

## 論 文

UDC 543.423 : 669.1 : 535.41 : 669.775

## 鉄鋼の発光分光分析における共存元素の相乗干渉\*

遠藤 芳秀\*\*・杉原 孝志\*\*\*  
齋藤 啓二\*\*\*・松村 泰治\*\*\*

## Multiplicative Interferences of Coexistent Elements on Emission Spectrochemical Analysis in Steel

Yoshihide ENDO, Takashi SUGIHARA  
Keiji SAITO, and Yasuharu MATSUMURA

## Synopsis:

Interference effects of coexisting elements on emission spectrochemical analysis for steel were studied. Binary(Fe-X) and ternary(Fe-X-Y) samples made with Ar-Arc furnace were used for experiments. The effects of C, Mn, Ni, Cr, and Mo on S, of Si, Mn, Cr, and Mo on Nb, of Mn, Cu, Ni, Cr, and Mo on P, and of Mn, Ni, Cr, and Mo on V were investigated. In many cases interference effects were due to the neighbouring line of coexisting element. Multiplicative interference was observed between S and C, and between Nb and Mo, and the difference between obtained values and the values certified by chemical analysis were expressed as follows:  $\Delta S=f(C,S)$ ,  $\Delta Nb=f(Nb,Mo)$ . The approximation correction method to correct the difference caused by the multiplicative interference was proposed and applied to routine analysis. It is indicative from this study that the unification of calibration curves can be made, regardless of materials which were subjected to different metallurgical treatments.

## 1. 緒 言

発光分光分析における共存元素の影響については既に多くの報告<sup>1),2)</sup>がなされており、これらの補正法もほぼ確立されている<sup>3)~5)</sup>。しかしながらこれらの報告は主として共存元素の近接線による重なりの影響であり、元素の相乗干渉まで言及したものは少ない。著者らは Ar-Arc 炉を用いて鉄をベースとした二元系、三元系試料を溶製し、鉄鋼中の S, Nb, P, V に対する共存元素の影響について検討した。共存元素の影響の多くは近接線によるものであつたが、S に対する C, Nb に対する Mo は相乗的干渉のあることが明らかになつた。すなわち、鉄鋼中の S を発光分光分析で定量するとき、C の影響を受け、その影響は C 濃度の増加に伴つて S の発光強度も増加し、しかもその影響度は S 濃度が低い程小さい。Nb に対する Mo もほぼ同様な挙動を示した。

そこで、目的元素に対する相乗干渉について考察し、

簡易な近似的補正方法を案出し、実際試料に適用した。

この相乗干渉の解明により、従来単に冶金履歴の影響として、見逃されていた履歴別検量線を一元化するための方向を示唆するものの一つである。

## 2. 実 験

## 2.1 装置

1. Ar-Arc 溶解試料成形炉 (デグサ炉) は島津製作所製のものをを用いた。本装置の詳細については既報<sup>6)</sup>を参照されたい。

2. 発光分光分析装置は島津製作所製で、発光装置は LVS-SG700 分光器は GVM100 を用いた。データ処理は小型電算機 QT-630 システム<sup>7)</sup>による。目的元素の測定条件を Table 1 に示す。

3. 試料の溶製: 目的元素は S, Nb, P, V であり、鉄をベースとしてこれらの元素を単独に段階的に添加した二元系試料と、二元系試料に更に共存元素を単独に段

\* 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 1 月 22 日受付 (Received Jan. 22, 1979)

\*\* 川崎製鉄(株)水島製鉄所 工博 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.)

\*\*\* 川崎製鉄(株)水島製鉄所 (Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasakidori Mizushima Kurashiki 712)

Table 1. Instrument and analytical condition.

Instrument	
Simadzu vacuum quantorecorder GVM-100	
Computer : Shimadzu QT-630 system	
Excited by DC-LVS (SG-700)	
Inductance : 40 $\mu$ H	
Capacity : 6 $\mu$ F	
Resistance : 3 $\Omega$	
Burning	
Preburn time : 3s (Ar : 15 l/min)	
Integration time : 3s $\pm$ 0.5s (Ar : 15 l/min)	
Spectral line	
S (I)	1 807.4 $\text{\AA}$
P (I)	1 774.9 $\text{\AA}$ , P (I) 1 782.9 $\text{\AA}$
V (II)	3 110.7 $\text{\AA}$
Nb (II)	3 194.9 $\text{\AA}$

階的に加えた三元系試料とを溶製した。すなわち、転炉で製錬した不純物元素の含有量の極めて少ない鋼を 20 mm  $\phi$  の丸棒に成形し、これを長さ 20 mm に切断する。切断した試験片の中央を 9 mm  $\phi$   $\times$  10 mm に穿孔し、穿孔部に目的元素あるいは目的元素と被共存元素を入れ、アルゴン雰囲気中でアーク溶解し、20 mm  $\phi$   $\times$  10 mm のボタン状試料とする。添加した目的元素および共存元素は分析用試薬、純度 99.9% 以上の金属試薬あるいは合金鉄を用いた。用いたベースメタルおよび合金鉄の組成を Table 2 に、溶製したボタン状試料の代表的なものを Table 3 に示した。この実験で溶製したボタン状試料である二元系、三元系の試料は約 400 種である。

溶製したボタン状試料は表面から 3 mm 研磨して発光分光分析面とした。

またボタン状試料の化学組成は発光分光分析面を切削して化学分析により求めた。試料は目的元素の発光強度を求めたのち、さらにこの分析終了後の試料を厚み方向に 7~8 ケ所層別に研削し、各層ごとの表面で発光分光分析を行って偏析の有無を確認し、偏析のない試料のみを本実験の解析用データとして用いた。

共存元素として添加した元素は目的元素に近接するスペクトルをもつものおよび従来から一般に目的元素に影

Table 2. Chemical composition of base metal and alloys. (%)

	C	Si	Mn	P	S
Base metal	0.006	0.003	0.03	0.006	0.002
Carbon powder	>99.9	—	—	—	—
Ferrophosphorase	0.07	0.97	—	25.4	—
Iron sulphide	0.06	1.25	—	—	50.5

響するとされている元素を選んだ。これらは MIT の波長表<sup>8)</sup>、JIS 発光分光分析法<sup>9)</sup>などを参照とした。

### 3. 実験および考察

#### 3.1 実験方法

目的元素の発光強度に及ぼす共存元素の影響を調べるために、鉄と目的元素で溶製した二元系試料と、鉄と目的元素および単一共存元素で溶製した三元系試料を用い、二元系、三元系の試料をそれぞれ発光させ、目的元素の濃度と発光強度との関係を求めた。この場合二元系試料と三元系試料との発光強度の差はすなわち共存元素の影響量を表すことになる。鉄と目的元素による二元系試料で得られた目的元素濃度と発光強度との関係線を以下便宜上基準線とよぶことにする。

本実験の目的元素は S, Nb, P, V であり、検討した共存元素は S に対しては C, Mn, Ni, Cr, Mo, Nb に対しては Si, Mn, Cr, Mo, P に対しては Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, V に対しては Mn, Ni, Cr, Mo である。

#### 3.2 S, Nb, P, V に対する共存元素の影響

S の発光強度に及ぼす C, Mn, Ni, Cr, Mo の影響については Fig. 1 に、Nb に対する Si, Mn, Cr, Mo を Fig. 2 に、P に対する Cu, Mo を Fig. 3 に、V に対する Mn, Ni, Cr, Mo を Fig. 4 に示す。

Fig. 1~Fig. 4 で明らかなように、S に対する C の影響、Nb に対する Mo の影響を除いては各共存元素の影響量は基準線に対して平行であり、これらの影響は単なる目的元素のスペクトル線に近接する共存元素のスペクトル線の重なりによるものである。

#### 3.3 相乗干渉

Fig. 1 における S に対する C の影響、Fig. 2 における Nb に対する Mo の影響は目的元素の濃度が低いときはその影響量は少なく、高くなるにつれて影響量も増

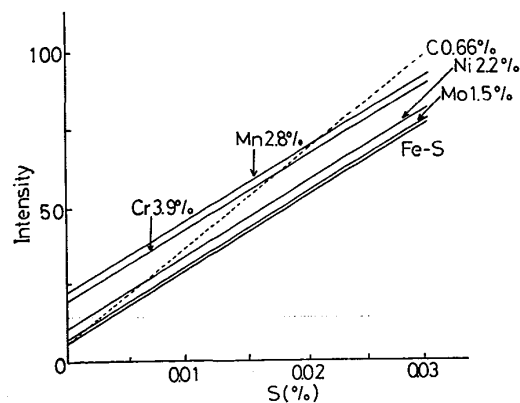


Fig. 1. Effects of coexistence elements for sulphur calibration.

Table 3. Chemical composition of samples. (%)

Series	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb
Fe-S	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	0.005-0.06(6)*	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001
Fe-S-C	0.02-0.8(6)	<0.01	<0.05	<0.01	0.005-0.06(6)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001
Fe-S-Mn	<0.01	<0.01	0.2-3.5(6)	<0.01	0.005-0.05(6)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001
Fe-S-Ni	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	0.004-0.06(5)	<0.01	0.1-5.5(5)	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001
Fe-S-Cr	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	0.005-0.06(5)	<0.01	<0.01	0.1-6(5)	<0.01	<0.001	<0.001
Fe-S-Mo	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	0.005-0.06(6)	<0.01	<0.01	0.1-3.5(6)	<0.01	<0.001	<0.001
Fe-Nb	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	0.005-0.07(6)
Fe-Nb-Si	<0.01	0.05-1.5(6)	<0.05	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	0.005-0.07(6)
Fe-Nb-Mn	<0.01	<0.01	0.2-3.5(6)	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	0.005-0.07(6)
Fe-Nb-Cr	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	0.1-5(5)	<0.01	<0.001	0.005-0.07(5)
Fe-Nb-Mo	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	0.2-3.5(5)	<0.01	<0.001	0.005-0.07(5)
Fe-P	<0.01	<0.01	<0.05	0.005-0.07(6)	<0.005	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001
Fe-P-Mn	<0.01	<0.01	0.2-3.5(6)	0.005-0.07(6)	<0.005	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001
Fe-P-Cu	<0.01	<0.01	<0.05	0.005-0.07(6)	<0.005	0.05-2(6)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001
Fe-P-Ni	<0.01	<0.01	<0.05	0.005-0.07(5)	<0.005	<0.01	0.1-5.5(6)	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001
Fe-P-Cr	<0.01	<0.01	<0.05	0.005-0.07(6)	<0.005	<0.01	<0.01	0.1-4(5)	<0.01	<0.001	<0.001
Fe-P-Mo	<0.01	<0.01	<0.05	0.005-0.07(6)	<0.005	<0.01	<0.01	0.2-3(6)	<0.01	<0.001	<0.001
Fe-V	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05-0.15(6)	<0.001
Fe-V-Mn	<0.01	<0.01	0.2-3.5(6)	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05-0.15(6)	<0.001
Fe-V-Ni	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.005	<0.01	0.1-5.5(6)	<0.01	<0.01	0.05-0.15(5)	<0.001
Fe-V-Cr	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	0.1-5(6)	<0.01	0.05-0.15(6)	<0.001
Fe-V-Mo	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.005	<0.01	<0.01	0.2-3(6)	<0.01	0.05-0.15(6)	<0.001

\* Number of level

大している。この現象は3.2でみられた目的元素に対する他の近接線による影響でないことは明らかであり、特にSについてはS(I)1807.4Å近くにCの近接線は見あたらない。Fig. 5はC濃度各水準におけるS濃度と発光強度との関係を示した。この図によればC濃度上昇に伴いSの発光強度が増加するが、その関係は比例関係にならない。

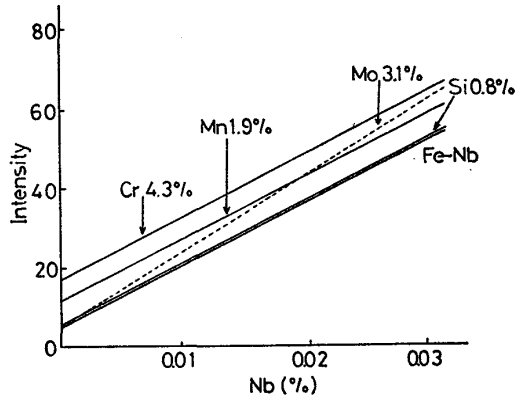


Fig. 2. Effects of coexistence elements for niobium calibration.

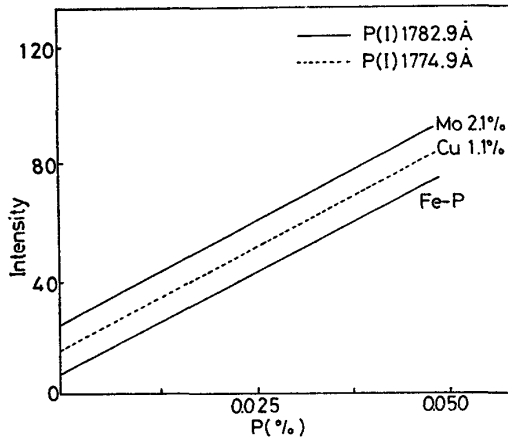


Fig. 3. Effects of coexistence elements for phosphorus calibration.

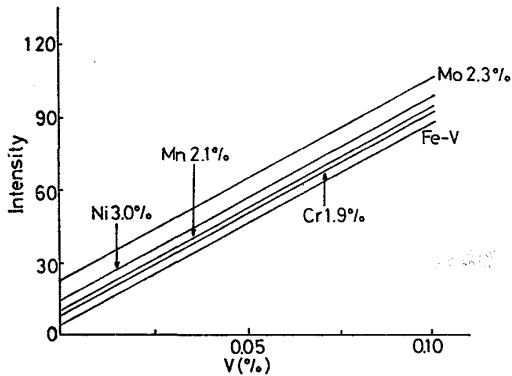


Fig. 4. Effects of coexistence elements for vanadium calibration.

Mbに対するMoの影響についてはFig. 6に示すが、Sに対するCと同様な関係を示した。Fig. 7はSの補正量ΔSとC, Mn, Ni, Cr, Mo濃度との関係を、Fig. 8はΔNbとSi, Mn, Cr, Moの関係を図示したものである。ΔSに対するMn, Ni, Cr, MoはS濃度の変化にも

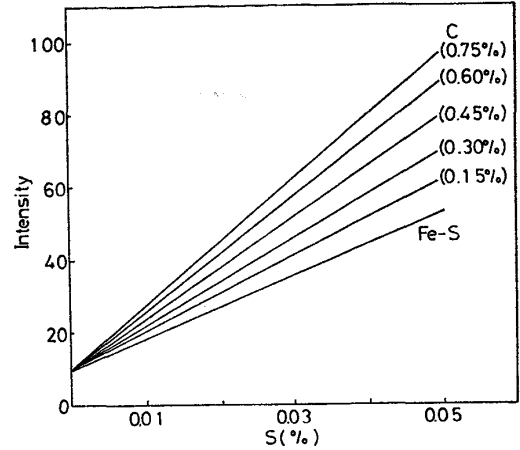


Fig. 5. Calibration curve for sulphur.

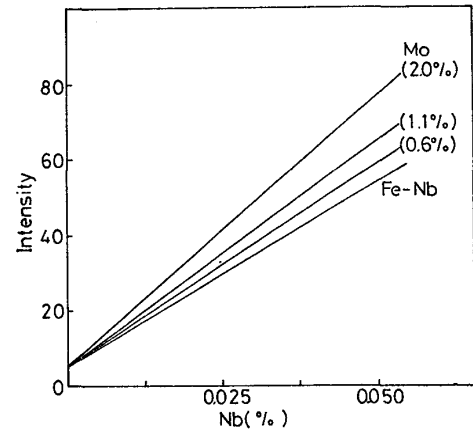


Fig. 6. Calibration curve for niobium.

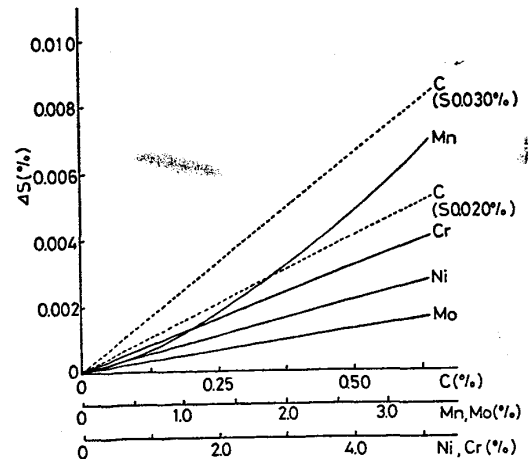


Fig. 7. Correction formulas of coexistence elements for sulphur.

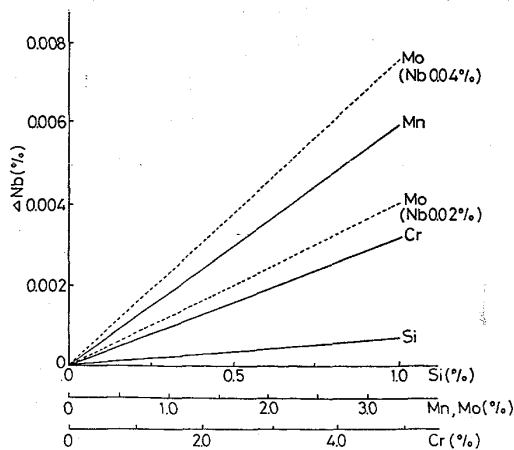


Fig. 8. Correction formulas of coexistence elements for niobium.

かわらず1次あるいは2次の一元補正式で表わされるが、Cについてはその補正はSの個々の濃度で固定され二元となる。Nbに対するMoも同様二元の補正となる。

以上の実験の結果、Sに対するCの影響はCとS、Nbに対するMoもまたNbとMoのおおの目的元素と共存元素との相乗干渉といえる。

Sの発光強度に及ぼす共存元素の影響は次式のようになる。

$$\Delta S = f(E) \quad E \text{ は Mn, Ni, Cr, Mo のうちいずれか一つの元素}$$

$$\Delta S = f(C, S)$$

一般に

近接線による影響は

$$\Delta E_i = f(E_j) \quad \dots \dots \dots (1)$$

相乗干渉は

$$\Delta E_i = f(E_i, E_j) \quad \dots \dots \dots (2)$$

$\Delta E_i$  : 目的元素の補正量

$E_i$  : 目的元素濃度

$E_j$  : 共存元素濃度

で表される。

### 3.4 相乗干渉の補正法

(2) 式から明らかなように  $\Delta E_i$  は  $E_i$  と  $E_j$  の二元式で表されるので、相乗干渉における厳密なる共存元素の補正には、 $E_j$  による無限の層別検量線が必要となる。以下Sに対するCの相乗干渉の補正を例にとり述べる。

Sに対するCの影響は Fig. 7 からみられるように比較的大きいため、S定量値の誤差を少なくするためには多くのC層別検量線を必要とする。しかしながら、多くの層別検量線は実作業においては煩雑となり、また電算機でのデータ処理を行うにしてもその容量の著しい負荷増大となり経済的にも実用的でない。

そこで Fig. 7 を変図し、S濃度層別による  $\Delta S$  とC濃度との関係を示したものが Fig. 9 である。この場合も正確には数多くの層別補正線が必要となるが、横軸にSに対する影響量の大きいC濃度がプロットされるので、数少ないS層別補正線で見かけ上の誤差は比較的小さくすることができる。事実上 S 0.005%~0.030%, C 0~0.50% の濃度範囲において Fig. 9 の6種類のS層別補正線を用いたとき、起こり得るSの最大誤差はC 0.40% のとき約 0.0004% である。

以上の理由のほかに Fig. 9 に基づく補正式による補正は電算機によるデータ処理を容易にすることができる。実作業においてSに対するCの相乗干渉を補正するには、まず未知試料を発光させ、C濃度と Fig. 5 の基準線からSの推定濃度を求め、Fig. 9のS推定濃度と近似のS層別補正線を用い、その試料のC濃度から  $\Delta S$  を求める。初めに得たS推定濃度から  $\Delta S$  を差し引いて真のS値とする。Fig. 5の基準線、Fig. 9の補正線はそれぞれ検量線、補正線として電算機にプログラム化することができるので、オンライン分析ではS推定濃度をインプットするのみで、その後は電算機によるデータ処理ができる。

Table 4にC量の異なる種々の実用鋼を対象とし、C

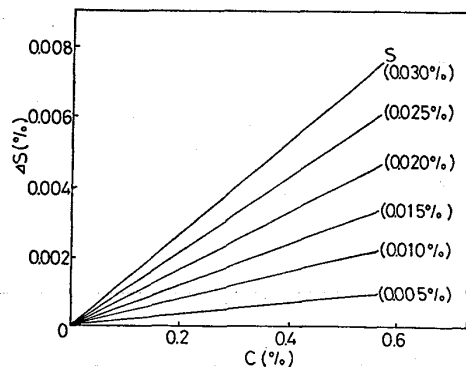


Fig. 9. Relation between the concentration of C and  $\Delta S$ .

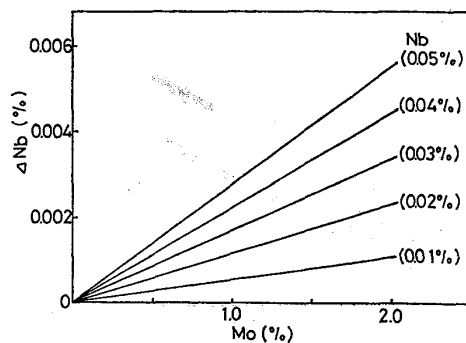


Fig. 10. Relation between the concentration of Mo and  $\Delta Nb$ .

の影響を補正したときと補正しないときの結果を示す。

Nb に対する Mo の相乗干渉も上述の S に対する C と同様であり、補正線を Fig. 10 に示す。また実用鋼を対象として、Mo を補正したときと補正しないときの結果を Table 5 に示した。

この補正法において Fig. 9 の  $\Delta S$  増加率が C 濃度に比例すると近似すれば

$$S = S_Q - \Delta S = S_Q - k \cdot S_Q \cdot C = S_Q(1 - k \cdot C)$$

$S_Q$ : S 推定濃度,  $k$ : 定数

となり、電算機処理も容易になると共に、1 回の発光で処理できるので簡便法として用いることができる。

### 3.5 相乗干渉の意義

すでに述べたように目的元素に対する共存元素の影響は、単なる近接線によるスペクトル線の重なりの影響のみでなく相乗干渉があることが明らかになった。この実

Table 4. Analytical results of sulphur with correction.

C content (%)	Chemical (%)	Emission spectrochemical (%)			
		Uncorrected	d ( $\times 10^{-3}$ )	Corrected	d ( $\times 10^{-3}$ )
0.16	0.003	0.004	1	0.003	0
0.28	0.004	0.004	0	0.003	-1
0.62	0.009	0.012	3	0.009	0
0.26	0.009	0.009	0	0.008	-1
0.76	0.015	0.020	5	0.015	0
0.52	0.017	0.019	2	0.018	1
0.45	0.026	0.029	3	0.027	1
0.32	0.030	0.033	3	0.031	1
1.03	0.038	0.047	9	0.040	2
0.36	0.039	0.040	1	0.038	-1
$\sigma_d$		0.0029		0.0009	

Table 5. Analytical results of niobium with correction.

Mo content (%)	Chemical (%)	Emission spectrochemical (%)			
		Uncorrected	d ( $\times 10^{-3}$ )	Corrected	d ( $\times 10^{-3}$ )
0.95	0.009	0.011	2	0.009	0
0.25	0.011	0.011	0	0.010	-1
0.36	0.018	0.018	0	0.017	-1
0.56	0.020	0.023	3	0.021	1
1.56	0.020	0.023	3	0.020	0
2.10	0.023	0.030	7	0.024	1
0.16	0.030	0.032	2	0.031	1
2.00	0.036	0.041	5	0.037	1
0.05	0.048	0.049	1	0.048	0
2.13	0.048	0.054	6	0.045	-3
$\sigma_d$		0.0024		0.0014	

験は同一デグサ炉で溶製した試料を用いており、従来よりいられていた冶金履歴上の影響ではない。

現場における実作業では、このような現象については試料履歴の影響として炉の種類、鋼種による層別が用いられていた。しかしながらこの相乗干渉の解明により、検量線一元化の端緒を与えるものの一つであるといえる。

## 4. 結 言

アルゴン-アーク炉を用いて二元系、三元系の試料を溶製し、発光分光分析における S, Nb, P, V に対する共存元素の影響について調べた。

1. S に対する Mn, Ni, Cr, Mo, Nb に対する Si, Mn, Cr, P に対する Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, V に対する Mn, Ni, Cr, Mo の影響は、単に近接線によるスペクトル線の重なりの影響である。

2. S に対する C, Nb に対する Mo の影響は単なる近接線の影響でなく S に対しては S, C, Nb に対しては Nb, Mo の相乗干渉である。

3. この干渉は冶金履歴を同じくしたアルゴン-アーク炉再溶融試料においても認められる。

4. 相乗干渉についての簡易な補正方法を案出した。

この補正方法は電算機によるデータ処理ができる。

5. この実験によつて確認された目的元素に対する共存元素の相乗干渉は、従来層別されていた検量線の一元に示唆を与えるものの一つである。

おわりに、試料溶製など実験に協力された分析課・保科三郎君に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 鹿島次郎, 安田和夫: 金属の発光分光分析法 (1967), p. 266 [共立出版]
- 2) 共同研究会・鉄鋼分析部会・発光分光分析分科会 提出資料 発光-558 (1976)
- 3) 秋吉孝則, 富田知旨: 鉄と鋼, 64 (1978), 11, p. S358
- 4) A. BUTTERWORTH and M. HUNT: British Steel Corporation Open Report GS/TECH/MISC/117/75/C
- 5) 田中勇, 佐藤公隆, 松本龍太郎: 分析化学, 24 (1975), 7, p. 423
- 6) 遠藤芳秀, 畑俊彦, 斎藤啓二: 鉄と鋼, 55 (1969), 13, p. 1270
- 7) 遠藤芳秀, 斎藤啓二, 松村泰治: 川崎製鉄技報, 7 (1975), 1, p. 70
- 8) Massachusetts Institute of Technology: Wavelength Tables with Intensities in Arc, Spark, or Discharge Tube of more than 100 000 Spectrum Lines (1969) [The MIT Press]
- 9) JIS G 1253 (1976)