

で、抽出中に各介在物が変質するようなことはない。

文 献

- 1) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 52 (1966), 10, p. 1610
- 2) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 53 (1967), 7, p. 870
- 3) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 52 (1966), 4, p. 577
- 4) 伊佐, 岩井, 井上, 辻野: 鉄と鋼, 51 (1965), 4, p. 821
- 5) 学振第 19 委編: 鉄鋼化学分析全書新版, Vol. 9 (1963), 日刊工業新聞社 p. 28~34
- 6) 蓑輪, 山田, 加藤: 鉄と鋼, 51 (1965), 13, p. 2309
- 7) B. G. BALDWIN: J. Iron Steel Inst., 179 (1955), p. 142
- 8) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 鉄と鋼, 53 (1967), 10, p. S415
- 9) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 未発表
- 10) B. G. BALDWIN: J. Iron Steel Inst., 177 (1954), p. 312
- 11) 岩井, 中川, 辻野, 伊佐: 鉄と鋼, 53 (1967), 10, p. S 335
- 12) 岩井, 中川, 辻野, 伊佐: 鉄と鋼, 53 (1967), 10, p. S 334
- 13) 学振第19委編: 鉄鋼化学分析全書新版, 6(1963), 日刊工業新聞社, p. 58~61, p. 101~103
- 14) 同上, 4 (1961), p. 57~65
- 15) 同上, 9 (1966), p. 37~39
- 16) 井樋田, 石井, 土田: 鉄と鋼, 51 (1965), 9, p. 1633

溶液法による鋼中酸化物系介在物の分光分析*

北山 実**・岩本元繁**・西川展裕**

Spectrochemical Analysis of Oxide Inclusions in Steel with Solution Method

Minoru KITAYAMA, Motosige IWAMOTO and Nobuhiro NISIKAWA

Synopsis:

Solution spectrochemical analysis using special electrode which is named simplified reservoir cupped conical electrode(simplified RCC electrode) was studied and the isolated oxide inclusions with Iodine-methanol, Hot nitric and acid Slime method etc. were determined with this method.

The slight sample (100 μg up) is fused by fusing mixture (Na_2CO_3 - K_2CO_3 -Borax) in a tiny platinum crucible, dissolved by the aliquot volume solvent (Co-citric acid-hydrochloric acid), poured into the simplified RCC electrode, excited by the high voltage spark source and taken each spectrum on the dry plate with 3.4 m—Ebart type spectrography.

The simplified RCC electrode is made of the rod type carbon electrode (4.6—5 mm ϕ) and polyethylene cup (stopper of a pound reagent bottle).

The merits of this method are not to require an expensive electrode such as rotating disk electrode, to be able to determine eight elements simultaneously from slight sample, to be superior both repeatability and accuracy and to be take shorter time (1/2) and be cheaper (less than 1/2) the cost of analysis than usual chemical analysis.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 結 言

鋼中酸化物系介在物の鋼製品に対する有害性は周知の事実であるが、その分析法には良法がなく、介在物関係の研究を遅らせている一因となつている。鋼から酸化物系介在物を純粋な形で抽出する方法にもまだ問題は多いが、さらに分離介在物の定量法についても満足すべき方法は、見当たらない現状である。通常、ヨウ素メタノール法、酸溶解法、スライム法、超音波ジャックハンマーによる抽出などで分離された酸化物系介在物の定量法と

しては、吸光光度法^{1)~5)}が用いられているが、 SiO_2 , Al_2O_3 については精度が悪く、 FeO , MnO については、感度が十分でなく、さらに分析所要時間が長すぎるきらいがある。

そこで、著者らは、KLINGER ら⁶⁾, LÜDEMANN ら⁷⁾, GEGUS⁸⁾ および JUSKO⁹⁾ らによつて研究された溶液発光分光分析法が、介在物中の多成分同時分析法として非常

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和42年12月15日受付

** 富士製鉄(株)広畑製鉄所

に優れた方法であることに着目し、作業分析に適するように種々改良を重ねた。すなわち、分離介在物の溶融に MEYER ら¹⁰⁾の使用した溶融合剤 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--Borax}$ を用いて、小型白金ルツボで溶融し、Co(内部標準)-クエン酸-塩酸からなる溶出液で融解物を溶出し、辻ら⁹⁾の考案した簡易溶槽付電極をさらに小形化して高感度が得られるように改良した電極に入れ、発光、撮影し、良好な結果を得たので、以下実験の概要を報告する。

2. 基礎実験

2.1 主使用装置

実験に使用したおもな装置は、3.4m 平面回折格子分光写真機、高性能発光装置、自動現像装置、投影式測微光度計（以上島津製作所製）および微量天秤（長計量器製）である。

2.2 試料の前処理

KLINGER ら⁶⁾は電解-塩素化処理後の酸化物系介在物を Borax($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) で溶融し、Co-クエン酸溶液で溶出し、これをスポイドで、予熱した黒鉛電極に滴下、吸収させて発光分光分析を行なっているが、再現性が悪いので、1試料につき3回撮影してその平均値を求めているので分析所要時間が長く、しかも試料調製後数時間以上経過すれば、珪酸の沈殿が生じるという欠点をもっている。

LÜDEMANN ら⁷⁾は、KLINGER 法と同様に試料を前処理し、回転円盤電極法にて、介在物を分析している。本法は高精度の得られる方法であるが、電極が高価であることが欠点といえよう。

GEIGUS⁸⁾は、試料溶液を霧状にしてからパイプ状の黒鉛電極内を通し、その先端でスパークによつて励起する新しい方法を考案しているが、アトマイザーを必要とするため、洗浄操作の必要性などを考えると、分析時間に問題がある。

MEYER ら¹⁰⁾は分離介在物を $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--Borax}$ からなる溶融合剤で溶融し、Co-クエン酸-塩酸からなる溶出液の一定量で溶出し、それを毛細管メスピペットに

て予熱した黒鉛電極に一定量滴下して発光分光分析する方法を考案している。この方法は溶融が速やかであり、溶融物の溶解も非常に迅速であり、珪酸の沈殿も生じないが、毛細管メスピペットを用いる点と $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$ および Borax をそれぞれ天秤ではかつて白金ルツボに入れる点が作業性に欠けているといえよう。

辻ら¹⁰⁾は FLICKINGER ら¹²⁾の考案した液槽付き電極 (Reservoir cupped center post) をさらに改良、簡易化した簡易液槽付き電極 (Reservoir cupped conical 略称簡易 RCC 電極) を考案している。FLICKINGER らは、黒鉛電極自身を加工して液槽を付けているのに対し、辻らはポリエチレン製カップ(1ポンドガラスビンの外栓)を黒鉛電極にさしこんで液槽とし、スポンジチタン中の Mg の定量により結果を得ている。

著者らは MEYER らの考案した試料前処理法をさらに作業性をよくするため、溶融合剤はあらかじめ $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$ および Borax を 3:3:4 (重量比) によく混合しておき、容量一定(100mg)の小さじで白金ルツボ(容量 3ml)に加えて試料を溶融した。Co-クエン酸-塩酸溶出液も感度を上げるために 2ml にし、試料溶液の混合をかねて白金ルツボからビニール管で作った容量 5ml の試験管に移すことによつて、一時保存できるようにするとともに、液槽付き電極に注ぎこみやすいように考案した。溶出液量に合わせて液槽も 1ポンド試薬ビンの内栓(電極をさしこんだ時の容量は約 1.5ml)を用いた。なお溶融合剤の添加量は、試料重量の 50 倍以上で良好な結果を得た。Co-クエン酸-塩酸溶出液の組成は、1l 中に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 19.76g, クエン酸 20g, HCl 240ml を含む。この溶出液では、重金属および Si の加水分解は起こらない。

2.3 検量線作成用標準溶液

検量線作成用標準溶液は、各元素の金属あるいは、純粋な塩類から調製した標準溶液を、溶融合剤および溶出液を含む溶液に順次添加して調製する。溶液の保存にはポリエチレンビンを使用する。なお電極液槽の容積が約 1.5ml であるから Table 1 に示した濃度は [$\mu\text{g}/2\text{ml}$]

Table 1. Composition of standard solution for calibration curve.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	TiO ₂	MgO	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	
1	20	20	20	20	5	5	5	5	5	$\mu\text{g}/2\text{ml}$ including, $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$ Borax, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Citric acid, HCl
2	50	50	50	50	10	10	10	10	10	
3	100	100	100	100	50	50	50	50	50	
4	200	200	200	200	100	100	100	100	100	
5	300	300	300	300	150	150	150	150	150	
6	400	400	400	400	200	200	200	200	200	
7	500	500	500	500	50	50	50	50	50	

で示してある。

2.4 分析線対

上記標準溶液を用いて各元素の分析線対を選定する予備実験を行ない次に示す分析線対を決定した。

Co 3082·62/Al 3082·16, Co 2871·24/Si 2881·59,
Co 2871·24/Fe 2739·55, Co 2871·24/Mn 2801·06,
Co 3137·33/Ca 3179·32, Co 3243·84/Ti 3239·04,
Co 2871·24/Mg 2790·79, Co 3284·46/Zr 3273·05,
Co 2871·24/Cr 2843·25

2.5 発光条件の検討

発光条件検討用の標準溶液を別に調製し、再現性、感度ともに優れた発光条件を求めるために次の実験を行なった。

2.5.1 励起電源

high voltage spark, multi source, DC arc の三種の電源について予備実験を行なったところ、溶液の励起電源としては、一次電圧 200 V, capacitance 0·007 μ F, inductance 50 μ H の high voltage spark が最も優れていることがわかったので、以下この電源を用いる。

2.5.2 励起時間

簡易液槽付き電極では、発光領域へ試料溶液が定量的に連続供給されるメカニズムは、励起時間によつてかなり変化するものと思われる。すなわち試料液面が低下すれば、それだけ試料溶液の発光部への供給が減少するので、ある一定時間以上の励起は、バックグラウンドを増加させるのみであり意味がないと考えられる。それゆえ励起時間を変え、最長有効励起時間を求め、Fig. 1 に示した。これによれば 50 sec 以上では試料溶液の供給が減少しはじめてはいるが、急には減少せずかなり持続性が

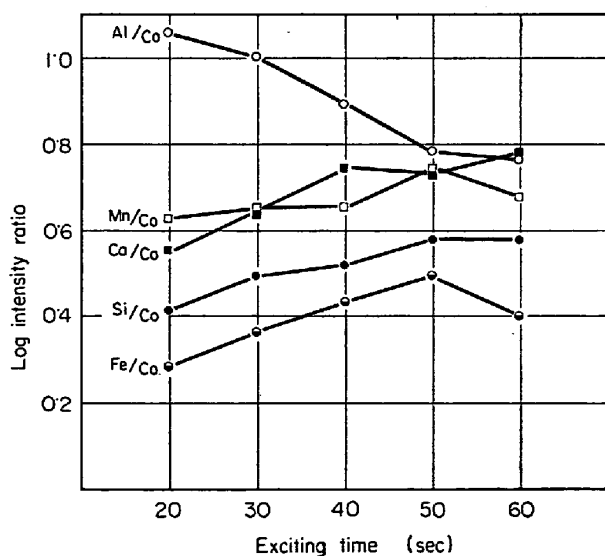


Fig. 1. The effect of exciting time on log intensity ratio.

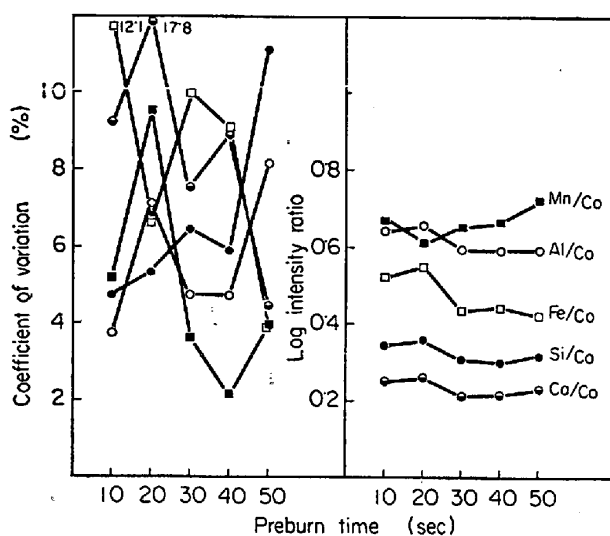


Fig. 2. The effect of preburn time on repeatability and log intensity ratio.

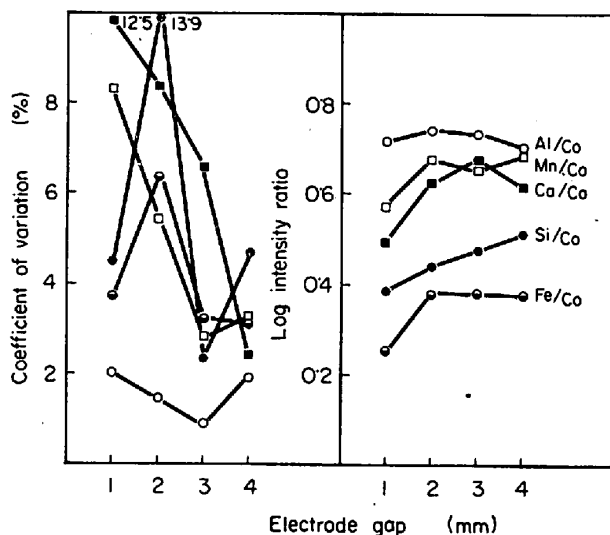


Fig. 3. The effect of electrode gap on repeatability and log intensity ratio.

あるものと思われる。

2.5.3 予備放電時間

発光状態を安定させてから露出をかけることは、再現性のよい露光を得る一要因であるので、予備放電時間を 10, 20, 30, 40, 50 sec と変化させて C.V. 値と黒度比を求め Fig. 2 に示した。この結果では予備放電時間は 40 sec で最もバラツキは小さいが、作業性を考慮して 10 sec を採用する。

2.5.4 電極間隙

一般に電極間隙は、2~3 mm がよいとされているが、電極間隙を 1, 2, 3, 4 mm と変化させて各 5 回の繰返し実験を行ない Fig. 3 を得た、溶液法では、電極間隙は広い方がよい結果を示しており、3 mm に決定する。

2.5.5 電極先端直径

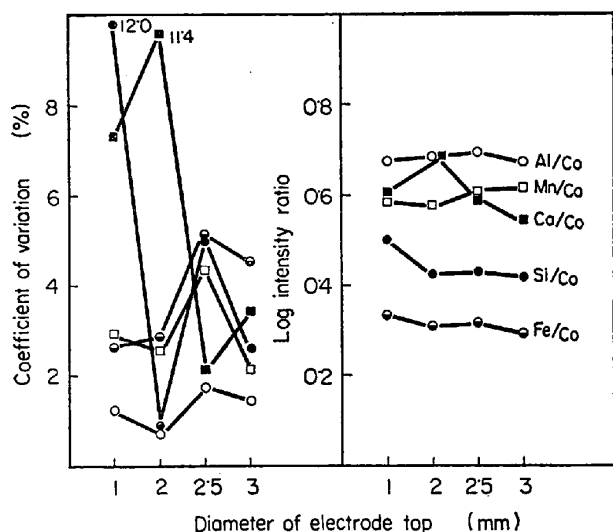


Fig. 4. The effect of diameter of electrode-top on repeatability and log intensity ratio.

黒鉛電極先端の最適直径を決めるために、 60° 円錐形に成形した電極の先端を直径 1, 2, 2.5, 3 mm にヤスリで平らにし、各 4 回の繰り返し実験から Fig. 4 を得た。2 mm が Ca を除いて再現性良好である。C.V. 値が高い理由は、電極先端直径のためでなく、電極中の不純物あるいは汚染によるものと考ええる。

2.5.6 電極先端と液面との距離

液槽付き電極における発光領域への試料溶液の供給は、電極先端の毛細管現象と放電熱による試料溶液の蒸発によるから、電極先端と試料液面との間隔による影響は大きいと考える。最適距離を求めるために、距離を 0, 0.5, 1.0, 1.5 mm と変え、5 回の繰り返し実験を行なったところ、Fig. 5 に示すごとく 0.5 mm が再現

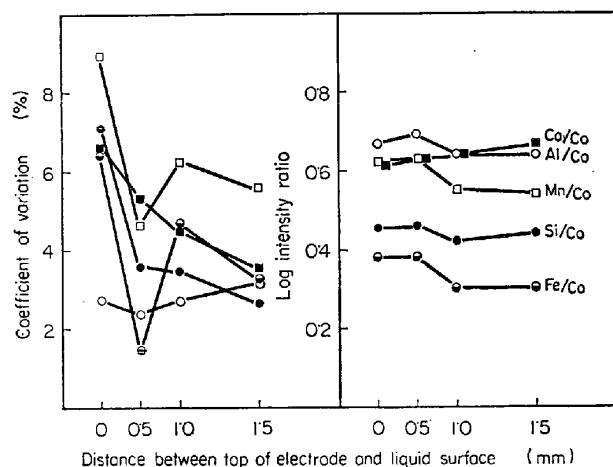


Fig. 5. Distance between top of electrode and liquid surface (mm). The effect of distance between top of electrode and liquid surface on repeatability and log intensity ratio.

性、黒度比ともに最適であった。

2.5.7 黒鉛電極空焼の必要性

発光部への試料溶液の供給が黒鉛電極の毛細管現象にかなり依存していることから、黒鉛電極はあらかじめアークで空焼して電極先端にアークによる細孔を作っておいた方が当然のことながら良好な結果を得る。

3. 分析方法

3.1 分析条件

2.5 で求めた発光条件をまとめて Fig. 6 に図示する。その他の条件は次のごとくである。

電源 (high voltage spark) は 1 次電圧 200V, 1 次電流 2.7A, 2 次電流 4.5mA, capacitance $0.007 \mu\text{F}$, inductance $50 \mu\text{H}$ である。分光写真器および露出条件はスリット $0.02 \times 2 \text{ mm}$ 中間スリット高さ 3 mm, 波長範囲 (1 次) $2400 \sim 3600 \text{ \AA}$ 予備放電時間 10 sec, 露出時間 50 sec, 写真乾板フジプロセスタイプである。分析線対は 2.4 に示したとおりである。

3.2 検量線の作成

2.3 に示した検量線用標準溶液を用いて 3.1 に示した条件で発光、撮影した写真乾板を測微光度計で測定し、各線対の黒度比 (I/S) を算出して濃度との関係を求め Fig. 7 (a), (b) に示した。

4. 分析結果

4.1 正確度と再現精度

マンガン鉱石にアルミナを加え、よく混合したものを比較試料として、化学分析値と本法による値とを比較し

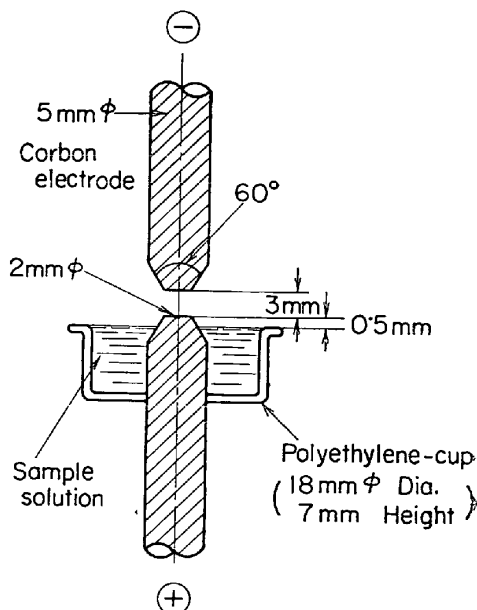


Fig. 6. Diagram of exciting zone.

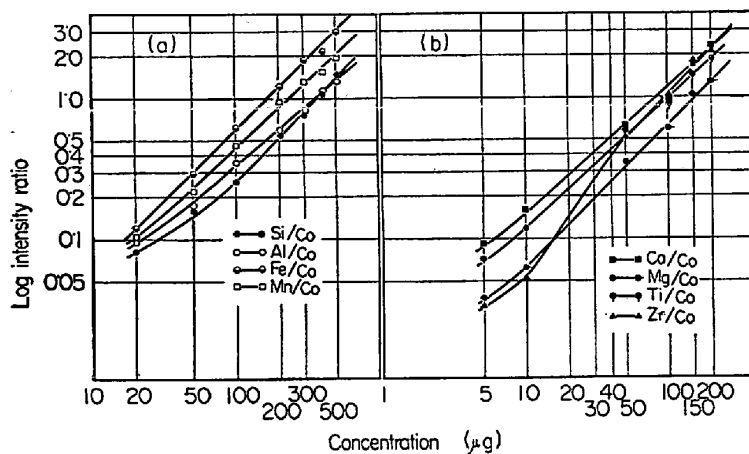


Fig. 7. Calibration curves.

Table 2. Accuracy and repeatability.

Element Method	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Mn (%)	Taken Sample (mg)
Chem. anal.	9.1	5.3	20.5	18.5	
Spectro. anal.	8.8	5.3	21.1	18.7	0.92
1	9.0	5.0	20.6	17.7	1.02
2	9.9	5.3	20.2	17.9	1.02
3	8.8	6.0	21.8	19.1	1.00
4	9.3	5.9	21.7	18.7	1.00
5	9.9	6.0	20.3	19.0	1.00
6	8.3	5.6	20.9	18.5	
$\bar{x}$	0.55	0.45	0.70	0.59	
σ	5.93	8.86	3.35	3.19	
C. V.					

た結果を Table 2 に示す。Al については試料重量 1mg を秤取するに足らず、混合が十分でなかつたためかな

Table 3. Comparison of results between chemical analysis and spectrochemical one using oxide inclusions isolated by I_2 -MeOH method.

Method	Chemical anal. (%)				Spectro. anal. (%)			
Ingredient	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO
Killed Steel	0.0057 52 40	0.0080 75 86	0.0195 65 82	0.0102 55 45	0.0049 41 49	0.0083 93 83	0.0094 104 137	0.0044 90 59
$\bar{x}$	50	80	114	67	46	86	112	64

Table 4. Results of oxide inclusions isolated by Slime method.

Ingredient	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	MnO (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	Total (%)	Taken Sample (mg)
Top								
>200 μ	35.0	5.3	2.2	53.5	0.4	1.7	99.1	1.01
200~150 μ	32.2	2.7	6.7	51.4	1.0	1.5	95.5	1.04
150~100 μ	30.4	2.7	7.5	50.0	2.1	1.8	94.5	1.02
100~50 μ	31.2	2.8	4.2	48.0	3.3	2.8	92.3	0.99
Middle								
150~200 μ	34.2	6.9	4.0	46.2	1.2	2.5	95.0	0.65
100~50 μ	38.0	6.1	3.6	44.0	3.2	2.2	97.1	1.04
50 μ >	30.6	9.2	7.1	45.8	4.6	2.5	99.8	0.48

り大きな C.V. 値を示している。Al を除いては化学分析値¹³⁾と非常によい一致を示しており、再現性も満足すべきものである。なお化学分析値はマンガン鉱石の定量法にしたがつて分析した一回だけの値である。

4.2 I_2 -MeOH 法による分離介在物の分析結果

同条件で 6 本の試料を溶解し、その中の 3 本を比色分析法¹⁴⁻¹⁶⁾によつて、他の 3 本を本法で分析した結果を Table 3 に示す。両方法の個々の分析値には、かなりの差はあるが、平均値は比較的よく一致している。介在物は元来偏析の大きいものであることからこの程度の差であ

れば一応満足すべきものであり、両方法間のバイアスもないといえる。

4.3 スライム法による分離介在物の分析結果

Si-Mn 脱酸キルド鋼塊をスライム法にて溶解し、得られた介在物を粒度別に分けて分析した結果を Table 4 に示す。なお少量の介在物をさらに粒度別に分けると試料量が著しく少なくなり 1mg 以下の場合もあるが、なら支障なく定量できる。分析精度は悪くなるが最低 0.1mg まで分析可能である。

5. 結 言

ヨウ素メタノール法、酸溶解法およびスライム法によつて得られた分離介在物、または超音波ジャックハンマ

一や鋼板の2枚板部より得られる異常析出物など極微量しか採取できない試料から多成分を分析するために、簡易液槽付電極を用いる溶液発光分光分析法を研究し、良好な結果を得た。

本法の特長は、下記のごとくである。

1) 回転円盤電極などの高価な電極を必要とせず、普通の棒状黒鉛電極と、1ポンド試薬ビン用のポリエチレン製のキャップがあればよい。

2) 微量(100 μ g以上)の試料から多成分の同時定量が可能である。

3) 分析精度、正確度ともに優れている。

4) 分析所要時間、分析原価ともに化学分析法に比べ半分以下である。

本研究で取り扱った分析元素は、Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Ti, Zrの8元素であり、便宜上それぞれの酸化物として検量線を作成したが、Ti, Zrなどについては、炭化物および窒化物を生成しやすいので、適当な表示とはいえない。したがって何を定量したかによつて適当な係数を乗ずる必要がある。

本研究において特に注目すべきことは、100 μ g程度の1粒の介在物でさえ、その組成を明らかにすることができることであり、X線マイクロアナライザーを併用することによつて、より高度な介在物関係の研究が可能となつてきた。

おわりにのぞみ、本研究の実施にあたり、種々適切な助言を賜つた富士製鉄中央研究所分析研究室の川村和郎室長に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) SANDELL: *Chemical Analysis*, 3 (1959), p. 228, p. 370, p. 611, [Interscience Publishers]
- 2) David F. BOLTZ: *Chemical Analysis*, 8 (1958), p. 53, [Interscience Publishers], New York
- 3) 学振編: 鉄鋼化学分析全書(新版)第8巻(1963), p. 172, [日刊工業新聞社]
- 4) 池上, 神森: 分析化学, 7 (1958), p. 636
- 5) 二村, 島田, 大羽: 分析化学, 13 (1964), p. 961
- 6) P. KLINGER and W. KOCH: *Beiträge zur Metallkundlichen Analyse*, (1949), p. 301~312
- 7) K. F. LÜDEMANN, H. W. FENZKE and F. GRUNER: *Neue Hütte*, 5 (1960) 4, p. 238~244
- 8) E. GEGUS: *Kohasy. Lapok.*, 96 (1963), p. 377~381
- 9) J. JUSKO and H. GUYER: *Met. Ital.*, 55 (1963), p. 412
- 10) S. MEYER and O. G. KOCH: *Spéctrochimica Acta* (1959) 8, p. 549~556
- 11) 辻, 阿部, 安藤: 分析化学, 11 (1962), p. 648~653
- 12) L. C. FLICKINGER, E. W. POLLEY and F. A. GALLETTA: *Analyt. Chem.*, 30 (1958), p. 502
- 13) 学振編: 鉄鋼化学分析全書(新版)第9巻(1963), p. 87, [日刊工業新聞社]