

論 文

UDC 543.426 : 546.22 : 669.14

ガラスビード法による鉄鋼中の微量 S のけい光 X 線分析*

成田 貴一**・谷口 政行***・太田 法明***

小谷 直美***・五藤 武***

X-ray Fluorescence Spectrometric Determination of Microamounts of Sulfur in Iron and Steel by the Glass Bead Sample Technique

Kiichi NARITA, Masayuki TANIGUCHI, Noriaki OTA,
Naomi KOTANI, and Takeshi GOTO

Synopsis:

An X-ray fluorescence spectrometric method was developed for the determination of microamounts of sulfur in iron and steel.

Sulfur was separated as barium sulfate based on a conventional gravimetric method and then instead of weighing the precipitate the X-ray fluorescence analysis using a glass bead technique was applied to improve the precision and accuracy in the barium sulfate method.

The outline of the method is as follows:

Five grams of a sample are dissolved in nitric and hydrochloric acids. The solution is evaporated to dryness, the salts are dissolved in hydrochloric acid, and metallic zinc is added to reduce ferric ions to ferrous ions. After adjusting the acidity, barium sulfate is precipitated as usual. The filtered precipitate is dried, heated, and fused with 5 g of sodium tetraborate in a Pt-Au-Rh crucible to prepare a glass bead. The X-ray fluorescence intensity of Ba $L\alpha$ is measured on the bottom surface of the bead and is converted to the sulfur content. Calibration standard beads are prepared from pure barium sulfate synthesized from sulfuric acid and barium chloride.

The proposed method was applied to JSS standard carbon steels and satisfactory results were obtained. With some modifications in the sample treatment procedure the method was also applicable to steel making iron and stainless steel. The method gives accurate results for sulfur down to 0.001% and is useful as a standard method for the determination of sulfur in iron and steel.

1. 緒 言

最近、低硫鋼の製造技術の開発がさかんに行なわれているが、これにともなつてそれら低硫鋼中の微量 S の絶対値を保証しうる正確な分析方法が要求されている。

現在、鉄鋼中の S の日常分析法としては、高周波燃焼法に電量測定法¹⁾や赤外吸収法²⁾などを組み合わせた感度が高く、かつ作業性のすぐれた機器的な分析方法が普及しつつあるが、これらの方法では、S 含有率の絶対値を独立に求めることは困難であり、普通は含有率既知のしかも分析試料と類似組成の標準試料を基準試料として用い、S 相当量を求めなければならない。しかしながら微量 S の標準試料に関しては、各国の市販品間にも差が認められる³⁾など、これら燃焼による微量分析に十分適用

できるだけ信頼性を備えたものは入手困難なのが現状である。したがつてこれら燃焼法の微量域への適用に際しては、まず標準値を決定しうる基準分析法を確立し、それによる裏づけを得ておくことが重要な問題となつている。現在、鉄鋼中の S の基準分析法としては硫酸バリウム重量法が JIS に採用⁴⁾されているが、この方法を 0.010% 以下の微量 S の定量に適用する場合には、まだ検討すべき問題点が残されており、分析精度は不満足なものである⁵⁾。

最近、これらの問題を解決する目的もかねて、同位体希釈質量分析法⁶⁾や硫化水素発生吸光光度法^{7)~9)}などによる定量法が検討されつつあるが、著者らも同様の立場から、微量域まで適用できる感度と精度を備えた基準法となりうる新しい分析方法を確立するために、ガラスビ

* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 6 月 27 日受付 (Received June 27, 1977)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 理博・工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd)

*** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18) Wakinohama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

ード法によつて試料調製を行なうけい光X線分析法を検討した。すなわちガラスビード法では試薬調合により標準試料を調製することが可能であり、すでに鋼中希土類元素の分析に適用し、良好な結果も得ている¹⁰⁾ので、ここでは鉄鋼中の微量Sへの適用を試みた。またガラスビード法との比較もかねて、感度のよい方法といわれているろ紙法によるけい光X線分析についても一部検討を加えた。

従来の重量法の精度が微量域で悪くなる要因の一つとして天びんによる質量測定によりS量を求めている点があげられる。このような方法では、感度が悪く、また共存元素などによる汚染の影響を受けやすい。したがって著者らは本実験を進める際の基本方針としてとくにつぎの点に留意した。すなわち現行JIS重量法の化学量論的基準分析法としての長所は保持させたまま、前記欠点を除くために、Sの分離回収操作は現行重量法に準じて行ない、回収したS量の測定を感度および選択性にすぐれたけい光X線分析法におきかえる方法を検討し、分析精度および正確さの向上をはかることとした。その結果、0.001%までのSを比較的精度よく定量しうる方法を確立したので、以下に実験結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 使用装置および試薬

けい光X線分析装置は Philips 社製 PW 1450-AHP 型を、ガラスビードの作製には理学電機製ビードサンプラーを用いた。またろ紙法ではメンブラン・フィルター用吸引ろ過器などを使用した。その他、試料の分解から硫酸バリウムの沈殿生成までの処理過程で pH メーター、ウォーターバス、スターラーなどを使用した。

試薬としては硫酸標準溶液(N/200)、塩化バリウム溶液(10W/V%)、塩化バリウム洗浄溶液{塩化バリウム 2g を塩酸(2+98) 100 ml に溶解}を調製した。また塩酸および硝酸は超特級を、その他の試薬は特級品を使用した。そのほか、第2鉄の還元用として金属 Zn(99.999%)を、沈殿凝集剤としてセパラン NP-20(0.02W/V%)と寒天(0.002W/V%)を用い、ガラスビード法における融解剤としては無水ほう酸ナトリウムおよび臭化ナトリウムを使用した。

2.2 試料の前処理および硫酸バリウム沈殿生成操作

試料の前処理はJISの硫酸バリウム重量法⁴⁾に準じて行なつた。その概要はつぎのとおりである。なお銑鉄、ステンレス鋼については以下の処理法ではSを完全に回収できなかつたので、後述のように改良を加えた。

試料 5.000 g に塩素酸カリウム 1g を加え、硝酸と塩酸で試料を分解する。蒸発乾固したのち、塩酸を加えて塩類を溶解し、硝酸根を完全に除去するためにこの操作を2度繰り返す。可溶性塩類を塩酸で溶解したのち、残さをろ別し、金属 Zn を用いてろ液中の第2鉄を第1鉄に還元する。再度ろ別して未反応の金属 Zn を除き、ろ液に過剰の塩化バリウム溶液を加えて硫酸バリウムの沈殿を生成させる。沈殿生成後、沈殿凝集剤としてセパラン 2 ml¹¹⁾を加え、10 min 間よくかきまぜたのち、一夜間放置する。

2.3 ガラスビード法によるS定量操作

前記2.2節により生成した硫酸バリウムの沈殿はろ紙パルプを加えたる紙(5種C)を用いてろ別し、塩化バリウム洗浄溶液で数回洗浄後、塩素イオンが認められなくなるまで熱水で洗浄する。沈殿はろ紙とともに Pt-Au-Rh 製のさらに移し、ガスバーナーで徐々に加熱してろ紙を灰化する。冷却後、ほう酸ナトリウム 5.000 g およびさらとガラスビードの剝離性をよくするために臭化ナトリウム 0.100 g¹²⁾を加え、ビードサンプラーにより融解してガラスビードを作製する。ビードサンプラーの設定条件は融解温度 1250°C、融解時間 3 min である。ガラスビードはさらに接している面を照射面として Table 1 の測定条件で Ba または S の X 線強度を測定する。なおX線管球には Cr 対陰極を用い、管球の出力は 50kV-50mA、積分時間は 40 sec とした。

2.4 ろ紙法によるS定量操作

一方、ろ紙法によりSを定量する場合には、2.2節による沈殿をポアサイズ 0.2 μ m のメンブラン・フィルターをセットした吸引ろ過器でろ別し、洗浄を行なう。沈殿はフィルターとともにテフロン製の固定リングに接着剤で固定し、デシケーター中で乾燥後、試料保持台に固定¹³⁾して Table 1 の測定条件で線強度を測定する。なお管球の出力は1回のセットでSとBaの2元素を測定するために SK $_{\alpha}$ は 50 kV-45mA に、Ba L $_{\alpha}$ は 40kV-

Table 1. Instrumental condition.

Element	Line	Angle(2 θ)	Crystal	Detector	Collimator	P.H.A
Ba	L $_{\alpha}$ (1)	87.25	LiF	FC	Fine	300-700
S	K $_{\alpha}$ (1)	110.68	Ge	FC	Coarse	300-700

10 mA の条件に設定してプログラム測定法で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 ガラスビード法によるS定量法の検討

3.1.1 試薬調合ガラスビードによる検量線の作成

ガラスビード法における標準試料の調製法としては、含有率既知の実験試料から調製する方法と試薬による調合法とがあるが、本実験では前述したように独立に絶対値を求めうる方法を目標としており、また信頼できる標準試料も得がたいので、試薬による調合法によつて標準試料を調製した。

標準用の試薬としては前処理終了後の試料、すなわち硫酸バリウムの沈殿とその形態を一致させるため、特級試薬および自家調製の硫酸バリウムを用いて検討した。自家調製の硫酸バリウムは硫酸および塩化バリウムの溶液を用いてビーカーテストにより必要量をつくつた。通常、硫酸バリウムの沈殿生成において、Sの定量的回収を目的とする場合には、塩化バリウムのほうを過剰に加えるが、ここではなるべく高純度のものを必要量だけ調製することが重要であるので、共存イオンなどによる沈殿の汚染の有無を確認する目的もかねてそれぞれ硫酸および塩化バリウムの一方を大過剰に加えた2とおりの方法によつて沈殿を生成させ、比較検討した。

市販および自家調製硫酸バリウムは110°Cで2h乾燥後、ひよう量誤差を少なくするために、その一定量を $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で正しく50倍に希釈し、メノウ乳鉢中で1h混合した。これより目標量をはかりとり、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を加

えて5.000gとし、臭化ナトリウム0.100gを加えて融解し、S量0.02~1.9mgを含む調合試料(ガラスビード)を各1系列作製した。これら調合試料による検量線の1例として自家調製硫酸バリウムによる検量線をFig. 1に示す。塩化バリウム過剰と硫酸過剰の2つの場合の沈殿を用いた検量線は完全に一致し、沈殿が高純度で汚染の少ないものであることを示している。

3.1.2 調合試料による検量線の信頼性

つぎにこれら調合試料による検量線の信頼性を調べるために硫酸標準溶液を用いて検討した。

ビーカー(500 ml)に水100 mlをとり、これに硫酸標準溶液を一定量ずつ加え、つぎにアンモニア水(1+9)5 mlを添加し、メチルオレンジを指示薬として溶液が変色するまで塩酸(1+9)を加え、さらに2 ml過剰に加えて酸濃度を調整した。この溶液に塩化バリウム溶液を加えて硫酸バリウムの沈殿をつくり、セパラン2 mlを加え、10 min間よくかきまぜたのち、一夜間放置した。以下、2.3節に準じてガラスビードを作製し、市販および自家調製硫酸バリウムによる調合試料の検量線を用いてそのS量を求めた。それらの結果をTable 2に示す。市販の硫酸バリウムによる調合試料の検量線を用いた場合、添加量に比べて回収量の値が高くなっているが、自家調製硫酸バリウムによる検量を用いれば添加量とよく一致している。この場合、硫酸標準溶液から沈殿を生成してガラスビードをつくるまでの誤差は後述するようにほとんど無視することができるので、自家調製した硫酸バリウムによる調合試料のほうがより信頼できることがわかる。なお市販硫酸バリウムの場合、表示されている純度の補正はおこなつたが、補正不十分のために高値を与えたものと考えられる。一方、自家調製の場合にはもとの試薬が高純度であつたことのほかに、ビーカーテストによる沈殿生成操作による試薬の精製効果もあつたものと思われる。したがつて、以後の実験では自家調製硫酸バリウムによる調合試料を検量線用の標準試料として用いることにした。

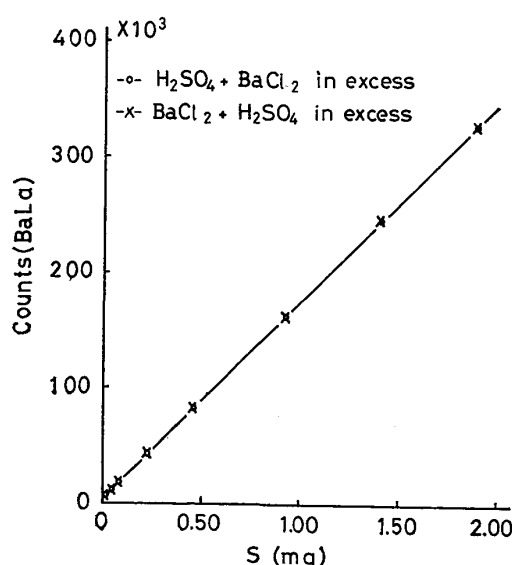


Fig. 1. Calibration curves obtained from glass bead samples prepared by using BaSO_4 precipitated in two different manners.

Table 2. Comparison of analytical results of standard sulfur solution.

Sample	S added (mg)	Calibrated by Commercial GR BaSO_4		Calibrated by pptd. BaSO_4	
		S found (mg)	d *	S found (mg)	d *
1	0.160	0.177	0.017	0.169	0.009
2	0.237	0.253	0.016	0.242	0.005
3	0.315	0.326	0.011	0.311	-0.004
4	0.520	0.545	0.025	0.521	0.001
5	1.040	1.097	0.057	1.058	0.018

* $d = S \text{ found} - S \text{ added}$

3.1.3 ガラスビード法の精度および正確さ

自家調製した硫酸バリウムによる調合標準試料の検量線の正確さ (σ_d) を Table 3 に示す. 分析線としては $Ba L_\alpha$ および SK_α について比較しているが, SK_α では $Ba L_\alpha$ の場合より正確さが悪くなっている. この原因としては, S は軽元素であるために X 線強度が弱いこと, また融剤中に不純物として S が 0.02% 程度含まれており, しかも S はその形態によつては融解中に一部揮散するともいわれており¹⁴⁾, そのためにバックグラウンドが変化したことが推察される. 一方硫酸バリウムが分解し, S が揮散すると仮定しても Ba を測定すれば問題ないのでガラスビード法では $Ba L_\alpha$ を分析線とした. なおこの場合の正確さ (σ_d) は S 量として 0.0037 mg となり, 試料 5 g 採取する場合には 0.7 ppm に相当する. したがつてこの検量線により ppm オーダーまでの S 量を正確に読み取ることが可能である.

Table 4 にはガラスビード法の測定精度を示している. 同一ガラスビード試料の繰り返し測定精度は 0.23 mg の S 量で変動係数 0.6% であつた. また独立に 10

Table 3. Comparison of accuracy data obtained by measuring BaL_α and SK_α lines.

Sample	S taken (mg)	S found (mg)			
		BaL_α	d^*	SK_α	d^*
S-1	0.023	0.021	-0.002	0.070	0.047
2	0.047	0.046	-0.001	0.110	0.063
3	0.093	0.094	0.001	0.007	-0.086
4	0.233	0.237	0.004	0.231	-0.002
5	0.467	0.466	-0.001	0.459	-0.008
6	0.934	0.928	-0.006	1.017	0.083
7	1.401	1.407	0.006	1.259	-0.142
8	1.868	1.866	-0.002	1.915	0.047
σ_d			0.0037		0.0784

* $d = S \text{ found} - S \text{ taken}$

Table 4. Data on precision.

n	Repeatability (mg)	Reproducibility (mg)
1	0.228	0.232
2	0.230	0.221
3	0.227	0.228
4	0.230	0.232
5	0.231	0.226
6	0.230	0.222
7	0.229	0.233
8	0.228	0.236
9	0.227	0.228
10	0.228	0.229
$\bar{x}$	0.2287	0.2287
σ	0.0014	0.0047
C V (%)	0.61	2.06

回硫酸標準溶液より生成した硫酸バリウムの沈殿をガラスビード化した場合の試料調製精度は変動係数 2% という結果が得られた. これは試料 5 g 採取の場合に換算すると, 同一ビードの測定精度は ppm オーダー以下でビード作製誤差を含めても分析精度は 1 ppm 以下となる. ただしこれは沈殿生成以後の誤差に相当し, 実際試料の分析では試料の分解から沈殿生成までの誤差が加わることになる.

3.2 ろ紙法による定量法の比較検討

ろ紙法による S の分析例としては C. L. LUKE¹⁵⁾, G. STORK¹⁶⁾らの報告があるが, ろ紙法についてはフィルター上の沈殿の分布, 共存元素の影響, ろ過器への沈殿の付着, ろ過時間, 回収率など多くの問題点が考えられる. ここでは硫酸標準溶液を用いてろ紙法の問題点について検討した.

前記 3.1.2 項の手順によつて硫酸標準溶液から生成した硫酸バリウムの沈殿 (ただしこの場合はセパンは添加しなかつた.) 2.4 節に準じて測定し, S 添加量と X 線強度の関係を調べた. Fig. 2 にそのようにして求めた検量線の 1 例を示したが, SK_α および BaL_α の検量

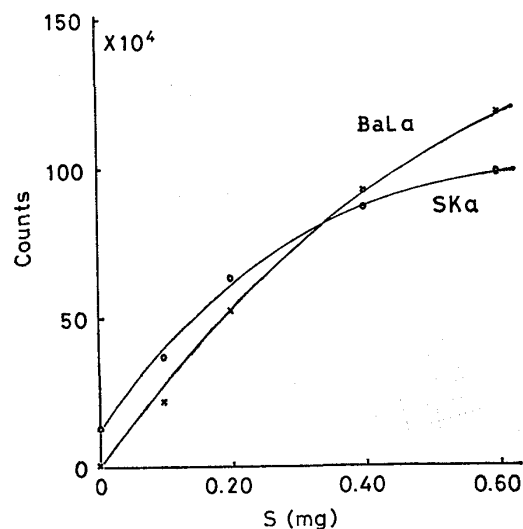


Fig. 2. Comparison of calibration curves prepared by measuring BaL_α and SK_α lines.

Table 5. Analytical results of standard sulfur solution.

S added (mg)	S found by filter technique (mg)		S found in filter and precipitate by glass bead technique* (mg)
	S K_α	Ba L_α	
0.500	0.380	0.390	0.455
"	0.582	0.505	0.445
"	0.498	0.480	0.480
"	0.503	0.515	0.480

* The technique was applied after the ignition of the membrane filter with precipitate

線はともに彎曲し、とくに SK_{α} では Ba による吸収が大きいため彎曲率は大きくなっている。また Table 5 には S 量として 0.5mg 添加した硫酸標準溶液からの S の測定結果を示したが、 SK_{α} および BaL_{α} のいずれによる場合もバラツキは大きくなっている。この原因としてはフィルター上の沈殿の分布状態が影響していることが考えられ、内部標準法によれば若干の精度の向上は期待できるであろう。Table 5 にはろ紙法による測定後の試料をそのまま灰化してビード化し、ガラスビード法で測定した結果も併記しているが、S 添加量 0.5mg に対して回収率は 90~95% と低い値を示した。これは硫酸バリウムの沈殿をろ過する場合に、ガラスに対する水の濡れにより沈殿が水に懸濁した状態でろ過器に付着し、フィルター上に 100% 回収できなかつたためである。

そこで凝集剤を添加して沈殿粒子の凝集をはかり、沈殿のろ過器への付着を防止することを検討した。凝集剤としてはセパランおよび寒天を用い、それぞれの溶液を単独に 2 ml 添加した場合のろ紙試料をビード化し、フィルター上の S 回収量をガラスビード法により測定した。その結果を Table 6 に示しているが、凝集剤を添加することにより沈殿のろ過器への付着が除かれ、ほぼ 100% 回収できることがわかつた。しかしろ紙法における凝集剤の添加には、ろ紙上の沈殿の分布を不均一にしたり、またろ過処理の所要時間を長くするなどの欠点が認められた。

これらの検討結果から、ろ紙法ではまず凝集剤を添加して回収率を確保し、一方沈殿の分布状態の影響を少なくするため所定の X 線照射面をこえない範囲内でろ過面積を広くとり、分析線として BaL_{α} を用い、しかも内部標準法によつて分析するのが最適であると考えられる。しかしこの方法では作業性が悪く、また標準試料の調製および回収率の正確な測定も困難であるなどの理由により、実際試料への適用はガラスビード法によつて検討することとした。

3.3 調合試料からの S 回収実験結果

ガラスビード法は重量法のひょう量操作を X 線測定に

Table 6. Effect of addition of flocculating agents on sulfur recovery.

Sample	S added (mg)	S found (mg)	
		"Separan NP20"	Agar-agar
1	0.105	0.125	0.110
2	0.210	0.230	0.215
3	0.420	0.433	0.430
4	0.525	0.535	0.527
5	0.613	0.602	0.613

Table 7. Recovery of sulfur in presence of iron.

Fe added (g)	S added (mg)	S found (mg)	Net S (mg)	d *	Recovery (%)
5.00	0	0.008	—	—	—
〃	0.008	0.022	0.014	0.006	175
〃	0.016	0.028	0.020	0.004	125
〃	0.040	0.033	0.025	-0.015	62
〃	0.079	0.068	0.060	-0.019	76
〃	0.158	0.157	0.149	-0.009	94
〃	0.237	0.251	0.243	0.006	102
〃	0.316	0.333	0.325	0.009	103
〃	0.632	0.655	0.647	0.015	102
〃	1.027	1.018	1.010	-0.017	98

* = Net S — S added

置きかえることを目的にして調合試料によつて検量線を作成しているので、試料の分解から沈殿生成までの処理過程で S の回収が不完全であれば定量値に誤差を与えることになる。したがつて前処理過程における S の回収量を高濃度から低濃度域にわたつて調べた。

供試料には試薬用純鉄を用い、この試料 5.000 g を塩酸で分解して純鉄中に含まれる硫化物としての S を硫化水素として除いたのち、硫酸標準溶液を一定量加え、前記 2.2 節の試料の前処理に準じて硫酸バリウムの沈殿をつくり、それをビード化した試料について Ba の X 線強度を測定し、Fig. 1 の検量線により S 量を求めた。なおこの場合いずれも空実験値 (0.009mg) の補正は行なっている。Table 7 に S 添加量と回収量の関係を示しているが、S 添加量 0.158mg 以上の場合にはほぼ 100% の回収率を示し、0.079mg 以下では相対的に誤差が大きくなり回収率は 62~175% となつている。ただし見方を変えて添加量と回収量の差についてみれば一番差の大きな 0.079mg 添加の場合でも試料 5g 採取とすれば、16 ppm が 12ppm となり、その差は 4ppm で 10ppm までの分析では回収率はとくに問題ないものと思われる。

3.4 実際試料の前処理過程における 2, 3 の問題点の検討

試料の前処理は 2.2 節に準じて行ない、実際試料に適用した場合の 2, 3 の問題点について検討をおこなつた結果ならびにそれにもとづいて処理操作を改良した点などについて述べる。

3.4.1 試料分解時における S の揮散の問題

本法では硝酸と塩酸によつて試料の分解を行なうが、急激に反応する試料では反応ガスによつて試料が液面上に浮上する場合がある。このような場合、S は硝酸による酸化を受けにくくなり、亜硝酸ガスとともに揮散する恐れがある。試料の分解時には水で冷却し、急激な反応を押えるようにしているが、分解反応が急激に進んだ場合の S の損失について検討を行なつた。

Table 8. Loss of sulfur during sample decomposition.

Sample	Vessel	Flask attached with condenser	Covered beaker
Low alloy steel		0.061%	0.056%
(0.060%*)		0.061%	0.056%

* Coulometry method

Table 9. Analysis of some rimmed and killed steel sample (%).

Sample	H.F combustion I.R absorption method	Proposed method	d
Rimmed	0.0031	0.0017	-0.0014
〃	0.0037	0.0021	-0.0016
〃	0.0039	0.0023	-0.0016
Killed	0.0038	0.0028	-0.0010
〃	0.0040	0.0028	-0.0011
〃	0.0032	0.0028	-0.0010

硝酸と塩酸により急激な分解反応を示した社内標準試料 (Fe-0.25C-1.2Si-0.3Mn-0.2P-0.3Cu-0.6Ni-0.1Cr-0.9Mo-0.3V%) を用い、ビーカー中で急激に分解した場合と冷却管をセットしたフラスコ中で分解した場合について比較した。その結果、Table 8 に示したようにビーカー中で急激に分解した場合には明らかに S の揮散損失が認められた。したがってこのような試料ではとくに注意して試料の分解を行なう必要がある。

3.4.2 溶鋼採取試料における S 回収率の問題

リムド鋼のように脱酸されていない溶鋼試料を採取する場合、試料に 0.3% 相当の Al を添加して鎮静する。このような試料に本法を適用した場合、試料分解後の溶液中に微細なアルミナ粒子が認められ、5 種 A のろ紙によるろ別では除去することができなかつた。溶鋼採取試料についてのリムド鋼、キルド鋼の分析結果の 1 例を高周波燃焼赤外吸収法と比較して Table 9 に示す。本法と燃焼法の間にはもともと後述するように若干のバイア

スが認められるが、リムド鋼とキルド鋼では燃焼法と比べた場合の定量値の差が異なり、リムド鋼のほうがより低値を示している。燃焼法では Al による回収率への影響はないものと仮定すると、本法による場合のリムド鋼とキルド鋼の差の原因は本法の前処理過程に起因するものと思われる。両者の処理過程における最大の相異点はリムド鋼において、試料分解後の溶液中に微細なアルミナ粒子が多量に認められることであり、またリムド鋼についてアルミナ粒子を除去するために 5 種 C のろ紙にろ紙パルプを加えてろ別した場合、完全に除去することは困難であつたが、5 種 A によるろ別の場合より若干定量値が高くなる傾向が認められた。したがってリムド鋼において低値となつた原因は (1) アルミナ粒子に硫酸根が吸着され、硫酸バリウムそのものの生成が抑制されるため、あるいは (2) アルミナ粒子が微細であるため、それを核として析出している硫酸バリウムがアルミナ粒子とともに一部ろ紙を通過したためと推察される。なお、アルミナ粒子の除去方法については今後検討していく予定である。

3.4.3 銑鉄中の S 回収法の検討

銑鉄中の S の回収実験結果を Table 10 に示す。ネズミ銑ではほぼ目標量回収されているのに対して、白銑試料では硫酸標準溶液による S 添加量よりもかなり低い値を示している。この場合硫酸バリウムの沈殿を 5 種 C のろ紙にろ紙パルプを加えてろ別し、ろ液を乾固したあとの残さの粉末についてけい光 X 線分析による定性分析を行なつた結果、S K_{α} のピークが認められ、ろ液中に S がもれていることがわかつた。白銑試料ではろ紙 5 種 C を用いてろ過しても沈殿生成時の溶液中に無定形炭素と考えられる微細な粒子が認められ、この場合にもこの微粒子が硫酸バリウムの沈殿の生成あるいは成長を抑制しているものと思われる。しかしこの場合は硫酸根の無定形炭素への吸着による生成の抑制よりも、むしろ無定形炭素があまりにも微細であるためにそれを核として析出

Table 10. Comparison of S determination in gray and white cast iron.

Sample treatment		Method described in clause 2.2		Modified method	
Sample (5 g)	Kind	Gray (0.009%S*)	White(A) (0.005%S*)	White(B) (0.002%S*)	
	S content (mg)	0.450	0.250	0.100	
S added (mg)		0.200	0.200	0.200	0
S measured (mg)		0.612 0.580	0.054 0.081	0.297 0.292	0.124 0.093
S measured S content + S added (%)		94 89	12 18	99 97	124 93

* H.F combustion I.R method

した硫酸バリウムがろ紙を通過し、十分に回収できなかったためと考えられる。このことは後に述べるように無定形炭素を除いた場合に回収率が向上することによつても了解される。もし硫酸根が吸着したとすれば回収は悪くなるものと考えられる。ネズミ銑についても試料分解後の溶液中に多量のグラファイト・カーボンが認められるが、粒子が大きく沈殿生成前のろ過処理によつて除去できるので問題はなかつた。

したがって硫酸バリウムの沈殿の生長を抑制している無定形炭素の微粒子を除去するために検討を加え、つぎの方法によつて処理した。

試料 5.000 g を 2.2 節の手順に準じて分解し、ふつ化水素酸約 2 ml を加えて加熱、濃縮し、二酸化けい素を揮散させる。以下 2.2 節の手順によつて可溶性塩類溶解後の溶液をろ別し、ろ液を 50 ml 以下に濃縮する。濃縮液に同量の塩酸を加えてから分液漏斗に移し、液量と同量のメチル・イソブチル・ケトン (MIBK) を加えて約 5 min 間激しくふりまぜる。静置して 2 層に分離後、下層の酸溶液を別の分液漏斗に移す。上層液 (MIBK) を塩酸 (1+1) 10 ml で洗い、洗液は酸溶液に合せ、上層液は捨てる。この上層液には 3 価の Fe とともに溶液中の大部分の無定形炭素が残る。再度塩酸 10 ml と MIBK 50 ml を酸溶液に加え、約 5 min 間ふりまぜて下層の酸溶液はビーカーに抜きとる。この酸溶液を約 10 ml まで濃縮し、さらに硝酸 30 ml を加えて少量残存する無定形炭素を分解したのち再度蒸発乾固して硝酸根を除き、2.2 節の手順によつて硫酸バリウムの沈殿を生成させる。

この方法によつて白銑試料を分析した結果を Table 10 に併記したが無定形炭素の影響は除かれ、満足すべき値を得ている。

3.4.4 高 Cr 鋼中の S 回収法の検討

ステンレス鋼などのように Cr を多量に含有する試料については、試料分解後高温で蒸発乾固すると不溶性の Cr 塩が生成し、これが低値を示す原因となり、また Zn による Fe の還元操作によつても硫酸根が還元され、誤差の原因¹⁸⁾になるといわれている。

そこで Cr の影響を調べるためにそれぞれ Cr および S 含有率の決定してある炭素鋼とステンレス鋼の社内標準試料を用いて 2.2 節の処理における S の回収率を調べた。なお S の基準値は炭素鋼とステンレス鋼のはかりとり量 (全量 5 g) の割合と含有率より算出した。その結果を Table 11 に示しているが、Cr 含有率が 3% 以上になると回収率が 90% 以下になる。

Cr の影響を除く方法としては、過塩素酸分解-MIBK

Table 11. Effect of chromium on sulfur determination in the method described in clause 2.2.

Sample (prepared by mixing S.T.S and C steel*)	Stainless steel plus carbon steel		S recovered (mg)	Recovery (%)
	Cr(g)**	S(mg)**		
1	0.050	1.341	1.382	103
2	0.100	1.310	1.240	95
3	0.150	1.273	1.243	98
4	0.200	1.239	1.060	86
5	0.972	0.715	0.607	85

* S.T.S. 24.29%Cr 0.011%S

C steel <0.05%Cr 0.0275%S

(S determined by combustion coulometry)

** Calculated from the Cr (or S) content and the weight ratio of stainless and carbon steels used for the sample preparation

抽出分離法¹⁹⁾、塩化クロミルとして Cr を揮散分離する法¹⁰⁾、Nydaahl 法²⁰⁾²¹⁾などがあるが、いずれも操作に熟練を要し、再現性のある結果が得られなかつた。したがって Cr の影響について検討した結果、Cr は 3 価の状態ではとくに問題ないことが確認できたので、ここでは Cr の除去は行わず、MIBK によつて Fe を除去することにより Zn による還元操作を省く方法により定量することを試みた。

試料の処理方法は 3.4.3 項の銑鉄の場合に準じて行なつた。ただし二酸化けい素の揮散操作は省き、試料の酸分解後の乾固にはとくに注意し、液面被膜ができた時点で冷却して、塩酸を加えることにより不溶性 Cr 塩の生成を防止した。また第 1 回目の MIBK 抽出後の酸溶液は、ビーカーに取つて加熱し、溶存している MIBK を揮散させたのち、硝酸 3 ml を加えて Fe を酸化し、再度 MIBK 抽出分離を行なつた。この操作により 99.8% 以上の Fe が除去される。また Cr 1 g を含む溶液に Fe を 0.001~0.15 g まで加えた条件での S 回収実験で Fe 0.05 g までは 99% 以上の回収が確認され、残存する Fe の影響は認められなかつた。除 Fe 後の酸溶液への硝酸の添加は抽出分離操作によつて Cr が 2 価の Cr に還元されているおそれがあつたので酸化作用を目的にこの場合 3 ml 加えた。

この方法による市販標準試料の分析結果を Table 12 に示す。2 試料とも再現性のある値が得られているが、標準値より低値となつた。このような微量域では、標準値自体の信頼性についても後に述べるように若干検討の余地があると思われるが、いずれにしても Cr を多量に含む試料については前処理過程に低値となる要因が多く今後さらに検討をおこなう必要がある。

3.5 実際試料の分析結果

本法を 2, 3 の S 分析用市販標準鋼ならびに実際試料

Table 12. Analysis of some stainless samples by modified method (%).

Sample	Certified value	1st determination		2nd determination	
		0.1mgS added	S not added	0.1mgS added	S not added
JSS 651-4	0.005	0.0028*	0.0029	0.0029*	0.0023
JSS 654-2	0.010	0.0077*	0.0074	0.0068*	0.0068

* Corrected for S added

Table 13. Analysis of some actual samples(%).

Sample	Certified value	Results			
		S not added		0.1mg S added	
Pure iron A		0.0010	0.0012	0.0011**	
Pure iron B		0.0006	0.0008	0.0010**	0.0014**
Pure iron C		0.0099	0.0098	0.0097**	0.0098**
Lowalloy steel		0.0105	0.0107	0.0109**	0.0106**
JSS 240-4*	0.009	0.0070	0.0070	0.0073**	0.0073**
JSS 241-4*	0.023	0.0215	0.0217		
JSS 430-8*	0.030	0.0294	0.0293		

* Carbon steel ** Corrected for S added

に適用した結果の 1 例を Table 13 に示す. 定量値は独立に 2 回分析した結果を示したが, 各試料とも再現性のある値が得られている. また比較的 S 含有率の低い試料については, S 量として 0.1mg 相当量の硫酸標準溶液を添加して処理した場合についても比較したが, 添加しない場合とほとんど同じ値を示している. また JSS の S 分析用標準鋼の標準と比べると 0.001~0.002% 程度低い値となつてゐる. しかしこの場合, 標準値は重量法による値ではなく, 燃焼法によつて求められた値であり, その際の標準試料 (基準試料) の選び方などに問題がある³⁾といわれている. また K. WATANABE⁶⁾ および井沢⁸⁾ は重量法とは異なる方法であるが JSS 試料を分析し, 標準値よりも低値を示すことを指摘している. したがつて本法による定量値の評価については, 今後これら試料の標準値の再検討も含め, 他の分析法との比較検討が必要である.

実際試料の分析における再現精度としては, S 含有率 0.001~0.008% の炭素鋼試料 28 種について独立に 2 回分析し, 2 個の定量値の範囲より求めた標準偏差 ($\bar{R}/d_2$) は 0.00017% (0.0085mg S) という結果が得られ, 0.001% までの S が精度よく定量できることがわかつた.

4. 結 言

鉄鋼中の微量 S の基準となる分析法を確立するためにけい光 X 線分析法について検討した. 本実験では重量法のひよう量操作を X 線測定に置き換えることを目的に,

重量法に準じて生成した硫酸バリウムの沈殿の測定法として, ガラスビード法および紙法の諸条件について検討を加え, ガラスビード法による定量法を確立した. 本法では従来の重量法でとくに問題となる共存元素の沈殿への吸着による誤差およびひよう量誤差が除かれ, 0.001% までの S について精度のよい定量が可能であつた.

重量法では, この他に回収率への共存元素の影響が考えられ, 従来の実験から高 Cr 鋼では低値を示す傾向があるといわれている. 本実験でもこの点が確認され, また Cr を含まない試料でも溶液中に無定形炭素あるいはアルミナの微粒子が懸濁している場合には, 硫酸バリウムの沈殿の生成が抑制され, S の回収率がわるくなつたことを認めた.

したがつて本法の対象鋼種は前処理過程にとくに問題のない炭素鋼, Cr 3% 以下の低合金鋼, 新しく処理方法を確立した銑鉄などである. Cr 3% 以上の高 Cr 鋼については, 本研究においても処理方法を一応確立したが前処理操作については多くの問題が含まれており, 今後さらに検討する余地がある. なお, 今後これら前処理法の検討ならびに改良, 改善を進めるに際しても, 本研究において確立したガラスビード法を S 量の測定法として活用すれば, そのけい光 X 線分析法としてのすぐれた面をいかすことができる.

また本法は通常の機器分析法とはことなり, 重量法の化学量論的基準分析法としての長所を持つてゐるので, 低硫鋼の標準試料における標準値の信頼度を向上させるための有効な分析方法といえる.

文 献

- 1) 望月平一, 梶山緑郎, 渡辺正雄, 中井陽作, 伊原卓, 星野 清, 学振 19 委, 8095 (1966)
- 2) 遠藤芳秀, 大島英男, 坂尾則隆: 分析機器, 11 (1973) 7, p. 449
- 3) 池野輝夫, 大槻 孝: 鉄と鋼, 60 (1974) 13, p. 1768
- 4) JIS, G1215 (1969)
- 5) 新見敬古: 鉄と鋼, 60 (1974) 13, p. 1744
- 6) K. WATANABE: Anal. Acta, 80 (1975) 1, p. 117
- 7) 大槻 孝, 徳部春雄, 山田 大: 製鉄研究, (1976) 287, p. 41

- 8) 井沢君江: 日本分析化学会第 25 年会講演要旨集 (1976), p. 260
- 9) P. KONIG, K.-H. SCHMITZ, E. THIEMANN, and P. JAENSCH: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 3, p. 161
- 10) K. NARITA, T. MATSUMURA, R. MOROOKA, N. KOTANI, and T. GOTO: Trans. ISIJ, 14 (1974) 3, p. 202
- 11) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会: 提出資料 CA 469 (1971)
- 12) 川村和郎, 渡部 弘, 内田虎男, 小口春雄: 鉄と鋼, 60 (1974) 13, p. 1892
- 13) 成田貴一, 原 寛, 宮本 醇, 山本浩太郎, 五藤 武: 鉄と鋼, 60 (1974) 13, p. 1920
- 14) 安部忠広: 日本金属学会報, 13 (1974) 6, p. 425
- 15) C. L. LUKE: Anal. Acta, 43 (1968) 2, p. 245
- 16) G. STORK, and H. JUNG: Z. Anal. Chem., 262 (1972) 3, p. 161
- 17) B. BAGSHAWA and A. L. PILL: Analyst, 80 (1955) 956, p. 796
- 18) 大沼 明: 日本分析化学会第 25 年会講演要旨集 (1976), p. 476
- 19) 津金不二夫, 青山福司: 鉄と鋼, 59 (1973) 11, S 621
- 20) F. NYDAHL: Anal. Chem., 26 (1954) 3, p. 580
- 21) ISO/TC 17: Doc. 1684E (1976)