

543.422, 5: 546.3: 669.14

原子吸光分析法による鋼中 Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, V, Ti

および Al の定量*

遠藤芳秀**・畑 俊彦**・中原悠紀**

Determination of Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, V, Ti and Al in Steel
by Atomic-Absorption Spectrophotometry

Yoshihide ENDO, Toshihiko HATA and Yuki NAKAHARA

Synopsis:

An accurate, precise and rapid method has been presented for the atomic absorption spectrophotometric determination of Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, V, Ti and Al in steel.

The sample is dissolved in acid. The solution prepared to volume and aliquot is subjected to the atomic absorption analysis of Mo, V, Ti and Al by nitrous-oxide acetylene flame and other elements by air acetylene flame referring to the calibration curves.

Influenced by large amounts of Fe and other elements, the determination of Cr and Mo should be done in the presence of the suppressor, NH_4Cl for Cr and K_2SO_4 for Mo.

On the determination of Ti, Al was added both for the enhancement of sensitivity and the suppression of other elements.

The apparatus employed was a Nippon Jarrell-ash AA-I type with a water cooling fish tail burner having a slot 0.4mm by 50mm.

(Received Aug. 27, 1968)

1. 緒 言

製鉄、製鋼技術の著しい発展に伴い、近年分析機器の進歩も目覚ましいものがある。特に真空発光分析装置、蛍光X線分析装置などは、操作の簡易性、迅速性において、工程分析必須の機器となり、生産工程に寄与している。しかし、これらの装置は必ずしも多能的なものでなく、試料履歴、マトリックスの影響などを受けやすく、分析対象はおのずと限界がある。したがって工程以外の不定形試料の分析にはいまだ化学分析の依存度が高いのが現状である。

著者らは化学分析合理化の一環とし、原子吸光分析法を導入し、鉄鋼およびその原材料分析への応用について実験し、先に鉄鉱石中の各元素の定量について報告した¹⁾²⁾。

その後、鉄鋼中各元素定量の可能性についても実験し、マンガン、銅、ニッケル、クロム、モリブデン、バナジウム、チタン、アルミニウムなど、作業分析に十分実用可能なことがわかつたので報告する。

2. 試薬および装置

2.1 試 薬

おのおのの元素の標準溶液は、できるだけ高純度の金属を、塩酸あるいは硝酸に溶解し、1000ppm あるいは5000ppm の溶液を作成した。

検量線用鉄は電解鉄を使用し、あらかじめ標準添加法で原子吸光分析により分析すべき成分を定量し、検量線作成に際して差し引いた。

その他、試薬はすべて特級品を使用し、水はイオン交換純水を用いた。

2.2 装 置

日本 JARRELL ASH AA-I 型を使用し、回折格子ブレース波長 3000 Å, 光電子増倍管は R-106 を内蔵させた。光源は Westinghouse 社製の Hollow cathode lamp (単元素用) を使用した。

バーナーは噴出孔 0.4×50 mm の水冷魚尾状バーナー (亜酸化窒素-アセチレン炎用) を使用した。炎は Mn, Cu, Ni, Cr に空気-アセチレン炎, Mo, V, Ti, Al に亜酸化窒素-アセチレン炎を使用した。

記録計は柳本製 RA-2511S 型を使用し、必要に応じ、SX61 型目盛拡大装置を用いた。

* 昭和43年8月27日受付

** 川崎製鉄(株)水島製鉄所

3. 実 験

原子吸光分析法による鋼中各元素の定量については、SCHOLLES の総説⁹⁾、その他に報告されている^{4)~8)}。

著者らも鋼中 Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, V, Ti, Al の実用化について実験した。Mn, Cu, Ni については諸文献^{4)~8)}に示されているように、空気-アセチレン炎で容易に定量可能であつたが、Cr については Mn, Ni などの含有量が大きくなると分析値に影響するため、高合金鋼に対しては類似の鋼種の検量線により標準化するか、あるいは塩化アンモニウムなどの抑制剤を加えて、その影響をマスクする必要があつた⁷⁾。Mo を亜酸化窒素-アセチレン炎を用いて定量する場合も Cr と同様に Fe をはじめ、Mn, Ni, Cr などの影響があつたので、妨害抑制剤を検討したところ、硫酸カリウムの添加が効果的であつた¹⁰⁾。また、Ti に対してはアルミニウムの添加が効果的なことがわかつた²⁾¹¹⁾。

鋼中の Al については先に報告したように、微量酸可溶性 Al の定量¹²⁾は容易であり、必要に応じて酸不溶性 Al の定量も可能である。

..V に対しては、亜酸化窒素-アセチレン炎により容易に定量可能であつた。なお、これら元素の定量実験の詳細については、別に報告しているので参照せられたい¹²⁾¹⁰⁾。

以上の知見により、各種鋼種を用いて各元素を定量し、標準値あるいは化学分析値と比較した。試料の前処理、検量線用基準液の調製などはできるだけ共通化し、作業の能率化をはかつた。

3.1 測定条件の設定

測定波長は感度、ランプ光強度、試料の含有量範囲を考慮して最適な波長を選んだ。放電電流はスケール拡大した場合にノイズが小さく、しかも安定性のある電流値を検討して設定した。空気（亜酸化窒素）流量とアセチレン流量は被検出元素の感度を増減させるが、炎の安定性、検量線の直線性、ノイズの最小となる流量比などを中心に検討したところ、Cr を除いてこれらを満足させる流量は最高感度を示す流量と一致した。

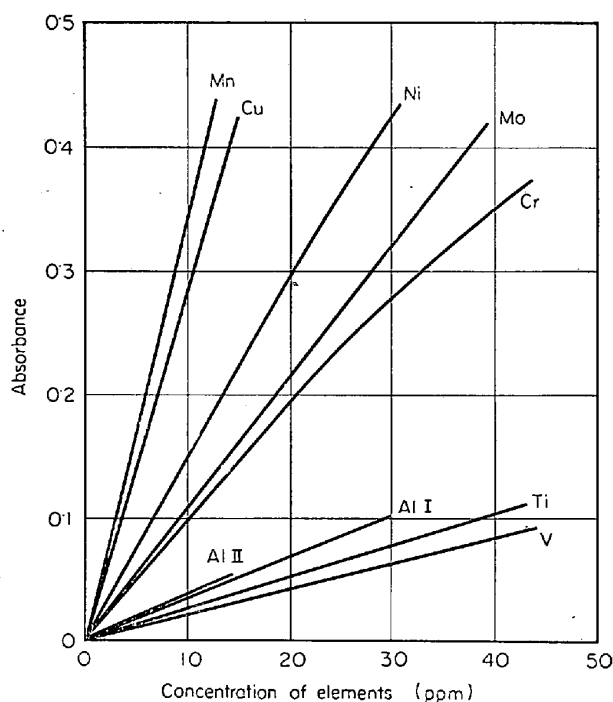
Cr は他の元素に比較してアセチレン流量を増すと感度は増大するが、Cr 測定時に鉄の影響が不規則にあらわれ再現性を悪くする。Table 1 に本実験に使用した測定条件を示した。なお、ランプよりの光は中心がバーナー上 5 mm の位置を通るようにバーナーの高さを調節した。

3.2 検量線用基準液の調製

本法による各種成分の分析範囲を、酸可溶性 Al:0.005

Table 1. Condition of measurement.

Element	Wave length (Å)	Lamp current (mA)	Air flow (l/min)	Nitrous oxide flow (l/min)	Acetylene flow (l/min)
Mn	2795	12	8.0	—	1.6
Cu	3247	10	8.0	—	1.6
Ni	2320	18	8.0	—	1.6
Cr	3579	10	8.0	—	1.6
Mo	3133	20	—	5.5	4.5
V	3184	16	—	5.5	4.5
Ti	3643	16	—	5.5	4.5
Al	3962	12	—	5.5	4.5



Mn, Cu, Ni, V } : Fe 1%, HCl (1+9)
 Al I (for acid sol Al) }
 Cr : Fe 1%, NH₄Cl 1%, HCl (1+9)
 Mo : Fe 1%, K₂SO₄ 1%, HCl (1+9)
 Ti : Fe 1%, Al 0.02%, HCl (1+9)
 Al II (for acid insol Al) : K₂S₂O₇ 2%, HCl (1+19)

Fig. 1. Calibration curve for elements.

~0.30%, 酸不溶性 Al : 0.001~0.050%, Cu, Ti : 0.01~0.5%, Mn, Ni, Cr, Mo, V : 0.01~2.0% と仮定し、検量線用基準液を作成した。

基準液は共存元素の影響が無視しうる元素、すなわち Mn, Cu, Ni, V, 酸可溶性 Al は同一溶液で作成した。また妨害抑制剤を必要とする元素の Cr, Mo, Ti およびアルカリ溶融を必要とする酸不溶性 Al は、それぞれ別個に作成した。作成方法は、電解鉄 1g をビーカーに秤取し、塩酸 (1+2) 30 ml と過酸化水素水 (30%) 2~3 ml で溶解し、加熱して過剰の過酸化水素を分解後、2.1 で調製した標準溶液を測定液が上記の範囲を満足させるように添加した。

Table 2. Standard solution for Mn, Cu, Ni, V and Al-calibration curves.

Mark	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	V (ppm)	Al (ppm)	Added in solution
1	0	0	0	0	0	
2	20	2	2	2	1	
3	40	5	5	5	2	
4	60	10	10	10	4	
5	80	15	20	20	6	
6	100	20	40	40	8	
7	120	25	60	60	10	
8	140	30	80	80	15	
9	160	40	100	100	20	
10	180	50	150	150	25	
11	200	—	200	200	30	

別個に作成した基準液のうち、Cr 測定用には塩化アンモニウム 1g、Mo 測定用には硫酸カリウム 1g、Ti 測定用には Al 20mg (Al 10mg/ml 標準溶液により) をそれぞれ添加した後、水で正確に 100 ml とした。また、酸不溶性 Al 用基準液は塩酸 5 ml とピロ硫酸カリウム 2g を 100 ml メスフラスコに加え、Al 標準溶液を添加した後、水で正確に 100 ml とした。一例として、Table 2 に Mn, Cu, Ni, V, Al の検量線用基準液の組成を示し、3・1 の測定条件で得たおのおのの検量線を Fig. 1 に示す。しかし実際試料の定量では各測定成分の含量に応じ、微量の場合は目盛拡大装置を使用し、含量の高い場合はバーナーを回転させて光路長対応を調整し感度を減少させるなどの方法を用い、それぞれする検量線より各成分を定量した。

3・3 実際試料の定量

(1) Mn, Cu, Ni, V, Al の定量

試料 1 g を 300 ml ビーカーに秤取し、塩酸 (1+2) 30 ml と過酸化水素水 (30%) 2~3 ml で加熱溶解し、過剰の過酸化水素を揮散させた後、100 ml メスフラスコにろ過する。残渣は温塩酸 (2+100) と温水で洗浄後、冷却して水で正確に 100 ml とした。なお、銑鉄、タングステンを含む試料は王水で溶解後、乾固し、塩酸 10 ml で折出塩を溶解後ろ過し、上記と同様に処理した。

この液を被検出元素の濃度と感度に応じて、Fig. 2 に示すようにバーナーヘッドの回転、目盛拡大装置の使用によるスケール拡大などによつて測定溶液の吸光率ができるだけ 10~60% に入るようにした。目盛拡大装置を使用した場合、スケール拡大はすべて 5 倍あるいは 10 倍とし、吸光率を吸光度に換算することなく波高の対比により含有量を求めた。

(2) Cr の定量

試料 1 g を (1) と同様に処理した後、塩化アンモニ

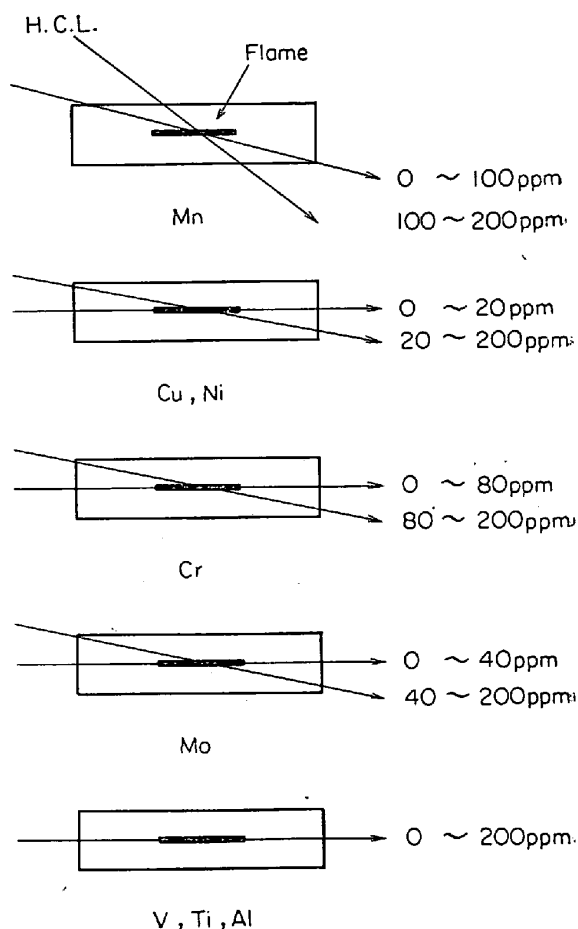


Fig. 2. Position of burner for H. C. L-beam.

ウム 1g を加え、水で正確に 100 ml として測定した。

(3) Mo の定量

試料 1 g を (2) と同様に処理した後、硫酸カリウム 1g を加え、水で正確に 100 ml として測定した。

(4) Ti の定量

試料 1 g を (2) と同様に処理した後、アルミニウム標準溶液 (10mg/ml) 2 ml を添加し、水で正確に 100 ml として測定した。

(5) 酸不溶性 Al の定量

(1) で得た残渣を灰化後、ピロ硫酸カリウム 1g で溶融し、水で正確に 50 ml として測定した。

以上の操作により得た実際試料の定量結果を Table 3, 4, 5 に示す。

この定量に用いた試料は主として日本鉄鋼標準試料、および N.B.S 標準試料を用いたが、Ti は標準試料が少なく、実際試料で高含有量の試料が得られなかつたので、Ti 含有量既知の標準試料に Ti 標準溶液を添加した合成試料も用いた。Al は社内標準試料、および実際試料を用いて化学分析値 (アルミノン法) と比較した。

Table 3, 4, 5 において、分析値の表示を Mn, Cu,

Table 3. Analytical results for Mn, Cu, Ni, Cr, Mo and V.

Sample	Components	Mn (%)			Cu (%)			Ni (%)		
		Stand- ard value	A-A value	Differ- ence	Stand- ard value	A-A value	Differ- ence	Stand- ard value	A-A value	Differ- ence
NBS* - 55E	Ingot	0.04	0.04	0	0.06	0.06	0	0.04	0.04	0
" - 134A	W2-Mo8-Cr4-V1	0.22	0.21	-0.01	0.10	0.09	-0.01	0.09	0.09	0
JSS** - 606.1	W18-Cr4-V1	0.31	0.32	+0.01	0.05	0.05	0	0.10	0.10	0
NBS - 170A	B. O. H Ti 0.3	0.32	0.31	-0.01	0.06	0.05	-0.01	0.03	0.03	0
JSS - 611.1	W6-Mo5-Cr4-V2	0.35	0.36	+0.01	0.06	0.06	0	0.07	0.07	0
" - 600.1	W4-Cr1	0.36	0.36	0	0.06	0.06	0	0.10	0.10	0
" - 440.1	C-steel	0.48	0.47	-0.01	0.04	0.03	-0.01	0.01	0.02	+0.01
" - 110.1	Pig iron	0.53	0.51	-0.02	0.06	0.06	0	(0.007)	(0.008)	(+0.001)
" - 421.1	C-steel	0.61	0.63	+0.02	0.03	0.03	0	0.02	0.02	0
" - 502.1	Cr1	0.71	0.71	0	0.07	0.07	0	0.05	0.05	0
" - 601.1	Cr1-W1	0.75	0.74	-0.01	0.08	0.07	-0.01	0.06	0.06	0
" - 510.1	Ni-Cr-Mo	0.76	0.75	-0.01	0.15	0.16	+0.01	0.50	0.52	+0.02
" - 153.1	Ni1-Cr1-Mo1	0.77	0.78	+0.01	0.13	0.13	0	1.06	1.06	0
" - 605.1	Ni2-Cr1	0.87	0.87	0	0.08	0.09	+0.01	1.64	1.61	-0.03
" - 516.1	Ni3-Cr2	0.97	0.96	-0.01	0.08	0.08	0	3.03	—	—
" - 151.1	Ni3	1.37	1.38	+0.01	0.47	0.48	+0.01	2.86	—	—
" - 654.1	Ni20-Cr25	1.54	1.56	+0.02	0.07	0.06	-0.01	19.80	—	—
NBS - 160A	Cr19-Ni14-Mo3	1.62	1.63	+0.01	0.17	0.18	+0.01	14.13	—	—
JSS - 651.1	Ni9-Cr19	1.78	1.78	0	0.08	0.08	0	8.86	—	—
" - 652.1	Ni12-Cr17-Mo2	1.94	1.97	+0.03	0.22	0.22	0	11.79	—	—

Sample	Components	Cr (%)			Mo (%)			V (%)		
		Stand- ard value	A-A value	Differ- ence	Stand- ard value	A-A value	Differ- ence	Stand- ard value	A-A value	Differ- ence
NBS* - 55E	Ingot	(0.006)	(0.005)	(-0.001)	0.011	0.012	+0.001	—	—	—
" - 134A	W2-Mo8-Cr4-V1	3.67	—	—	8.35	—	—	1.25	1.27	+0.02
JSS** - 606.1	W18-Cr4-V1	3.89	—	—	0.51	0.48	-0.03	1.01	1.00	-0.01
NBS - 170A	B. O. H Ti 0.3	0.01	0.01	0	0.005	0.007	+0.002	0.009	0.012	+0.003
JSS - 611.1	W6-Mo5-Cr4-V2	3.95	—	—	4.85	—	—	1.92	1.95	+0.03
" - 600.1	W4-Cr1	0.90	0.88	-0.02	0.18	0.17	-0.01	0.13	0.13	0
" - 440.1	C-steel	0.02	0.02	0	0.003	0.003	0	—	—	—
" - 110.1	Pig iron	0.01	0.01	0	—	—	—	0.015	0.018	+0.003
" - 421.1	C-steel	0.03	0.03	0	0.002	0.002	0	—	—	—
" - 502.1	Cr1	1.00	1.02	+0.02	0.17	0.16	-0.01	0.004	0.006	+0.002
" - 601.1	Cr1-W1	0.93	0.90	-0.03	0.035	0.032	-0.003	0.016	0.015	-0.001
" - 510.1	Ni-Cr-Mo	0.44	0.44	0	0.17	0.16	-0.01	—	—	—
" - 153.1	Ni1-Cr1-Mo1	1.10	1.08	-0.02	1.26	1.28	+0.02	0.22	0.22	0
" - 605.1	Ni2-Cr1	0.87	0.86	-0.01	0.42	0.40	-0.02	0.17	0.17	0
" - 516.1	Ni3-Cr2	1.68	1.71	+0.03	0.40	0.40	0	0.010	0.011	+0.001
" - 151.1	Ni3	0.11	0.12	+0.01	0.053	0.050	-0.003	0.057	0.062	+0.004
" - 654.1	Ni20-Cr25	24.71	—	—	0.069	0.070	+0.001	—	—	—
NBS - 160A	Cr19-Ni14-Mo3	18.74	—	—	2.83	—	—	0.051	0.056	+0.005
JSS - 651.1	Ni9-Cr19	18.65	—	—	0.072	0.074	+0.002	—	—	—
" - 652.1	Ni12-Cr17-Mo2	17.44	—	—	2.46	—	—	—	—	—

* National Bureau of Standards

** Japanese Standards of Iron and Steel

Ni, Cr はすべて小数点以下第2位, Mo, V, Ti, Al はその分析値 (あるいは標準値) が 0.10% 未満の時は小数点以下第3位, 0.10% 以上はすべて第2位で示した。また, 各元素の定量範囲は 2% を限度とし, これ以上のものは測定を行なわなかった。

4. 考 察

本報告では各成分の前処理, 測定を統一する意味で,

試料秤取 1 g, 溶解酸は塩酸+過酸化水素 (あるいは塩酸+硝酸), 液量は 100 ml, 測定波長は各元素 1 本としたが, これらは各元素の感度, 含有量に応じ秤取量を減じるか, あるいは分液, 希釈する方法も考えられる。溶解酸も対象鋼種, 対象成分によつては硫酸, リン酸, 過塩素酸の使用も有効である。これらの場合, 検量線作成の際に試料とほぼ同量の鉄, 酸を添加する必要がある。

測定波長についても元素によつては感度の異なる数本

Table 4. Analytical results for Ti.

Sample	Components	Stand- ard value (%)	A-A value (%)	Differ- ence (%)
JSS -500·1	Cr 1-Mo 0·2 steel	0·007	0·008	+0·001
	+Ti 0·10%	0·11	0·11	0
	+Ti 0·20%	0·21	0·21	0
〃 -501·1	Cr 1-Mo 0·2 steel	0·018	0·018	0
	+Ti 0·30%	0·32	0·32	0
	+Ti 0·40%	0·42	0·41	-0·01
〃 -111·2	Pig iron	0·070	0·069	-0·001
〃 -110·1	〃	0·055	0·057	+0·002
〃 -112·2	〃	0·038	0·036	-0·002
NBS- 19 g	A. O. H	0·027	0·030	+0·003
〃 -170A	B. O. H	0·28	0·28	0

Table 5. Analytical results for Al.

Sample	Components	Acid soluble Al (%)		Acid insolu- ble Al (%)	
		Anal value	A-A value*	Anal value	A-A value*
KSS*-115	Low alloy steel	0·003	0·003	0·009	0·008
-114	〃	0·007	0·005	0·009	0·009
-32	〃	0·008	0·007	0·012	0·010
-30	〃	0·023	0·024	0·009	0·009
-113	〃	0·047	0·048	0·010	0·010
-112	〃	0·050	0·053	0·008	0·007
No-1	C-steel	0·076	0·073	0·022	0·024
-2	〃	0·099	0·098	0·044	0·049
-3	〃	0·17	0·17	0·029	0·031
-4	〃	0·19	0·18	0·047	0·045
-5	〃	0·27	0·27	0·058	0·062

* Aluminone method

** Kawasaki Steel Corp., Standard Samples

のスペクトル線を有するので、これを有効に使用すれば、測定範囲の拡大に役立つ。

また、標準化の方法として当所では、5～6本の試料を噴霧するたびに基準液を噴霧して、常に装置、炎に起因する感度の変化をチェックしている。つぎに同一試料溶液で多成分を定量する場合、空気-アセチレン炎、亜酸化窒素-アセチレン炎を必要に応じて切り換えなければならない。これを迅速に行なうためにバーナーは亜酸化窒素用バーナーで両用し、空気と亜酸化窒素の切り換え可能な流量計を使用しているが、切り換え時の逆火の危険は、十分なアセチレン流量を維持することにより避けることができる。以下各元素別の考察を述べる。

(1) Mn

全鋼種にわたり精度よく分析でき、標準値ともよく一致した。このことは少なくとも2% までについては検量線用溶液の組成と、試料の組成の違いは無視できる。分析下限は目盛拡大装置を使用することにより0·001% (誤差 $\pm 0·0001\%$) まで拡大できる。

(2) Cu

全鋼種について精度よく分析できる。分析下限は目盛拡大装置を使用することにより0·001% (誤差 $\pm 0·0001\%$) まで拡大できる。

(3) Ni

少なくとも2% までは本法により精度よく分析する。分析下限は目盛拡大装置を使用することにより0·001% (誤差 $\pm 0·0002\%$) まで拡大できる。

(4) Cr

鉄および共存元素の影響は NH_4Cl の添加と炎の状態に注意することにより、2% までの試料に適用できる。分析下限は目盛拡大装置を使用して0·001% (誤差 $\pm 0·0002\%$) まで拡大できる。

(5) Mo

鉄および共存元素の影響は K_2SO_4 の添加により抑制され、しかも K_2SO_4 を添加しない溶液に比べて約1·7倍増加する。酸の溶解に硫酸を使用する場合には KCl を添加しても同様の効果がある。本法においてWを含む試料は若干低値を示した。これは析出したタンゲステン酸に Mo が吸着したためと思われる。これは試料の溶解に硫酸+リン酸を使用し、検量線も同様の酸を使用することにより解決できる。分析下限は目盛拡大装置を使用して0·001% (誤差 $\pm 0·0005\%$) であつた。

(6) V

全鋼種について良好な結果が得られた。Mn, Cu, N と同様に試料の組成は考慮を払う必要がない。分析下限は目盛拡大装置を使用して0·005% (誤差 $\pm 0·001\%$) であつた。

(7) Ti

共存元素の影響は Al を添加することにより十分抑制できる。分析下限は目盛拡大装置を使用して0·01% (誤差 $\pm 0·002\%$) であつた。

(8) Al

酸溶解後の試料をろ過分離することにより、容易に酸可溶性アルミニウムと酸不溶性アルミニウムとを分別定量できる。分析下限は目盛拡大装置を使用して酸可溶性アルミニウムは0·005% (誤差 $\pm 0·001\%$)、酸不溶性アルミニウムは0·001% (誤差 $\pm 0·0005\%$) であつた。

5. 結 言

原子吸光分析法により鋼中の Mn, Cu, Ni, Cr, V, Ti および Al の定量を行なつた。本法は標準化の容易な点により、精度、正確性が優れ、また操作が簡単で迅速性を有するので作業能率の著しい増大が期待できる。

文 献

- 1) 遠藤, 畑, 中原: 分析化学, 17 (1968), p. 679
- 2) 遠藤, 畑, 中原: 分析化学, 投稿中
- 3) P. H. SCHOLLES: Analyst, 93 (1968), p. 197
- 4) 厚谷: 分析化学, 15 (1966), p. 247
- 5) 厚谷: 分析化学, 15 (1966), p. 672
- 6) 鷺見, 中井, 中原: 学振報告 19 委 8619
- 7) L. BARNES: Analyt. Chem., 38 (1966), p. 1083
- 8) G. F. KIRKBRIGHT, A. M. SMITH and T. S. WEST: Analyst, 91 (1966), p. 700
- 9) J. A. BOWMAN, J. B. WILLIS: Analyt. Chem., 39 (1967), p. 1210
- 10) 遠藤, 畑, 中原: 日本分析化学会 1968 広島大会 講演, 分析化学投稿中
- 11) 鷺見, 中井: 学振報告 19 委 8759
- 12) 遠藤, 大島, 中原: 分析化学, 16 (1967), p. 364