鉄鋼およびニ、三のフェロアロイ中のイオウの燃焼光度定量法

後藤 秀弘， 柿田 八千代， 真壁 完一*

鉄鋼およびフェロアロイ試料を燃焼ボートに採り，1450°C の温度で酸素ガスを通じながら燃焼させてイオウを亜硫酸ガスとし，0.2M Na₂HgCl₄ 溶液に吸収させたのち，ホルマリンおよびパラローザニリンを加えて発色させ，20 分間放置後，550 mμ の波長における吸光度を測定してイオウを定量した。また，助燃剤として五酸化バナジウムの使用を試み，酸化物の飛散をほぼ完全に防止し，満足できる結果が得られた。

本法の分子吸光係数は 44,000 で，0~35 μg/100 ml の範囲で直線関係が得られた。再現性については，イオウ含有量 0.015% の炭素鋼の場合は 5.4%，イオウ含有量 0.010% のフェロタンングステンの場合は 7.0% の相対標準偏差であった。

これらの結果より，0.004~0.070% 程度のイオウを精度よく，迅速に定量できた。

1 緒 言

現在，鉄鋼およびフェロアロイ中のイオウの定量法は特別の場合を除き，燃焼容量法が用いられる。燃焼容量法は簡易迅速であるが，定量に容量法を用いるため，微量イオウの定量に不便である。最近，高純度金属の発達に伴ない微量イオウの定量が要求されることが多い。

著者の一人は先に鉄鋼およびフェロアロイ中の微量イオウをメチレン青として定量する吸光光度法¹⁾を報告したが，この方法は定量に手数と熟練を要する。

最近，Burke, Davis²⁾ らはニッケルおよびニッケル合金中のイオウを燃焼し，Na₂HgCl₄ 溶液に亜硫酸ガスとして吸収させ，脱色パラローザニリンおよびホルマリンを用いて，発色させる微量イオウの光度定量法を報告した。

この方法を鉄鋼，フェロアロイ試料へ応用を試みた結果，迅速で満足できる結果を得たので報告する。

2 実験および結果

操作の概要は，試料を酸素気流中で燃焼してイオウを亜硫酸ガスとし，Na₂HgCl₄ 溶液に吸収させ，次にホルマリンおよび脱色パラローザニリンを加えて発色させ，550 mμ の吸光度を測定して定量する。次のような反応³⁾によるものである。

燃焼に際して，Burke らは高周波燃焼炉を用いているが，本実験では抵抗発熱体を用いる管状電気炉を使用し，燃焼条件は JIS⁴⁾ の燃焼中和滴定法と同様にして行なった。

2.1 試薬および装置

2.1.1 試 薬

吸収液 (Na₂HgCl₄, 0.2M 溶液)：塩化ナトリウム 23.4 g と塩化第二水銀 54.4 g を水に溶解して 1 l とする。

パラローザニリン溶液 (0.2%)：パラローザニリン塩酸塩 1.0 g を水で溶解し，500 ml とする。

脱色パラローザニリン溶液 (0.04%)：パラローザニリン溶液 (0.2%) 20 ml を特級塩酸 6 ml で脱色し，水で 100 ml とする。約 1 時間放置後使用する。

ホルマリン溶液 (0.2%)：ホルマリン (40%) 5 ml を水でうすめて 1 l とする。

* 東北大学金属材料研究所：仙台市片平丁

2.1.2 装 置

イオウ定量用管状電気炉⁴⁾.
日立分光光度計 EPU-2A 型.
1 cm ガラスセル.

2.2 実験方法

燃焼装置の吸収びんに, $0.2M$ Na_2HgCl_4 12 ml に水を加え約 50 ml とした吸収液をあらかじめ入れて置く.

試料をボートに採り, $1450^\circ C$ で酸素を初めの 5 分間は 0.3 l/min の速さで流し, 次に $0.9\sim 1.0\text{ l/min}$ の速さで 10 分間通じて燃焼させ, 亜硫酸ガスを吸収液に吸収させる. 吸収液を 100 ml メスフラスコに移し, 脱色パラローザニリン溶液 (0.04%) 5 ml およびホルマリン溶液 (0.2%) 5 ml を加え, 水で標線に合わせて, よく振り混ぜて 20 分間放置後, $550\text{ m}\mu$ において吸光度を測定する.

2.3 吸収曲線

日本鉄鋼標準試料 2 号 (e) 0.1000 g (標準値 0.023%) を採り, 実験方法に従って, 燃焼後, 吸収, 反応させてパラローザニリンスルホン酸を生成発色させる. 20 分間放置後, 各波長における吸光度を測り, 吸収曲線を求めた. Fig. 1 に示すように $550\text{ m}\mu$ に極大吸収があり, したがって, イオウ定量の際, 吸光度測定はこの波長を用いることにした.

Fig. 1 Absorbance curve of para-rosaniline methylsulfonic acid

I : $S\ 23\mu\text{g}/100\text{ml} + \text{Reagent blank}$
II : Reagent blank III : I - II

2.4 吸光度の放置時間による変化

日本鉄鋼標準試料 4 号 (b) を 0.1000 g (標準値 0.015%) 採り, 燃焼後吸収発色させ, 試薬添加後の時間の経

過に従いだちに $550\text{ m}\mu$ における吸光度を測り, その時間的変化を調べた. その結果, Fig. 2 に示すように約 15 分でほぼ一定となり, 約 1 時間半は安定であった.

さらに 3 時間後の測定の結果はわずかに, 吸光度の減少を認めた. この場合, 試料を燃焼して亜硫酸ガスを吸収液に吸収させたのち, これを一夜放置後, 発色液を加えて吸光度の測定を試みたが, 全く同様の結果を得た.

Fig. 2 Effect of time of standing on color development

—●— S $15\mu\text{g}/100\text{ml}$, -×- Blank

2.5 イオウ量と吸光度との関係

日本鉄鋼標準試料 4 号 (b) をそれぞれ $7.5\mu\text{g}$, $15\mu\text{g}$, $22.5\mu\text{g}$, $30\mu\text{g}$, $37.5\mu\text{g}$ のイオウを含むようにはかり採り, それぞれ燃焼後発色させて, 20 分間放置後, $550\text{ m}\mu$ の波長における吸光度を測定した. イオウ量と吸光度との関係は, Fig. 3 に示されるように直線関係が得られた. これを検量線として使用した. なお, $550\text{ m}\mu$ における分子吸光係数は $44,000$ である.

Fig. 3 Calibration curve for sulfur at $550\text{ m}\mu$

2.6 再現性

なお本法の再現性について、日本標準試料の炭素鋼およびフェロタングステンを用いて検討した結果は Table I, II に示すとおりである。この結果から、炭素鋼の相対標準偏差は 5.4%，フェロタングステンは 7.0% であった。

Table I Reproducibility of determination of sulfur in carbon steel

Sulfur std. value	Sample taken	Sulfur found	
0.015%	0.1000 g	13.6 μ g	0.014%
		14.4"	0.014"
		14.9"	0.015"
		14.7"	0.015"
		15.3"	0.015"
		15.7"	0.016"
		15.0"	0.015"
		14.8"	0.015"
		13.8"	0.014"
		15.6"	0.016"
		14.9"	0.015"
		av. 14.8"	0.015"
		std. dev. 0.66	0.0008
		coef. of var. 4.4%	5.4%

Sample: Carbon steel (Japan Std. Sample No. 4b)

Table II Reproducibility of determination of sulfur in Fe-W

Sulfur std. value	Sample taken	Sulfur found	
0.011%	0.2500 g	24.0 μ g	0.010%
		25.0"	0.010"
		21.8"	0.009"
		25.1"	0.010"
		21.8"	0.009"
		24.6"	0.010"
		24.0"	0.010"
		22.2"	0.009"
		av. 23.9"	0.010"
		std. dev. 1.5	0.0007
		coef. of var. 6.3%	7.0%

Sample : Fe-W (Japan Std. Sample No. 16a)

2.7 他元素の影響

2.7.1 窒素の影響 Burke らによれば、パラローザニリンによる亜硫酸ガスの定量の場合、過酸化窒素が妨害すると報告している。したがって、本法によって各種の鉄鋼およびフェロアロイ中のイオウを定量する場合、試料中の窒素による影響を知る必要がある。

窒素含有量の多い試料について、その影響を検討した。その結果を Table III に示す。すなわち、本法に

Table III Effect of nitrogen for the determination of sulfur in iron and steel

Sample	Sample taken (g)	Sulfur determined(%)		N content (%)
		Proposed method	Combustion vol. method	
Mild steel (1)	{ 0.1005 0.1001	0.011 0.013	0.013	0.041
Mild steel (2)	{ 0.1002 0.1001	0.011 0.011	0.012	0.039

より定量値を燃焼容量法の結果と比較したところ、窒素の影響は特に認められなかった。

2.7.2 モリブデンの影響 フェロモリブデンのように、モリブデンが多量に含まれている試料を酸素気流中で燃焼させる際に、三酸化モリブデンが発生し、吸収液が白濁した。

これを口過したのち、発色させ吸光度測定を行なったところ、著しい低値を与えた。さらに炭素鋼試料を燃焼させ、発生した亜硫酸ガスを吸収させた液に三酸化モリブデンの一定量を加えて吸光度を測定したところ、同様に低値を与えた。この結果より、三酸化モリブデンは亜硫酸ガスを吸着するのみならず、直接発色反応にも影響することがわかった。

酸化物飛散防止の目的で五酸化バナジウムを添加した場合も三酸化モリブデンの影響は防止できなかった。したがって、フェロモリブデンなどのように多量のモリブデンを含み、燃焼の際に三酸化モリブデンを発生する試料の分析には、本法は不適当である。

2.8 燃焼補助剤の検討

Fe-Mn, Fe-Ti を常法⁵⁾により燃焼させたが、酸化物の飛散が著しく、酸化物を口別後、発色剤を加え発色させても低値を示した。そこで酸化物の飛散しないような条件、すなわち、予熱温度、燃焼温度、酸素ガス流量などについて分析条件の検討を試みたが、同一種類の試料においての適当な条件があっても、他種の試料においては、やはり酸化物の飛散が見られた。そこで酸化物飛散防止の目的で、純鉄、スズ、銅、五酸化バナジウムなどの助燃剤⁶⁾の添加について検討した。

おのおのの燃焼補助剤の適当量を試料に添加して燃焼させた結果、純鉄、スズ、銅を用いた場合には、やはり酸化物の飛散を完全に防止することができず、酸化物口別後、発色させて光度定量しても、バラツキが大きく低値を示した。これに対して五酸化バナジウムを用いた場合は、試料からは酸化物の飛散が見られず、かつ定量値も、標準値あるいは燃焼容量法による値とよく一致し

た。

五酸化バナジウムの使用量について, Green⁷⁾は試料 1g に対して 3g の五酸化バナジウムを使用し, 燃焼容量法によって定量した場合, 定量値が低値を示すと報告している。

したがって, 使用する五酸化バナジウムの量について検討するため, 初めに酸化物の飛散しない, Fe-Ti (Ti 25%) を用いて, 燃焼容量法と本法により定量を試みた。すなわち, 試料量の 1/4 量, 容量法の場合は試料 1g に対し五酸化バナジウム 0.25g, 光度法の場合は, 試料 0.3g に対して五酸化バナジウム 0.07g を添加した場合と添加しない場合について定量した結果, Table IV に示すように, この程度の五酸化バナジウムの添加では影響はない。次に Fe-Mn について試料の 1/4 量の五酸化バナジウムを加えて定量を行なった。結果は Table V に示すように燃焼容量法とよく一致した値を得た。

Table IV Effect of vanadium pentoxide for the determination of sulfur in Fe-Ti

Sample taken (g)	Added V ₂ O ₅ (g)	Sulfur determined (%)	
		Proposed method	Combustion vol. method
0.3002	—	0.010	0.010
0.3000	—	0.010	
0.3001	—	0.010	
0.3003	—	0.009	
0.3001	0.070	0.010	0.009†
0.3003	0.070	0.010	
0.3002	0.070	0.010	
0.3000	0.070	0.010	

† V₂O₅ 0.250g added to sample 1.0g

Table V Result of determination of sulfur in Fe-Mn

Sample taken (g)	Added V ₂ O ₅ (g)	Sulfur determined (%)	
		Proposed method	Combustion vol. method
0.3001	0.070	0.005	0.004†
0.3000	0.070	0.004	
0.3000	0.070	0.004	
0.3000	0.070	0.004	

† V₂O₅ 0.250g added to sample 1.0g

Table VI Effect of vanadium pentoxide for the determination of sulfur in Fe-Cr

Sample	Sample taken (g)	Added V ₂ O ₅ (g)	Sulfur found		Std. value (%)
			(μg)	(%)	
Fe-Cr (Japan Std. Sample No. 15b)	0.2001	0.100	11.6	0.006	0.006
	0.2003	0.100	13.0	0.007	
	0.2002	0.100	12.0	0.006	
	0.2000	0.100	13.0	0.007	

Fe-Cr については, 1/4 量の五酸化バナジウムでは燃焼が不完全であるので, 五酸化バナジウムの量を試料の 1/2 量まで増して添加した。その結果を Table VI に示す。標準値とよく一致する結果を得た。

以上の結果より, 燃焼補助剤として五酸化バナジウムを使用することにより, Fe-Mo を除くフェロアロイ試料の燃焼の際の酸化物の飛散を完全に防ぐことができ, 本吸光光度法をこれらの試料にも適用できることが明らかになった。

3 分析操作

以上の実験結果より, 分析操作を次のように定めた。JIS⁴⁾ の鉄鋼中イオウ定量用燃焼装置の吸収びんに, 0.2 M Na₂HgCl₄ 12ml に水を加え, 50ml とした吸収液をあらかじめ入れておく。試料をイオウが 0~35 μg 含むようにボートに採り, 400°C で 5 分間加熱後, 1400~1450°C の温度で酸素を初めの 3 分間は 0.3 l/min の速さで流し, 次に 0.9~1.0 l/min の速さで 10 分間通じ, 燃焼させて亜硫酸ガスを吸収液に吸収させる。

吸収液を 100ml メスフラスコに移し, ホルマリン溶液(0.2%) 5ml および脱色パラローザニン溶液(0.04%) 5ml を加え, 水で標線に合わせてよく振り混ぜ, 20 分間放置後, 550 mμ の波長で吸光度を測定して検量線よりイオウ量を求める。なお, フェロアロイ中で酸化物飛散の著しい試料, 常法で燃焼困難な試料には試料の 1/4~1/2 量程度の五酸化バナジウムを添加して燃焼する。

4 分析結果

以上の分析操作を用いて, 二, 三の日本鉄鋼標準試料,

Table VII Results of determination of sulfur in Japan Standard Sample

Sample	Sample taken (g)	Sulfur found		Std. value (S %)
		(μg)	(%)	
Carbon steel No. 1 (d)	{ 0.0998	30.1	0.030	0.030
	{ 0.1001	30.2	0.030	
Chrome steel No. 8 (a)	{ 0.1002	10.6	0.011	0.013
	{ 0.1000	12.2	0.012	
Tungsten steel No. 11 (a)	{ 0.0998	16.4	0.016	0.017
	{ 0.0999	17.4	0.017	
Fe-Mn No. 13 (a)	{ 0.1000	6.7	0.007†	0.008
	{ 0.1000	7.0	0.007	
Fe-W No. 16 (a)	{ 0.2501	24.6	0.010	0.011
	{ 0.2500	25.1	0.010	
Fe-Ti No. 17 (a)	{ 0.0501	17.3	0.035†	0.037
	{ 0.0501	18.3	0.037	
Fe-V No. 19	{ 0.0501	17.1	0.034	0.032
	{ 0.0500	15.8	0.032	

† V₂O₅ 0.100g added to sample

純鉄、フェロアロイならびに実際試料について、イオウ量を求めた結果を Table VII, VIII に示した。

Table VIII Results of comparison of several methods for the determination of sulfur in iron and steel

Sample	Sample taken (g)	Sulfur determined (%)		
		Proposed method	Combustion vol. method	Methylene Blue method
Pure iron	{0.1001 0.1000}	0.005 0.006	0.007	0.006
Mild steel	{0.1001 0.1002}	0.011 0.011	0.012	—
Carbon steel (A)	{0.1004 0.1004}	0.006 0.006	0.007	—
Carbon steel (B)	{0.0501 0.0500}	0.068 0.070	0.069	—

5 総 括

(1) K. E. Burke, C. M. Davis らによって報告されたイオウをパラローザニリンスルホン酸として光度定量する方法を検討し、鉄鋼およびフェロアロイに応用し、炭素鋼、特殊鋼、Fe-V, Fe-Ti, Fe-Mn 中の微量イオウを迅速かつ正確に定量する方法を定めた。

(2) 亜硫酸、ホルマリン、パラローザニリンによる呈色は 550 m μ に極大吸収があり、分子吸光係数は 44,000 である。この呈色は約 15 分後に安定となり、1 時間半までは一定であり、3 時間程度でわずかに吸光度の減少が見られた。

(3) 鉄鋼およびフェロアロイ中のイオウを定量した結果、標準値、容量法およびメチレン青法とよく一致する結果が得られた。

(4) 助燃剤としての五酸化バナジウムの使用を試み、十分に酸化物飛散を防止し、また定量値にほとんど影響を与えず、助燃剤としての価値を認めた。

(5) 本法は光度法を用い、分子吸光係数が 44,000 と大きいため、容量法より感度よく、微量まで定量でき、

かつメチレン青法より簡易迅速であること、今まで使用している容量法の燃焼装置をそのまま使用できる点で便利である。

(昭和 38 年 10 月、本会第 12 年会において講演)

文 献

- 1) 柿田八千代, 栢 明: 金属誌, **26**, 522 (1962).
- 2) K. E. Burke, C. M. Davis: *Anal. Chem.*, **34**, 1747 (1962).
- 3) Nauman, R. V. West, P. W. Tron: *Anal. Chem.*, **32**, 1307 (1960).
- 4) JIS G 1215 (1963), 鋼および鉄鉄のイオウ分析手法 (2) 燃焼容量法.
- 5) JIS G1311, G1319 (1960), フェロアロイ分析法.
- 6) 日本学術振興会第 19 委員会編: “鉄鋼化学分析全書”, 第 4 巻, p. 246 (1963), (日刊工業).
- 7) H. Green: *Metallurgia*, **60**, 229 (1959).

☆

Combustion spectrophotometric determination of sulfur in iron, steel and ferroalloys. Hidehiro Gorō, Yachiyo KAKITA and Kan-ichi MAKABE (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

A sample of iron, steel or ferroalloys was taken in a combustion boat, and was heated at 1450°C passing oxygen gas to convert sulfur into sulfur dioxide. The dioxide was absorbed into 0.2M Na₂HgCl₄ solution, and determined photometrically with formalin and *p*-rosaniline by measuring the absorbance at 550 m μ after 20 min. standing. Vanadium pentoxide was used as a combustion aid giving satisfactory result with an almost complete prevention of the spattering of oxides.

The molar extinction coefficient of the color was 44,000, and the linear relation was obtained over the range 0~35 μ gS/100 ml. The reproducibilities of the method represented as relative standard deviation were 5.4% for carbon steel with 0.015% S and 7.0% for ferrotungsten with 0.010% S. Rapid determination of 0.004~0.070% sulfur was carried out with good accuracy.

(Received Nov. 5, 1964)