

燃焼-紫外蛍光法による鋼中極微量 S 分析技術

New Post-Combustion Ultraviolet Fluorescence Spectroscopy for Precise Determination of Trace Sulfur in Steel

城代 哲史 KINOSHIRO Satoshi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (課長)
佐藤 馨 SATO Kaoru JFE スチール スチール研究所 主席研究員・Ph. D.
藤本 京子 FUJIMOTO Kyoko JFE テクノリサーチ ソリューション本部 (千葉) 分析部長・博士 (工学)

要旨

高周波燃焼法の長所である迅速性、および紫外線蛍光法の長所である高感度かつ妨害成分が少ない点を組み合わせることで、迅速性と高精度を両立した新たな鉄鋼材料中の極微量 S 定量法を開発した。本開発法の定量下限は $0.5 \mu\text{g/g}$ であり、従来の燃焼-赤外線吸収法に比べて約 10 倍優れていた。メンテナンス性や安定性も製鉄所での連続使用に十分使用できるレベルであった。

Abstract:

JFE Steel has developed an analytical method which enables highly precise and rapid quantitative analysis of ultra low sulfur contained in steel samples. The developed method is “post-combustion ultraviolet fluorescence method,” which combined high frequency induction furnace with continuous ultraviolet (UV) fluorescence analyzer of SO_2 . Despite easy operation like conventional infrared (IR) method, the newly developed method showed high sensitivity and good precision. The limit of determination of sulfur in steel was $0.5 \mu\text{g/g}$. In addition, this equipment has sufficient stability as a process control analysis apparatus in steel works under continuous operation.

1. はじめに

鉄鋼中の S は、鉄鋼製品の諸特性に影響を与える。特に、原油や天然ガスの輸送に用いられるラインパイプでは、耐水素誘起割れ性や耐応力腐食割れ性などの耐サワー性を高めるために、鋼中の S 含有率を低下させることが必要とされる。そのため近年では、溶鋼中の S 濃度が $5 \mu\text{g/g}$ 以下にまで精錬されることもある¹⁾。

一方、鉄鋼中の S 定量法として日本工業規格でいくつかの方法が定められているが²⁻⁷⁾、真度や精度の高さ、迅速性や簡便性などの点から、製鋼工程分析では燃焼-赤外線吸収法 (以下、従来法) が用いられることが多い⁸⁾。しかし、この方法の適用下限の $5 \mu\text{g/g}$ は、現状の精錬技術レベルを考えると十分とは言えない。これまでにさまざまな鋼中微量 S 定量技術が報告されているが⁹⁻¹³⁾、分析時間が長いことなどから製鉄所での実用化には至らなかった。そこで、本研究では一般に吸光法よりも高感度とされる蛍光法に着目し、急速に鋼試料を加熱できる高周波燃焼法と組み合わせることで、迅速性と高精度を両立する新たな鋼中微量 S 定量法を開発した。

表 1 実験に使用した鉄鋼認証標準物質の認証値

Table 1 Certified values of certified reference materials used
(mass% ($*\mu\text{g/g}$))

CRMs	C	S	CRMs	C	S
JSS001-6	2.4*	1.5*	JSS654-14	0.0421	4.2*
JSS242-9		0.030	SRM131g	35.3*	4.255*
JSS244-9		0.002 0	JSS606-8	0.76	0.000 8
JSS652-14	0.035 8	13.5*	JSS608-8	0.80	0.002 8
JSS653-14	0.056 4	9.4*	JSS611-8	0.86	0.001 3

CRMs: Certified References Materials

JSS: Japanese Iron and Steel Certified Reference Material

SRM: Standard Reference Material

2. 実験

2.1 試料および試薬

実験には表 1 の鉄鋼認証標準物質を使用した。特に断りのない限り試料重量を 1.0 g、助燃剤として Sn 約 0.4 g と W 約 1 g を用い、磁製のつばは $1050^\circ\text{C} \times 3$ 時間の空焼き処理を行なって実験に供した。

2.2 鉄鋼燃焼ガス中の SO_2 の蛍光スペクトル測定 および共存成分の影響調査

本実験で用いた実験装置の構成を図 1 に示した。高周波

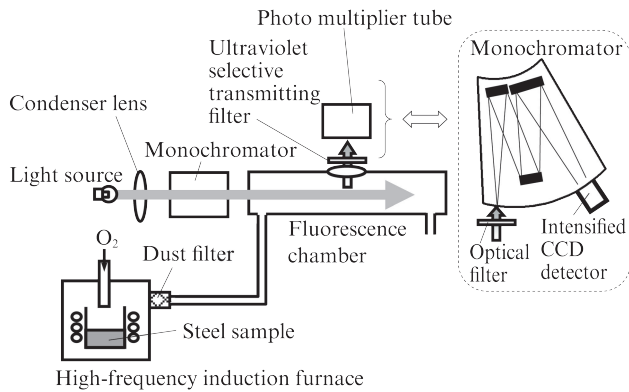


図1 実験装置図

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

炉と蛍光チャンバーを接続し、試料と助燃剤を磁製するつばに入れO₂気流中で燃焼させ、発生した燃焼ガスを連続的に蛍光チャンバーに導入した。チャンバー内で発生した燃焼ガスの蛍光を分光してインテンシファイア付電荷結合素子 (ICCD: Intensified charge-coupled device) 検出器で測定した。光源はキセノンフラッシュランプを用い、モノクロメータで単色化して励起光とした (波長 220 nm)。光源の点灯周波数は 10 Hz とし、パルスジェネレータを用いて ICCD 検出器の測光と光源の点灯とを同期させた。

共存成分の影響調査実験では、図1の分光器とICCD検出器を、紫外透過可視吸収フィルター (中心波長 340 nm) と光電子増倍管 (PMT: Photo multiplier tube) に換えてSO₂の蛍光を選択的に測定した。得られた蛍光強度値は一定時間積算して鋼中S量と対応させた。

2.3 製造現場仕様の装置の開発

図2に示すように高周波燃焼-CS分析装置 ((株)堀場製作所製 EMIA[®]-920V2) と硫酸化物濃度測定装置 (同 APSA[®]-360) とを接続して装置を作製した。パルス光源の点灯と PMT での測光を同期させ、蛍光強度を 60 s 間積算して定量計算に供した。なお、光源と対向したフォトダイオードで光源の変化をモニターして、光強度の低下を常時補正した。

2.4 製鉄所分析室での長期試験

図2の装置を製鉄所分析室に設置し長期試験を行なった。

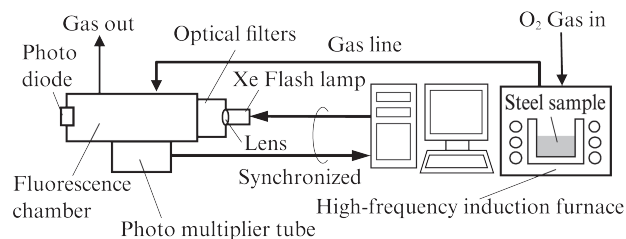


図2 製造現場仕様の装置図

Fig. 2 Schematic diagram of analyzer for process control analysis

表2 製鉄所長期試験の分析条件

Table 2 Analytical conditions for factory testing

Light source (Xe Flash lamp)	Uninterrupted operation
Moisture trap	Not applicable
Sample	JSS* 654-14
Sample weight	0.5 g
Calibration interval	One month

* Japanese Steel Standard

実験条件を表2に示す。校正頻度や分析試料数は既設の従来分析装置と同等とした。励起光強度は経時的に低下するため、強度が実際に低下した状態、または印加電圧を変えて人為的に強度低下させた状態で鉄鋼認証標準物質を測定して、励起光の強度低下が分析精度に与える影響を調査した。また、励起光強度を長期的にモニタリングし、装置の保守管理について検討した。

3. 結果と考察

3.1 鉄鋼燃焼ガス中のSO₂の蛍光スペクトル

図1の装置 (分光器とICCD検出器) を用いて鉄鋼試料をO₂気流中で溶解し、その燃焼ガスに220 nmの励起光を照射して得られたスペクトルの経時変化を図3に示す。低S試料の燃焼ガスでは観察されるスペクトルに変化は認められないが図3(A)、高S試料ではSO₂と思われる300から350 nmにかけての連続スペクトルが燃焼開始10 s後から出現した (図3(B))。次に、図1の分光器とICCD検出器に換えて、光学フィルターとPMTを用いて、表1の鉄鋼認証標準物質を燃焼させ、波長300から400 nmの光を選択的に測定した。鉄鋼試料の燃焼ガスの蛍光強度を経時的に測定した結果を図4(a)に示す。また、図4(a)のピーク面積と鉄鋼試料中S量との関係を図4(b)に示す。鉄鋼試料中のS量と蛍光強度が高い相関を示したことから、図3の連続スペクトルはSO₂の蛍光が観察されたものであり、その強度を測定することで鉄鋼試料中のSを定量できることが確認できた。

大気中のSO₂濃度を紫外蛍光法で測定する技術は、Schwarzら¹⁴⁾やOkabeら¹⁵⁾によって研究され、共存成分Mの分圧[M]とSO₂の蛍光強度の関係が(1)式のStern-Volmerの関係式として示されている。

$$\frac{F^0}{F(M)} = 1 + \alpha_M [M] \dots\dots\dots (1)$$

(1)式でF⁰とF(M)は共存成分が存在しない場合と共存成分Mが存在する場合のそれぞれのSO₂の蛍光強度を表す。Okabeは、Znランプ (波長216 nm) を光源に用いた実験から種々のガスの消光定数α_Mを求めている¹⁶⁾。(1)式からO₂中と大気中のSO₂の蛍光強度の比は(2)式のように表

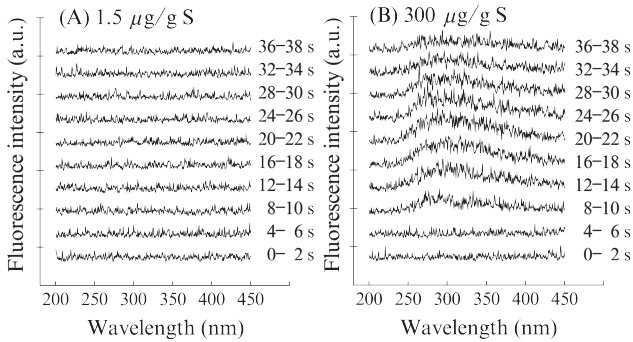


図3 鉄鋼試料燃焼時の蛍光スペクトル¹⁷⁾

Fig. 3 Fluorescence spectra of combustion gas flow of steel samples¹⁷⁾

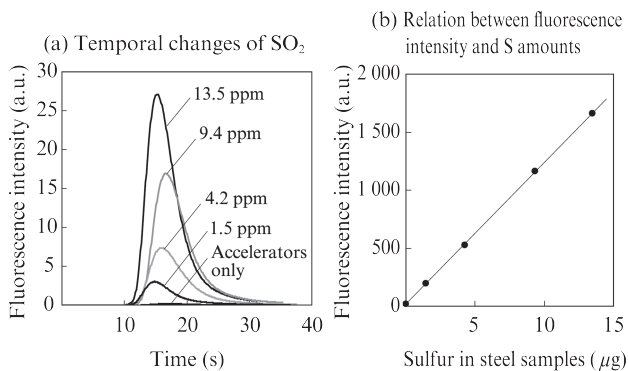


図4 鉄鋼認証標準試料の燃焼時のSO₂ 蛍光強度¹⁷⁾

Fig. 4 Fluorescence intensity of SO₂ generated from steel certified reference materials¹⁷⁾

され、(2)式に a_{Air} と a_{O_2} として、Okabe¹⁶⁾ による 1.16×10^{-3} と 2.68×10^{-3} をそれぞれ代入すると、O₂ 中の SO₂ の蛍光強度は大気中に比べて 0.62 となった。つまり、本実験条件では主成分ガスの O₂ によって SO₂ の蛍光強度が 6 割程度まで消光されていると計算された。蛍光強度は酸素から消光を受けるものの、鋼試料から発生した SO₂ は検出に十分な量だったと考えられる。

$$\frac{F(O_2)}{F(Air)} = \frac{1 + a_{Air}[760]}{1 + a_{O_2}[760]} \dots\dots\dots (2)$$

3.2 共存成分の影響

O₂ 気流中で溶融された鉄鋼試料の燃焼ガスには、SO₂ と主成分の O₂ 以外に鋼中 C を起源とする CO や CO₂、あるいは鋼中の H が酸化されて生じた H₂O が含まれている。そこで、表1の高炭素鋼試料を測定して、CO や CO₂ が SO₂ の蛍光測定に与える影響を調査した。表3の結果から明らかのように、C 濃度の高い鉄鋼認証標準物質を測定した場合でも本分析法による S 分析値は認証値とよく一致したことから、CO や CO₂ の影響はほとんど無視できるものと考えられる。

表3 高炭素鋼の S 分析結果¹⁷⁾

Table 3 Analytical results of S in high carbon steel¹⁷⁾

Sample	C (μg/g)	S (μg/g)	
		Certified	Analyzed
JSS606-8	0.76	8	6.7
JSS608-8	0.80	28	27.2
JSS611-8	0.86	13	12.5

JSS: Japanese Iron and Steel Certified Reference Material

ここで、燃焼ガス中に CO₂ が存在する場合の SO₂ の蛍光強度の変化を計算する。C 濃度 1 mass% の鋼試料 1 g を流量 3 l/min の O₂ 気流中で燃焼させ、鋼中 C がすべて CO₂ になると仮定する。試料中に含まれる C 10 mg がすべて酸化して CO₂ になると標準状態で約 18.7 ml になり、図4 (a) の SO₂ の蛍光強度の時間変化と同様にこの CO₂ が 30 s 間で鋼試料から発生して、その発生量の変化が正規分布曲線を描くとすると、CO₂ の発生速度の最大値は、 $18.7 \times 60 / (5\sqrt{2\pi}) = 90 \text{ ml/min}$ と計算される。O₂ 流量が 3 l/min なので、発生する CO₂ の最大濃度は 3.0 vol% となる。O₂ と CO₂ の消光定数として 2.68×10^{-3} と 0.74×10^{-3} を用いてそれぞれ計算すると、O₂ 中に CO₂ 3.0 vol% が含まれた場合の SO₂ の蛍光強度は、純 O₂ の場合と比べて (3) 式から約 1.01 倍になると計算された。

$$\frac{F(\%CO_2)}{F(O_2)} = \frac{1 + a_{O_2}[760]}{1 + a_{O_2}[CO_2] + a_{O_2}[O_2]} \dots\dots\dots (3)$$

以上から、炭素濃度 1 mass% の高炭素鋼を分析したとしても、燃焼-紫外蛍光法での S 分析値はほとんど影響されないことが計算の上でも示された。

3.3 製造現場仕様の装置の分析精度

従来法と同等な操作性・迅速性を備えた、製造現場に設置可能な鋼中微量 S 分析装置を作製した (図2)。本装置による鉄鋼認証標準物質の測定精度を従来法の結果とともに表4に示す。いずれの試料においても従来法と比べて 3~10 倍優れた併行精度が得られた。また、空試験の併行精度が 0.05 μg/g であることから、本装置の定量下限は 0.5 μg/g と見積もられた。

3.4 分析精度の長期安定性とメンテナンスの関係

上記の製造現場仕様装置を実際に製鉄所分析室で使用するにあたり、光源などの劣化による励起光強度の低下が分析精度に与える影響を評価した。励起光強度と併行精度の関係を図5に示した。試験開始時の励起光強度を 100% とすると、試験中の励起光強度が少なくとも 45% まで、標準物質の精度は低下することなく 0.08 μg/g (相対精度 2.0%) 以下であった。次に、光源の電圧を下げて励起光強度を初期値の 20% 未満とすると、精度は 0.10 μg/g に低下したこと

表4 紫外蛍光法と赤外線吸収法による鉄鋼認証標準物質の測定精度¹⁷⁾

Table 4 Repeatability of analytical results of S in certified reference materials by ultraviolet (UV) fluorescence and conventional infrared (IR) absorption method¹⁷⁾

Sample	Cert. value (μg/g)	Repeatability (n = 10) (μg/g)	
		UV Fluorescence	IR Absorption
Blank	—	0.05	0.24
JSS001-6	1.5	0.04	0.26
SRM131g	4.255	0.04	0.41
JSS653-14	9.4	0.16	0.55
JSS652-14	13.5	0.07	0.52
JSS244-9	20	0.07	0.52

JSS: Japanese Iron and Steel Certified Reference Material
SRM: Standard Reference Material

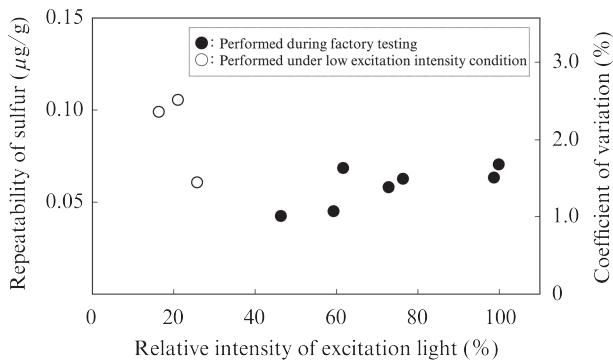


図5 励起光強度と分析精度の関係¹⁷⁾

Fig. 5 Relationship between excitation light intensity and repeatability error of sulfur¹⁷⁾

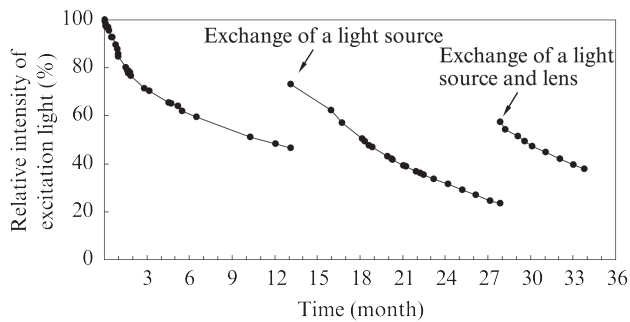


図6 励起光強度の経時劣化¹⁷⁾

Fig. 6 Decrease of incident light intensity with time¹⁷⁾

から、励起光強度の管理基準値を20%と決定した。図6に励起光強度の経時変化を示した。励起光強度は運転開始から12ヶ月後に約45%まで低下したため、光源を新品に交換すると約75%まで回復した。100%に回復しないのは、光源以外の光学系が劣化しているためである。引き続き試験すると、励起光強度は光源交換後15ヶ月（通算27ヶ月）で当初の約20%にまで低下した。励起光強度が管理基準値に

到達したため、光源とレンズを新品に交換すると励起光強度は約60%まで回復した。今回の強度回復量が前回よりも増加したのは光源とレンズを同時に交換したためであり、さらにフィルターも交換すれば励起光強度は100%近くまで回復することが期待できる。以上から、本装置は励起光強度を常時管理し必要に応じてメンテナンスを行なうことで、製鉄所における工程管理分析装置としての安定性と信頼性を維持できるものと考えられる。

4. おわりに

従来法とほぼ同等の測定時間や簡便な操作によって、従来法の約1/10の定量下限0.5 μg/gで鋼中の微量S定量を可能とする燃焼-紫外蛍光法を開発した。長期試験の結果から、24時間365日の操業を続ける製鉄所の工程管理分析装置として、本装置は十分な安定性を有することが示された。本装置はJFEスチールのラインパイプの製造や開発に大きく寄与するものと期待されている。

参考文献

- 1) 雀部実, ふえらむ. 2010, vol. 15, p. 562-567.
- 2) JIS G 1215-1: 2010. 鉄及び鋼—硫黄定量方法—第1部: 鉄分離硫酸バリウム重量法.
- 3) JIS G 1215-2: 2010. 鉄及び鋼—硫黄定量方法—第2部: クロマトグラフ分離硫酸バリウム重量法.
- 4) JIS G 1215-3: 2010. 鉄及び鋼—硫黄定量方法—第3部: 硫化水素気化分離メチレンブルー吸光度法.
- 5) JIS G 1215-4: 2010. 鉄及び鋼—硫黄定量方法—第4部: 高周波誘導加熱燃焼—赤外線吸収法.
- 6) JIS G 1253: 2013. 鉄及び鋼—スパーク放電発光分光分析方法.
- 7) JIS G 1256: 2010. 鉄及び鋼—蛍光X線分析方法.
- 8) 稲本勇, 大槻孝. 鉄と鋼. vol. 80, 1994, p. 685-692.
- 9) 吉川裕泰, 岩田英夫, 有賀史朗, 高橋隆昌. 分析化学. vol. 40, 1991, p. T1-4.
- 10) Chiba, K.; Inamoto, I.; Tsunoda, K.; Analyst. 1994, vol. 119, p. 709-712.
- 11) Naka, H.; Conrad, Grégoire D. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1996, vol. 11, p. 359-363.
- 12) 臣直毅, 石井幹太, 加藤優美, 山田正昭. 鉄と鋼. 2003, vol. 89, p. 982-987.
- 13) 古賀弘毅. 材料とプロセス. 2005, vol. 18, p. 663.
- 14) Frederick, Schwarz P.; Okabe, H.; Julian, Whittaker K. Analytical Chemistry. 1974, vol. 46, p. 1024-1028.
- 15) Okabe, H.; Paul, Splitstone L.; Joseph, Ball J. Journal of the Air Pollution Control Association. 1973, vol. 23, p. 514-516.
- 16) Okabe, H. Analytical Chemistry. 1976, vol. 48, p. 1487-1489.
- 17) 城代哲史, 藤本京子, 佐藤馨, 猪瀬匡生, 吉本修. 鉄と鋼. 2015, vol. 101, p. 237-243.



城代 哲史



佐藤 馨



藤本 京子