

鋼中の微量カルシウムの発光分光分析法*

70595

井樋田 睦**・永井 守***・河井 良彦***

Emission Spectrographic Analysis of Trace of Calcium in Steel

Mutsumi IHIDA, Mamoru NAGAI, and Yoshihiko KAWAI

Synopsis:

A solution method using a rotating graphite electrode and a direct emission spectrographic method has been studied to determine trace of calcium in steel. The experiment was performed with a 3.4 m Ebert type plane grating spectrograph. In the case of the solution method, after dissolution, of a steel sample by dilute sulfuric acid, its solution is directly excited by high voltage spark discharge without separation of iron. The counter electrode is a graphite rod and the iron spectral line can be used as the internal standard. Lower detection limit of this method is 5 ppm and the coefficient of variation is 2.5~7.9% in the range of 14~172 ppm Ca. In the case of the direct emission spectrographic method, a steel rod sample is excited in the argon atmosphere by the low voltage spark discharge using a copper rod as a counter electrode with plus polarity. Lower detection limit of this method is 5 ppm and the coefficient of variation is 2.5~11.7% in the range of 12~125 ppm Ca.

(Received, Jan. 16, 1970)

1. 緒 言

最近、カルシウム快削鋼の出現によつて 100ppm 以下の低濃度のカルシウムを定量する必要が多くなつたが、カルシウムの分析法として知られている炎光光度法¹⁾、ムレキサイドやキュープリゾンを用いる吸光光度法²⁾などは、いずれも前処理操作が煩雑で、とくに 200ppm 以下の微量カルシウムを定量する場合には、この前処理操作のために十分な精度が得られないうえ、定量下限が比較的高いという難点があつた。このため感度のよい定量法として GHA 吸光光度法³⁾や弗化物共沈による発光分光分析法³⁾が報告されているが、これらの方法も感度はよいが操作がむずかしく迅速性に乏しい欠点がある。筆者らはたまたまアルゴン雰囲気中で固体試料を直接発光させたところ、カルシウムのスペクトル線感度が著しく増大することを経験したので、固体直接発光分光分析法で迅速に鋼中カルシウムを定量する方法を検討した。しかし、直接発光分光分析用の固体標準試料がないので順序としてまず黒鉛回転電極を用いる溶液分光法を検討確立し、ついでこの方法で得た標準試料を用いて直接発光分光分析法の検討を行なつた。

2. 溶液分光法

黒鉛回転電極を用いるカルシウムの溶液分光法については鉄塩を分離した後発光させる川村らの報告⁴⁾があるが、本実験では分散度の高い大型回折格子分光器を用

いたので鉄塩を分離せずに、内標準線として直接鉄のスペクトル線を用いる方法を検討した。

2.1 装置および試薬

2.1.1 装置

分光器：島津製、3.4m エバート型回折格子分光器
逆線分散 5 Å/mm,

発光装置：島津製、高性能発光装置

測光装置：島津製、投影式マイクロホトメーター

発光スタンド：島津製、溶液用回転電極スタンド

2.1.2 試薬

カルシウム標準液：特級の炭酸カルシウム 0.2497 g を水および 5 ml の塩酸（特級）に溶解し正確に 1 l にした。この溶液のカルシウム含有量は 0.1 mg/ml である。使用にあつてはさらに水で希釈して用いた。

硫酸：市販の特級品を (1+9) に希釈したもの。

純鉄：市販の電解鉄を用いた。

これらの試薬の使用にあつてはカルシウムのないことを確かめた。

2.2 試料溶液の調製

2.2.1 標準試料

純鉄 1 g ずつを数個の 200 ml ビーカーに秤取し、硫酸 (1+9) を 20 ml 加えて砂浴上で加熱溶解する。溶

* 昭和44年4月本会講演大会にて発表

昭和45年1月16日受付

** 日本鋼管技術研究所 工博

*** 日本鋼管技術研究所

解後冷却し過酸化水素水 (30%) を 5 ml 加えたのち、カルシウム標準液をカルシウム量として 2~200 μg 相当量、正確にピペットでとり、各ビーカーに段階的に添加する。これを 5 ml のメスフラスコに移し標線まで水で希釈して分光分析用の標準試料に供した。

2.2.2 実際の鋼試料

カルシウムを含む溶鋼を内径 5 mm ϕ の石英管で吸い上げた棒状試料の表面酸化被膜を取り去りカッターで細かく切断し超音波洗浄を行なった後、約 1 g を秤取する。ついで標準試料と同様の操作を行なって溶液試料を調製し分析に供した。

2.3 スペクトルの撮影

溶液試料の一部を約 9 ml の磁製ボートに移し、径 12 mm ϕ 、幅 5 mm ϕ の黒鉛回転電極を浸漬し、対極には先端を 90° の円錐に成型した 5 mm ϕ の黒鉛棒を用いて検討項目以外は Table 1 の条件によつて放電させ、発光スペクトルを乾板に撮影した後、分析線と内標準線の乾板上にみられる透過率をマイクロホトメーターで測定した。分析線対としては Fe(I)3906.5 \AA /Ca(II)3933.7 \AA と Fe(I)3977.7 \AA /Ca(II)3968.5 \AA をそれぞれ検討した。

強度の高い Ca(II)3933.7 \AA には至極弱い鉄のスペクトル線 Fe(I)3933.6 \AA が重複するが妨害の影響を検討した結果、カルシウム 0.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ までは影響が認められなかったが、カルシウム 0.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下では Ca(II)3933.7 \AA と Fe(I)3933.6 \AA とで感度の差がなくなり鉄の妨害の影響が表われることがわかった。そこで 200 ppm 以下のカルシウムを定量する場合には Ca(II)3968.5 \AA を用いることにした。Ca(II)3968.5 \AA を用いると溶液中のカルシウムの検出感度はカルシウム濃度として 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ まで得られるので鋼中のカルシウム 5 ppm 以上を定量できる可能性のあることがわかった。一方内標準線に鉄のスペクトル線を用いたのは本法が試料溶解後、鉄塩を分離せずにそのまま発光させるため、鉄の内標準スペクトル線としては、のちに述べるムービングプレート法による検討から、カルシウムのスペクトル線と比較して適当な黒度を持ち、かつ透過度の比が安定している Fe(I)3906.5 \AA と Fe(I)3977.7 \AA をそれぞれ用いた。なお、黒鉛電極の回転速度は 10 rpm、光学系は中間結像法である。

2.4 予備放電時間と露光時間の決定

標準試料溶液について放電開始から 40 sec ごとに乾板を移動させる、いわゆるムービングプレート法によつて分析線 Ca(II)3933.7 \AA と内標準線 Fe(I)3906.5 \AA の乾板上の透過率をマイクロホトメーターで測定した。Fig. 1 にみられるように鉄とカルシウムのスペクトル線の透過

Table 1. Analytical condition of rotating disk-electrode method.

Excitation	High voltage spark
	Primary voltage; 120 V
	Secondary voltage; 12 kV
	Primary current; 1.2 A
	Secondary current; 30 mA
	Inductance (L); 820 μH
	Capacitance (C); 0.007 μF
Analytical gap	2 mm
Lower electrode	Graphite disk; 12 ϕ \times 5 mm
Upper electrode	Graphite rod; 5 mm ϕ , Shaped 90° cone
Preburn period	120 sec
Exposure period	40 sec (High concentration range < 20 ppm Ca) 60 sec (Low concentration range > 20 ppm Ca)
Slit width	3.5 μ
Line pair	Fe (I) 3906.5 \AA /Ca (II) 3933.7 \AA (High concentration range) Fe (I) 3977.7 \AA /Ca (II) 3968.5 \AA (Low concentration range)

率の比はカルシウムの含有量が 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下では予備放電時間が 90 sec まで減少し、120 sec 以後で安定する。また 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上では透過率の比の時間変化が少ない。この傾向は分析線対に Ca(II)3968.5 \AA と Fe(I)3977.7 \AA を用いた場合も同様であつた。したがつてカルシウム含有量の差に対して透過率の比の変化が大きければ検量線の勾配も立ち、精度も向上するので予備放電時間は 120 sec とした。また露光時間は分析線対に Fe(I)3906.5 \AA /Ca(II)3933.7 \AA を用いる場合は 40 sec, Fe(I)3977.7 \AA /Ca(II)3968.5 \AA を用いる場合は 60 sec で十分の黒度

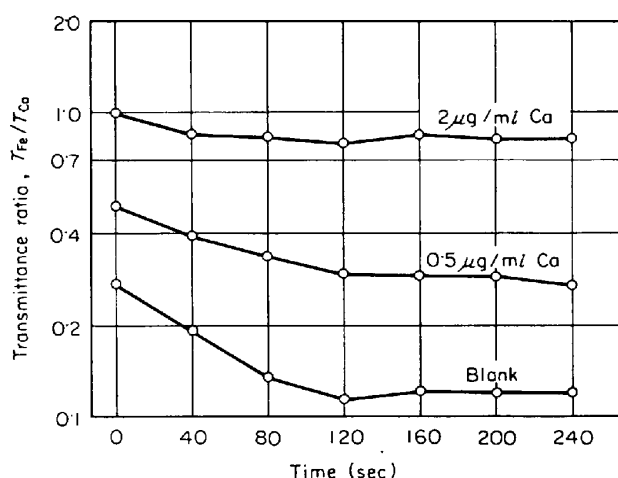


Fig. 1. Relation between preburn period and transmittance ratio, $T_{\text{Fe}}/T_{\text{Ca}}$.
Line pair Fe(I)3906.7 \AA /Ca(II)3933.7 \AA .

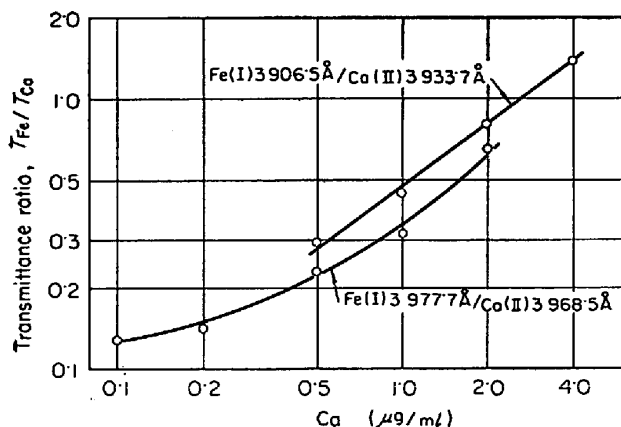


Fig. 2. Calibration curve (solution method).

が得られたのでこれらをおのおの採用した。全放電時間は2分半から3分と長くなるが、磁製ボートの容量を大きくしてあるので乾板上のスペクトル線の透過率の比は安定しており、放電が不安定になることはなかった。分析条件は一括して Table 1 に示してある。

2.5 検量線

Table 1 の分析条件で標準試料溶液を発光させて得た検量線の一例を Fig. 2 に示す。

2.6 溶解酸の種類について

溶解酸として塩酸 (1+1) および硫酸 (1+9) を検討した。感度としては塩酸がややまさっていたが本法では精度を重視し、精度が良好でしかも感度的にもそう劣らなかつた硫酸を溶解酸として用いることにした。

2.7 ブランクについて

ブランクの原因として考えられる。ピーカー、蒸留水、試薬類、電極のおのおのについて検討したが、カルシウムはほとんど検出されなかつた。また化学的前処理操作からくるブランクは Fig. 1 でもわかるように無視することができた。

2.8 実際の鋼試料の分析結果

径 5 mm ϕ の吸い上げ試料について定量した結果を Table 2 に示す。いずれも満足すべき結果が得られた。

Table 2. Determination of calcium in steel.

Sample No	Average of 5 analyses (%)	Standard deviation (%)	Coefficient of variation (%)
1	0.0014	0.0001 ₁	7.9
2	0.0026 ₃	0.0001 ₁	4.2
3	0.0080 ₃	0.0002	2.5
4	0.0172	0.0008	4.7

Line pair; Fe(I) 3977.7 Å / Ca(II) 3968.5 Å (Sample No 1, 2)
Fe(I) 3906.5 Å / Ca(II) 3933.7 Å (Sample No 3, 4)

Table 3. Chemical composition of standard samples.

Sample No	C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)	Ca (%)
1	0.10	1.34	0.28	0.013	0.019	0.0004
2	〃	〃	〃	〃	〃	0.0008
3	〃	〃	〃	〃	〃	0.0021
4	〃	〃	〃	〃	〃	0.0048
5	〃	〃	〃	〃	〃	0.0118
6	〃	〃	〃	〃	〃	0.0150

Table 4. Details of discharge conditions.

Discharge	L (μ H)	C (μ F)	H (Ω)	Secondary voltage (V)
HVS	820	0.007	—	12 000
LVS-1	50	6	—	700
〃 -2	〃	6	10	〃
〃 -3	〃	20	25	〃
〃 -4	〃	20	75	〃
〃 -5	〃	40	25	〃
〃 -6	〃	60	30	〃

3. 固体直接発光分光分析法

3.1 装置

分光器、発光装置、測光装置は溶液分光法と同じである。発光スタンドは島津製ガス雰囲気発光スタンドを使用した。

3.2 放電条件

溶液分光法でカルシウムを分析して得られた固体標準試料 (化学組成は Table 3 に示す) を用い、Table 4 に示した放電条件でスペクトル線の感度や最適分析条件の検討を行なった。表中 L, V, S. は低圧スパークの略であるが番号がふえるに従い、コンデンサーのキャパシタンスが増加し、いわゆるアークライクになる。

また、放電間隔は 2 mm; 対極には純銅棒 (6 mm ϕ , 先端 90° 円錐仕上げ)、試料には 5 mm ϕ の吸上げピン試料を用い、#80 エメリークロスで平面仕上げを行なったのち point to plane 法で放電させた。

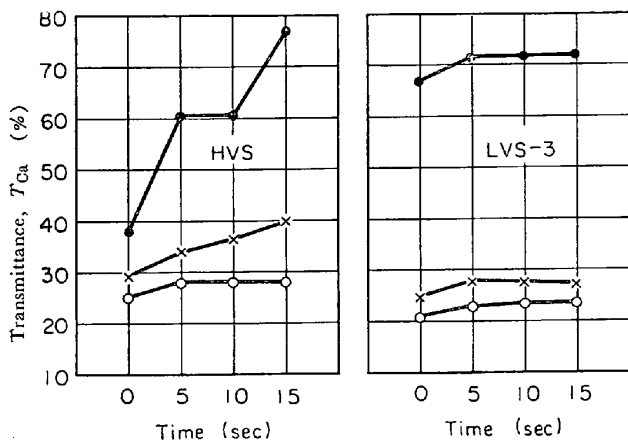
3.3 発光雰囲気と感度について

放電条件、発光雰囲気、試料の極性などの種々の要因を組み合わせることでカルシウムのスペクトル線の感度を調査した。その結果をまとめて Table 5 に示す。その結果、雰囲気はアルゴン、試料側極性はマイナスがよく、放電は高圧スパークか、低圧スパークの比較的キャパシタンスの小さい条件で良好な結果が得られることがわかった。したがって以後の実験では、励起条件として雰囲気にアルゴンを用い、試料側の極性をマイナスにした高圧スパーク (以下 H. V. S と略す) と低圧スパークの No

Table 5. Sensitivity of calcium spectral line in various conditions.

Polarity of sample electrode		+						-							
Discharge condition		HVS	LVS						HVS	LVS					
			1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6
Atmosphere	Air	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
	N ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
	Ar	○	○	—	—	—	—	—	○	○	○	○	△	△	△

—; No detected, △; Detected but unstable, ○; Detected and stable



● Sample No 1, × No 2, ○ No 3

Fig. 3. Relation between preburn period and transmittance, T_{Ca} (%) of $Ca(II) 3933.7 \text{ \AA}$

i から No 3 までを使用して検討した。

3.4 予備放電時間の決定

露出時間を 5 sec に固定し乾板を移動させてスペクトル線の撮影を行ない、カルシウムのスペクトル線 $Ca(II) 3933.7 \text{ \AA}$ の 5 sec ごとの乾板にみられる透過率の時間変化を調査した。その結果は H. V. S, L. V. S の励起条件のいずれにおいてもカルシウム線の透過率は時間とともに増加の傾向にあるが、Fig. 3 に示すとおり、特に L. V. S-3 ではカルシウム含有量の異なる 3 本の試料についてそれぞれ予備放電時間が 5 sec 以後ではほぼ一定となり、発光が安定していることがわかった。この傾向は $Ca(II) 3968.5 \text{ \AA}$ の場合も同様である。したがって予備放電時間には 15 sec を採用し、励起条件としては L. V. S-3 を用いることにした。

3.5 露光時間の決定

予備放電時間を 15 sec に固定し、露光時間を 5 sec から 40 sec まで変化させて、カルシウムのスペクトル線 $Ca(II) 3933.7 \text{ \AA}$ と鉄の内標準線 $Fe(I) 3930.3 \text{ \AA}$ の乾板上の透過率およびその比の変化を種々の励起条件について求めた。その結果 Fig. 4 にみられるように L. V. S-3

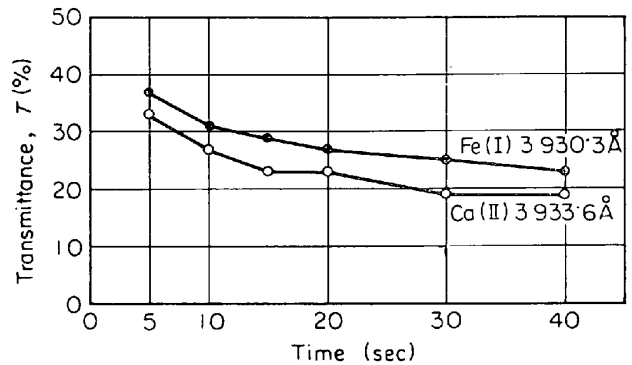


Fig. 4. Relation between transmittance (%) and exposure time.

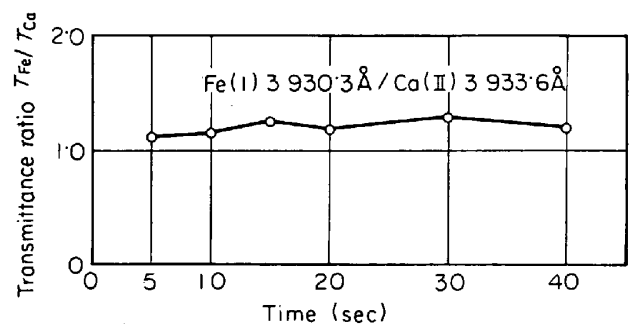


Fig. 5. Relation between transmittance ratio and exposure time.

の励起条件ではカルシウムと鉄のスペクトル線の透過率は露光時間の変化につれて類似の傾向がみられた。またその透過率の比は Fig. 5 に示すように露光時間の変化には関係なく一定であった。

したがって露光時間はカルシウムの濃度範囲を考慮して 20 ppm 以上の高濃度域では 15 sec を採用し分析線対には $Fe(I) 3930.3 \text{ \AA} / Ca(II) 3933.7 \text{ \AA}$ を用いることにした。同様の検討をカルシウム濃度が 20 ppm 以下の低濃度域についても行ない、分析線対には $Fe(I) 3977.7 \text{ \AA} / Ca(II) 3968.5 \text{ \AA}$ を用いることにし露光時間としては 30 sec を採用した。

3.6 励起条件と再現性の比較

Table 6 は H. V. S と L. V. S-1, 2, 3 の励起条件

Table 6. Reproducibility of transmittance ratio, T_{Fe}/T_{Ca} .

Excitation	\bar{X} , $n=5$	Standard deviation (%)	Coefficient of variation (%)
HVS	0.90	0.19 ₆	21.8
LVS-1	0.89	0.13 ₂	14.8
"/ -2	0.75	0.05 ₀	6.7
"/ -3	1.05	0.02 ₂	2.1

Line pair, Fe(I) 3930.3Å/Ca(I) 3933.7Å

Table 7. Analytical condition.

Excitation	L.V.S.-3
Primary voltage	150V
Secondary voltage	700V
Secondary current	0.3A
Counter electrode	Copper rod; 6 mmφ, Shaped 90° cone
Analytical gap	2 mm
Polarity	Minus (Sample side)
Discharge Atmosphere	Ar (10 l/min)
Preburn period	15 sec
Exposure period	15 sec (High concentration range > 20 ppm Ca) 30 sec (Low concentration range < 20 ppm Ca)
Slit width	30 μ
Line pair	Fe(I) 3930.3Å/Ca(I) 3933.7Å (High concentration range) Fe(I) 3977.7Å/Ca(I) 3968.5Å (Low concentration range)

で同一試料を繰り返し発光した場合の、鉄とカルシウムスペクトル線の透過率の比の再現性である。予備放電時間は 15 sec, 露光時間は 15 sec に固定した。表からも明らかなように励起条件 L. V. S-3 の再現性が最もすぐれており、精度の良好なことがわかった。

3.7 分析条件と検量線

以上の検討から固体直接発光分光分析法の分析条件を Table 7 のように選定した。またこの条件で得られた検量線の一例を Fig. 6 に示す。

3.8 実際試料の分析結果

実際の鋼試料について 10 回の繰り返し分析を行なった結果を Table 8 に示す。この表からわかるように分析結果は良好である。

4. 総 括

本法の要点をまとめると次のとおりである。

(1) 溶液分光法

試料を希硫酸に溶解し、高圧スパーク励起による黒鉛

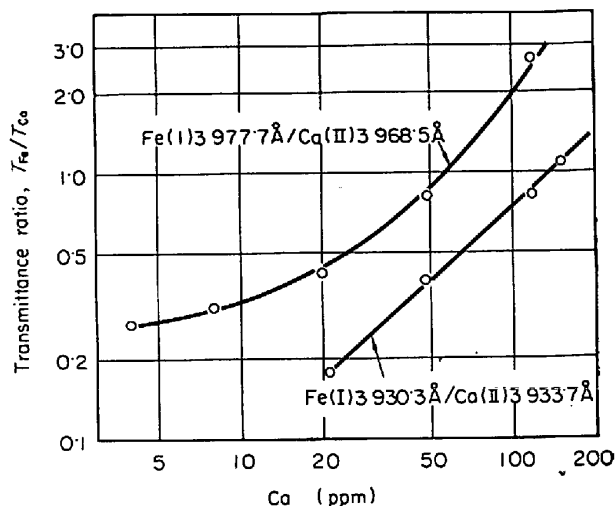


Fig. 6. Calibration curve (direct method).

Table 8. Determination of calcium in steel.

Sample No	Average of 10 analyses (%)	Standard deviation (%)	Coefficient of variation (%)
1	0.0012	0.0001 ₄	11.7
2	0.0052	0.0003 ₂	6.2
3	0.0084	0.0002 ₁	2.5
4	0.0125	0.0005 ₃	4.2

Line pair; Fe(I) 3977.7Å/Ca(II) 3968.5Å (Sample No 1)
Fe(I) 3906.5Å/Ca(II) 3933.7Å (Sample No 2,3,4)

回転電極法で定量する。定量下限は 5 ppm で、分析精度は鋼中カルシウム 14~172ppm に対し変動係数が 2.5~7.9% であった。

(2) 固体直接発光分光分析法

雰囲気アルゴンを用い、試料側の極性をマイナスにした励起条件 (Low Voltage Spark No 3) で定量する。定量下限は 5ppm, 分析精度はカルシウム 12~125ppm を変動係数として 2.5~11.7% で定量できた。

カルシウムは鋼中に介在物として存在し、ミクロ的には偏在しているので、試料によつては固体直接発光分光分析法その影響をうけてバラツキの大きいこともある。その点溶液分光法は試料採取量が大きいので平均的な安定した値が得られる。また本実験で確立した溶液法は試料を酸溶解後、鉄塩を分離することなく定量できるので、従来の分析法に比べて分析時間も大きく短縮することができた。しかし能率的には直接発光分光分析法がおはるかにまさり、精度においても大部分の試料では問題がなかった。

このように検討した 2 方法ともそれぞれに特徴を持っているので試料の対象や目的によつて使いわけることが望ましい。

文 献

- 1) 鉄鋼化学分析全書, 日刊工業, 7 卷 (1963), p. 97
- 2) 神森, 川瀬, 桧山: 分析化学, 11 (1966), p. 258
- 3) 滝波, 足立, 伏田: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1 353
- 4) 川村, 山下, 大村: 学振 19 小委, (1962), 分光 p. 6 890

討 論

【質問】 新日鉄東研 河島磯志

1. カルシウム快削鋼のカルシウム含有率は 0.005% 付近にあるか。
2. 切削試料採取時にカルシウムの脱落が起こらないか。

【回答】

1. 快削鋼については検討していないので何とも言えないが, 0.00 n% のオーダーのものが多いようである。
2. 被削性の原因についての諸々の報告からすれば当然考えられることであるが量的にどの程度かは調べていない。本実験ではピン試料をカッターで切り出したも

のでこのような影響はほとんどなかったと考える。また切削試料の場合でも試料量はわずかで切削時間的にもあまり影響は受けないと思うが。

【質問】 鈴鹿工専 細田

直接法の場合に $3\epsilon_T\text{-Ca}$, 偏析の程度はいかがか?

溶液法に比して信頼度をどう考えるか?

可能ならばマイクロアナライザーとの比較, 考察もお願いしたい。

【回答】

直接法の場合時々こちらで異常放電と呼んでいるが Ca のスペクトル線が異常に強く出て Fe 線が抑制される現象があつた。このような場合は一度 HVS で空放電させると良好な結果が得られるが, この異常放電は Ca の偏析の影響もあつたのではなかつたかと思う。その点溶液法では, 偏析の影響を受けるとしても試料採取量が多いので少なくなつている。

ただ, 直接法の再現性は本実験では溶液法と比べてもあまり差がなかつた。

XMA との比較は今後行なう予定である。