報 文

試料電解を用いた誘導結合プラズマ発光分析法による
鋼の迅速分析近藤 裕之^{®*}, 小野 昭紘^{*}, 植村 健^{**}, 南 孝明^{**}

Rapid analysis of steel by ICP-AES with electrolytic dissolution

Hiroyuki KONDO, Akihiro ONO^{*}, Takeshi UEMURA and Taka-aki MINAMI^{**}

^{*}Nippon Steel Corp., Advanced Technology Research Laboratories, 1618, Ida, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211

^{**}Horiba, 2, Kisshoin Miyanohigashicho, Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto 601

(Received 16 February 1996, Accepted 25 March 1996)

A rapid analytical system for steel samples using ICP-AES has been developed. In this system a steel sample is directly dissolved by electrolysis using a flow-through electrolytic cell, and the solution containing dissolved ions is introduced to plasma continuously. After the sample is set on the electrolysis chamber, an automatic sequence proceeds under the control of a personal computer. A sample can be analyzed in about 60 s. Steel samples of Japanese Standards of Iron and Steel were dissolved with controlled current electrolysis in hydrochloric acid (1+1) as the electrolyte, followed by ICP-AES measurement. The analytical results were in good agreement with the certified values except for titanium in a few samples. In order to determine titanium contained in steel in the form of inclusions, which could be hard to dissolve in acid media at room temperature, the composition of the electrolyte solution and electrolytic potential were studied. By electrolyzing the samples in hydrochloric acid-nitric acid mixture (1+1+2) and maintaining the electrolytic potential at 0.8~1 V (*vs.* Ag/AgCl reference electrode), titanium contents which were in good agreement with the certified values could be obtained in all the samples examined in this experiment.

Keywords : rapid analysis of steel sample; ICP-AES; electrolytic dissolution; determination of titanium in steel.

1 緒 言

近年、鉄鋼の高清浄度化が進み、転炉や二次精錬等の製鋼工程管理分析においても極めて低含有率の不純物成分の分析が必要となっている。現在、工程管理分析の主力はスパーク発光分析法であるが、既に、実際に生産さ

れる鋼種の分析において、幾つかの重要な成分の低含有率域での定量が困難になりつつある¹⁾。又、鋼種によっては特定成分の含有率がその特性や品質を大きく左右するので、高品質製品の生産性向上及び品質管理の面から、より高精度の迅速分析法が求められている。

スパーク発光分析法に対して、誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES)、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)、吸光光度法等の分析法は、一般に定量感度、精度が優れている。しかし、①試料を切削粉とする、②これを正確にひょう量し、酸で分解する、③正確

^{*} 新日本製鐵(株)先端技術研究所: 211 神奈川県川崎市中原区井田 1618

^{**} (株)堀場製作所理化学開発部: 601 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2

に一定容量とするなどの煩雑な操作を経るために長時間を要し、迅速性が要求される工程管理分析には不適であった。

このような湿式分析用の試料溶液調製に要する時間を大幅に短縮するためには、溶鋼から採取したブロック状鋼試料の迅速分解技術が必要となる。

これまでに、ブロック状金属試料の電解を用いた迅速 ICP-AES に関して幾つかの報告例がある。Yuan らは、Al 合金中の Zn, Si, Fe, Mn, Cr, Mg 及び Cu の各元素を 0.001~10 mass% の範囲で相対標準偏差 4% 以下の精度で定量した²⁾。鉄鋼試料については、Souza らが、ステンレス鋼中の Cr, Ni, Mn, Si 及び Fe を定量している³⁾が、これらは含有率 0.3 mass% 以上においてであり、より微量域については触れていない。又、Flock らが Al, Mn, Ni, Cr の各元素について、0.001~30 mass% の含有率範囲で含有率と発光強度の間に良好な直線性を見いだしている⁴⁾が、定量精度までは詳しく調べていない。

更に、鋼中には、室温では酸で容易に分解されない析出物や介在物が含まれている場合がある。これまでの報告例では、試料電解には定電流電解法のみが適用されており、難分解性化合物を形成した成分を定量するという観点からの電解条件の検討は行われていない。

本研究では、独自にブロック状鋼試料迅速電解装置を製作し、ICP-AES と組み合わせた分析システムを形成した。本システムを用いて鋼試料の分析を行い、微量成分の定量精度及び分析時間短縮の観点から工程管理分析法としての適用の可能性について、又、Ti を例に難分解性化合物を室温で電解し、定量するための最適電解条件について検討した。

2 ブロック状鋼試料迅速分解装置の概要

Fig. 1 に試作装置の概略構成図を示す。

以下、操作手順に沿って各部の機能を説明する。

(1) 試料の設定

研磨した試料表面を下向きに電解セル (8) 上に設定し、空気圧により試料固定用エアースリンダー (5) を下降させ試料 (6) を固定する。このとき、試料と電解装置 (1) との電気的導通がとられる。

(2) 電解液の送液

定流量ポンプ (ペリスタ型ポンプ) (4) にて一定流量で電解液を送液し、試料電解セルに導入する。

(3) 電解

電解装置により試料を作用電極、セル中に組み込まれたグラファイト (7) を対極として電解を行う。電位は、

Fig. 1 Schematic diagram of the system for rapid sample decomposition

1: potentiostat/galvanostat; 2: reference electrode; 3: electrolyte container; 4: pump; 5: air cylinder; 6: sample; 7: cell electrode; 8: electrolysis cell; 9: filter; 10: collecting tube; 11: waste; 12: to ICP

Fig. 2 Schematic diagram of electrolysis cell

(a) After improvement. Electrolyte flowed along a cell electrode sweeping away the gases evolved during electrolysis thus stabilizing the electrolysis. (b) Before improvement. The evolved gases were retained in the electrolysis cell resulting in an electrical isolation. 1: sample; 2: cell electrode; 3: electrolyte inlet; 4: electrolyte outlet

参照電極 (2) に対する電位差として測定される。

電解セルはテフロン製ブロックを加工し、内部に電解液流路を設けて作製した。なお、当初、Fig. 2(b) の構造としたが、安定した電解制御ができなかった。これは、セル内で電解により発生した水素ガスにより絶縁状態が生じるためと考えられた。このため Fig. 2(a) の構造に改造したところ上記の問題を解消することができた。Fig. 2(a) の構造では、流入する電解液は常に対極と接触した状態でセル内の気泡を掃き出しながら試料表面に供給されるため各電極間の導通が確保されるものと考えられる。Fig. 2(a) の電解セルの試料電解面積は直径 10 mmφ、電極間間隔は 1 mm で、内容積は約

0.08 ml である。

(4) 測定

試料を電解した溶液は、ラインフィルター（テフロン製、ポアサイズ 10 μm ）（9）によって未分解残留物を取り除いた後、電解液貯留管（10）に流入する。管内は、刻々と新たな電解溶液で置換されるが、これをネプライザーにより吸入し、分析する。電解液貯留管の液がたまる部分の寸法は、内径 5 mm ϕ ×深さ 25 mm で、内容積約 0.5 ml とした。

なお、波長走査型の ICP-AES の場合は、分析線ごとに測定タイミングが異なることから、電解液濃度の経時的変動の影響を避けるため、一定時間電解し捕集した電解液を導入し、分析する方法が適していた。

(5) 洗浄

定流量ポンプにて水を送液し、電解セル及び配管内を洗浄する。配管は、すべてテフロン製チューブ（内径 1 mm, 外径 2 mm）で行い、ジョイント類もすべてテフロン製を用いた。

試料設定後、一連の操作はパーソナルコンピュータにより自動制御されるシステムを開発した。

3 鋼試料の分析

試料は、直径約 30 mm ϕ , 高さ 10~30 mm の円柱型鋼試料の一底面を研磨して用いた。

塩酸（1+1）又は塩酸+硝酸+水（1+1+2）の混酸を電解液とし、これを 5 ml/min の流量で電解セルに供給して定電流電解又は定電位電解を行った。温度は、試料、電解液とも室温とした。

ICP-AES は、島津製作所製 GVM-1000P（多元素同時型; 真空分光器）又は堀場製作所-京都光研製 PS-1000（波長走査型）を用いた。ICP-AES 分析条件を Table 1 に、各分析線を Table 2 に示す。

標準溶液は純鉄（Johnson-Massay 製, 99.99% Fe）0.3 g 又は 0.5 g を電解液と同一組成の酸溶液 20 ml で分解し、各微量成分元素の原子吸光用標準溶液（和光純薬製）を適宜加え、上記酸溶液で 100 ml に希釈して調製した。このようにして調製した Fe 濃度の異なる 2 組の標準溶液の分析から、それぞれの Fe 濃度における検量線を作成した。これらの検量線を、電解条件によって異なる電解液中 Fe 濃度に応じて使い分けた。

4 実験結果と考察

4.1 試料電解の再現性

塩酸（1+1）を電解液とし 1.5 A（電流密度 1.9 A/cm²）で定電流電解を行った際の Fe 発光強度の経時

Table 1 Operating conditions of ICP-AES

	Multi-Channel	Sequential
RF power/kW	1.2	0.9
Coolant gas flow/l min ⁻¹	10.5	15
Plasma gas flow/l min ⁻¹	1.5	0.5
Carrier gas flow/l min ⁻¹	1.0	0.38
Purge gas flow/l min ⁻¹	4.0	—
Integration time/s	15	5

Table 2 Analytical lines of ICP-AES

	Multichannel	Sequential
Fe	259.94 nm	438.36 nm
Si	251.61	251.61
Mn	257.61	257.61
Ni	231.60	231.60
Cu	327.40	327.40
Al	396.15	396.15
Ti	334.94	334.94
Cr	267.72	267.72

Fig. 3 Response and repeatability of emission intensity of iron in a controlled current electrolysis

変化について、同一試料を 5 回繰り返し分析した結果を Fig. 3 に示した。ICP-AES は多元素同時型を用い、電解と並行して分析を行った。

Fig. 3 に見られるように、Fe 発光強度は電解開始後、約 30 秒で安定していることが分かる。又、この時点における Fe 濃度定量値は平均 4.96 w/v%（相対標準偏差 1.8%）で、クーロン量からの計算値によく一致する値が再現性よく得られた。同様の結果が Fe 以外の微量元素についても得られた。

Table 3 Analytical results of steel

(mass%)($n=5$)

Sample		Si	Mn	Ni	Cu	Al	Ti	Cr
JSS162-2	Certified V.	0.50	0.098	0.31	0.042	0.015	—	0.30
	Found	0.51	0.094	0.31	0.039	0.013	—	0.31
	RSD%	1.6	4.1	4.1	2.1	10.2	—	5.8
JSS163-2	Certified V.	0.21	0.57	0.11	0.10	0.026	—	0.10
	Found	0.21	0.58	0.10	0.10	0.025	—	0.10
	RSD%	1.9	2.2	1.9	3.8	4.9	—	3.0
JSS168-6	Certified V.	0.21	0.41	0.015	—	0.044	0.078	0.011
	Found	0.21	0.41	0.015	—	0.043	0.001	0.010
	RSD%	1.6	1.8	1.8	—	2.8	16.4	5.3
Conventional	HCl ¹⁾	0.22	0.42	0.016	—	0.043	0.006	0.004
ICP method	HCl+HNO ₃ ²⁾	0.22	0.42	0.016	—	0.046	0.077	0.010
JSS1003-1	Certified V.	0.048	0.097	—	—	0.015	0.006	—
	Found	0.044	0.096	—	—	0.012	0.001	—
	RSD%	1.8	1.6	—	—	1.9	6.6	—
Conventional	HCl ¹⁾	0.049	0.096	—	—	0.014	0.005	—
ICP method	HCl+HNO ₃ ²⁾	0.049	0.094	—	—	0.014	0.006	—

Electrolysis condition: controlled current electrolysis (1.9 A/cm²); Electrolyte: HCl(1+1)1) HCl(1+1), 2) HCl+HNO₃+H₂O(2+1+3)

この結果をもとに多元素同時型の ICP-AES を用いた場合、電解開始 30 秒後から 15 秒間の発光強度を積算した。分析所要時間は、電解セルや流路の洗浄を含めて、試料を設定してから約 60 秒であった。

4・2 分析結果

Table 3 に日本鉄鋼協会認証標準物質 (JSS) の分析結果を示した。

電解条件は、塩酸 (1+1) を電解液とし、流量 5 ml/min, 1.5 A (電流密度 1.9 A/cm²) で定電流電解を行った。

Table 3 に見られるように各成分の認証値との一致はおおむね良好であった。又、繰り返し再現性も、高含有率域で一部やや相対標準偏差の大きな成分があるものの、これらを除けば、特に低含有率においては従来の手操作による ICP-AES による分析と同等の精度が得られた。

又、Table 3 には示していないが、Si 含有率が 3 mass% と高い場合でも他の金属元素と同時に支障なく分析できた。一例として、重量法による Si 定量値が 3.17 mass% の試料が本分析法では、3.22 mass% (相対標準偏差 1.8%) とよく一致する値が得られた。このように高い含有率の Si を含む試料を酸分解すると加水分解して析出するため、そのまま ICP-AES 分析を行えず、残留物処理、あるいは別途重量法による分析を行う必要があった。本分析システムでは塩酸による室温での

電解を用いているために Si 成分の析出が起こらなかったものと考えられる。

一方、Table 3 中の Ti 定量値を見ると、JSS1003-1 と JSS168-6 については認証値に対し著しく低値を示している。これは、Ti を含む析出物が上記電解条件では、分解されなかったためと考えられる。これらの試料については、ブロック試料から切削粉を採取し、塩酸 (1+1) 及び塩酸+硝酸+水 (1+1+2) により分解して調製した試料溶液の ICP-AES 分析も行った。

Table 3 には、その結果を併記した。これらの分析値の比較からもこれら試料中の Ti は塩酸 (1+1) では、室温及び加熱条件下でも完全に分解されない TiC あるいは TiN 等の化合物として存在しているものと考えられる。

本分析法は、基本的にいわゆる酸可溶性成分のみを分析対象とするものである。しかし、鋼中に含まれる析出物や介在物のなかには上述のように酸組成や加熱条件によっては酸可溶性成分として取り扱うことができるものがある。室温での電気分解による迅速試料分解を特徴とする本分析法において、このような難分解性の化合物を形成する成分をも定量する可能性について以下に検討した。

4・3 電解液組成及び電解電位の検討

上述の定電流電解では、試料電位は約 0.2 V (vs. Ag/AgCl 参照電極) であった。試料中の析出物や介在

Fig. 4 Sample potential and emission intensities of iron and titanium in controlled current electrolysis
a: electrolytic potential of the sample; b: emission intensity of iron; c: emission intensity of titanium;
Electrolyte: $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1+1+2); Sample: JSS168-6

物の分解は、電解電位及び電解液組成に影響される。

まず、電解液を塩酸+硝酸+水 (1+1+2) の混酸に変えて定電流電解を行った。このときの試料電位 (vs. Ag/AgCl 参照電極) と Fe 及び Ti の発光強度の経時変化を Fig. 4 に示した。この図に見られるように、電解中に試料電位は約 1.5 V から 3 V 付近に上昇し、これを境に Ti 発光強度が一時的に増加し、Fe 発光強度は減少した。この電位の急上昇は、硝酸を含む電解液中で試料表面が不動態化したためと考えられ、試料表面に未分解のまま残っていた Ti 化合物が電位の上昇とともに

Fig. 5 Determination of titanium in steel samples with the electrolytic dissolution using controlled potential electrolysis

Electrolyte: $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (1+1+2); Controlled potential of sample: 1 V

瞬間的に電解されたものと推察される。しかし、表面が不動態化した後は、試料の電解そのものが停止してしまうため各成分の正確な定量は困難であった。この実験結果から電解電位を適正值に制御する必要があると考えられた。

次に、塩酸 (1+1) 及び塩酸+硝酸+水 (1+1+2) のそれぞれを電解液として電位を変えて定電位電解を行い ICP-AES 分析を行った。試料は、JSS165~170 を用いた。この実験では、波長走査型 ICP-AES を用い、一定時間電解して捕集した電解液を ICP-AES へ導入し、分析した。

Ti 定量結果を Table 4 に示した。

Table 4 Determination of titanium in steel utilizing a controlled potential electrolysis[†]
(Ti, mass %)

Electrolytic potential (V vs. Ag/AgCl)	JSS Sample No./ (Certified value)					
	165-2 (0.013)	166-2 (0.089)	167-2 (0.26)	168-6 (0.078)	169-6 (0.012)	170-6 (0.103)
0.1	0.004	0.080	0.29	0.010	0.002	0.002
0.5	0.006	0.085	0.29	0.069	0.009	0.079
	0.005	0.083	0.30	0.064	0.002	0.034
0.8	0.009	0.087	0.28	0.070	0.010	0.087
	0.010	0.089	0.29	0.072	0.011	0.104
1.0	—	—	—	—	—	—
	0.008	0.088	0.28	0.076	0.010	0.101

[†] Upper and lower values for each electrolytic potential were obtained with electrolyte consisting of HCl (1+1) and $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1+1+2), respectively.

この結果にも示されているように、電解電位が 0.5 V 以下では、試料により低値を与えた。しかし、電解電位を上昇させるに伴い低値を示していた試料の Ti 定量値も認証値に近づき、いずれの電解液の場合でも 0.8~1 V で各試料ともほぼ満足のいく定量値を得ることができた。しかし、電解液の比較で見ると、電解電位 0.8 V において塩酸のみ及び硝酸を含む混酸の各場合について、認証値に対する相対誤差の平均値は、それぞれ 13.9% 及び 8.6% であった。このことから、塩酸のみより硝酸を含む混酸を電解液としたほうが、Ti を含む化合物のより完全な分解が進むものと思われる。定量値と認証値との間の相関係数は、塩酸+硝酸+水 (1+1+2) の混酸を電解液とした電解電位 1 V の条件において 0.9986 と最も良好であった (Fig. 5)。

以上のように、本分析システムにおいて、Ti のように難分解性の化合物として試料中に存在する可能性のある元素についても電解液組成や電解電位を適宜選択することにより分析可能であることが示された。一方、Ti や Al などが酸化物として試料中に含まれる場合、これ

ら酸化物を電解し分析する可能性については、今後更に検討する必要がある。このような点に留意して、鋼種や目的に応じて電解条件を選択することにより、本分析システムは、普通鋼を中心に幅広い鋼種に適用できるものと考えられる。

分析処理時間は、1 分前後であり製鋼プロセスの工程管理分析に適用可能な迅速さを実現した。又、日常的に多数の試料分析を行う品質管理分析においても、大幅な省力化に寄与することが期待できる。

(1994 年 10 月及び 1995 年 11 月、日本鉄鋼協会第 128 回及び 130 回秋季講演大会において一部発表)

文 献

- 1) 小野昭紘: 鉄と鋼, **77**, 1809 (1991).
- 2) D. Yuan, X. Wang, P. Yang, B. Huang: *Anal. Chim. Acta*, **251**, 187 (1991).
- 3) I. G. Souza, H. Bergamin F., F. J. Krug, J. A. Nobrega, P. V. Oliveira, B. F. Reis, M. F. Gine: *Anal. Chim. Acta*, **245**, 211 (1991).
- 4) J. Flock, K. Ohls: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **331**, 408 (1988).

要 旨

電解液を一定流量で送液しながらブロック状鋼試料を電解し電解液を ICP 発光分析装置のプラズマへ導入することにより、迅速に分析するシステムを開発した。試料設定後、一連の操作をパーソナルコンピュータにより自動制御した。分析所要時間は 1 試料当たり約 60 秒であった。本システムを用いて鉄鋼認証標準物質を分析した。試料中に炭化物や窒化物等の難分解性化合物として存在する可能性のあるチタンを定量するために、最適な電解液組成や電解電位について検討した。塩酸+硝酸+水 (1+1+2) の混酸を電解液とし、0.8~1 V (vs. Ag/AgCl 参照電極) で定電位電解することにより、低合金鋼の各試料中のチタンについても他の微量共存成分とともにほぼ認証値と一致する定量値を得た。又、高含有率のケイ素 (約 3 mass%) も加水分解による析出が起らず他の成分と同時に定量可能であった。