

酸分解/非水溶媒滴定法による鉄鋼中の炭素定量

吉川 裕泰[®], 岩田 英夫^{*}

(1989 年 2 月 25 日受理)

鉄鋼試料を硫酸と過酸化水素で分解し、発生する二酸化炭素を 2-アミノエタノールを含むジメチルホルムアミド溶液に吸収させた後、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドで滴定する方法を検討した。酸分解によって二酸化炭素と同時に各種の炭化水素が発生する。これは鉄と酸との反応によって生ずる水素（プロトン）によって炭素が水素化されて生ずるものと考えられる。共存する硫黄が高値を示す原因となるが、活性二酸化マンガンをによって除去可能であった。炭素 5 μg までは良好な精度で分析可能であった。日本鉄鋼標準試料を分析した結果、相対標準偏差 1%前後で定量できた。

1 緒 言

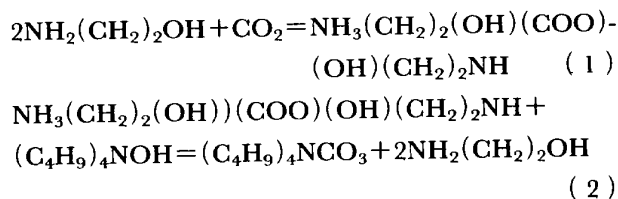
鉄鋼中の炭素の定量は試料を酸化燃焼し、発生する二酸化炭素を重量法、ガス容量法、導電率法、電量法、赤外線吸収法によって測定する方法が一般的に用いられている¹⁾。これらの測定方法で重量法及びガス容量法は化学量論的な絶対法であるが、定量下限が 0.05%¹⁾であるため微量域 (100 ppm 以下) の定量は困難である。一方、導電率法、電量法及び赤外線吸収法は定量下限が 0.001%¹⁾であり微量域の定量は可能であるが、これらは標準試料を比較とする相対的な方法である。又、特に 100 ppm 以下の標準試料も現在では十分に完備されているとは言えず、そのため 100 ppm 以下の絶対定量は比較的難しい。この問題を解決するために針間矢ら²⁾は標準試料の代わりに基準物質としてショ糖を用いる方法を検討しているが、酸化燃焼法による試料からの炭素の抽出は二酸化炭素の発生率などに問題がある。

一方、二酸化炭素の定量方法として非水溶媒滴定法がある。例えば、二酸化炭素を 2-アミノエタノールを含むジメチルホルムアミドに吸収し、これをテトラブチルアンモニウムヒドロキシドで滴定する方法は Jones ら³⁾⁴⁾により報告され、更に Braid ら⁵⁾によって詳細な検討がなされている。この非水溶媒滴定は我が国でも吉森らの一連の研究^{6)~9)}により微量炭素定量が可能であることが報告されている。更に、この非水溶媒滴定法と燃焼法を組み合わせた鉄鋼又は金属中の炭素定量も幾つか報告^{3)4)7)~9)}されている。

そこで著者らもこの非水溶媒滴定法が式 (1)~(3)の

ような反応⁵⁾で示される化学量論的分析方法であり、かつ微量分析可能な方法であることに注目し鉄鋼中の炭素の分析に応用した。ただし今回は定量範囲を微量域には限らず、広い濃度域 (0.1%以下) を検討対象とした。

この反応は、



すなわち (1)+(2)



又、試料から炭素を二酸化炭素として抽出する方法は酸化燃焼法による報告が大部分であり、湿式分解法による報告は少ない。湿式分解法は試料の溶解過程（分解酸による試料の溶解の可否）にやや問題はあがあるが、燃焼法では考慮しなければならない助燃材の選定²⁾、燃焼するつばなどに由来するから試験値を考慮しなくてもよいといった利点がある。例えば、吉森らは試料を硫酸とクロム酸の混酸で分解し発生する二酸化炭素を非水溶媒で滴定することに成功¹⁰⁾している。しかし、湿式分解による試料中の炭素の化学変化（反応のメカニズム）に関しては報告されていない。

著者らは鉄鋼試料を硫酸と過酸化水素で分解し発生する各炭素化合物を二酸化炭素に酸化した後、これを非水溶媒滴定で定量する方法について検討した。特に酸分解時に炭素がどのような挙動（化学変化）を示すかといった点に注目して検討を進めた。

* NKK 中央研究所：210 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1

2 試薬及び装置

2.1 試薬

試薬はすべて特級品を用いた。各溶液の調製は次のとおりである。これら溶液の調製は吉森らの報告⁶⁾を参考とした。

(1) 吸収液：2-アミノエタノールとジメチルホルムアミドを 1:19 の容量比で混合し調製した。

(2) 滴定液： 10^{-1} M (mol dm^{-3}) テトラブチルアンモニウムヒドロキシドをベンゼンで希釈して各濃度 ($2 \times 10^{-3} \sim 10^{-1}$ M) の滴定液を調製した。ただしベンゼンで希釈中に液が白濁した場合は少量のメタノールを加え白濁を消去後、再びベンゼンで希釈した。又、力価は安息香酸（安息香酸をベンゼンに希釈して調製した標準溶液）を用いて使用の都度決定した。

(3) 指示薬： 1 mg cm^{-3} チモールフタレイン溶液（5% 2-アミノエタノール-95% ジメチルホルムアミド溶液）を調製した。

(4) 分解酸：分解酸は次のものを使用した。試料が炭酸カルシウムの場合は 6 M 塩酸，シュウ酸ナトリウムの場合は 9 M 硫酸と過マンガン酸カリウム溶液，及び鉄鋼の場合は 2.5 M 硫酸と過酸化水素水によった。

2.2 装置

使用装置を Fig. 1 に示す。加熱管は石英ガラスを、それ以外はパイレックスガラスを用い、接続部はすべてすり合わせとした。二酸化炭素の吸収効率を上昇させるため吸収滴定セル内のガラス管の先端を約 0.5 mm i.d. とした。滴定ビュレットは 5 cm^3 又は 10 cm^3 のマイクロビュレットを用いた。アルゴンガスはソーダアスベストを通して精製した。

試料の分解により発生したガスは濃硫酸，過塩素酸マグネシウムで脱水後， 750°C の酸化銅で酸化し，更に過塩素酸マグネシウム，活性二酸化マンガンを通して吸収滴定セルに導入した。

又，発生ガスの分析には島津製作所製熱伝導度型 (TCD) ガスクロマトグラフ GC-3 BT 又は水素フレイムイオン化 (FID) ガスクロマトグラフ GC-5 AP を使用した。

3 定量操作

3.1 炭素定量操作方法

あらかじめ酸化銅の入った電気炉を 750°C に加熱し，更にアルゴンを $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の流量で装置内に導入し，装置内をアルゴンで十分に置換しておく。量り取った試料を素早く分解フラスコ (100 cm^3) に入れ，コック ① を通じて分解酸を添加する。発生するガスを酸化銅で酸化した後，吸収滴定セルに導入し，チモールフタレインを指示薬としてテトラブチルアンモニウムヒドロキシドで滴定する。

なお，吸収滴定セルには吸収液を 50 cm^3 加えておき，指示薬を 2~3 滴加えた後，予備滴定として終点より 1 滴過剰滴定溶液を加え吸収液を微青色とし，試料分解と同時に逐次滴定を開始し，この色調が変化しなくなった点を終点とする。

3.2 分解反応物質の GC による定量操作

3.1 と同様の操作で試料を分解し，このとき発生するガスをコック ② を通じて捕集する。すなわち，あらかじめコック ② に内部を減圧してある内容積 $25 \sim 30 \text{ cm}^3$ のガラス製アンプルを接続しておき，反応開始後，所定時間が経過したところでコック ② を操作し反応ガスを

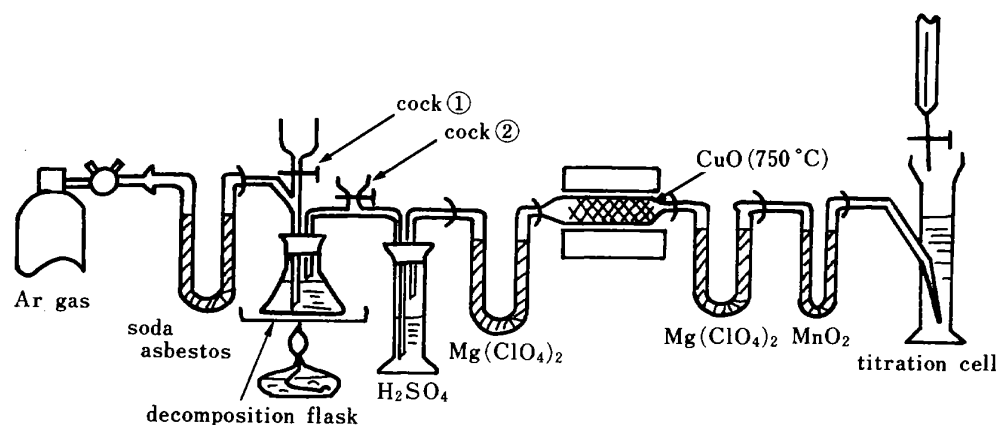


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

アンプルに捕集する. このガス中の二酸化炭素, 水素及び酸素を TCD で, 炭化水素を FID で分析する.

4 実 験

基礎検討として基準物質を用いる回収率測定を, 又鉄鋼中に含まれる硫黄も酸分解によって硫化水素又は二酸化硫黄として発生することが考えられるため, この非水溶媒滴定に及ぼす硫黄の影響を調査した. 更に鉄鋼試料を用いて酸分解時に発生するガスを GC 分析した.

4・1 基準物質による回収率測定

基準物質に炭酸カルシウム及びシュウ酸ナトリウムを用い 3・1 で述べた方法で炭素を定量し, その回収率を求めた. $10\text{ }\mu\text{g}$ ~ 6 mg の炭素に相当するように試料を量り取り, 炭酸カルシウムは 6 M 塩酸 10 cm^3 , シュウ酸ナトリウムは 9 M 硫酸 10 cm^3 と 50 mg cm^{-3} 過マンガン酸カリウム溶液 10 cm^3 で加熱分解し二酸化炭素を発生させた. なお, 炭酸カルシウムを用いる場合はその質量をセミマイクロ化学はかりで直接量り取り, シュウ酸ナトリウムを用いる場合はあらかじめ炭素量として $10\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$ ~ $500\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$ の水溶液を調製しておき, これを 1 cm^3 分取して供試料とした.

4・2 硫黄の影響調査

炭酸カルシウムと硫化ナトリウムを混合した合成試料の炭素を 3・1 で述べた方法で定量した. 定量は Fig. 1 の装置図で活性二酸化マンガンを通じた場合と通じない場合のそれぞれで行った. 炭酸カルシウムは炭素として 1.5 mg 量り取り, これに硫化ナトリウムを硫黄として 0 ~ 10 mg 添加し合成試料とした. なお, 硫化ナトリウムの添加はあらかじめ硫黄として 1 mg cm^{-3} の水溶液を調製しておき必要量を分取した. この合成試料を 6 M 塩酸 10 cm^3 で分解した.

4・3 ガスクロマトグラフによる反応生成ガスの分析

検討用に溶製した社製試料 (2 種類 A, B) を 3・2 の方法で操作し生成する反応ガスを GC 分析した. A, B 試料ともに炭素 0.10% 含有の炭素鋼である. 試料 0.500 g を量り取り, これを 2.5 M 硫酸 30 cm^3 又は 2.5 M 硫酸 30 cm^3 と過酸化水素水 10 cm^3 で分解した. 反応温度は常温としたが, 反応熱による温度上昇に対しては特別な制御は行わなかった. 反応生成ガスは反応開始後 5 分までは 30 秒間隔で, 5~10 分までは 1 分間隔で, 以後は 10 分間隔で 30 分までサンプリングし, GC 分析の供試料とした. なお, 分解方法を 2 種類選定したの

は 2.5 M 硫酸と過酸化水素による分解法における過酸化水素の影響を明確にするためであり比較として 2.5 M 硫酸分解法を取り入れたものである.

反応生成ガス中の炭化水素は FID で二酸化炭素, 水素及び酸素は TCD で分析した. 測定条件は次のとおりである. FID は長さ 3 m のシリカゲルカラムを用い, カラム温度及び検出器温度ともに 90°C とし, 窒素をキャリアーガスとして用いた. TCD は長さ 4 m のポラパック Q カラム (二酸化炭素用) 又は長さ 5 m の MS5A (水素, 酸素用) カラムを用い, カラム温度及び検出器温度ともに 70°C 又は 90°C とし, ヘリウム又はアルゴンをキャリアーガスとして用いた.

5 結果と考察

5・1 基準物質の回収率測定結果

Table 1 に回収率測定結果を示す. 炭素 6 mg ~ $20\text{ }\mu\text{g}$ までは良好な結果が得られている. しかし, $10\text{ }\mu\text{g}$ では高値を示している. この原因は Fig. 1 の装置からも分かるように吸収滴定セルの上部が開放されているため外気からの二酸化炭素の汚染によるものと考えられる. 実際, 滴定セル部を密閉系 (滴定セル部をシリコンゴム栓によってシールした) に改良することによって, 結果にも示したように $5\text{ }\mu\text{g}$ の炭素も十分に定量可能であった. 又, 滴定時のかき混ぜは送気アルゴンによるバブリングで十分であり, 磁気かき混ぜ機などによるかき混ぜは必要なかった.

5・2 硫黄の影響について

定量結果を Fig. 2 に示す. 反応生成ガスのうち硫化ナトリウムから発生する硫化水素は酸化銅を通過することで二酸化硫黄に酸化され, 吸収滴定セルに導入され

Table 1 Recovery of carbon of the acid decomposition/nonaqueous titrimetry using calcium carbonate and sodium oxalate as standard materials ($n=2\sim5$)

Carbon taken	Carbon found	Recovery of carbon
CaCO_3 $6\text{ mg}^{\text{a)}$	5.91 mg	98.5%
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $500\text{ }\mu\text{g}^{\text{a)}$	$509.5\text{ }\mu\text{g}$	101.9%
$100\text{ }\mu\text{g}^{\text{a)}$	$99.4\text{ }\mu\text{g}$	99.4%
$20\text{ }\mu\text{g}^{\text{a)}$	$20.9\text{ }\mu\text{g}$	104.5%
$10\text{ }\mu\text{g}^{\text{a)}$	$12.4\text{ }\mu\text{g}$	124.0%
$5\text{ }\mu\text{g}^{\text{b)}$	$5.2\text{ }\mu\text{g}$	104.0%

a) : opened titration cell; b) : closed titration cell

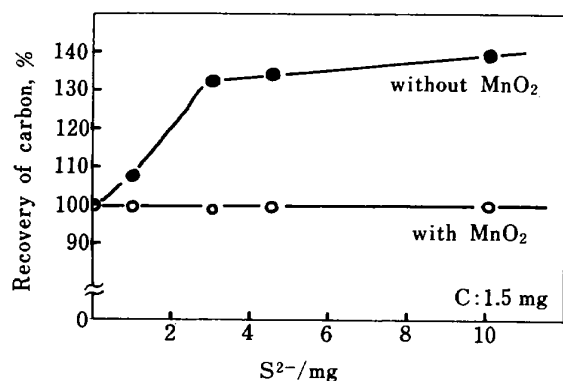


Fig. 2 Influence of sulfur on the determination of carbon

Table 2 Analytical results for evolved gases by GC (%)

Produced material	Decomposition solution			
	2.5 M H ₂ SO ₄		2.5 M H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	
	A	B	A	B
C ₁				
Carbon dioxide	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	+	—	—	—

A : 0.10% C-Fe; B : 0.10% C-0.05% Ti-Fe

る。結果からも活性二酸化マンガンを通じない場合は明らかに高値を示し、活性二酸化マンガンによる二酸化硫黄の除去が必要であることが分かる。すなわち、この非水溶媒滴定法は非水中における酸塩基反応であるため二酸化硫黄も二酸化炭素と同様に吸収、滴定される。

5.3 GC 分析結果

GC 分析結果を Table 2 に示す。各炭素化合物の組成比は反応時間 0~10 分までの分析結果をグラフにプロットし、その面積比から求めた。

2.5 M 硫酸による分解法では炭化水素は C₁~C₄ 化合物まで生成することが分かる。これら化合物は C の数が多くなるにつれて、又 C の数が同数の場合は二重結合を持つ不飽和化合物のほうが生成率が低い。

2.5 M 硫酸と過酸化水素による分解法では炭素はほと

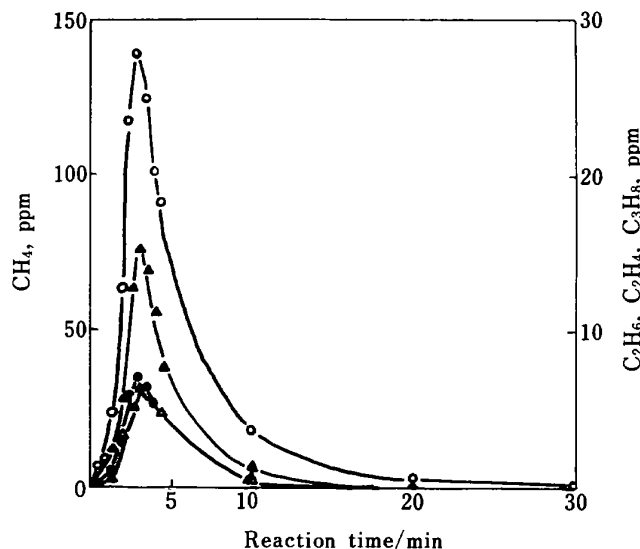


Fig. 3 Relation between hydrocarbons in evolved gas and reaction time

Sample A : (○) CH₄, (▲) C₂H₆, (●) C₂H₄, (△) C₃H₈

んど二酸化炭素として生成するが、一部 C₁~C₃ 化合物が生成している。

一方、2.5 M 硫酸分解法は過酸化水素を添加しないにもかかわらず二酸化炭素の生成率が高い。これはアルゴン中の酸素又は分解酸溶液に含まれる酸素の影響であると考えた。実際、アルゴンを 950°C に加熱した金属チタンを通じて精製すると二酸化炭素の生成は試料 A, B ともに 14% と著しく低下した。

試料 A の 2.5 M 硫酸と過酸化水素による分解法の GC 分析結果を Figs. 3, 4 に、FID による GC 測定例を Fig. 5 に示す。Fig. 3 より C₁~C₃ 化合物は反応開始後 3 分で最大濃度となっていることが分かる。又、Fig. 4 より二酸化炭素や過酸化水素の分解による酸素の発生ほかに水素も生成し、水素も反応開始後 3 分で最大濃度となっている。これは炭化水素の生成と同じ傾向を示している。このことから酸化剤として過酸化水素を用いる分解方法では分解時に酸素のほかに水素（鉄と酸との反応により生成する）も発生しており、この水素によって一部の炭素が水素化されることが分かった。

又、二酸化炭素の生成も反応開始後 3 分で最大となっていることから、この実験では反応時間 3 分で最も炭素が酸化又は水素化される反応の激しい点であると推定できる。一方、生成する酸素は反応開始後 10 分で最大濃度となっている。しかし、これは炭素の酸化やマトリックスである鉄の酸化に酸素が消費されるため、実際

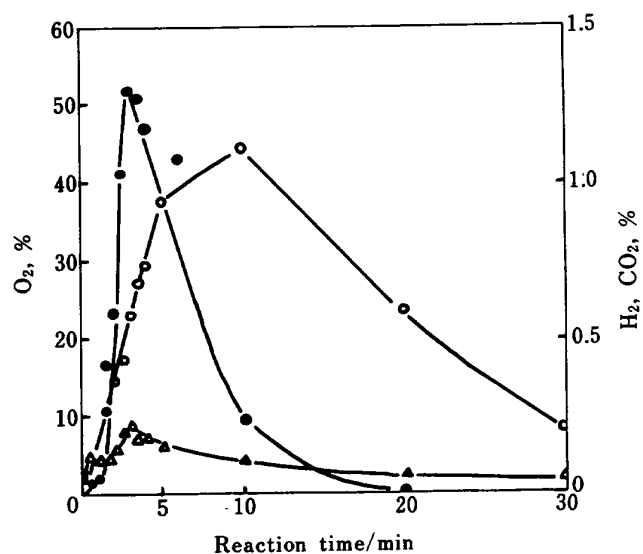


Fig. 4 Relation between oxygen, hydrogen and carbon dioxide in evolved gas and reaction time

Sample A: (○) O₂, (●) H₂, (△) CO₂

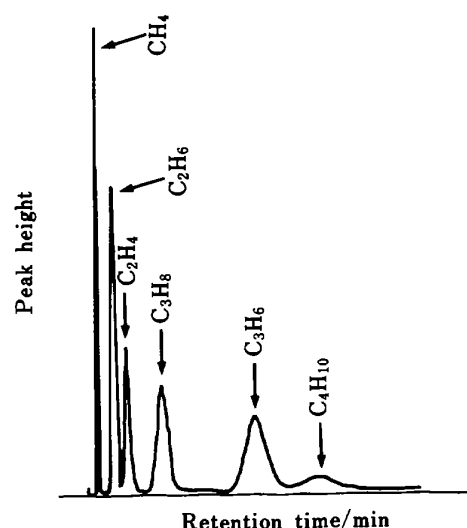


Fig. 5 Gas chromatogram of the reacting gas by H₂SO₄ decomposition method

はやはり反応時間 3 分で最大であるが上述した理由によって見掛け上反応時間 10 分に最大値があるものと考えた。

更に 2.5 M 硫酸と過酸化水素による分解法では一部一酸化炭素の生成が検出されたが再現性はなかった。

以上のことから酸分解による炭化水素の生成は鉄と酸によって生ずる水素（プロトン）による水素化と考えられる。例えば Fig. 6 に示すような反応が進行するものと考えられる。

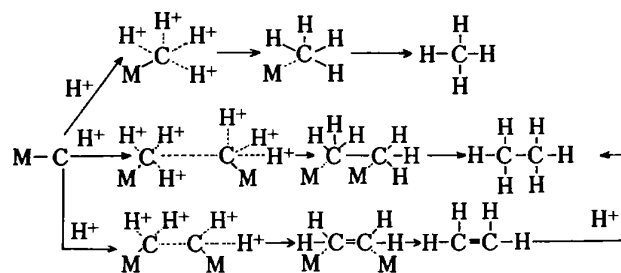


Fig. 6 Reaction mechanism of carbon to hydrocarbons

Table 3 Results of determination of carbon in the standard steels (wt%)

	Means (n=5)	S. D.	Certified value
JSS 200-7	0.0084 ₈	0.0001	0.0081
JSS 173-3	0.038 ₆	0.0004	0.039
JSS 201-8	0.048 ₇	0.0004	0.049
JSS 023-3	0.12 ₄	0.001 ₃	0.13

S. D. : standard deviation

6 鉄鋼試料の分析

日本鉄鋼標準試料 JSS200-7 (0.0081% C), JSS173-3 (0.039% C), JSS201-8 (0.049% C), JSS023-3 (0.13% C) の 4 試料を 3・1 で述べた方法で定量した。試料 0.500 g を量り取り, 2.5 M 硫酸 30 cm³ と過酸化水素水 10 cm³ で分解した。

Table 3 に定量結果を示す。各試料ともに相対標準偏差 (R.S.D. 値) 1% 前後で精度よく定量できた。これら試料の分解は約 10 分で終了したが、発生した二酸化炭素及び炭化水素類の反応ガスをすべて定量するには 1~3 時間要した。特に炭素含有率の高い試料ほど分析に長時間を要した。又、どの試料にも残留物は認められなかった。

しかし、硫酸と過酸化水素を用いる分解法で完全に溶解できない試料は現時点では本法を適用できない。他の分解酸を用いる検討が必要である。

(1983 年 10 月 日本分析化学会
第 32 年会において一部発表)

文 献

- 1) JIS G 1211, 鉄及び鋼中の炭素定量方法 (1981)。
- 2) 針間矢宣一, 岡野輝雄: 鉄鋼, **66**, 552 (1980)。

- 3) R. F. Jones, P. Gaie, P. Hopkins, L. N. Powell : *Analyst* (London), **90**, 623 (1965).
- 4) R. F. Jones, P. Gaie, P. Hopkins, L. N. Powell : *Analyst* (London), **91**, 399 (1966).
- 5) P. Braid, J. A. Hunter, W. H. S. Massie, J. D. Nicholson : *Analyst* (London), **91**, 439 (1966).
- 6) 吉森孝良, 加藤徳雄 : 分析化学, **26**, 275 (1977).
- 7) 吉森孝良, 加藤徳雄, 小池 厚 : 金属誌, **41**, 1236 (1977).
- 8) 吉森孝良, 谷内俊彦 : 分析化学, **32**, 110 (1983).
- 9) 吉森孝良, 谷内俊彦 : 分析化学, **30**, 547 (1983).
- 10) 吉森孝良, 谷内俊彦 : 日本分析化学会第 31 年会講演要旨集, p. 662 (1982).

☆

Quantitative determination of carbon in steel by acid decomposition/nonaqueous titrimetry.

Hiroyasu YOSHIKAWA and Hideo IWATA (Advanced Technology Research Center, NKK Corporation, 1-1, Mina-

miwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210)

The amount of carbon in steels was determined by a combination of the nonaqueous titrimetry and the acid decomposition method : carbon dioxide evolved from steels after acid decomposition ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) was absorbed to dimethylformamide containing 2-amino-ethanol and titrated with tetrabutylammonium-hydroxide. Results obtained were as follows : (1) This method is available up to 5 μg carbon. (2) Sulfur (sulfur dioxide) interfered the titration. Activated manganese dioxide was required to eliminate the interference. (3) Hydrocarbons were formed by reaction of acid and steels. (4) The precision of this method was about 1% evaluated as R.S.D.

(Received February 25, 1989)

Keyword phrases

analysis of carbon in steel; acid decomposition; non-aqueous titrimetry; carbon dioxide; hydrocarbons.