小球アーク励起法によるボイラーおよび 冷却管スケールの分光分析*

藪下 正 記**・酒井 昭 四 郎**

(昭和 39 年 6 月 6 日受理)

Spectrochemical Analysis of Boiler or Condenser Tube Scale by
Globule Arc Excitation Method

Masaki YABUSHITA and Shoushiro SAKAI

(Kurita Industrial Co., Central Laboratories)
(1723, Bukko-machi, Hodogaya-ku, Yokohama City)

The globule arc excitation method of spectrochemical analysis is studied for the determination of elements in boiler or condenser tube scale.

The globules made of sample scale admixed with cupric oxide in ratio 1:1, are excited by d.c. 280 V 0.8 A.

The results are summarized as follows:

1. By the proposed method, major elements (Fe, Mg) and minor elements (Ni, Co, Cr, Zn and Mn) in the scale can be determined in one excitation with acceptable precision.
2. The volatilization curve of each element in the sample globule is nearly constant during 30 to 105 sec. of arcing.
3. Since the globule arc excitation suppresses the volatilization of silica, alumina and quick lime, these elements can not be analyzed.
4. In this method, arc temperature estimated from the intensity ratio of two spectral lines is calculated to be 3500°K which is lower than that of the normal arc of sample alone.

1. 緒 言

ボイラー および 冷却管中に付着する鱗石の化学分析は、複雑な操作を必要としその処理に長時間を要するため多数の試料を取り扱う日常分析のような場合には不便である。そこでわれわれは試料を迅速に処理する目的から分光分析法を取りあげ、最初直流アーク励起法について検討を試みた。しかし酸化鉄を主成分とするような鱗石の発光スペクトルは複雑で分散度の小さい中型分光器では被検元素のスペクトル線に鉄の妨害線のある場合が多く、また直流アークにて主成分元素を分光分析するこ

とには多くの問題があり、スペクトル中に強いバックグラウンドが現われ、各元素の発光スペクトル線強度も不安定で再現性が悪かったので、実用し得る定量法を確立することはできなかった。そのため、われわれは小電流で安定に発光する小球アーク励起法に着目し、この方法を鱗石の分析に応用した。

2. 試料小球の作成

試料をあらかじめ電気炉中で 1000°C, 1 時間灼熱し完全に酸化物とし、これを直径 6 mm の黒鉛電極の凹孔 (5 mm×5 mmφ) に充填し、電極間隙 3 mm で試料の飛散を防ぐため 280 V—2 A で 3 秒間アークしたのち 10 A で 10 秒間アークして作成する。この場合鉄、カルシウムの含有量が多くなると生成した小球が崩れる傾向

* 昭和 38 年 11 月, 日本分光学会秋季研究発表会に
て一部を発表。

** 栗田工業(株)総合研究所：横浜市保土ヶ谷区仏向
町 1723。

があり、またシリカ含有量が 20% 以上になると良好な小球はできるが、分析操作において小球へのアークの着火が悪く、ほとんどの場合黒鉛の支持電極にアークして試料小球にはアークしなかった。

罐石は鉄、シリカおよびカルシウムを主成分とし、その含有量が広範囲に変化するので、小球の生成が容易でしかもアークの着火が安定であるためには添加物質が必要と考え、種々の金属酸化物を検討した結果、アーク励起においてスペクトル線の少ない酸化銅を選び、試料に対して 50% 添加した。その結果小球の生成は比較的良好で再現性もよく、試料小球からのアークも非常に安定になった。

罐石試料を熔融し小球にする場合、成分元素の選択的な飛散および特定元素の偏析が考えられるので、同一の試料から作成した 5 個の小球について、これらから発光

した各元素のスペクトル線強度を測光し、内標準として添加したガリウムのスペクトル線との強度比を計算したところ、Table 1 のごとく、その強度比は各元素ともまったく安定であったので当初心配した特定元素に対する飛散および偏析の効果はないものと考え、以後実験を進めた。しかしながら小球を作成するのに黒鉛電極の凹孔中に酸化銅と混合した試料を詰め、通常のアーク励起法と同様な操作にてアークして熔融固結させるので、その際当然試料混合物は燃焼消耗するはずである。したがってこのような操作で作成した小球を励起発光させた場合に、各小球について分析線対の強度比に差がなかったということは、小球作成に用いたアーク条件では試料混合物の消耗が各アーク毎に一樣であるものと思われる。

3. 分析条件の検討

3.1 電極条件

小球アーク励起に使用した電極形状を Fig. 1 に示す。両極とも黒鉛製で、下極を陽極として発光させた。また対極として 3mmφ の黒鉛棒の先端を 15° 円錐型にまた 6mmφ の黒鉛棒を 90° 円錐型に削ったものについても試験をしたが、アークの安定性等には対極の形はあまり影響しないようであったので、一応 Fig. 1 に示すようなものを使用することにした。

電極間隙は 2.0, 2.5 および

Fig. 1. Electrode arrangement system

Table 1. Reproducibility of globule are excitation for same sample

Exp. No.	FeI 3020 GaI 2943	MgI 2852 GaI 2943	NIi 3492 GaI 4032
1	1.14	0.98	0.80
2	1.16	1.06	0.78
3	1.14	1.09	0.78
4	1.18	1.00	0.80
5	1.14	1.07	0.78
$\bar{X}$	1.15	1.04	0.07
σ	0.018	0.047	0.011
ν	1.6%	4.5%	1.4%

Note. Excitation was performed by 0.8 A of arc current.

Table 2. Intensity variation of different arc current

Arc current	FeI 3020		MgI 2782 (1.5 A) MgI 2852 (0.8 A)		NIi 3492	
	Line intensity	B.G. intensity	Line intensity	B.G. intensity	Line intensity	B.G. intensity
1.5 A			102.7	5.3	29.5	6.8
			38.6	2.2	10.4	3.9
			58.0	4.0	18.2	5.4
			66.2	3.8	19.9	5.3
			37.9	2.3	12.6	4.9
0.8 A	13.1	—	11.3	—	12.0	—
	14.1	—	12.0	—	12.9	—
	14.6	—	12.8	—	12.0	—
	17.1	—	14.7	—	13.1	—
	12.0	—	11.3	—	10.5	—

3.0 mm について検討したが間隙が大きになると小球からのアークが不安定になり、発光スペクトル線の強度もバラつくようであったので 2.0 mm とした。

なお光量は充分であったので集光系の中間絞りは 2.0 mm とし間隙の中央部のみを露光した。

3.2 電流強度

同一試料から調製した 5 個の小球についてアーク電流を 0.8 A および 1.5 A として発光させ、これらのバックグラウンド強度およびスペクトル線強度を測定した結果を Table 2 に示す。

1.5 A で励起した場合にはアーク着火後 20~30 秒位から対極にチラツキが現われ、アークが不安定になる傾向があり、バックグラウンドも強くまたスペクトル線の発光強度も Table 2 に示すごとく著しく不安定であった。一方 0.8 A の場合にはアークは長時間にわたって非常に安定で、バックグラウンド強度は無視し得るほど小さくスペクトル線強度も安定で強度そのものの変動もほぼ満足できる結果を得た、したがって分析にはアーク電流 0.8 A を用いた。

3.3 発光特性

合成標準試料を用い前述の条件で小球を作成して、これを Fig. 1 のような電極配置で、アーク電流 0.8 A で発光させ、写真乾板をずらして 15 秒間ごとのスペクトルを撮影し、各元素のスペクトル線強度-時間特性 (I-t 曲線) を測定した。Fig. 2 はこの結果を示すもので、鉄、ニッケルおよびマグネシウムのスペクトル線強度は 30 秒から 105 秒まで安定であったが、カルシウムはアーク時間に対して若干不安定な挙動を示した。

Fig. 2. Intensity-time curves of various elements on globule arc excitation

また Table 3 に 10 秒間ごとの間隙電圧とアークの安定性および小球の燃焼状態について観測した結果を示す。アークが着火し、小球が赤熱すると煙を盛んに発生

Table 3. Gap voltage and arc stability

Arcing time	Gap voltage	Arc stability	Remark
10 (sec.)	38 (V)	stable	smoked
20	42	"	"
30	58	"	"
40	60	"	"
50	60	"	"
60	60	"	"
70	60	"	"
80	62	"	"
90	64	unstable	"
100	65	"	"
110	60~68	arc to supporting electrode	"
120	68~78	"	"

しつつ燃焼する。アーク前後の小球について化学分析した結果銅が急減していることからみて、この煙は試料に添加した酸化第二銅に起因するものと思われる。

間隙電圧は 30 秒まで漸増し、しばらく安定したのち対極にチラツキが現われ始めるとアークが電極に移行し易くなり、これと同時に間隙電圧、アーク共に不安定になり煙の発生も少なくなることが観測された。以上の結果分析にあつては 30 秒の予備放電を行なうこととした。

つぎに写真撮影した乾板を観察したところ、これらのスペクトルにはシアンバンドはまったく現われず各成分元素とも励起ポテンシャルの低いスペクトル線が強く発光し、とくに主成分元素以外は永存線しか検出されなかった。ケイ素およびアルミニウムのスペクトル線は酸化銅無添加の場合は検出されたが、酸化銅を添加すると全然発光しなくなることがわかった。これは、酸化銅のみから作成した小球ではアーク時に小球が赤熱されず、煙も発生せずまたそのスペクトル線強度が酸化銅と試料とを 1:1 に混合して作成した小球からの銅のスペクトル線強度にくらべて全般的に弱いことなどから考え、酸化銅を添加することにより小球自体の温度が低下し、全般的に蒸発気化が抑制されケイ素およびアルミニウムのような難蒸発性元素が気化されないためであろうと思われる。小球アークにおいては励起ポテンシャルの低い永存線が他のスペクトル線より強く発光することから、一般にアーク柱温度が非常に低いことが予想されるので、Table 4 に示す鉄および銅のスペクトル線*を用いて次式よりアーク柱温度を算出した。

* これらのスペクトル線はプラズマの温度測定のために分光分析光源研究会 (分光学会) にて検討されたものである。

$$T = \frac{5.00 \times 10^3 (E_2 - E_1)}{\log(I_1/I_2) - \log(Ag_1/Ag_2) + \log(\lambda_1/\lambda_2)}$$

その結果 Table 5 に示すごとく、酸化銅無添加の場合は約 5500°K であるが、酸化銅を添加することにより約 2000°K 低下することが判明した。

Table 4. Spectral lines used for measurement of arc temperature

	Wavelength λ (Å)	Energy of upper level E (eV)	Relative transi- tion probability $A \cdot g$
FeI	3017.63	4.22	2.2×10^{-2}
	3024.03	4.21	2.6×10^{-2}
	3030.15	6.53	1.00
CuI	3063.41	5.69	26.6×10^{-4}
	3093.99	5.40	7.11×10^{-4}
	3208.23	5.50	9.2×10^{-4}

Table 5. Arc temperature on globule arc excitation of scale

Globule	Spectral lines used λ (Å)	Arc temperature (K°)
Scale alone	FeI 3017.63	5.55×10^3
	FeI 3030.15	
	FeI 3024.03	5.60×10^3
Scale admixed with cupric oxide (1:1)	CuI 3093.99	3.14×10^3
	CuI 3063.41	
	CuI 3208.23	3.20×10^3

カルシウムのスペクトル線の不安定さについては、 SiO_2/CaO が大きくなるにしたがって、カルシウムの線強度が急減する傾向があることから考え、カルシウムは小球中でケイ素と反応し耐熱性のガラス状に熔結することがあるためではないかと思われる。

Table 6. Analytical lines and those excitation potential

	Element	Wavelength λ (Å)	Intensity*		Excitation potential (eV)
			Arc	Spark	
Analytical lines	FeI	2966.900	1000 R	600 r	4.3
	MgI	2852.129	300 R	100 r	
	NiI	3492.96	1000 R	100 h	3.6
	CrI	4289.72	3000 R	800 r	2.9
	ZnI	4810.534	400 W	300 h	6.6
	MnI	2798.27	800 R	80	4.4
	CoI	3405.120	2000 R	150	4.0
Internal standard lines	GaI	4032.98	1000 R	500 R	3.1
	GaI	2943.64	10	20 r	4.3

* from M.I.T. Wavelength Tables.

3.4 分析線および内標準線

内標準元素として酸化銀および酸化ガリウムを試料に対して 0.5% 添加して、これら元素の蒸発特性およびスペクトル線の安定性を検討した結果酸化銀を内標準元素とした場合は検量線の形、再現性ともに不良であったので、最終的には酸化ガリウムを内標準元素として採用した。分析線としては、各成分を酸化物の形で配合した標準試料の発光スペクトルを実際に写真撮影し、それぞれのスペクトル線に対して妨害線ならびにそれらの励起ポテンシャルを検討して Table 6 に示すようなスペクトル線を採用した。

4. 発光条件

分析に使用した発光条件を一括して Table 7 に示す。

Table 7. Analytical condition

Spectrograph	Shimadzu medium quartz spectrograph (QF-60)
Excitation	d.c. 280 V, 0.8 Amp.
Slit width	10/1000 mm
Arc gap	2.0 mm
Pre arc time	30 sec.
Electrode system	See Fig. 1
Exposure time	15 sec.
Photographic emulsion	Fuji spectroscopic process plate
Development	FD-31 20°C, 3 min.
Photometry	Transferred to intensity using the calibration curve by 2 step method

なお強度換算は、鉄のアークスペクトルから二段セクター法にて、乾板の各箱毎に 3000 Å 付近および 3400 Å 付近についてそれぞれ示性曲線を描いて行なった。

5. 検量線および精度

Table 8 および 9 に示す標準試料を用いて、一試料につきそれぞれ五個の小球を作成し、Table 7 の分析条件にしたがってスペクトルを写真撮影し、これより各元素に対する検量線を作成した。これを Fig. 3 および 4 に示す。各元素とも、それぞれ五個の強度比の平均値を各濃度に対してプロットしたものであるが直線性のよい検量線が得られた。マグネシウムの検量線は他の元素のものにくらべてその勾配が低かった。MgI 2852 は自己吸

収を起し易く分析線としてあまり適当ではないが、本実験にて用いた励起条件で発光したマグネシウムのスペクトル線には、他元素の妨害のないものが得られなかつたのでとりあえずこのスペクトル線を採用したもので、この点今後検討の余地はあると考える。したがってマグネシウムの検量線の勾配の低いことは MgI 2852 の反転のためとも考えられるが、標準試料調製時の各試薬からのコンタミネーションもまたその理由の一つと思われる、また MnI 2798 はマグネシウムのスペクトル線の影響を受けるため、マンガンの検量線はマグネシウム含有量の多い試料については直線からはずれる傾向があつた。

Table 10 は、これらの検量線を用いて、新らしく調

Table 8. Composition of the synthetic standard samples — I —

Samp. No.	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	NiO (%)
1	80.0	1.0	1.0	5.0	3.0	10.0
2	60.0	5.0	11.0	2.0	20.0	2.0
3	40.0	10.0	5.0	30.0	10.0	5.0
4	20.0	25.0	30.0	20.0	5.0	0
5	10.0	40.0	7.0	10.0	30.0	3.0

Table 9. Composition of the synthetic standard samples — II —

Samp. No.	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	ZnO (%)	MnO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Co ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)
1	20.0	20.0	2.8	30.0	5.0	1.0	0.2	1.0	20.0
2	20.0	20.0	20.0	20.0	1.0	2.0	2.0	10.0	5.0
3	20.0	20.0	13.0	10.0	10.0	5.0	1.0	20.0	1.0
4	20.0	20.0	25.0	2.0	2.0	10.0	3.0	5.0	10.0
5	20.0	20.0	13.5	20.0	20.0	20.0	0.5	2.0	2.0

Fig. 3. Working curves for iron, magnesium and manganese

Fig. 4. Working curves for nickel, chromium and zinc