

平均値では中心部が一番低値を示し、中間部は中心部に比べて 0.0041%，外周部は 0.0024% 高値を示し、全体の σ は 0.0014% であつた。

(4) 鋼種による鉛量の差

化学分析による鉛の定量では鋼種によつて、他元素の影響の注意を必要とすることがあるが、1.2% までの Cr, 0.3% までの Mo を含有する試料についての結果では影響は認められなかつた。

(5) その他の検討事項

以上のほか工場電源の調査、X線管球の経済性を考慮した電圧電流の検討、測定方法の選択、防 X線対策などの検討を行い、ノコ断面標準試料により検量線を作成した。

(6) 分析精度

82 試料について平行分析を行なつた結果 (化学分析・X線分析共同一試料について 3 回のくり返し分析を行なつた)、3 回分析の \bar{R} から求めたくり返しの σ は化学分析 0.0041%，X線分析 0.0019% であり、X線分析値と化学分析値の相関係数は 0.91、X線分析値から推定した化学分析値の σ は 0.0049% であつた。

(7) 分析能率

本装置は 1 名の分析者で連続操作が可能である。当社では、2 分間の定時計数法を主体とし、補助手段としてチャート記録法により自動記録を行う 2 方法を併用しているが、実働 7 時間で 1 日約 150 件の分析が可能である。

IV. 結 言

以上述べたごとく X線分析装置による鉛快削鋼中の鉛分析は、能率よく、従来の化学分析に比べて精度も満足すべき結果を得ることができた。

(101) 鋼中微量アルミニウムの定量分光分析

神戸製鋼所, 神戸研究部

工博 高尾善一郎・〇三好 敏

Spectrochemical Determination of Small Amount of Aluminium in Steel.

Zenichiro Takao, Satoshi Miyosi.

I. 緒 言

アルミニウムは脱酸剤のみならず、鋼のオーステナイト結晶粒度調整剤として広く用いられており、その調整効果の如何は鋼質に大きな影響をおよぼす。したがつて鋼中のアルミニウムを迅速かつ正確に定量し、調整効

果を早期に判定することは製鋼技術上重要な課題である。化学分析法は操作が複雑で長時間を要し、かつ少数の試料しか処理できない等の難点があるので、分光分析法をこの目的に応用するため、いろいろ検討した結果、ほぼ所期の目的を達成することができた。これは中型水晶分光写真器を用いる交流断続弧光法であるが、その後エバート型回折格子分光写真器を用い追加実験を行なつた結果をもあわせ報告したい。

II. 装 置

発光装置: ファイルスティッカー式交流断続弧光発生装置

分光写真器: 中型水晶分光写真器 (NQM-60 型)
エバート型平面回折格子分光写真器 (GE-340 型)

測光装置: 読取式マイクロホトメータ

III. 分光分析法要旨

取鍋試料 (ピン試料) またはピレット鍛造材 (平面試料) を、自電極または対電極を対せしめ、その極間を 2 mm とした後、フォイスナー高周波火花をイグナイターとする A. C 220 V, 3 または 6 A の arc を点弧 1/10 秒、消弧 9/10 秒の割合で断続し励起発光せしめスペクトログラムを得る。これを中型分光器にありては Fe 3116.63 Å / Al 3092.71 Å の分析線対を黒度比較法によつて、格子分光器では Al 3082.16 Å / Fe 3093.36 Å または Fe 3095.27 Å を分析線対として強度比較法によりそれぞれ測定し、0.008% ~ 0.15% の鋼中 Σ Al を定量する。

IV. 検 討 実 験

(1) 分 析 線

Al の分析線としては次の 4 本の中性原子スペクトル線が考えられる。

I Al 3961.53 Å, I Al 3944.03 Å, I Al 3092.71 Å, I Al 3082.16 Å 前二者は中型分光器では隣接線 (Fe, Mo) の妨害、重複があり作用することができないが後二者は Al 3092.71 Å に対する V 3093.13 Å の妨害の他はほとんど無視し得る。回折格子分光器の 2 次スペクトル (分散度: 2.4 Å/mm) を用うれば以上のごとき難点はない。他元素との同時定量をも考慮し Al 3092 および Al 3082 を分析線とした。

(2) 電 極 形 状

自電極法は (イ) 90° 円錐形 (ロ) 1 mm × 1 mm 屋根形, (ハ) 点対平面型の 3 種類を、対極法は (ニ) 銅および (ホ) 炭素棒をいずれも 90° 円錐形にしたものについて、いずれも弧光電流を 5 A とし、Al 線、および

背影の Opacity, 背影対 Al 線の黒度差, くり返し精度を検討した結果, 自電極, 対電極 (炭素棒) のいずれも, 点对平面型が優れていた。

(3) 弧光電流

弧光電流を 3, 5, 10, 13, 18 A の 5 段階に分け, 分析線の感度 (SN 比), くり返し精度について検討した結果, 自電極法には 3 A, 対電極法には 5 A が好ましいことが判つた。

(4) 発光時の金属アルミ, アルミナ, 窒化アルミナの挙動¹⁾²⁾³⁾⁴⁾

1940 年~1949 年において, 欧米の分光分析のほとんどが溶液法を採用し, それぞれ Σ Al, soluble Al, insoluble Al などを各個に定量している。Castro¹⁾ は Al 含有量 0.004~0.15% の範囲について検討し, 「分光分析における本質的な難点は soluble Al および insoluble Al (介在物の形状で存在するアルミナおよびアルミ化合物) の両者の存在に有り金属電極間の火花法は soluble Al に関してのみ正確な結果を与え, アルミナが幾分量でも存在する時は溶液分光, 分析法を奨めている。また金属電極法では鋼中アルミナの不規則な分布とアルミナの分光感度低下のために, 分光定量値は, soluble Al および Σ Al の中間値が得られる」と述べている。一方近年においてはたとえば米国 Timken Roller Bearing Co.²⁾では取鍋試料中の Σ Al 量をカントメーターにより定量し, 製品本体の McQuaid-Ehn 粒度との有意な相関性から, 粗粒鋼, 細粒鋼の区別を行なっている。

著者らが確立した分析方法においては下記のごとき実験事実を徴し, 金属アルミ, アルミナ, 窒化アルミの相互の間に何等分別蒸留的な気化は行われず, 一様に発光に寄与した結果, Σ Al としての定量値が得られることが判つた。

i) 検量線の直線性

本研究に用いた標準試料の化学成分は全アルミ中の金属アルミ量は約 0.001~0.1%, アルミナ, 窒化アルミはそれぞれ 0.001~0.01% にわたっているが交流断続

弧光による発光方法を用いる本法では全アルミ値をプロットすれば円滑な検量線が得られる。

ii) 分光分析値, 化学分析値の一致

電解鉄を真空熔解し, 脱ガス後, 炉中にてアルミを添加した Al 型試料, および炉中に CaCN_2 を添加し加窒後取鍋中にアルミを添加した AlN 型試料ならびに, 普通熔解の取鍋中にアルミを添加した Al_2O_3 型以上 3 型態の試料数十チャージを試験熔解し, 鍛造後, 化学ならびに分光法にて分析を行なつた結果, Σ Al として 0.010~0.100% の範囲にある 37 チャージについて, 両分析値間にはカタヨリは認められず, 差のバラツキの変動係数は 17.5% であつた。アルミの結合状態を異にし, かかる微量範囲の供試料中の全アルミの分析としては, かなりの一致が見られたといひ得る。

iii) 化学試薬による実験結果*

金属アルミ, アルミはそれぞれ分析試薬を用い, 窒化アルミは金属アルミを精製アムモニウムガスで窒化して作製したものならびに 200 メッシュの純炭素粉をそれぞれ一定量精秤した後, 磁製蒸発皿に採取しこれにブチルアルコールを 1.5 cc/g の割合で加え paste 状とし温煎上で 1 時間乾燥しつつ硝子筥で十分攪拌混合し, さらに空気浴中で 110°C, 1 時間乾燥しこれら合成粉末を各 1 g あて錠剤器にて加圧し径 15 mm, 厚さ 4 mm の錠剤を数個作製し, これを未知試料列とし, 金属アルミと炭素粉末を混合し錠剤としたものを標準列として分析を行なつた結果, Table 1 に示すごとく添加量の $\pm 10\%$ 以内で一致した結果を得た。

V. 結 言

中型水晶分光写真器またはエバート型回折格子分光写真器を用い, 交流断続弧光法により, 鋼中の全アルミニウムを 0.008~0.150% にわたり定量し得る分光分析法を確立した。これにより, 分析経費, 分析時間が節減され, 多数試料の全アルミニウムの定量が経済的に行えるようになり, さらに, 粒度調整効果が造塊後 3~4 時間後に判明し, 爾後の鋼塊の適切な取扱い, 製品の品質確保の面に貢献することができた。

Table 1, Composition of synthetic samples and analytical results.

	Sample No.	Carbon (g)	Al (g)	Al_2O_3 (g)	AlN (g)	Sum (g)	% Σ Al added.	% Σ Al founded.
Standard series.	S-1	9.9950	0.0050	—	—	10	0.05	—
	S-2	9.9900	0.0100	—	—	10	0.10	—
	S-3	4.9850	0.0150	—	—	5	0.30	—
Unknown series.	U-4	9.9811	—	0.0189	—	10	0.10	0.11 ₂
	U-5	9.9848	—	—	0.0152	10	0.10	0.09 ₀
	U-6	7.4890	0.0025	0.0047	0.0038	7.5	0.10	0.11 ₁

文 献

- 1) R. Castro: Spectrochimica Acta, 3 (1946) 18
- 2) O. Schliessman: Arch. f. Eisenhüttenw, 13 (1940) 295
- 3) C. G. Carlsson: Yern Konlorets Annalen, 126 (1942) 161
- 4) R. H. Colin, D. A. Gardner: Anal. Chem., 21(1947) 701
- 5) G. E. Ressler: Journal of Metals, Dec. (1953) 1622

(102) JIS カコテリン法における V の妨害とその除去法について

(鋼および銑鉄中の錫比色定量法—I)

京都大学工学部

工博 森田 志郎・工〇井ノ山直哉

On Interference of V in JIS-Cacotheline Method and Its Removal.

(Study on colorimetric determination of tin in iron and steel—I)

Shirō Morita, Naoya Inoyama

I. 緒 言

鋼および銑鉄中の Sn の定量法に関しては従来多数の報告がありそれらのうち、容量法はいずれも微量の Sn の定量には適しないが、比色法は微量の Sn の定量にも適しており、従来後藤ら¹⁾はカコテリン法およびジニチルジテオカーバミン酸ナトリウム法、若松²⁾はキナリザリン法、塚田ら³⁾はオキソダイズドヘマトキシリン法などが報告されている。また JIS 1226 の鋼および銑鉄中の Sn の定量法には、(1) 容量法、(2) 吸光光度法 (カコテリン法)、(3) ポーラログラフ法を制定している。著者らは銑鉄中の微量の Sn を分析する目的で JIS カコテリン法により Sn の定量が行なつた結果試料中にカコテリンにより発色する元素の中でとくに V が JIS の規定量以下でもそれらの影響が可成り現れることを見出したので、この欠点除去法を研究した。

II. JIS カコテリン法による V 0.1 mg

以下の試料の Sn 分析結果

1) 実験方法

実験方法: 電解鉄 0.1 g に V 0.1 mg (0.1%) を添

加したもの、および V 0.1 mg (0.1%) と Sn 0.02 mg (0.02%) を添加共存した合成試料について JIS カコテリン法の分析操作にしたがつて Sn の定量を行なつた。

2) 実験結果

たとえば Sn を添加せず V 0.1 mg のみ添加した試料および Sn 0.02 mg と V 0.1 mg を添加した試料の Sn 分析値は Table 1 に示すごとくいぢるしい高値を与えた。

III. 実験方法および実験結果

1) 実験方針

前述のごとく JIS カコテリン法において V 0.1 mg 共存した場合 Sn 分析値が高い原因は、比色液に残留する V のカコテリンによる発色に因ると考えられるので、まず JIS 法による Sn 定量後比色液中の残留 V 量を定量した。

次に、JIS カコテリン法の Sn 検量線は 3.7 N 塩酸に Sn 標準溶液を加えてアルミニウム還元を行なつた後カコテリンを加えて発色させその吸光度を測定して作製しているの、Sn 標準溶液の代りに V 標準溶液を用いて V の吸光度を求めた。この場合もし V 量と吸光度とに定量的な関係が得られるならば JIS カコテリン法において V が残留しても残留 V を定量して $A_{Sn+V} - A_V = A_{Sn}$ (1) 式の関係より Sn を定量できるであろう。

さらに、残留 V のカコテリンによる発色を防ぐ試薬として塩酸ヒドロキシルアミンを添加する方法について研究を行なつた。

2) 実験試薬 (記載を省略)

3) 実験装置 (記載を省略)

4) 実験操作および実験結果

a) JIS カコテリン法における V 残留量

JIS カコテリン法における比色液中の V 残留量を、前項 II の実験における Sn 分析後の比色液を用いてジフェーニルアミン法⁴⁾により定量した結果 Table 2 に示すごとく、V 0.1 mg を添加した合成試料において Sn 添加しないものおよび Sn 0.02 mg 添加したもののいずれの場合も V 0.042~0.066 mg が残留することを認めた。

b) カコテリンによる V 量と吸光度の関係

Table 1. The determination of synthetic tin samples (containing 0.1 mg V and Sn 0.02 mg+V 0.1 mg) by the JIS cacotheline method.

V Added (mg)	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Sn Added (mg)	0.000	0.000	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
Sn Obtained (mg)	0.124	0.114	0.109	0.117	0.118	0.118	0.121	0.116