

を定め、ほかの1枚を蛍光X線分析用標準試料とし一連の標準試料を集取した。ただし本実験に使用したPb-Snめつき鋼板表面のPbとSnの比は4:1のものであった。

3.2 妨害元素の影響と分析誤差

本実験過程においては妨害元素の影響はほとんど見当たらなかった。しかし、Table 5に示すようにクロム酸処理亜鉛めつき鋼板上に有機合成樹脂塗膜をほどこした試料については多少高値となるものがあつた。またクロム酸処理亜鉛めつき鋼板中亜鉛めつき量ははなはだしく厚い試料はCrK α 線付近のバックグラウンドの強度が小さくなっていることが観察された。

3.3 定量可能限界

本法の定量下限は前記[A]式で求めたくり返し測定精度[R]の値とした。すなわち、R値に近い濃度の試料の定量において、付着量に対するX線測定強度の変化がないことがわかり、R値を本法の定量可能限界とした。

4. 結 言

蛍光X線分析による表面処理鋼板表面のZn, Cr, Cu, Ni, Sn, Pbのめつき量およびクロム酸塗布量の定量において標準試料の作り方に工夫を加え迅速にして実用性ある方法を確立した。その結果、日常作業における分析所要時間を従来から実施している化学分析法では表面層剝離に時間を要し2~3hrかかっていたところ、本法では数min間で定量可能となり、分析精度も満足される結果が得られた。

文 献

- 1) JIS H 0401-1963: 溶融亜鉛メッキ試験方法
- 2) JIS H 0402-1955: スズメッキ試験方法
- 3) JIS H 0411-1954: 銀メッキ検査方法
- 4) 田島: 表面処理ハンドブック, 産業図書
- 5) 松浦: 金属表面技術現場パンフレット(1962) 5巻
- 6) 川村, 渡辺, 西坂, : 日本金属学会誌, 30(1966), p. 469
- 7) H. A. LIEBHAFSKY and P. D. ZEMANY: Anal. Chem., 28 (1956), p. 455
- 8) H. F. BEEGLY: J. Electrochem. Soc., 97 (1950), p. 152
- 9) T. N. RHODIN: Anal. Chem., 27 (1955), p. 1857
- 10) 桃木: 分析化学, 8 (1959), p. 679

溶液発光分光分析による鋼中可溶性アルミニウムの定量*

東海製鉄

小川清一郎・中尾 武夫

宿谷 巖・平本 克房

Spectrographic Solution Method for Determination of Acid Soluble Aluminum in Steels

Seiichiro OGAWA, Takeo NAKAO

Iwao SHUKUYA and Katsufusa HIRAMOTO

1. 緒 言

鋼中可溶性アルミニウムについてはその脱酸効果、あるいはオーステナイト結晶調整剤として非常に重要なことはもちろん、最近では製鋼技術の進歩、また成品品質の向上とも合わせて、これらアルミニウムの分析が精度よく、しかも迅速に行なわれることが望まれている。

そこでこのアルミニウムの重要性を考え、能率よく簡易に分析するため鋼中アルミニウム専用溶液発光分光分析装置(島津製作所コントリーダー)の導入をはかり、所期の目的を達成することができた。以下その概要について報告する。

2. 分析装置

本装置は単能機として、しかもPhoto. 1にみるように非常にコンパクトに製作し、溶液の発光は回転電極法によつて行なうことにした。

2.1 発光装置

発光装置は高圧整流火花法(high voltage spark)で通称モジュラー・ソースといわれており、発光条件はTable 1のとおりである。

Table 1. Excitation condition.

Voltage	18 kVP
Condenser	0.007 μ F \times 2
Inductance	450 μ H
Discharge	120 c/s
Analytical gap	4 mm
Pre-rotation	15 sec (about 4 rotation)
Pre-spark	30 sec
Integration time	16~18 sec

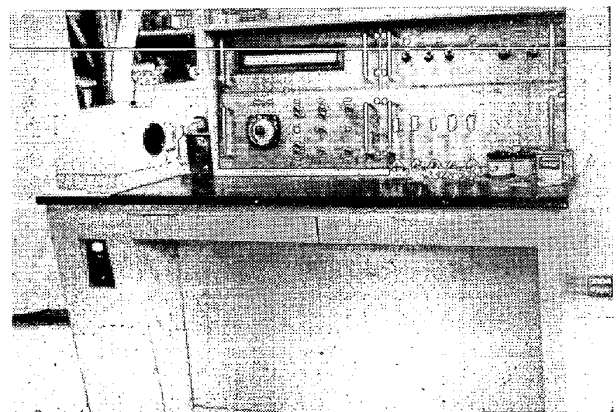
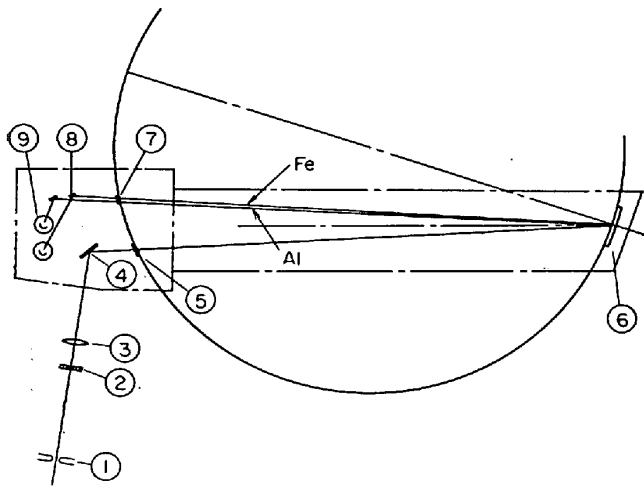


Photo. 1. Quantreader.

* 第73回講演大会にて発表 講演番号 251 昭和42年5月6日受付



① Analytical gap, ② Protective plate, ③ Condenser lens
④ Mirror, ⑤ Entrance slit, ⑥ Grating, ⑦ Exit slit,
⑧ Cylindrical mirror, ⑨ Photo. multiplier

Fig. 1. Spectrometer.

Table 2. Spectrometer.

Grating	Concave radius	1000 mm
	Number of grooves	1440/mm
	Rule area	30×50 mm ²
	Blaze wave length	4000 Å
Wave length	Fe	3922.9 Å (Internal standard)
	Co	3894.1 Å (Internal standard)
	Al	3961.5 Å
Reciprocal linear dispersion	6.9 Å/mm	
Slit	Entrance slit	20 μ
	Exit slit	100 μ
Photo. multiplier	1P28 (2)	

2.2 分光装置

分光系はパッシェンルンゲマウンティングでその配列は Fig. 1 のようになっており、内部標準としては Fe (3922.9 Å) と Co (3894.1 Å) の 2 つを設けており、Fe の含まれていないサンプル、また、途中の化学処理で Fe の除かれたサンプルの分析のために Co を使用する。使い分けはスリットの移動で行なう。

分光系の主な内容は Table 2 のとおりである。

その他測定装置については特に目新しいものはなく、1 元素分析であるので記録の機構もつけていない。ただ電圧指示値を指すだけである。

3. 分析操作手順

操作手順を大きく分けると、試料を溶解して溶液にするまでの化学前処理と、それを分光分析で行なう 2 段階になる分析操作手順は次のとおり。

- (1) 試料 2 g を 200 ml ビーカーに正確にはかりとる。
- (2) HClO₄ (60%) 20 ml を加えて加熱分解し、引き続き加熱蒸発し HClO₄ の濃厚な白煙を十分発生させて溶解後加熱板よりおろして放冷する。
- (3) 温水約 30 ml を加えて塩類を溶解し 50 ml メ

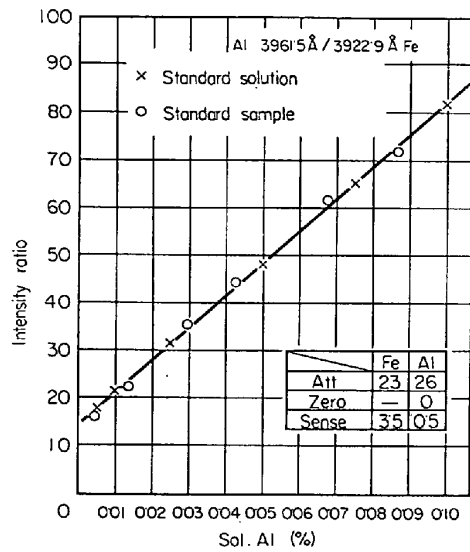


Fig. 2. Calibration curve.

Table 3. Determination of soluble aluminum.

Sample number	Average content (\bar{x}) (%)	Standard deviation (σ) (%)	Co-efficient of variation (C.V) (%)	Aim precision (C.V) (%)
1	0.004	0.00023	5.75	5
2	0.017	0.00153	9.00	5
3	0.058	0.00126	2.17	2
4	0.090	0.00186	2.07	1

(n = 10)

スフラスコに移し入れ混合して水を標線まで注ぐ。

(4) 専用ポート (約 1 ml) に溶液の 1 部を移しあらかじめ準備された回転電極スタンドにセットしてからスタートボタンを押し、一定の空回転、予備放電および積分 (本測定) を行ない得られたアルミニウムの積分コンデンサーの電圧を指示計上で読みとる。

(5) あらかじめ作成された検量線により指示値からアルミニウム相当量を求め、試料の含有量とする。

4. 検量線作成

横軸に化学分析を数回くりかえした分析値、いわゆる標準値をとり、縦軸に分光分析の強度をとって検量線を作成すると Fig. 2 の×印のようになる。一方電解鉄および金属アルミを HClO₄ にかして作った標準溶液の適当量配合による検量線は○印のようになり両者はほぼ一致することがわかる。したがって日常の精度管理は標準溶液を用いることによつて十分行なうことができる。

5. 分析精度

Fig. 2 の検量線を用いて実際試料を含有量別にくりかえし分析したところ Table 3 にみるように含有量の低い範囲で相対誤差 10% 以下、高い範囲で 2% 以下になり現在の工場の要求精度を十分満足している。

また従来の化学分析法 (富士社内統一法: 磁気水銀陰極電解-クペロン分離-EDTA·Th(NO₃)₄ 滴定法) に比べても機器分析特有の個人誤差が少ないということを考えればかなりすぐれている。

6. 作業能率と分析コスト

サンプルの数を 10 本にして従来の化学分析法と比較す

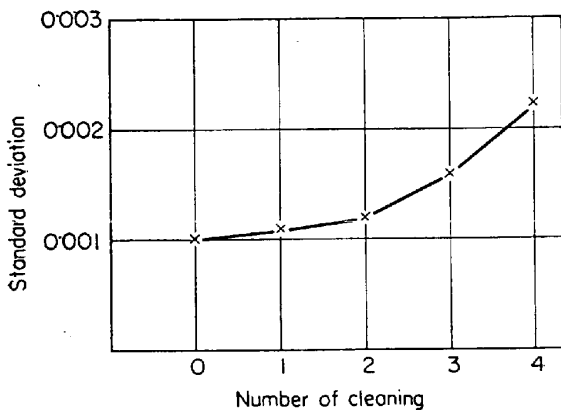


Fig. 3. Effect of disk cleaning.

ると次のようになる。

本法では化学前処理が 30~40 min 分光分析が約 20 min で合計 50~60 min かかるが、1日1人で換算すると 60 サンプル位処理できる。一方、化学分析法では1日1人20サンプル程度で、従来の3倍以上の作業能率となる。また分析コストの面でも、本法で一番必要な炭素ディスクも1分析ごとにソックスレーの抽出器で洗浄することにより Fig. 3 のごとく2回洗浄通算3回使用まで可能で、1個80円のもので一定量 $80 \div 3 = 27$ 円となり化学分析の200円前後と比べても1/5~1/6位のランニングコスト低下となる。

7. その他の実験

7.1 妨害元素の影響

MITの波長表によると最も強度の強い Al(3961.527 Å) に対し、近接線として Mo(3961.503 Å) および Cr(3960.995 Å) がありその妨害が問題となるが、通常炭素鋼の範囲ではほとんど無視できる。実験の結果では Mo 0.1%, Cr 0.1%まで影響がなかった。

7.2 予備放電時間の影響

10, 20, 30 sec で実験したところ 30 sec が1番精度がよかつた。

7.3 試料溶解酸と感度

鋼サンプルの溶解酸として HCl, HNO₃, HClO₄ があるが、その中で HCl は感度(目盛/%が大きい)がよいが試料を迅速に溶解するという点で HClO₄ がすぐれているので、現在は HClO₄(60%) 20 ml を使用している。しかしパラツキについては特に差はない。また、カリウムを添加すると感度が増大するときいているが、特に顕著な効果は認められなかつた。

7.4 試料溶解後の濾過

酸不溶性アルミニウムの少ない場合 (Al₂O₃=0.01% 以下—鋼の種類による) は濾過による差異はなかつたので省略しているが、多く含まれている場合 (Al₂O₃=0.01% 以上) は No 5 B の濾紙で濾過している。

8. 今後の方針と問題点

以上鋼中可溶性アルミニウムの定量に関して機器分析化をはかりカントリーダーによる作業化を実施して、一応所期の目的を達成した。すなわち分析精度、所要時間および分析費について、大幅な生産性向上がはかられ、従来とかく困難視されていたアルミニウムの分析を安定化したものと考えられる。しかし分析範囲の拡大などを考え

ると今後の課題として次のことがあげられる。

- (1) 適用範囲 (0.001~0.100%) の拡大と 0.01% 以下の微量域の精度向上
- (2) 鋼中不溶性アルミニウム分析への応用
- (3) 鉄鋼以外の地金、合金、鉱石中のアルミニウム分析への応用

9. 結 言

鋼中可溶性アルミニウムについて一応機器分析化が成功し、従来に比して3倍以上の作業能率で工場実験などに寄与しているがアルミニウムに限らず、コンパクトな単能機で生産管理に役立つという点で大きな成果があったものと考えている。

最後に本装置の研究に際していろいろと御指示、御協力いただいた住友金属工業(株)ならびに富士製鉄(株)中央研究所の関係者に深く感謝の意を表す。

また当社の仕様を十分とり入れ、御検討いただいた(株)島津製作所に対しても厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) 井樋田: 分析化学, 9 (1960), p. 209

フェロホスホル中に含まれるリン酸塩の検出と分離法について*

九州大学工学部 坂田 武彦
On the Detection and the Method of Chemical Separation of the Phosphate Contained in Ferrophosphor

Takehiko SAKATA

1. 結 言

フェロホスホル中に含まれるリン化合物のなかには、リンの一部がリン酸塩として含まれていることがある。含まれているリン酸塩の検出法としては、フェロホスホルを約 100 mesh 以下に粉碎し、この少量をシャーレーの中に散布し、さらにリン酸塩検出の試薬として、ゼラチンを含むモリブデン酸アンモニウムの溶液¹⁾を加えたのち、シャーレー中にてリンモリブデン酸アンモニウムの黄色反応によるリン分の析出状態を観察することができる。試料中にリン酸塩存在の場合は試薬とリン酸は常温中にて、ただちに黄色反応を示す。純粋なるフェロホスホルと、ゼラチンを含むモリブデン酸アンモニウムとの反応は容易に行なわれ難く、その一部が黄色反応を示すまでには、室温の容器中において数 10 hr 経過したのち微量の黄色反応がそれらの表面において示される程度である。

これまで、フェロホスホルを用いた実験については、フェロホスホル中に含まれているリン酸塩のリン分を共に Fe₃P として計算されている。するとこれまで行なわれた実験については、ホスフェート入りフェロホスホルを用いたことになる。よつてホスフェートの含有量により実験の結果もいろいろ異なつた結果が示されたものと考えられる。これまでの実験について、フェロホスホル

* 第73回講演大会にて発表 講演番号 253 昭和42年5月8日受付