

Table 3. Operating conditions.

Excitation conditions	Photographing conditions	Photographic processing
Pfeilsticker style Intermittent arc excitation source Igniter (Feusner style high frequency) Primary voltage 35 V (2.5 A) c: 0.0033 μ f L: 0 θ : -25° Arc voltage: 220 V Arc amperage: 10 A (18 Ω) Rate of intermission: 1/10 Period of intermission: 4 rps Analytical gap: 1.5 mm Sample electrode: Cup type Counter electrode: 120°C cone National Carbon Co. regular grade	Ebert plane grating spectrograph Grating constant: 600/mm Dispersion: 5 Å/mm (first order) Slit: 18 μ × 2 mm Diaphragm: No. 3 Filter: 15% (100%) Wave center: 4000 Å Pre-exposure: 5 s Exposure: 20 s	Jaco. photoprocessing unit Plate: Kodak SA-1 4" × 5" Development: D-19 20°C 3 mn Plate calibration (7 step filter method) Calibration Fe line: Fe 3990.38 Å Both electrodes: Point type Period of intermission: 1 rpm Arc amperage: 5 A (32 Ω) Analytical gap: 2 mm Pre-exposure: 30 s Exposure: 25 s Analysis line pair La 3988.52 I Å Ce 4012.39 I Å Fe 3990.38 I Å Fe 3994.12 I Å

V. 実際試料の分析と精度

本法により実際に溶製された普通鋼および水溶液として合成した試料中の La, Ce を分析した結果約 3~4% の精度を示した。

VI. 結 言

以上においてエバート型回折格子分光写真器を用いて普通鋼中のランタンおよびセリウムを分析する方法について述べた。

試料は簡単な化学的予備処理によつて酸化物粉末として励起発光した。金属試料を直接励起する方法に比し、迅速性や分析精度は劣ると云われているが、これの確立までは湿式化学分析法に対し迅速性も劣らず十分実用になるものと思われる。

するなどの理由により溶液に変換し分析に供した。

溶液法については、これまで充分検討し尽された感があるがいずれも検出感度のある程度犠牲にし、しかも充分なる精度を得ることも困難である。本法においてもその例外ではないが、補助電極作成および取扱いの容易な点、精度も比較的良好なる点においてすぐれていると思われるプラスチックカップ型電極を使用し好結果を得たので以下に述べる。

II. 実験結果

1. 使用した主なる装置ならびに条件を Table 1 に示す。

2. 標準試料および分析試料
 今回分析の対象としたオーステナイト系ステンレス鋼は AISI-308~310 に相当するもので、標準試料はこれを基体物質とし La₂O₃, Y₂O₃ (Johnson Matthey Co,

543.423, 062, 546.654, 546.691, 669.14
 (167) オーステナイト系ステンレス鋼
 中のランタン、イットリウムの
 定量 62347

(鋼中希土類元素の分光分析法の研究—II)
 神戸製鋼所中央研究所 1513~1514
 工博 高尾善一郎・川口 武彦
 工藤 康雄・○松村 哲夫
 Determination of Lanthanum and
 Yttrium in Austenitic Stainless Steel.
 (Spectrographic analysis of rare earth
 elements in steel—II)
 Dr. Zenichiro TAKAO, Takehiko KAWAGUCHI,
 Yasuo KUDO and Tetsuo MATUMURA.

I. 結 言

第1報にひきつづきステンレス鋼中の希土類元素の定量分光分析について報告する。

本実験に供した材料はオーステナイト系ステンレス鋼である。分析試料は、(1) 標準試料が固態として得られない、(2) 共存元素の影響を避け他の鋼種にも適用

Table 1. Operating conditions.

Spectrograph	3.4 m Ebert type grating spectrograph (Shimadzu) Grating 600mm dispersion 5.0 Å/mm (First order)
Slit	20 μ (Diaphragm No. 2)
Counter electrode	6mm ϕ Carbon red 120°C cone
Sample electrode	Fig. 1 National carbon regular grade
Excitation source	Raiskji spark excitation unit (home-made)
Transformer	0.9 kW
Primary amperage	6A
Electric capacitance	0.008 μ f
Self-inductance	0.8 mH
Control gap	3.5 mm
Analytical gap	1.5 mm
Break number	1/half cycle
Pre-spark	0s
Exposure	60s
Photoprocessing unit	Photoprocessor (Jaco)
Plate	Kodak SA-1
Development	D-19 20°C/3 mn
Fixing	Fuji-Fix 10 mn

“Specpure”)を添加合成し La, Y とともに 0.01~0.4 % を分析できるよう7個の標準試料溶液とした。

標準試料, 分析試料ともに溶解は王水を用いておこなった。溶解後希土類を濃縮する意味と La/Fe, Y/Fe に与える影響(実際には無視し得る。)を除くためクロムを $CrO_2 \cdot Cl_2$ として分離した。分離は $HClO_4$ を加えて濃縮しその後 HCl を滴下する。これを蒸発乾固し希塩酸に溶解する。溶液量は試料 1g につき 20ml とする。

3. 試料電極

電極の形状を Fig. 1 に示した。

4. 共存元素の影響

一般に溶液法は, 共存元素の影響をあまり受けないことを長所としているが, ステンレス鋼においては合金成分の含有量が多いのでこれを調べた。

実験はマンガン を 0, 1, 2%, ニッケル を 0, 7, 13%, クロム を 5, 15, 25% にそれぞれ変化させ $L_9(3^4)$ 型直交配列表にわりつけ La/Fe, Y/Fe 強度比にどのように影響を与えるかをみた。いずれも有意差なく共存元素の影響は無視し得るものと考えられる。

5. 溶液濃度ならびに酸濃度の影響

試料は Y/Fe% が 0.22 のものでこれを 0.6g 秤取り液量 10ml, 20ml, 40ml の溶液とした。また乾固後希塩酸にて残渣を溶解するがこれを 0 vol %, 5 vol

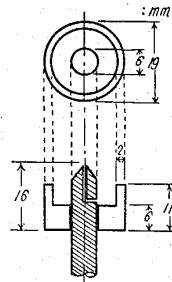


Fig. 1. Sample electrode.

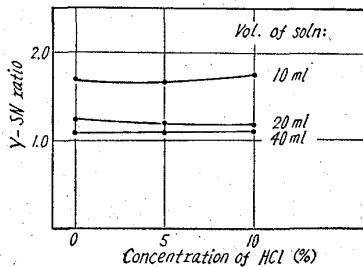


Fig. 2. Effects of the concentration of acid and solution.

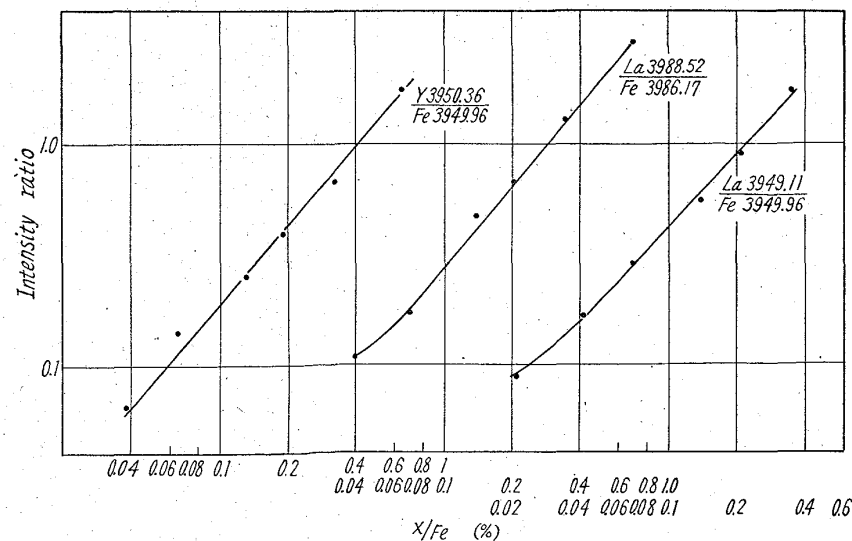


Fig. 3. Calibration curves.

%, 10 vol % に変化させ Y の SN 比に与える影響を調べた。Fig. 2 にみるごとく塩酸濃度による差はないが溶液濃度は高くなるほど被検元素の強度は高くなっていく。

6. 電極の SN 比に与える影響

Fig. 1 における炭素電極の細管の高さを 7mm, 15mm, その先端角度を 90°, 120° 対極角度を 90°, 120° として3元配置法によつて SN 比に与える影響を調べた結果, 3 因子交互作用が有意となり 7mm, 90°, 120° をとることになったが, その他の条件も種々考慮し Fig. 1 のごとき形状とした。

7. 各元素の蒸発励起の状態

La 3949 Å, Y 3950 Å, Fe 3949 Å についてその励起状態を調べた。3 元素ともほぼ同一挙動をとり 180 s までその相対強度比は安定である。

8. 分析線対と検量線

使用した分析線はすべてイオン線で最も感度の高いものを選び内標準の鉄については近辺に存在する適当な濃度の線を選んだ。以下に示す。

- La 3949.11 Å / Fe 3949.96 Å
- La 3988.52 Å / Fe 3986.17 Å
- Y 3950.36 Å / Fe 3949.96 Å
- Y 3982.59 Å / Fe 3981.77 Å

検量の際被検元素については背影の補正をほどこし, 内標準線はその儘相対強度に変換した。(強度変化は 7 Table 2. Reproducibility of the method.

	A La%	B La%	\bar{x} : 平均値
1	0.053	0.099	σ : 標準偏差
2	0.051	0.101	ρ : 変動係数
3	0.052	0.103	
4	0.052	0.093	
5	0.055	0.099	
6	0.054	0.099	
\bar{x}	0.0528	0.0990	
σ	0.00148	0.00335	
ρ	2.8%	3.38%	

段フィルター法による。) 検量線の 1 例を Fig. 3 に示す。

9. 本法の精度

本法によりランタンを定量した場合約 3~4% の精度で分析することができた。その 1 例を Table 2 に示す。

III. 結 言

溶液法によりオーステナイト系ステンレス鋼中のランタン, イットリウム の定量分光分析を試みほぼ満足すべき結果を得た。

1. プラスチック製の補助電極を用い溶液法としては比較的良好なる精度が得られた。
2. 分析可能なる範囲は La, Y とともに 0.01~0.4% である。
3. 溶液濃度は高いほど検出感度は良い。酸濃度の影響はない。
4. 共存元素の影響はほとんど無視し得る。