ガスクロマトグラフ法による高いおう含有鉄 および銅合金中酸素の定量*

俣 野 宣 久** 藤 原 純**

Nobuhisa Matano and Jun Fujiwara: Determination of Oxygen in Iron and Copper Alloys with High Sulfur Content by a Vacuum-Fusion Gas-Chromatographic Method. Sulfur in iron and copper alloys with high sulfur contents tends to evaporate as sulfur compounds in the vacuum fusion process and to interfere with the determination of oxygen with the conventional vacuum fusion-oxidation method. Applying the vacuum fusion-gas chromatographic method, the effect of sulfur in the sample on the oxygen determination was investigated and the following results were obtained.

(1) In the case of Fe-S alloys, the condensable materials in the extracted gases were carbon disulfide, carbonylsulfide and carbon dioxide. The ratio of sulfur as carbon disulfide to total sulfur in the sample was 10~50 per cent. The ratio of oxygen as carbonylsulfide to total oxygen in the sample was under 1 per cent. The ratio of oxygen as carbon dioxide to total oxygen in the sample was over 3 per cent.

(2) Cu-S alloys everporated a large quantity of sulfur compounds.

(3) The oxygen in the sample can readily be determined as carbon monoxide and carbon dioxide without the interference of sulfur compounds, when a column of molecular sieve 13 X and silicagel connected in series is used.

(Received December 8, 1967)

I. 緒 言

最近いおう快削鋼とかその他金属の切削性向上のために金属中に多量のいおうを添加する傾向があり、またそれらの特性を調べるためにその中に含まれる酸素の含有量が問題になつてきた。一方金属中の酸素の定量方法として現在一般的に使用されている真空融解法は、真空中高温に加熱してある黒鉛ルツボ中で試料を融解し、試料に含まれている酸化物を炭素と反応させて一酸化炭素として抽出したのち酸化剤(たとえば酸化銅)で二酸化炭素に酸化する。つぎにこの二酸化炭素の量を定容測圧式などにより測定し、酸素量を求めている。この場合試料中にいおうが0.05%以上含有されると二硫化炭素、硫化カルボニルなどのいおう化合物が同時に発生し、酸素定量の誤差の原因となることが確認されている⁽¹⁾⁽²⁾。このいおう化合物の除去方法として、捕集ガス中に水素ガスを混合し加熱して硫化物を硫化水素にし、酢酸鉛で吸収除去する方法や⁽¹⁾、ガス捕集の途中に液体空気や液体窒素のトラップを入れ、いおう化合物を凝縮除去する方法^{(3)~(5)}が採用されているが、前者は繁雑であり後者は硫化カルボニル、二酸化炭素が同時に凝縮し誤差の原因となる。これに対してガスクロマトグラフ法

によつて定量を行なう方法は^{(6)~(9)}、前処理なしに発生ガスを直接それぞれの成分に分離定量できるためいおう化合物の影響を無視できると考えられる。しかし高いおう含有鉄および銅合金中の酸素の定量を目的としてガスクロマトグラフ法を採用した例がないので、その条件について検討し定量可能と認めたので報告する。

II. 試 料 お よ び 装 置

定量に使用した試料はいおう1%以下のものについては主にいおうを含んだ鋼を、それ以上のものについては鉄と硫化鉄の粉末を混合し、黒鉛ルツボに入れアルゴン気流中で5分間融解して作製した。また銅といおうの合金は大気中で融解鋼中にいおうを溶解して作製し、これを粉末にして用いた。また標準ガスはつぎのものを使用した。

一酸化炭素：高千穂商事製 純度99.5%以上

二酸化炭素：日本炭酸製 純度99.9%以上

二酸化いおう：日産化学製 純度99.9%以上

二硫化炭素：国産化学製 試薬特級品

硫化カルボニル：稀硫酸に硫シアン化アンモニウム飽和溶液を加え発生ガスを水酸化ナトリウム溶液と濃硫酸で洗浄したのち、ドライアイス-アセトンで凝縮する方法⁽¹⁰⁾で作製した。純度はシリカゲルカラムを使用したガスクロマトグラフ法で他の不純分が検出されないことを確認した。

実験に使用した装置のガス抽出部分をFig.1に示す。試

(7) F.R. Bryan and S. Bonfiglio: J. Gas Chromato., 2 (1964), 97.

(8) L. L. Lewis and L. M. Melnick: Anal. Chem., 34 (1962), 868.

(9) 鈴木：分析化学, 11 (1962), 618.

(10) 千谷：無機化学, p.414.

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1967年4月本会東京大会に発表

(1) H. L. Hamner and R. M. Fowler: J. Metals, 4 (1952), 1313.

(2) 宗宮, 鎌田, 小原, 間所: 学振19委, 8004 (昭和40年12月).

(3) 内田: 学振19委, 7384 (昭和38年12月).

(4) 津金, 鎌倉: 学振19委, 7390 (昭和38年12月).

(5) 津金, 鎌倉: 学振19委, 7505 (昭和39年4月).

(6) 阿部, 田村, 高沢: 学振19委, 8005 (昭和40年12月).

料加熱には 400 kc, 3 kW 高周波発振器を使用し、発生ガスは抽出用水銀拡散ポンプ (15 L/sec) (3) で抽出し、水銀

用してはかりとり、抽出ガスと同様にガスクロマトグラフの装置に送入して、そのピークハイトを求め作成した。

Fig.1 Schematic diagram of apparatus.

1 Furnace assembly	7 Automatic toepler pump
2 Vacuum gauge	8 Gas sampling valve
3 Extraction pump	9 Gas buret
4 Collection pump	10 Mercury manometer
5 Exhaust pump	11 Standard gas sample tubes
6 Pirani gauge	12 Mechanical pump
T ₁ T ₂ Cold trap	C ₁C ₁₆ Cocks

拡散ポンプ (3.5 L/sec) (4) と自動テプラーポンプ (7) でガス採取管 (0.5 mL) (8) に捕集する。つぎに四方コック (C₆) を切替えることによりガス採取管中の捕集ガスをガスクロマトグラフの装置に送入する。トラップ T₂ は必要あるごとに液体窒素で冷却用にもちいた。また抽出ガスは (2) の真空計で、捕集ガスは (6) のピラニー真空計で各状態を監視した。

ガスクロマトグラフの装置は島津製作所の GC-2 C を使用し、分離管は内径 3 mm のステンレス鋼製を用い、充てん剤にはモレキュラーシーブ 13 X と 5 A およびシリカゲルの 60~80 メッシュを、キャリアガスはアルゴンを 20 mL/min で使用し、検出器には熱伝導度型を使用しブリッジ電流 80 mA/40°C で操作した。

III. 操 作 方 法

黒鉛ルツボおよび試料を装置に装填し、水銀拡散ポンプを働かせて炉内を排気後高周波発振器を働かせてルツボ温度を徐々に上昇し、2100°C で約 4 時間空焼を行なう。ルツボ温度を 1750°C に下げコック (C₃) を閉じ、コック (C₂) を開いて試料をルツボに投入する。粉末試料は必ずよく包むか黒鉛カプセル (分光用 8 mm 丸棒黒鉛電極に 5 mm 径の穴をあけ、タップを切り蓋をした) に入れ投入した。発生ガスはテプラーポンプで、ピラニー真空計 (6) の指示が空試験値になるまで 5~10 分間ガス採取管に捕集する。捕集ガスはコック (C₅) を切替え、ガスクロマトグラフの装置に送入する。つぎに得られた各ガスのクロマトグラムのピークハイトを求め、あらかじめ標準ガスを使用して作製してある検量線よりその量を決定する。検量線は標準ガス (11) の各種量をビュレット (9) と水銀マンオメータ (10) を使

IV. 実 験 結 果

1. 硫化物の定量

発生ガス中には一酸化炭素、水素、窒素の外に各種いおう化合物が含まれ、単一カラムで全成分を同時に分離定量することは困難である。一方発生硫化物はその沸点より考え液体窒素を使用すれば凝縮分離できることを利用し、トラップ (T₂) を液体窒素で冷やし、凝縮性ガスをトラップし、非凝縮性ガスをモレキュラーシーブ 5 A (150 cm) で定量し、つぎにトラップを加熱し凝縮ガスをシリカゲル (75 cm) で定量する並列型ダブルカラムを採用した。この方法による試料番号 10 のガスクロマトグラムを Fig.2 に示した。

凝縮ガス中には微量の硫化カルボニルと二酸化

Fig.2 Chromatogram of extracted gases.

- () Recorder respons mV
 × Change point of polarity
 Ext Gas (passed the cold trap)
 Trap Gas (condensed in the cold trap)

化炭素および多量の二硫化炭素が検出されている。つぎに試料番号 8 の分析温度の変化に対する酸素定量値と抽出二硫化炭素の関係を調べたのが Table 1 である。

酸素の定量値はガスクロマトグラフ法により発生一酸化炭素と二酸化炭素より求めた。二硫化炭素の定量は二硫化炭素の蒸気圧が低いため捕集部分に凝縮したりして完全に捕集するには数回の送入操作を必要とした。

酸素の定量値は 1650~1950°C で一定であるが、二硫化炭素は温度とともに増加し、1850°C 以上で一定となる。

これより分析温度は普通鋼におけると同じ 1750°C を採用した。各試料の成分と 1750°C における凝縮ガスの定量結

Table 1 Relation between the determined oxygen value and the extracted carbon disulfide at variant temperatures.

Reaction temperature (°C)	Oxygen determined value* (%)	Carbon disulfide extracted mg/g (sample)
1650	0.20	0.11
	0.20	0.11
1750	0.20	0.34
	0.20	0.73
1850	0.20	0.80
	0.20	1.00
1950	0.20	0.85
	0.20	0.65

* Oxygen value was determined by the proposed gas chromatographic method.

Table 2 Relation between the types of samples and the compositions of gases condensed by liq. nitrogen trap.

Sample number	Type of sample					Composition of condensed gases			
		S (%)	O (%)	C (%)	Mn (%)	CS ₂ mg/g (sample)	SCO μL/g (sample)	SO ₂ μL/g (sample)	CO ₂ μL/g (sample)
1	Steel	0.10	0.001	0.09	1.1	nd (0.001)	nd	nd	0.14
2		0.13	0.001	0.35	1.1	nd (nd)	nd	nd	0.14
3		0.2	0.017	0.1	0.7	0.002	nd	nd	1.4
4		0.26	0.006	0.008	1.0	nd (0.033)	nd	nd	0.47
5		0.24	0.001	0.04	1.2	0.034	nd	nd	0.11
6		0.25	0.001	0.30	1.1	nd (0.003)	nd	nd	0.25
7		0.41	0.001	0.35	1.1	nd (0.013)	nd	nd	0.15
8		0.47	0.20	0.01	0.01	0.34, 0.73	0.19	nd	84
9	Fe-S alloy	1.8	0.002	1.4	0.01	2.3, 9.0	0.05	nd	1.2
10		5.2	0.03			30, 15	0.08	nd	9.1
11		10	0.4			39, 24	0.82	nd	61
12		30	1.6			1.0, 8.9 (78, 266)	(5.7)	nd	(190)
13	Cu-S alloy (Powder)	0.08	0.14	0.014	0.01	(0.011)	nd	(0.22)	(1.4)
14		0.24	0.14			(0.16)	nd	(0.27)	(25)
15		0.44	0.11			(0.33)	nd	(0.15)	(29)
16		0.94	0.12			(1.3)	nd	(0.70)	(46)

() : The sample, contained within a graphite capsule, was used.

果を Table 2 に示す。

これによると二硫化炭素は各報告^{(3)~(6)}にも見られるようにマンガン、炭素の含有量により変化している。いおう快削鋼のようにマンガンの含有量約 1% を含むものは 0.1 mg 以下の二硫化炭素が凝縮され、これは試料中いおうの 1% 以下に相当するに過ぎない。マンガン 0.1% 以下、炭素約 1.4% でいおう 0.5% 以上を含む Fe-S 合金では 1 mg 以上の二硫化炭素が凝縮され、これは試料中いおうの 10~50% に相当する。

同一試料でも黒鉛カプセルに入れたものは多量の二硫化炭素を発生している。硫化カルボニルは、いおう快削鋼では検出されず、Fe-S 合金ではいおうおよび酸素の含有量が増加するにつれ増えるが、硫化カルボニル中酸素の量は

試料中酸素の 1% 以下に相当するに過ぎない。Hamner らおよび宗宮らの報告⁽¹⁾⁽²⁾では硫化カルボニルが確認され、酸素定量値への影響が心配されたが、この結果を見ると無視しても酸素定量値に対して大きな影響を与えないことがわかった。つぎに二酸化炭素について文献⁽¹⁾にもその異状発生が記されているようにこの実験にても多量に発生するものがあることが認められた。その発生量は同一試料では分析温度、試料重量に関係なく一定であつた。これより試料によつては二酸化炭素中酸素の定量の必要性が認められた。

銅合金においてはいおう 0.1% 以下でも多量の硫化物が発生する。またこのときの二酸化いおうの多量発生は試料中に存在する硫酸塩の影響があると考えられる。

2. 酸素の定量

(1) 硫化物の分離方法

発生ガス中の一酸化炭素の定量にはモレキュラーシーブ

を使用しているが、常温において硫化物および二酸化炭素を吸着する性質があり、多量に吸着するとカラムの劣化を早める。Fig. 3 に二硫化炭素の吸着量と一酸化炭素の保持時間の関係を示した。

Fig. 3 より一酸化炭素の保持時間の变化を 0.01 分まで許容するとすれば二硫化炭素は 2 mg まで吸着させても一酸化炭素への影響はないとみなせる。またピークハイトについて二硫化炭素 8 mg までは影響が見られなかつた。これより硫化物の発生量により Fig. 4 の method 2, 3 に示したごとく定量方法を二つに分けた。

(2) 二硫化炭素の発生量が少ない試料のときのカラム結合方法

二硫化炭素の発生量が 2 mg 以下の場合、発生硫化物は

モレキュラーシーブ 13 X (150 cm) に吸着させる。しかし二酸化炭素の定量を考慮してその前にシリカゲル (15 cm)

Fig. 3 Variation of retention time of carbon monoxide with the increase of absorbed amount of carbon disulfide.

Fig. 4 Flow sheets of gas chromatography.

- S Gas sampling valve
- D Thermal conductivity cell
- F Furnace
- C₁ C₃ C₆ Silicagel column
- C₂ Molecular sieve 5A column
- C₅ C₇ Molecular sieve 13X column
- C₄ Empty column
- () Column temperature °C

の短いカラムを直列に入れる。結合方法は Fig. 4 の method 2 に示した。Fig. 5 は試料番号 3 の分析例である。

二硫化炭素の保持時間は大であるが、つぎつぎに発生ガスが送入されると片方のセルを一酸化炭素が通過中に対称側のセルを二硫化炭素が通過するというのも起こった。しかし二硫化炭素の量は少なく、一酸化炭素の量が多いので感度を下げることにより基線の移動は無視できた。また多少無視できない程度でも二硫化炭素の保持時間は大で、すそ巾の広いならかなピークを示し、一酸化炭素のピー

クは鋭いため定量には大して影響は与えなかつた。

(3) 二硫化炭素の発生量が多い試料のときのカラム結合方法

二硫化炭素の発生量が 2 mg 以上の試料の場合、発生ガスをモレキュラーシーブ 13 X に通すと Fig. 3 より一酸化炭素の保持時間の変化が大きくなり、一酸化炭素の定量に影響してくる。シリカゲル 80 cm の室温におけるメタンと二酸化炭素の保持時間の間に 9 分の差があり、二硫化炭素の保持時間は 60 分以上、200°C では 3 分であることを利用して Fig. 4 の method 3 の結合方法を採用した。Fig. 6 は

Fig. 5 Chromatogram with method 2.

- () Recorder responses mV
- × Change point of polarity

Fig. 6 Chromatogram with method 3.

- () Recorder responses mV
- × Change point of polarity

試料番号 8 の分析例である。

シリカゲルカラムは付属の電気炉で 60 分ごとに 200°C に 6 分間加熱し、発生ガスを三方コックから外氣中に放出

させると硫化物の定量系への影響もモレキュラーシーブ 13 X の劣化もなくなり、一酸化炭素と二酸化炭素の同時定量も可能となる。しかし二酸化炭素の定量感度は IV.2. (2) より幾分わるくなる。

またこの方法によるとシリカゲルのカラム (80 cm) に対するメタンの保持時間が 1.51 分でモレキュラーシーブ 13 X (150 cm) に対する水素の保持時間が 1.46 分で近接しているが、メタンは微量であり、水素の感度が高いことにより、水素の定量も可能であつた。

(4) 試料の定量結果

以上の各方法により定量した結果を Table 3 に示した。

Table 3 Comparison of the oxygen results (%) obtained by three methods.

Sample number	Method 1	Method 3	Method 2
3	0.025	0.027 0.023	0.019, 0.019, 0.019, 0.018, 0.018, 0.020, 0.020
8	0.20, 0.25, 0.20	0.24 0.25	0.20, 0.19, 0.19, 0.19, 0.17
9	0.0022 0.0017	0.0021	
10	0.029 0.033	0.034 0.034	
11	0.48 0.44	0.39 0.46	
12	1.75 1.32	1.60 1.59	

硫化鉄は黒鉛カプセルに入れたものを用いた。すずはくに

包んだものは非常に低値を示すので除いた。Fig.4 の各方法による分析結果で、バラツキがあるのは試料中酸素の偏析と考えればよく一致しており、これは試料の正しい酸素の含有量を示していると思われる。これらの結果より本法によれば、いおう含有量の高い試料のみならず硫化鉄中の酸素定量も可能である。

V. 結 論

(1) ガス分析系へ抽出される二硫化炭素中のいおうの量は、いおう快削鋼ではいおう含有量の 1% 以下であり、Fe-S 合金では 10~50% である。

(2) 硫化カルボニルは、いおう快削鋼では検出されないが、Fe-S 合金では微量検出され、いおう含有量の増加とともに増加するが、その硫化カルボニル中の酸素の量は試料中酸素の 1% 以下であり、これを無視しても酸素定量値に大きな影響を与えない。

(3) 試料によつては多量の二酸化炭素を発生するものがあり、このときには同時に定量しないと正確な酸素分析値が得られない。

(4) 銅合金ではいおう含有率が 0.1% 以下でも多量の硫化物が発生する。

(5) 分離用カラムとしてモレキュラーシーブ 13 X の前にシリカゲルの長短 2 種のカラムを直列に入れることにより、いおう化合物の除去は比較的簡単に行なわれ、いおう含有量の高い鉄および銅合金中の酸素の定量が可能となる。

最後に、本研究を行なうにあたり終始ご指導を賜わり発表を許可された柳原 正部長に感謝の意を表する。