより、炭素濃度が0.04~4.7%の範囲では精確に定量することができる。硫黄濃度の定量の際は、濃度により測定値/認証値の値がばらつくため、助燃剤にスズにタングステンを添加したものを使用して Fig. 2(b)を補正曲線として、測定値より真値を算出することができる。

3.3 校正試料の違いによる測定値の変動

極低濃度炭素(0.0004~0.017%)の定量を行う際、分析試料よりは比較的濃度が高い校正試料を用いた場合と分析試料と同程度濃度の校正試料を用いた場合では、測定値に大きな違いが現れた。Fig. 3は、校正試料として炭素濃度が中ぐらいのJSS057-6 (C: 0.52%)を用いて、純鉄に近いJSS1201-2, 1202-2, 1203-2, 1204-3の試料を分析した結果及び炭素濃度が低いJSS1203-2 (C: 0.0096%)を校正試料として用いて同様に分析を行った結果である。JSS057-6 (C: 0.52%)で校正を行った場合、JSS1202-2, 1203-2, 1204-3のいずれの試料も測定値/認証値の値がほとんど1であったが、最も炭素濃度の低いJSS1201-2については1.4~2.0倍の高い炭素濃度を示した。また、低炭素濃度のJSS1203-2 (C: 0.0096%)で校正を行った場合、JSS1201-2については、データのばらつきがやや大きい、測定値/認証値はほぼ1に近く、JSS1202-2, 1203-2, 1204-3については測定値/認証値の値がほとんど1であった。

以上より、炭素濃度が約0.02%以下の鉄鋼試料を分析する場合、比較的炭素濃度の高い標準試料で校正すると、低

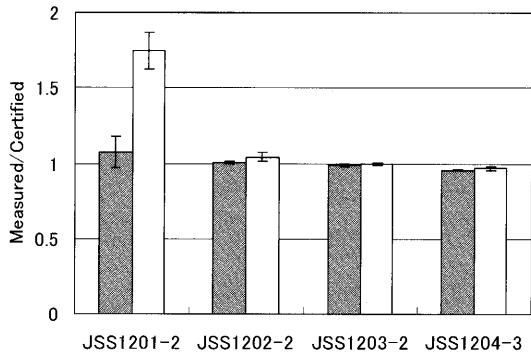


Fig. 4. The influence of the combustion improver (Sn or Sn+W) on the ratio of measured value to certified value for carbon ($n=5$). Calibration sample: JSS1203-2. Combustion improver ■: Sn, □: Sn+W.

炭素濃度の試料の分析値が真値から大きく外れた濃度として測定されてしまう傾向があることが分かった。また低濃度標準試料を使用して校正した場合の方が真値により近い結果が得られる。そのため、極低炭素濃度の試料の分析を行う際は、低濃度の標準試料で予め校正を行った上で分析を行う必要があることが分かった。

3.4 助燃剤による測定値の変動

極低濃度炭素を定量するとき、低濃度標準試料の校正試料を用いる場合、助燃剤の種類を変えたときに測定値に違いが見られた。Fig. 4は、助燃剤がスズのみの場合及びスズにタンゲステンを添加したものをを用いた場合の分析結果である。助燃剤がスズのみの場合、校正に用いた試料である JSS1203-2 と JSS1202-2 及び JSS1204-3 については測定値/認証値の値が約1であり、ほとんどばらつきが見られなかった。しかし、JSS1201-2では大きなばらつきが見られ、認証値よりも高めの値が測定された。次に助燃剤としてスズにタンゲステンを添加したものをを用いた場合、JSS1201-2については、認証値よりも1.6~1.9倍の高い測定値が得られ、測定値/認証値の値が1から更に大きくなってしまったと同時に、データのばらつきも大きくなった。他の3試料についてはスズのみの場合とあまり変わらず、測定値/認証値の値がほとんど1だった。このJSS1201-2は、炭素濃度が0.00043%と非常に低濃度な試料のため、助燃剤のタンゲステンの表面汚染による影響が現れてしまったことが考えられる。

以上より、非常に低濃度な炭素濃度を分析する際は、助燃剤はスズのみで行ったほうが良いことが分かった。3.2で示したように、硫黄の定量性を向上させるために助燃剤にスズとタンゲステンをを用いて発熱量を高くしたが、そうすると燃焼させるものが増え、微量な炭素濃度を測定する際にタンゲステンの表面汚染の影響が現れてしまう恐れがある。そのため、硫黄を分析対象としない場合は、タンゲステンを加えずにスズのみを助燃剤とした方がより認証値に近い炭素濃度が得られることが分かった。

以上の3.3及び3.4より、極低炭素濃度の試料に対し

Table 3. Analytical results for sulfur in JSS001-5 and JSS003-4.

Sample	Sulfur concentration (ppm)		Certified values
	Measured values		
	with Sn	with Sn+W	
JSS001-5	1.7±1.0 (59%)	1.2±0.1 (8%)	1.4
JSS003-4	1.5±0.7 (47%)	2.5±0.1 (4%)	1.5

(): Relative standard deviation

ては、予め低濃度の標準試料で校正を行い、助燃剤にはスズのみを用いる事が最も条件の良い分析方法であるということが分かった。

3.5 低硫黄濃度の定量

極低濃度硫黄の定量を行う際、校正試料として JSS242-10 (S: 0.030%) を使用し、試料重量を0.1gとした。助燃剤にスズとスズにタンゲステンを添加したものをを用いた場合で、測定値に違いが現れた。

Table 3に示す極低硫黄濃度の定量についての分析結果を見ると、助燃剤がスズのみの場合における定量結果は、いずれの試料においてもばらつきが大きく、精確な値が定量できないことが確認できた。助燃剤がスズにタンゲステンを添加したものをを使う場合、JSS001-5は0.9~1.0倍の濃度として測定され、ほぼ真値に近い値で定量することができた。また、JSS003-4は認証値0.00015% (1.5 ppm)であるが約1.6倍の0.00025% (25 ppm)として定量された。このJSS003-4の硫黄濃度については他機関でも0.00026% (2.6 ppm)と報告⁴⁾されており、JSS003-4の硫黄濃度の認証値を再検討する必要があると思われる。

これらの結果より、極低硫黄濃度の定量の際は、助燃剤はスズにタンゲステンを添加したものをを使用した方が良いことが分かった。

3.6 純鉄試料の分析

低炭素濃度及び低硫黄濃度の純鉄試料を分析した結果の一例を示す。3.4及び3.5の結果に基づき、炭素の定量にはJSS1203-2 (C: 0.0096%)を校正試料として使用し、助燃剤はスズのみを使用した。硫黄の定量はJSS242-10 (S: 0.030%)を校正試料として使用し、助燃剤はスズにタンゲステンを添加したものをを使用して純鉄試料の0.5gの分析を行った。純鉄試料2試料(J-1とJ-2)中の炭素及び硫黄濃度を定量した結果をTable 4に示す。本試料は、予めJFE及び東北大でも分析されているので、それらの値とも比較した。

炭素濃度の定量結果より、J-1については6.24 ppmと定量され、JFEの結果よりは若干低めの値で、東北大の結果よりは高い値であった。ばらつきは相対標準偏差が12%と若干高めではあったが、JFEの10%とほぼ同じ値が得られ、濃度とばらつき共にJFEと近い結果が得られた。J-2については30.2 ppmと定量され、JFEの結果とほぼ同じ値で、東北大の結果よりは低い値であった。相対標準偏差が1%と低く、これもJFEの結果とほぼ同じ値でばらつきが

Table 4. Analytical results for carbon and sulfur in pure iron (J-1 and J-2).

Laboratory		Concentration (ppm)			
		J-1		J-2	
		Carbon	Sulfur	Carbon	Sulfur
Our lab.	n=5	6.24±0.75 (12%)	1.83±0.50 (27%)	30.2±0.4 (1%)	23.1±0.3 (1%)
JFE	n=12	6.92±0.67 (10%)	1.33±0.72 (54%)	30.2±0.5 (2%)	21.4±0.9 (4%)
Tohoku Univ.	n=6	5.38±0.22 (4%)	1.27±0.15 (12%)	31.5±0.2 (1%)	26.2±0.4 (2%)

(): Relative standard deviation

少ない結果が得られた。次に、硫黄濃度の定量結果より、J-1については約1.83 ppmと定量され、JFEおよび東北大の結果より若干高めの値であり、ばらつきは相対標準偏差が27%と若干高めではあったが、JFEの54%よりは小さく、東北大と同じくらいであった。J-2については23.1 ppmと定量され、JFEの結果とほぼ同じ値で、東北大の結果よりは低い値であった。相対標準偏差が1%と低く、これもJFEの結果よりは小さく、東北大と同じくらいではばらつきが小さい結果が得られた。

4. 結論

管状炉式の燃焼赤外線吸収法を用いた装置を使用して鉄鋼中の炭素及び硫黄を定量する際、使用する助燃剤や校正試料の違いにより分析結果に変動が生じる。

本報では、微量試料を使わざるを得ない制限や繰り返し分析が不可能な条件下で正確に精度良く分析を行うことが要求されているとき、試料重量が0.05~0.5 gの少量を採取し、炭素及び硫黄を定量する方法の妥当性についての検討を行った。また、一種類の校正試料で全ての濃度範囲をカバーできる方法を開発するため、一種類の校正試料で

0.5 g以下の微量試料（認証鉄鋼標準物質）での補正曲線から測定値を算出する方法を開発した。

炭素濃度を定量する際はFig. 1(a)を、硫黄濃度を定量する際はFig. 2(b)の補正曲線を利用することにより、精確な値を算出することができた。

0.001% (10 ppm) レベル以下の極低炭素濃度の定量を行う場合には、予め炭素濃度の低い標準鉄鋼試料により校正を行ってから分析を行うと真値に近い値が得られた。

硫黄濃度の定量を行う場合は、助燃剤にスズにタングステン添加したものを使用すると、精確に定量を行うことができた。しかし、炭素のみの定量を目的とする際には、タングステンの表面汚染の影響があるため、助燃剤にはスズのみを使用した方が精確な炭素濃度を定量することができた。

文 献

- 1) 日本規格協会: JIS, G 1211 (1995), 20.
- 2) I.Inamoto and T.Otsuki: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 685
- 3) S.Sato, T.Yoshioka, Y.Ishibashi and T.Tomita: *J. Jpn. Inst. Met.*, **51** (1987), S 396.
- 4) H.Koga: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 663.