鉄鋼中の極微量の炭素の定量における酸素精製法 と助燃剤に関する二、三の検討

(Purification of Oxygen and Selection of Flux for Microdetermination of Carbon in Metals)

吉 森 孝 良* 志 賀 美奈子**
(Takayoshi Yoshimori and Minako Shiga)

燃焼-非水溶媒滴定法が、金属中の極微量の炭素の正確な定量方法としてすぐれたものであることはすでに報告したが⁽¹⁾⁽²⁾、燃焼に用いる酸素の精製が不十分であると、試料の完全燃焼のために長時間をかけたとき空試験値がそれだけ大きくなって、誤差増大の原因になった⁽²⁾。そこで燃焼用酸素の精製法について若干の検討を試み、また助燃剤についても多少の検討を加えたので、それらの結果を報告する。

実験装置および実験方法

実験装置は前報⁽²⁾の酸素の精製系を後述のように変えただけであり、また炭素の定量方法は前報と全く同じであるから、いずれもここでは省略する。

実験結果と考察

本法において空試験値増大の原因は、おもに酸素の精製不完全にあることはすでに前報⁽²⁾に示したが、そこでCO₂の吸収に使用した粒状NaOHの品質による吸収能力のちがいが⁽³⁾が最大の問題点であると考え、それをソーダ石灰と無水CaCl₂の組み合わせ、およびソーダアスベストで置き

換えた。また酸素中の有機物の燃焼にはCuOのほかにも半永久的に使用できると思われる白金アスベストの利用を試みた。

以上の変更の結果はTable 1に示したように、白金アスベスト(800°C)→ソーダアスベストの組合せが最も適当であり、空試験値を3μg C/6 l O₂(30 min)まで低下させることができた。但しこの3μgの炭素は、酸素中に残留した炭素というよりも、酸素を全く通さずに30分間吸収液をかきまぜるだけで、3μgの炭素に相当するだけの標準溶液が消費されることから考えて、指示薬の退色によるものと思われた。なお、白金アスベストは炉の高温部にだけ詰めるのは不適當で、炉から酸素が出る方向の低温部にまで詰めておかないと、CO⇌CO₂の平衡が完全に右方向に移動せず、空試験値の低下が不十分になる。

本方法で用いた燃焼管は、空試験値を低くするために不透明石英管であり、燃焼温度はなるべく低い方がよいので、次に助燃剤にも多少の検討を加えた。すなわち市販試薬用粒状スズ、LECO社製助燃剤用スズ、金属銅及びV₂O₅について検討した。その結果試薬用粒状スズは、空試験値が高めでかつ一定せず、またV₂O₅は高温で流動性

Table 1 Comparison of the methods for purification of oxygen.

Methods for purification	No. of exps.	C found (μg C in 6 l O ₂ , 30 min)	
		Mean	s _R
CuO (700°C) → NaOH → Mg(ClO ₄) ₂	3	58.2	0.4
CuO (700°C) → Soda-lime + CaCl ₂ → Mg(ClO ₄) ₂	4	36.0	0.7
Pt-asbestos (700°C) → Soda-lime + CaCl ₂ → Mg(ClO ₄) ₂	5	13.5	0.6
Pt-asbestos (500°C) → Soda-asbestos → Mg(ClO ₄) ₂	3	11.3	0.9
Pt-asbestos (600°C) → Soda-asbestos → Mg(ClO ₄) ₂	3	5.7	0.4
Pt-asbestos (700°C) → Soda-asbestos → Mg(ClO ₄) ₂	4	4.5	0.7
Pt-asbestos (800°C) → Soda-asbestos → Mg(ClO ₄) ₂	3	3.2*	0.9

* Nearly the equivalent amount of the standard solution was consumed by fading of the indicator.

* 東京理科大学工学部(Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, Tokyo)

** 東京理科大学工学部、現在：荏原インフィロ株式会社(Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, Tokyo. Present address: EBARA-INFILCO Co.Inc., Tokyo)

がよく表面張力も小さいらしく、その性質自身は好ましいように思えたが、空試験のときボートの壁からあふれ出すことがしばしばあったので、この2者の利用は断念した。金属銅は径約3mmの銅線をニッパーで切断し、石油ベンジン中で超音波洗浄後乾燥して用いた。この銅とLECO社製のスズとを用いて検討した結果をTable 2に示す。

金属銅を加えたとき、燃焼後ボートを観察した限りでは融体は完全に流動してボート内面に広がっていて、好結果が期待できるように思えたが、分析結果はTable 2に示すように逆に低値になった。その原因が高温におけるCuOの塩基性だけにあるとしてよいかどうかは不明であ

Table 2 Selection of flux for combustion of steel (Sample: Standard sample* 0.046 % C).
Furnace temp.: 1390°C, Comb. time: 30 min, O₂ flow rate: 400 ml/min for first 2 min and then decreased to 200 ml/min

Ratio of flux added (in weight)			No. of detns.	C found (ppm)	
Sample	Sn	Cu		Mean	s _R
1	:	1 : 1	2	435	1.8
2	:	3 : 1	3	427	0.6
4	:	7 : 3	2	437	7.1
1	:	2 : 0	5	456	11.6
1	:	3 : 0	4	453	9.2

* Produced by The Iron and Steel Institute of Japan.

るが、いずれにしても燃焼後のボートの観察によるだけで判断することは危険と思われた。

以上の結果をもとに、白金アスベストとソーダアスベストで精製した酸素を用い、助燃剤にLECO社製スズを試料の2倍量加えて、二、三の極低碳素鋼中の炭素を分析した結果はTable 3に示した通り、満足すべきものがあった。

Table 3 Determination of carbon in low carbon steels.

Sample: Sn=1:2. Other conditions for combustion were the same as in Table 2.

Sample	C by other method (%)	No. of detns.	C found (ppm)	
			Mean	s _R
Standard sample 159-3	0.004*	5	38	1.3
High purity ferritic stainless steels { No.1	0.003	3	38	3.0
{ No.2	0.002	4	21	2.9

* Certificate value by The Iron and Steel Institute of Japan

文 献

- (1) 吉森孝良, 加藤徳雄: 分析化学, **26**(1977), 275, 868.
- (2) 吉森孝良, 加藤徳雄, 小池 厚: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1236.
- (3) 三井哲夫: 分析用試薬, “有機微量定量分析”, 2.3.3, 有機微量分析研究懇談会編, 南江堂, (1969), 127.