粉末・直流弧光法による鋼中微量元素分析における 二・三の問題点について

真 鍋 浩*・猪 熊 康 夫*

(昭和41年11月21日受理)

Some Problems on the Spectrochemical Analysis of Trace Elements in Steel
(Using D.C. Arc Technique for Powdered Samples)

Yutaka MANABE, Yasuo INOKUMA

Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
(1-3, Nishinagasu-Hondori, Amagasaki City)

Application of the D-C Arc Method to the emission spectrographical analysis for powdered samples gives good results in controlling the amount of trace elements in steel.

Examination of the analytical conditions, pre-treatments of the samples and selective volatilizations was found necessary as the results of this study. The deviations in the contents of Si(0.001~0.02%) and Pb(0.0001~0.01%) were both less than 10%.

1. 緒 言

鉄鋼分析においても鋼質の改善に伴い最近鋼中微量元素の分析要求が増加しつつあり、従来の化学分析によつては分析感度が不足したり、また長時間を要する場合が多くなつた。そこで我々は従来鉱物・非鉄金属等の分野で比較的良好に用いられている粉末試料・直流弧光法を鋼中微量元素の定量への適用を試み若干の検討を加えることにより逐次実用できるようになつたのでここに検討を行なつた若干の点について報告する。

直流弧光放電は電極(試料)温度を高温にし試料の蒸発気化が多いことから微量分析に多く用いられているが、一方アークの動揺による精度の低下および分別蒸発作用が著しい等の欠点を有している。鋼中微量分析に応用する場合には大量の鉄共存下での微量分析という点も内標準元素の撰択の問題とともに重要である。

日常作業分析に適用するに際しては試料の前処理、分析操作が簡単であるということも重要な点であるので、試料は酸溶解の後蒸発乾固により酸化物粉末とし、鉄内標準として分析を行なうことを前提とした。

検討項目としては感度および精度について電極形状、

発光条件の検討を行ない、また分別蒸発についても若干の観測を行なつた。測定元素としては酸化物として鉄と似た volatility を有し鋼中微量成分としても必要度の比較的高いけい素を用い、分別蒸発の検討には volatile な元素として鉛、テルルを併せて用いた。

2. 実験および考察

2.1 装 置

- (1) 分 光 器 島津製エバート型分光器 GEM-340
格子常数 1200 本/mm
分散度 2.5 Å/mm (一次)
線引面積 52×137 mm
ブレイズ波長 3000 Å

- (2) 発光装置 島津高性能発光装置
(3) 測光装置 島津マイクロフォトメーター PD-20

2.2 標準試料および補助炭素電極

微量 Si の標準試料としては N. B. S. 標準試料 55e (0.001%), B. C. S. 標準試料 260/2 (0.003%) 等があるが数も少なく分析値の信頼度も不明であるので N. B. S. 標準試料 8i (0.020%) を純鉄で希釈して段階的な標準試料を作成した。また微量鉛、テルルの標準試料は純金属鉛、テルルをもちいて作成した標準液を酸溶解時に添加して標準粉末試料を作成した。

* 住友金属工業株式会社中央技術研究所(兵庫県尼崎市西長洲本通1の3)

補助炭素電極はナショナルカーボン特級品を用い、使用する黒鉛粉末もこの電極棒より作成した。

2.3 最適発光条件の検討

粉末試料・直流弧光法において分析の感度、精度に影響をおよぼす要因として発光条件および電極の形状がまず考えられるので、これらの点につき一部実験計画法にもとづく検討を行なった。要因としては直流弧光電流 (5, 8 amp), 支持炭素電極の試料充てん穴径 (2.5, 4 mm), neck の有無, 対電極径 (3, 6 mm), 電極極性 (+, -) の5因子を取り上げ、直交表にわりつけて実験を行ない、特性値としてはスペクトル線強度および感度 (濃度差に対する勾配) を用いた。測定スペクトル線:

Si I 2881.57 Å, Fe I 2886.32 Å

支持電極の穴の深さは 3 mm とし, neck は上端から 4 mm の所に 1.5 mm 巾×深さ 2 mm のものをつけた。

上記変動因子以外は予備実験により写真乾板上に適当な黒化度が得られることを主に考えつぎのように定めた。

直流弧光電圧: 300 V 電極間隙: 2 mm

入口スリット巾: 15 μ 露光時間: 20 秒

対電極先端: 円すい型 (120°) 現像: FD-131 5分
上記実験の結果つぎのことが認められた。

(1) 強度を大にするには弧光電流を大にし, 試料量を多くするため充てん穴径を大とし, 試料極性を (+) とすればよく, 対電極径, neck の有無には影響されない

(2) 感度を大にするには弧光電流を大にし, 対電極径 6 mm 試料充てん穴径を 2.5 mm とすればよく, neck および試料極性には影響されない。

以上の結果および放電中のアークの安定性, 試料の飛散の様子等を考慮して確立した分析条件を Table 1 に示す。

Table 1. Method of analysis

Electrical parameters		Exposure conditions		
Voltage	300 V	Slit width	15 μ	
Current	8 amp	Exposure time	20 sec	
Anal. gap	2 mm	Photographic processing		
Sample electrode	6 mm ϕ carbon 2.5 mm ϕ $\times$ 3 mm hole	Emulsion	Kodak	SA-1
Counter electrode	6 mm ϕ carbon 120°	Development	FD-131	5 min
Polarity	(+)	Fixing	Fuji fix	6 min
Pre-exposure	none	Washing	in flowing	20 min
		Drying	heat and blow	5 min

2.4 試料作成上の問題点について

試料作成方法は先にも述べたように試料を酸 (一般には [1+1] HNO₃) で溶解し, これを蒸発乾固の後揮発分がなくなるまで灼熱し, 冷却後炭素粉末と混合し供試料とする。この過程において各元素によりそれぞれ十分注意すべき点が多く含まれている。

2.4.1 試料の灼熱

蒸発乾固後の灼熱は揮発成分をあらかじめ除去しておく, 弧光放電中の試料の飛散を防ぐためである。一方金属の酸化物の中には融点, 沸点または昇華温度の比較的低いものがあり灼熱温度, 時間に十分注意する必要がある場合がある。一例として鋼中 Te の分析における灼熱温度, 時間と Te スペクトル線強度との関係を Fig. 1 に示す。金属テルルの融点は 452°C, 沸点は 1390°C と比較的低く, また酸化テルル (Te₂O₃) も 450°C で昇華することから灼熱温度を高温にするとテルルの揮散が考えられる。純鉄 0.2 g を HNO₃ (1+1) 10 ml で溶解し, これに金属テルルを硝酸で溶解して作成した

Te 標準液を鉄量に対して 0.02% 相当量を添加し, 白金皿を用い徐々に蒸発乾固させた。この試料をマッフル炉を用いて 300, 500, 700, 900°C で各 10, 20, 30 分および 300, 500°C の場合は 50 分, 700, 900°C の場合 5 分, 計 16 条件の灼熱を行なった。これらの試料を純炭素粉末と 1:1 の割合で混合し 2.3. の条件に準じた方法で測定を行なった。ただし弧光電流: 5 amp, 入口スリット巾: 30 μ, 露光時間: 30 秒とし測定線対は Te I 2383.25 Å, Fe II 2312.03 Å を用いた。同一乾板上に 2 回繰り返し測定し, 測定値はスペクトル線対のマイクロフォトメーターでの透過率の比で表わした。

Fig. 1 より 900°C の場合は時間が長くなるにつれて Te スペクトル線強度の低下が認められ, これは TeO₂ の昇華によるものと推定される。また発光状態の観察によれば 300°C の場合, 500°C 10 分の場合試料の飛散が著しく 30 秒以後はスペクトル強度が急激に低下する。

以上の結果より 0.2 g の試料を白金皿を用いて蒸発乾固後灼熱を行なう場合, 揮発分 (NO₂ ガス) を完全に揮

Fig. 1. Effect of igniting temperature and time.

散させるには 500°C で 20~30 分が必要である。一方融点、昇華温度の低いものについては必要以上に灼熱温度を上げると分析元素の揮散を生じるので十分注意する必要がある。

2.4.2. 炭素粉末との混合

粉末試料・直流弧光法において炭素粉末と混合する目的は試料の球状化を防ぎアークへの導入を容易にすることが主なものとするが、一方混合割合によりアーク柱の雰囲気にも若干の変化を及ぼすことも考慮する必要があるように思われる。我々は通常試料と炭素粉末とを 1:1 の割合に混合して用いているが、この混合割合によるスペクトル線強度、強度比に及ぼす影響の調査を行な

つてみた。Te 含有量 0.02% 相当の合成粉末試料 1 量に対し純炭素粉末 1, 2, 3 量添加し混合した試料につき同一乾板上に各 10 回連続測定を行なった結果を Table 2 に示す。測定条件は 2.4.1 の場合と同じである。

Table 2 より炭素粉末混合量が増加するにしたがつて Te スペクトル線強度および強度比が低下することが認められる。一方強度比のパラッキにはあまり差が認められない。これらの傾向は分析元素、スペクトル線によって異なるものと考えられ、各元素ごとに検討を行なうことが必要であろう。

2.4.3. その他

微量元素分析の場合は常にブランクの問題が重要であり、容器、溶解酸、雰囲気等に常に十分注意する必要がある。大気中からの Si, Ca の混入、溶解酸からの Pb 等の混入等我々のよく経験するところである。

2.5 分別蒸留についての観測

酸化物として volatile な元素 (たとえば Pb) は放電初期にスペクトル強度が大きく、内標準 Fe スペクトルと著しく異なった強度変化を示し、分析精度低下の原因となることも考えられる。これらの元素の定量にあたっては、発光条件の再検討、内標準元素の添加、Spectroscopic carrier の添加等の手段が考えられるが、日常作業分析としては一長一短があり個々の元素、必要精度等を考慮のうえ検討を行なうべきであろう。Fig. 2~5 に分別蒸留に関する若干の観測結果を示す。

測定条件は Table 1 に示したものに準じ 10 秒ごとに乾板を移動して変化を測定した。

Table 2. Effect of graphite powder

Ratio 1:1			Ratio 1:2			Ratio 1:3		
T _{Te}	T _{Fe}	T _{Fe} /T _{Te}	T _{Te}	T _{Fe}	T _{Fe} /T _{Te}	T _{Te}	T _{Fe}	T _{Fe} /T _{Te}
42.2	48.8	1.16	51.5	52.3	1.02	68.3	51.8	0.76
44.1	53.0	1.20	49.9	48.7	0.98	68.8	50.4	0.73
43.8	52.2	1.19	56.8	50.9	0.90	67.2	49.2	0.73
42.3	49.2	1.16	51.0	49.2	0.96	65.2	50.9	0.78
41.8	49.3	1.18	56.8	50.4	0.89	74.2	51.5	0.69
46.8	49.8	1.07	55.2	48.4	0.88	73.2	54.8	0.75
43.7	47.9	1.09	56.2	51.4	0.91	68.4	47.8	0.70
45.6	53.2	1.17	56.4	47.8	0.85	71.0	52.5	0.74
43.5	49.0	1.13	53.5	49.8	0.93	71.8	52.9	0.74
43.0	48.2	1.12	53.9	52.8	0.98	69.2	50.0	0.72
Average		1.15	Average		0.93	Average		0.73
σ		0.043	σ		0.051	σ		0.026
Cv		3.7%	Cv		5.5%	Cv		3.6%

Fig. 2. Volatilization curves.

(a) Sample: C=1:1
8 amp.

Fig. 3. Volatilization curves.

(b) Sample: C=1:1
5 amp.

Fig. 4. Volatilization curves.

(c) Sample: C:NaCl=1:1:2
8 amp.

Fig. 5. Volatilization curves.

(d) Sample: C:ZnO=1:1:2
8 amp.

測定スペクトル線

Fe I 2886.318 Å

Si I 2881.578 Å

Pb I 2833.069 Å

Si, Pb の含有量はいずれも約 0.01% 程度。

 T : 各スペクトル線のマイクロフォトメーターによる
透過率 T_b : 測定各スペクトル線近傍のバックグラウンドの透
過率

観察の結果いずれの場合にも volatile な元素と invola-

tile な元素では時間による強度変化の傾向が異なり分析
対称元素ごとに良好な条件を調査決定する必要がある。Spectroscopic carrier の添加の場合、添加量につい
ても若干の検討を行なってみたが、添加量に応じて効果
が認められ、5~10% 程度の添加ではほとんど効果が認
められなかった。このことは試料中の Fe_2O_3 がすでに
carrier としての効果を示しており、この量に匹敵する
程度の添加によりはじめて効果を示すものではないかと
考えられる。

2.6 鋼中微量元素分析の実例

上記の各種の検討の結果現在実際に分析作業を行なっているものの一例として・Si, Pb について示す.

2.6.1 炭素鋼低合金鋼中の微量 Si の分析

(1) 分析方法

試料約 0.2 g を白金皿にとり (1:1) 硝酸 10 ml で溶解する. 完全に溶解後, 徐々に蒸発乾固させ, さらにマッフル炉に入れ 500~700°C で NO₂ ガスの発生が止むまで灼熱する. 室温にまで冷却の後純炭素粉末と 1:1 の割合に混合し十分粉碎・混合を行なつたものの一部を炭素電極につめ, 炭素電極を対極として直流弧光により発光させ写真測光を行なう. 発光条件, 測光条件は Table 1 に示すものを用い, 標準試料としては N.B.S. 標準試料 8*i* (0.020%) と 55*e* (0.001%) の混合により段階的に作成したものを使用した.

(2) 検量線

検量線を Fig. 6 に示す.

Fig. 6. Working curve for Si.

ザイデル黒度比較法を用いた結果 0.001%~0.02% 濃度範囲において良好な検量線が得られた.

分析線対

Fe I 2386.32 Å

Si I 2881.57 Å

(3) 精度

同一試料の同一乾板上での繰り返し精度 (Repeatability) の測定を行なつた結果 0.0068% Si で $\sigma_M = 0.0005\%$ 程度でほぼ良好と考えられる.

(4) 化学分析値との比較

若干の実用鋼, 標準試料について化学分析値 (アミルアルコール抽出吸光光度法) との比較結果を Table 3 に示す.

Table 3. Accuracy of Si

Sample No.	Chemical analysis (%)	Spectrometric analysis (%)
BCS 260/2	0.001	0.001
NBS 8 <i>i</i>	0.023	0.020
" 55 <i>e</i>	0.001	0.001
GK-17	0.002	0.003
SA-1	0.001	0.002
L-1	0.008	0.007
2	0.008	0.007
3	0.013	0.008
4	0.021	0.022
5	0.008	0.006
6	0.016	0.016

Table 3 の結果はほぼ良好な一致を示しているものとする.

N.B.S. 8*i*, 55*e* は分光分析値の標準値であり, B.C.S. 260/2 の標準値は 0.001% である.

2.6.2 炭素鋼低合金鋼中の微量 Pb の分析

(1) 分析方法

分析方法は 2.6.1 微量 Si の場合と同じであるが, 標準試料には純鉄に純金属鉛より作成した Pb 標準溶液を添加して作成した合成標準試料を用いた. Pb 高含有試料の場合は白金皿 (磁製皿) に浸蝕が生じるおそれがあるが, 0.01% 程度までは影響が認められなかった.

(2) 検量線

検量線を Fig. 7 に示す.

Fig. 7. Working curve for Pb.

ザイデル黒度比較法を用いた結果 0.0001~0.01% 濃度範囲において良好な検量線が得られた。

分析線対

Fe I 2826.50 Å

Pb I 2833.07 Å

(3) 精度

同一試料の同一乾板上での繰り返し精度の測定を行な

った結果 0.00054% Pb で $\sigma_M=0.000081\%$, 0.0058% Pb で $\sigma_M=0.00049\%$ と実用上十分な精度であつた。

(4) 化学分析値との比較

B.C.S. および N.B.S. 標準試料中 Pb 含有量既知の試料4ヶについて比較分析を行なった結果を Table 4 に示す。

標準値と良好な一値を示している。

Table 4. Accuracy of Pb

Sample No.	Standard value (%)	Spectrochemical analysis (%)	
B.C.S. 275 Carbon steel	0.005	0.005 ⁷	0.005 ³
B.C.S. 326 Carbon steel	0.014	0.014 ³	0.015 ⁰
B.C.S. 330 Carbon steel	0.003	0.002 ³	0.002 ⁷
N.B.S. 1167 Low alloy steel	0.0006	0.0006 ³	0.0004 ³

3. 結 言

鋼中微量元素分析に粉末試料・直流弧光法を適用することは管理分析法として十分有効なものである。もちろん対象元素により試料の前処理条件、直流弧光放電での分別蒸発等それぞれ検討・確認を必要とし、一般的には多元素同時定量は困難のように思われる。

昭和41年11月9日、第2回応用スペクトロメトリー東京討論会で講演。

Chemical Abstract に載録

分光研究に発表された化学系統の論文はすべて Chemical Abstract に載録されておりますから奮って御投稿下さい。