

# 高周波誘導加熱炉燃焼—赤外線吸収法炭素硫黄分析装置による セメントの分析

樋口 智寛\*<sup>1)</sup>

## Analysis of cement by carbon/sulfur analyzer on infrared absorption method after combustion in an induction furnace

Tomohiro Higuchi\*<sup>1)</sup>

キーワード：炭素硫黄分析, セメント

keywords : carbon/sulfur analysis, cement

### 1. はじめに

炭素硫黄分析装置 (CS 装置) は, 測定対象試料を酸素気流雰囲気において加熱・燃焼させ, 含有される炭素および硫黄を酸化物として抽出し, これらを赤外線吸収検出器により測定することにより, 炭素および硫黄の含有量を求めるものである。本装置は, 従来から鉄鋼の規格を判定するために, 含有炭素および硫黄量の分析に用いられている<sup>(1)(2)</sup>。近年の製鋼技術の発達により, 特に硫黄については数 ppm レベルでの分析値の精確さが極めて重要となっていることから, 分析技術に関する多くの知見が蓄積されている<sup>(3)(4)(5)</sup>。さらに, 装置は簡便な操作で迅速に分析結果を得られるものとなり, ルーチン分析のための一般的な分析装置として, 広く普及している。

近年, 安全性やトレーサビリティへの関心の高まりから, 異物や付着物, 開発段階の材料等, 未知な種々の試料に対する低濃度な含有元素の分析需要が増加している。これらの分析には, 蛍光 X 線分析や発光分光分析等を用いることが多い。しかし, 炭素および硫黄については, 装置の検出感度や試料の前処理の関係から, 測定が難しいのが現状である。そのため, これら未知な試料についても CS 装置による分析の要望がある。しかし, CS 装置による鉄鋼以外の試料の分析については, めっきに含有する硫黄<sup>(6)</sup>等を対象に行われているが, 十分な分析技術が確立していない。本研究では, CS 装置による無機物の分析に関する基礎的な条件を取得するために, 無機異物のモデルとしてセメントを取り上げ, 含有する硫黄の分析を試みた。

### 2. 実験

実験には高周波誘導加熱炉燃焼—赤外線吸収法を採用した CS 装置 (LECO 製, CS230SP) を用いた。磁器るつぼ (LECO

製, 528-018HP) は, 電気炉により, 空气中, 約 1400 K において 2 h 以上強熱後, 測定に使用した。試料としては, 無機物の異物のモデルとして化学分析用セメント標準試料 211R ポルトランドセメント (セメント協会製, SO<sub>3</sub> 2.131 % (硫黄換算 0.853 %)) を選択した。また検量線作成には, 鉄鋼認証標準物質 JSS243-5 硫黄定量専用鋼 (日本鉄鋼連盟製), 硫酸鉄 (II) 7 水和物 (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 和光純薬工業製, 試薬特級) および硫酸カルシウム 2 水和物 (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 和光純薬工業製, 試薬特級) を用いた。助燃剤は, タングステン (W, ALPHA 製, AR027), すず (Sn, ALPHA 製, AR076), 鉄 (Fe, LECO 製, 501-077) およびそれらの混合物を用いた。

測定は, CS 装置の測定可能な硫黄量を考慮し, セメント試料を約 0.3 g 磁器るつぼに採取し, 試料を覆うように所定量の助燃剤を投入して行った。高周波出力は 18MHz, 2.2kW, 測定時間は 60 s とした。

### 3. 結果および考察

CS 装置による分析には, 試料に含有する炭素および硫黄を再現良く抽出できる加熱時間や助燃剤等の条件を設定する必要がある。特に助燃剤に関しては, 種類や量が抽出率に影響される<sup>(3)</sup>。そこで, 硫黄分析のための助燃剤として一般的に用いられている W, Sn および Fe の混合物により, セメントの分析に最適な条件を検討し, 結果を表 1 に示した。なお, 検量線作成は鉄鋼標準物質を使用した。

鉄鋼材料の分析において一般的な条件である W:Sn=7:3 (質量比) 混合物 1 g を用いた場合, セメントの硫黄の認証値 0.853 % に対して著しく低い分析値を示し, また再現性も得られなかった。そこで, 測定後の磁器るつぼ内の残留物の観察を行い, 図 1 (a) に鳥観写真および磁性るつぼを切断して撮影した断面写真を示した。未燃焼のセメントが目視により確認され, 測定時にるつぼ内のセメントおよび

\*<sup>1)</sup> 材料技術グループ

助燃剤の流動が十分に行われていなかったことが示された。そのため、セメントと助燃剤との接触部からのみ硫黄が抽出されることとなり、認証値と比較し低い分析値を示し、また接触状態の差異により乏しい再現性となったと推定される。

表 1. セメント<sup>1)</sup>中の硫黄の分析に対する助燃剤の影響

助燃剤	分析結果 (n=5)	
	平均 <sup>2)</sup> %	RSD <sup>3)</sup> %
W:Sn=7:3 1g	0.44	38.16
W:Sn=7:3 1g + Sn 1g	0.84	2.96
W:Sn=7:3 1g + Fe 1g	0.93	0.96

1) 認証値: SO<sub>3</sub> 2.131 % (硫黄のみに換算 0.853 %)

2) 鉄鋼標準物質により作成した検量線を使用

3) 相対標準偏差

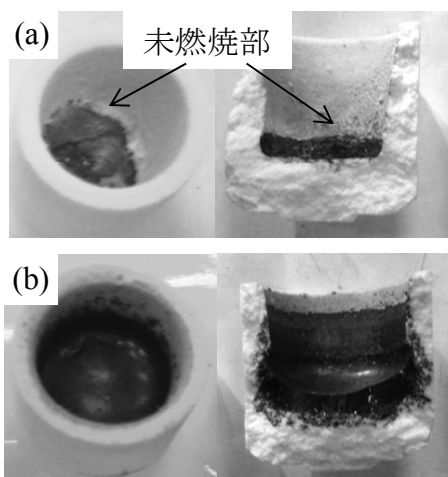


図 1. 磁性るつば内残留物の鳥観および断面写真

(a) 助燃剤 W:Sn=7:3 1g, (b) 助燃剤 W:Sn=7:3 1g+Fe 1g

るつば内の流動性を改善させるため、505 K と他の助燃剤成分と比較して融点が高い Sn を 1 g 追加し、助燃剤量を増加させ、分析を行った。その結果、表 1 に示したように、再現性の改善が見られたが、測定後、切断したるつば内には残留物内に空孔部分が発生し、未燃焼のセメントが残留していた。これは、W の融点 3695 K と比較して融点が高い Sn により、燃焼開始初期のるつば内の流動性は改善したものの、Sn 酸化物がダストとして一気に放出され、空孔を形成し、その後の流動性が失われ、未燃焼のセメントが残留したと見られる。

るつば内の流動性を維持するためには、燃焼の間、るつば内に残留する助燃剤成分が必要であることが推定されたため、ダストとして放出されない Fe 1 g を追加した結果、大きく再現性が改善された。またるつば内残留物は、図 1 (b) に示したように、全域が均一となっており、未燃焼のセメ

ントや空孔は確認されなかった。これらから、セメントの分析には助燃剤として Fe を追加することにより、良好な再現性を得られることが分かった。

一方、鉄鋼標準物質による検量線を用いた場合、測定値は、認証値よりも高値を示した。これについては、試料の成分の差異に起因すると推定し、表 2 に検量線作成物質による分析値の比較を示した。セメントの硫黄の形態が酸化物であり、また主成分はカルシウム化合物であるため、CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O を選定した。また、カルシウムを含まない硫酸塩として、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O も用いて、分析値を比較した。セメントの分析において、CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O および FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O による検量線共に、比較的良好的な再現性を保持したまま認証値と近い分析値が得られた。これらから、CS 装置により無機物の分析を行う場合、検量線を作成する物質を分析対象試料の化合物の形態とできるだけ合致させることにより、良好な分析値を得られることが明らかとなった。

表 2. セメント<sup>1)</sup>中の硫黄の分析に対する検量線作成物質の影響

検量線作成物質	分析結果 (n=5)	
	平均 %	RSD %
鉄鋼	0.93	0.96
CaSO <sub>4</sub> ・2H <sub>2</sub> O	0.85	1.59
FeSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O	0.83	1.48

1) 認証値: SO<sub>3</sub> 2.131% (硫黄のみに換算 0.853%)

使用した助燃剤: W:Sn=7:3 1g と Fe 1g との混合物

#### 4. まとめ

高周波誘導加熱炉燃焼—赤外線吸収法炭素硫黄分析装置により鉄鋼以外の無機物の分析を可能とする以下の基本的な知見を得られた。

- ・良好な再現性を得るために、測定時、るつば内の試料の流動性を維持可能な助燃剤を選定することが必要である。

- ・定量の精確さは、測定対象物と検量線作成物質との化合物形態をより合致させることが必要である。

(平成 23 年 5 月 19 日受付, 平成 23 年 6 月 24 日再受付)

#### 文 献

- (1) 日本工業規格: JIS G 1211:1995 鉄及び鋼—炭素定量方法
- (2) 日本工業規格: JIS G 1215:1994 鉄及び鋼—硫黄定量方法
- (3) 安原久雄, 宮城知代子: 「鉄鋼中の極微量炭素・硫黄・酸素の高精度分析」, JFE 技報, No.13 pp.29-34 (2006)
- (4) 古賀弘毅: 「鉄鋼中のイオウの高精度分析技術の開発 (1)」, 福岡県工業技術センター研究報告, Vol. 12 pp.108-111(2002)
- (5) 古賀弘毅: 「鉄鋼中のイオウの高精度分析技術の開発 (2)」, 福岡県工業技術センター研究報告, Vol. 13 pp.116-119 (2003)
- (6) 日本工業規格: JIS H 8617:1999 ニッケルめっき及びニッケル—クロムめっき