

試料電解を用いた誘導結合プラズマ発光分光法による鋼の迅速分析

Rapid Analysis of Steel by ICP-AES Combined with Electrolytic Sample Dissolution

近藤 裕之⁽¹⁾ 小野 昭紘⁽²⁾ 植村 健⁽³⁾
 Hiroyuki KONDO Akihiro ONO Takeshi UEMURA

抄 録

ブロック状鋼試料を迅速に電解し、連続的に電解液を高周波誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)に導入して、微量成分を定量するシステムを開発した。1試料当たりの分析時間は約60sであり、精度は従来の手操作による分析法とほぼ同程度であった。従って、本分析法を転炉や二次精錬等の工程管理分析法として適用することにより、従来以上に高精度な成分制御が可能となる。本分析法によれば、高Si(約3%)の定量及びSの高感度定量(25 μ g/gにおいて標準偏差0.80 μ g/g)が可能であることを見出した。また、TiCやTiN等の難分解性析出物の電解条件を検討し、分析の可能性を示した。

Abstract

A rapid analytical system to analyze trace elements in steel has been developed, in which a block sample of steel is rapidly electrolyzed and its electrolyte is continuously introduced into inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). A sample can be analyzed in about 60 seconds with accuracy comparative with the conventional manually operating analytical method. This makes it possible, therefore, to control chemical components in steel more accurately than before by applying the developed analytical system as a process control analytical method during refining molten steel in a converter or a secondary refining vessel. This analytical system has shown that 1) a higher silicon contained in steel up to about 3% can be determined without precipitation of silicates, 2) sulfur can be determined with a high sensitivity ($\sigma=0.80\mu$ g/g at 25 μ g/g), and 3) titanium deposits such as TiC or TiN, which are hard to dissolve in acid media at room temperature, could be also determined with the selected electrolytic conditions obtained through investigation.

1. 緒 言

製鋼プロセスの抜本的なコストダウンのため、工程管理分析能力の向上による精錬制御技術の高度化は重要な要素技術である。有価元素の仕様下限狙いによるはん用鋼のばらつき低減や成分狭幅制御による高品位鋼の確実な造り込み等の目的に対して、従来以上に高精度の迅速分析技術が要求されている。

転炉や二次精錬等の製鋼工程管理分析は、現在、一般にスパーク発光分析法によって行われている。しかし、近年の鉄鋼高纯净度化の進展に伴い、極めて低い含有率の元素分析が必要となってきた。そのため、現在でも既にC, S, Al, Ca, B等の元素について生産鋼種の下限濃度の分析が困難になりつつある¹⁾。

誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)は、

(1)スパーク発光分析法に対して、一般に定量感度、精度が優れて

いる、

(2)スパーク発光分析法においては結晶粒界への選択放電のため組織の影響を受けるが、溶液試料として分析するICP-AESではこの問題がない、

(3)酸可溶性成分の正確な定量が可能である、

(4)湿式分析であるため分析値のトレーサビリティを標準溶液に求めることができる、

等の数々の長所を兼ね備えており、品質検査のために分析実験室では多用されている。しかし、迅速性が要求される工程管理分析には不適であった。これは、溶鋼から採取した塊(ブロック状)試料を分解し、試料溶液を調製するためには、(1)試料を切削粉とする、(2)これを正確に秤量し、酸で分解する、(3)正確に一定容量とする、等煩雑な手作業を経て長時間を要していたためである。

このような湿式分析用の試料溶液調製に要する時間を大幅に短縮

⁽¹⁾ 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員
 千葉県富津市新富20-1 ☎ 293 ☎ (0439)80-3106

⁽²⁾ 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 理博
⁽³⁾ (株)堀場製作所 理化学開発部

するためには、溶鋼から採取したブロック状鋼試料の迅速分解技術が必要となる。

これまでに、ブロック状金属試料の電解を用いた迅速ICP-AESに関していくつかの報告例がある。Yuanらは、Al合金中のZn, Si, Fe, Mn, Cr, Mg及びCuの各元素を0.001~10mass%の範囲で相対標準偏差4%以下の精度で定量した²⁾。鉄鋼試料については、Souzららが、ステンレス鋼中のCr, Ni, Mn, Si及びFeを定量している³⁾が、これらは含有率0.3mass%以上においてであり、より微量域については触れていない。また、FlockららがAl, Mn, Ni, Crの各元素について、0.001~30mass%の含有率範囲で含有率と発光強度の間に良好な直線性を見だしている⁴⁾が、定量精度までは詳しく調べていない。

更に、鋼中には、室温では酸で容易に分解されない析出物や介在物が含まれている場合がある。これまでの報告例では、試料電解には定電流電解法のみが適用されており、難分解性化合物を形成した成分を定量するという観点からの電解条件の検討は行われていない。

本研究では、独自にブロック状鋼試料迅速電解装置を製作し、ICP-AESと組み合わせた分析システムを形成した。本システムを用いて鋼試料の分析を行い、微量成分の定量精度及び分析時間短縮の観点から工程管理分析法としての適用の可能性について検討した⁵⁾。また本分析法の特定元素定量への適用として、Tiを例に難分解性化合物を室温で電解し、定量するための最適電解条件について、及びSの高感度定量への適用についてそれぞれ検討した。

2. 鋼試料迅速電解装置の概要

微量成分を高精度に定量するためには、この分析成分が十分な濃度で溶解した試料溶液を調製しなければならない。また、主成分であるFeによる物理干渉、化学干渉や光学干渉等による影響を除去するために標準溶液と試料溶液との主成分濃度を合わせる(マトリクスマッチング)ことも重要となる。

本装置の試作に当たっては、単に迅速に試料を溶解するのに留まらず、微量成分を高精度に定量するのに十分な濃度の試料溶液を再現性良く調製する機能を備えたものを目指した。

図1に試作装置の概略図を示す。以下、操作手順に沿って各部の機能を説明する。

(1) 試料のセット

研磨した試料表面を下向きに電解セル上にセットし、空気圧によ

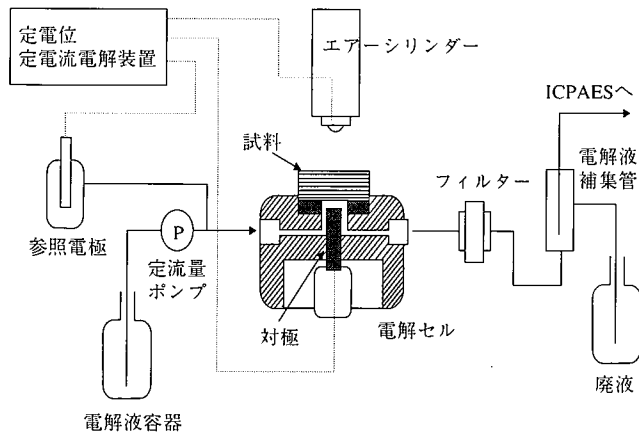


図1 試料迅速電解装置の概略図

り試料固定用シリンダーを下降させ試料を固定する。このとき、試料に白金線が接触し、電解装置との電気的導通がとられる。

(2) 電解液の送液

定流量ポンプにて一定流量で電解液を送液し、試料電解セルに導入する。

(3) 電解

電解装置により試料を作用電極、セル中に組み込まれたグラファイトを対極として電解を行う。電位は、参照電極に対する電位差として測定される。

(4) 分析

試料を電解した溶液は、ラインフィルタ(テフロン製、ポアサイズ10 μ m)によって未分解残さを取り除いた後、捕集管に流入し、余剰分はドレインとしてオーバーフローする。管内は、刻々と新たな電解液で置換されるが、これをICP-AESのネブライザーにより吸入し、分析する。捕集管の液が溜まる部分の寸法は、内径5mm \times 深さ25mmで、内容積0.5mlとした。

(5) 洗浄

定流量ポンプにて水を送液し、電解セル及び配管を洗浄する。配管は、すべてテフロン製チューブ(内径1mm, 外径2mm)で行い、ジョイント類もすべてテフロン製を用いた。

試料設定後、一連の操作はパーソナルコンピュータにより自動制御されるシステムを開発した。

電解セルは、本装置において最も重要な部分であり、以下の点に留意した設計が必要であった。

(1) 安定した電解制御が可能なこと。

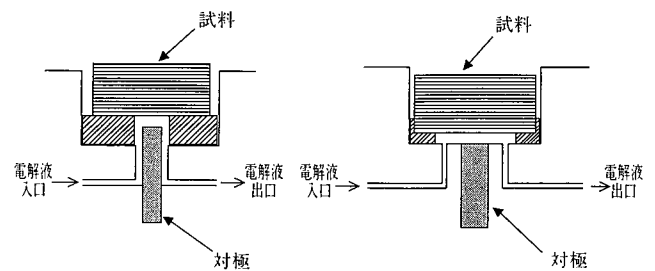
(2) 溶解液の置換が速いこと。

はじめに図2(b)に示す構造のセルを製作し、電解実験を行ったが、電解制御が不能となる問題があった。これは、セル内で電解により発生した水素ガスによって絶縁状態が生じるためと考えられた。このため図2(a)の構造に改造したところ上記の問題を解消することができた。図2(a)の構造では、流入する電解液は常に対極と接触した状態でセル内の気泡を掃き出しながら試料表面に供給されるため各電極間の導通が確保されるものと考えられる。図2(a)の電解セルの試料電解面積は直径10mm ϕ 、電極間隔は1mmで、内容積は約0.08mlである。

3. 鋼試料の分析

試料は、直径約30mm ϕ 、高さ10~30mmの円柱型鋼試料の一底面を研磨して用いた。

塩酸(1+1)又は塩酸+硝酸+水(1+1+2)の混酸を電解液とし、これを5ml/minの流量で電解セルに供給して定電流電解又は



(a) 改良後

(b) 改良前

図2 電解セルの模式図

表1 ICP発光分析条件

高周波出力 (kW)	1.2
冷却ガス流量 (l/min)	10.5
プラズマガス流量 (l/min)	1.5
キャリアーガス流量 (l/min)	1.0
バージガス流量 (l/min)	4.0
積分時間 (s)	15

表2 分析線波長 (nm)

	多元素同時型	波長走査型
Fe	259.94	438.36
Si	251.61	251.61
Mn	257.61	257.61
Ni	231.60	231.60
Cu	327.40	327.40
Al	396.15	396.15
Ti	334.94	334.94
Cr	367.72	267.72

定電位電解を行った。温度は、試料、電解液とも室温とした。

ICP-AESは、島津製作所製GVM-1000P(多元素同時型：真空分光器)又は堀場製作所-京都光研製PS-1000(波長走査型)を用いた。ICP-AES分析条件を表1に、各分析線を表2に示す。

標準溶液は純鉄(Johnson-Massay製, 99.99%Fe)0.3g又は0.5gを電解液と同一組成の酸溶液20mlで分解し、各微量成分元素の原子吸光用標準溶液(和光純薬製)を適宜加え、上記酸溶液で100mlに希釈して調製した。このようにして調製したFe濃度の異なる2組の標準溶液の分析から、それぞれのFe濃度における検量線を作成した。これらの検量線を、電解条件によって異なる電解液中Fe濃度に応じて使い分けた。

4. 実験結果と考察

4.1 試料電解の再現性と分析時間

塩酸(1+1)を電解液とし1.5A(電流密度1.9A/cm²)で定電流電解を行った際のFe発光強度の経時変化について、同一試料を5回繰り返し分析した結果を図3に示す。ICP-AESは多元素同時型を用い、電解と並行して分析を行った。

図3に見られるように、Fe発光強度は電解開始後、約30sで安定していることが分かる。また、この時点におけるFe濃度定量値は平均4.96w/v%(相対標準偏差1.8%)で、クーロン量からの計算値によく一致する値が再現性よく得られた。同様の結果がFe以外の微量元素についても得られた。

この結果を基に多元素同時型のICP-AESを用いた場合、電解開始30s後から15s間の発光強度を積算した。図4に本分析法の処理フローを示す。電解セルを電解液で置換するまでに約10sを要した。また、分析後、水で約20s間洗浄すると次回の分析に対するメモリ効果を防止できた。これらを含めた分析時間は約60sであり、工程管理分析に適用できる迅速性を達成した。本分析法と従来の手操作によるICP分析との比較を図5に掲げる。このように、本分析法では、従来の手操作に対して格段に迅速化、簡易化されている。

4.2 分析結果

表3に日本鉄鋼協会認証標準物質(JSS)の分析結果を示す。電解

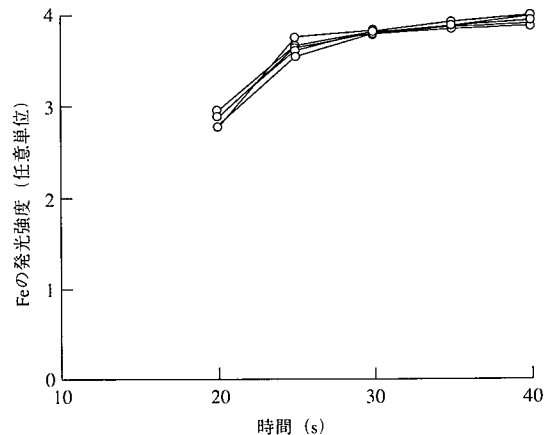


図3 定電流電解におけるFeの発光強度の経時変化と再現性

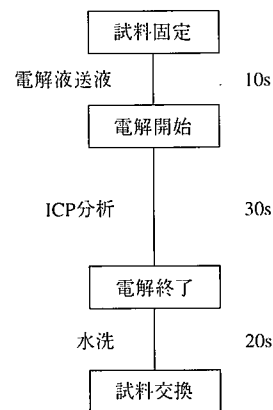


図4 分析処理フロー

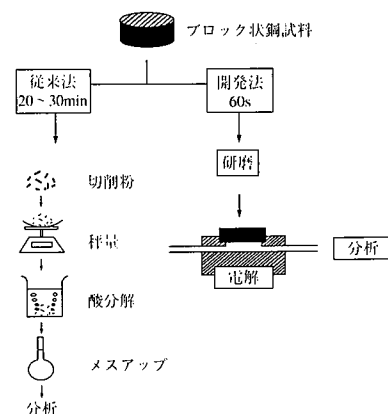


図5 鋼試料のICP-AESにおける従来法と開発法との比較

条件は、塩酸(1+1)を電解液とし、流量5 ml/min, 1.5A(電流密度1.9A/cm²)で定電流電解を行った。

表3に見られるように各成分の認証値との一致はおおむね良好であった。また、繰り返し再現性も、高含有率域で一部やや相対標準偏差の大きな成分があるものの、これらを除けば、特に低含有率においては従来の手操作によるICP-AESによる分析と同等の精度が得られた。

また、表3には示していないが、Si含有率が3 mass%と高い場合でも他の金属元素と同時に支障なく分析できた。一例として、重量

表3 鉄鋼試料の分析結果

(mass%, n=5)

試料		Si	Mn	Ni	Cu	Al	Ti	Cr
JSS162-2	認証値	0.50	0.098	0.31	0.042	0.015	-	0.30
	本分析法結果	0.51	0.094	0.31	0.039	0.013	-	0.31
	相対標準偏差 (%)	1.6	4.1	4.1	2.1	10.2	-	5.8
JSS163-2	認証値	0.21	0.57	0.11	0.10	0.026	-	0.10
	本分析法結果	0.21	0.58	0.10	0.10	0.025	-	0.10
	相対標準偏差 (%)	1.9	2.2	1.9	3.8	4.9	-	3.0
JSS168-6	認証値	0.21	0.41	0.015	-	0.044	0.078	0.011
	本分析法結果	0.21	0.41	0.015	-	0.043	0.001	0.010
	相対標準偏差 (%)	1.6	1.8	1.8	-	2.8	16.4	5.3
手操作ICP-AES	HCl* ¹	0.22	0.42	0.016	-	0.043	0.006	0.004
	HCl+HNO ₃ * ²	0.22	0.42	0.016	-	0.046	0.077	0.010
JSS1003-1	認証値	0.048	0.097	-	-	0.015	0.006	-
	本分析法結果	0.044	0.096	-	-	0.012	0.001	-
	相対標準偏差 (%)	1.8	1.6	-	-	1.9	6.6	-
手操作ICP-AES	HCl* ¹	0.049	0.096	-	-	0.014	0.005	-
	HCl+HNO ₃ * ²	0.049	0.094	-	-	0.014	0.006	-

電解条件：定電流電解 (1.9A/cm²) ; 電解液：塩酸 (1+1)

*1: HCl (1+1), *2: HCl+HNO₃+H₂O (1+1+2)

法によるSi定量値が3.17mass%の試料が、本分析法では3.22mass% (相対標準偏差1.8%)とよく一致する値が得られた。このように高い含有率のSiを含む試料を酸分解すると加水分解して析出するため、そのままICP-AES分析を行えず、残さ処理、あるいは別途重量法による分析を行う必要があった。本分析システムでは塩酸による室温での電解を用いているためにSi成分の析出が起こらなかったものと考えられる。

一方、表3中のTi定量値を見ると、JSS1003-1とJSS168-6については認証値に対し著しく低値を示している。これは、Tiを含む析出物が上記電解条件では分解されなかったためと考えられる。これらの試料については、ブロック試料から切削粉を採取し、塩酸(1+1)及び塩酸+硝酸+水(1+1+2)により分解して調製した試料溶液のICP-AES分析も行った。表3には、その結果を併記した。これらの分析値の比較からも、これら試料中のTiは塩酸(1+1)では室温及び加熱条件下でも完全に分解されないTiCあるいはTiN等の化合物として存在しているものと考えられる。

本分析法は、基本的にいわゆる酸可溶性成分のみを分析対象とするものである。しかし、鋼中に含まれる析出物や介在物のなかには上述のように酸組成や加熱条件によっては酸可溶性成分として取り扱うことができるものがある。室温での電気分解による迅速試料分解を特徴とする本分析法において、このような難分解性の化合物を形成する成分をも定量する可能性について以下に検討した。

4.3 電解液組成及び電解電位の検討

上述の定電流電解では、試料電位は約0.2V (vs Ag/AgCl参照電極)であった。試料中の析出物や介在物の分解は、電解電位及び電解液組成に影響される。

まず、電解液を塩酸+硝酸+水(1+1+2)の混酸に変えて定電流電解を行った。このときの試料電位(vs Ag/AgCl参照電極)とFe及びTiの発光強度の経時変化を図6に示す。この図に見られるように、電解中に試料電位は約1.5Vから3V付近に上昇し、これを境にTi発光強度が一時的に増加し、Fe発光強度は減少した。この電位の急上昇は、硝酸を含む電解液中で試料表面が不動態化したためと

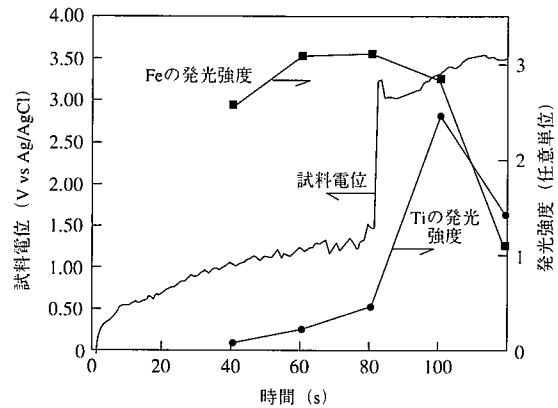


図6 試料電位及びFeとTiの発光強度の各経時変化

考えられ、試料表面に未分解のまま残っていたTi化合物が電位の上昇とともに瞬間的に電解されたものと推察される。しかし、表面が不動態化した後は、試料の電解そのものが停止してしまうため各成分の正確な定量は困難であった。この実験結果から電解電位を適正値に制御する必要があると考えられた。

次に、塩酸(1+1)及び塩酸+硝酸+水(1+1+2)のそれぞれを電解液として電位を変えて定電位電解を行い、ICP-AES分析を行った。試料は、JSS165~170を用いた。この実験では波長走査型ICP-AESを用い、一定時間電解して捕集した電解液をICP-AESへ導入し、分析した。

Ti定量結果を表4に示す。この結果にも示されているように、電解電位が0.5V以下では試料により低値を与えた。しかし、電解電位を上昇させるに伴い低値を示していた試料のTi定量値も認証値に近づき、いずれの電解液の場合でも0.8~1Vで各試料ともほぼ満足のいく定量値を得ることができた。しかし、電解液の比較で見ると、電解電位0.8Vにおいて塩酸のみ及び硝酸を含む混酸の各場合について、認証値に対する相対誤差の平均値は、それぞれ13.9%及び8.6%であった。このことから、塩酸のみより硝酸を含む混酸を電解液としたほうが、Tiを含む化合物のより完全な分解が進むものと思われ

表 4 定電位電解を適用したときのTi定量結果* (mass%)

試料電位 (V vs Ag/AgCl)	JSS試料No. (認証値)					
	165-2 (0.013)	166-2 (0.089)	167-2 (0.26)	168-6 (0.078)	169-6 (0.012)	170-6 (0.103)
0.1	0.004	0.080	0.29	0.010	0.002	0.002
0.5	0.006	0.085	0.29	0.069	0.009	0.079
	0.005	0.083	0.30	0.064	0.002	0.034
0.8	0.009	0.087	0.28	0.070	0.010	0.087
	0.010	0.089	0.29	0.072	0.011	0.104
1.0	-	-	-	-	-	-
	0.008	0.088	0.28	0.076	0.010	0.101

*上段と下段は、各々HCl (1 + 1) 及びHCl+HNO₃+H₂O (1 + 1 + 2) を電解液とした場合の結果である。

る。定量値と認証値との間の相関係数は、塩酸+硝酸+水(1 + 1 + 2)の混酸を電解液とした電解電位 1 V の条件において0.9986と最も良好であった(図7参照)。

4.4 鋼中Sの高感度定量

鋼に含まれるSは通常、非金属介在物MnSの形で存在し、延性や靱性の低下、熱間加工性の劣化、耐食性の劣化等、材質に種々の影響を及ぼす。このため鋼種によっては、 $\leq 10 \mu\text{g/g}$ の極低硫化が図られている。このような極低硫鋼の分析には、硫化水素気化分離吸光度法や燃焼-赤外吸収法等が用いられているが、ICP-AESは通常S定量には用いられていない。

これは、ICP-AESは、一般に金属元素に対しては高感度であるが、非金属元素に対しては必ずしも高感度であるとはいえないことによる。しかし、As, Se, Sbなどでは、水溶液中で還元反応により水素化物を生成させ、プラズマに導入する方法(気相試料導入法)により高感度化が図られている^{6,7)}。Sに関しては、試料分解時にSを酸化して硫酸イオンとした後、還元剤溶液中で硫化水素を発生させ、これをプラズマへ導入すると試料導入効率が高められ、大幅な感度上昇が得られると報告されている⁸⁾。

一方、本分析法の場合、試料の電解から電解液のプラズマへの導入に至るまでの過程が閉鎖系で行われるため、塩酸の作用により発生した硫化水素を直接分析すれば、迅速かつ高感度に鋼中Sを定量する可能性があると考えられる。このような考え方に基づいて、本分析法による鋼中Sの定量とその際の試料中共存成分による影響について検討した。

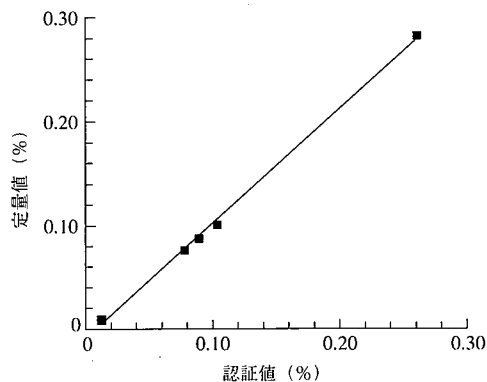


図7 定電位電解を用いたTi定量結果
電解液：HCl+HNO₃+H₂O(1 + 1 + 2)、電解電位：1 V

ICP-AES分析条件は、3章に述べた条件と同様とした。分析線は、Fe：259.94, S：180.73nmを用いた。電解液は、主として塩酸(1 + 1)を用いたが、比較のために塩酸+硝酸+水(1 + 2 + 3)を電解液とした実験も行った。電解液を3.3~5ml/minの流量で送液し、室温にて1 Aの電流(電流密度1.3A/cm²)で定電流電解した。プラズマへの導入は、気液分離し気相のみを導入するのではなく、既に述べた実験と同様に、試料を電解してフィルタを通過後、捕集管に流入した電解液をネブライザで吸入、噴霧し分析した。

4.4.1 S含有率と発光強度比I(S/Fe)との関係

塩酸(1 + 1)を電解液とした際のFeに対するSの発光強度比I(S/Fe)と試料中S含有率との間には、図8に示すように良好な直線関係が認められた。但し、一部の試料において異常に低い値を与えたが、これについては次項で考察する。図8には、Sを硫酸イオンとして含む標準溶液を、S濃度が鋼中S含有率に対応した濃度となるように希釈して作製した溶液の分析結果も同時に示す。本分析法の検量線と、この硫酸イオンとしての検量線の各勾配の比較から、本分析法では、S検出が非常に高感度であることが分かる。

なお、塩酸+硝酸+水(1 + 2 + 3)を電解液とした場合は、上記のような高い感度は得られず、硫酸イオンとしての検量線とほぼ同じレベルまで低下した。

S定量結果を、表5に示す。表5より、25 $\mu\text{g/g}$ の様に低濃度においても良好な精度が得られているのが分かる。

鋼中のSは、MnSやFeSとして含まれていると考えられ、これらは塩酸の作用により容易にH₂Sを発生する。H₂Sは室温で気体であるが水に0.1モル(M)まで溶けて硫化水素水となる。H₂Sは弱酸性であるので、アルカリ水溶液には容易に吸収されるが、塩酸(1 + 1)のような強酸性水溶液に対する溶解度は小さいと考えられる。しかしながら、仮に1 000 $\mu\text{g/g}$ の含有率でSを含む鋼試料を本実験条件で電解したとしても、電解液中H₂S濃度は高々10⁻⁴Mのオーダーでしかないので、試料より発生したH₂Sが塩酸(1 + 1)中に全量溶解することは十分あり得ると推定される。

本実験では電解時、対極で水素ガスが発生し、このガス相と電解

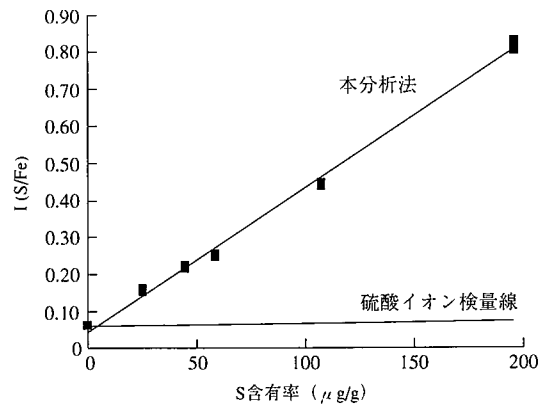


図8 鋼中S定量結果

表5 S定量結果¹⁾($\mu\text{g/g}$, n=3)

試料	認証値	平均値	標準偏差
JSS1001-1	25	25.8	0.80
JSS1003-1	58	56.3	0.81
試料f	195	207.0	3.82

*1：電解液：塩酸(1 + 1)

液とが接触した状態で捕集管まで運ばれる。捕集管では気液分離が行われるが、ここでガス相は系外に排気し、電解液のみをプラズマへ導入した。このとき、電解液には試料から発生したH₂Sが溶解しており、スプレーチャンバーへ噴霧された瞬間にH₂Sがガス化し、高効率でプラズマへ導入されたものと推定される。なお、通常噴霧された溶液試料の内プラズマへ到達するのは数%に過ぎない。

本分析法によるSの定量は、通常の水素化物発生ICP-AESと比較して、(1)還元剤を用いておらず、複雑な還元反応工程がない、(2)気相試料導入法ではなく溶液噴霧法であるので金属元素の定量と同時にSの高感度定量が可能である、(3)水素ガスによるプラズマ不安定化の影響がない、等の際立った特徴を有する。また、分析時間の観点からは、ブロック試料のまま分析可能なので、スパーク発光分析法に比肩する迅速性と簡便性を備えている。

4.4.2 共存元素の影響

4.4.1項で触れたように、一部の試料で異常値(低値)を示す問題があった。この原因として、試料中共存元素の影響が考えられた。

共存元素の影響の一つとして、硫化物イオンが金属イオンと反応して金属の硫化物を生成することにより硫化水素の発生率が減少することが考えられる。いま、金属Mが、塩酸中で酸化数2で存在するとした場合、この金属イオンと硫化物イオンが関与する反応として、式(1)~(5)が考えられる。

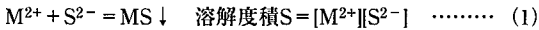


表6 濃度積p[Cu][S]

試料	鋼中濃度(μg/g)		電解液中濃度(μM)		-log[Cu][S]
	Cu	S	[Cu]	[S]	
JSS1001-1	20	25	1.1	2.7	11.5
JSS1002-1	20	44	1.1	4.8	11.3
JSS1004-1	10	88	0.6	9.6	11.3
JSS1003-1	20	58	1.1	6.3	11.2
試料a	50	50	2.8	5.5	10.8
試料g	40	107	2.2	11	10.6
試料b	110	50	6.1	5.5	10.5
試料f	60	195	3.3	21	10.2
試料c	510	50	28	5.5	9.8
試料d	1040	50	57	5.5	9.5
試料e	3010	130	166	14	8.6

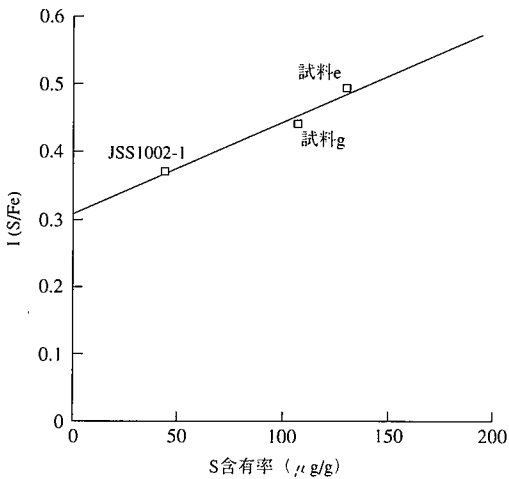
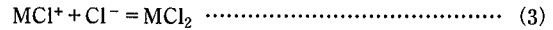
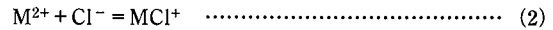
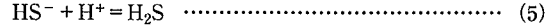
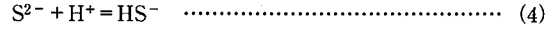


図9 12N塩酸を電解液としたときの分析結果

M²⁺の副反応



S²⁻の副反応



金属の硫化物のなかでもCuSは、溶解度積が10^{-34.4}M²と非常に小さいため、ある濃度以上にCuが存在すると塩酸中においてもCuSとして析出する可能性があると考えられる。そこで、分析に用いた各試料について本分析条件における電解液中のCuとSの濃度積、p[Cu][S](= -log[Cu][S])を計算した結果を表6に示す。表6では、p[Cu][S]の大きい順に並べたが、点線から下の3試料においてS検出強度が異常に低くなった。このことから、Cu濃度に着目した場合、p[Cu][S]<10となる試料で異常値を示すことが分かる。

ところで、副反応(2)~(5)を見ると、塩酸濃度の増加は金属硫化物の生成を妨げる方向に働くことが予想される。そこで、正常値を示す試料JSS1002-1及び試料gと異常値を示していた試料eの3試料を用いて、12N塩酸を電解液として分析したところ、図9に示すように試料eも他の2試料と同一の直線上に載ることが確認された。

なお、本実験はすべて室温で行われたが、溶解度積は温度にも影響されるので、温度を高めることによってもCuS生成の防止が可能であろうと思われる。この点については、今後検討する予定である。

5. 結 言

試料電解ICP-AESシステムを構築し、ブロック状鋼試料の分析に適用することにより以下のことを示した。

- (1)分析時間は約60sであり、製鋼プロセスの工程管理分析に適用可能な迅速さである。
- (2)精度は、従来の手操作によるICP-AESと同等である。
- (3)Tiのように難分解性の化合物として試料中に存在する可能性のある元素についても、電解液組成や電解電位を適宜選択することにより分析可能である。
- (4)Sの高感度定量が可能である。

鋼種や目的に応じて電解条件を選択することにより、本分析システムは、普通鋼を中心に幅広い鋼種に適用できるものと考えられる。

なお、TiやAlなどが酸化物として試料中に含まれる場合、これら酸化物を電解し分析する可能性について、今後検討する予定である。

参考文献

- 1) 小野昭敏：鉄と鋼、77,1809(1991)
- 2) Yuan,D., Wang,X., Yang,P., Huang,B. : Anal. Chim. Acta. 251, 187(1991)
- 3) Souza,I.G., Bergamin, F.H., Krug,F.J., Nobrega,J.A., Oliveira,P.V., Reis,B.F., Gine,M.F. : Anal. Chim. Acta. 245,211(1991)
- 4) Flock,J., Ohls,K. : Fresenius'Z. Anal. Chem. 331,408(1988)
- 5) 近藤裕之, 小野昭敏, 植村 健 : あたりあ, 35,719(1996)
- 6) 中原武利 : ぶんせき, 426(1991)
- 7) 中原武利 : 分析化学, 41,65(1992)
- 8) 戸田英二, 久保田剛包, 市川五郎 : 分析化学, 41,453(1992)