

討39 鉄鋼中の微量C, N, O, P, Sの化学分析方法

日本鋼管(株)中研分析センター ○瀬野英夫 吉川裕泰
高橋隆昌 千野 淳

1. 結 言

製鋼技術の進歩により高純度鉄や高純度鋼、極低炭素鋼などは定常的に生産されるようになり、更に高機能な材料開発のための研究も進められている。これらの残留不純物の分析は研究支援のみならず製造の管理や製品保証にとって不可欠である。とりわけ鉄鋼中に残留する10ppm以下のC, N, O, P, Sの非金属元素は精錬技術や鋼材の特性評価を行なう上で重要な元素である。

この目的のために高感度な機器分析装置を用いた分析方法が開発されているが、微量域の標準試料の整備も不十分で入手も困難である⁽¹⁾。従って微量分析に於ける絶対法または、それに準じる化学分析方法を確立することが重要である。

特に微量元素の化学分析においては、下記の点に留意しなければならない。

- 1) 絶対法またはそれに準じる方法である。
- 2) 定量に必要な濃度レベルに感応する。
- 3) 空試験値及び汚染が少ない。
- 4) マトリックス及び共存元素の影響が少ない。
- 5) 定量元素の分離及び濃縮が容易である。
- 6) 分析操作上の誤差が少ない。

本論では以上の観点から現行の微量分析につき各元素の代表事例を述べ、その限界と改善点を考察した。

2. 実験結果

(1) 炭 素

CO₂ガスの赤外線吸収法が鋭敏で妨害元素も少なく、迅速なことから燃焼法による微量分析が試みられ、ほぼ必要な濃度レベルの分析を可能にしているが、絶対値的な見地から発生率などに問題を残す。

二酸化炭素の高感度な非水溶媒滴定法が報告されてから、我国でも吉森らは、金属分析に応用し高感度な分析結果を得た⁽²⁾。しかし酸分解による報告は少ないので、硫酸分解過酸化水素酸化法について微量分析の可能性を検討した⁽³⁾。

硫酸分解及び酸化の基礎反応条件を試験するためにFig.1の装置を組み、発生したガスの組成をガスクロマトグラフ(GC)で分析した。その結果をTable1に示す。5N H₂SO₄分解では多量のC₁~C₄化合物の生成が認められる。これは硫酸分解時に発生する水素により水素化が起きていると考えられる。5N H₂SO₄ + H₂O₂分解では殆どの炭素はCO₂になるがそれでも完全ではないので生成ガスの酸化が必要になる。

CaCO₃試薬を用いる実験によれば、滴定部が開放形の場合、20μg C以下では大気による汚染の影響を受けた。しかし、密閉形の自動滴定セルを用いることでC・V ≤ 10%で10μg以下のC分析が可

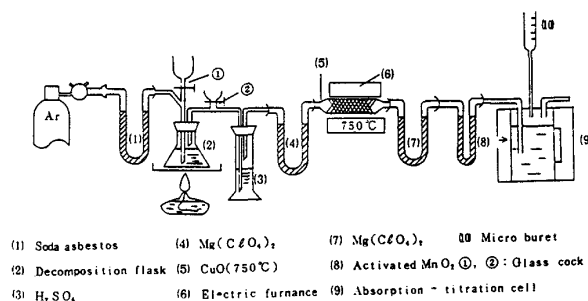


Fig.1 Schematic diagram of the apparatus for C

Table 1 Analytical results of the generated gas by gas chromatography. (%)

Acid	5N-H ₂ SO ₄		5N-H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂	
C ₁ CO ₂	46.4	49.1	97.0	97.9
Methane	43.0	44.5	2.4	1.8
C ₂ Ethane	4.5	3.6	0.3	0.2
Ethylene	3.1	1.5	0.1	0.07
C ₃ Propane	1.8	1.2	0.1	0.07
Propylene	1.1	0.2	—	—
C ₄ Butane	0.1	—	—	—
Butene	±	—	—	—

能であった。共存元素のSは妨害するが MnO_2 により除去できる。微量分析に必要な要素はほぼ満たすが硫酸で分解困難な試料分解法や作業性など今後改善すべき問題は多い。

(2) 窒素

JISに規定している2種の吸光光度法は共に高感度で、シングルppmレベルの窒素分析に十分対応できる⁽⁴⁾。また、マトリックスから分離して単味にすることから、共存元素の影響もほとんどなく、かつ濃縮効果も期待できる方法である。しかし操作が複雑なことによる誤差と外来窒素化合物の影響を受け易く、微量分析時にはこれらの問題解決が重要である。

吸光光度法に匹敵する微量分析として、有機物や環境排水中の窒素分析にケルダール法と電量法を組み合わせ高感度な分析を実現し、この方法を鋼中の化合物形窒素の定量に応用し簡便化をはかっている⁽⁵⁾。

アルカリ分解電量中和滴定法を窒化物分析に

適用すべくFig.2に示す密閉系の試料分解ルツボと中和電解セルを組み合わせた装置を作った。

分解条件を検討するために、粒径が各 $74\mu m$ 以下の窒化物試薬6種を用い、一回ごとのバッチ分解と同一アルカリ浴への連続投入分解の比較を行なった。AlNを除き前者は90%以上の抽出率であったが後者は40~80%であった。しかし、試薬ブランクは連続投入法の方がアルカリ融解時のブランク追い出しが可能なので、試料分解時のブランクをほぼ0に維持できる。抽出率の試験結果から水酸化ナトリウム中に含まれる微量の水分が抽出率向上に寄与していることが分かったので、キャリアガス中に水添を試みたところ、連続投入法でもほぼ満足できる結果となった。AlNについては粒径の影響が大きい、実用鋼から抽出される数 μm の窒化物では殆ど問題がないことを確認した。実用鋼の抽出残渣に適用した結果をTable2に示した。但し、 NH_4OH 吸収以後の操作は、吸光光度法によった。JIS法に比べブランク値は低く、相対誤差は向上している。

完全密閉系でアルカリ分解した NH_3 ガスを Na_2SO_4 溶液に吸収させ電量法で連続的に定量する場合は、ブランクの変動(σ)を0.16 ppm以下にすることが可能である⁽⁶⁾。従って本法を鋼中微量窒素の定量に応用できると考えられる。

(3) 酸素

真空融解によるマイクロオルザット法や定容測圧法は、大形の分析試料が使用可能なことから比較的定量感度も高い。かつ絶対法としての性格から学振を中心に多くの研究が行なわれた。しかし、現在では不活性ガス融解赤外線吸収法が一般的に採用されている。いずれの方法も1 ppm前後の酸素に感応し、鋼中微量酸素のレベルには整合する。実際試料の分析に当たっては、ブランク値やサンプリング時の試料代表性、調製時の汚染など外乱要因が大きいので、これらの問題解決が必要である⁽⁷⁾。また微量分析が必要な高純度鋼や高純淨鋼は真空処理によるAl脱酸が殆どで、 Al_2O_3 の量や分布が重要な場合が多い。

溶鋼中の酸素分析ではサンプリングの時期、位置、方法などが重要で厳格な規定がないと微量分析は意味のない場合が多い。分析用試料は一般に石英管吸上げ試料(ピン状)が用いられるが浸漬形の試料

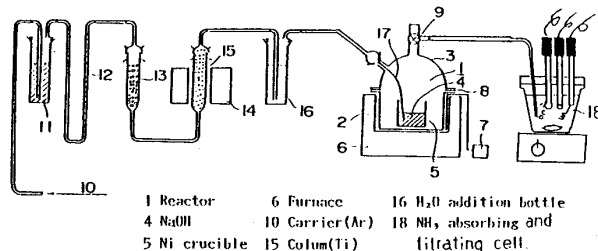


Fig.2 Schematic diagram of apparatus for nitrides

Table 2 Comparison of analytical results of N between this method and JIS method. (ppm)

Sample	Method	$\bar{X}$	σ	C.V(%)
A	This method	74	1.2	1.6
	JIS	75	5.9	7.9
B	This method	8	0.3	3.5
	JIS	9	1.6	18.1
Blank	This method	0.7	0.9	130
	JIS	30	7.5	25

(ブロック状)も用いられることがある。浸漬形の試料は自動サンプラーにより簡単に採取できるが、微量域の酸素に限らず空気酸化により高値を示し、かつばらつきも大きい。浸漬と吸上げによる試料間の酸素分析値の比較をFig. 3に示したが、浸漬形のサンプラーも減圧形にすれば吸上試料と同等の値が得られるようになる。

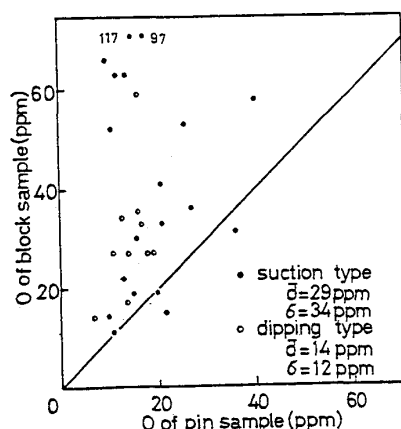


Fig. 3 Comparison of O values between pin and block samples

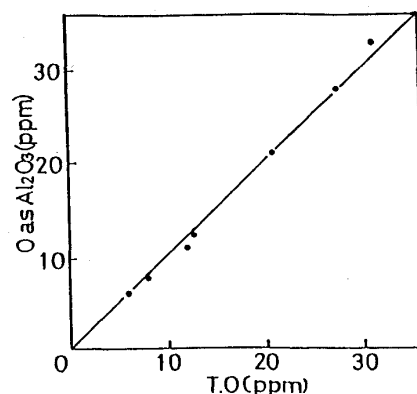


Fig. 4 Comparison of O as Al_2O_3 and T.O.

溶鋼または鋼片から採取した試料は表面酸化層を除去するために、ベルトサンダーなどによる機械研磨を行なうが、氧化物除去と同時に空気汚染が起こり3～5 ppm程度の高値を示す。従って、微量酸素の分析では電解研磨法の適用が不可欠である。

また、電解研磨を行なった同一試料の Al_2O_3 の分析値から求めた酸素量と不活性ガス融解法で求めた酸素量の比較をFig. 4に示した。この結果から、 Al 強脱酸鋼のように殆どの酸素が Al_2O_3 として固定される場合には、 Al_2O_3 から求めた酸素量が全酸素量に対応している。 Al_2O_3 の分析技術はマトリックスからの分離濃縮も確実で、妨害要因も少ない。

(4) りん

脱りん技術の進歩から1 ppm前後の定量を必要とされるが、りんモリブデン錯体にもとづく従来法では対応不可能である。しかしこの方法にもまだマトリックス分離や錯体の濃縮には検討の余地が見られる。そのためにMIBK除鉄後、活性アルミナによるりんの濃縮を行ない、りんモリブデン酸錯体の酢酸イソブチル抽出・塩化第一錫還元・逆抽出モリブデン青吸光光度法による検討を行なった。濃縮により減少した発色溶液の吸光度測定には、フローインジェクション法の適用を試みた⁽⁸⁾。

分析操作の手順をFig. 5に示した。りんの濃縮には2mmφ×70mmカラムに活性アルミナを4層につめたものを使用した。これに、過塩素酸試料溶液を水で3倍に希釈して吸着させ、1.5N NaOHで溶離させた。この条件では事前の除鉄操作が不可欠で、最終的には2mlまで濃縮した。2mlの発色液の吸光度を通常の方法で測定することは困難であるので、微量用のフローセルを作りフローインジェクション法で測定した。この方法でCRMと社内清浄鋼を分析し、その結果をTable 3に示した。2～14 ppmの範囲で相対誤差は5～14%である。試薬の精製によるブランクの低減を行なえば0.2 ppmの分析が可能である。共存元素の影響はりんが微量になるに従い相

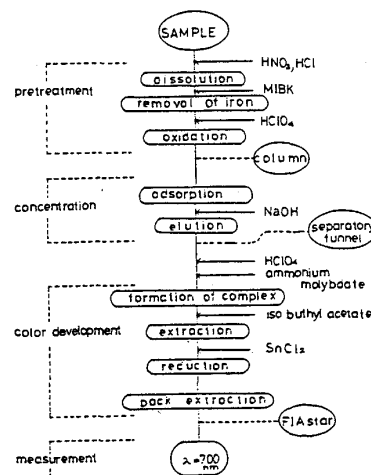


Fig. 5 Analytical procedure for P

Table 3 Analytical results of P. (ppm)

	JSS 001	NBS 55e	X-1*	X-2*	X-3*
1	14.32	13.60	1.71	1.81	2.22
2	13.42	14.68	1.59	2.09	1.93
3	14.92	13.08	1.79	2.00	2.31
4	15.46	12.48	1.65	2.61	2.25
5	14.50	14.26	1.85	2.09	2.08
$\bar{X}$	14.52	13.62	1.72	2.12	2.16
σ	0.76	0.88	0.10	0.30	0.15
C.V.(%)	5.2	6.5	5.8	14.2	7.1
**	12	16	0.6	2	3

* : Clean steels produced from Nippon Kokan K.K.
 ** : Mo-yellow extraction method.

対的に増加するので、共存元素とその量に応じた除去対策が必要になる。

(5) 硫 黄

炭素と同様に SO_2 ガスの赤外線吸収法は妨害元素や外来の汚染も少なくシングル ppm レベルの分析に実用されている。しかし 5ppm 以下の濃度では、試料燃焼時の不安定さや SO_2 の発生率、空試験値の取り方などにより相対誤差は 30 % を越える場合が多い。

還元蒸留メチレンブルー吸光光度法は絶対法としてもっとも一般的な方法であるが、水溶液錯体の不安定さなどから 5 ppm 以下の定量は困難である。この方法をもとにメチレンブルー錯体をニトロベンゼンで抽出し濃縮することで感度が向上し 1 ppm の定量が可能になる。

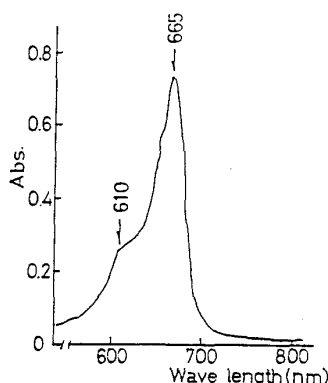


Fig. 6 Absorption spectrum of methylene blue complex of S

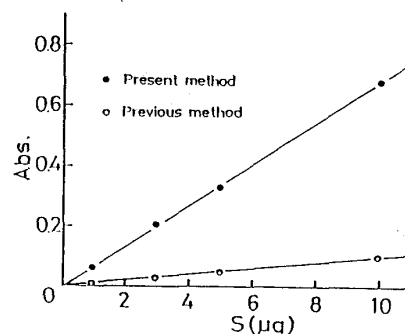


Fig. 7 Calibration curves for S

王水による試料分解に当たっては、残留する硝酸が低値とばらつきの原因となるため、 $200 \pm 20^\circ\text{C}$ の高温で硝酸の完全な除去が必要である。 $\text{HI} + \text{H}_3\text{PO}_2$ (4:1) による還元蒸留時の煮沸時間は 30 分を要し、酢酸亜鉛吸収液の pH は 5 以上が必要である。アミノジメチルアニリンにより発色した錯体のニトロベンゼンによる抽出液の吸収スペクトルを Fig. 6 に示した。665nm はメチレンブルー錯体であるが、610nm (Dimmer) にも吸収が認めらる。水溶液中では更に 750nm (プロトン付加錯体) にも吸収が認められた。塩酸濃度により 665nm と 750nm の吸光度は変化する。ニトロベンゼン抽出錯体は安定した吸光度を示した。

試薬ブランクも微量分析では影響が大きい。王水の精製法については再蒸留法が効果的でありブランクを $0.5 \mu\text{g S}$ まで低減させることができた。確立した方法により基準物質を分析した結果では $0.5 \mu\text{g} \pm 0.08 \mu\text{g}$ 、また実際試料の分析では $0.5 \pm 0.08 \sim 17.0 \pm 1.3 \text{ ppm}$ であった。検量線の一例を Fig. 7 に示した。

試薬ブランクの低減と抽出濃縮により感度が向上した結果、水溶液の場合よりも 1 桁低い濃度の定量が可能である。

3. 結 言

C, N, O, P, S について検討した化学分析により定量可能な下限濃度は、許容誤差を C. V = 20 % とすれば実用的に C, O は 5ppm、N, P, S は 1 ppm 前後である。微量濃度の定量に当たってはマトリックス分離、濃縮、空試験値の低減などが重要でありかつ分析者の高度の熟練が不可欠で、この要素が充足した場合に信頼性も高くさらに微量域への発展にも期待できる。

文 献：(1) 岸高、岡野、森山；鉄と鋼，66(1980)S-397 (2) 吉森、谷内；分析化学，32(1983)110 (3) 吉川、高野、岩田；分析化学第 32 年会講演要旨集(1983)G-04 (4) J I S G 1 2 2 8 - 1 9 8 0 鉄鋼中の窒素定量方法 (5) 成田；日本化学会誌，79(1959)1564 (6) 千野、高橋、田中、井樋田；鉄と鋼，67(1981)S-1098 (7) 高橋、千野、井樋田；鉄と鋼，67(1981)S-411 (8) 剣持、吉川、高野；鉄と鋼，69(1983)S-1039