

.....
 論 文

原子吸光分析法による鉄鋼中微量カルシウム定量法の検討*

津金不二夫**・鎌倉 正孝**・青山 福司**

Determination of Trace Amount of Calcium in Steel by Atomic Absorption Analysis

Fujio TUGANE, Masataka KAMAKURA, and Fukuji AOYAMA

Synopsis:

An atomic absorptiometric method was investigated for the determination of trace amount of calcium in steel. With the use of $N_2O-C_2H_2$ flame and of the inhibitor ($KI+I_2O_5$), the effects of Fe, Al, and Ti were eliminated and a directly determining method was obtained with a high sensitivity. The present method was compared with the emission spectrographic one and they agreed with each other. The acid insoluble residue was also determined and was in only a negligible trace amount, being under the lower limit of this method. Applying to calcium-containing low alloy steels and high alloy steels (18-8 stainless and high speed steel etc.) the results showed a good precision of the lower limit of 1 ppm and the standard deviation of 1.6~2.4 ppm.

(Received Sept. 11, 1970)

1. 緒 言

鉄鋼中の Ca 定量法としては従来 GHA† など用いた吸光光度法が検討されているが、鉄鋼中に含有される Ca はきわめて微量であるため分離、濃縮などを必要とし、操作が繁雑で分析条件もきびしく簡便さに欠ける。本研究では原子吸光分析法によつて鉄鋼中の微量 Ca 定量法、とくに Fe その他元素の共存のもとにおける直接定量を目的として検討を行なつた。最近原子吸光分析法によつて鉄鉱石中の CaO の定量や^{6)~8)}、鉄鋼中の微量 Ca の直接定量が試みられ⁹⁾フレイムとしては Air- C_2H_2 ^{6)~8)} および $N_2O-C_2H_2$ ⁹⁾、Fe などの抑制剤には Sr が主として用いられている^{6)~8)}。よつて当初 Air- C_2H_2 の標準フレイム中で検討した。その結果感度はかなり高いが共存する Fe の干渉が大きいことから、種々検討の結果、Ca がフレイム中でのイオン化現象の顕著な点¹⁰⁾、共存元素による感度低下など考慮して、抑制剤には従来の Sr に代え、 I_2O_5-KI を用い、 $N_2O-C_2H_2$ の高温フレイムによる定量方法を試みた。これにより低合金鋼から高速度鋼、ステンレス鋼などの高合金鋼まで適用して良好な結果が得られたので報告する。なお酸不溶性 Ca についても検討を試みた。

2. 装置および試薬

2.1 装 置

日立 207 型原子吸光分光光度計

ランプ：ウエスチングハウス社製、ホローカソードランプ

バーナ：水冷型スロットバーナ、噴出孔面積 $50 \times 0.4 \text{ mm}^2$

記録計：日立 QPD54 型を用いた。

2.2 試 薬

(1) カルシウム標準溶液：100°C で 1 hr 乾燥した特級炭酸カルシウム ($CaCO_3$) 0.5044 g を HCl(1+19) 100 ml に溶解し、水で 1 l にうすめて原液 (200 $\mu\text{g}/\text{ml}$) とし、これを 20 倍にうすめて (10 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 標準液とした。

(2) よう化カリウム溶液：特級よう化カリウム(KI) を水に溶解した 10% 溶液。

(3) 5 酸化よう素溶液：特級 5 酸化よう素 (I_2O_5) を水に溶解した 10% 溶液。

(4) 鉄：そのつど電解鉄の必要量をはかりとり使用した。

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和45年9月11日受付

** 特殊製鋼(株)技術研究所

† Glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil)

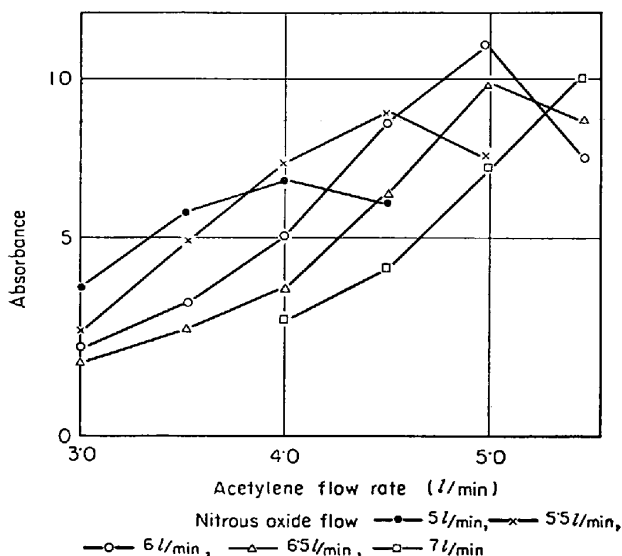
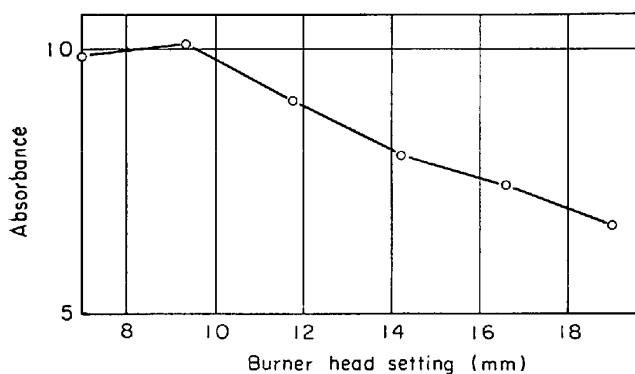


Fig. 1. Effect of flow rate of nitrous oxide and acetylene wave length 4 227Å calcium 0.5ppm scale expansion 2.



Calcium : 0.5ppm, Nitrous oxide : 6 l/min, Acetylene : 5 l/min
Fig. 2. Effect of beam height.

(5) チタン溶液：金属チタン 1 g を HCl 200 ml に溶解して水で 500 ml にうすめた。(2 mg/ml)

(6) アルミニウム溶液：金属アルミニウム 2 g を HCl(1+4) 100 ml に溶解し水で 1 l にうすめた。(2 mg/ml)

(7) その他 HClO₄, HCl, HNO₃ などはいずれも特級品を用いた。

3. 実 験

3.1 測定条件の選択

3.1.1 亜酸化窒素およびアセチレン流量と吸収強度

燃料と助燃ガスの混合比が感度に影響すること、また助燃ガスの流量は試料溶液の噴霧量に影響することから適切な量と混合比を選択する必要がある。そこで N₂O 流量を 5 l/min~7 l/min および C₂H₂ 流量を 3 l/min~5.5 l/min を組み合わせて 0.5ppm Ca 溶液の

Table 1. Working condition for calcium.

Wave length	4 227Å
Slit width	0.18 mm
Nitrous oxide flow	6 l/min
Acetylene flow	5 l/min
Burner head setting	9.4 mm
Lamp current	10mA

吸収強度を測定した結果、Fig. 1 に示すごとく、N₂O 流量 6 l/min C₂H₂ 流量 5 l/min のときに最大吸収を示したので以後の実験ではこの条件を設定した。

3.1.2 フレーム中の光束透過位置と吸収強度

フレーム中を透過する光束位置も感度に影響することから、バーナを上下することによって光束位置を変化させながら 0.5ppm Ca 溶液の吸収強度を測定した結果 Fig. 2 に示すごとく最大吸収を示す位置はバーナ面から光束中心までの高さが 9.4 mm であつたので以後この位置に設定した。

3.1.3 ランプ放電々流と吸収強度

ランプ電流は感度および安定性など考慮してランプの規格値 10mA 前後の 6~16mA について調査した結果、この範囲では変化なかつたので以後 10mA を設定した。

3.1.4 測定条件の設定

以上の実験から測定条件を Table 1 のごとく設定した。

3.2 酸の影響

標準フレームの場合、元素によつては測定時の酸が干渉することが知られている。本実験では Ca 0.5ppm を含む溶液の酸濃度をそれぞれ 1, 2, 3 N として測定した結果、Fig. 3 に示すごとく HClO₄ は濃度が増すにしたがつて吸収強度が高くなる傾向を示し、HCl は逆に低くなる傾向を示した。

3.3 共存元素の影響とその抑制

Ca の定量において妨害となる共存元素は Al, Ti および Fe などといわれる^{4)6)~9)}。これらの影響を検討するため酸濃度を同一にした Ca 標準液のみの溶液とそれに電解鉄 0.5 g および 1 g を共存させた溶液を N₂O-C₂H₂ の高温フレームで測定し、検量線を作成した結果、Fig. 4 に示すごとく Fe が共存すると吸収強度が増して勾配が上り、感度の増大する現象がみられた。これに対して、Air-C₂H₂ フレームの場合は同じく Fig. 4 に示すごとく Fe 共存によつて感度が低下し勾配が小さくなつた。すなわち Fe は N₂O-C₂H₂ フレームでは感度を増し、Air-C₂H₂ フレームでは感度を低下させる干渉を示すことがわかつた。また Al, Ti についても若干ではあるが吸収強度を増す傾向が認められた(Fig. 6)。この

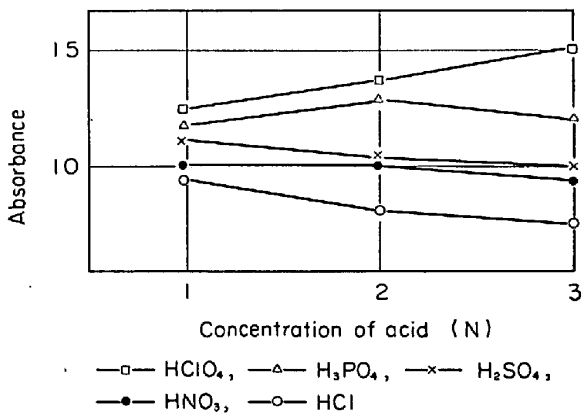


Fig. 3. Effect of the concentration of acid.

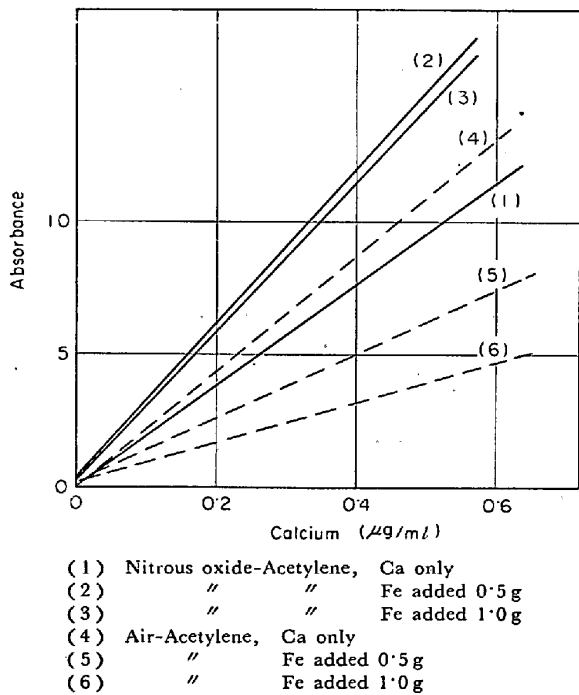
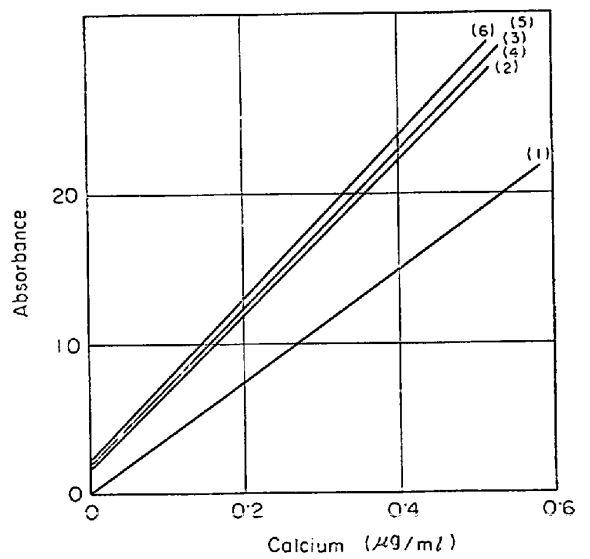


Fig. 4. Effect of flame.

ような結果より直接定量を行なうにはこれらの元素の干渉を抑制する必要があることから、Ca の感度増大にカリウムが効果があると言われるので²⁾、KCl、KNO₃ および KI などのカリウム塩を用いて調査するとともに、抑制剤としてよく用いられる SrCl についても検討した。なお KI については、よう素の遊離を防ぐ目的で I₂O₅ の同量を添加して行なつた。その結果は Fig. 5 に示すようにいずれもほぼ同じ程度の感度増大がみられたが、なかでも KI-I₂O₅ の組み合わせが効果的であつた。

この条件により Ca 0.5ppm 含む溶液に、Fe は 20mg/ml まで Al、Ti についてはおのおの 200μg/ml まで共存させて測定した結果、Fig. 6 に示すごとくこれら元素を含まない Ca 単独の場合とよく一致する値を示した。すなわちこの方法により Fe、Al および Ti の干渉



Inhibitor: respectively added 0.2g (1) Ca only (2) KCl (3) KNO₃ (4) K₂CO₃ (5) SrCl₂ (6) KI+I₂O₅
Fig. 5. Effect of inhibitor on the nitrous oxide-acetylene flame.

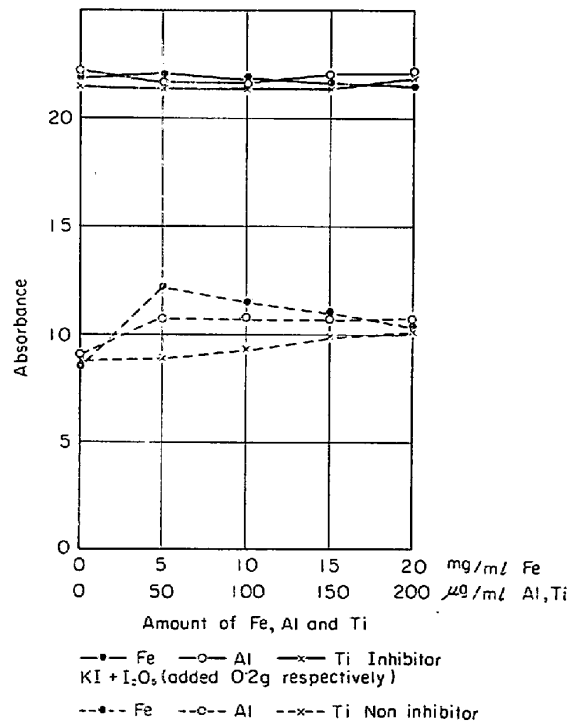


Fig. 6. Effect of inhibitor.

を抑制しうることがわかつた。なお Fe の場合は Fe 中に含有される Ca による吸光度を補正した。

3.4 ろ過操作によるろ紙中カルシウムの溶出について

試料の分解、白煙処理の過程で析出した Si を除く目的で、ろ過操作を行なつた結果高値を示す現象がみられたので、ろ過の影響を知るため、HCl および HClO₄ を含む Ca 標準溶液を、ろ過しない場合と、No 5 B, 11 cm ろ紙でろ過した場合について測定比較した結果、Fig. 7

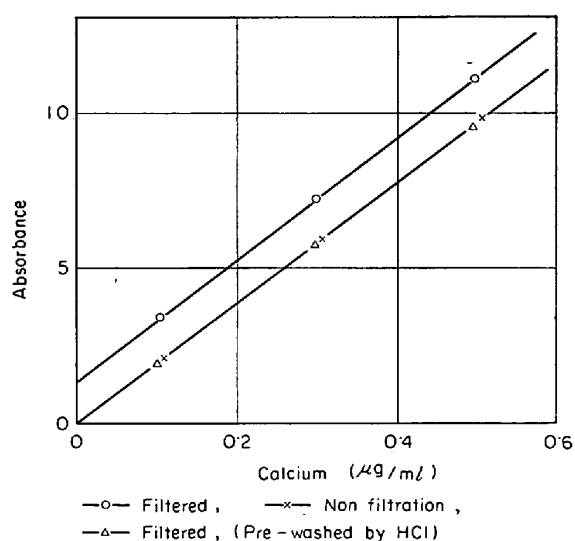


Fig. 7. Effect of filtration.

に示すごとくろ過した場合の溶液は約 $8 \mu\text{g}$ の Ca に相当する高値を示した。これは No 5 B11cm のろ紙中には約 $13 \mu\text{g}$ の Ca を含有する (ろ紙メーカー) といわれることから溶液中の酸によつてろ紙中の Ca が溶出して高値を示すものとみられた。そこでこれを確認するため、あらかじめろ過前に 10% 温 HCl で 7~8 回ろ紙を洗滌してから、Ca 標準液をろ過して測定した結果、同じく Fig. 7 に示すごとく、ろ過しない場合の溶液の値とよく一致し、ろ過によつて高値を示す要因がろ紙中の Ca の溶出によるものであることがわかった。したがつてろ過を行なう必要のある試料の場合には、あらかじめろ紙を温 HCl で洗滌する必要がある。

このことから当所では析出物が単に Si のみの場合にはろ過操作の煩雑さや精度の点から、ろ過を行わず、試料液量を定容後、数分静置して Si を沈こうさせた後静かに噴霧測定する方法をとった。

4. 定量方法

以上の検討結果にもとづき、鉄鋼中の Ca 定量操作を次のように決定した。

4.1 操作

試料 1g を 200 ml コニカルビーカーにはかりとり、HCl(1+1) 15 ml HClO₄(1+1) 15 ml を加えて加熱溶解し、少量の HNO₃ で酸化する。引続き加熱を継続して HClO₄ 白煙をビーカー内が透明になる程度に発生させる。少し冷却した後 HCl(1+1) 10 ml を加えてふたたび加熱し塩を溶解した後冷却する。溶液を 100 ml メスフラスコに移し、これに I₂O₅ 溶液 2 ml, KI 溶液 2 ml を正確に加えて十分ふりまぜる。水を標線まで加えて正確に定容してふりまぜる。数分静置して Si を沈こうさ

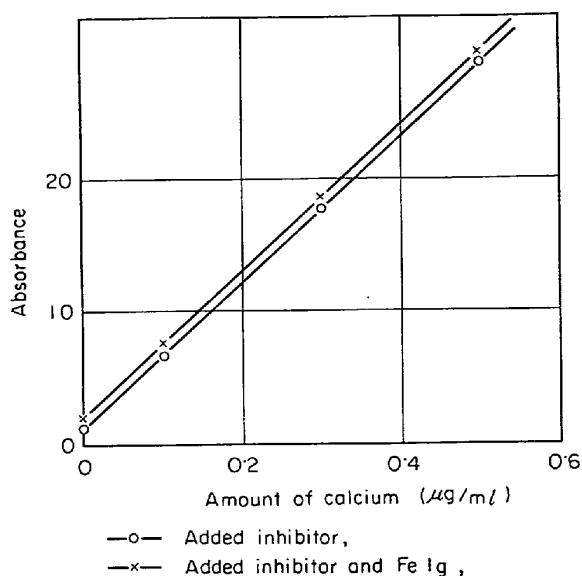


Fig. 8. Calibration curves for calcium.

せた後、Table 1 に示した条件で測定し、同様操作で作成した検量線より Ca を量を求める。

4.2 検量線

電解鉄 1g を 200 ml コニカルビーカーにはかりとり、これに Ca 標準液を種々段階的に加え、4.1 の操作にしたがつて各 Ca 濃度の吸収強度を測定し作成する。検量線の例を Fig. 8 に示したが、検量線は Ca 標準液に試料と同量の酸および抑制剤を加えたもので作成してもよいが、溶液の粘性、アトマイザーの条件により試料溶液と検量線用溶液の噴霧量の異なる場合は、検量線用溶液に試料と同量の Fe を共存させる必要がある。なお Fig. 8 に示した検量線例で電解鉄 1g を含む検量線の吸収強度が若干高いのは、用いた電解鉄中に含有される Ca 量 (2 ppm) の差である。なお検量線用溶液に Fe を共存させた場合は、用いた Fe 中の Ca 量を補正する必要がある。

4.3 電解鉄中の Ca 量について

用いた電解鉄中の Ca 量が未知のため、標準添加直線外挿法⁴⁾すなわちつぎの方法で求めた。

電解鉄 1g をコニカルビーカーに数個はかりとり、これに Ca 標準液を 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 $\mu\text{g/ml}$ と段階的に添加し、これを 4.1 の操作に述べた溶解方法で鉄を溶解した後、100 ml メスフラスコに移し定容して測定し、各点の吸収強度と添加した標準液の Ca 量との関係線をプロットする。この際酸中のブランクなどは、同量の酸のみを加えて同時に同様操作で行ない補正する方法をとった。

したがつて用いた鉄中に Ca が含有されず、また Fe が分光的な干渉により吸収を示すことがなければ関係線

Table 2. Determination of calcium in low alloy steels.

Sample No	1	2	3	4	5
Amount of calcium (ppm)	52	65	23	16	13
	52	67	23	18	14
	55	67	16	17	10
	54	64	23	15	15
	53	66	18	13	13
	53	63	19	16	11
	54	63	19	17	15
	53	63	18	15	13
	58		20	15	10
			22	13	14
			22	17	12
	Average	54	65	20	16
σ *	1.9	1.8	2.4	1.6	1.8

$$* \sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Table 3. Determination of calcium in high alloy steels.

Sample	Amount of calcium (ppm) $n=2$		Average
Pure iron	5	5	5
SK 3	8	8	8
SK 5	8	8	8
17 Cr 12 Ni	8	6	7
AiSi 303	7	7	7
AiSi 304	5	5	5
SKH 2	8	8	8
〃	7	6	6.5
SKH 9	7	6	6.5
〃	6	5	5.5

は原点を通ることになるが本実験では、数種用いた鉄がいずれも原点を通らなかつた。しかしながら中に、他の不純成分が変化しないのにほぼ原点に近い点を通るものがあることから、原点を通らない理由は分光的な干渉ではなく、用いた鉄中に Ca が含有されるためと考えた。

この考えにもとづきプロットした関係線が低濃度まで直線を有するものと仮定して吸光度 0 まで外挿し、濃度軸に交わつた点を Ca 量として求める方法により鉄中の Ca 量を求めた。

この方法により求めた鉄中の Ca 量は、Trace~5 ppm の範囲で 4.2 に述べた方法で、Fe を加えた検量線と Fe を含まない検量線を作成した場合の差に一致した。

5. 定量結果

実験材として Ca を添加溶製した試料について繰り返して定量した結果は Table 2 に示したとおりほぼ満足できる精度であつた。また Table 3 に合金鋼中の Ca を電解

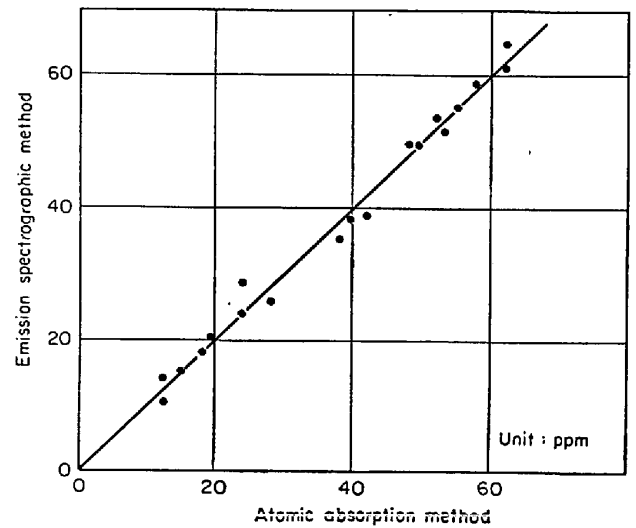


Fig. 9. Comparison with the emission spectrographic method.

Sample : low alloy steels (SCM 22)

鉄などと比較定量した結果を示す。いずれも 5~8 ppm 含有されていた。なおこの際ステンレス鋼、高速度鋼は、先に述べた標準添加直線外挿法で Ca 量を求めた同鋼種を用いて検量線を作成し、その検量線より求めた。また高速度鋼については W を除くために、あらかじめ温 HCl で洗滌したろ紙でろ過して定量した。

6. 本法と分光写真法との比較

Ca を溶加溶製した低合金鋼を本法と分光写真法とで比較分析した結果ほぼ一致する値を示した。(分光写真分析法に用いた標準試料は新日鉄東京研究所と当社の分析値から標準値を決定した。)

7. 不溶性カルシウムの定量

本実験では試料溶解に HCl, HNO₃ および HClO₄ を用いており、鋼中の Ca はほとんどこれらの酸に溶解されると考えられたので実験当初とくに不溶性 Ca については考慮しなかつた。しかし Ca がシリカ、アルミナなどとこれらの酸に不溶性の複合化合物を生成することも考えられるのでこの点を確認するこめ、次の方法で不溶性 Ca の定量を試みた。

試料は先の低合金鋼を用いた。試料 2g をコニカルピーカーにはかりとり、4.1 に述べた操作で試料を溶解後、No 5 C ろ紙でろ過し、約 10% 温 HCl で十分洗滌した後、ろ紙を白金るつぼに移し、1000°C で 1 hr 加熱灰化後 Na₂CO₃ 2g を加えて残渣を融解する。冷却した後ろつぼに温湯を加えて融剤を溶解し、ろつぼの外壁に付着する不純物を混入しないよう注意しながら、ろつぼの

内部を洗い流して 100 ml メスフラスコに移す。これに HClO_4 (1+1) 10 ml, HCl (1+1) 10 ml と I_2O_5 , KI の各 2 ml を加えて 100 ml に定溶し測定した。検量線はろ紙および Na_2CO_3 などのブランクを考慮して試料とまったく同一操作で行ない、Ca 標準液はメスフラスコに直接はかりとつた。定量の結果、測定値はブランク程度で Ca はほとんど検出できなかつた。したがって不溶性 Ca はごく微量と考えられるが、同一試料の中でも若干高値を示すものがみられ、再現性のよい値が得られなかつた。

8. 結 言

原子吸光分析法で鉄鋼中の微量 Ca の定量方法について検討し、実際試料の定量を試みた結果次のことがわかつた。

(1) 共存する Fe の影響はフレイムによつて異なり、 $\text{Air-C}_2\text{H}_2$ では Fe 共存量が増すにしたがつて感度が低下するが $\text{N}_2\text{O-C}_2\text{H}_2$ では逆に増大する。

(2) 妨害元素の干渉を抑制する目的で、カリウム塩類とストロチウムなどを抑制剤として比較検討した結果 I_2O_5 と KI を組み合わせて用いたものが若干であるが、他に比較して効果的であつた。

(3) Ca を添加溶製した低合金鋼について、繰り返して分析した結果満足できる精度が得られた。また高合金

鋼中の不純分 Ca を定量した結果、いずれも 10ppm 以下であつた。

(4) 酸不溶性 Ca について定量を試みた結果、ほとんどブランク程度の吸収しか示さず、 HCl , HNO_3 , および HClO_4 を用いて試料を溶解した場合、これらの酸に不溶の Ca はきわめて少なくあつてもごく微量と考えられる。しかし融剤のプラスチックの高いことなど考慮するとさらに今後検討する必要がある。

(5) 分析所要時間は試料の溶解しやすい低合金鋼の場合、10試料で試料はかりとりから分析値を求めるまで、約 70~80 min である。

終わりに標準鋼の定量にご援助いただいた新日鉄東京研究所分析化学室に感謝いたします。

文 献

- 1) W. H. FOSTER and D. N. HUME: *Analyt. Chem.*, 31 (1959), p. 2033
- 2) J. B. WILLIS: *Spectrochimica Acta.*, 16 (1960), p. 259
- 3) 田村正平: *分析化学* 16 (1967), 6, p. 629
- 4) 武内次男, 鈴木正巳: *原子吸光分析法*, (1964), 南江堂
- 5) P. H. SCHOLDS: *The Analyst*, 93 (1968), p. 197
- 6) 遠藤, 中原: *学振提出資料* 19委 8466 (1967)
- 7) 厚谷, 庄子: " 19委 8632 (1967)
- 8) 田村, 川崎: " 19委 8760 (1968)
- 9) 安田, 千葉, 多田: " 19委 8869 (1969)