

鑄鉄品における硫黄の定量分析

化学技術部 化学評価チーム 岸 本 由紀子

高周波燃焼—赤外線吸収法による鉄鋼中の硫黄分析において、鋼種により硫黄の分析値が低い値を示すことがあるが、同様の鋼種を用いて鋼種毎の検量線を作成することにより改善が可能であることを確認した。また、含有量によって、適切な標準試料の入手が困難な場合に、測定試料の試料量を調整することにより定量を行う方法を検討した。

キーワード：鑄鉄，硫黄，高周波燃焼—赤外線吸収法，定量分析，分析化学

1 はじめに

硫黄は鋼を脆くし、特に高温での鍛造を阻害する傾向があるため、含有量は低く抑えられている。一方で、快削鋼のように硫黄含有量を増加させることで鋼の中に硫化物を生成させ、加工性を向上させる場合もある。そのため、鉄鋼中の硫黄は微量域から高含有量域まで精度よく分析することが要求される。

硫黄の分析には、高周波誘導加熱燃焼—赤外線吸収法¹⁾が多く用いられる。この方法で分析した場合、鑄鉄をはじめとする高炭素含有材料の多くで燃焼温度の低下が原因で分析値が低い値を示すことが報告されている^{2,3)}。

本報告では、検量線作成に用いる標準試料の鋼種が測定試料の分析値に及ぼす影響を調べ、鑄鉄中含有硫黄の定量分析における系統的誤差を減らす方法を探った。

2 試験方法および結果

2.1 分析装置・試薬

装置は、株式会社 堀場製作所製 炭素・硫黄分析装置 EMIA-720 を用いた。装置構成を図 1 に示す。

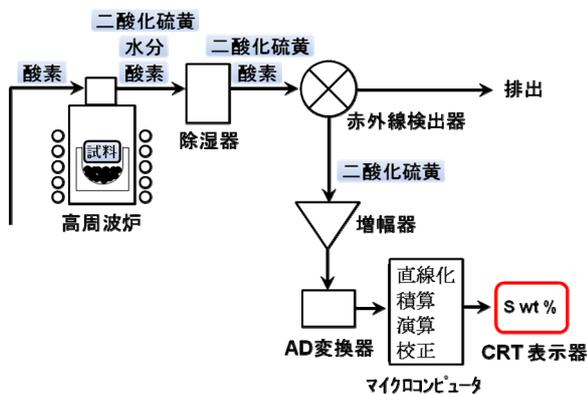


図 1 装置構成

試料を助燃剤とともに酸素気流中で高周波誘導加熱し、酸化燃焼させる。試料に含有する硫黄が二酸化硫黄に変換され、これを赤外線吸収検出器に送り、赤外線吸収量を測定、得られた出力により硫黄の含有量が算出される。

助燃剤には装置推奨の標準条件に沿って、(株)堀場製作所製のタングステン 1.5 g 及びスズ 0.3 g を用いた。検量線用及び測定用試料には、硫黄の含有量の認証値を持つ、日本鉄鋼認証標準物質 (日本鉄鋼連盟) 3 種 (表 1) を用いた。

表 1：検量線用及び測定用試料_日本鉄鋼認証標準物質

No.	測定試料	鋼種	炭素認証値	硫黄認証値
1	JSS110-2	鑄物用銑	4.07%	0.028%
2	JSS111-3	鑄物用銑	3.94%	0.029%
3	JSS150-16	低合金鋼	0.475%	0.0296%

2.2 分析方法および結果

鑄鉄標準物質 (試料 No.2 : JSS111-3) を用いて (n=3) 検量線を作成後、試料 No.1 ~ 3 を測定 (各々 n=2) した。また、低合金鋼標準物質 (試料 No. 3 : JSS150-16) を用いて (n=5) 検量線を作成した後、同様の測定 (各々 n=2) を行った。試料量は鑄鉄試料に対する装置推奨量の 0.5 g で行った。結果を表 2 及び表 3 に示す。

表 2：硫黄測定結果 ①

検量線用試料—鑄鉄 (No.2 : JSS111-3_0.5 g/n=3)

No.	測定試料	鋼種	分析値	認証値
1	JSS110-2	鑄物用銑	0.0283%	0.028%
2	JSS111-3	鑄物用銑	0.0293%	0.029%
3	JSS150-16	低合金鋼	0.0327%	0.0296%

試料量 0.5 g/n=2

表 3：硫黄測定結果 ②

検量線用試料—低合金鋼 (No.3 : JSS150-16_0.5g / n=5)

No.	測定試料	鋼種	分析値	認証値
1	JSS110-2	鋳物用銑	0.0256%	0.028%
2	JSS111-3	鋳物用銑	0.0265%	0.029%
3	JSS150-16	低合金鋼	0.0297%	0.0296%

試料量 0.5 g / n=2

測定試料が検量線用試料と同一鋼種の場合、分析値と認証値の相対誤差は小さいが、異なる鋼種の場合、相対誤差は 10% 程度あった。

先に述べたように、鋳鉄をはじめとする高炭素含有材料の多くで硫黄分析値が低い値を示す傾向がみられるが、炭素が析出物として単体で存在する鋳鉄などでは、燃焼初期に酸化鉄の炭素による直接還元的作用により温度の低下を招き、硫黄の酸化反応も不十分となると考えられている^{2,3)}。それにより、検量線用試料と測定試料の炭素量が同程度の場合は硫黄の酸化反応は同様に進み、二酸化硫黄の発生効率も同等となり、分析値の相対誤差は小さくなると推察される。従って、検量線作成には測定試料の鋼種と同様の鋼種の標準試料を用いる必要がある。

硫黄を高濃度に含む鋳鉄等の硫黄含有量を定量する場合、高濃度に硫黄を含む鋳鉄類の標準試料は一般に入手が困難であり、測定試料とは硫黄含有量が大きくかけ離れた標準試料で検量線を作成して定量を行わざるを得なくなり、ここに系統的誤差を生じる恐れがある。

そこで、試料の重量を減らして測定を行うことにより、測定時に発生する二酸化硫黄ガスの全量を減少させ、これによって得られる定量値が受ける影響を調べた。

検量線用及び測定用試料には鋳鉄製標準物質（試料 No. 1 : JSS110-2）を用いた。検量線用試料の量は 0.5 g (n=5)、測定試料の量は 0.5 g, 0.3 g, 0.2 g, 0.1 g (各々 n=2) とした。測定結果を表 4 に示す。

表 4：硫黄測定結果 ③

検量線用試料—鋳鉄 (No.1 : JSS110-2_0.5g / n=5)

測定試料	試料量	分析値	認証値
JSS110-2	0.5 g	0.0283%	0.028%
JSS110-2	0.3 g	0.0280%	0.028%
JSS110-2	0.2 g	0.0285%	0.028%
JSS110-2	0.1 g	0.0282%	0.028%

n=2

試料量を変化させた時、各試料量で分析値と認証値の相対誤差の小さい分析値が得られた。

従って、検量線用試料の量に対して、測定試料の量を変化させた場合、得られる定量値への影響は小さいと考えら

れる。

また、検量線用及び測定用試料に低合金鋼標準物質（試料 No.3 : JSS150-16）を用いて、同様の測定を行った場合も各試料量においても相対誤差は小さい値が得られ（表 5）、同様の傾向が見られた。

表 5：硫黄測定結果 ④

検量線用試料—低合金鋼 (No.3 : JSS150-16_0.5g / n=5)

測定試料	試料量	分析値	認証値
JSS150-16	0.5 g	0.0297%	0.0296%
JSS150-16	0.3 g	0.0302%	0.0296%
JSS150-16	0.2 g	0.0301%	0.0296%
JSS150-16	0.1 g	0.0299%	0.0296%

n=2

3 まとめ

鉄鋼中の硫黄分析において、検量線作成に用いる試料の鋼種及び測定試料の量が測定結果に及ぼす影響を調べ、系統的誤差を減らす分析方法を検討した。

鋳鉄中の硫黄を測定する際、検量線用試料に測定試料と同様の鋼種を用いると、分析値と認証値の相対誤差は小さくなることを確認した。

今後は、硫黄を高濃度に含む鋳鉄製試料で同様の検討を行い、定量値への影響を調べる予定である。

文献

- 1) JIS G 1215-4:2010 鉄及び鋼—硫黄分析方法
- 2) 古賀弘毅：福岡県工業技術センター研究報告，第 12 号，24(2001)
- 3) 古賀弘毅：福岡県工業技術センター研究報告，第 13 号，10(2002)