

鉄鋼生産管理への直読式分光分析装置適用上の諸検討*

阿部吉彦**・山田雄康***・原田保馬***

Some Studies on the Use of Direct Reading Spectrometer for Control of Steelmaking Process.

Yoshihiko ABE, Yūkō YAMADA and Yasuma HARADA

Synopsis:

The Production of steel is of course desirable a quick and an accurate analysis of various kind of steels and slags, and we tried to realize this demand with the development of Direct Reader (Baird Atomic Inc., U.S.A.). But when a direct reading spectrometer has to be applicated for all of these samples there were much troubles to study, and in this report we had the investigations for these troubles.

It was necessary for spectrochemical analysis of iron or steel that the source unit is given the share of spark or arc with the kind of and the concentration of analytical element. But as the matrix effects of samples were possible to be neglected by the adjustment of discharge condition, we could use same technique on the analysis of all kind of samples with the production of low alloy steel, and get the analytical results available within normal error of chemical method.

Rapid analysis of slag was possible with a briquetting technique; analysed with spark discharge the sample which pressed the mixture with carbon powder. Working curves of the element in slag were showed with a single curve except those of Fe, forming the different curve caused to the kind of iron-oxide on the period of sampling.

Now we tried to use this spectrometer for the production of steel 24h a day, 7 days a week. Therefore the strict checks on operating and instrument were essential, but it became clear that these controls were easy with the application of standard sample at regular interval and with the check of internal standard intensity coincided with analysis.

(Received 12 October 1962)

I. 緒 言

製鋼操業を科学的に管理するためには操業過程での溶鋼組成をできるだけ詳しくかつ迅速に知ると共に必要に応じて溶滓の組成をも適確に把握できるのが望ましい。そこで当所では 1961 年夏以来 U.S.A. の Baird Atomic Inc. のダイレクトリーダー (Direct Reader) を設置して塩基性電気炉操業の炉前分析を含めた鉄鋼生産管理に適用してきた。すなわちその実用状況は“ダイレクトリーダーの炉前分析への適用”および“スラグの迅速分光分析法”と言う標題でそれぞれ発表してあるが、この種の直読式分光分析装置で各種の鉄鋼試料およびスラグのごとき酸化物質が一様に分析できるようになるまでには試料のマトリックス効果などに対処する発光条件の選定ならびに各種の試料を 1 台の装置で処理する場合の作業方式の管理などの面で数多くの問題を検討しなければならなかった。もちろんこれらの問題の処理方法は装置の種類および対象とする試料の種類などによつて若干の相違があつても大部分は直読式分光分析装置に共

通した事柄と見ることができる。

ここで筆著等が対象にしたのは低合金鋼までであるがダイレクトリーダーの特徴を生かすと試料ごとの複雑な補正や管理方式を行うことなく上記の諸問題を処理できる方式をえたので、本報ではこれらの方式をえるに到つた検討経過について記す。

II. 装置および分析元素

(1) 装置

設置した分光分析装置はダイレクトリーダーであつてつぎのごとき特性をもっている。

① スパーク発光用として空気ジェット式、アーク発光用として高圧交流式を使用する。

② 回折格子と射出スリットとの相対位置関係のズレを自動的に調整できる Automatic Servo Monitor と称する特殊器機が付属している。

* 昭和37年4月, 10月本会講演大会にて発表
昭和37年10月12日受付

** 三菱鋼材株式会社深川製鋼所, 理博

*** 三菱鋼材株式会社深川製鋼所

Table 1. Element tabulation for steel analysis.

Element	Wave length (Å)	Analytical range (%)		Element	Wave length (Å)	Analytical range (%)	
		Spark	Arc			Spark	Arc
P	2149	—	<0.50	Fe	3227	Standard	—
As	2288	—	<0.60	Cu	3274	>0.01	—
B	2496	—	<0.03	Ti	3372	>0.001	—
Cr	2677	>0.01	—	Zr	3391	>0.001	—
Si	2881	>0.04	<0.10	Ni	3414	>0.02	—
Mn	2933	>0.01	—	Fe	3536	—	Standard
Al	3082	>0.015	<0.15	Mo	3864	>0.05	—
V	3102	>0.001	—	W	4008	>0.10	<0.50
Mo	3132	—	<0.15	Pb	4057	>0.05	<0.50
Sn	3175	—	<0.60				

Table 2. Element tabulation for slag analysis.

Element	Wave length (Å)	Analytical range (%) (Spark)
P	2149	P ₂ O ₅ : 10.0~0.015
Si	2516	SiO ₂ : 75.0~10.0
Fe	2599	Fe : 25.0~0.40
Cr	2677	Cr ₂ O ₃ : 20.0~0.10
Mg	2798	MgO : 20.0~0.15
Mn	2949	MnO : 20.0~0.20
Al	3082	Al ₂ O ₃ : 25.0~0.30
V	3102	V ₂ O ₅ : 5.0~0.01
Ca	3158	CaO : 70.0~15.0
Ti	3372	TiO ₂ : 8.0~0.20

③ 分析値はクロックダイヤルによつて時間記録方式で示される。従つて含有量とクロックダイヤル値との間でえられる検量線の時間的ズレはすべて平行移動となるのでそれぞれの検量線に基づいてクロックダイヤル中に分析値を直接目盛つておくことができる。

④ 粉状試料に対して回折格子の中心像 (Central Image) をも内標準りにできるようセットしてある。

(2) 分析元素

被分析可能元素ならびに使用スペクトル線は鋼およびスラグの各被分析体に対して一応それぞれ Table 1 および 2 の通りであるがこれらのスペクトル線—光電管回路は切変えスイッチにより任意に記録装置と組合せることができるので、それぞれの使用スペクトル線は必要に応じて任意に追加または変更できる仕組になっている。

III. 鉄鋼試料に対する適用

(1) 発光方式の選択

ダイレクトリダーを使用して実際の分析作業を行うに当つては分析精度を高めるために濃度によつてスパークとアークの両発光方式を使い分ける必要がある。そこで各元素ごとに各種濃度の試料を両方式で発光させてそれぞれの記録値の繰返し精度を比較した。すなわち Fig. 1 に示した Si, Mo および Cr の各場合を例にとつて

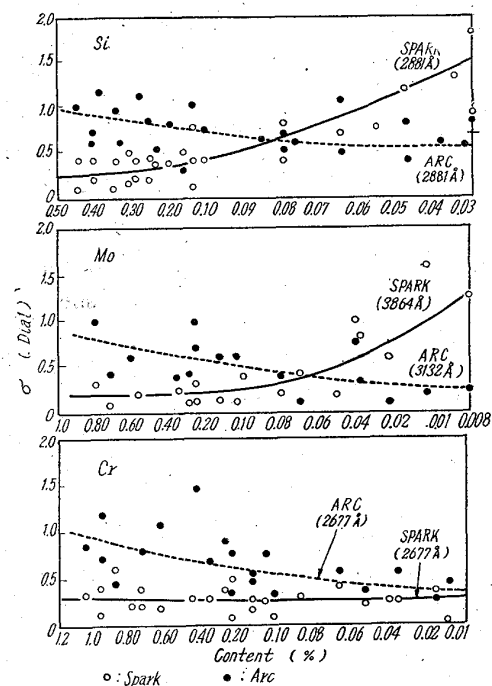


Fig. 1. Results of precision test on spectrochemical analysis of iron or steel.

見ると、Si では 0.08%, Mo では 0.07% を境にしてこれらの濃度以上ではスパーク発光が、またこれらの濃度以下ではアーク発光がそれぞれ良い精度をえていること、一方 Cr では濃度が 0.01% 以上である限りスパーク発光の方がアーク発光よりすべて良い精度を保持していることがわかつた。以上のような検討を各元素について行つた結果、鉄鋼の分析に際しては Table 1 に併示したようなスペクトル線を使用しかつそれぞれの元素濃度による発光方式の使い分けを行うこととした。

(2) マトリックス効果に対する処置

発光分光分析作業は試料を一定の条件で発光させ、発光スペクトルの内より内標準用スペクトル線強度とある波長の被分析元素のスペクトル線強度とを比較して定量を行うのが普通である。従つてこのためには

① スペクトル線強度がこのスペクトル線を放射する放電コラム中の原子数(またはイオン数)に常に比例している。

② 試料より放電コラム中に蒸発する瞬間比率が常にあらゆる含有原子(またはイオン)について一定である。が条件づけられる。ところでこれらの条件は光学的な事柄を除くとスペクトル線強度の時間的変化が試料の組成が集合状態,成分元素の組合せ,大きさおよび形状などによって差を示してはいけなことを意味している。ところで発光に伴って試料中の物質が蒸発気化する過程では同時に試料中での拡散現象や界面における化学反応なども惹起されるために決して変化曲線が同類の物質であつても類似形をなさない場合が生じてくる筈である^{2)~4)}。そこで各種の鉄鋼試料を同一装置によって分析するに当つてはこれらのマトリックス効果をどのように処理するかが重要な課題となるので先ず日常取り扱う可能性のある代表的な各種試料を選んで発光条件との関係を調べた。

ここで試料のマトリックス効果は分析線対を変えることによつて特定の項目については解消できると言われている⁵⁾⁶⁾。しかしダイレクトリーターのような直読式では測光可能なスペクトル線が予め最小限にセットされて

あるため試料によつて分析線対を今さら変えるようなことは不可能に近い。そこで固定された分析線対を対象にした場合のマトリックス効果をみるために先ず代表的な試料を選んでそれぞれのスペクトル線強度-時間曲線をもとめた。その結果を示す Fig. 2 をみるとアーク発光の場合は初期の 10 s 位に若干いちじるしいスペクトル線強度の変化が認められたがその後はほとんど発光が継続しても強度には変化が現れなかつた。一方スパーク発光の場合をみると一般に発光が継続するにともなつてスペクトル線強度もまた大きくなる傾向を認めたが,定量的にみると元素の種類によつてその強度変化率が異なるばかりか試料ごとでもその変化率に相当の差を示すことがわかつた。

このようにスパーク発光時に類似形の曲線がえられない原因は当然分別蒸発作用の差によつて発光ガス組成が変化することおよび発光にともなう温度変化がスペクトル線強度に影響をおよぼすことに帰結すると考えられたが,ダイレクトリーターによる発光分析においては

$$t = RC \ln V_s / V_x$$

V_s : 内標準元素のスペクトル線強度

V_x : 被分析元素のスペクトル線強度

に基づいてクロックダイヤルの回転時間によつて分析値が記録されるようになってい。従つて上記のスペクトル線強度-時間曲線のズレも上式にそう入した場合に誤差程度にとどまるものであれば一応問題外にして良いし,また逆にこれらの諸影響度を誤差範囲にとどめる発光条件を見つけることが発光分析法を適用できる必要条件ともなるわけである。ただし従来の化学分析法が長い間の研究にもかかわらず分析法を一本に統一できずにいることを考えると現状の発光分析技術で共存元素ならびに冶金履歴の影響度などを一様に解消できる発光条件が見出せるとは必ずしも考えられないので,この場合には試料により発光条件を変えたり^{7)~9)}検量線を別々に作成しておく^{10)~11)}のもやむをえないこととなる。

そこでつぎに冶金履歴,共存元素の種類および含有量を異にする種々の試料を発光条件を変えてスパーク発光させ,それぞれの発光条件について検量線よりえた値を化学分析値と比較してみた。

Fig. 3 はこのようにしてえた Si および Mn 分析値の精度と発光条件との関係を示したものであつて,マトリックス効果の影響度は発光強度をかめる程また予備放電時間を長くするほど小に

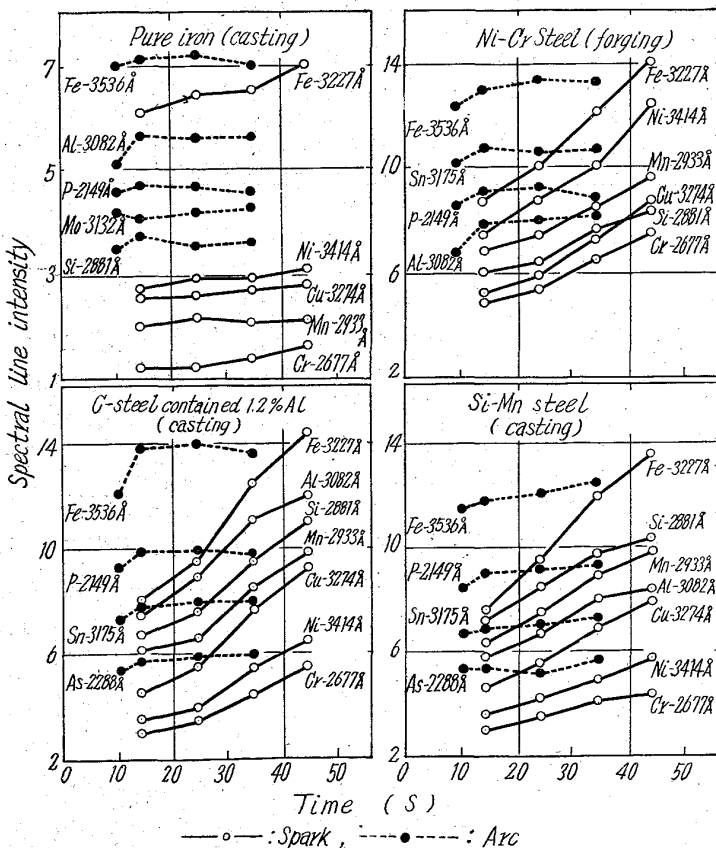


Fig. 2. Spectral line intensity curves.

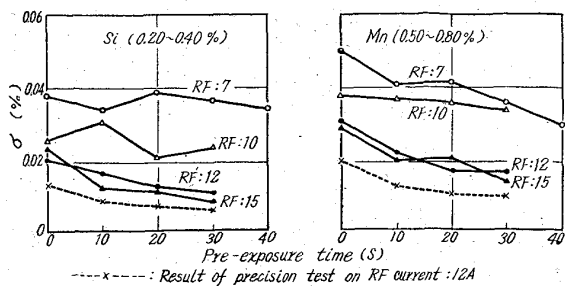


Fig. 3. Precision test of analytical result with various spark discharge.

きた。すなわち装置自体の性能（繰返し精度：図中に破線で示す）と対比させて見るとRF電流を12A以上予備放電時間を10s以上にした場合には同一発光条件および同一検量線で各種試料の分析が可能のように充分予測できたので以下

- スパーク：一次電流：8.2A，RF電流：12.0A
- 予備放電：20s，本放電：23s
- アーク：一次電流：4.2A
- 予備放電：5s，本放電：15s

の発光条件を使用して日常しばしば取扱う各種試料の分析精度をチェックした。

まず鉄鋼分光分析作業の基幹をなす炉前試料では採取に当って鎮静用としてAlを添加しているが、このAl含有量が他の元素の分析結果におよぼす影響は非常に注視しなければならないと言われている¹²⁾。そこでAl添加量をいろいろと変えて採取した炉前試料について分光分析結果と化学分析値と比較した処 Fig. 4 にみるごとくAl含有量1.0%以下では両分値間に器械自体の繰返し精度以上の差がほとんど生じないことを確認できた。

なお炉前試料採取に当っては通常鋼製の鑄型を使用しているが採取した試料に湯張りを生ずるなどの欠点があったため煉瓦鑄型の併用を考慮した。ところでこの場合には両試料間に冷却速度の遅速に基づくマトリックス効果が生ずることも考えられたので炭素鋼およびMn-Cr鋼を対象に上記発光条件で比較分析を行つたが結果は

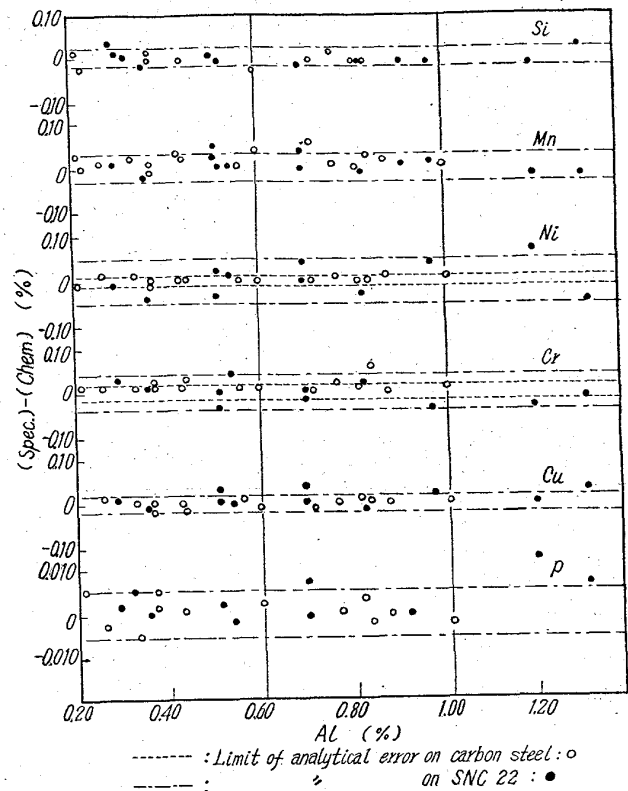


Fig. 4. Effect of Al in sample on spectrochemical value.

Table 3 にみるごとくすべての元素において全く有意差がなかった。

一方冶金履歴の異なる鑄造試料と鍛造試料との差を合金鋼を対象に比較すると Table 4 となり同様両分析値間の差は指滴出来なかつた。従つて予測通り日常取扱う程度の鍛造試料はとくに別個な標準を規定しなくても鑄造試料と一緒に分析が可能となつた。

ここでダイレクトリーターによる発光分析用試料は径（又は一辺の長さ）30mm以上と規定したが、実際の被発光面積は最大で径10mmであるからこれ以上の面積を有する試料はいずれも正常条件で発光分析が可能である。ところで日常の作業分析においては上記以下の面積をもつ試料をも分析の対象にしなければならない場合がしばしば生ずる。そこでつぎにこのような試料の取り扱い

Table 3. Difference with the kind of mould on analytical result of casting steel.

Kind of steel		Si (%)	Mn (%)	P (%)	Ni (%)	Cr (%)	Cu (%)	Sn (%)	As (%)	Al (%)
C-Steel	\bar{X}	0.00077	0.00231	0.000307	0.00077	-0.000385	0.000385	0.0000385	0.0005	-0.000038
	Std. dev.	0.0040	0.012	0.0016	0.0038	0.0020	0.0023	0.00022	0.0026	0.00019
Mn-Cr steel	\bar{X}	0.000083	0.00417	0.000917	0.000834	0.000834	-0.000834	0.000157	0.00108	-0.000417
	Std. dev.	0.0030	0.0151	0.00332	0.00302	0.00313	0.00297	0.00060	0.000392	0.00149

$$\bar{X} = \Sigma \{(\text{Steel mould}) - (\text{Brick mould})\} / n$$

Table 4. Difference between casting sample and forging sample on spectrochemical analysis.

		Si (%)	Mn (%)	P (%)	Ni (%)	Cr (%)	Cu (%)	Mo (%)
SCM 3	\bar{X} Std. dev.	0 0.00305	0.0042 0.0218	0.00072 0.00263	0.00162 0.0079	-0.0033 0.0193	0.0022 0.0186	0.0025 0.0162
SNC 21	\bar{X} Std. dev.	-0.0031 0.0112	-0.0035 0.0123	0.000042 0.00147	-0.0034 0.0346	-0.00030 0.0212	0.0017 0.0073	
SUP 6	\bar{X} Std. dev.	-0.0045 0.0352	0.0007 0.0231	0.000092 0.00187	-0.0057 0.0162	0.0011 0.0233	-0.0027 0.0194	
SMn23	\bar{X} Std. dev.	0.0007 0.0105	0.00307 0.0360	-0.00040 0.00262	-0.0016 0.0107	0.0046 0.0162	0.0020 0.0164	

$$\bar{X} = \sum \{(\text{Casting}) - (\text{Forging})\} / n$$

い方法を径 6mm の試料を例に調べた。

すなわち 6mm ϕ の試料では正常な発光を行うのに必要な面積がない。従つて発光にともなうスペクトル線強度は当然正常条件の場合に比べて小になる筈であつてこのことは Fe-3227Å の強度測定においても約 5% 減として確認できた。ところで単に発光面積の減少だけに結果が集約されるならばすべてのスペクトル線強度は相対的な減少のみにとどまるため記録値自体にはほとんど差を生じない筈であるが、この場合に試料サイズの影響なども加わると現象が複雑になるので正常条件時の検量線とは全く別個な検量線を考える必要も生じてくる。Fig. 5 はこの意味より種々濃度の 6mm ϕ 試料を使用してえた検量線を正常条件下のものと比較したものであるが、両者の差はいずれの元素においても平行的なズレのみにとどまつた。従つて径 (または一辺の長さ) 10mm 以下の試料に対しては同形同容積の標準試料を使用してクロックダイヤルの目盛のズレを調整 (実際にはクロックダイヤル中に分析値が目盛つてあるので目盛盤の指針と分析値が合うよう回転させると良い) しておきさえすれば

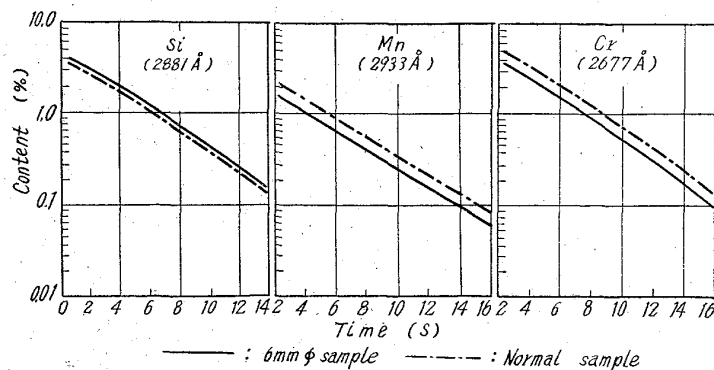


Fig. 5. Working curves of 6mm ϕ sample in comparison with these of normal sample on spectrochemical analysis of iron or steel.

正常条件での目盛盤がそのまま適用できることとなつた。

IV. スラグ試料に対する適用

(1) 分析法の選定

スラグのような粉状物質を迅速に処理する方法としてはつぎの 2 つがあげられる。すなわちその 1 つは先端がカップ状になつている炭素電極中に粉状の試料を押込んで直接発光させる粉末法⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾であつて試料の製作に時間を要しない反面発光と共に試料が飛散して装置内部をいちじるしく汚す欠点をもつている。今 1 つのブリケット法は粉状の試料を C 粉末と一定の割合に混合しペレット状にプレスして発光させるもので⁽¹⁵⁾試料内部の偏析の影響を除くために回転発光などの工夫も加えられているが、迅速法として前者と比較した場合試料の製作に相当時間を費す欠点がある。

このように上記の 2 方法はそれぞれ一長一短があつて Analytical technique からだけでは優劣を決めかねたので発光条件を大体同じにして比較実験を行つた処

Table 5 の結果をえた。すなわち分析精度の面より見ると A および B の粉末法はシャッターの条件にかかわらず Fe, Ca および Si のごとき主要元素において C のブリケット法よりいちじるしく劣ることがわかつた。そこでスラグの迅速分析には多少時間を要してもブリケット法が適していることとなつたので、つぎにこの場合の試料作成法および発光条件などに対してさらに細かい検討を加えた。

先ずペレット状にする試料の粒度と分析精度との関係を調べると Table 6 より粒子が細くなる程試料間のばらつきは小さくかつ同一試料内で

の繰返し記録精度も向上するが、Fe, Ca および Si のみを分析の対象にした場合 (炉前迅速分析の主なケース) には 100 mesh 程度の粒子でも充分好精度を記録できる見通しをえた。

一方発光条件としては予備放電時間が一番重要な要素となるが、その影響度は Fig. 6 にみるごとく予備放電が短い程良い繰返し精度をえており、丁度先の鉄鋼試料の場合とは逆の結果となった。このことは発光にともなつて試料の表面がいちじるしく損耗するため発光が長びくと発光間隙が不規則に変つて精度の面に影響をもたらすものと考えられたのでこの種の試料に対してはあらかじめ表面を注意して平滑にする代り予備放電時間を無しにした。

Table 6. Result of precision test with the particle size on slag analysis.

Element	Variation on a sample (clock dial)			Variation with sample (clock dial)		
	50 mesh	100 mesh	200 mesh	50 mesh	100 mesh	200 mesh
Fe	2.5	0.3	0.7	7.3	1.6	0.6
Ca	0.8	1.0	1.5	3.1	0.2	0.5
Si	1.7	0.4	0.3	2.5	1.3	0.4
Mn	5.2	1.8	1.4	2.0	4.6	1.3
P	7.9	1.1	1.0	0.9	2.2	2.5
Cr	5.0	1.8	1.3	0.4	0.4	1.8
Al	1.5	0.7	2.0	1.1	3.3	0.4
V	3.3	1.5	0.9	1.4	1.2	1.2
Ti	1.8	3.0	0.8	1.7	2.3	1.0
Mg	2.9	1.2	0.6	5.7	4.3	1.4

Table 7. Result of precision test with the condition of discharge on slag analysis.

Element (content)	Fe ₂ O ₃ (7.05%)	CaO (46.0%)	SiO ₂ (28.9%)	P ₂ O ₅ (0.06%)	MgO (0.29%)
Spark (RF:7.0)	0.40	0.5	0.8	0.0065	0.08
Spark (RF:10.0)	0.39	0.8	1.8	0.0080	0.06
Spark (RF:12.0)	0.71	2.1	1.9	0.0060	0.06
Arc	0.27	1.6	0.5	0.017	0.10

Table 5. Results of rapid analysis of slag by various method.

Method	A	B	C
Sample	Powder (200 mesh)	Powder (200 mesh)	Pellet (C:Sample=10:3)
Pre-exposure time (S)	0	0	0
Exposure time (S)	23	15	23
Shutter	Normal	Open	Normal
Primary current (A)	8.6	8.6	8.6
RF current (A)	7.0	7.0	7.0
Std. dev. (clock dial)			
Si	0.40	0.38	0.28
Mn	0.41	0.55	0.62
P	2.65	2.23	0.92
Mg	0.25	0.74	0.96
Cr	1.73	1.69	1.33
Ca	0.50	0.72	0.22
Fe	0.36	0.22	0.17
Al	0.97	0.45	0.29
Ti	0.48	0.51	0.42

ところで同様な現象は発光強度に関しても認められた。すなわち上記の諸検討はすべて Table 5 の C 法に従つて行つたが、スラグのような広濃度範囲のブリケット試料に種々の発光条件を適用させてみた結果では Table 7 に示すように同じ理由によつて発光強度が強くなる程分析精度が低下しかつ試料の破損率も高くなる傾向があつた。なおこの結果によると低濃度領域を分析するにはアーク発光がむしろ分析精度の点でスパーク発光の結果より悪かつた。従つてスラグの濃度範囲では鉄鋼試料の場合のような濃度による発光方式の使い分けは不必要であつて、1つの発光条件 (Table 7 より前記 C

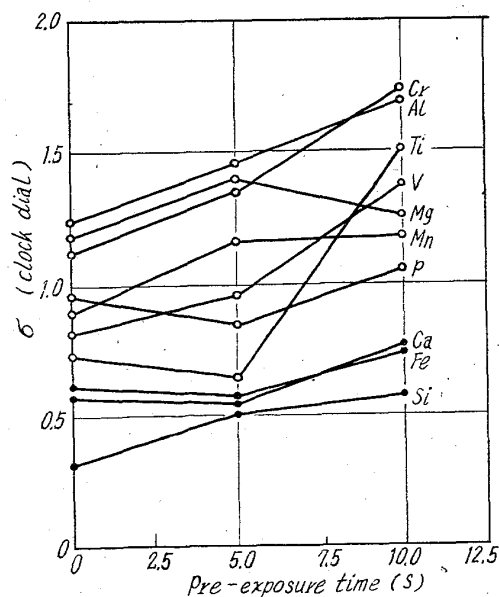


Fig. 6. Effect of pre-exposure time on recording value of slag sample prepared with briquetting technique.

法の発光条件が最適)で全元素の分析を行うのがむしろ妥当な事も確認することができた。

(2) 検量線の作成

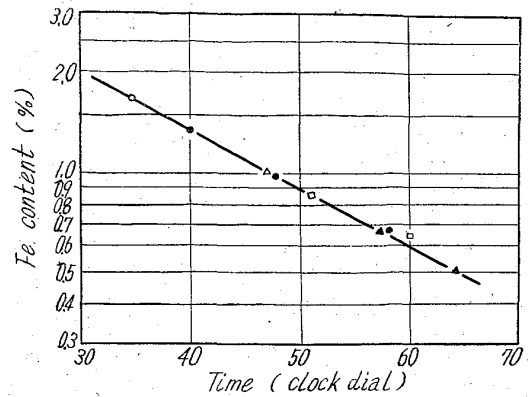
スラグ分析の対象にしたのは塩基性電気炉滓であつたが、検量図の作成に当つてはその他の各種スラグも分析可能なようにできるだけ濃度範囲を拡げるようにつとめた。とこちで各酸化物の検量図作成に際しては各種濃度の標準試料を必要とするため塩基性電気炉滓だけでは充分ではなかつた。そこでクリプトル炉を使用して任意組成のスラグを合成すると共に他社より異なつたスラグを譲り受けたがこれだけでもなお不充分だつたのでさらに稀釈試料をも加えた。この稀釈試料とはC粉末と配合する試料の割合を適宜他の純粋酸化物で稀釈したものであつて、あらかじめ Fe_2O_3 の低濃度領域に対して適用を試みた結果は Fig. 7 のごとく純粋なスラグ試料と同等に取扱えることを確認したので、この試料の併用によつて標準試料を持ち合せない濃度領域の検量図が作成できるばかりか信頼性のある試料によつて広濃度範囲の検量線もチェックできることとなつた。つぎに Fig. 8 としてこれらの各種試料を併用してえた酸化物としての Fe, Ca および Si の各検量図を示す。

なおスラグ中含有元素の各検量線の中で Fe の検量線のみは図に見る通り 2 本に分けられ、塩基性電気炉滓に注目した場合酸化期滓と還元期滓とで検量線が異つた。このことは発光分析法自体があくまでも元素濃度の測定であるためスラグ中での形態が一定している Ca および Si のような元素では発光にともなう励起状態に試料ごとの差を生しないが、Fe のように FeO と Fe_2O_3 の 2 形態がある元素では試料中の形態によつて励起されるエネルギー準位に差を生じ、この差が少くとも検量線を複数にする原因の 1 つをつくるものと解釈されよう。

V. 分析作業管理方式

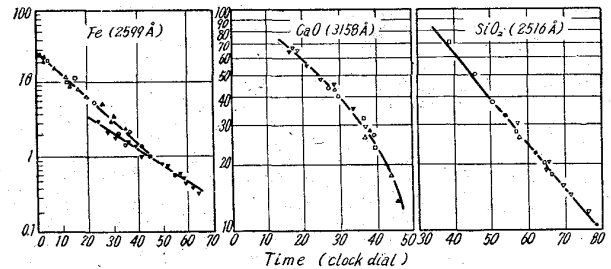
ダイレクターのような自動式装置による分析作業では湿式分析法に比べて人為的な誤差を生ずる可能性が非常に少くなるが決して皆無になるとは言えない反面器械および試料自体などの不良に基づく誤差も逆を生ずる可能性がある。ところでこれらの誤差をできるだけ小にして良好な分析精度を維持してゆくには日常的分析作業時に厳重かつ適切な管理方式を適用してゆく以外に途はない。すなわち本分析作業において想定できる誤差要因としては

- ① 試料の状態
- ② 標準試料の分析値
- ③ 発光条件



White point : slag only
Dark point : slag diluted by pure calcium oxide

Fig. 7. Working curve for Fe_2O_3 in briquetting sample.



△ : Oxidizing slag in steelmaking process with a basic electric arc furnace
▽ : Reducing slag
□ : Slag in ferroalloy making process
○ : Synthetic slag
Dark point : sample diluted by a pure oxide

Fig. 8. Working curves for slag analysis.

④ Standardization

などがあげられるがこれらに対して適用してきた管理方式を示すとつぎのごとくである。

1. 湿式法による管理分析

湿式法を用いて採取方式で分光分析値をチェックすると共に、新しい標準試料を使用し始める場合には分光および湿式の両分析法を相当数の試料に対し併用して標準試料の分析値の正確度を調べる。すなわち Table 8 は過去 1 年間に Mn-Cr 鋼の標準試料を代えた 3 度の調査記録であつて、先ず主要元素についてそれぞれ両分析法による値の差を解析し、1 回目の Mn および Cu, 3 回目の Mn および Ni のように両分析値間に有意差を生じた元素に対しては標準試料の分析値をそれぞれ修正してふたたび分析値の比較を行い、この標準試料の分析値を適用しても有意差が生じない事を確認した後始めて標準試料の交換を行つている。

2. 内標準スペクトル線強度の管理

分光分析値は被分析用スペクトル線と内標準用スペクトル線の強度比より求めている。従つて分析条件が非正

Table 8. Results of chemical check for standard sample.

		Si	Mn	P	Ni	Cr	Cu
I	<i>n</i>	20	20	20	20	20	20
	Δ	-0.0035	-0.0070 0.0043	0.000053	-0.00408	-0.00855	-0.0152 -0.0037
II	<i>n</i>	20	20	20	20	20	20
	Δ	0.0018	0.00441	0.000092	-0.0035	0.00226	-0.0026
III	<i>n</i>	20	20	20	20	20	20
	Δ	-0.0021	0.0124 0.0048	0.0000108	0.0137 -0.0019	-0.000303	-0.00085

$$\Delta = \Sigma (\text{Chem.} - \text{Spec.}) / n$$

Table 9. Variations of analysed value with the condition of discharge.

Discharge	Condition	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Cu (%)	Fe-3227 Å (Voltage)
Spark	Normal Gap spacing : 2mm Angle of carbon electrode : 120° R.F current : 10.0A Pre-exposure time : 10 s Unsound sample	0.26	0.80	0.09	0.78	0.20	15.0
		0.23	0.66	0.10	0.67	0.21	12.3
		0.23	0.73	0.11	0.67	0.23	14.1
		0.38	0.92	0.19	0.80	0.39	11.8
		0.30	0.94	0.10	0.89	0.19	13.8
		0.25	0.78	0.12	0.75	0.22	14.2
Discharge	Condition	P (%)	Sn (%)	As (%)	Al (%)		Fe-3536 Å (Voltage)
Arc.	Normal Gap spacing : 3mm Angle of carbon electrode : 160° Pre-exposure time : 0 s Unsound sample	0.028	0.025	0.029	0.007		9.1
		0.045	0.026	0.025	0.007		12.3
		0.055	0.031	0.031	0.010		11.1
		0.042	0.029	0.036	0.005		7.8
		0.062	0.095	0.038	0.053		9.7

常であつたために分析値に誤りを生ずるようなケースでは少くとも内標準用スペクトル線の強度に異常を認め得る筈である。この事実を確かめるためにつぎに分析条件中で日常生ずる可能性のあるエラーを故意に設けて発光した場合の分析値および内標準スペクトル線強度を正常時と比較したところが鉄鋼分析の場合に Table 9 のような結果をえた。すなわち少くとも分析値に誤差を生ずるような発光条件では内標準用スペクトル線強度も正常時に比べていちじるしく異なることがわかつたので、日常の分析作業時においては常に内標準用スペクトル線強度を同時に記録し、万一この値に異常を認めた場合には分析条件にエラーがあるものと見て諸条件を調べると共に前回の分析値を捨てて再分析を行うことにしている。

3. Standardization の状況管理

分析精度を維持するためには Standardization によつて検量線の位置のズレを適宜調整する必要がある。所でダイレクトリダーには Automatic Servo Monitor と称する器械が付属して回折格子と射出スリットとの相対位置のズレを自動的に調節できるようになつてい

るので Standardization の手間は他のこの種の装置の場合に比べ相当はぶけると言われてきた。そこで先づこの Monitor の機能のみに頼つて全然 Standardization を行なわなかつた場合に生ずる検量線の位置のズレを 1 週間にわたつて調べたところ Fig. 9 の結果を得た。すなわち図では横軸に時間を縦軸にクロックダイヤル値および分析値をとつて炭素鋼中の主要元素についての推移を記録したが、検量線のズレおよびそれにとりなう分析値の誤差には顕著な変動が認められず少くとも Standardization 後 24 h 以内の変動は器械自体の繰返し記録精度(鎖線の範囲)内に止まつていることがわかつた。従つて Standardization は作業員の交代時に念のため行う程度に止め、その代り Monitor の機能をたえずチェックして正常な作動状態にこの器械を保持するようつとめることとした。

ここで Standardization に際してはクロックダイヤルの位置を正しく調整する必要がある。そこで Standardization を行つた場合にはその調整位置を Fig. 9 の様式の管理図中に記録してチェックすると共に、万一前

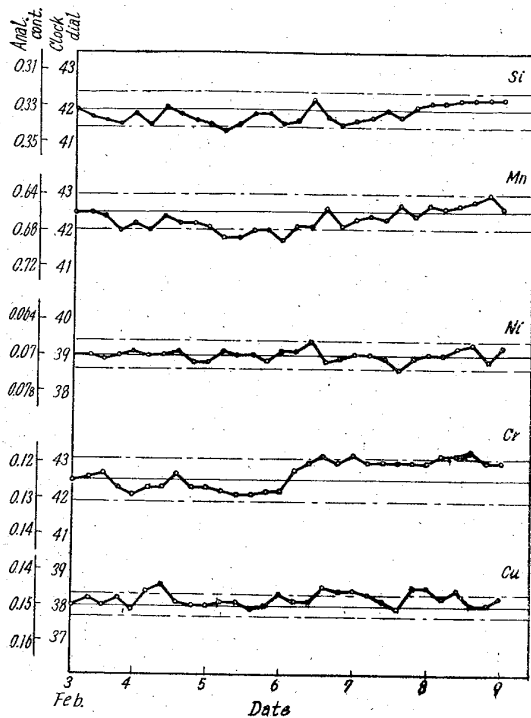


Fig. 9. Trends of analytical value under the condition of non-standardization.

回に比べ位置にかなりの変化を生じた場合には他の標準試料を加えてその調整位置の良否を確認する方式も併用した。

VI. 結 言

ダイレクターを低合金鋼までの鉄鋼生産管理に広く使用するために必要な諸検討を加えた結果、鉄鋼試料に対しては従来の化学分析法に比較してその色のない精度でしかも各種マトリックス効果を一応度外視できる発光方式およびそれぞれの発光条件を選定できた。またスラグのような酸化物質も任意の標準試料を作成できるブリケット法の適用によつて広濃度範囲にわたつて迅速分析が可能になった。

なお本装置を連日各種の試料に対して適用してゆくには精度維持および器械保守のために簡便かつ適切な管理方式をとる必要を痛感したが、信頼性のある標準試料による記録値の補正と内標準元素濃度による試料および発光条件の監視によつて一応その方式を確立することができた。

最後に本研究を行うに当つて格別の御便宜を賜つた鈴木甫常務取締役役に深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) H. STEINBERG & H. BELIC: *Anal. Chem.*, **20** (1948), p. 72.
- 2) 中島, 河口, 高島, 宇留島: *分析化学*, **10** (1961), p. 221
- 3) N. H. NACHTRIEB: "Principles and Practices of Spectrochemical Analysis", p. 215
- 4) 吉野, 酒井, 金子: *分光研究*, **10** (1961), p. 45
- 5) 鹿島, 安田: *分析化学*, **7** (1958), p. 459
- 6) 大藤: *日本金属学会誌*, **20** (1956), p. 683
- 7) R. BARTEL & GOLDBLATT: *Spectrochim. Acta*, **9** (1957), p. 227
- 8) 島津, 佐野, 松井: *分光研究*, **7** (1958), No. 2 p. 26
- 9) H. E. BIBER & S. Leuy: *J. Opt. Soc. Am.*, **49** (1959), p. 349
- 10) 浜口, 仲尾: *分光研究*, **6** (1957), No. 2, p. 13
- 11) 大藤, 浜口, 松本, 吉仲, 仲尾: *日本金属学会誌* **19** (1955), p. 700
- 12) 細田, 小野, 酒井, 沢田: *分析化学討論会* (1962年5月) にて発表
- 13) M. MILBOURN & H.E.R. HARTLEY: *Spectrochim. Acta*, **3** (1948), p. 320
- 14) J. T. ROZSA: "Methods for Emission Spectrochemical Analysis", (1955), p. 283
- 15) H. C. HARRISON & C. C. RALPH: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15** (1943), p. 466