

## 論 文

UDC 543.42 : 669.784 : 669.782 : 669.74 : 669.28 : 669.3 : 669.295 :  
669.293 : 669.71 : 669.14.018.8定時間積分法によるステンレス鋼中の炭素, けい素, マンガン,  
モリブデン, 銅, チタン, ニオブ及びアルミニウムの光電測光式  
発光分光分析法\*

高張 友夫\*\* · 山本 佳博\*\* · 山藤 嘉久\*\*

Photoelectric Emission Spectrochemical Analysis of C, Si, Mn, Mo,  
Cu, Ti, Nb and Al in Stainless Steel with Fixed Time Integration  
Technique

Tomoo TAKAHARI, Yoshihiro YAMAMOTO, and Yoshihisa SANTO

## Synopsis:

The fixed time integration technique of photoelectric emission spectrochemical analysis was employed to determine C, Si, Mn, Mo, Cu, Ti, Nb and Al in various kinds of stainless steels with the same calibration curves for each element.

The spectral intensities were measured in 3 seconds of fixed time integration without internal standard of Fe.

It was confirmed with using Fe-X binary alloys that the following elements interfered to the spectral lines of analytical elements ; Al for C I line, Mo for Si I line, Mo and Nb for Ti II line, Mo, W, V, and Ti for Nb II line and Mo for Al I line. No interference was found for Mn II Mo and Cu I lines in this method.

The above seven elements except carbon were determined with the calibration curves which were corrected the above interference and independent of the kinds of stainless steels. Only the calibration curve of carbon was consisted of two curves of austenitic and ferritic stainless steels.

Although the instrument was not designed for the fixed time integration method, good accuracy and reproducibility were obtained.

## 1. 結 言

定量発光分光分析では, 供試料中の分析元素のスペクトル線強度は, 使用する装置, 分析条件および供試料の組成, 形状, 冶金履歴, 結晶構造などによつて変化する<sup>1)2)</sup>. このため, 鉄鋼のカントバック分析では, 分析試料と近似した性状を備えた自家製標準試料を多数用意し, これで鋼種別, 元素別に幾本もの検量線を作成し, 分析試料の性状により, 使用検量線をかえて定量する方法をとることによつて上記の変化を消去している. しかし, 分析の報告の迅速化省力化のための電子計算機を接続しているところでは, その有効活用のため, 記憶させる検量線の数をできるだけ少なくする必要が生じている. しかも, 検量線の数を減らし, 鋼種に無関係の検量

線をつくれれば, 新しく開発した鋼種を炉前で分析する場合にも, あらかじめ標準とする試料を準備する煩雑さを省くことができる. このような検量線を作成するためには, 共存する元素の妨害を補正しなければならない. このため, これまでは, 測定値を要因として多重回帰分析を行つて得られた補正式を用いる方法が主に採用されてきた<sup>3)~6)</sup>.

これらの方法では, いずれも内標準法が用いられている. しかし, 高合金鋼の場合には, 鉄量が試料間で大きく変化するので, 鉄のスペクトル線を内標準とする方法では, 分析精度が悪くなる可能性がある上に, 得られた共存元素の影響が, 標準とした鉄に対する二次妨害のためなのか, 鉄量の変化によるものか, あるいは分析線そのものに対する妨害なのかを明らかにすることは難し

\* 昭和 50 年 6 月 13 日受付 (Received June 13, 1975)

\*\* 新日本製鉄(株)光製鉄所研究室(Laboratory, Hikari Works, Nippon Steel Corp., 3434 Shimada Hikari 743)

い。しかも、鉄鋼分析で常用されている Fe 2714.4A の内標準線は、鋼中諸成分元素との対応が良くないという指摘もある<sup>7)~9)</sup>。筆者らは、鋼種によらない検量線を作成するにあたって、共存元素の影響を明確にし、できるだけ単純な補正法で定量するために、鉄を内標準に使用しないで、定時間積分法により定量することを試みた。定時間積分法で分析するには、タイマーを含め、装置の安定性がかなりよいことが必要である。しかし、最近関連工学の著しい発達により、高性能の発光分光分析装置ができるようになったため、定時間積分法を用いて、高精度の分析値が得られる可能性がでてきた。

定時間積分法で分析した場合の長所は、共存元素の影響を比較的明確に把握できることである。この検討のために、鉄をベースとし、共存元素を段階的に含有した二元合金試料を用いて、定量元素のスペクトル線に対する共存元素の妨害の程度をしらべた。この結果を用い、種類の共存元素を含有している試料について共存元素の補正を行なったところ、ほぼ満足できる結果が得られた。

なお本報告は、ステンレス鋼中の炭素、けい素、マンガン、モリブデン、銅、チタン、ニオブおよびアルミニウムの定量法について検討したもので、ニッケル、クロム、りん、いおうについては、研究中である。

## 2. 実験方法

### 2.1 装置および測定条件

本実験に用いた分析装置と測定条件を Table 1 に示す。装置は、島津製作所製 GVM 100 形の分光器を含むカントバックに、同社製小形電子計算機 STAC 5020 を組み合わせ測定値をデジタル変換後タイプアウトさせた。なお、デジタル量は分析計付属の記録計の 100 目盛を 5000 カウントに設定した。カントバックでは写真法とちがって、近接線およびバンドスペクトルのようなバックグラウンドが直接観察できない。そのため、定量元素のスペクトル線を中心に  $\pm 0.3 \text{ \AA}$  の範囲にスペクトルを生ずる可能性のある元素を JIS G 1253-1973 解表よりしらべ、その妨害を検討した。本装置の分散度と受光スリット幅から受光波長範囲は  $\pm 0.23 \text{ \AA}$  であるので、受光スリットの中央に分析線を設定した場合、受光波長範囲をすべてカバーすることになる。

本装置に採用している分析線と、上記の範囲の近接線を Table 2 に示す。スペクトル線強度の積分時間の制御には測光装置の標準装備品である定時間積分タイマーを使用した。このタイマーでは 1 sec から 10 sec までの積分時間が 1 秒 間隔で任意に設定できるが、本実験では、各元素の分析値の繰り返し精度の良い 3 秒 間と

Table 1. Apparatus and experimental conditions.

Spectrometer	Shimadzu, VACUUM QUANTORECORDER GVM 100 Focal length 1.0 m Concave grating 2160 grooves/mm Reciprocal linear dispersion 4.6 $\text{\AA}/\text{mm}$ Primary slit width 30 $\mu\text{m}$ Secondary slit width 100 $\mu\text{m}$ Wave length coverage 1700 to 4100 $\text{\AA}$
Excitation source	Shimadzu, HIGH SPEED SOURCE UNIT SG-400 low voltage spark Capacitance 10 $\mu\text{F}$ Inductance 5 $\mu\text{H}$ Resistance 2 $\Omega$ Output voltage 420 V Discharge per second 420 A
Electronic console	Shimadzu, RECORDING CONSOLE 240000 containing fixed time integration timer
Electrode	Silver 6.2 mm 45 cone
Analytical gap	6 mm
Ar gas flow	Initial flush 10 l/min Preburn period 6~7 l/min Integrating period 6~7 l/min
Exposure condition	Initial flush period 3 sec Preburn period 5 sec Integration period fixed 3 sec

することにした

装置の安定性をしらべるために、小野測器製作所製ブリセットカウンター PC35B 型を用いて、3 秒間の発光

Table 2. Analytical lines and their neighboring lines.

Element	Analytical line	Neighboring line
C	C I 1930.9A	MoIII (1931.1), Al (1931.1) CoI (1931.0), Co (1930.9) MoIII (1930.9)
Si	Si I 2124.2A	Nb (2124.3), Ni (2124.1) V (2124.1), CuI (2124.1) Mo (2124.1), S (2124.1)
Mn	Mn II 2933.1A	VI (2933.2), Mo (2933.2) W (2933.0), Cr (2932.7)
Mo	Mo 2020.3A	Ti (2020.6), VII (2020.6) Fe (2020.5), Ta (2020.4) W (2020.1), V (2020.1)
Cu	Cu I 3274.0A	Mo (3274.2), TiI (3274.0) Mo (3274.0), Co (3273.9) Nb (3273.9), Mo (3273.6)
Ti	Ti II 3372.8A	Mo (3373.1), Mo (3372.9) Fe (3372.9), PII (3372.7) Nb (3372.6)
Nb	Nb II 3195.0A	Mo (3195.2), Fe (3195.2) W (3195.1), VI (3194.9) Mo (3194.9), TiII (3194.8)
Al	Al I 3961.5A	W (3961.8), Nb (3961.6) Zr (3961.6), SI (3961.6) Mo (3961.5) <sup>10)</sup>

回数の再現性をしらべた結果を Table 3 に示す。これは各 3sec づつ連続繰り返し 10 回放電させたもので、その後、発光回数が小さくなっていくごとに標準化試料で較正を行なっているため、本実験での発光回数のバラツキはこのデータで代表されている。このように放電発光回数の再現性が良いことから、装置の安定性もかなり良好であると考えられる。

## 2.2 実験試料

実験に用いた試料は、ステンレス鋼を中心とする各種鋼種の NBS, BAS および JSS 標準試料を用いた。その明細を Table 4 に示す。炭素およびアルミニウムの

Table 3. Reproducibility of numbers of discharge sparks at 3 seconds integration time.

Discharge No.	Experimente No.	
	1	2
1	1230	1229
2	1228	1229
3	1229	1229
4	1226	1227
5	1229	1227
6	1228	1226
7	1229	1226
8	1227	1227
9	1228	1226
10	1228	1229
$\bar{X}$	1228.2	1227.5
R	4	3
$\sigma$	1.135	1.354
CV. %	0.092	0.110

In each experiment, numbers of discharge spark were measured immediately after calibration with standardization samples.

Table 4. Concentration of the standard samples.

Grade	C %	Si %	Mn %	Mo %	Cu %	Ti %	Nb %	Remarks
NBS 442		(0.09)	2.88	0.12	0.11	0.002	0.032	16Cr-10Ni
NBS 443		(0.15)	3.38	0.12	0.14	0.003	0.056	19Cr- 9Ni
NBS 444		(0.65)	4.62	0.23	0.24	0.019	0.20	20Cr-10Ni
NBS 845		0.52	0.77	0.92	0.065	(0.03)	0.11	13Cr
NBS 846		1.19	0.53	0.43	0.19	(0.34)	0.60	18Cr- 9Ni
NBS 848		1.25	2.13	0.33	0.16	(0.23)	0.49	9Cr- 0.5Ni
NBS 849		0.68	1.63	0.15	0.21	(0.11)	0.31	6Cr- 7Ni
NBS 850		0.12	—	—	0.36	(0.05)	0.05	3Cr-25Ni
NBS 1184	0.25	0.70	1.04	1.46	—	0.056	0.49	20Cr-10Ni
NBS 1185	0.11	0.40	1.22	2.01	0.067	—	—	17Cr-13Ni
NBS 1187	0.040	0.94	1.28	3.41	—	—	1.28	21Cr-20Ni-20Co
BAS 65	0.093	0.67	0.94	—	(0.11)	0.46	—	18Cr- 9Ni
BAS 66	0.083	0.51	0.81	2.43	(0.11)	—	—	18Cr- 9Ni
BAS 67	0.081	0.50	0.87	—	—	—	1.02	18Cr-10Ni
BAS 69	0.29	0.36	0.41	—	(0.08)	—	—	12Cr- 0.4Ni
BAS 72	0.18	0.92	0.91	0.69	(0.08)	—	—	16Cr- 2Ni
JSS 651	0.067	0.47	1.78	0.072	0.084	—	—	19Cr- 9Ni
JSS 652	0.062	0.54	1.94	2.46	0.22	—	—	18Cr-12Ni
JSS 653	0.068	0.72	1.61	0.081	0.055	—	—	22Cr-14Ni
JSS 655	0.055	0.60	1.58	0.052	0.089	—	0.59	19Cr-12Ni

Table 5. Concentration of stainless steel used as standard samples for carbon and aluminum (home made).

Sample No.	C %	Al %	Remarks
1	0.011	0.52	13Cr
2	0.076	1.05	16Cr- 8Ni
3	0.078	0.51	22Cr-20Ni-Ti
4	0.080	2.06	16Cr-10Ni
5	0.081	1.05	14Cr- 6Ni
6	0.081	1.04	16Cr- 6Ni
7	0.082	1.65	22Cr-20Ni-Ti
8	0.084	1.92	18Cr-16Ni
9	0.13	3.58	13Cr- 3Ni
10	0.15	2.05	16Cr- 8Ni-Cu
11	0.16	2.88	16Cr- 3Ni
12	0.20	2.45	13Cr- 2Cu

検討には, アルミニウムの標準値の確定した高合金鋼試料が市販されていないため, 自家製標準試料を用いることにした. その組成を Table 5 に示す. また, スペクトル線の重なるの検討には, 日本鉄鋼協会で作成した蛍光X線分析用標準試料の中から, 妨害が予想される元素(X)と鉄との二元系合金試料を選定して用いた. この試料は, いろいろな合金元素について Fe-X 二元系と考えられる組成をもっており, けい素以外の不純物の含有量は 0.01% 以下に抑えられている. その組成を Table 6 に示す.

### 2.3 スペクトル線強度測定法

Table 1 に示した励起条件で point to plane の電極組合せで発光し, 5 sec の予備放電後, 各分析線について 3 sec 間のスペクトル線強度の積分値を測定した. 測定は各試料について連続 2 回測定し, その平均値を 1 測定値とした. さらに, 測定日を変えて再度測定を行ない, 各試料について独立 2 回の測定値を求めた. 10~15 試料ごとに, 自家製の標準化試料で測定値のドリフトを修正した.

## 3. 実験結果

### 3.1 共存元素の影響の検討

測定しようとする  $i$  元素の分析線に対する共存元素の重複の影響をしらべるため, Table 6 に示した試料のうちから, Table 2 で妨害が予想される元素と鉄との二元合金試料を選び, 2.3 の方法に従って  $i$  元素のスペクトル線強度を測定した. そのみかけのカントバック分析値は,  $i$  元素の炭素鋼分析用の検量線を用いて求めた. 共存元素の妨害の大きさは, この値と  $i$  元素の化学分析値の差  $\Delta i$  を縦軸に, 共存元素含有率を横軸にとつたグラフより求めた. ただし, チタン, ニオブ, アルミニウム, モリブデンおよび銅は, 上記二元合金試料に含まれていないために, それらの元素の分析線に設定し, 妨害元素を含む二元合金試料を発光したときに得られたスペクトル線強度を, 検量線から求めた値をそのまま縦軸の値とし, 化学分析値は差引かなかつた. この結果を Fig. 1~Fig. 5 に示す. 図示した元素以外のものは, 定時間積分法では, 妨害は認められなかつた. 試料に適当なものがなかつたために, タンタルおよびジルコニウムの妨害については, 検討しなかつたが, これらは, ステンレス鋼に添加されても極微量であるので問題はないと思われる.

Fig. 1~Fig. 5 で得られた補正值  $\Delta i$  は炭素鋼分析用の検量線を用いて得た値である. この  $\Delta i$  値をステンレス鋼の補正に用いることができるか否かをしらべた. その結果 Table 7 に示したように化学分析値とほぼ一致した値が得られたため, 上記  $\Delta i$  はそのまま適用可能と考えられる. ただし, 炭素に対するアルミニウムの妨害曲線だけは, Fig. 1 の点線で示したように, ニッケル含有量の多少により二本にわかれた. このため, アルミニウムを比較的多量に含むステンレス鋼中の炭素を定量す

Table 6. Chemical composition of Fe-X binary alloys.

X	X contents %									
	0.21	0.64	1.06	1.82	2.67	6.37	9.93	25.40	30.25	
Si	0.21	0.64	1.06	1.82	2.67	6.37	9.93	25.40	30.25	
Mn	0.20	0.49	0.97	2.00	4.02	6.37	9.93	25.40	30.25	
P	0.014	0.037	0.057	0.077	0.109	0.321				
S	0.018	0.034	0.050	0.074	0.099					
Ni	0.52	1.06	3.25	6.00	10.08	15.20	25.16	25.40	30.25	
Cr	0.50	0.98	2.99	5.99	10.07	15.02	20.07	25.40	30.25	
Mo	0.20	0.50	1.00	2.02	4.05	7.07				
Cu	0.20	0.50	1.00							
Al	0.175	0.457	0.832	1.19	1.44					
Ti	0.19	0.49	0.80	1.17	1.49					
Nb	0.21	0.55	0.89	1.30	1.62					
Co	0.50	1.03	3.00	6.03	10.03	15.18	20.03	25.40	30.25	
W	0.51	0.97	2.89	6.04	10.05	14.96	19.78	25.40	30.25	
V	0.21	0.49	1.00	2.04						

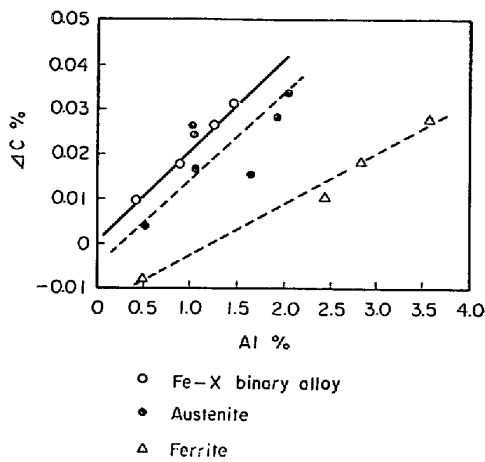


Fig. 1. Correction curves of Aluminium for the determination of Carbon. (C : 0.003-0.21%)

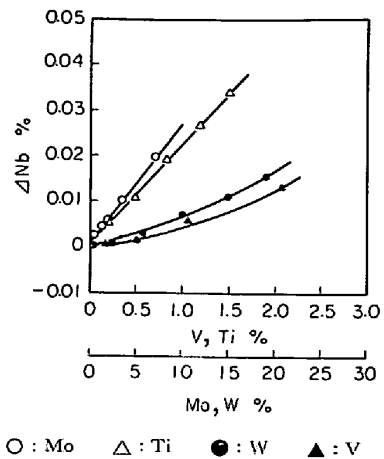


Fig. 4. Correction curves of Vanadium, Titanium, Molybdenum and Tungsten for the determination of Niobium. (Nb : trace)

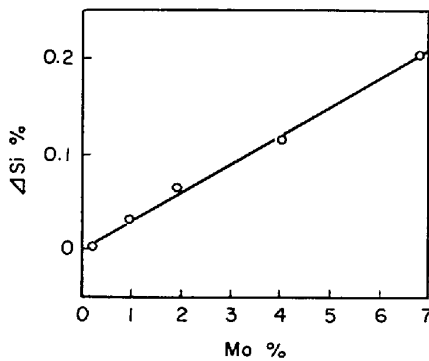


Fig. 2. Correction curve of Molybdenum for the determination of Silicon. (Si : 0.32-0.62%)

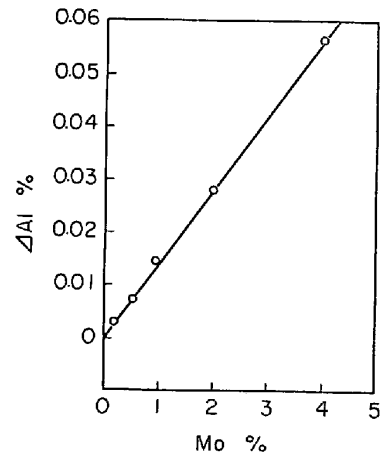


Fig. 5. Correction curve of Molybdenum for the determination of Aluminium. (Al : trace)

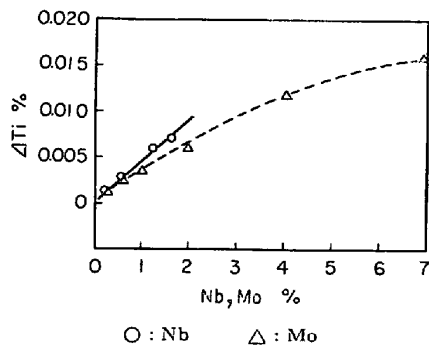


Fig. 3. Correction curves of Niobium and Molybdenum for the determination of Titanium. (Ti : trace)

る場合には、フェライト系またはオーステナイト系により補正值  $\Delta c$  を使いわけなければならない。

### 3.2 妨害元素の補正と検量線の作成

ステンレス鋼中の炭素、けい素、マンガン、モリブデン、銅、チタン、ニオブ、アルミニウムの各元素について、鋼種に無関係な検量線をつくるため、2-1 示した条

件で発光し、3秒間の積分を行なつて得られた各元素のスペクトル線強度とその含有率との関係を求めた。妨害元素を含む試料については、標準値に Fig. 1 から Fig. 5 で得られた  $\Delta i$  を加えた値をみかけの含有率とした。これにより、炭素以外は、妨害元素を含んだ試料も鋼種の異なる試料も1本の曲線上にのることがわかつた。その1例を Fig. 6 と Fig. 7 に示す。つぎに補正の効果をしらべるために、Table 4 および Table 5 の試料のうち、妨害元素を含んだものについて、上記検量線から求めたみかけのカントバック分析値から Fig. 1 ~ Fig. 5 から求めた  $\Delta i$  を差し引いて得られた補正值と化学分析値の比較を行なつた。その結果を Table 7 に示す。ただし、アルミニウムはモリブデンの共存する試料がなかつたので、補正は行なわなかつた。これから、定時間積分法によれば、比較的簡単に共存元素の補正が可能であ

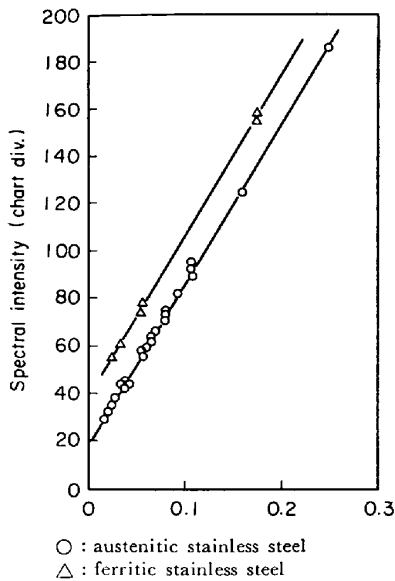


Fig. 6. Calibration curves of carbon.

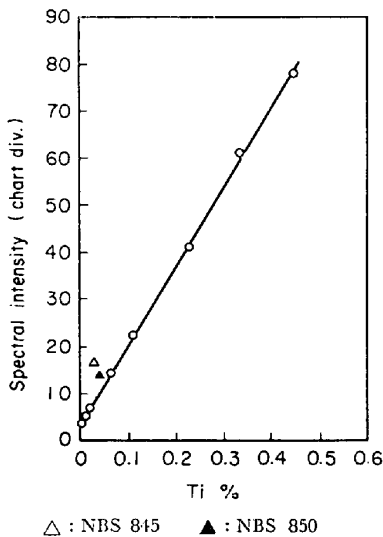


Fig. 7. Calibration curve of titanium after the correction for niobium and molybdenum.

り、化学分析値とよく一致した結果が得られた。

### 3.3 各種実用鋼の分析結果と分析精度

市販の各種ステンレス鋼を前記の検量線と補正法を用いて定量した。その1例を Table 8 に示す。検討した全試料に対する再現精度 ( $\sigma_m$ ) と正確度 ( $\sigma_d$ ) を Table 9 に示す。再現精度 ( $\sigma_m$ ) は、 $n$  個の試料を独立2回の分析を行ない、そのときのカントバック分析値の差 ( $R_i$ ) の平均値から次式を用いて求めた。

$$\sigma_m = \sum R_i / n / 1.128$$

また、正確度 ( $\sigma_d$ ) は、各試料のカントバック分析値と化学分析値の差の不偏分散の平方根から次式によって求めた。

$$\sigma_d = \sqrt{\sum di^2 / (n-1)}$$

## 4. 考察および結論

カントバックにより、ステンレス鋼中の各種元素の分析を行なう際に、従来は鋼種別の検量線を用いていたがこれらの検量線を鋼種によらずに1本化するために定時間積分法の適用を試みた。このため、共存元素を段階的に含有した二元合金試料を用い、定量元素のスペクトル線の  $\pm 0.3 \text{ \AA}$  の範囲の近接線についてしらべたところ、Table 10 に示す元素が妨害することがわかった。これらの妨害元素の補正を行なうことにより、炭素以外は鋼種にかかわりのない検量線を作成することができた。

(1) 炭素：検量線はニッケル含有の有無により、二本に層別された。この層別した検量線を用いれば、0.25%以下の炭素が精度よく定量できる。

(2) けい素：モリブデンを補正すれば、1.4%以下のけい素が1本の検量線で定量できる。

(3) マンガン：2.3%以下のマンガンが補正せずに1本の検量線で定量できる。

(4) モリブデン：1%以下のモリブデンが1本の検量線で無補正で定量できる。

(5) 銅：0.4%以下の銅が1本の検量線で無補正で定量できる。

モリブデンおよび銅の含有量がとくに大きいものについては、検量線の延長上にほぼあることは確かだが、それらは特殊な鋼種であるため、本実験では検討しなかつた。

(6) チタン：NBS 845 と 850 の2試料は異常な値を示したので、棄却して検量線を求めた。実験に用いた NBS 標準試料は焼鈍材で、炭化物の析出が起きていると考えられる。炭化物あるいは酸化物の析出した試料の分析では、析出物に選択的に放電がおきるため、正誤差を与えることが知られている。この確認を行なうために、各標準試料について、スペクトル線強度の経時変化をしらべたところ、棄却した上記2試料は、チタン含有率のわりに初期励起の現象が著しく、その強度が安定するのに15sec程度要することがわかった。本実験では、予備放電時間は5secとしたため、そのスペクトル線強度が高値を示したものと思われる。これらの試料を棄却すれば、0.5%以下のチタンが1本の検量線で定量できる。

(7) ニオブ：1.3%以下のニオブが1本の検量線で定量できる。モリブデンおよびチタンを含む場合は、補正することにより、化学分析値と一致した値が得られた。

(8) アルミニウム：2.1%以下のアルミニウムが1本の検量線で定量できる。さらに含有量の多い領域では

Table 7. Corrected results of the standard samples by the recommended method.

## 1. Carbon

No. *	C. A.** %	QV uncorr.*** %	QV corr. %	d**** %	Al %
1 (F)	0.011	0.003	0.010	-0.001	0.52
2	0.076	0.100	0.082	0.006	1.05
3	0.078	0.074	0.065	-0.009	0.51
4	0.080	0.113	0.078	-0.002	2.06
5	0.081	0.098	0.080	-0.001	1.05
6	0.081	0.107	0.089	0.008	1.04
7	0.082	0.097	0.068	-0.014	1.65
8	0.084	0.112	0.079	-0.005	1.92
9 (F)	0.13	0.158	0.130	0	3.58
10	0.15	0.183	0.153	0.003	2.05
11 (F)	0.16	0.178	0.158	-0.002	2.88
12 (F)	0.20	0.210	0.198	-0.002	2.45

\* Sample numbers are shown in Table 5.

\*\* C. A. means the result by chemical analysis.

\*\*\* QV uncorr. means uncorrected value by spectrochemical analysis.

\*\*\*\* d=C. A.-QV corr. (F) means Ferritic and the other's austenitic stainless steel.

## 2. Silicon

Grade	Standard value %	QV uncorr. %	QV corr. %	d %	Mo %
NBS 845	0.52	0.53	0.51	-0.01	0.92
846	1.19	1.18	1.17	-0.02	0.43
848	1.25	1.24	1.23	-0.02	0.33
1184	0.70	0.74	0.69	-0.01	1.46
1185	0.40	0.45	0.39	-0.01	2.01
JSS 652	0.54	0.60	0.53	-0.01	2.46
BAS 66	0.51	0.56	0.49	-0.02	2.43
72	0.92	0.95	0.93	0.01	0.69

## 3. Titanium

Grade	Standard value %	QV uncorr. %	QV corr. %	d %	Nb %	Mo %
NBS 444	0.019	0.021	0.020	0.001	0.20	0.23
845	0.033	0.080	0.070	0.047	0.11	0.92
846	0.343	0.345	0.342	0.001	0.60	0.43
848	0.232	0.226	0.224	-0.006	0.49	0.33
849	0.111	0.114	0.113	0.002	0.31	0.15
1184	0.056	0.065	0.059	0.003	0.49	1.46
1185	0.001	0.004	0.001	0	0.001	2.01

## 4. Niobium

Grade	Standard value %	QV uncorr. %	QV corr. %	d %	Mo %	V %	Ti %	W %
NBS 444	0.20	0.18	0.18	-0.01	0.23	0.12	0.019	0.17
845	0.11	0.12	0.11	0	0.92	0.05	0.03	0.42
846	0.60	0.58	0.58	-0.02	0.43	0.03	0.34	0.04
848	0.49	0.49	0.48	-0.01	0.33	0.02	0.23	0.14
849	0.31	0.31	0.31	0	0.15	0.01	0.11	0.19
850	0.05	0.05	0.05	0	—	0.006	0.05	0.21
1184	0.49	0.50	0.50	0.01	1.46	—	0.056	1.39
1185	0.001	0.013	0.007	0.006	2.01	—	0.001	—
1187	1.28	1.27	1.26	-0.02	3.41	—	0.001	2.40

Table 8. Analytical results of stainless steels by the recommended method (example).

1. Carbon				
Grade	C. A.* %	QV. %	d %	
SUS 202	0.069	0.066	-0.003	
SUS 301	0.109	0.110	0.001	
SUS 304	0.066	0.067	0.001	
SUS 316	0.040	0.041	0.001	
SUS 321	0.055	0.055	0	
SUS 347	0.057	0.053	-0.004	
SUS 410 L	0.032	0.033	0.001	
SUS 430	0.039	0.037	-0.002	
2. Silicon				
Grade	C. A. %	QV. %	d %	Mo %
SUS 202	0.48	0.49	0.01	0.04
SUS 301 LWC	0.57	0.58	0.01	0.08
SUS 304	0.52	0.52	0	0.04
SUS 316	0.60	0.67	0.07	0.31
SUS 321	0.54	0.54	0	0.01
SUS 347	0.675	0.704	0.029	0.03
SUS 410 L	0.46	0.46	0	0.02
SUS 430	0.45	0.44	-0.01	0.01
3. Manganese				
Grade	C. A. %	QV. %	d %	
SUS 202	7.68	scale out		
SUS 301 LWC	0.71	0.70	-0.01	
SUS 304	1.04	1.03	-0.01	
SUS 316	1.08	1.09	0.01	
SUS 321	1.07	1.06	-0.01	
SUS 347	1.12	1.09	-0.03	
SUS 410 L	0.42	0.39	-0.03	
SUS 430	0.51	0.51	0	
4. Molybdenum				
Grade	C. A. %	QV. %	d %	
SUS 202	0.041	0.029	-0.012	
SUS 301 LWC	0.081	0.081	0	
SUS 304	0.035	0.037	0.002	
SUS 316	2.31	scale out		
SUS 321	0.011	0.003	-0.008	
SUS 347	0.030	0.035	0.005	
SUS 410 L	0.023	0.008	-0.015	
SUS 430	0.003	0.003	0	
5. Copper				
Grade	C. A. %	QV. %	d %	
SUS 202	0.052	0.071	0.019	
SUS 301 LWC	0.077	0.075	-0.002	
SUS 304	0.039	0.042	0.003	
SUS 316	0.275	0.267	-0.008	
SUS 321	0.019	0.028	0.009	
SUS 347	0.040	0.050	0.010	
SUS 410 L	0.032	0.021	-0.011	
SUS 430	0.022	0.020	-0.002	

### 6. Titanium

Grade	C. A. %	QV. %	d %	Mo %
SUS 310	0.085	0.075	-0.010	0.02
SUS 321	0.37	0.360	-0.010	0.01
SUS 409	0.11	0.11	0	0.01
SUS 430	0.03	0.02	-0.010	0.01 (Nb%)
SUS 434	0.30	0.33	0.03	1.21 0.15
19Cr-2Mo	0.14	0.13	-0.01	2.12
DIN 4571	0.36	0.36	0	2.27

### 7. Niobium

Grade	C. A. %	QV. %	d %	Mo %
SUS 310	1.110	1.125	0.015	3.18
SUS 347	0.16	0.15	-0.01	
"/	0.85	0.86	0.01	Nb%
SUS 434	1.00	1.01	0.01	1.08 0.98
19Cr-2Mo	0.31	0.31	0	1.98

### 8. Aluminum

Sample No.**	A. A.*** %	QV. %	d %
1	0.52	0.54	0.02
2	1.05	1.03	-0.02
3	0.51	0.55	0.03
4	2.06	1.98	-0.08

\* This value was determined by coulometry.  
\*\* Sample number were corresponded with the those of Table 5.  
\*\*\* A. A. means the analytical result by atomic absorption spectroscopy.

Table 9. Reproducibility ( $\sigma_m$ ) and accuracy ( $\sigma_d$ ) of stainless steels by the recommended method.

Element	Concentration range	$\sigma_m$	$\sigma_d$	Number of samples
C*	0.009-0.11	0.0013	0.0023	25
Si	0.31 -0.73	0.0096	0.009	28
Mn	0.42 -2.12	0.0119	0.019	26
Mo	0.01 -0.92	0.0069	0.010	23
Cu	0.02 -0.30	0.0011	0.007	23
Ti	0.001-0.56	0.0021	0.013	25
Nb	0.04 -1.56	0.0108	0.021	28
Al	0.13 -2.11	0.0154	0.039	35

\* Austenite stainless steel.



Table 10. Interfering elements for the fixed time integration technique.

Analytical line	Interfering element
C I 1930.9	Al (1931.1)
Si I 2124.2	Mo (2124.1)
Mn II 2933.1	None
Mo 2020.3	None
Cu I 3274.0	None
Ti II 3372.8	or Mo (3373.1) Mo (3372.9) Nb (3372.6)
Nb II 3195.0	or Mo (3195.2) Mo (3194.9) W (3195.1) V I (3194.9) Ti II (3194.8)
Al I 3961.5	Mo (3961.5)

Table 1 に示した励起条件で良好な放電が行なわれなくなる傾向があるので、2.5~3.0% 位が本法の定量上限と考えられる。これらの検量線を用いて求めた分析値は従来のカントバック分析値の精度にくらべて遜色はなかった。

## 文 献

- 1) 小田井田原: 日本金属学会会報, 9(1970), p. 65
- 2) 佐野: 分光研究, 21(1972), p. 43
- 3) JIS G1253-1973
- 4) 新見, 猪熊, 井上: 分析機器, 8 (1970), p. 457
- 5) 三好: 日本金属学会講演概要集, 60回(1967), p. 206
- 6) K. SHNICK: Arch Eisenhüttenw., 41(1970), p. 811
- 7) 成田, 松村, 徳田, 諸岡, 野々村: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1879
- 8) 小野寺, 佐伯, 西坂: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2002
- 9) 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資料: No. 137 (1967)
- 10) 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資料: No. 218 (1970)