

543.24.064:546.26:669.14

非水溶媒滴定法による鉄鋼中の微量炭素分析法の研究*

川村 和郎**・渡辺 四郎***・内田 虎男**

Study on Determination of Low Content of Carbon in Steels by
Non-aqueous Titration

Kazuo KAWAMURA, Shiro WATANABE and Torao UCHIDA

Synopsis:

An attempt has been made to study the non-aqueous titrimetric analysis of low content of carbon in steels. The procedure studied is as follows. The carbon dioxide, which is evolved by the combustion of sample in oxygen stream at 1350°C, is absorbed into monoethanolamine solution and titrated with the standard solution of tetra-n-butylammonium hydroxide, thus the carbon content being obtained. The experimental results showed that the present method is simple, rapid, and of good reproducibility, that is, coefficients of variation were 7.31% and 1.62% as for the samples of carbon contents of 0.0011% and 0.0043%, respectively.

As the blank value is as small as about 4 μ g all through the procedure, this method can be applied to analysis of very low content of carbon (about 5 μ gC).

(Received Aug. 19, 1968)

1. 緒 言

最近高純度鉄などの研究に伴い微量炭素の定量が強く要求されてきた。現在炭素の定量法は燃焼法が広く用いられ、その測定方法によつてクーロン滴定法、電気伝導度法、熱伝導度法などに分けられ大部分が機器化されている。電気伝導度法やクーロン滴定法は定量下限が0.002%程度であるのでそれ以下の炭素量では満足な結果をうることは困難である。さらにこれらの方法はNBS, BCSなどの標準試料を規準物質にしてその分析試料中の炭素量を相対的に求めているが微量炭素（ここでは一応0.005%以下をさす）に適するような標準試料がないという欠点を持っている。それゆえ炭素含有量の多い標準試料を目的の濃度範囲に合わせるように秤取量を変えて使用するような便法をおこなつているために標準試料の選択のしかたによつて定量値に一定の差を生じることがしばしばある。このようなことからわれわれは上述の方法で定量困難な濃度の炭素を正確かつ迅速に分析すると同時に標準試料を使用しなくても理論力価のみで定量できる絶対測定法として非水溶媒滴定法をとり上げ鉄鋼中の微量炭素の定量に応用した。

試料を酸素気流中で燃焼させ、発生する二酸化炭素をモノエタノールアミン混合溶媒に捕集しテトラnブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液で中和滴定してその消費量より炭素を定量する方法について実験

した。

この方法によつて種々の微量炭素含有試料を定量した結果、炭素含有量0.0011%の試料で $R=0.0003\%$, $CV=7.31\%$, 0.0043%の試料で $R=0.0003\%$, $CV=1.62\%$ で定量でき繰り返し精度もよく操作も単純かつ迅速であつた。しかし絶対測定法については二酸化炭素の発生率の問題が生じたため本法をそのまま採用することにはなお問題がありそうである。

2. 非水溶媒滴定法について

炭素の定量に非水溶媒滴定法を用いた基礎的な報告はL. BLOM および L. EDELHAUSEN¹⁾による二酸化炭素の直接滴定をはじめとして、D.C. WHITE²⁾, W.G. BOYLE, W. SUNDERLAND³⁾, J. A. GLANT, J. A. HUNTER⁴⁾など数多く報告されている。これらの方法は多くの場合アセトン、ピリジン、ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒を用いて有機化合物中の炭素の定量に利用している。そしてさらに最近ではこれらの有機溶媒にアミン化合物を添加する方法をR. F. JONES, P. GALE⁵⁾,⁶⁾, P. BRAID, J. A. HUNTER⁷⁾, O. I. SNOEK および P. GOUVERNEUR⁸⁾, A. PATCHORNIK および Y.

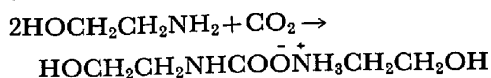
* 昭和43年4月本会講演大会にて発表
昭和43年8月19日受付

** 富士製鉄(株)中央研究所

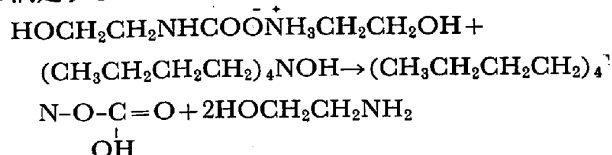
*** 富士製鉄(株)中央研究所 工博

SHALITIN⁹⁾などが報告している。

燃焼によつて生じた二酸化炭素はモノエタノールアミンと次のように反応すると言われている。



生成した $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOO}^-\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ はテトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液で滴定する。



以上の反応は化学量論的に行なわれ炭素量に比例するので微量炭素の定量に用いて検討した。

3. 試薬および装置

3.1 試薬

(1) 二酸化炭素吸収溶液

ピリジン・ジメチルホルムアミド (1:1) 150 ml にモノエタノールアミン 5 ml とチモールブルー (0.1% メタノール溶液) 1 ml を加え十分混合する。この溶液は使用の都度調製する。

(2) 0.02N テトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液

テトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド (10% メタノール溶液) 25g を 500 ml のメスフラスコにとり精製したベンゼンで標線まで正しく希釈する。

(3) 0.005N テトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液

3.1 (2) の標準溶液 50 ml を 200 ml のメスフラスコに分取し精製したベンゼンで標線まで正しく希釈する。この溶液 1 ml は炭素量約 0.006mg に相当するが力価は安息香酸標準溶液を用いて決定する。

(4) ベンゼンおよびメタノール

ベンゼンおよびメタノール (特級) を蒸留して水分を除いたのち使用する。

(5) チモールブルー溶液 (0.1%)

チモールブルー 0.1g を精製したメタノール 100 ml に溶解する。

(6) 安息香酸標準溶液

安息香酸 (メルク製純度 99.98%) 0.1028g を正確にはかりとり少量のベンゼンに溶解し 100 ml のメスフラスコに移し精製したベンゼンで標線まで正しく希釈する。この溶液は大体 0.008N 程度に相当する。

(7) 燃焼促進剤

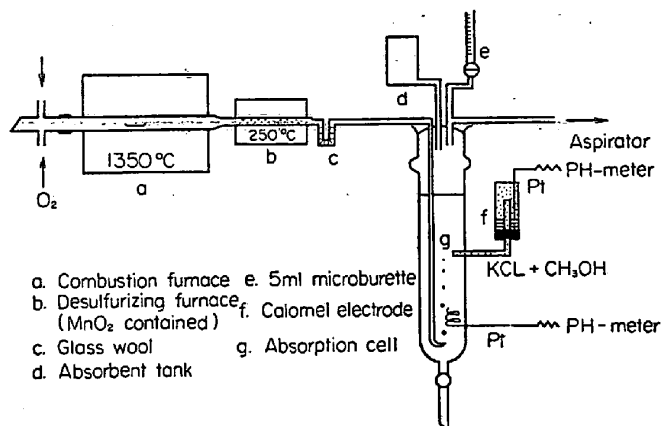


Fig. 1. Combustion furnace and titrating cell.

線状の酸化銅 (特級) を酸素気流中 850°C で約 10 min 間加熱したのち同様に酸素雰囲気内で冷却する。

(8) 燃焼管およびボート

磁性燃焼管 (C.C, HB), ボート (C.C No 6A) をそれぞれ使用した。ボートは使用の都度酸素気流中 1350°C で 5 min 間加熱したのち酸素雰囲気内で冷却して使用した。

3.2 装置

酸素ガスの精製は白金アスベストを充填した加熱炉とクロム硫酸、水酸化ナトリウム、ソーダライムを通しておこなった。燃焼炉は横型電気管状炉を用い、ガス洗浄塔はすべてガラス溶接しゴム管の使用を避けた。詳細は Fig. 1 に示す。

4. 基礎実験

4.1 実験方法

二酸化炭素吸収液 20 ml に炭素量既知の鋼試料あるいは有機物などを燃焼させ発生する二酸化炭素を吸収させたのちテトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液で中和滴定し、その消費量より炭素量を求める。

4.2 二酸化炭素吸収液

炭素の定量に用いられてきた有機溶媒はアセトン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、メタノールなどがある。これらは二酸化炭素の溶解度¹⁰⁾が大きいために二酸化炭素の吸収液として有効であると思われるので、どの程度の吸収能力があるのかを調べるために以下に述べる簡単な実験をおこなった。

白金ボートに乾燥した炭酸カルシウム (特級) 10mg を正確に秤りとり吸収容器には上記の種々の有機溶媒約 20 ml を加え。あらかじめ中和する。つづいて白金ボートを酸素気流中 1000°C で加熱し発生する二酸化炭素を 4.1 の実験方法にしたがつて定量した。結果を Table 1

Table 1. Absorption efficiency for carbon dioxide.

Absorbent	CO ₂ absorbed (%)	
	Just after absorbed	After 6 min standing
Aceton	80	1
Pyridine	76	6
Dichloroethane	60	3
Dimethylformamide	83	1
Dioxane	30	5
Dioxane Benzylamine	87	84
Dimethylformamide Ethanolamine	85	70

に示す。

表からもわかるようにアミンを添加しない場合、放置時間 6 min では吸収液中に残留する二酸化炭素は 1~6 %程度であり一度吸収されても時間の経過とともにほとんど揮散してしまう。これに反してアミンを添加した場合では放置時間 6 min 後でも吸収液中に残留している。このことはアミンが二酸化炭素の捕集剤に適することを示している。

4.3 モノエタノールアミンの添加量

4.2 の実験からアミンの添加が二酸化炭素の吸収にきわめてよい結果をもたらすことがわかったのでアミンとしてモノエタノールアミンを用い、その濃度を種々変化させ 4.1 の実験方法にしたがつて二酸化炭素の吸収率を調べた。結果を Fig. 2 に示す。これよりわかるよう

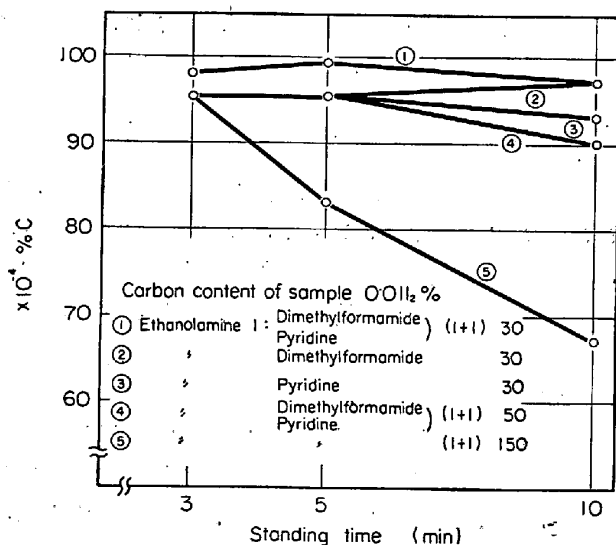


Fig. 2. Effect of ethanolamine on carbon dioxide absorption.

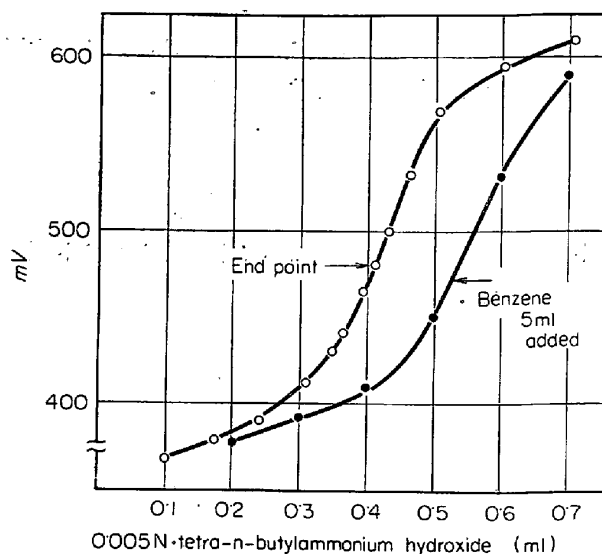


Fig. 3. Titration curve.

に図中①あるいは②の混合比 (1 : 30) では放置時間 10 min 程度でも二酸化炭素は揮散することはないと考えてよさそうである。混合溶媒ジメチルホルムアミド : ピリジン (1 : 1) 30 ml に対しモノエタノールアミン 1 ml を加えることにした。

4.4 滴定曲線

非水溶媒中の弱酸性物質の電位差滴定に用いる電極は Pt-Pt 電極¹⁰⁾、ガラス電極-カロメル電極¹¹⁾、アンチモン-ガラス電極¹²⁾、Pt-カロメル電極¹³⁾などが用いられている。これらを用いて 4.1 の実験方法にしたがつて滴定曲線を描いたところ Pt-カロメル電極の組み合わせがきわめて感度がよかつた。結果は省略する。

吸収液 20 ml を滴定セルにとり 0.005N テトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液を適宜添加し上記の電極で電位差の変化を調べた。結果を Fig. 3 に示す。これより中和点付近での電位差の変化は標準溶液 0.01 ml あたり 10mV 程度であるので終点は鋭敏に検出されることがわかる。しかしながら標準溶液は不活性溶媒のベンゼン溶液を使用しているので滴定量の増加によりその影響を受け電位差変化が緩慢になり終点が見にくくなるため滴定量は 2 ml 以内がよい。

一方指示薬は滴定曲線の等量点において変色するようなものを見い出すためチモールフタレイン、チモールブルー、フェノールフタレイン、ニュートラルレッド、ブロムフェノールブルー、フェノールレッド、アゾバイオレットなどの指示薬を用いて検討したところチモールフタレイン、チモールブルーがきわめて良好な結果を与えた。

4.5 酸素流量

鋼試料を酸素気流中 1350°C で 5 min 間燃焼させ酸

素量が二酸化炭素の発生率や吸収率にどの程度影響するか検討するため 4.1 の実験方法にしたがって調べた。結果を Fig. 4 に示す。これよりわかるように酸素流量を毎分 100~400 ml に変化させても実際に定量値への影響はなくほとんど定量誤差内に入る程度のバラツキである。しかしこの実験に使用した鋼試料の標準値は 0.0112% であるが実際には 0.0098% 程度しか定量されず約 10% 程度低値を示した。この原因は二酸化炭素吸収系統に問題があるのではないかと考え次の実験をおこなった。

しゅう酸ナトリウム (特級) 0.1584g を正しく秤取し少量の水に溶解したのち 100 ml のメスフラスコに移し標線まで水で希釈する。これより 0.2 ml を正しく分取しすずカプセル (Leco 製) に入れ 50°C にて乾燥して水分をのぞいたのちあらかじめ空焼きしたボートにカプセルをのせ 500°C 酸素量毎分 150 ml で燃焼させ以後 4.1 の実験方法にしたがって炭素量を求めた。結果を Table 2 に示す。

これよりしゅう酸ナトリウム添加量に相当する炭素量および酸性フタル酸カリウム (Leco 製酸素分析用標準試料) 添加量に相当する炭素量と実際の定量値が一致したことから使用した装置の吸収系統には何ら問題はないと考える。表中しゅう酸ナトリウムによる炭素の recovery (%) が若干高値を示しているがこれは神森ら¹⁴⁾

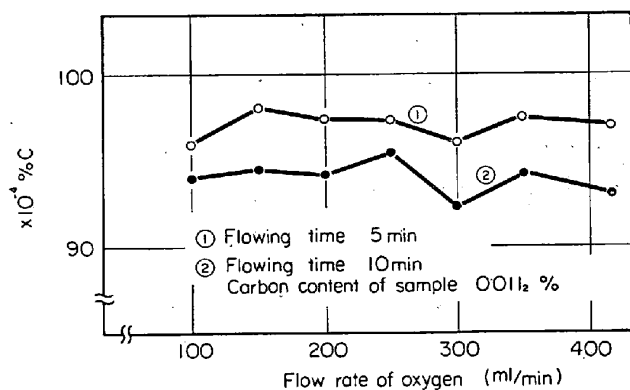


Fig. 4. Effect of flow rate of oxygen.

Table 2. Recovery check of carbon with standard substance.

Added C(μg) [†]	Found C(μg)	Recovery (%)	Added C(μg) ^{††}	Found C(μg)	Recovery (%)
56.74	58.74	103.5	90	90.3	100.3
"	58.17	102.5	"	91.5	101.7
"	58.17	102.5	"	90.6	100.7
"	59.31	104.5	"	90.8	100.9
"	53.17	102.5	"	91.9	102.1

[†] Sodium oxalate, ^{††} Potassium hydrogen phthalate (Leco standard sample)

Table 3. Change of the concentration of 0.005N tetra-n-butylammonium hydroxide on standing.

Day	0	14	28	34
mgC/ml	0.057 ₁	0.057 ₄	0.057 ₄	0.058 ₀

が報告しているように水分中の炭酸ガスの影響によるものではないかと考える。

4.6 0.005N テトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液の標定

3.1 (6) の安息香酸標準溶液 1 ml を正しく分取しあらかじめ中和してある吸収液 20 ml に加え上記標準溶液で電位差滴定する。その消費量より次式によつて力価を求める。

$$F = \frac{1.028 \times 0.9998}{0.6107 \times x} \quad x: \text{適定量 (ml)}$$

この方法で求めた単位 (ml) あたりの炭素量は 4.5 のしゅう酸ナトリウムを用いて求めた炭素量と大体一致しており後者のそれは前者にくらべ約 3% 程度高値を示したにすぎなかった。さらにテトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液の経時変化を Table 3 に示す。調製後約 1 ヶ月たつても濃度は約 1.6% 程度増加するのみで力価変動はなんら問題にならない。

5. 空 実 験 値

本法の空実験値は酸素、燃焼管、ボートおよび燃焼促進剤などからくるものと考えられる。特に微量元素分析では空実験値の大小が定量下限を左右するのでこれらをいかにおさえるかが一番重要な問題となる。われわれはこれらの要因について種々検討をおこない空実験値を極小にする条件を見出した。

普通、炭素の定量に用いられている燃焼促進剤は鉛

Table 4. Blank value caused by combustion accelerator.

Accelerator	Found C(%)
Pb ₃ O ₄	0.025~0.026
Pb	0.006~0.013
Cu(ring Leco)	0.0022
Cu(foil Leco)	0.0016
Cu(Yokozawa)	0.0018
Sn(Yokozawa)	0.0009
Sn(Leco)	0.0005
CuO(foil, ox)	0.0003
CuO(Yokozawa, ox)	0.0005
CuO(Wako)	0.0003
CuO(Kishida)	0.0004
CuO(merk)	0.0003

丹, 鉛, 錫, 銅などがあるが大部分空実験値が大きく微量炭素には使用することがむずかしい。しかし HOPKINS et al.⁶⁾ は錫粉, 鉛箔, 鉛丹などについて検討した結果, 低濃度 (0.02% 以下) の炭素には錫がよく, 高濃度 (0.02~0.25%) では鉛箔がよいと報告している。種々の燃焼促進剤中の空実験値を 4.1 の実験方法にしたがつて定量した。結果を Table 4 に示す。

表からもわかるように鉛丹, 鉛を除いて全般に空実験値は低値を示している, しかしこのうちすずは試料との混合のしかたによつて若干燃焼状態に変化があるので酸化銅を用いるほうが望ましい。また金属銅は表面に一部炭酸塩を生成しているためかあるいは切削中の有機物の混入によるものか炭素量が若干高値を示す。しかし酸素気流中 900°C で 10 min 程度加熱することにより容易に減少させることができる。

つぎに燃焼ボートが試料の燃焼によつて一部侵食されて空定値がどの程度増加するか検討した。炭素量既知の酸化銅 (1, 2, 3……g) をそれぞれボートに秤りとり酸素気流中 1400°C で燃焼させ 4.1 の実験方法に従つて炭素量を求めた。結果を Fig. 5 に示すとともにボートの侵食状態を Photo. 1 に示す。

これよりわかるように酸化銅 (1g あたり炭素量 3.4 μ g, 石英燃焼管, 石英ボートを用いて酸素気流中 1100°C で燃焼させ炭素量を求めたもの) の秤取量 3g 以上では若干発生率が低くなっている。これは Photo. 1 から推察されるように燃焼残渣の層が厚くなっていることからもうかがえる。秤取量 1 ないし 2g では炭素量は一



Photo. 1. Sections of the boats after combustion with CuO.

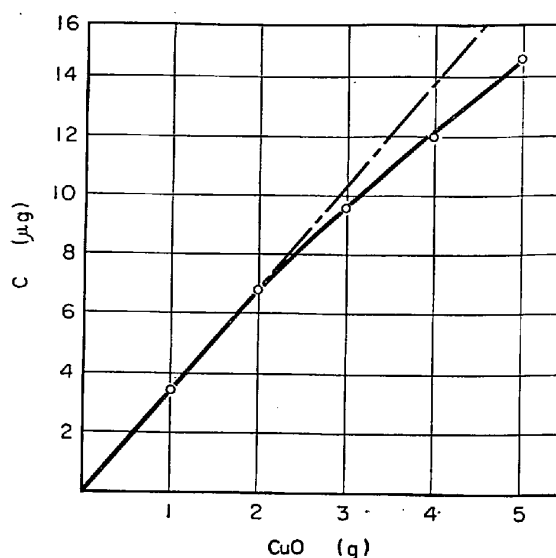


Fig. 5. Blank value caused by CuO and, if possible, its attack on the combustion boat.

定しておりボートの侵食による空実験値の影響はないと考えても大して問題はないであろう。また銅試料を燃焼させた場合では酸化銅を燃焼させた場合よりいくぶん侵食が著しいと思われるがそれほど大きな誤りはないであろう。

最後に燃焼管および酸素ガス中の空実験値を 4.1 の実験方法にしたがつて定量した。結果を Table 5 に示す。

これより明らかなように燃焼管から発生する空実験値は石英燃焼管を用いた場合と比較してみると両者は大体一致しているのでその影響はない。しかし酸素ガス中の空実験値は一連の操作で約 4 μ g の炭素が認められる。これは燃焼炉へ酸素ガスを送入する前に白金アスベストを充填した加熱炉を通してあらかじめ燃焼させれば約 0.9 μ g まで減少させることができる。

6. 分 析 方 法

以上の実験結果からつぎのような分析方法を確立した。

Table 5. Blank value caused by oxygen and combustion tubes.

No	Oxygen flow	Other conditions	Found C(μ g)
1	150 ml/min $\times$ 5 min	No O ₂ purifying furnace. Quartz combustion tube.	4.0
2	"	No O ₂ purifying furnace. High alumina combustion tube.	3.9
3	"	O ₂ purifying furnace, filled with quartz chops, at 950°C. Quartz combustion tube.	1.5
4	"	O ₂ purifying furnace, filled with quartz chops and Pt-asbestos. Quartz combustion tube.	0.9

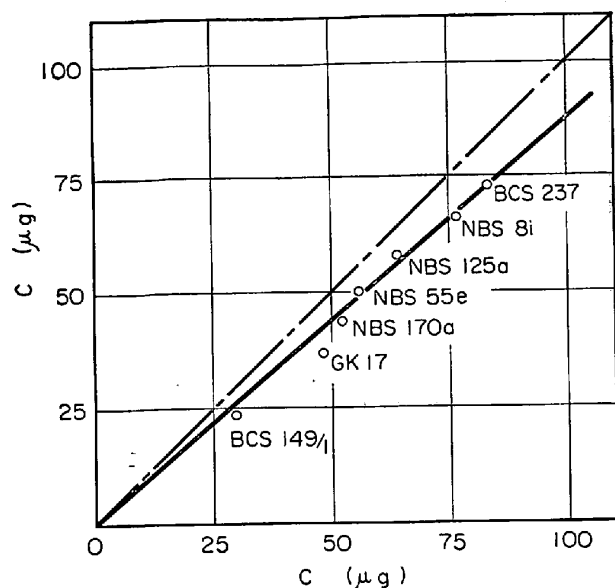


Fig. 6. Analytical results of standard samples by use of the theoretical factor of 0.005 N tetra-n-butylammonium hydroxide solution.

Fig. 1 に記述した装置を連結し、燃焼管を加熱しその管内温度を 1350°C に調節する。一方酸素量はアスピレーターで調節して毎分 150 ml の割合で通ずる。その際燃焼管の開放口には外気が逆流しない程度に精製した酸素を過剰に通しておく。

(1) 酸素気流中であらかじめ空焼きし冷却したボートに一定量(試料と同量)の酸化銅を秤とり、ボート内に平均にひろげる。さらに試料を炭素 100μg まで含むように秤とり酸化銅の上に平均にかぶせる。

(2) 滴定セルに吸収液 20 ml を加え 0.005N テトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液であらかじめ中和する。

(3) ボートを石英挿入棒で燃焼管の加熱部に置く。

(4) ボート挿入後 5 min 経過したら直ちに 0.005N テトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶

液で滴定する。中和点は pH メーターかチモールブルー指示薬を用いて決定する。

(5) その消費量より炭素量をつぎの式によつて計算する。

$$C\% = \frac{0.005N \text{ テトラ } n \text{ ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液の滴定量 (ml)} \times \text{あたりの炭素相当量 (g)}}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

注 1. 空実験(ボート, 酸素, 燃焼促進剤)を 2~3 回おこなつて定量値を補正する。

2. 0.005N テトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液は安息香酸のベンゼン標準溶液を用いて力価を決定する。

3. 0.005N テトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液の滴定量が 2 ml に達したら吸収溶液は新しいものと交換する。

7. 標準試料の分析結果

4.5 の実験で理論力価を用いて標準試料の炭素を定量すると約 10% 程度標準値に対して低値を示した。この原因は標準値の問題か二酸化炭素の発生率の問題が考えられるので他の NBS, BCS などの標準試料についてもこの事実があるのか検討した。しかし、これらの標準試料には微量炭素用の適当なものがないので一応炭素量 0.003%~0.083% の範囲にある 7 個の試料を選び採取量を種々変化させて炭素量を調節し、これをボートにとり 6 の分析方法にしたがつて定量した。結果を Fig. 6 に示す。

これより明らかなように各標準試料の標準値に対して 10~20% 程度低値を示している。このことは理論力価を使用すると従来の鉄鋼標準試料より求めた炭素量より低値を示すことがうかがわれる。この原因は標準値がそれぞれ燃焼後発生した二酸化炭素の重量、容量から求めて計算されたものなので燃焼後の発生率は 100% との

Table 6. Analytical results of carbon in the residue after electrolysis and its correlation to that by direct combustion method.

Sample Method No of Determination	A			B		
	Combustion after electrolysis		Direct combustion	Combustion after electrolysis		Direct combustion
	Sample decomposed (g)	Found C (%)	Found C (%)	Sample decomposed (g)	Found C (%)	Found C (%)
1	7.5662	0.0067	0.0060	10.7589	0.0056	0.0066
2	8.1264	0.0064	0.0057	12.9729	0.0064	0.0064
3	9.2004	0.0062	0.0060	11.8152	0.0059	0.0064
4	10.8863	0.0051	0.0059	7.3211	0.0067	0.0065
$\bar{X}$		0.0061	0.0059		0.0062	0.0065

Electrolytic apparatus.....Koch-Sundermann type

Electrolyte.....10% KBr

Potential difference.....-0.48V vs. S. C. E.

Current density.....8mA/cm²

FilterGlass filter+asbestos

Sample.....Low carbon steels, as cast

Table 7. Precision of the Proposed method (%).

No	Sample	A	B	C	D	E	F
1		0.0010	0.0027	0.0037	0.0044	0.0093	0.0134
2		0.0013	0.0026	0.0034	0.0042	0.0093	0.0135
3		0.0010	0.0028	0.0036	0.0043	0.0097	0.0135
4		0.0013	0.0026	0.0034	0.0044	0.0096	0.0132
5		0.0011	0.0026	0.0033	0.0042	0.0093	0.0133
6		0.0011	0.0028	0.0037	0.0045	0.0093	0.0132
7		0.0010	0.0029	0.0034	0.0045	0.0096	0.0135
8		0.0010	0.0026	0.0033	0.0044	0.0096	0.0133
9		0.0012	0.0028	0.0032	0.0043	0.0093	0.0132
10		0.0011	0.0027	0.0034	0.0044	0.0093	0.0132
X		0.0011	0.0027	0.0035	0.0043	0.0094	0.0133
R		0.0003	0.0003	0.0005	0.0003	0.0004	0.0003
CV		7.31	3.42	4.39	1.62	1.44	0.76

前提に立っている。したがって、この 10% 程度のバイアスが生じたのは発生率が 100% でないのかもわからないので、この発生率を確認するために炭化物の定電位電解分離を試みた。すなわち同一試料を定電位電解してその残査中の炭素量から求めた結果と本法によつて求めた結果を比較した。結果を Table 6 に示す。電解分離物を燃焼させた場合発生率は 100% として考えられるので理論力価を使用する本法で求めた定量値より 10% 程度高値を示すはずであるが Table 6 からわかるように電解法による定量値が若干バラツいていけれども両者の炭素量は大体一致しその差を見出すことはむずかしい。いずれにしても発生率が 100% でないということは残念ながら確認できなかったがこの問題については電解中の炭素の損失がないという前提に立っているのですさらに詳細に追求して立証せねばならない。それゆえ絶対測定法として理論力価を直ちに採用することにはなお問題がありそうである。

8. 分 析 結 果

鉄鋼試料 6 種類を 6 の分析方法にしたがつて定量した。結果を Table 7 に示す。これよりわかるように炭素含有量 0.0011% の試料で $R=0.0003\%$, $CV=7.31\%$, 0.0043% の試料で $R=0.0003\%$, $CV=1.62\%$, であり繰り返し精度もよく満足すべき結果がえられた。

9. 結 言

最近、微量炭素の定量法の要求が多くなつてきたので電気伝導度法やクーロン滴定法では定量困難な微量炭素を分析するために非水溶媒滴定法をとりあげ種々検討したところ満足すべき結果が得られた。

(1) 二酸化炭素を完全に吸収させるために種々の有機溶媒を用い実験した結果、(ピリジン+ジメチルホルムアミド):モノエタノールアミンを 30:1 の割合で混合したものが最適である。

(2) 中和滴定の終点の判定は電位差変化によつて鋭敏に確認できるが指示薬を用いるときはチモールフタレイン、チモールブルーなどが適当である。

(3) 0.005N テトラ n ブチルアンモニウムハイドロオキシド標準溶液の滴定量が多くなると電位差変化が小さくなるので一応 2 ml までとする。

(4) 燃焼促進剤は空実験値の小さい酸化銅を使用する。

(5) 以上の実験結果から分析方法を確立し実際試料を分析したところ満足すべき結果を得た。本法の分析所要時間は約 8 min である。

(6) 燃焼促進剤および酸素ガスの空実験値がそれぞれ 3.0, 0.9 μg であることから考えて 0.0005% 程度の炭素を分析することができる。

(7) 絶対測定法については二酸化炭素の発生率が 100% であるのかどうか確認できなかったのです直ちに理論力価のみを採用することには問題がありそうである。

文 献

- 1) L. BLOM, L. EDELHAUSEN: Anal. Acta, 13 (1955), p. 120
- 2) D. C. WHITE: Talanta, 10 (1963), p. 723
- 3) W. G. BOYLE, F. B. STEPHENS and W. SUNDERLAND: Analyt. Chem., 37 (1965), p. 933
- 4) J. A. GRANT, J. A. HUNTER and W. H. S. MASSIE: Analyst, 88 (1963), p. 134
- 5) R. F. JONES, P. GALE, P. HOPKINS and L. N. POWELL: Analyst, 90 (1965), p. 623
- 6) ibid.: Analyst, 91 (1966), p. 399

- 7) P. BRAID, J. A. HUNTER, W. H. S. MASSIE, J. D. NICHOLSON and B. E. PEARCE: *Analyst*, 91 (1966), p. 439
- 8) O. I. SNOEK and P. GOUVERNEUR: *Anal. Acta*, 39 (1967), p. 463
- 9) A. PATCHORNIK and Y. SHALITIN: *Analyt. Chem.*, 33 (1961), p. 1887
- 10) G. A. HARLOW, C. M. NOBLE and G. E. A. WYLD: *Analyt. Chem.*, 28 (1956), p. 784
- 11) B. R. WARNER and W. W. HASKELL: *Analyt. Chem.*, 26 (1954), p. 770
- 12) J. S. FRITZ and N. M. LISICKI: *Analyt. Chem.*, 23 (1951), p. 589
- 13) A. H. BECKETT and E. H. TINLEY: "Titration in Non-aqueous Solvent" Third Edition, The British Drug Houses Ltd., Poole, Dorset
- 14) 神森, 鈴木: 分析化学, 15 (1966), p. 1374

543.422.8:669.778:669.775:669.14 鋼中りんおよびいおうのけい光X線分析について*

足立 敏夫**・伊藤 六仁**・鈴木 敬彦***

On Fluorescent X-Ray Analysis of Phosphor and Sulphur in Steels

Toshio ADACHI, Minao ITO and Yoshihiko SUZUKI

Synopsis

Analysis of phosphor and sulphur in steels by bluoresent X-ray was studied. For furnace control, they can be analysed simultaneously with elements of high atomic number, using tungsten target tube. Effects of crystal, collimator, setting condition of pulse height analyser, and others were studied, and precision of 0.0016% at 0.007% P and 0.0011% at 0.007% S was obtained. Heat treatments of samples have no affect on X-ray intensity and 0.001% of difference in sulphur is measured between rolled or forged samples and cast samples. The working curves of phosphor and sulphur were studied, and overlapping of Mo on SK α was corrected simply. Accuracy obtained in analysis of carbon-and low alloy-steels was 0.0023% for sulphur and 0.0017% for phosphor.

(Received June 26, 1968)

1. 緒 言

鉄鋼中のりんおよびいおうのけい光X線分析は含有量が低くかつ感度が悪いために、重元素に比べて実用化が遅れていた。しかし最近の装置の改良によつて感度が向上し、繰返し精度の点では実用化の段階に近づいてきた^{1)~3)}。著者らは分析条件の検討を行なつて精度の向上をはかるとともに試料熱処理の影響および共存元素の影響を調査し、鉄鋼の管理分析用に重元素とりん・いおうおよびけい素を同時分析できるようにした。

2. 装置および測定条件

使用した装置は理学電機製けい光X線分析装置で、高圧発生装置 D9C, 分光装置 KG 5 および計数装置 ECP 2 からなり、その測定条件を Table 1 に示した。

3. 測定条件の検討

3.1 真 空 度

本装置では試料挿入後真空ポンプが作動しはじめ、測

Table 1. Measuring conditions of apparatus.

X-ray tube target	w
voltage	40 kV
ampere	44 mA
1 st collimator	30/100 mm/mm
2 nd collimator	10/30 mm/mm
Crystal	flat Ge
Detector	gas flow proportional counter
Flow rate of PR gas	150 ml/min
Atomosphere of X-ray path	vacuum
Counting time	80 sec. const. time
Pulse height analyser	
base line	6 V
channel width	15.8 V
Scale factor	$\times 10$

定中も真空ポンプは運転していて真空度は徐々に減少する。そのため計数開始の真空度が測定値に与える影響を

* 昭和 43 年 4 月本会講演大会ならびに日本金属学会講演大会にて発表 昭和43年 6 月26日受付

** 大同製鋼(株)中央研究所

*** 大同製鋼(株)平井工場