技術論文

フローインジェクション法による高ケイ素含有鋼中
ケイ素の迅速定量鈴木 美穂*, 三角 武*, 望月 正^①**,***, 石橋 耀一**

(1995 年 6 月 15 日受付)

(1995 年 7 月 20 日審査終了)

高ケイ素含有鋼中ケイ素の迅速高精度定量法を検討した。所定量の試料をポリプロピレン製メスフラスコに採取し、硝酸とフッ化水素アンモニウム溶液を添加し溶解する。ケイ素の揮散を防ぐために 50°C 以下で溶解し、遊離のフッ素イオンをマスキングするためにホウ酸溶液を添加する。得られた溶液を蒸留水で定容後、モリブドケイ酸錯体の吸光検出を利用したフローインジェクション法により測定する。本法による分析値は重量法による結果とよく一致し、30 試料の分析所要時間は約 4 時間と迅速であった。

1 緒 言

ケイ素を 6.5% 含有する高ケイ素鋼板は優れた軟磁気特性を示す上に、固有抵抗が従来の電磁鋼板に比べて高いため、特に高周波においてその特徴が発揮できる鉄心（芯）材料である。又、磁歪（歪）もほぼゼロであり、原理的には磁歪騒音の問題も回避できる材料であることから高周波において従来材にない優れた特性を示す材料として注目されている¹⁾²⁾。

一方、このような高ケイ素鋼板の性能は、これら材料中のケイ素含有率によって大きく左右されることが知られている。又、このような材料はそのぜい（脆）性のために直接薄板に圧延することができないため、いったんケイ素を 3% 程度含有する鋼を冷間圧延で薄板とし、後にケイ素を表面から添加することにより高ケイ素鋼板を作製する浸ケイ法により製造されている。従って、その製造プロセスの開発や実ラインでの製造コントロールのために、このような高ケイ素鋼板中のケイ素を迅速高精度に定量する手法の開発が必要となった。そこで、本研究では、フッ化物イオン含有溶媒による試料の迅速溶解、及びフローインジェクション（FIA）吸光光度法に

Fig. 1 Schematic diagram of FIA system

C: carrier solution (0.7 M HNO₃); R: reagent solution (3% hexaammonium heptamolybdate); P: peristaltic pump; S: sample solution; V: six-port injection valve; T: mixing point; H: heating bath; RC: reaction coil; D: detector (measuring wavelength, 450 nm); B: back-pressure coil (0.25 mm i.d.); W: waste; tubing: 1 mm i.d. and 2 mm o.d. (PTFE tubing). The numerals under the tubes or coils refer to their lengths in cm.

よる高速・高精度測定³⁾の高ケイ素鋼分析への適用を検討した。その結果、簡便な操作で、迅速高精度に高ケイ素鋼中のケイ素を定量することができたので報告する。

2 実 験

2・1 装 置

測定装置の構成は Fig. 1 に示すとおりである。ポンプはベリスタ・ミニポンプ（Gilson 製、Minipuls 3 型）を使用し、送液部には内径 0.76 mm のタイゴンチューブを用いた。試料の導入には六方バルブ（日本精密科学製、自動高圧切換バルブ NV-508-6A 型）を使用し、パ

* 鋼管計測(株): 210 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1

** 日本鋼管(株)基盤技術研究所: 210 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1

*** 現在 日本鋼管(株)福山製鉄所: 721 広島県福山市鋼管町 1

ルブのサンプルループは内径 1 mm のテフロンチューブで作製した。なお、試料導入量は、黒田ら⁴⁾と同様な方法で測定したところ 157 μ l であった。マニホールドは内径 1 mm のテフロンチューブで作製し、各部分との結合は二方継手又は三方継手（日本分光製，FIU 300 型用）で行った。又，反応コイルの加熱は恒温槽（日本分光製，ABS-200 型）を用いて行った。

吸光度測定は日本分光製 UV-970 Guliver で行い，同じく日本分光製の 807-IT インテリジェントインテグレーターでシグナルの記録と処理を行った。

2・2 試 薬

試薬はすべて特級品を使用した。

3% モリブデン酸アンモニウム溶液：モリブデン酸アンモニウム 15 g を蒸留水に溶解し 500 ml とした。

20% フッ化水素アンモニウム溶液：フッ化水素アンモニウム 40 g を蒸留水に溶解し 200 ml とした。

5% ホウ酸溶液：ホウ酸 50 g を蒸留水に溶解し 1 l とした。

2・3 分析操作

2・3・1 試料溶液の調製 鋼試料 200 mg を直接 100 ml ポリプロピレン製メスフラスコ中にひょう取り，これに硝酸 (1+3) 20 ml と 20% フッ化水素アンモニウム溶液 4 ml を加え，室温から 50°C の温度範囲で試料を完全に溶解する。室温まで放冷後，フッ素イオンのマスキングのために 5% ホウ酸溶液 25 ml を加え蒸留水で定容とする。

2・3・2 検量線溶液の調製 装置感度の校正と鉄の妨害補正のために，基準試料溶液と鉄空試験補正用溶液の二つの溶液を調製した。基準試料溶液は，ケイ素濃度既知の高ケイ素鋼基準物質 200 mg を 2・3・1 試料溶液の調製に従って溶解し調製した。高ケイ素鋼基準物質は自

社調製材であり，基準物質中のケイ素濃度は重量法で繰返し分析して求めた。なお，今回用いた基準物質中のケイ素濃度は 6.60% ($n=14$ の独立分析， $\sigma=0.018\%$) であった。又，鉄空試験補正用溶液は，高純度鉄（三津和製，純度 99.99%）200 mg を同様に溶解して調製した。

2・3・3 FIA 測定 Fig. 1 の FIA システムを用いてケイ素濃度を測定した。キャリアーの 0.7 M 硝酸溶液にインジェクションバルブを用いて試料溶液 157 μ l を導入する。発色試薬のモリブデン酸アンモニウム溶液と合流させ，45°C に加温した反応コイル (350 cm) 中でモリブドケイ酸錯体を生成させた後，光路長 10 mm のフローセルにより 450 nm の吸光度を測定する。

2・3・4 試料中のケイ素濃度の算出 装置感度の校正のための基準試料溶液と鉄の妨害補正のための鉄空試験補正用溶液を試料溶液と同様に測定し，次式によりケイ素濃度を算出した。

$$X = X' \times \frac{A - B}{A' - B} \quad (1)$$

ここで， X ：未知試料中のケイ素濃度 (%)， X' ：高ケイ素鋼基準物質中のケイ素濃度 (%)， A ：未知試料溶液の吸光度（ピーク面積）， A' ：基準試料溶液の吸光度（ピーク面積）， B ：鉄空試験補正用溶液の吸光度（ピーク面積）である。

3 結果と考察

3・1 試料の溶解

3・1・1 溶解酸の選定 FIA は原理的に溶液試料に対して適用されるものであり，その限りにおいては高精度，高速性等の特長は生かされる。従って，高ケイ素鋼の分析においては試料溶液の調製をいかに迅速，簡便に行うかが迅速，高精度分析法の確立において最も重要である。そこで，迅速，簡便な試料溶解といった観点か

Table 1 Effect of fluorides on the formation of the silicon dioxide precipitates during the decomposition of high-Si steel samples

Fluoride soln.	Volume of the fluoride soln. added/ml				
	1	2	3	4	5
20% NH_4FHF	+	—	—	—	—
10% NaF	++++	+++	+++	+++	++
20% KF	++++	+++	++	+++	—
20% NH_4F_2	++	—	—	++	—

200 mg of high-Si steel sample was dissolved in the mixture of fluoride solution and 20 ml of (1+3) HNO_3 . Precipitate formed: +++++ (much) > + (less); —, not detected.

ら, 本法ではフッ化物含有溶液による試料溶解を検討した. 通常, このような目的に対してはフッ化水素酸が用いられているが, 取り扱いが容易である点から本研究では固体フッ化物含有試薬の使用を試みた. 数種類のフッ化物含有試薬を用いて 6.60% ケイ素鋼 200 mg を溶解し, その際析出するシリカ量を調べた. その結果を Table 1 に示す. 20% フッ化水素アンモニウム溶液を 2 ml 以上用いると, シリカの析出が全くなく透明な溶液が得られたが, フッ化ナトリウムやフッ化カリウムではシリカの析出を防止する効果が少なく, 10% フッ化ナトリウム, あるいは 20% フッ化カリウム溶液の 5 ml 添加においてもシリカの析出が観察された. そこで, 本法では 20% フッ化水素アンモニウムの 4 ml 添加で試料を溶解することとした.

3・1・2 溶解温度と溶解時間の影響 フッ化物イオンを含有する溶液で試料を分解する場合, 試料中のケイ素はフッ化物として揮散するおそれがあるため, できるだけ低い加熱温度で短時間に分解する必要がある. そこで, 本法の試料調製法に従ってシリカ 50 mg を溶解し, 得られた溶液を FIA で分析することにより, 試料の分解温度 (ホットプレートの設定温度) と分解時間がケイ素の揮散に及ぼす影響を調べた. 溶解時間を 10 分として溶解温度を室温 ~200°C の範囲で変化させたところ (Fig. 2), 溶解温度 150°C 以上において若干の吸光度 (ピーク高さ) の低下, つまりケイ素の揮散が観察された. 又, 溶解時間について 5~60 分の範囲 (溶解温度は 50°C で一定) でその影響を調べたが (Fig. 2), この範囲ではほぼ一定のピーク高さが得られケイ素の揮散は無視できることが分かった. 一方, 高ケイ素鋼は室温 ~50°C において約 30 分で分解できることから, 本溶解法でのケイ素の揮散は無視できるものと推定される.

3・2 FIA 測定条件の最適化

ケイ素の検出に用いたモリブドケイ酸錯体の発色は数分で一定となり, 更に時間が経過すると退色する. このため, 反応速度に大きな影響を与える反応コイルの加熱温度の影響とキャリアー及びモリブデン酸溶液の流量の影響を調べた.

コイル加熱温度を 35, 45 あるいは 55°C に保ち, キャリアー及びモリブデン酸溶液の全流量 (各溶液は同一流量) を 1.2~4.0 ml/min の範囲で変化させたところ, 加熱温度 35°C では流量を大きくするほどピーク高さ, すなわち吸光度が低下した (Fig. 3). これは, 流量を大きくすると反応時間が短くなるためと考えられる. 45°C と 55°C においては, 同様な理由で 3.0 ml/min 以上に

Fig. 2 Effects of the decomposition temperature (●) and decomposition time (○) on peak height

Sample solutions were prepared by dissolving 50 mg of SiO_2 in a mixture of 20 ml of (1+3) HNO_3 and 4 ml of 20% NH_4FHF . (●) decomposition time, 10 min; (○) decomposition temperature, 50°C

Fig. 3 Effects of the reaction temperature and flow rate on peak height

Sample: 6.6% Si standard solution; Reaction temperature: 35°C (●), 45°C (▲), 55°C (■). Flow rates of carrier and reagent solution were kept equal. The numerals at each point indicate relative standard deviations based on the triplicate measurements.

において吸光度が低下したが、1.2~3.0 ml/min においてはほぼ一定の吸光度が得られた。又、加熱温度は高いほど反応が進み高い吸光度が得られたが、55°C では FIA システム内で気泡が発生し異常値を示すことがあった。一方、測定精度は 2~3 ml/min においてはほぼ 0.5% 以内の良好な相対標準偏差 (RSD) が得られた。以上の結果より、コイル加熱温度を 45°C、全流量を 2.5 ml/min とした。

3・3 共存元素の影響

モリブドケイ酸錯体の光吸収を利用したケイ素の定量 (モリブデンイエロー法) では、測定波長は 332~450 nm とかなり広い範囲に及んでいる⁹⁾。一般に、短波長を用いるほど感度が高くなるが、空試験値が大きく、酸濃度や共存元素の種類によって空試験値が大きく変化するため、400 nm 以上の波長で測定が行われている。一方、高ケイ素鋼ではケイ素以外の含有率は低いため、本報告ではマトリックス元素である鉄について測定波長の影響を調べた。

まず、純鉄溶液にモリブデン酸溶液を加えて吸収スペクトルを測定したところ、400 nm 以上においても吸収を持つスペクトル (吸収極大は 360 nm) が得られた。そこで、鉄の影響を 410~450 nm の波長においてパッチ法で調べたところ、長波長にするほど鉄の影響が少なくなるが、450 nm においてもわずかに鉄の影響があることが分かった (Table 2)。又、長波長ではケイ素の感度が低下するが、鋼中高濃度のケイ素測定には十分な感度があったので、測定波長は 450 nm とし鉄の影響は式 (1) で補正することにした。

又、FIA 法で鉄の量とケイ素定量値への影響量との相関を調べたところ、鉄 400 mg までは影響量は鉄の量に比例して増大したが、500 mg 以上となると急激な増加が認められた。この原因をパッチ法で検討したところ、鉄の量が多くなると発色の際に白色の沈殿が生成するためと分かった。つまり、試料量は 400 mg 以下とする必要があり、本法では試料量 200 mg を採用した。なお、この条件下での鉄の影響量はケイ素濃度にして 0.1% 程度であり、Table 2 に示したパッチ法での影響量と同レベルであった。

Table 2 Interference of iron on Si determination

Wavelength/ nm	Absorbance		Blank value of Si, %
	Fe blank soln.	Standard soln.	
410	0.075	0.896	0.60
420	0.034	0.659	0.36
430	0.015	0.445	0.23
440	0.005	0.276	0.12 ₂
450	0.002	0.115	0.11 ₇

Blank and Si standard solutions were prepared by dissolving pure iron and standard steel (Si concentration: 6.60%), respectively.

3・4 実試料の分析

ケイ素濃度 3~7% の高ケイ素鋼を本法により分析した結果を、Table 3 に示す。1 試料を除くと、独立 2 回分析の *R* (範囲) は 0.00~0.04% と小さく本法により高精度な分析が可能であった。試料 H の *R* が大きい原因としては、試料の偏析等の影響が考えられる。又、重量法との差は -0.05%~+0.01% (相対誤差: -0.75%~+0.33%) であり、良い一致が得られた。

一方、本法によれば、試料調製から測定、データ処理まで 30 試料の分析を約 4 時間 (このうち、FIA 測定時間は約 1 時間) で行うことができ、重量法に比べ大幅な

Table 3 Analytical results of Si in High-Si steel samples (%)

Sample	Proposed method (FIA)				Gravimetry	Difference (FIA-Grav.)
	run 1	run 2	<i>R</i>	$\bar{X}$		
A	3.06	3.06	0.00	3.06	3.05	+0.01
B	4.13	4.10	0.03	4.12	4.13	-0.01
C	5.10	5.08	0.02	5.09	5.12	-0.03
D	6.02	5.99	0.03	6.00	6.04	-0.04
E	6.68	6.64	0.04	6.66	6.69	-0.03
F	7.15	7.13	0.02	7.14	7.19	-0.05
G	6.59	6.61	0.02	6.60	6.65	-0.05
H	6.63	6.50	0.13	6.56	6.56	0.00

R: range; $\bar{X}$: average

分析時間短縮が可能である。

(1994年10月, 日本分析化学会)
(第43年会において一部発表)

文 献

- 1) 高田芳一, 阿部正広, 田中 靖, 岡田和久, 平谷多津彦: までりあ, **33**, 423 (1944).

- 2) 田中 靖, 日裏 昭, 二宮弘憲, 鶴 清, 小林英男, 升田貞和: NKK 技報, **131**, 1 (1990).
- 3) T. Uchida, K. Yamamoto, H. Inoue, I. Kojima, C. Iida: *Anal. Sci.*, **4**, 523 (1988).
- 4) 黒田六郎, 望月 正, 小熊幸一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **29**, T73 (1980).
- 5) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析”, Vol. 5, p. 36 (1976), (共立出版).

Rapid determination of silicon in high silicon steel samples by FIA. Miho SUZUKI, Takeshi MISUMI*, Tadashi MOCHIZUKI and Yoichi ISHIBASHI** (*Kokan Keisoku K. K., 1-1, Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210; ** NKK Corp., 1-1, Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210)

Rapid method has been developed for the spectrophotometric determination of silicon in high silicon steel samples. The steel samples were placed in a polypropylene volumetric flask and decomposed with a mixture of 20 ml of (1+3) HNO₃ and 4 ml of 20% NH₄FHF at ~50°C. The clear contents obtained were diluted with distilled water after the addition of H₃BO₄. The sample solutions were analyzed with a flow-injection system involving a measurement of the absorbance of yellow Si-Mo complexes at 450 nm. The analytical results agreed with the results obtained by the gravimetric method. The proposed method permitted the analyses of 30 samples per 4 h.

(Received June 15, 1995)

(Accepted July 20, 1995)

Keywords

high silicon steel samples; silicon determination; rapid sample decomposition; FIA.