

委員会報告

UDC 543.423 : 669.1 : 543.423(047.2)

光電測光法による発光分光分析方法の検出限界*

井 樋 田 睦**

Limit of Detection in the Photoelectric Emission

Mutsumi IHIDA

1. 緒 言

光電測光-発光分光分析方法による鉄鋼の分析において、いわゆる微量分析の限界を明らかにすることは、この方法の適用範囲をきめる上からも重要であり、分科会活動のなかで以前から一つの検討課題であつた。

分析可能な限界値（最小値）の内容は定量下限と検出限界とに分けられる。分科会では、検討目標を当初定量下限においたが、定量下限は同一の装置、条件であつても要求される分析の精度、正確度などの関係でその数値は求めにくく、一方検出限界は装置、条件により固有なものとして見ることができると検出限界に変更した。そして昭和45年以降進めてきた各社の実態調査および第一次共同実験の検討結果をもとに、昭和47年末から49年にかけて検出限界調査第二次共同実験を行なつた。その結果は昭和49年10月の第25回分科会で発表¹⁾された。現在のように鉄鋼各社の鉄鋼分析の大部分が発光分光分析法に依存しており、しかも微量分析の必要性が増大してきている折、検出限界を明らかにしたことは極めて大きい意義があると考えられるのでここに報告する次第である。

報告に入る前に用語の意味や検出限界のきめ方などについて簡単に述べておきたい。

物質中のある成分を検出あるいは確認し得る限界を意味する用語には、本報で用いた検出限界の他に感度²⁾、分析感度³⁾、検出下限⁴⁾、確認限界²⁾³⁾、検知限度⁵⁾、限界濃度²⁾³⁾などがある。参考までにあげると、検出あるいは確認と区別して、定量を頭につけた定量感度⁴⁾、定量下限³⁾、定量限界²⁾などの用語もある。定量限界という用語は一見検出限界と対応した感じを与えるが、実際は「ある分析方法で定量できる量の上限から下限まで」つまり分析可能濃度範囲を意味している。

現在このように数種の類似用語が使用されているが、

さらに同一用語であつても対象となる試料の状態、また文献、著者などにより用語の定義あるいは説明にかなりの相違がある。例えば検出限界については次のようなものがあげられる。

- 1) 検出できる最小量²⁾
- 2) 注目する化学種の存在を確かめ得る最小の質量をいう。この際方法や条件を特に問うていない³⁾。
- 3) 一定体積の検液中で、ある検出法によつて確認できる最小物質量をその検量法の検出限界といい、確認限界ともいう。
- 4) その分析方法において信頼性のある測定あるいは定量ができる最小濃度または質量を示すある限界値⁷⁾。

検出限界の決め方としては、例えば、写真-発光分光分析法の場合には写真乾板あるいはフィルム上でスペクトル線が認められる最小濃度で示すこともある⁴⁾⁶⁾。

一般的には発光分光分析や蛍光X線分析の場合、測定の際のばらつきの標準偏差を基準としてきめる方法が多く行なわれているようである^{7)~16)}。

これは標準偏差の n 倍を検出限界とする方法で、 n は1から測定の安全側を考慮して種々の係数が用いられている。また基準となる標準偏差はバックグラウンドの測定における値を採用している例が多く、これは一般に濃度と標準偏差が正相関の関係にあることからみて適切な方法と考えられる。本法でもこの考えに基づいて検出限界をきめている。

検出限界の決め方について、概念的には上記方法でよいと思われるが、実際の適用に当つては鉄鋼の発光分光分析の場合困難な問題がある。それはバックグラウンドの測定ができないことである。その原因の一つは通常の光電測光-発光分光分析装置が分析線近傍のいわゆるバックグラウンドの強度を測定する機能を持っていないことであり、他の一つは分析目的元素の濃度がゼロという試

* 昭和50年10月15日受付 (Received Oct. 15, 1975)

** 共同研究会鉄鋼分析部会発光分光分析分科会主査
日本鋼管(株)技術研究所 工博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., 1-1 Minamiwatarida, Kawasaki-ku, Kawasaki 210)

Table 1. Co-operating laboratories.

- | | |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Technical Research Institute, Yawata Works, Nippon Steel Corp. 2. Yawata Works, Nippon Steel Corp. 3. Hirohata Works, Nippon Steel Corp. 4. Plant and Machinery Division, Nippon Steel Corp. 5. Hikari Works, Nippon Steel Corp. 6. Sakai Works, Nippon Steel Corp. 7. Nagoya Works, Nippon Steel Corp. 8. Kimitsu Works, Nippon Steel Corp. 9. Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp. 10. Kamaishi Works, Nippon Steel Corp. 11. Muroran Works, Nippon Steel Corp. 12. Fukuyama Works, Nippon Kokan K. K. 13. Keihin Works, Nippon Kokan K. K. 14. Kokura Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd. 15. Steel Tube Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd. | <ol style="list-style-type: none"> 16. Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd. 17. Wakayama Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd. 18. Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd. 19. Kashima Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd. 20. Takasago Works, Kobe Steel Ltd. 21. Kakogawa Works, Kobe Steel Ltd. 22. Kobe Works, Kobe Steel Ltd. 23. Amagasaki Works, Kobe Steel Ltd. 24. Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp. 25. Chiba Works, Kawasaki Steel Corp. 26. Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd. 27. Yasugi Works, Hitachi Metals Ltd. 28. Muroran Plant, The Japan Steel Works Ltd. 29. Sanyo Special Steel Co., Ltd. 30. Aichi Steel Works Co., Ltd. |
|---|--|

Table 2. Co-operating laboratories and experimental elements.

Laboratory	Element																	
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Sn	Al	Mo	V	Nb	Ti	B	As	Co	Zr
1				○												○		
2														○		●		
3						○					●				○	○	○	
4												○		○				
5												○		○				
6		○						○	○									
7			○				○								●			
8										○					○			○
9					●	○					○		○					
10	○							●	○									
11					○	○					○							
12		●	○				○											
13	○							○									○	
14				○						●								●
15													○				●	
16					○			○	●									
17				○						○		○						
18		○														○	○	○
19	●					○					○						○	
20	○							○	○								○	
21			●	○										○		○		○
22		○					○			○						○		○
23					○							●				○		
24	○		○				●								○			
25		○	○				○			○								○
26							○			○			●	○	○			○
27				●								○						○
28						●					○							
29																		
30					○									●				
31										○								

○ Co-operating laboratories of the element.

● Co-operating laboratories which calculated statistically experimental results of the element.

Table 3. Selected steel samples for co-operative studies about limit of detection ([] Standard values of samples used for study).

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Sn
NBS 1161	0.15	0.047	0.36	0.053	(0.02)	0.34	1.73	0.13	0.022
1162	0.40	0.28	0.94	0.045	(0.02)	0.20	0.70	0.74	0.066
1163	0.19	0.41	1.15	0.031	(0.02)	0.47	0.39	0.26	0.013
1164	0.54	0.18		0.017	(0.02)	0.094	0.135	0.078	0.043
1165	[0.037]	0.029	[0.032]	[0.008]	(0.01)	[0.019]	[0.026]	[0.004]	[0.001]
1166	[0.065]	[0.025]	0.113	0.012	[0.007]	[0.033]	0.051	[0.011]	[0.005]
1168	0.26	0.075	0.47	0.023	(0.02)	0.26	1.03	0.54	0.009
JSS 162-1	0.03	0.49	[0.10]	[0.002]	0.041	0.042	0.464	0.364	
163-1	0.20	0.21	0.46	0.22	0.023	0.101	0.111	0.109	
164-1	0.50	[0.019]	0.81	0.59	0.006	0.288	0.020	0.013	
165-1									0.114
167-1									0.011
421-5	0.15	0.013	0.32	0.029	0.028	0.11	0.036	[0.026]	[0.010]
460-5	0.60	0.25	0.43	0.022	0.025	0.083	[0.018]	0.023	0.006
461-5	0.79	0.26	0.44	0.023	0.024	0.086	0.037	0.024	0.009
500-2	0.32	0.29	0.49	0.025	0.010	0.12	0.10	1.10	
512-1	0.084	0.14	0.40	[0.011]	0.011	[0.068]	[0.031]	0.036	
BAS SS 57	0.23	0.56	[0.16]	0.019	[0.010]	0.16			
GK 1011	0.174	0.038	0.544	0.015	0.023	0.045	0.016	0.018	0.011
Refined electrolytic iron	0.0020 ⁽¹⁾ [0.001] ⁽⁹⁾	[0.001] ⁽²⁾ 0.0032 ⁽⁹⁾	[0.00036] ⁽⁹⁾	[0.003] ⁽³⁾ 0.0037 ⁽⁹⁾	[0.005] ⁽⁴⁾⁽⁶⁾ 0.001 ⁽⁹⁾	[0.00053] ⁽⁹⁾	[0.006] ⁽⁶⁾ 0.006 ⁽⁹⁾	[0.001] ⁽⁶⁾ 0.0014 ⁽⁹⁾	[0.0008] ⁽⁷⁾ <0.0006 ⁽⁹⁾
Sample	Al	Mo	V	Nb	Ti	B	As	Co	Zr
NBS 1161	(0.005)	0.30	0.024	[0.011]	(0.01)	[0.0002]	0.028	0.26	(<0.005)
1162	0.023	0.080	0.058	0.096	0.037	[0.0005]	0.046	0.11	[0.063]
1163	0.027	0.12	0.10	0.195	[0.010]	[0.0012]	0.10	[0.013]	0.20
1164	[0.005]	0.029	0.295	0.037	[0.004]	0.005	0.018	0.028	[0.010]
1165	0.19	[0.005]	0.002	(0.001)	0.20	[0.0001]	0.010	[0.008]	[(0.002)]
1166	[0.015]	[0.011]	0.007	[0.005]	0.057	(<0.0002)	0.014	0.046	(<0.005)
1168	0.042	0.20	0.17	[0.006]	0.011	0.009	[0.008]	0.16	(<0.005)
JSS 162-1	0.042								
163-1	[0.024]								
164-1	0.043								
165-1		0.013	0.306	0.20	[0.014]	0.0011	0.096	0.110	
167-1		0.311	[0.012]	[0.012]	0.293	0.0109	[0.009]	[0.019]	
421-5		0.013					[0.010]		
460-5		0.007					[0.019]		
461-5		0.011					[0.022]		
500-2		0.19	[0.006]						
512-1		[0.007]	[0.002]						
BAS SS 57	0.020		0.14			0.003	0.032	0.006	
GK 1011	[0.007]	0.003	0.002					0.011	
Refined electrolytic iron	[0.001] ⁽⁶⁾ 0.00053 ⁽⁹⁾	[<0.0006] ⁽⁹⁾	[0.00075] ⁽⁹⁾	[<0.0001] ⁽⁹⁾	[0.00048] ⁽⁹⁾	[0.0004] ⁽⁹⁾	0.00047 ⁽⁹⁾	[0.009] ⁽⁸⁾⁽⁶⁾ 0.0079 ⁽⁹⁾	[<0.0001] ⁽⁹⁾

Note (1) Combustion-electroconductometric method. (2) Molybdenum blue absorptiometric method. (3) Molybdenum blue absorptiometric method. (4) Combustion-alkalimetric method. (5) Combustion-coulometric method. (6) Atomic absorptiometric method. (7) Tin iodide extraction phenylfluorone absorptiometric method. (8) α -nitroso β -naphthol absorptiometric method. (9) Mass spectrometric analysis.

料を入手することが困難なことである。

この問題に対して、分科会の実験ではバックグラウンドの測定精度を“推定”する方法を採用した。詳細は後述するが、この点が本報の特徴とするところである。

2. 検出限界調査方法

分科会の行なつた共同実験の概要を以下に述べる。

2.1 実験要領¹⁷⁾¹⁸⁾

- 1) 測定対象鋼種：炭素鋼および低合金鋼
- 2) 測定対象元素：18元素 (C, Si, Mn, P, S, Cu, Ni, Cr, Sn, Al, Mo, V, Nb, Ti, B, As, Co, Zr)
- 3) 実験供試料：Table 3 に示す標準試料群から各元素ごとに低濃度の3~6試料を選定した。
- 4) 分析条件：各所の現行分析条件とした。
- 5) 測定内容：選定した各試料について独立10回の測定結果から再現精度を求めた。

$$\sigma = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}$$

この実験には Table 1 に示した 30 事業所が参加し Table 2 に示すように各元素ごとに4~7事業所が測定を行なつた。使用された分光器は真空型で、回折格子の曲率半径は2 mと1 mの2種類である。

また、発光装置は高速発光装置 (400Hz) と通常の発光装置 (50~60 Hz) の2種類が使用されており、発光装置別にわけた分析条件は Table 4 に示すとおりである。

2.2 検出限界の求め方

分科会の討議のなかで、検出限界の基準としてのバックグラウンドのばらつきを推定する方法として次の3方法が提案された。

- 1) 目的元素の含有率が十分低く、かつ含有率の異なる数種の試料の再現精度の回帰から推定する。
- 2) 電解鉄の再現精度を用いる。
- 3) 最低含有率の試料の再現精度を用いる。

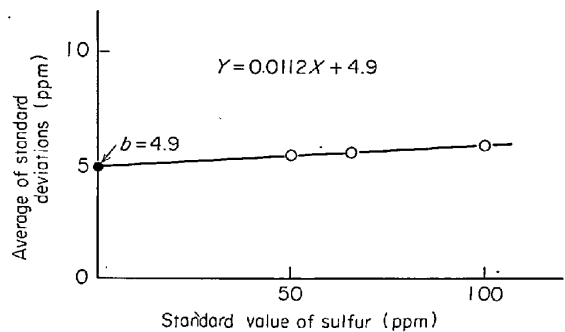
このなかから最終的に 1) の方法を採用することに決定した。一例として [S] についての計算を Table 5

Table 4. Analytical condition.

Analytical condition	Excitation source	
	High speed source unit	Ordinary source unit
Frequency (Hz)	400	50~60
Out put voltage (V)	400~420	730~1000
Capacitance (μ F)	7~10	6~10
Inductance (μ H)	5~10	25~50
Resistance (Ω)	1~2	2~5
Abrasive (No.)	# 38~80	# 40~100
Counter electrode	Ag. 45~90°	Ag. 45~110°
Flow rate of Ar (l/min)	3~20	7~15
Preburn time (sec)	4~7	7~40
Integration time (sec)	2~6	12~20

Table 5. Standard deviations of analytical values of sulfur in steel (ppm).

Sample	Laboratory						Average
	A	B	C	D	E	F	
Electrolytic iron S 50 ppm	3.4	4.0	3.9	5.9	7.5	8.3	5.5
NBS 1166 S 70 ppm	2.9	4.0	3.6	9.0	7.1	6.8	5.5
BAS-SS 57 S 100 ppm	3.9	5.9	4.9	6.0	6.6	8.8	6.0



b : Standard deviation estimated at zero concentration of sulfur (Background)

Fig. 1. Linear regression of averages of standard deviations vs. standard value of sulfur.

Table 6. Relation between detection limit and lower limit of determination shown in JIS G 1253 (1973).

Element	Analytical line (\AA)	Lower limit of determination of JIS (%)	Detection limit (3b%)	Number of Co-operating laboratory
C	1 930.9	0.005	0.0026	5
Si	2 516.1	0.005	0.0028	5
Si	2 124.2	0.005	0.0017	1
Mn	2 933.1	0.01	0.002	5
P	1 782.9	0.001	0.0005	2
P	1 775.0	0.001	0.0007	3
S	1 807.3	0.003	0.0015	5
Ni	2 316.0	0.005	0.0012	3
Ni	2 253.9	0.01	0.0031	2
Cr	2 677.2	0.005	0.0014	5
Cr	2 989.2	0.01	0.0075	1
Mo	2 020.3	0.005	0.001	5
Mo	2 775.4	0.005	0.001	1
Cu	3 274.0	0.01	0.0007	5
V	3 110.7	0.001	0.0006	5
Co	2 580.3	0.002	0.0029	4
Co	2 286.2	0.002	0.0004	1
Ti	3 372.8	0.002	0.0004	2
Ti	3 242.0	0.002	0.0011	4
Al	3 082.2	0.005	0.0025	7
As	1 972.6	0.005	0.0018	6
Sn	1 899.9	0.001	0.0014	4
B	1 826.4	0.001	0.00014	6
Zr	3 392.0	0.005	0.0013	6
Nb	3 195.0	0.005	0.003	4

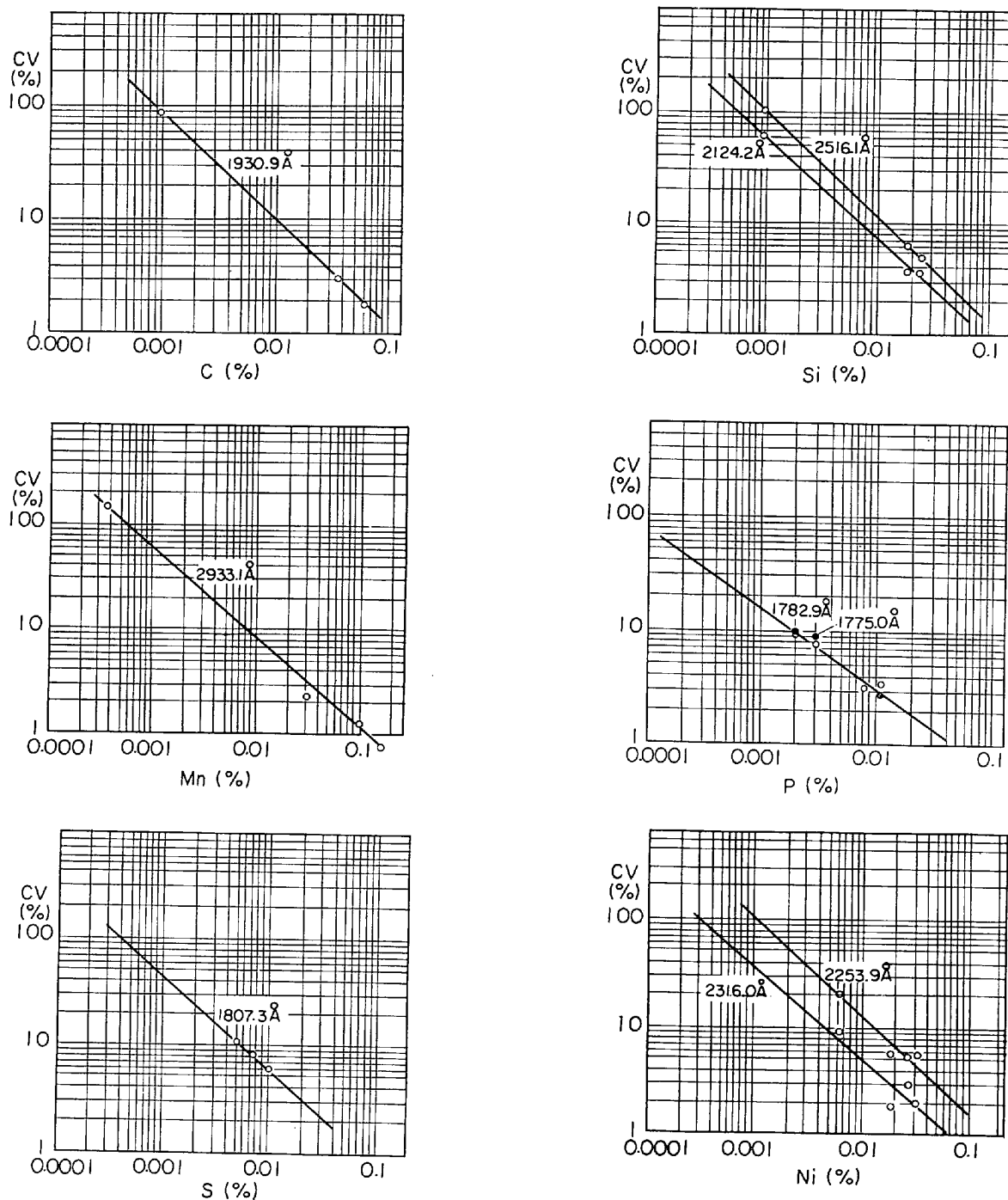


Fig. 2-1. Relation between coefficient variance vs. concentration. (C, Si, Mn, P, S, Ni)

と Fig. 1 に示す¹⁹⁾。

このようにして推定した Fig. 1 の b の値の 3 倍を検出限界とすることが実際的であるとして分科会で承認された。

2.3 結果

[S] の場合と同様にして、18 元素、25 分析線について求めた検出限界を Table 6 に示した。比較のために現行 JISG 1253²⁰⁾ の定量下限を並記した。

ここに示された検出限界は、現在使用されている真空型光電測光-発光分光分析装置の平均的な値である。し

かし、現行装置のなかには新型も旧型も含まれており、又分析条件の若干の相違もあるので、個別には差を生じるのが当然である。煩雑を避けるため事業所別の結果は省略したが、元素別所間の最大値と最小値との比は全元素平均で約 4 であった。しかし極端な差を生じた元素はなく、むしろ全般的には良好な所間の一致をみた。

3. 考 察

Table 6 で明らかなように、検出限界値は、一部の元素の分析線 (Sn 1899 Å, Co 2580 Å) を除き、JIS の

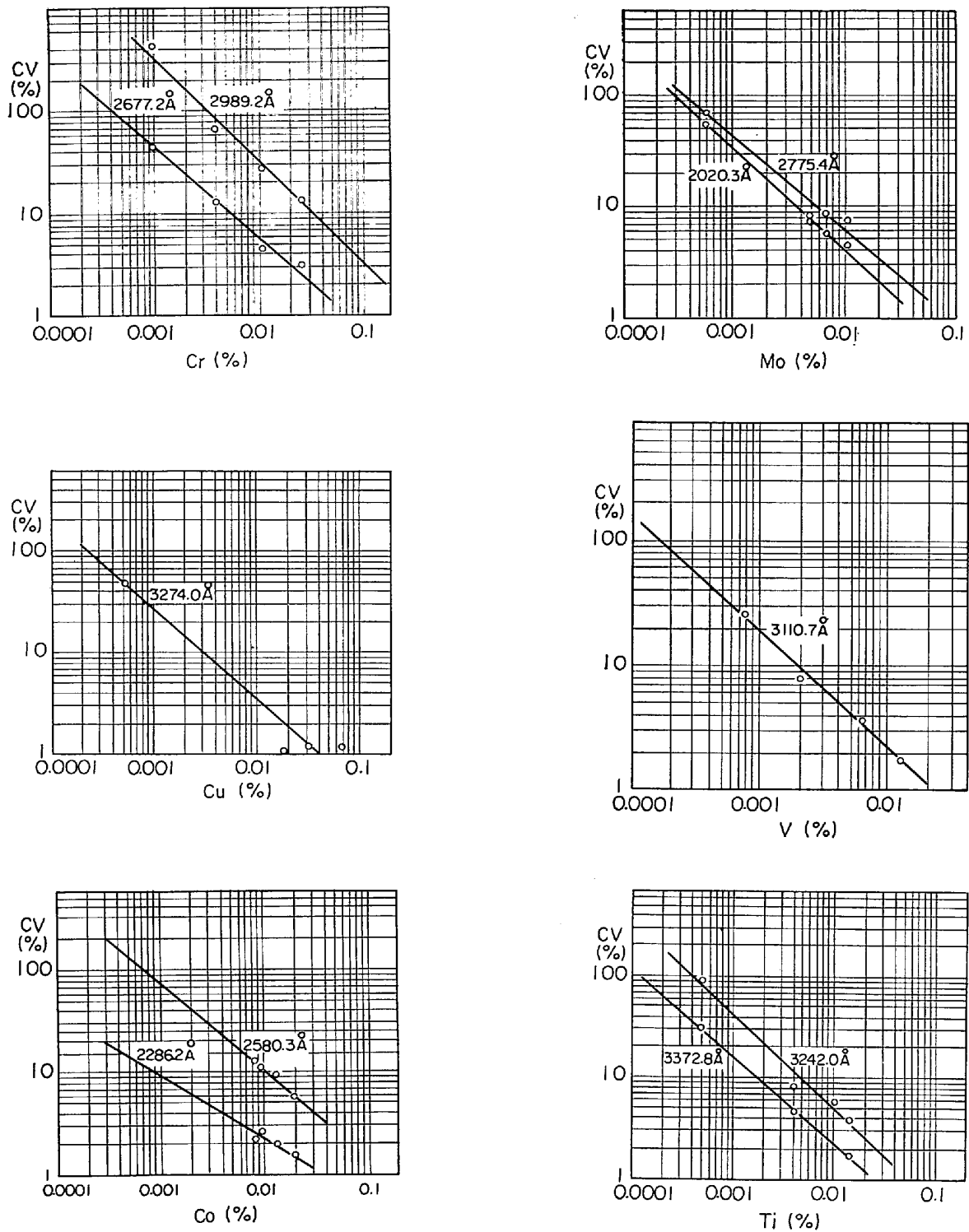


Fig. 2-2. Relation between coefficient variance vs. concentration. (Cr, Mo, Cu, V, Co, Ti)

定量下限よりも小さい。これは JIS 定量下限がかなり高い安全側にあるともいえようし、また本実験のような組織的な調査によつて定められたものでないことが原因とも考えられる。

検出限界と定量下限の妥当な関係については正確度も考慮に入れて今後の検討が必要であらう。

Fig. 2 は本実験で使用した各標準試料について、測定の結果得られた各々の再現精度と標準値との関係から濃度と変動係数 (CV) の関係を示したものである。

$$CV(\%) = [\text{再現精度}(\sigma\%) / \text{濃度}(C\%)] \times 100$$

この図によれば、濃度に対応する変動係数を知ることができる。たとえば [C] 0.01% では 8.5%, 0.001% で

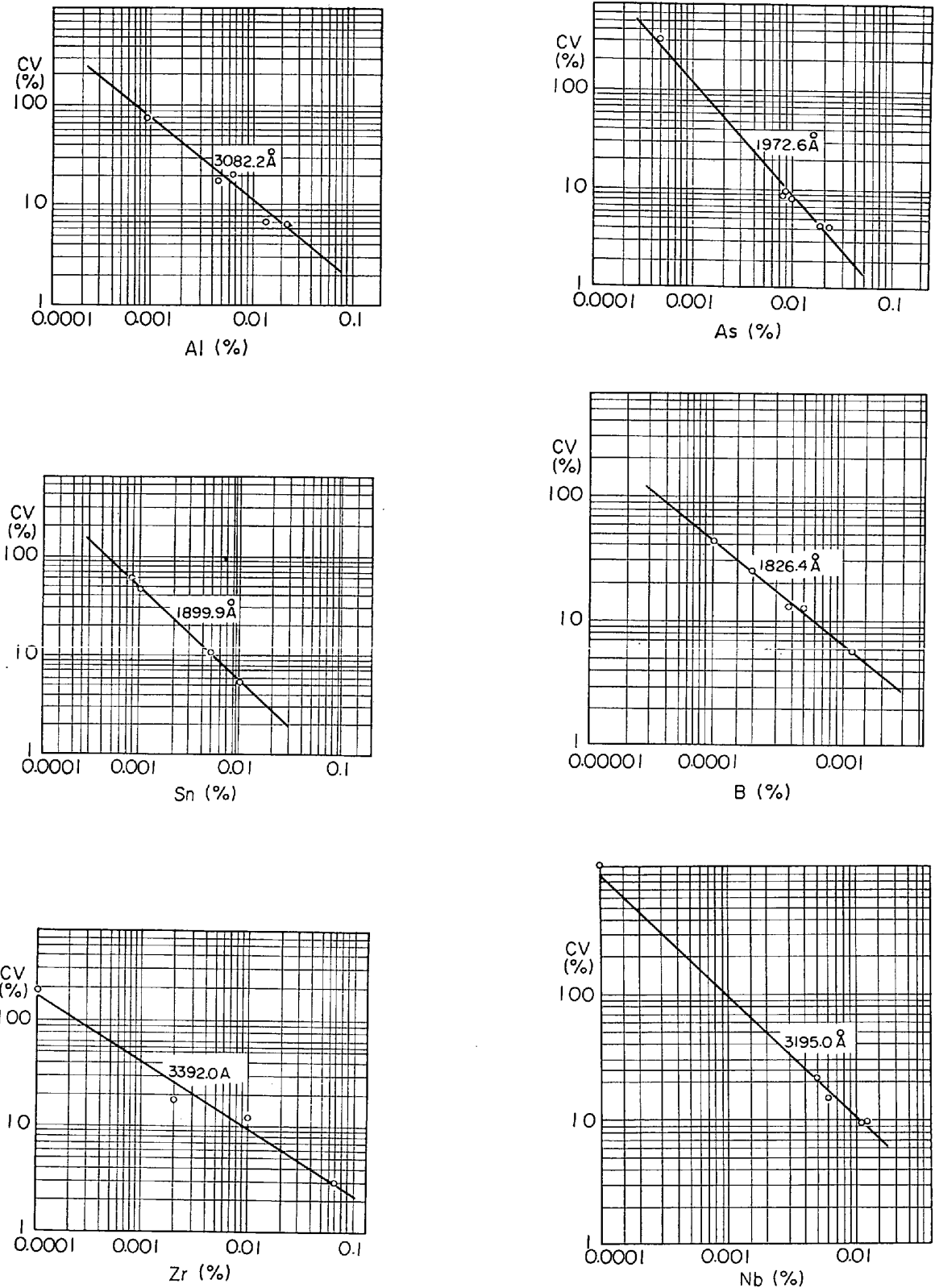


Fig. 2-3. Relation between coefficient variance vs. concentration. (Al, As, Sn, B, Zr, Nb)

は 60% である。この図から Table 6 の JIS 定量下限および検出限界の値に対応する CV 値を求めると、前者では大部分 10~20% で、後者はほとんどすべての元素について 30% 台である。

4. 結 言

本実験により、現在鉄鋼分析の主力となっている真空型光電測光-発光分光分析装置について、18 元素 25分

析線の検出限界を明らかにすることができた。

得られた結果はJISの内容を更に充実したものとするために活用されるべきはもちろんであるが、メーカーに対する今後の機器開発の方向づけとしても価値あるものと考えられる。

また、得られた濃度-CV関係図は、微量分析における誤差の程度を定量的に、かつ客観的に把握することを可能とした。これは分析者ばかりでなく分析依頼者側の微量分析に関する正当な評価に役立つものである。

最後に、この実験は(故)岡崎和前主査時代に計画されたものであることを付記し、当事の主査、幹事、小委員会委員各位またこの実験を成功させるために、終始労をいとわず御協力を戴いた参加各社と、まとめを担当された委員各位に深く感謝と敬意を表する。

文 献

- 1) 発光分光分析分科会資料, 発光-442 (昭和 49 年 10 月)
- 2) JIS K0211-1965 分析化学用語 (基礎部門)
- 3) 小島次雄, 長谷川敬彦, 田村善蔵, 武者宗一郎: サンプルング-分析試料の採取と調製- (講談社, 昭和 45 年)
- 4) 小田仲彬: 工業発光分光分析 (日本分析化学会編)
- 5) 平野四蔵, 河島磯志: 分光研究, 14(1966), p. 155
- 6) 岩波理化学辞典—第3版
- 7) ASTM: Part 42, E 135-74
- 8) 河島磯志: 日本金属学会会報, 9(1970), p. 201
- 9) 発光分光分析分科会資料, 発光-236 (昭和 45 年 10 月)
- 10) R. JENKINS, J. L. de VRIES: Analyst, 94(1969), p. 447
- 11) R. K. KÄMPER: Spectrochim Acta, 26B (1971), p. 547
- 12) R. PLESH: Z. Anal. Chem, 262(1972), p. 84
- 13) D. A. PANTONY, P. W. HURLEY: Analyst, 97 (1972), p. 497
- 14) H. KAISER: Spectrochim Acta, 3(1947), p. 40
- 15) H. KAISER, H. SPECKER: Z. Anal. Chem, 149 (1956), p. 46
- 16) H. KAISER: Z. Anal. Chem, 209(1965), p. 1
- 17) 発光分光分析分科会資料, 発光-340 (昭和 47 年 10 月)
- 18) 同 上 , 発光-370 (昭和 48 年 6 月)
- 19) 同 上 , 発光-381 (昭和 48 年 10 月)
- 20) JIS G 1253-1973 鉄および鋼の光電測光法による発光分析方法