

## 論 文

UDC 543.422.5 : 621.791.042.4

## 原子吸光分析による軟鋼用溶接棒被覆剤中の各成分の定量\*

津久井 宏 侑\*\*・富 樫 豊\*\*

## Determination of Various Components in Coating of Mild Steel Arc Welding Electrodes by Atomic Absorption Spectrophotometry

Hiroyuki TSUKUI and Yutaka TOGASHI

## Synopsis:

We have studied the method for determination of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe, Mn, CaO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ , and  $\text{K}_2\text{O}$  in coating of mild steel arc welding electrodes by atomic absorption spectrophotometry.

In this study the working conditions for the determination of these components, the influences of reagents for fusion, acids, and diverse coexisting components, and the suppression of the interferences were examined systematically.

A new method using a polyethylene plate mask to decrease absorbance of the element that has a high sensitivity for measurement and a high content in the sample was also examined, and it was applied to the determination of Mg.

The methods were actually applied for the routine analysis of coating of the electrodes.

Satisfactory results were obtained; the methods were simple, rapid, reproducible, and accurate enough to be employed to analyses of various components in silicates,  $\text{TiO}_2$  in ilmenite and iron sand, and Mg in dolomite, which were used as raw materials of the coating.

(Received Mar. 2, 1972)

## 1. 緒 言

軟鋼用溶接棒被覆剤はケイ酸塩鉱物、酸化チタン鉱物、Ca および Mg の炭酸塩、Fe および Mn の金属を主成分とし、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  および  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  で固結したものが多く、したがって、その成分である  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe, Mn, CaO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  の含有率を迅速かつ精度よく定量することによつて溶接棒被覆剤の管理が容易になる。

著者らはこれらの各成分定量法として、ケイ酸塩の迅速化学分析方法<sup>1)~3)</sup>を採用してきたが、成分によつては共存元素の分離が必要で、操作が煩雑で精度も不足で、管理分析として満足できなかつた。そこで、操作の簡便性、迅速性、再現性、精度がすぐれると予想される原子吸光分析法を検討した。

すでに原子吸光分析法によるケイ酸塩の分析には、2, 3 報文<sup>4)5)</sup>があるが、いずれも、その主要成分である  $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の定量は行なつておらず、溶接棒被覆剤の分析に応用した報文は見当たらないので、これに応用

するために基礎的条件を新たに系統的に検討し、実際試料に応用した。また被覆剤の原料となるケイ酸塩についても成分が類似しているので、その全成分の定量を行ない、ほかに、イルミナイトおよび砂鉄中の多量に含まれる  $\text{TiO}_2$  の定量にも応用した。

また、原子吸光法で測定感度の高い Mg はその微量の定量に利用されているが、滑石、石綿、白雲石のように Mg 含有率の高いケイ酸塩や炭酸塩中の Mg 定量については、新たにバーナーの噴霧室管内にポリエチレン板を挿入して噴霧を遮蔽し感度を減少させて他の成分と同程度の濃度の試料溶液のまま定量する手法を開発できたので報告する。

## 2. 試薬および装置

## 2.1 試 薬

Si 標準液 (1 mg Si/ml): 特級  $\text{SiO}_2$  0.2 g を  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3 g で融解し、融成物を HCl (1+1) 15 ml に溶解し、

\* 昭和 47 年 3 月 2 日受付

\*\* (株)ツルヤ工場

水で 100 ml にうすめた。この溶液の Si 含有率は重量法によつて決定した。

Ti 標準液 (1mg Ti/ml): 金属 Ti (99.85%) 0.1 g を HCl (1+1) 50 ml で分解し、水で 100 ml にうすめた。

Al 標準液 (1mg Al/ml): 金属 Al (99.99%) 0.1 g を HCl (1+1) 30 ml で分解し、水で 100 ml にうすめた。

Fe 標準液 (1mg Fe/ml): 電解 Fe (99.9%) 0.1 g を HCl (1+1) 10 ml で分解し、HNO<sub>3</sub> 1 ml で酸化して、水で 100 ml にうすめた。

Mn 標準液 (1mg Mn/ml): 電解 Mn (99.9%) 0.1 g を HCl (1+1) 10 ml で分解し、水で 100 ml にうすめた。

Ca 標準液 (1mg Ca/ml): 金属 Ca 0.1 g を HCl (1+1) 3 ml で分解し、水で 100 ml にうすめた。この溶液の Ca 含有率は KMnO<sub>4</sub> 滴定法によつて決定した。

Mg 標準液 (1mg Mg/ml): 金属 Mg (99.9%) 0.1 g を HCl (1+1) 3 ml で分解し、水で 100 ml にうすめた。

Na 標準液 (1mg および 10mg Na/ml): 特級 NaCl を 500°C で 2 hr 加熱乾燥後、2.5421 g および 25.4211 g を水にとかして、それぞれ水で 1 l にうすめた。

K 標準液 (1mg K/ml): 特級 KCl を 110°C で 1 hr 乾燥後、1.9067 g を水にとかして、水で 1 l にうすめた。

Al 溶液 (5mg および 50mg Al/ml): 金属 Al 0.5 および 5 g を HCl (1+1) を Al が完全に分解するまで徐々に加え、分解後、それぞれ水で 100 ml にうすめた。

B 溶液 (5mg B/ml): 特級 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.6099 g を温水にとかし、水で 100 ml にうすめた。

Sr 溶液 (20mg Sr/ml): 特級 SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 6.09 g を水にとかし、水で 100 ml にうすめた。

その他の試薬はすべて特級または特級相当品を使用した。

## 2.2 装置

原子吸光光度計には日立 207 形を、記録計は日立 QPD 53 形を使用した。

光源には日立製の Si, Ti, Al, Fe, Mn, Na, K の単元素用, Ca, Mg の 2 元素用のホローカソードランプを使用した。

フレームは Si, Ti, Al の定量には亜酸化窒素-アセチレンフレームを、その際のバーナーには日立製高温バーナー (噴出孔 50×0.4 mm 水冷式スロットバーナー) を使用し、Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K の定量には空気-

アセチレンフレームを、その際のバーナーには日立製標準バーナー (噴出孔 100×0.5 mm 水冷式スロットバーナー) を使用した。

## 3. 定量条件の検討

原子吸光法による Ti, Al, Fe, Mn, Mg の定量法については多数の報告<sup>6)~13)</sup>がある。これらはいずれも微量成分の定量を目的として検討されているが、著者らは主成分の定量を目的としたので、まずランプ電流値、ガス流量、ガス圧、融剤、酸の影響を検討し、つぎに溶接棒被覆剤に相当するような配合成分の影響を検討した。

### 3.1 ランプ電流値と吸光度の関係

Si 70 ppm, Ti 80 ppm, Al 40 ppm, Fe 20 ppm, Mn 10 ppm, Ca 20 ppm, Mg 2 ppm, Na 2 ppm, K 8 ppm の各溶液を単独に用いて、それぞれのランプ電流値を変化させて吸光度を測定し、各元素の吸光度に対するランプ電流値の影響を調べた。ただし、ガス圧、ガス流量、そのほかの測定条件は Table 1 に示す条件に一定させた。

結果は Fig. 1 に示すように Al, Ca, Mg, Na, K のそれぞれの吸光度はランプ電流値の影響はなかつた。Si, Fe, Mn のそれぞれの吸光度はランプ電流値を上げると下がった。Ti の吸光度はランプ電流値を上げると上がり S/N 比が小さくなつた。

以上のことから、各元素のランプ電流値を Table 1 のように定めた。

### 3.2 ガス流量およびガス圧と吸光度の関係

3.1 に述べた各元素のそれぞれの溶液を用いて Table 1 に示す各元素の測定に適する助燃ガスを選び、そのガス流量、ガス圧とアセチレンガス圧ならびに他の条件を

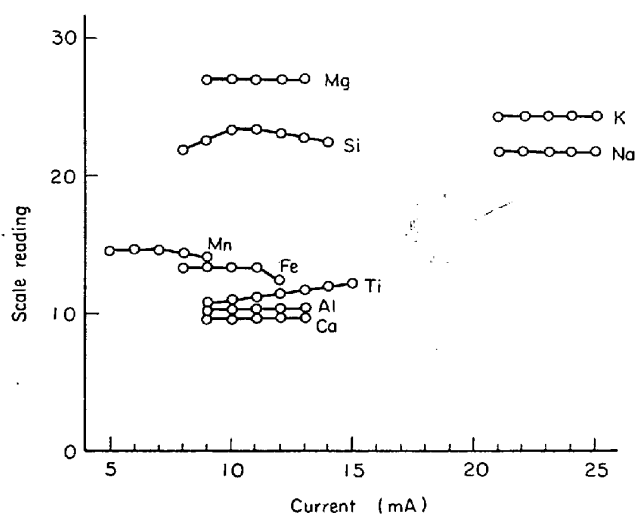


Fig. 1. Effect of hollow cathode lamp current.

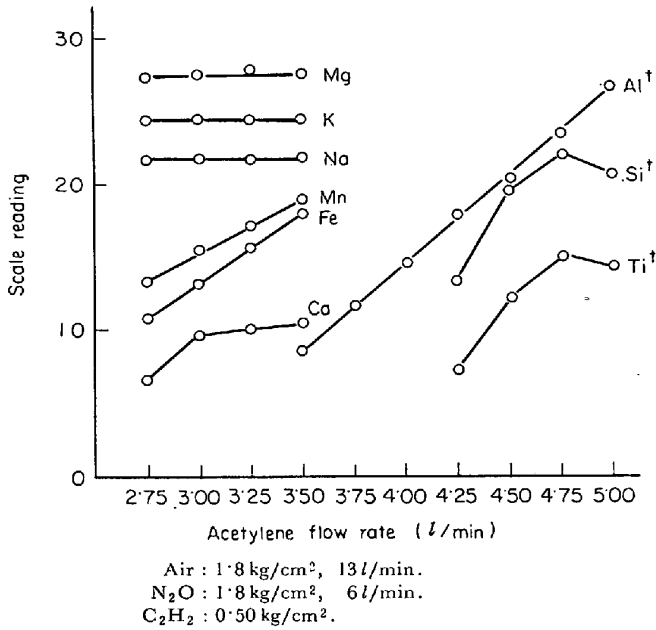
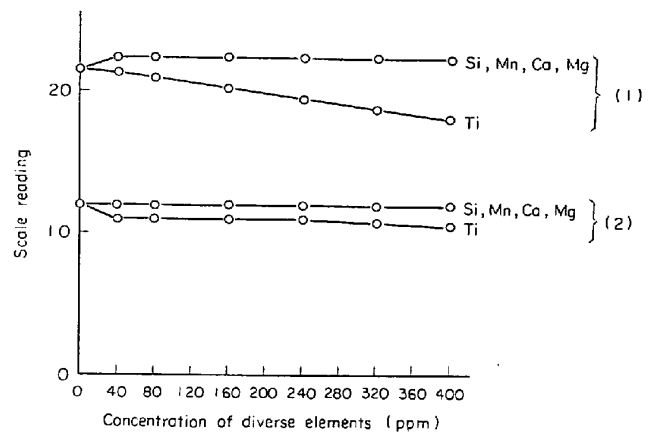


Fig. 2. Effect of acetylene flow rate.

3.1と同様に一定にし、アセチレンガス流量のみを変化させて、各元素の吸光度を測定した。その結果は Fig. 2 に示すように Mg, Na, K の各吸光度はアセチレンガス流量が変化してもほぼ一定値を示し、Fe, Mn, Ca の各吸光度はアセチレンガス流量の増加とともに上がるが、アセチレンガス流量が 3.25 l/min 以上になると空気-アセチレンフレイムの安定性が悪くなり、Mg, Na, K, Fe, Mn, Ca の各吸光度の S/N 比が大きくなった。

また、Si, Ti, Al の各吸光度はアセチレンガス流量の増加とともに上がり、Si, Ti の各吸光度ではアセチレンガス流量が 4.75 l/min のとき、最高値を示した。

Al の吸光度では 3.4.3 に後述するように共存元素の妨害を Na 2500 ppm の共存で除去するが、ここでも Al 40 ppm に対して Na 2500 ppm を共存させて、Fig. 3 に示す元素をそれぞれ 400 ppm まで変化させ、アセチレンガス流量を 4.75 l/min にして、Al の吸光度を測定した。その結果は Fig. 3 に示すように Ti の共存によつて Al の吸光度は減少した。そこで、アセチレンガ



Al : 40 ppm ; (1) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : 4.75 l/min ; (2) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : 3.75 l/min.

Fig. 3. Effect of diverse elements and acetylene flow rate on Al absorbance.

ス流量を 3.75 l/min にして、Al の吸光度を測定した。その結果は Fig. 3 に示すように Ti 40 ppm の共存で Al の吸光度を減少するが、それ以上では 240 ppm までの共存は一定値となつた。

つぎに助燃ガスのガス流量、ガス圧とアセチレンガス流量を一定にして、上の各元素の溶液を用いて、アセチレンガス圧を変化させて、各元素の吸光度を測定した。その結果、各元素の吸光度に及ぼすアセチレンガス圧の影響はなかつた。

以上の検討により、Table 1 のように測定条件を定めた。また各元素の測定波長、スリット幅は Table 1 に示す。

バーナーヘッドの位置は高温用バーナーを用いるときは光路に平行に、標準用バーナーヘッドを用いるときは光路に直角にして測定し、以下断わらない限りこの条件で測定した。

### 3.3 融剤および酸の影響とその抑制

溶接棒被覆剤中の Si, Ti, Al の定量には融剤 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>14)</sup> で融解し、融成物を HCl および H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で分解して調製した試料溶液を用いるので、Na, B,

Table 1. Working conditions for Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, and K determination.

Elements		Si	Ti	Al	Fe	Mn	Ca	Mg	Na	K
Working conditions										
Wavelength	(Å)	2 516	3 643	3 092	2 483	2 795	4 227	2 852	5 889	7 665
Lamp current	(mA)	10~11	13~15	10	10	5~7	10	10	23~25	23~25
Slit width	(mm)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	1.00
Acetylene	flow (l/min)	4.75	4.75	3.75	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Air	flow (l/min)	6†	6†	6†	13	13	13	13	13	13
	pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8

† Nitrous oxide.

HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度の吸光度への影響を検討した。

Si 70 ppm, Ti 80 ppm, Al 40 ppm のそれぞれの溶液における Na 量を 5000 ppm まで, B 量を 400 ppm まで, HCl 濃度を 0.9 N まで, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(15%) 量を 2.5 ml /50 ml まで変化させて各元素の吸光度を測定した。

その結果, Si, Al については Na, B, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量とも影響はなかつた。

Ti については Fig. 4, 5 に示すように Na, B, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> とも濃度が増加すると吸光度は減少した。そこで, Al の共存による Ti の感度が増大することが知られているので<sup>9)</sup>, Al を共存させたところ, Fig. 4 に示すようにその量が 1000 ppm あれば最高の吸光度を示し, Na 1000 ~ 3000 ppm, B は 300 ppm までの共存に対し吸光度は一定であつた。また, Fig. 5 に示すように HCl,

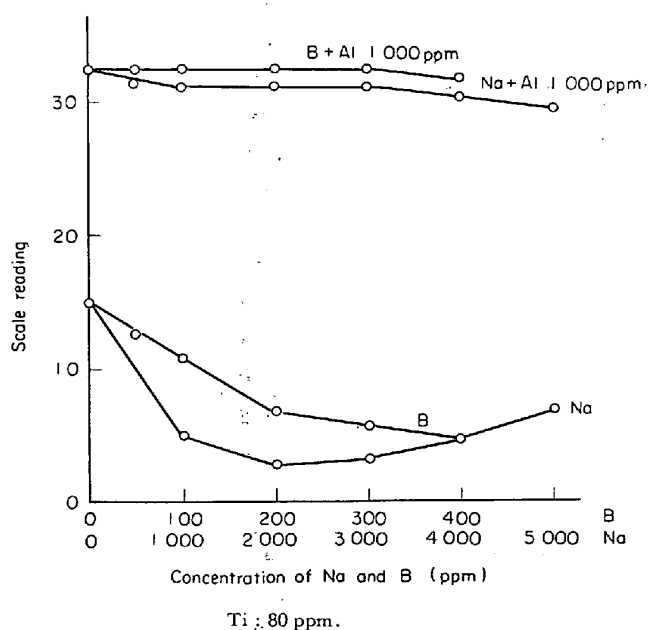


Fig. 4. Effect of Na and B concentration, and suppression by Al on Ti absorbance.

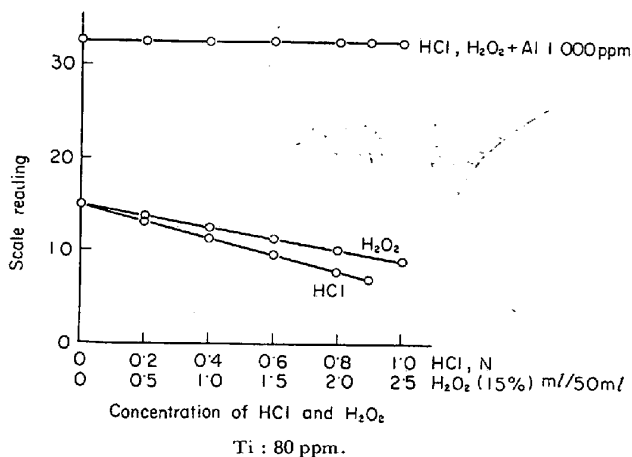


Fig. 5. Effect of HCl and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, and suppression by Al on Ti absorbance.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> とも Al 1000 ppm の共存によつて Ti の吸光度は増すが一定値を示した。

Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K の定量には溶接棒被覆剤を HClO<sub>4</sub> および HF で分解し, 蒸発乾固したのち, 残さを酸で分解する。この場合に使用する酸について, 著者らは予備的実験を行なつて, 一般に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の共存は上記各元素の吸光度を低下させる場合が多かつたので, そこで HCl, HNO<sub>3</sub> について検討した。

HCl, HNO<sub>3</sub> の影響を検討するため, Fe 20 ppm, Mn 10 ppm, Ca 20 ppm, Mg 2 ppm, Na 2 ppm, K 8 ppm のそれぞれの溶液について, HCl および HNO<sub>3</sub> の濃度をそれぞれ 1 N まで変化させて吸光度を測定した。その結果は Fig. 6, 7 に示すように HCl を使用した場合, Fe, Ca については 0.1 N まで, Mg については 0.2 N まで吸光度をわずかに増し, それ以上になると減少した。Na については 0.2 N 以上, Mn, K については HCl 濃度の増加とともにわずかに吸光度を減少した。HNO<sub>3</sub> を使用した場合\*, Mg, Na については吸光度を

\* Fe, Mn, Ca, Mg については各標準液を蒸発乾固し, 所定の HNO<sub>3</sub> に溶解して検討した。

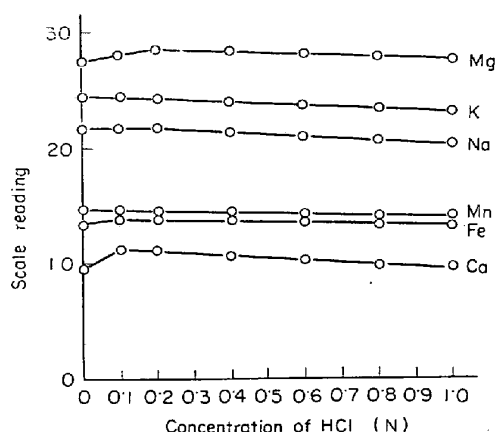


Fig. 6. Effect of HCl concentration.

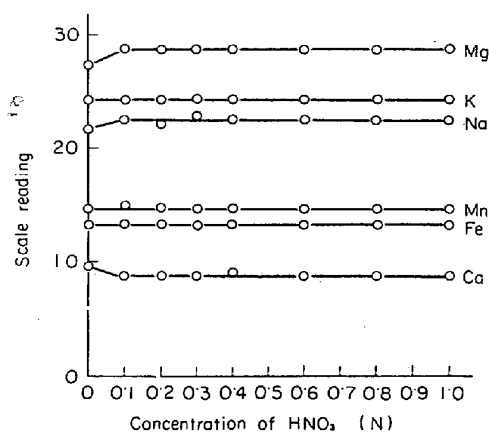


Fig. 7. Effect of HNO<sub>3</sub> concentration.

増し, Ca については吸光度を減少し, 一定となつた。また Fe, Mn, K については HNO<sub>3</sub> 濃度の影響はなかつた。

したがつて, 噴霧時の溶液は HNO<sub>3</sub> 酸性とすることにした。

### 3.4 共存成分の影響および妨害除去

Si 70 ppm, Ti 80 ppm, Al 40 ppm, Fe 20 ppm, Mn 10 ppm, Ca 20 ppm, Mg 2 ppm, Na 2 ppm, K 8 ppm を含む溶液に, それぞれに Table 2 に示す元素を Table 2 に示す濃度範囲に共存させて, それぞれの吸光度を測定し, 各元素の影響を調べた。また各元素について妨害しない濃度範囲, さらに妨害する場合には, その妨害除去について検討した。その結果は, つぎのとおりで, 総括して Table 2 に示した。

ただし, Si 標準液は Na を含むので, 各元素に対する Si の影響を検討するとき, その Na 分を考慮した。また, HCl の影響を受ける元素は, 標準液中の HCl 分を考慮して, 共存元素量を変化させたとき, HCl がほぼ同じ濃度になるようにして吸光度を測定した。

#### 3.4.1 Si

Fe が 100 ppm 以上の共存は Si の吸光度が減少するが, その妨害については Al 100 ppm を共存させて除去できた。Ti, Al, Mn, Ca, Mg, K は Table 2 に示す共存範囲内では影響しなかつた。

#### 3.4.2 Ti

すべての元素は Ti の吸光度に影響した。3.3 で述べた Al 添加法で, その妨害を除去するため, Al 1000 ppm を共存させたところ, Ti の吸光度は感度を増して一定となり共存元素の妨害は除去できた。しかし, これらの元素が同時に共存する溶接棒被覆剤試料の場合, Al 3000~4000 ppm の共存が必要であつたので, 実際の定量には Al 3000 ppm を添加することにした。

#### 3.4.3 Al

Fe は影響しなかつたが, そのほかの元素は Ca は 160 ppm 以上, Ti, Mg は各 240 ppm 以上になるとほぼ一定の吸光度を示したが, これらの範囲以下では吸光度を増した。これらの影響の除去法として, Na 2500 ppm を共存させるとその影響はなくなり Al の感度は増して一定の吸光度を示した。ただ Ti については Fig. 3 に併記したように Al 40 ppm に対して 240 ppm の共存までは一定値を示し, それ以上では吸光度が減少した。実際の溶接棒被覆剤試料の場合, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> で融解するので, とくに Na の添加は必要がなかつた。

Si の影響については, Si 標準液中の Na の共存のもとでは Al の吸光度はわずかに増して一定値を示したの

で, Si は影響しないのか, 影響するが Na の共存によつて Si の影響は除去されてしまうのか判別できなかった。しかし, Na の共存のもとでは Si は影響しなかつたので, 実際の定量には問題がない。

#### 3.4.4 Fe

K の共存は Fe の吸光度を減少させるが, そのほかの元素は妨害しなかつた。K の妨害は Sr 2000 ppm を添加すれば除去できた。

#### 3.4.5 Mn

各元素の影響はなかつた。

#### 3.4.6 Ca

Si, Ti, Al, Fe, Mn は Ca の吸光度に影響した。その妨害は, 後藤らの報告<sup>13)</sup>に従つて Sr を 2000 ppm 添加すれば除去できた。そのほかの元素は影響しなかつた。

#### 3.4.7 Mg

Si, Ti, Al, Ca は Mg の吸光度に影響した。その妨害は, 後藤らの報告<sup>13)</sup>に従つて Sr を 2000 ppm 添加すれば除去できた。そのほかの元素は Mg の吸光度に影響しなかつた。

#### 3.4.8 Na

Si は Si 標準液中に Na を多量に含んでいるにもかかわらず Si 80 ppm までの共存は Na の吸光度を減少させたが, それ以上では Si 標準液中に含まれる Na 量が増すので, 当然 Na の吸光度は増した。したがつて, Na に対する Si の妨害は量的な関係は得られなかつたが, Si の共存によつて Na の吸光度は減少することがわかつた。Ti は 40 ppm までの共存は Na の吸光度を増して一定となり, それ以上では減少した。そのほかの元素は Na の吸光度に影響しなかつた。

Si は試料の分解に用いる HF で揮散除去するので, その影響はなくなり, Ti は溶接棒被覆剤の場合, 酸化物として含まれ HClO<sub>4</sub>-HF 処理では分解しにくく, 著者らの実験によれば TiO<sub>2</sub> 量として, ルチール (TiO<sub>2</sub>) で約 8%, イルミナイト (FeO·TiO<sub>2</sub>) で約 10% の分解が確認された。この TiO<sub>2</sub> 分解量は被覆剤中にルチールおよびイルミナイトの含有率が 20% と仮定して, 後述する Fig. 9 に示す希釈率に従うと, 測定時の試料溶液に含まれる Ti 量は約 4 および 5 ppm となり, Ti は 40 ppm までの共存は Na の吸光度に影響しないから, 被覆剤に含まれる Ti 酸化物の含有率 (約 50% 以下) では分解した分の Ti の共存は Na の吸光度に影響しない。未分解の Ti 酸化物は残さとしてろ過することによつて除去できた。

Table 2. Effect of diverse coexisting elements concentrations on diverse elements absorbance and suppression by addition elements.

Elements	Measured range of coexisting elements		Range without interference		Range with interference				Addition elements		
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	Absorbance plus	(ppm)	Absorbance minus	(ppm)	(ppm)		
Si	70	Ti, Fe Al Mn, Ca, Mg, K	0~200 0~100 0~80	Ti Al, Fe Mn, Ca, Mg, K	0~200 0~100 0~80		Fe	100~200	Al	100	
Ti	80	Fe Si, Mn Al, Ca Mg, K	0~800 0~120 0~80 0~50	Mn Ca Mg K	0~80 0~70 30~50 0~20	Fe Al Mg	0~800 0~80 0~30	Si Mn Ca K	0~120 80~120 70~80 20~50	Al	3 000
Al	40	Si, Ti, Fe, Mn, Ca, Mg, K	0~400	Si*, Fe Ca Ti, Mg	0~400 160~400 240~400	Mn, K Ca Ti, Mg	0~400 0~160 0~240			Na	2 500
Fe	20	Si, Ti, Al, Mn, Ca, Mg, Na, K	0~200	Si, Ti, Al, Mn, Ca, Mg, Na	0~200			K	0~200	Sr	2 000
Mn	10	Si, Ti, Al Ca Mg, Na, K	0~50 0~20 0~10	Si, Ti, Al Ca Mg, Na, K	0~50 0~20 0~10						
Ca	20	Si, Ti, Al, Fe, Mn Mg, Na, K	0~80 0~8	Mg, Na, K	0~8	Fe, Mn	0~80	Si, Ti, Al	0~80	Sr	2 000
Mg	2	Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca Na, K	0~50 0~5	Fe, Mn Na, K	0~50 0~5	Ca	0~50	Si, Ti, Al	0~50	Sr	2 000
Na	2	Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K	0~200	Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K Ti	0~200 0~40			Si Ti	0~? 40~200		
K	8	Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg Si, Na	0~100 0~40	Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg Si	0~100 0~40	Na	0~40			Sr	2 000

\* In the presence of Na.

### 3.4.9 K

Na は K の吸光度を増した。Si の影響は Si 量の変化に伴う Si 標準液中の Na 分の変化量と同じ変化量の Na だけを別に共存させた測定液をそれぞれ調製して、同時に K の吸光度を測定したところ、各 Na 変化量における Na だけ共存の K の吸光度と同じ量の Na を含む Si 共存の K の吸光度とは同じ値を示したので Si は K の吸光度に影響しないように思われる。そのほかの元素は K の吸光度に影響しなかつた。Na の妨害は Sr を 2 000 ppm 添加することによつて除去できた。

### 3.5 マグネシウムの感度減少法

Mg はバーナーが光路に平行の場合の測定可能範囲は約 0.1~0.5 ppm、バーナーを 90° 回転させた場合は約 1~5 ppm であつた。したがつて、比較的 Mg 含有率の少ない試料では 0.1 g 秤取して 100 ml にうすめた試料溶液を 10~20 倍に希釈して定量できるが、Mg を多量

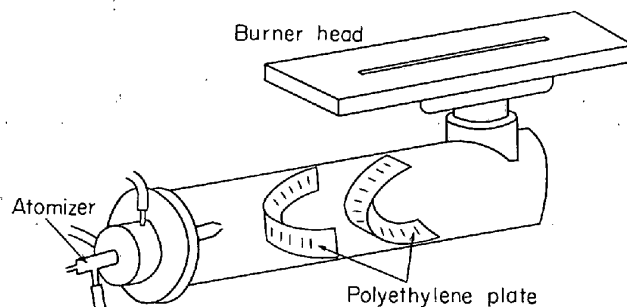


Fig. 8. Setting the two polyethylene plates in the burner tube.

に含有する被覆剤、または滑石、石綿のような試料では 100 倍程度に希釈する必要がある<sup>9)</sup>。他の元素と同様の希釈率で簡便に Mg を定量する方法として Fig. 8 に示すように噴霧室内にポリエチレン板を入れて感度を減少させる方法を検討した。

Table 3. The process for the decrease in absorbance.

Process	Rate of decrease in absorbance	
	For absorbance when burner is positioned parallel to light path	For absorbance when burner is positioned perpendicular to light path
(1) Burner is positioned perpendicular to light path.	About 1/10	—
(2) Disperser is removed from burner tube.	About 1/15	About 2/3
(3) The first arched polyethylene plate is fixed in the center of burner tube, such as convex side of the plate to atomizer, as shown in Fig. 8.	About 1/30	About 1/3
(4) The second is fixed across the first as shown in Fig. 8.	About 1/60	About 1/6

そこで、噴霧室内につきのような処置を行なった。

(1) ディスパーサ除去。

(2) Fig. 8 に示すようにポリエチレン板を噴霧室中央に真中をまらめて凸側をアトマイザーの噴出口に向けて両端を内壁で固定するように入れる。

(3) もう一枚ポリエチレン板を交叉するように入れる。

以上の処置を行なったところ、その結果 Table 3 に示すように Mg の吸光度はバーナーが光路に平行なときに対して約 1/60 に、バーナーが光路に直角なときに対して約 1/6 に減少した。

Table 4. Effect of polyethylene plate width on the absorbance of 20 ppm Mg.

Polyethylene plate width (mm)	Scale reading ( $\bar{x}$ )	Standard deviation ( $\sigma$ )	Standard deviation percentage (%)
34	39.66	0.409	1.03
29	49.33	0.494	1.00
24	55.66	0.257	0.46
20	49.24	0.372	0.76
15	60.18	0.411	0.68
10	58.85	0.374	0.64
5	77.06	1.08	1.40

つぎに、ポリエチレン板の幅をバーナー内部の直径 (35 mm) を考慮して、34, 29, 24, 20, 15, 10, 5 mm とし、同じ幅の 2 枚を Fig. 8 のようにおいて、20 ppm の Mg 溶液を用い 10 回くりかえして、その吸光度を測定した。その結果は Table 4 に示すように 24 mm 幅のときに標準偏差率が 0.46% で最小であつたので、以後は 24 mm 幅のものを採用した。

また、ポリエチレン板は 2 枚を平行に置くより、Fig. 8 のように交叉した方が S/N 比が小さかつた。

さらに Mg 溶液の濃度を変えて吸光度の測定を行なったところ、Fig. 10 のように 0~25 ppm の範囲で直線性があつた。これは試料 0.1 g 秤取、100 ml にうすめた溶液を 10~20 倍の希釈した場合に相当する。

したがつて、滑石中の MgO を後述する 4.1.3 にしたがつて、定量してみると、本法による 20 倍希釈による 5 回測定した分析値と 100 倍希釈による 5 回測定した分析値とは、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  重量法による化学分析値と Table 5 に示すようにほぼ一致した。Table 5 に示すように精度は分析値の標準偏差率が本法は 1.00% で、100 倍希釈は 0.56% であつたが、分析値の平均値では本法の方が若干化学分析値に近かつた。

Table 5. Analytical results of MgO in Talc (China).

Atomic absorption value						Chemical analysis† value (%)
Rate of dilution						
(%)	×20 Average (%)	Standard deviation (%)	(%)	×100 Average (%)	Standard deviation (%)	
29.5	29.9	1.00	29.5	29.7	0.56	30.2
29.8			29.5			
29.8			29.7			
30.2			29.8			
30.2			29.9			

† Gravimetric method using ammonium phosphate.

### 4. 定量方法と結果

#### 4.1 定量方法

##### 4.1.1 検量線作成のための混合標準溶液の調製

各元素の検量線作成のための測定溶液は 4.1.2 および 4.1.3 に述べる試料溶液中の各元素の含有量を考慮して Si, Ti, Al の量を 0~100 ppm, Fe 0~50 ppm, Mn 0~30 ppm, Ca 0~60 ppm, Mg 0~25, 0~5 ppm, Na 0~5 ppm, K 0~15 ppm まで、それぞれ変化させて、そのおのおのに試料溶液中の各元素量とほぼ同等になるように各元素標準液を混合し、それに共存元素の影響を除くため、Si 定量には Al 100 ppm (注:1); Ti 定量には Al 3 000 ppm; Al 定量には Na 2 500 ppm; Fe, Ca, Mg, K 定量 (注:2) には Sr 2 000 ppm となるように添加し、定容し、Fig. 9 に示すような測定元素が Si; Ti; Al; Fe-Mn-Mg; Ca-Na-K の組み合わせの各個別あるいは同じ溶液で測定できるように、それぞれの混合標準溶液を調製する。

(注:1) ケイ酸塩には Fe 含有率の低いものが多いので、測定溶液中の Fe 量が 100 ppm 以下と思われる試料には Al の添加は必要がない。

(注:2) Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K 定量には各標準液中に含まれている HCl 分を除くため、各元素を混合した溶液を白金ルツボに入れて HClO<sub>4</sub> 1 ml で蒸発

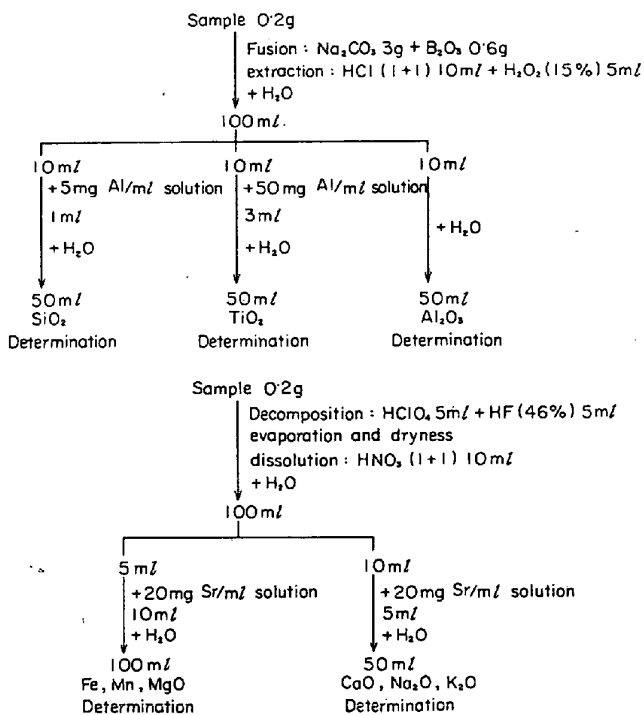


Fig. 9. The scheme for preparation of coating sample solution.

乾固し、冷却後 HNO<sub>3</sub> を 0.1~1.0 N になるように加えて溶解してから、Sr を添加する。

実際試料では HF 処理するので、混合液には Si 標準液は加えなかつた。また、Mn, Na は Sr 2 000 ppm の共存による影響はなかつた

##### 4.1.2 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の定量

溶接棒被覆剤試料 0.2 g を精秤し、白金ルツボにうつし入れ、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3 g および B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6 g を加え混合し<sup>14)</sup>、約 5~10 min 赤熱融解する。冷却後、HCl (1+1) 10 ml および H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (15%) 5 ml で融成物を分解する。この溶液を Fig. 9 にしたがって希釈し、共存元素の影響を除くため、Si 定量には Al 100 ppm, Ti 定量には Al 3 000 ppm となるように添加して、Table 1 の測定条件で、Si, Ti, Al の各吸光度を、4.1.1 の混合標準溶液とともに測定し、検量線を作成して各元素の含有率 (注:3) を求める。

##### 4.1.3 Fe, Mn, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O の定量

溶接棒被覆剤試料 0.2 g を精秤し、白金ルツボにうつし入れ、少量の水で潤し、HClO<sub>4</sub> 5 ml および HF 5 ml を加え、砂浴上で蒸発乾固する。冷却後、HNO<sub>3</sub> (1+1)

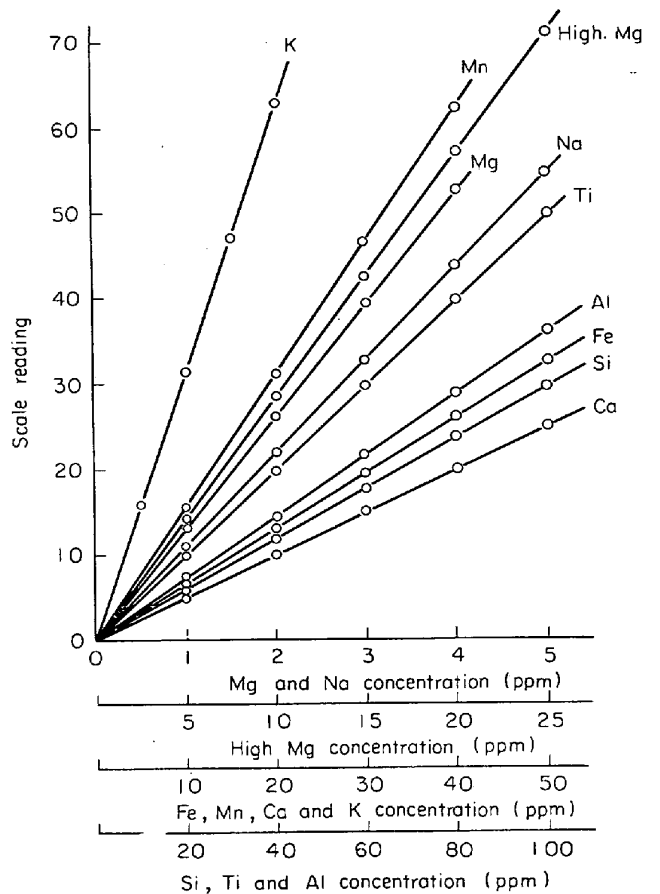


Fig. 10. Calibration curves for Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na and K.



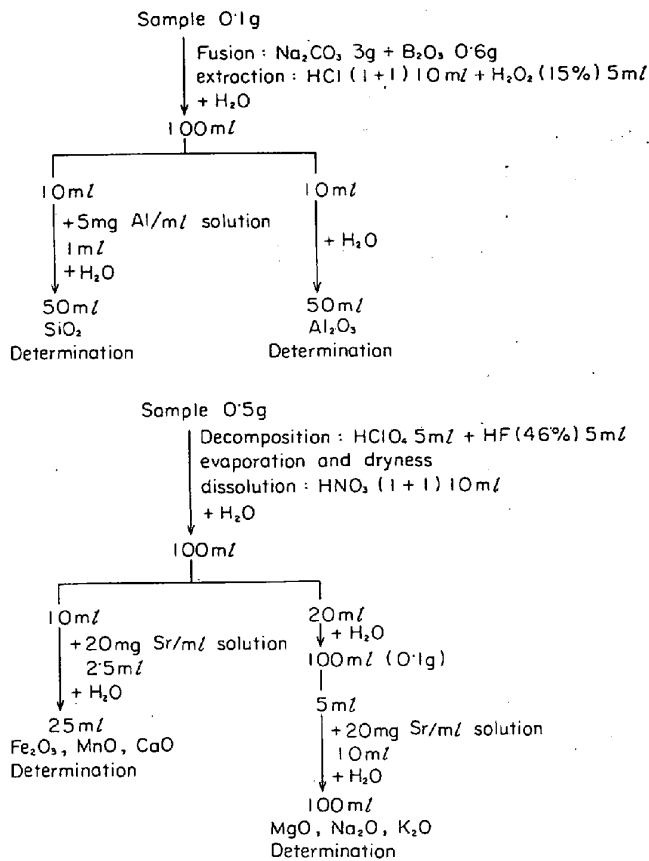


Fig. 11. The scheme for preparation of silicate sample solution.

Table 6. Analytical results of  $\text{TiO}_2$ .

Sample	Atomic absorption value (%) <sup>*</sup>	Chemical analysis value <sup>†1</sup> (%)
Coating-A	17.7	17.5
Coating-B	23.5	23.2
Ilmenite (Australia)	53.8	53.5
Ilmenite (Japan)	41.2	41.2
Iron sand (Japan)	10.4	10.5

<sup>\*</sup> Average of three determinations.  
<sup>†1</sup> Photometry using hydrogen peroxide.

Table 8. Analytical results of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$ .

Sample	$\text{SiO}_2$ (%)		$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)		$\text{MnO}$ (%)		$\text{CaO}$ (%)		$\text{Na}_2\text{O}$ (%)		$\text{K}_2\text{O}$ (%)	
	A-A Chem <sup>†4</sup> value*	Chem <sup>†4</sup> value	A-A Chem <sup>†5</sup> value*	Chem <sup>†5</sup> value	A-A Chem <sup>†6</sup> value*	Chem <sup>†6</sup> value	A-A Chem <sup>†7</sup> value*	Chem <sup>†7</sup> value	A-A Chem <sup>†8</sup> value*	Chem <sup>†8</sup> value	A-A Chem <sup>†9</sup> value*	Chem <sup>†9</sup> value	A-A Chem <sup>†10</sup> value*	Chem <sup>†10</sup> value
Coating-A	26.7	26.4	5.16	5.14	20.8	20.6	10.1	10.2	6.65	6.70	1.08	1.21	2.17	2.30
Coating-B	30.0	29.7	4.07	4.04	11.0	11.2	15.4	15.4	7.53	7.60	1.38	1.42	1.45	1.50
Feldspar (Japan)	66.3	66.3	17.8	17.7	0.29	0.30	0.02	0.03	0.07	0.07	3.28	3.26	11.4	11.5
Mica (Japan)	42.9	42.6	31.4	31.5	2.39	2.40	0.02	0.02	1.03	1.02	1.04	1.10	10.3	10.3
Talc (China)	51.3	51.5	2.31	2.33	1.26	1.29	0.03	0.03	5.20	5.27	1.06	1.13	1.41	1.46

<sup>\*</sup> Average of three determinations.  
<sup>†4</sup> Gravimetric method, <sup>†5</sup> Gravimetric method using 8-hydroxyquinoline, <sup>†6</sup> Photometry using *o*-phenanthroline, <sup>†7</sup> Photometry using ammonium persulfate, <sup>†8</sup> Titration method using potassium permanganate, <sup>†9</sup> Gravimetric method using uranium acetate, <sup>†10</sup> Gravimetric method using sodium tetrphenylborate.

10 ml を加え加熱して溶解し、未分解残さは別する。この溶液を Fig. 9 にしたがって希釈し、共存元素の影響を除くため、Sr 2000 ppm となるように添加して、Table 1 の測定条件で、各元素の吸光度を 4.1.1 の混合標準溶液とともに測定し、検量線を作成して、各元素の含有率 (注: 3) を求める。

ただし Mg 含有率の高い試料では 3.5 に述べた処置を行なつてから、Mg の吸光度を測定する。

また、被覆剤中にイルミナイトを含む場合は別した残さを  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1g で融解し、 $\text{HNO}_3$  (1+1) 10ml で溶解した後、Fig. 9 にしたがって希釈し、共存元素の影響を除くため、Sr 2000 ppm となるように添加してから、Fe の吸光度を測定し、含有率を求めて、先に求めた Fe 含有率に合算する。

Fig. 10 に検量線の一例を示す。Fig. 10 に示すように 4.1.1 に述べた各元素の測定範囲では直線性があつた。

(注: 3) 含有率は酸化物として表記するので、検量線は元素量で表わしてあるから、4.1.2 および 4.1.3 で求めた各元素の含有率は、それぞれ酸化物に換算して含有率とした。

4.1.4 溶接棒被覆剤の原料分析への応用

溶接棒被覆剤の原料となるケイ酸塩、イルミナイト、砂鉄、白雲石の分析へ応用した。

Table 7. Analytical results of MgO.

Sample	Atomic absorption value (%) <sup>*</sup>	Chemical analysis value <sup>†2</sup> (%)
Coating-A	3.31	3.23
Coating-B	2.03	2.07
Feldspar (Japan)	0.10 <sup>†3</sup>	0.12
Mica (Japan)	0.44 <sup>†3</sup>	0.46
Dolomite (Japan)	17.8	17.7

<sup>\*</sup> Average of three determinations.  
<sup>†2</sup> Gravimetric method using ammonium phosphate.  
<sup>†3</sup> Burner was positioned parallel to light path (Mg measure range 0.1~0.5 ppm).

ケイ酸塩については 4.1.2 と 4.1.3 の操作と Fig. 11 にしたがって同様に定量できた。

イルミナイト (試料採取量 0.05 g) および砂鉄 (0.1 g) 中の  $\text{TiO}_2$  を 4.1.2 の操作と Fig. 9 の希釈にしたがって定量できた。

白雲石中の Mg についても 4.1.3 の操作と Fig. 11 の希釈と 3.5 に述べた処置にしたがって定量できた。

#### 4.2 定量結果

本法による分析値と化学分析値とは Table 6, 7, 8 に示すように良好な一致を示した。また, 分析所要時間は約 5 hr で 9 成分定量できた。

### 5. 結 言

原子吸光分析法を軟鋼用溶接棒被覆剤中の  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe, Mn, CaO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  の定量に応用し, さらに測定感度の高い元素の感度減少法を新たに開発し, Mg の定量に応用した。

また, 本法を溶接棒被覆剤の原料となるケイ酸塩の全成分; イルミナイト, 砂鉄中の  $\text{TiO}_2$ ; 白雲石中の Mg の定量にも応用した。

本法は簡便性, 迅速性にすぐれており, また, Si 70 ppm, Ti 80 ppm, Al 40 ppm, Fe 20 ppm, Mn 10 ppm, Ca 20 ppm, Mg 20, 2 ppm, Na 2 ppm, K 8 ppm の各溶液に対する 10 回くりかえし測定した吸光度より求

めた標準偏差率はそれぞれ 0.76, 0.43, 0.90, 0.60, 0.95, 0.55, 0.46, 0.67, 0.69, 1.32% であつたので, 精度, 再現性がよく, 日常管理分析に採用し, 好結果を得ている。

終わりに, 本研究に対し, ご懇切なご指導, ご助言を賜りました日本化学会常務理事工学博士神森大彦氏, ならびに新日本製鉄(株)基礎研究所分析化学研究室工学博士田口勇氏に心から感謝いたします。

### 文 献

- 1) R. B. COREY and M. L. JACKSON: Anal. Chem., 25 (1953), p. 624
- 2) L. SHAPIRO and W. W. BRANNOCK: U. S. Geological Survey Bulletin, 1036 C (1956)
- 3) J. RILEY: Anal. Chim. Acta., 19 (1958), p. 413
- 4) 寺島: 分析化学, 19 (1970), p. 1197
- 5) 大槻, 中川, 前田: *ibid.*, 19 (1970), p. 1191
- 6) 遠藤, 大島, 中原: *ibid.*, 16 (1967), p. 364
- 7) 遠藤, 畑, 中原: *ibid.*, 17 (1968), p. 679
- 8) 遠藤, 畑, 中原: *ibid.*, 18 (1969), p. 76
- 9) 遠藤, 畑, 中原: *ibid.*, 18 (1969), p. 833
- 10) 厚谷: *ibid.*, 14 (1965), p. 592
- 11) 寺島: *ibid.*, 18 (1969), p. 1259
- 12) 石井: *ibid.*, 15 (1966), p. 1381
- 13) 後藤, 池田, 厚谷: *ibid.*, 13 (1964), p. 111
- 14) 渡辺, 福島, 小泉: 溶接技術, 16 (1968) 4; p. 18