

てきている分析方法の一つとして原子吸光分析法があるが、本法の感度向上および適用範囲の拡大、公害物質を用いない分析方法の開発、ISO 委員会および標準試料

委員会と線密な連けい、化学分析方法の自動化などについても多くの成果が得られ、鉄鋼化学分析方法の技術水準の向上に貢献してきている。

UDC 543.423

## 発 光 分 光 分 析 分 科 会

(Report of the Photoelectric Emission Spectrochemical Analysis Subcommittee)

主 査 井 樋 田 睦\*  
河 島 磯 志\*\*

### 1. は じ め に

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会発光分光分析分科会は昭和 38 年 1 月発足した。以来 10 年、23 回の会議が開かれ、会議資料および自発研究報告合わせて 400 資料が提出された。本分科会発足のころは鉄および鋼の光電測光式発光分光分析方法およびその通則 (JIS G 1253 および 1203) の原案が JIS 専門委員会を通過したばかりのころであった。本分科会の活動を一口に言えば、この JIS の分析方法の裏付けデータの作成および新しい方法に対して改訂点を見出して改正案に追加することであった。

今次大戦後、荒廃したわが国鉄鋼業は、朝鮮動乱を契機として、飛躍的な工場拡張と急速な技術革新が起り、生産部門での分析技術者の不足となった。その対策として、分析技術者を増員せずに分析所要時間の短縮が要望された。その結果として、光電分光計の急速な設置と、それによる分析方法の採用が始まった。表 1 はその当時の分析室の様子を示す統計的な数字を示す。

これによると、いかに光電測光-発光分光分析が迅速で、低コストで、信頼できる方法であることが推定できるであろう。本分科会の活動は光電分光計の普及発達を促し、それが製鉄技術の進歩に貢献し、鉄鋼業の今日の繁栄の一端をにない、鋼材の価格安定に大きく寄与したと言つても過言ではあるまい。

また昭和 46 年 5 月制定された JIS Z 2611 金属材料の光電測光法による発光分光分析方法通則の原案作成段階では、その前年、完全に改訂したばかりの JIS G 1203 の字句を若干修正しただけのものを、その JIS 専門委員会に提出し、制定された。この方法の制定当時は鉄および鋼とアルミニウム地金およびアルミニウム合金との分析に適用されたが、今後制定されるその他の金属材料の

光電測光-発光分光分析方法にも適用されることになる。この事実によつても本分科会はわが国工業界の分析分野の先達となり、多大の貢献をしていることがわかる。

このような分科会の活動とその成果について、本稿で述べることにする。

### 2. 本分科会の活動状況

第 1 回会議において、当時新しく制定される工業標準分析法にはその裏付けデータが不足していることが指摘され、共同研究方針としてそのデータの蓄積を行なうことを申し合せている。この 10 年間の本分科会の進め方を振り返ると、各社の現行分析法の実態調査と自発研究報告などから分析方法の問題点および新方法の進捗状況を把握し、共同実験方針を打立ててその解決と確認を行なっている。さらにその結果を JIS 法の裏付けデータまたは改訂点としたが、一方、JIS 法改訂前の対策として、共同実験データは詳しく解析し、“鉄と鋼”誌上に分科会報告としてまとめ、その内容の正否を世に問うことにしている。

表 2 はこのような概念に基づき、本分科会の活動状況を年表としてまとめたものである。

### 3. 分析操作の迅速化

俄国一教授は日本學術振興會製鋼第 19 委員会で、当時の平炉製鋼法の鉄鋼迅速分析法の分析所要時間は 1 元素あたり 15 min 以内と言われている。現在の転炉製鋼法ではサンプリングから分析値の報告完了まで 2 min 以内と言われている。その所要時間目標は現在の光電測光-発光分光分析法では 1 試料あたり 5 元素の全分析所要時間が 1 min 以内の可能性がでてきた。このような

\* 日本鋼管(株)技術研究所 工博

\*\* 新日本製鉄(株)本社技術開発部 工博

表 1 旧八幡製鉄(株)における鉄鋼分析の現状 [神森: 日本金属学会会報, 7(1968) 4, p. 191~200]

年 月 [昭和]	機 器 分 析		鉄鋼化学分析		その他の化学分析		合 計		設置機器累計	
	成分数	要 員	成分数	要 員	成分数	要 員	成分数	要 員	発 光	けい光
40. 4	159 746	94	84 244	172	70 662	84	314 652	350	7	4
5	187 726	94	85 151	172	76 964	85	349 841	351	〃	〃
6	169 089	94	82 207	172	78 937	85	330 233	351	〃	〃
7	176 350	103	77 776	170	84 438	85	338 564	358	〃	〃
8	154 263	103	65 083	170	80 065	84	299 411	357	〃	〃
9	156 362	103	62 982	165	81 969	86	301 313	354	〃	〃
10	161 636	103	61 176	156	79 119	86	301 931	345	〃	〃
11	166 196	103	60 065	152	74 660	86	300 921	341	〃	〃
12	189 140	103	62 167	152	85 372	85	336 679	340	〃	〃
41. 1	191 586	103	58 658	152	83 643	86	333 887	341	〃	〃
2	190 119	103	67 524	161	79 755	90	337 398	354	〃	〃
3	198 046	103	68 282	167	89 399	89	355 727	359	〃	〃
4	191 283	103	63 984	175	87 583	90	342 850	368	〃	〃
5	204 495	103	68 360	173	87 469	90	360 324	366	〃	〃
6	203 395	103	65 635	172	85 619	91	354 649	366	〃	〃
7	199 066	103	64 391	172	82 870	93	346 327	368	10	5
8	207 941	112	60 783	160	85 057	84	353 781	356	〃	〃
9	201 702	112	60 047	157	74 747	82	336 496	351	〃	〃
10	205 487	121	59 159	155	75 801	85	340 442	361	11	〃
11	221 048	121	63 610	155	73 699	86	358 357	362	〃	〃
12	245 038	121	57 358	153	75 532	82	377 928	356	〃	〃
計	6 410 762	3 309	1 935 139	4 800	2 344 416	2 515	10 690 317	10 624	12	5
平均	213 692	110	64 505	160	78 147	84	355 344	354		
1人あたり成分数	1 943	—	403	—	907	—	1 004	—		

(注) 1. 機器分析は発光分光分析, けい光X線分析による鉄鋼, 鉍石, スラッグ, 非鉄金属分析, 鉄鋼化学分析は鉄鋼試料の化学分析, その他の化学分析は鋼中酸素, 水素, 非金属介在物, 鉍石類, フェロアロイ, スラッグ, 燃料, 炉材, 非鉄金属などの化学分析を含む。  
 2. 鉄鋼化学分析の主なもの, 鋼中酸可溶性および酸不溶性アルミニウム, 鋼中窒素分析ならびに機器分析に形状不適の鉄鋼試料の化学分析である。  
 3. その他の化学分析の主なもの, 鉄鉍石, スラッグ, 石炭, コークス, フェロアロイ, 高炉ガスの分析である。

表 2 発光分光分析分科会の活動経過

年度	共同実験	主な自発研究報告とその提案事項	審議事項および調査事項
昭 38		(1) 鉄鉄分析法の現状: 試料の白銹化の向上と励起条件の検討による分析精度向上の提案。 (2) 炭素鋼, 低合金鋼分析法の現状: Si, Mn, P, S, Cr 分析における妨害元素の影響, および C, Mn による金属組織上の影響報告。 (3) 分光分析室の衛生環境向上のための調査提案。 (4) 小形計算機による検量線の読みとり実施状況報告。 (5) 小形試料分析方法: 0.2g の試料の埋込みによる方法。	(1) 現行 JIS 法に対する意見聴取(昭和38年10月制定 JIS G 1203 および 1252) (2) 各社現行法の実態調査: [調査項目] (a) 現行分析法(適用範囲, 試料採取方法, 装置の種類, 分析条件, 検量方法, 標準試料の種類, 分析精度の現状, 装置の保守, 試料処理件数など)。 (b) 付帯設備(気送管, 試料調製装置, 工場内のレイアウト, 連絡方法など)。 (c) 分析上の問題点(共存元素の影響, 分析精度の求め方など)。 (3) 発光分光分析法の質を評価する測定(案)の審議。

昭 39	(1) 炭素鋼, 低合金鋼分析共同実験: [内容] (a) 標準試料 (NBS, BCS) 11種, (b) 共通試料 (各社提出試料) 26種, (c) 所間誤差および共存元素の影響の究明.	(1) 非金属介在物の分析値への影響: Si, Mn, Al 分析値に対する鋼の清浄度. (2) Sb による白銹化剤の研究.	(1) 鋼材規格に対する JIS G 1253 の適用の申請提案 (昭和40年 3月 1日官報告示によつて承認).
昭 40		(1) 薄板鋼板分析の研究: 2~3 mm 厚の低合金鋼材および 0.2 mm 厚のリムド鋼材などの適用. (2) 回転電極-光電分光計による Sol. Al の分離分析.	(1) 高合金鋼分析法の実態調査: 高合金鋼小委員会を設立し委嘱. (2) 機器分析用 JSS 試料製造に伴う試料寸法の審議. (3) 微量元素分析法の実態調査: Al, B, As, Ti, Nb, Sn などの定量元素. (4) 炭素鋼, 低合金鋼分析共同実験結果のとりまとめ審議.
昭 41	(1) ステンレス鋼分析共同実験: [内容] (a) 試料 NBS, JSS および FXS (蛍光 X線分析会共通試料) 計 30種 (b) 共存元素の影響調査 (c) 所内, 所間精度調査.	(1) 電子計算機の利用: 分光計に直結し, 検量線の読みとり, 自動補正, 誤差管理などに使用.	(1) 高合金鋼小委員会は高合金鋼の JIS G 1253 分析法の適用を認める.
昭 42		(1) Ar ガス中の不純分の分析値に及ぼす影響: 貯蔵タンクからの炭化水素の影響. (2) 高炭素合金鋼分析時の金属組織の影響. (3) 金属試料法による Sol. Al の分別分析の研究. (4) 回転電極-光電分光計による鉄鉱石分析.	(1) JIS G 1203, 1253 の改正案作成開始. (2) ステンレス鋼分析共同実験結果のとりまとめ完了. (3) 炭素鋼, 低合金鋼共同実験のとりまとめ完了.
昭 43			(1) JIS G 1203, 1253 の改正案まとまる (昭和45年10月改正法). (2) JSS 標準化試料製造計画に対する成分含量の審議. (3) 分科会活動方針を審議し, 情報交換の場とし, 自発研究の中から共通の問題点を取り上げることになる.
昭 44	(1) JSS 試料の評価実験として炭素鋼, 低合金鋼分析共同実験: [内容] (1) NBS との比較, (2) JSS 試料による元素, 分析線別一次試料の分科会選定試料の決定, (3) 各社現行検量線による正確度の比較, (4) 各社の共存元素の補正式の調査.	(1) 微量炭素 (0.001~0.05%) 分析の問題点: 研磨材の影響, 共存 Al の補正. (2) B 分析: BI 2497 Å から BII 1826 Å に分析線が変り始める.	(1) 標準試料委員会に対し, JSS 試料使用説明書添付の要望書の提出, これによつて同委員会を本分科会の連けいが緊密となる.
昭 45	(1) JSS 試料 (標準化試料) の評価のための共同実験.	(1) 溶鉛試料の直接試料採取法: 押込み法, 注入流法と現行法との比較.	(1) 装置の保守に関する実態調査. (2) 微量元素分析に関する実態調査: 定量元素と定量下限の決定方法.

昭 46	(1) 共存元素の影響調査の共同実験:[内容] 試料 住友鋼管所蔵 二元系合金試料 66種, 定量元素 8 成分, 補正元素 14 成分. (2) 微量元素分析共同実験:[内容] 定量元素 16 元素, 検出限界算出.	(1) 高速発光装置の実用化試験: 分析所要時間の短縮化.	(1) 装置の保守に関する調査終了し, メーカーへその結果に対する要望書提出返答を受ける. (2) JIS Z 2611(昭和 46 年 5 月制定)制定に伴う JIS G 1253 の改正案作成開始. (3) 微量元素分析に関する調査完了.
昭 47		(1) 高周波プラズマトーチ法による溶液試料の分析. (2) グロー放電スパッタリング法による金属試料分析.	(1) JIS G 1253 改正案承認(昭和 48 年 3 月改正). (2) JSS 試料の評価に関する 2 共同実験終了, 鉄鋼誌に部会報告, 技術報告として掲載.
昭 48	(1) Total Al 分析の共同実験:[内容] 予備放電時間の設定 (Insol. Al の影響除去), 研磨材の影響調査.		(1) 微量元素分析のための検出限界算出結果の審議継続.

要望を解決することは分光計メーカーに依存することが多大である。各社の分析室から出される要望を分光計メーカーは受け、技術開発によつて新装置を製作し、その新装置に関する自発研究報告が本分科会で報告され、各委員は年 1 回の分科会の見学会で装置を見聞し、各委員のところに新装置が設置され、さらに改造されて普及していった。このように分析所要時間を短縮できた要因について、つぎに述べる。

(1) 試料調製時間の短縮 分析試料は炉前から気送管で分析室に送られ、試験片に切断し、研磨仕上げして調製される。試験片の運搬が手運搬から気送管に変わり、輸送時間の短縮と同時に分析室の集中化が行なわれた。切断には手のこぎり、電動のこぎりから高速度切断機へと変化し、研磨では紙やすり、金やすりまたは砥石からグラインダーまたはベルトサンダーとなつた。しかし、実際試料では高速度切断機で切り放して仕上げ研磨せずただちに分析できるようになつた。その結果、試料調製時間は数 10 sec となつた。

また光電測光法では一時放棄されていた棒状試料法が試料採取の迅速化と試料中の析出物の微細化とを目的として採用されはじめたところもある。

(2) 励起時間の短縮 石英分光写真器、ホイイスナースパーク励起電源装置が使用されていた時代は、予備放電時間と露光時間を合わせて 60~120 sec であつた。明るい回折格子分光器、高速度発光装置の出現で、励起時間は短縮され、5~20 sec となつた。

(3) 分析値の算出時間の短縮 検量線からの読み取りによつて測定値を元素含有率に換算し、その値に妨害元素の影響補正を行ない、分析精度管理および製品管理

などを人の判断で行ない、その判断で分析値の棄却をして報告を行なう。昭和 38 年ごろから電子計算機が測光装置に接合され、これらの操作が同時に 2~3 sec で行なえるようになった。

#### 4. 分析精度の向上

分析精度には再現精度、感度、正確さなどがある。本分科会では光電測光-発光分光分析法の精度の向上は重要なテーマである。JIS G 1253(1973)の発光分光分析方法の解説には所内、所間誤差推定式、近接線および妨害可能元素、金属組織および介在物が発光分光分析値に与える影響などが記載されている。これは本分科会の共同実験結果、各社の現行分析法の実態調査からまとめられたものである。つぎにその主な事項について述べる。

##### 4.1 分析線

分析線は分析感度および再現精度など、または検量線の直線域の長さによつて、微量元素専用と成分元素専用とに区分され、また妨害元素の影響の大小によつて、ある鋼種専用に限定される。これらの分析線は分科会の共同実験または各社の分析研究の結果から適性が検討され、分光計メーカーへその再選定が要望され、新分析線が検討されて実用化される。現行 JIS G 1253 に記載された分析線は内標準線 8 本、定量元素の分析線 66、計 74 本がある。

表 3 は JIS G 1253 が昭和 39 年に制定されたのち、改訂ごとに追加された分析線を示す。

##### 4.2 標準試料

光電測光-発光分光分析では標準試料はその検量線作成用として重要なものである。検量線作成用試料は厳密

表 3 JIS G 1253-1963 制定後に追加された分析線

元 素	昭和45年度改正時 (1970)	昭和48年度改正時 (1973)
Si	Si I 2881.6 Å	Si I 2124.2 Å
P	P I 2149.1 Å	
Ni	Ni I 2270.2 Å	
	Ni I 2277.2 Å	
	Ni I 3414.8 Å	
Cr	Cr I 2766.5 Å	
	Cr II 2989.2 Å	
	Cr I 4289.7 Å	
Mo	Mo 2020.3 Å	
	Mo I 3132.6 Å	
	Mo I 3170.3 Å	
	Mo I 3864.1 Å	
Cu	Cu I 3242.6 Å	
	Cu I 3274.0 Å	
W	W 2103.2 Å	
	W II 2204.5 Å	
	W I 4008.8 Å	
V	V II 3102.3 Å	
Co	Co I 3453.5 Å	
Ti	Ti II 3234.5 Å	
	Ti II 3372.8 Å	
Al	Al I 3944.0 Å	
	Al I 3961.5 Å	
As	As I 2288.1 Å	
	As I 2349.8 Å	
Sn	Sn I 3175.0 Å	
	Sn I 3262.3 Å	
B		B I 1826.4 Å
Pb	Pb I 2833.1 Å	
	Pb I 4057.8 Å	
Zr	Zr II 3392.0 Å	
	Zr II 3438.2 Å	
Nb	Nb I 3206.3 Å	
Mg	Mg II 2795.5 Å	
Fe	Fe II 2615.0 Å	
	Fe II 2966.9 Å	
	Fe I 3227.7 Å	
	Fe I 3536.6 Å	
	Fe I 3719.9 Å	
	Fe I 4383.5 Å	
	Fe I 4404.8 Å	

表 4 炭素鋼, 低合金鋼分析用分科会選定試料  
(鉄鋼 58(1972) 3, p. 533 による)

元素	定量範囲(%)	選 定 試 料 [JSS No.]
C	0.084~1.03	512-1, 515-1, 503-1, 605-1, 601-1
Si	0.038~1.00	151-1, 515-1, 150-1, 154-1, 604-1
Mn	0.20 ~1.07	150-1, 500-1, 501-1, 605-1, 517-1
P	0.011~0.029	512-1, 510-1, 507-1, 501-1, 503-1
S	0.004~0.033	601-1, 512-1, 152-1, 150-1, 155-1
Ni	0.031~4.14	512-1, 506-1, 154-1, 153-1, 505-1,
		508-1, 150-1
Cr	0.036~3.00	512-1, 151-1, 515-1, 506-1, 154-1,
		155-1
Mo	0.007~0.54	512-1, 602-1, 505-1, 605-1, 509-1
Cu	0.19 ~0.41	602-1, 501-1, 506-1, 155-1, 152-1
V	0.005~0.53	513-1, 601-1, 151-1, 605-1, 604-1
Ti	0.003~0.018	505-1, 500-1, 501-1

発光分光分析の標準分析法では検量線を統一したいと言う考え方がある。しかし、このような検量線を用い、検量線に用いた標準試料群と化学組織が異なる試料を分析するときは常に妨害元素の補正を行なう必要がある。したがって各社の現行分析法では分析試料の中から選定した標準試料を用い、検量線を作成している。しかし、JIS 法を初めて読む人達は新設の分析室の初心者であることが多く、生産現場では分析装置設置後、数日以内で日常分析を開始することが要望される。これらの人々のため、多少の誤差があつてもある程度規格化された検量線作成用標準試料群（一次標準試料）が必要であろう。表 4 の各試料群を分科会選定試料といい、その検量線を選定検量線と呼ぶ。この検量線によつて、検量線専用鋼、はだ焼鋼、強じん鋼、工具鋼などの標準試料シリーズの評価<sup>1)</sup>、また標準化試料の評価<sup>2)</sup>などの本分科会の共同実験を行なつた。

4.3 妨害元素の補正

発光分光分析における妨害元素の影響は分析線に対する近接線の影響、定量元素の化合状態による相違、イオン化しやすい元素の共存による抑制作用などが考えられる。化学分析値に対して高値となる原因としては分析線に対する近接線の影響が考えられる。JIS G 1253 の解表 12 には分析線ごとに近接線が記載されている。その他の妨害元素の影響については高値をとるか、低値をとるか明確ではない。

表 5 は定量元素に対する妨害元素の影響を共同実験によつて求めたものを示す。ただし、記載した補正式は 5 分析所のもののうち、代表的なもの一つを選び、それを解析した結果を併記した。

この実験は住友金属工業(株)鋼管製造所所有の Fe と目的元素との二元系合金鋼試料 66 種を用い、そのシリーズで定量元素の検量線を作成し、その検量線を用い

に選定した試料群を用いなければ、精度の良い分析値は得られない。

本分科会発足後、日本鉄鋼協会の中の標準試料委員会がわが国で初めて機器分析用鉄鋼標準試料の作製を計画した。本分科会はこの委員会と協力し、標準試料の種類に関する要望を提案し、作製された試料の評価を行なつてきた。

表 4 は日本鉄鋼標準試料 (JSS 試料) の評価に関する本分科会の共同実験で選定した炭素鋼および低合金鋼分析用一次標準試料を示す。

て定量元素以外のA元素とFeとの二元系合金鋼を分析した。その分析値とその試料に添付された化学分析値との差 $d_M$ を求め、 $d_M$ とA元素の化学分析値 $C_A$ との関係を一次回帰式で求めた。つぎにその一般式を示す。

$$d_M = \alpha \cdot C_A - \beta \quad (\%) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、この式の常数項は負である。正となる場合はA元素の化学分析値にバイアスがあるか、補正式に他の妨害元素の影響が重なっていると考えなければならぬ

い。しかし正でも $\beta=0$ ならばさしつかえはない。

(1)式で $d_M=0$ のとき $C_A=a\%$ とする。すなわち、妨害元素が存在しても分析値に影響が現れないことを示す。

$$a = \beta/\alpha \quad (\%) \quad \dots\dots\dots (2)$$

また目標許容差を設定し、その値に対する妨害元素含有率 $b$ を求める。このときの $\beta=0$ とする。

$$b = d_M/\alpha \quad (\%) \quad \dots\dots\dots (3)$$

表5 炭素鋼および低合金鋼分析の共存元素の影響 (鉄共研提出資料 発光307より)

(1) C I 1930.9 Å (目標許容差 ±0.01C%)

共存元素	補正式	a (%)	b (%)	(a+b) (%)	σ (%)	妨害スペクトル線
Mn	$d_C = -0.0224Mn\% + 0.0080$	0.36	0.45	0.81	0.0063	Al 1931.09 Å
S	$d_C = -0.1540S\% + 0.0080$	0.052	0.065	0.117	0.0010	
Cu	$d_C = -0.0112Cu\% + 0.0139$	1.24	0.89	2.13	0.0014	
Cr	$d_C = -0.0083Cr\% + 0.0024$	0.29	1.20	1.49	0.0004	
W	$d_C = -0.0047W\% + 0.0032$	0.68	2.13	2.91	0.0010	
Ti	$d_C = -0.0120Ti\% - 0.0039$	0.00	0.83	0.83	0.0052	
Nb	$d_C = -0.0176Nb\% - 0.0005$	0.03	0.57	0.60	0.0015	
Al	$d_C = 0.0182Al\% + 0.0092$	0.00	0.55	0.55	0.0029	

(2) Si I 2516.1 Å (目標許容差 ±0.01Si%)

共存元素	補正式	a (%)	b (%)	(a+b) (%)	σ (%)	妨害スペクトル線
Ni	$d_{Si} = 0.0094Ni\% - 0.0057$	0.61	1.06	1.67	0.0120	Cr 2516.65 Å Mo 2516.11 Å, Mo 2515.66 Å W 2516.58 Å, W I 2515.80 Å Ti II 2516.01 Å
Cr	$d_{Si} = 0.0123Cr\% + 0.0075$	0.00	0.81	0.81	0.0058	
Mo	$d_{Si} = 0.0314Mo\% + 0.0012$	0.00	0.32	0.32	0.0037	
W	$d_{Si} = 0.0201W\% - 0.0209$	1.04	0.50	1.54	0.0086	
Ti	$d_{Si} = 0.1713Ti\% - 0.0268$	0.16	0.06	0.22	0.0085	
Al	$d_{Si} = 0.0518Al\% + 0.0073$	0.00	0.19	0.19	0.0088	

(3) Mn II 2933.1 Å (目標許容差 ±0.01Mn%)

共存元素	補正式	a (%)	b (%)	(a+b) (%)	σ (%)	妨害スペクトル線
C	$d_{Mn} = 0.0346C\% - 0.0016$	0.05	0.29	0.34	0.0102	W 2932.98 Å, W 2932.86 Å
Si	$d_{Mn} = -0.0302Si\% + 0.0376$	1.25	0.33	1.58	0.0102	
S	$d_{Mn} = 0.1490S\% + 0.0030$	0.00	0.07	0.07	0.0048	
W	$d_{Mn} = 0.0040W\% + 0.0050$	0.00	2.50	2.50	0.0020	
Al	$d_{Mn} = 0.0136Al\% + 0.0085$	0.00	0.74	0.74	0.0035	

(4) P I 1775.0 Å (目標許容差 ±0.001P%)

共存元素	補正式	a (%)	b (%)	(a+b) (%)	σ (%)	妨害スペクトル線
C	$d_P = 0.0048C\% - 0.0022$	0.46	0.21	0.67	0.0010	Cu 1774.96 Å Co II 1774.58 Å, Co II 1774.42 Å Mo V 1775.58 Å  Nb I 1774.75 Å
Mn	$d_P = 0.0017Mn\% - 0.0004$	0.24	0.59	0.83	0.0001	
Cu	$d_P = 0.0286Cu\% - 0.0038$	0.13	0.03	0.16	0.0017	
Ni	$d_P = 0.0011Ni\% + 0.0000$	0.00	0.91	0.91	0.0004	
Mo	$d_P = 0.0009Mo\% - 0.0012$	1.33	1.11	2.44	0.0004	
V	$d_P = 0.0017V\% - 0.0045$	2.65	0.59	3.24	0.0003	
W	$d_P = 0.0025W\% + 0.0002$	0.00	0.40	0.40	0.0005	
Ti	$d_P = -0.0031Ti\% + 0.0012$	0.39	0.32	0.71	0.0008	
Nb	$d_P = 0.0040Nb\% + 0.0003$	0.00	0.25	0.25	0.0004	

## (5) S I 1807.3 Å (目標許容差 ±0.001 S %)

共存元素	補正式	a (%)	b (%)	(a+b) (%)	σ (%)	妨害スペクトル線
C	$d_s = 0.0113C\% - 0.0019$	0.17	0.09	0.26	0.0006	Mn II 1807.50 Å Cu I 1807.84 Å (Ni 1807.31 Å, Ni II 1807.30 Å, Ni III 1807.06 Å) {Mo II 1807.63 Å, Mo IV 1807.41 Å, Mo III 1807.91 Å VIII 1807.15 Å
Si	$d_s = -0.0012Si\% - 0.0006$	0.00	0.83	0.83	0.0014	
Mn	$d_s = 0.0023Mn\% + 0.0003$	0.00	0.43	0.43	0.0007	
P	$d_s = -0.0037P\% + 0.0019$	0.27	0.51	0.78	0.0008	
Cu	$d_s = -0.0015Cu\% - 0.0002$	0.00	0.67	0.67	0.0008	
Ni	$d_s = 0.0011Ni\% - 0.0010$	0.91	0.91	1.82	0.0009	
Cr	$d_s = -0.0004Cr\% + 0.0035$	8.75	2.50	11.25	0.0012	
Mo	$d_s = 0.0014Mo\% + 0.0000$	0.00	0.71	0.71	0.0020	
V	$d_s = 0.0018V\% - 0.0004$	0.22	0.56	0.78	0.0007	
W	$d_s = 0.0003W\% + 0.0007$	0.00	3.33	3.33	0.0006	
Ti	$d_s = -0.0012Ti\% - 0.0006$	0.50	0.83	1.33	0.0010	
Nb	$d_s = -0.0011Nb\% - 0.0001$	0.00	0.91	0.91	0.0010	

目標許容差は定量元素含有率  $0.1x\%$  に対して  $0.01\%$ ,  $0.0x\%$  に対して  $0.001\%$  とした. この程度の分析誤差ならば分析値としてさしつかえないと考えた. したがって  $(a+b)\%$  の妨害元素が存在しても分析値には影響はないと考えられる. 表5では  $a, b, (a+b)$  を上記式から算出した. また  $\sigma$  は妨害元素補正用の各試料の化学分析値を評価するため, 各試料のその補正式に対する分散を示した. 妨害スペクトル線は波長表から分析線に対して  $0.4\text{Å}$  の範囲にあるものを求めて付記した.

妨害元素の補正曲線は一般に S 字状曲線となる. この曲線のすその部分は一般に勾配がきわめて小さく, 背の部分は勾配が比較的ゆるやかである. 表5の共同研究結果の解析ではすその部分は無視し, 背の部分の試料は除去して直線回帰式を求めた. したがってこの補正式にはおのずから限界がある.

## 4.4 定量下限

本分科会では従来から JIS G 1253 の分析方法の定量範囲に示される下限値は, 十分に吟味されてない値と考えてきた. 現在, 微量元素用検量線を作成し, 純鉄試料1個を用いて検出限界を算出中である. 表6は分科会で確認できた検出限界を示す. JIS 法の定量下限に対してきわめて妥当な値が算出されている.

この実験では市販標準試料中純鉄に近い鋼種で, しか

表6 JIS G 1253-1973 記載の定量下限と, 共同実験の検出限界 [発光 381 より]

分析線	定量下限 [JIS法] (%)	検出限界 [共同実験値] (%)
C I 1930.9 Å	0.005	0.0026
Si I 2516.1 Å	0.005	0.0028
P I 1775.0 Å	0.001	0.0006
S I 1807.3 Å	0.003	0.0015

も分析線に対する妨害元素の影響が現段階ではほとんど認められない数個の試料を選び, 検量線を作成した. その検量線を用いて, その標準試料および純鉄試料の測定値に対する標準偏差を元素含有率に換算した. その値と定量元素含有率との一次回帰式を求め, その常数項の3倍を検出限界とした. 表6の検出限界は共同実験参加事業所の平均値を示す.

表7 炭素鋼および低合金鋼分析の所間誤差推定式とその適用範囲 [JIS G 1253 の解説]

元素	所間誤差推定式 [σ]	適用範囲 (%)
C	$0.0062 + 0.0212 C\%$	0.03 ~ 0.86
	$0.0056 + 0.0087 C\%$	0.03 ~ 0.86
Si	$0.0043 + 0.0321 Si\%$	0.06 ~ 0.83
	$0.0049 + 0.0130 Si\%$	0.06 ~ 0.83
Mn	$0.0050 + 0.0221 Mn\%$	0.14 ~ 1.44
	$0.0076 + 0.0054 Mn\%$	0.14 ~ 1.44
P	$0.0011 + 0.0693 P\%$	0.004 ~ 0.059
	$0.0012 + 0.0225 P\%$	0.004 ~ 0.096
S	$0.0014 + 0.0307 S\%$	0.011 ~ 0.053
	$0.0014 - 0.0013 S\%$	0.005 ~ 0.053
Cu	$0.0008 + 0.0506 Cu\%$	0.07 ~ 0.34
	$0.0016 + 0.0174 Cu\%$	0.07 ~ 0.34
Ni	$0.0072 + 0.0207 Ni\%$	0.02 ~ 3.34
	$0.0093 + 0.0050 Ni\%$	0.02 ~ 3.34
Cr	$0.0054 + 0.0270 Cr\%$	0.02 ~ 2.18
	$0.0067 + 0.0059 Cr\%$	0.02 ~ 2.18
Mo	$0.0092 + 0.0208 Mo\%$	0.01 ~ 0.54
	$0.0054 - 0.0013 Mo\%$	0.01 ~ 0.54
Al	$0.0044 + 0.0515 Al\%$	0.01 ~ 0.16
	$0.0036 + 0.0254 Al\%$	0.01 ~ 0.16

(注) 上段は補正前, 下段は補正後の結果, 適用範囲は用いた試料の含有率範囲を示す.

表 8 ステンレス鋼分析の所内・所間誤差推定式とその適用範囲 [JIS G 1253 の解説]

元 素	所内誤差推定式 [ $\sigma$ ]	所間誤差推定式 [ $\sigma$ ]	適用範囲 (%)
C	0.0038+0.0117 C%	0.0046+0.0054 C%	0.02 ~ 0.28
Si	-0.0037+0.0234 Si%	0.0042+0.0119 Si%	0.035 ~ 0.92
Mn	0.0089+0.0044 Mn%	0.0214-0.0000 Mn%	1.19 ~ 1.96
P	0.00184-0.0099 P%	0.00336-0.0432 P%	0.020 ~ 0.045
S	0.00012+0.0368 S%	-0.00003+0.1050 S%	0.004 ~ 0.016
Cu	0.0034+0.0139 Cu%	0.0039+0.0120 Cu%	0.06 ~ 0.39
Ni	0.053+0.0099 Ni%	0.082+0.0121 Ni%	4.05 ~ 30.04
Cr	-0.019+0.0114 Cr%	-0.019+0.0170 Cr%	12.41 ~ 25.16
Mo	0.0055+0.0105 Mo%	0.0134+0.0074 Mo%	0.08 ~ 3.48

(注) 適用範囲は用いた試料の含有率範囲を示す。

4.5 分析誤差

表 7 および表 8 は本分科会の共同実験によつて求めた所内および所間誤差推定式である。

この推定式の求め方は試料ごとの定量値に対する標準偏差  $\sigma$  を求め、その値に対応する化学分析値  $C$  との関係を一重回帰式で求めた。

$$\sigma = \gamma \cdot C + \delta \quad (\%) \dots\dots\dots (4)$$

(1) 式の  $\sigma$  が同一試料の同一分析所における  $n$  個の定量値から求められたならば、所内誤差推定式となる。また  $m$  分析所で求めた  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_m$  の平均  $\sqrt{(\sum \sigma_m^2)/m}$  を  $\sigma$  としたならば、所間誤差推定式となる。

表 7 では各分析所の“なま”の定量値から算出したものと、妨害元素の補正後の値から算出したものが記載されている。この補正は各分析所ごとに各試料の各元素ごとに電子計算機によつて補正した定量値から求めたものである。そのときの補正式をつぎに示す。

$$Y_i = C_i + \alpha_i X_i + \beta_i X_i^2 + \sum_{j=1}^n \gamma_j R_j + \sum_{j=1}^n \delta_j R_j^2 \dots (5)$$

ただし、

- $Y_i$  : 定量元素  $i$  の補正定量値 (%)
- $C_i$  : 常数項
- $X_i$  : 定量元素  $i$  の測定値 (記録計の指示値)
- $\alpha_i$  : 定量元素  $i$  における測定値の一次項係数
- $\beta_i$  : 定量元素  $i$  における測定値の二次項係数
- $R_j$  : 共存元素  $j$  の含有率 (%)
- $\gamma_i$  : 共存元素  $i$  における含有率の一次項係数
- $\delta_i$  : 共存元素  $j$  における含有率の二次項係数

この式における  $\gamma_i$  の値の大きいものは  $i$  元素の妨害が大きいとし、その正または負の付号から誤差が化学分析値に対して検量線からの読み取り定量値が高値または低値と判断した。その結果を JIS G 1253 の解表 12 の妨害可能元素欄の記載事項に加えた。

6. 本分科会の将来の展望

発光分光分析装置とけい光 X 線分析装置とは製鉄製鋼工場の工程管理および製品管理の最先端の分析機器として設置され、活躍してきた。その主導権についてはここ数年の間でも分析所要時間の短い方が振るという情勢が見受けられる。たとえば高合金鋼分析では真空形分光計が使用されていたところ、ロジウムターゲットの強力 X 線管球が現われて軽元素、重元素が同一管球で分析でき、分析所要時間も 30 sec 以下となると、けい光 X 線分析計が主体となる。さらにさきに述べた高速度発光装置が開発されるとさらに分析所要時間が短縮され、真空形分光計が主体となる。このように考えると、数年前、共存元素の補正計算に時間が掛ることが懸念されて採用、不採用が決定されていたことも電子計算機のワードの増設で十分に解決された。主導権を得る本質は機器メーカーの新製品開発のいかんによるように思われる。したがつて本分科会はけい光 X 線分析分科会を始めその他の機器と競合して発展して行かねばなるまい。さらに今後は発光分光分析法の特長とする面にまとを絞り、その技術を掘下げるが必要となろう。すなわち、

第一には鋼では一般的な成分である C, P, S, Si, Al および B の微量分析の精度、感度の向上である。そのためには分析線、標準試料、妨害元素の影響のほか、金属組織や化合状態までも問題となろう。第二には再度迅速性が問題となろう。高速度発光装置や電子計算機の結合によつて、測光系では一応のスピードが得られているが、製鋼、造塊プロセスの連続化に対処するためにはサンプリングと試料調製法を含めた全分析操作を考えなおす必要がある。幸い発光法では 5~10 mm 径の小型試料の分析が容易である。今後は工程管理用計器としての観点からサンプリングと試料調製法へアプローチする必要がある。

一方、鉄鋼分析部会、さらに共同研究会全般を見渡す



と、いずれも技術の立上がり時期には共通の問題が多くその成果は大きく期待できたが、方法の標準化も一段落できた現段階ではその共同研究方針も見直される時期にきているように思われる。たとえば他の分析方法との得失に関する比較検討、各所の設備や研究目的の多様性からいかにして共通の研究課題を見付けるか、またそれを実行する場合の投資効率が問題になる。他方法との得失の比較からそれぞれの特長を生かし、目的に応じて装置を使い分けるといった方向を辿ると思われるが、装置の進歩や改良を予測しながら共同研究のあり方も対処する必要がある。

最後に発光分光分析分科会の 10 年の活動を十分に紹

介できなかつたことをわびるが、その活動は鉄鋼業の経済面、技術面にきわめて多大の貢献してきたことを確信する。それは杉山、岡崎主査および三宮、福田、近藤の各幹事を始め、小委員会委員各氏のたゆまざるご努力、さらに分科会委員各位の自発研究報告および膨大な共同実験報告、アンケートに対する詳しいご返答に積極的にご協力下さった賜物であるとし、深く感謝します。

#### 文 献

- 1) 岡崎和, 河島磯志: 鉄と鋼, 58 (1972) 3, p. 533
- 2) 岡崎和, 河島磯志: 鉄と鋼, 58 (1972) 12, p. 1718

UDC 543.426(047.3) : 543.088

## 螢光 X 線 分 析 分 科 会

(Report of the Fluorescent X-ray Analysis Subcommittee)

主 査 川 村 和 郎\*

### 1. 分科会設置のいきさつ

昭和 35 年 12 月第 1 回鉄鋼分析部会が開催され、その議題として化学分析を主とする討議が行なわれた。当時鉄鋼分析の中に機器分析の導入が進められている状況にあつたので部会長は分析部会の目的の 1 つとして機器分析を能率よく現場作業に移行できるようにすることを挙げ、その具体的展開として、発光分光分析方法は JIS 化のための案文作成に入ることとし、けい光 X 線分析方法についてはさしあたり現況を調査することになつた。第 11 回部会 (昭和 38 年 1 月) までにけい光 X 線分析方法の検討項目について関係委員へのアンケート調査を行ない、その結果 1) 試料調製, 2) 共存元素の影響と検量線の補正, 3) 定量条件の標準化, 4) 標準試料作製の 4 点に要約された。この時点で部会長からけい光 X 線分析分科会設置の提案があり、これが承認された。このような経緯で第 1 回けい光 X 線分析分科会は昭和 38 年 4 月開催された。

### 2. 分科会運営のあらまし

#### 2.1 構成メンバー

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会の一科会であるので協会への加盟会社のみで構成するたてまえと、相互互恵の立場からけい光 X 線分析装置を所有している会

社に限っており、会員会社でも単にオブザーバー的なメンバーは加入していない。発足当時の委員会社は旧八幡製鉄 (株), 旧富士製鉄 (株), 川崎製鉄 (株), 住友金属工業 (株), 大同製鋼 (株), 愛知製鋼 (株), 東北大学金属材料研究所で、出席者も 20 名程度であつた。その後装置が各事業所に導入されるにおよんで委員会社も増加し昭和 49 年 1 月現在上記のほか、日本鋼管 (株), (株) 神戸製鋼所, 日本冶金工業 (株), 特殊製鋼 (株), 日本金属工業 (株), 東北特殊鋼 (株), 山陽特殊鋼 (株), 日本特殊鋼 (株) の計 13 会社 1 研究所となり、出席者も委員会社の各事業所から出席するため 50 名程度となっている。出席者数が比較的小人数で、しかも長年月を経ているため顔見知りが多く、相手の実情を踏まえて噛み合った論議を行ないやすい長所がある一方非公開のため当分科会の活動状況が部外者に知られにくいという面もある。

#### 2.2 運営方法

主査により運営され、事務局的役割として幹事を配している。分科会のテーマについては、必要に応じて全委員から現場で解決してほしいものを出してもらい討議の上、共通的に必要度の高いものから採りあげるようにしている。このように分科会がフリーな討論の場であるよう努めてきたことが今日まで一応評価されてきた一因と

\* 新日本製鉄 (株) 製品技術研究所