

(122) 分光写真分析法による耐熱合金鋼中の微量ボロンの定量

特殊製鋼

○小泉 武二・沢井富美雄

Spectrographic Determination of Small Amount of Boron in a Heat-Resisting Alloy.

Takeji KOIZUMI and Fumio SAWAI

I. 緒 言

高合金鋼中の微量元素の定量は、湿式化学分析法においては、非常に困難であるため、分析精度の向上、所要時間の短縮の面からも、分光写真分析法を応用することは好ましいが、一般に炭素鋼、低合金鋼に活発に応用され、高合金鋼への応用研究と活用は比較的少ない。

今回われわれは、耐熱合金鋼（高合金鋼）中の0.0010~0.010%のボロンの定量を分光写真分析法で試みた。

分光写真分析法による鉄鋼中のボロンの定量については、A.S.T.Mの Suggested Method¹⁾、神戸製鋼所研究部²⁾、熊谷³⁾、R. H. STAINBERG⁴⁾ などによって報告されているが、これらはいずれも低合金鋼中の微量ボロンについてである。これらの実験では、いずれもボロンのスペクトル線分離の問題を含み、その分析法の困難なことが知れる。

われわれは、Fuess 110H 分光写真器を用い、交流断続弧光法で、重複露光により実験検討した結果、低合金鋼ではすでに報告したとおり²⁾ 良好なる結果がえられさらに高合金鋼においても所期の目的を達することができたので報告する。

II. 装 置

- 1) 分光写真器: 4.プリズム大型分光写真器 (Fuess 110H)
- 2) 発光装置: ホイスナー高周波火花発生装置およびファイルステッカー断続弧光発生装置 (Zeiss)
- 3) 測定装置: 分光分析用エパリュエイター (Fuess 118U)

III. 試 料

耐熱合金鋼試料の化学成分組成は Table 1 に示すごとくである。分光分析用標準試料は、湿式化学分析 (キナリザリン吸光度法) をくりかえして行ない、その平

Table 2. Boron % in standard samples.

Sample No.	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
Boron %	0.003 ₈	0.004 ₅	0.005 ₈	0.008 ₀	0.011 ₇

均値よりボロン含有量を決定した。Table 2 に標準試料のボロン含有量を示す。

分析作業の関係上平面試料 (30×30mm) を用い、炭素棒を対電極として行なつた

IV. 定量条件の検討

1. ボロンのスペクトル線について

ボロンの sensitive spectrum として知られているのは⁵⁾、

BI 2497.733 (500, 400)(1)

BI 2496.778 (300, 300)(2)

であるが、鉄鋼中のボロンの定量には (2) 線のみが使用されている。これは最強強度の (1) 線が、Fe スペクトル線と非常に隣接しているため、これを分離することが困難であるからである。われわれは、すでに Fuess 110H では、適当な条件のもとで、(1) 線の分離を認め⁷⁾、また (1) 線を使用して鉄鋼中の数 ppm のボロンの定量も可能であることを報告した⁵⁾。

しかしながら、目的の定量範囲においては、無理して (1) 線を使用するよりも、隣接線も少なく充分に分離できる (2) 線を使用する方が好ましく思われた。

2. 分析線対

線対となる Fe スペクトル線としては、BI 2496.778 の付近にあり、他の共存元素の影響を受けない、Fe 2503.66, Fe 2485.98, および Fe 2487.37 を選び BI 2496.778 と線対として、検量線の傾斜、安定性さらに選定点をも加味してもつとも妥当であると思われたつぎの分析線対を選定した。

Fe 2485.98/BI 2496.778

3. 重複露光について

ボロンは放電中に試料から揮散して失なわれ、また放電による酸化被膜の形成によつても、感度がいちじるしく低下するといわれている⁸⁾。したがつて、同一放電面でむやみに長時間放電しても、ボロンスペクトル線の黒度は増加せず、むしろ back ground のみが高くなり

Table 1. Chemical composition of the sample used. (%)

Elements	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Al
Composition	0.05	0.95	1.35	26.0	15.0	1.75	0.30	2.0	0.20

好ましくない。実験結果からは、放電時間 30 秒以後においてほとんどボロンの発光は行なわれなかつた。

それで、これを補うために、試料の数カ所で放電させ、このスペクトルを重複させる重複露光を試みた。

ボロン含有量の異なる試料を用いて、全露光時間が60秒になるように露光を1~4回重複させ、黒化度と重複回数との関係を調べた。その結果は重複回数が多くなるほど、ボロン含有量が高くなるにしたがつて、黒化度が増加する傾向にあつた。すなわち重複回数を多くすると検量線の傾斜が大きくなることが解つた。なおかつ、偏析などの平均化においても好ましい方法である。

4. 弧光電流について

弧光電流を 2~10A に変化せしめて、弧光電流とボロンスペクトル黒度および back ground との関係を調べた。その結果は、電流増加にともなつて back ground がいちじるしく高くなり、back ground を補正するとボロンスペクトル黒度と電流とは直線関係にあつた。したがつて、比較的高電流で発光させることは望ましいが、S/N 比を考慮すると、あまり高電流での発光は好

Table 3. Conditions of determination.

Input voltage	220 V
Arc voltage	220 V
Arc current	8 A
Rate of intermittent arc	1 : 10
Period of intermittent arc	1.5 r.p.s
Analytical gap	2 mm
Slit width	20 μ
Pre-exposure time	0 s
Exposure time	25 \times 4 s
Plate	Fuji process
Developer	FD-131 (20°C, 3 mn)
Analytical line pair	Fe 2485 \cdot 98/ BI2496 \cdot 77

Table 4. Precision test.

Samples No.	Plates	A			B		
		1	2	3	1	2	3
1		0.004 ₁	0.003 ₇	0.004 ₀	0.009 ₀	0.008 ₈	0.008 ₂
2		0.004 ₄	0.004 ₀	0.003 ₅	0.009 ₈	0.008 ₂	0.009 ₁
3		0.004 ₀	0.003 ₆	0.003 ₈	0.008 ₈	0.007 ₃	0.009 ₅
4		0.003 ₉	0.004 ₄	0.004 ₈	0.008 ₄	0.009 ₄	0.009 ₀
5		0.004 ₆	0.004 ₁	0.004 ₁	0.009 ₂	0.008 ₆	0.008 ₃
6		0.003 ₇	0.004 ₀	0.004 ₁	0.007 ₇	0.009 ₀	0.008 ₅
7		0.004 ₅	0.004 ₃	0.003 ₆	0.008 ₃	0.007 ₉	0.007 ₇
8		0.004 ₀	0.003 ₉	0.004 ₈	0.009 ₂	0.009 ₂	0.008 ₂
9		0.004 ₁	0.003 ₆	0.004 ₃	0.008 ₅	0.008 ₈	0.008 ₈
10		0.003 ₆	0.004 ₅	0.004 ₂	0.008 ₁	0.009 ₄	0.008 ₄
11		0.003 ₉	0.004 ₁	0.004 ₀	0.008 ₀	0.008 ₀	0.009 ₄
\bar{X}		0.00408	0.00402	0.00402	0.00859	0.00860	0.00864
σ		0.00032	0.00031	0.00028	0.00051	0.00068	0.00056
σ/\bar{X} (%)		7.84	7.71	6.97	5.94	7.91	6.48

ましくないことが知れた。

5. 断続比および断続速度について

断続比が小さくなるにしたがつて、黒化度は大きくなる傾向にあり、しかも back ground は断続比にほとんど影響されなかつた。したがつて、断続比はできるだけ小さくすることが望ましく、また断続速度は弧光電流、発光時間との兼合からして 1.5 s が充分なる条件であつた。

V. 定量条件および検量線

以上の実験、検討結果から確立した定量条件は Table 3 に示すごとくであつた。

また Table 2 に示した標準試料を用い、確立した定量条件にしたがつてえられた検量線は Fig. 1 に示すごとくであつた。

VI. 実験結果

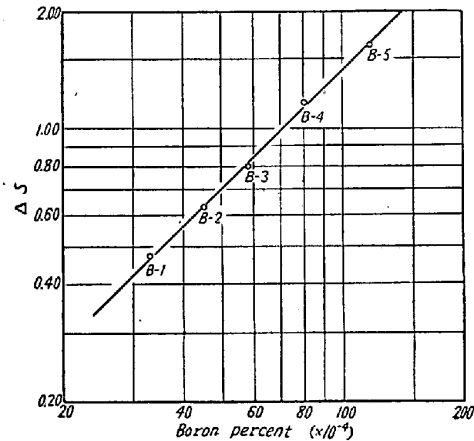


Fig. 1. Working curve for B in the heat-resisting alloy (Fe-Ni-Cr-Ti-Mo).

1. くりかえし精度

同一写真乾板上に連続 11 回のくりかえし撮影を行ない、えられた精度は Table 4 に示すごとくであった。これらの結果から本法により耐熱合金鋼中の 0.0010~0.010% のボロンを約 6~8% の精度で定量できることが知れた。

2. 化学分析値との比較

湿式化学分析法(キナリザリン法)と並行分析を行ない、定量値の比較を行なった結果本法による定量値は湿式化学分析法による値と良く(標準偏差 0.00051%)一致することを認め、正確度においても優ぐれ、充分日常分析に活用できる確信をえた。

VII. 結 言

耐熱合金鋼(Ni 26%, Cr 15%, Mo 2%, Ti 2%, V 0.3%, Al 0.2%)中の微量ボロンの定量について、Fuess 110H 分光写真器を用い、交流断続弧光法で実験、検討し定量条件を確立した。確立した定量条件で 0.0010~0.010% のボロンを約 6~8% の精度で、また正確度 0.00051% で定量することができた。

文 献

- 1) A.S.T.M. Method for Emission Spectrochemical Analysis (1957)
- 2) 神戸製鋼所研究部: 学振 19 委 3050
- 3) 熊谷, 堀沢: 学振 19 委 4659
- 4) R. H. STAINBERG: Applied Spectroscopy 7, (1953) 176
- 5) 小泉, 沢井: 学振 19 委 6131
- 6) M.I.T. Wave Length Table
- 7) 小泉, 沢井: 学振 19 委 3050
- 8) E. F. RUNGE, L. S. BROOKS and F. R. BRAYAN; Anal. Chem. 27 (1955) 1543

(123) 熱分解による鉄鉱石中のヒ素定量

富士製鉄室蘭製鉄所

杉森 正和・水野 孝見

Determination of the Arsenic in Iron Ore Based on Thermo-Decomposition.

Masakazu SUGIMORI and Takami MIZUNO

I. 緒 言

製鉄原料としての鉄鉱石中には多少の差はあるが As を含有している。これらの As は 1) 塩化第一錫還元ヨウ素滴定法, 2) 硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光度法, 3) 次亜リン酸ナトリウム還元ヨウ化ナトリウム比濁法などによつて定量されているが、とくに酸分解困難な試料では単に酸分解だけでは思わぬ低値を示すこ

とが起る原因となつている。そこで筆者らは試料分解に酸分解をやめ、熱分解による方法を採用し、Ar, N₂ および N₂+CO (約 10%) などの不活性ガス気流中で高温処理し、揮発生成した亜ヒ酸を捕集することによつて吸光度法を用いて As 量を求めた結果、満足すべき成績をうることができた。とくに本法は酸分解困難な試料には有効的に作用し分析所要時間も短かく標準法に比較し精度、再現性ともに遜色なく、日常作業分析はもちろん、焼結工場における工程管理に充分利用できる確信をえたので報告する。

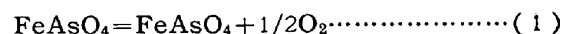
II. 分 析 操 作

燃焼管を熱し、その温度が約 1400°C に上昇した後捕集瓶を取りつける。試料 0.2~2.0g を入れた磁器ポートを燃焼管の中央部に挿入し気密に栓をする。ただちに不活性ガス(Ar, N₂, N₂+CO)を毎分 100ml の割合で送入し、熱分解により揮発生成した全亜ヒ酸を捕集液水約 50ml を入れた捕集瓶に導き、不活性ガスは約 7 分後に流入をやめ、捕集瓶およびキャップを取りはずし捕集液は 300ml ビーカーに移し入れる。一方捕集瓶およびキャップに付着した亜ヒ酸は熱 NaOH (20%) 20ml で溶解し 200ml 三角フラスコに移し、加熱煮沸して冷却後 300ml の前のビーカーに合併する。これに P.P. を指示薬として H₂SO₄ (1+1) にて中和し過剰に 5ml を加えて加熱煮沸して KMnO₄ (1%) で酸化し微紅色を呈するにいたらせ、生成せる二酸化マンガンは H₂O₂ (3%) で消失させ、引続き煮沸して過剰の H₂O₂ を駆除し、冷却後 250ml メスフラスコに移し入れ標線まで希釈する。これより正確に 25ml を 100ml ビーカーに分取し P.P. を指示薬として、NaOH で中和する。以下モリブデン青吸光度法に準じて吸光度を測定しあらかじめ作製してある検量線より As 量を求める。

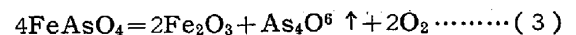
III. 実 験 結 果

1. 熱分解による脱ヒ反応

不活性ガス気流中で、鉱石中の FeAsO₄ は一旦 FeAsO₃ と O₂ に熱分解した後、FeAsO₃ は不安定なもので、すぐに Fe₂O₃ と As₄O₆ とに分解し As₄O₆ は空气中に揮発脱ヒする。この際 FeAsO₄ より FeAsO₃ への律速段階であり、以上の反応は次式により表わされる。



(1), (2) より



CO 雰囲気中による脱ヒ反応