

(287)

鋼中カルシウムの発光分光分析法

日本鋼管 技術研究所 工博 井樋田 睦

永 井 守 ○河 井 良 彦

1. 緒 言

最近カルシウム快削鋼などカルシウムを添加した鋼種が出現し、低濃度のカルシウムを定量する必要が多くなった。化学分析法も分光分析法も従来の定量法では前処理が繁雑であるので、能率向上のために固体試料を直接発光する分光分析法を検討した。分光分析用の標準試料がないのでまず回転電極を用いる溶液分光分析法を検討確立し、この方法によって標準値を決定した試料により直接分光分析する方法を確立した。

2. 実験装置

分光器：エバート型平面回折格子分光写真器 発光装置：島津高性能発光装置

測光装置：島津投影式マイクロホトメーター（PD-20型）

3. 回転電極を用いる溶液分光分析法

試料の調整：鋼試料2gを硫酸（1+9）20 mlで溶解した後、過酸化水素水（30%）5 mlを加え酸化し、水銀陰極電解して鉄その他を分離した後その2分の1を分取し（50 ml）、コバルトの内標準液（Co 50 mg/ml）を1 ml 加え溶液試料とした。

励起および測定：溶液試料1 mlを磁製ボートに移し黒鉛の回転電極を用い高圧スパークで励起発光させスペクトルを撮影し、コバルトとカルシウムのスペクトル線の強度比を測定した。使用した線対はCa II 3933.6 Å / Co I 3995.3 Åである。予備放電および露光時間をムービングプレート法で検討し、スペクトル線の強度比が安定する条件を求め、予備放電120秒、露光30秒と決定した。作成した検量線から実際試料を定量し、この試料を直接分光分析用の標準試料に供した。

4. 固体試料の直接発光分光分析法

発光条件の検討：試料を空気、アルゴン、窒素、炭酸ガス中で励起し、カルシウムの検出感度と強度比の再現性を種々の発光条件（高圧スパーク、低圧スパーク）で検討した。この結果、検出感度に対する雰囲気の効果はアルゴン気流中が最も良く、空気中では感度のないことがわかった。また試料の極性はマイナスの方が感度が良い。アルゴン気流中では高圧スパーク、低圧スパークとも感度は良いが、スペクトル線の強度比の再現性は表1に示すように低圧スパークの方がよいことがわかった。表2に確立した分析条件を示す。この方法によって鋼中のカルシウムを5～200 ppmの範囲で迅速に定量できるようになった。精度は $\bar{x} \pm 50$ ppmで CV $\pm 13\%$ である。

表1. 強度比の再現性

発光条件 線区	高圧スパーク	低圧スパーク
1	1.21	1.06
2	0.84	1.07
3	0.96	1.02
4	0.73	1.07
5	0.77	1.04
平均	0.90 ₂	1.05 ₂
標準偏差	0.19 ₇	0.02 ₂
変動係数(%)	21.8	2.1

表2. 分析条件

発光条件：L, V, S
電圧：700V C：20 μ F
L：50 μ H R：25 Ω
試料形状：6 ϕ 丸棒
対 極：6 ϕ Cu (90°円錐)
雰囲気：アルゴン (10 l/min)
予備放電時間：15秒
露光時間：15秒
分析線対：Fe I 3930.3 Å / Ca II 3933.6 Å