

© 1990 ISIJ

## 委員会報告

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会 ICP 分析 WG

鋼の誘導結合プラズマ発光分光分析方法  
(JIS G1258-1989) の制定

秋 吉 孝 則\*

WG on ICP Spectrochemical Analysis, Iron and Steel Analysis Committee,  
The Joint Research Society of ISIJEstablishment of the Method for Inductively Coupled Plasma Emission  
Spectrochemical Analysis of Steel (JIS G1258-1989)

Takanori AKIYOSHI

## 1. 緒 言

誘導結合プラズマ発光分光分析方法 (以後 ICP 分析法と略記する。ICP ; Inductively Coupled Plasma) は、FASSEL<sup>1)</sup>らにより開発された新しい励起源による、溶液試料を対象とした発光分析法で、高感度、高再現精度、測定濃度範囲の広さ、複数成分の同時分析可能による測定の迅速さ等、非常にすぐれた特徴を持つため、各分野で本分析法の利用が急速に普及した。

鉄鋼業においては、スパーク放電等による発光分析法が工程管理や品質保証の主分析法として日常的に使用されていて、分析者、装置メーカーとも鉄鋼試料への発光分析法の適用に当たってのノウハウを多く持っていた。そのため、ICP 分析法の実用化に際しても、鉄鋼試料が他に先んじて検討され、蓄積されたノウハウの活用によりルーチン作業法としての分析技術が短期間で確立された。そして ICP 分析法の利点を確認され、装置も機能が向上した 1980 年以降、急ピッチで ICP 分析装置が各事業所に導入されていった。

導入事業所の増大に伴い、日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会において ICP 標準分析法の確立と JIS 制定の要望が強くなったため、部会内に新たに WG (ICP 分析 WG) を設置して標準分析法確立のための活動を行った。ICP 分析 WG は表 1 に示す各事業所の参加により、第一次活動期間として 1983 年から 1986 年まで、予備調査実験を含め 4 回の共同実験等の活動を行って、分析対象を低合金鋼までの鋼種に限定しての鉄鋼の標準 ICP 分析法を確立した。

この活動結果を基に WG にて規格原案を作成し、工

表 1 ICP 分析 WG 参加事業所

東北大学(金材研)、川崎製鉄(株)(技研)、川鉄テクノリサーチ(株)(千葉、知多、水島)、(株)神戸製鋼所(加古川、高砂、溶接棒)、(株)コベルコ科研(本社)、新日本製鉄(株)(第一技研、第三技研、室蘭、釜石、名古屋、堺、広畑、八幡)、住友金属工業(株)(未来研、和歌山)、大同特殊鋼(株)(研開)、日新製鋼(株)(呉)、NKK(中研、京浜、福山)

業技術院へ規格制定の申請を行った。原案は、専門委員会の審議を経て平成元年秋に JIS 「鋼の誘導結合プラズマ発光分光分析方法」(JIS G1258)として制定された。本報告は制定された ICP 分析法規格の概要について紹介する。

## 2. 規格制定の基本方針

本規格の制定に当たって、次の方針をたてた。

(1)今回規定する ICP 分析法の分析対象は、低合金鋼レベルまでの鋼種とした。高合金鋼への ICP 分析法の適用については、今後更に相当の期間を要するうえ、低合金鋼での分析法と高合金鋼での分析法はかなり異なったものとなり、結局両者を分離記述することになると予測されたため、まず低合金鋼までの鋼種に限定しての規格制定をはかった。

(2)規格の様式については、ICP 分析法の利点の一つである多元同時分析性をふまえた規格とするため全元素共通の統一形式のみを記述する様式とした。

(3)分析法の信頼性保証のため、装置および分析条件について性能基準を定めた。個々の分析条件については規制しないこととした。

平成元年 11 月 28 日受付 (Received Nov. 28, 1989)

\* 本会共同研究会鉄鋼分析部会 ICP 分析 WG リーダー NKK 京浜製鉄所管理部主任部員 (Administration Dept., Keihin Works, NKK Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

Key words : elemental analysis ; low alloy steel ; Japanese industrial standard ; ICP-AES ; tolerance.

### 3. 制定分析法の要点

#### 3.1 適用範囲

##### (1) 対象鋼種

今回規定した分析法の分析対象は前述したように低合金鋼レベルまでであるが、JIS用語としては「低合金鋼」の規定が無いため、「鉄を92%以上含む鋼」とした。この適用範囲の限定は、ICP分析法における共存成分の影響が単純なスペクトル重なりだけとは限らないため、測定成分に対する他元素の許容共存量をWGで調査した範囲内に抑えたために生じている。

##### (2) 分析成分

適用分析成分については、JISの各種鋼規格に記載されている成分で、規格化要望の強い11成分を採用した。NbおよびBについては、要望は強かったが、溶液調製法について別途検討を要するため、今回制定の分析対象からはずした。

##### (3) 定量範囲

定量下限は、各成分の濃度ゼロのときの空間標準偏差の5倍を基準に、各種鋼規格に規定されている分析報告桁を考慮して定めた。また、定量上限は、各種鋼規格を考慮して選んだ共同実験使用標準試料の最大含有率を基準に定めた。

各分析成分の定量範囲について、原子吸光分析手法のJIS<sup>2)</sup>での酸分解直接法の定量範囲と比較して図1に示す。原子吸光法では、Siは適用範囲外、Pも直接法では分析不可成分である。Mn、Ni等の金属成分でのICP分析法の定量下限は原子吸光法より高くなっているが、上述したようにICP分析法では報告桁を考慮して定めているためであり、両者は実用上同等である。金属成分

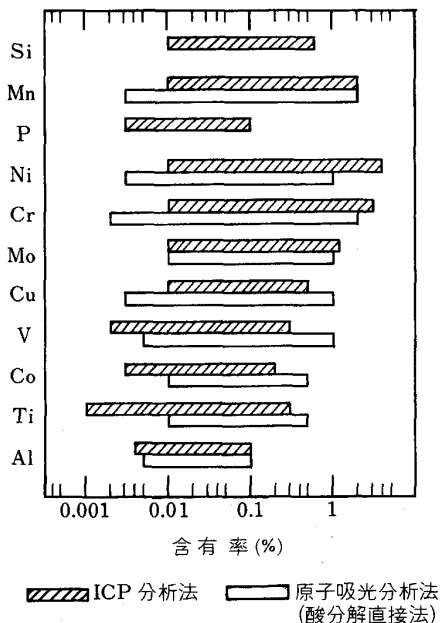


図1 JIS 定量範囲比較

の定量上限や微量添加成分の定量下限については、ICP分析法の方が適用対象が広い。原子吸光分析法は、個々の分析成分については、適用鋼種の制限が無い等、優れた分析法であるが、低合金鋼を対象とした分析法としては、ICP分析法の方が、通常分析を要求される成分を一度に分析できるため、より優れているといえる。

#### 3.2 定量方法

##### (1) 試料溶液調製法

試料溶液調製法は、塩酸・硝酸の混酸で溶解し、不溶解残渣を二硫酸カリウムで融解する方法を採用した。塩酸-過酸化水素および塩酸・硝酸-過塩素酸についても検討したが、適用成分が限定されたため不採用とした。塩酸・硝酸による試料溶解は、予備調査ではSi等の分析で問題ありとの報告もあったが、精度調査共同実験の結果では、対象元素すべてに対して精度、正確度とも問題が無かった。塩酸と硝酸の比率については、他規格での使用酸の組成に合わせるため1:1と規定した。

試料溶解で、混酸に溶解しなかった残渣は、二硫酸カリウムで融解させるが、精度調査共同実験に用いた試料で混酸での不溶解残渣に含まれた成分は、TiおよびAlのみで、他の成分は残渣処理を省略しても分析値に差はなく、Mn、Ni等は残渣処理を省略した分析法の方が精度が良いため、規格には残渣処理無しの分析法を注として採用した。

##### (2) 強度測定法

ICP分析における強度測定法には、対象成分の発光強度そのままを測定値とする単純強度法(検量線法)と、試料に含まれない成分を一定量入れてその成分の強度との比を測定値とする内標準法とがある。内標準法の方が分析の信頼性は高くなるが、シーケンシャル型分析装置では分析できない等、装置の制約が大きくなる。本規格では、イットリウム(Y)を内標準元素とするY内標準法を基本とし、単純強度法もできる限り採用することとしたが、精度が他の分析法に比較して劣ったPおよびNiについては適用を除外した。

##### (3) 分析条件

本規格においては、個々の分析条件については規制せず、全体として一定の性能を保証するように、各成分ごとの定量上下限域での性能基準について規定した。性能基準を満たしている状態での各所の分析条件を表2に示す。使用分析条件は表2に示されるように幅が大きい。これは、使用装置の特性が異なることが最大要因であるが、更に、各成分で最適分析条件が異なり、事業所により重視する成分が異なるため分析条件が異なってくる。

##### (4) 検量線作成方法

検量線は、純鉄に対象分析成分の標準溶液を段階的に添加して調製した、鉄-分析成分二元系溶液の発光強度と添加量により作成する。

検量線は、次数が高い方が回帰精度が良くなるが、本

表 2 各所使用分析条件

項目	使用水準範囲
発光部	ICP プラズマ出力 1.2~2.0(1.3)kW トーチ形状 石英製3重管形式 ネーライザー形状 コンセントリック型、クロスフロー型 クランプガス流量 10.5~18 (14) l/min プラズマガス流量 0.2~1.5(1.5) l/min キャリアガス流量 0.4~1.2(1.0) l/min 試料吸上量 1.0~4.2(2.4) ml/min 測光位置 12~19 (15) mm 光路置換ガス種類・流量 Ar 4 l/min, N <sub>2</sub> 5 l/min
分光部	常圧型, 真空型 パッシェンラング型ポリクロメーター 20~30(30)μm 幅×4~14(4)mm 高さ 20~100(50)μm 幅×4~20(10)mm 高さ 点線距離 0.75 m, 1.0 m 逆線距 0.46~0.53(0.52)nm/mm A/D 変換分解能 12~28(12)bits
操業条件	予備吸上時間 10~80(40,60) s 積分時間 15~40(30,40) s 洗浄時間 5~60(10,60) s 1試料当たりの分析時間 50~180(110) s/試料 標準化頻度 10~30(20) 試料/回

( ) 内は代表水準値

法の適用範囲においてはどの成分も一本の直線の検量線で問題無く定量できる。

(5) 検量線の校正

日常作業で多数試料を分析するとき、検量線の校正は一般に標準化と呼ばれる操作で代行される。標準化とは分析時に一定間隔で基準溶液(標準化溶液)を測定し、その測定強度が検量線作成時の強度(標準化基準値)と同一となるような補正係数を求める操作で、各試料の測定強度は、その補正係数を用いて補正された後、検量線により濃度に換算される。

標準化は分析値の管理を行う上で重要な操作であるが、厳密な操作法の確立までに至らず、規格の本文では明確な記述となっていない。規格の解説での説明を参照されたい。

(6) 共存成分補正

WG での調査では、本規格の適用範囲内での共存成分の影響は、ほとんど無視できるものか、単純なスペクトルの重なりで補正可能なものばかりであった。

スペクトル重なりによる影響の補正は、他の発光分析や蛍光X線分析と同じく、単位濃度あたりの影響量(影響係数)を調べておき、分析試料中の影響する成分の濃度と影響係数の積を対象成分測定量から差し引くという計算処理により行われる。WG 参加各所の共同実験時使用分析線波長と共存元素補正係数を表3に示す。補正係数は、分析条件、特に分光部の諸元や測光位置等で変化するため、各自で調査して求める必要がある。

3.3 性能基準

前章で述べたように本規格では性能基準を定めている。ICP 分析法の精度が装置の性能や分析条件により大きく影響されるためこれらについて規制する必要があるが、一方、最適分析条件は元素ごとに異なるので、多元素同時定量の際には、最適分析条件の設定が不可能で

表 3 各所の共同実験時使用分析線波長と共存元素補正係数

分析成分	使用分析線 (nm)	N*	補正元素	n*	補正係数 (単位 wt%/wt%)
Si	212.42	1	Mo	1	0.0156
	251.61	10	Mo 他元素	6 各1	0.0061~0.0095 (0.0078) 0.0003×Mn, 0.0104×Cu 0.0009×V, 0.0017×Ti
	288.16	11	Cr	4	0.001~0.0040 (0.0026)
			Mo	3	0.003~0.0262 (0.0117)
			Mn	2	0.0007, 0.0013
			他元素	各1	0.0015×Cu, 0.0014×Ti, 0.0014×V
Mn	257.61	21	Cr	2	0.0046, 0.0048
	293.31	1			
P	178.29	12	Mo	5	0.0002~0.0018 (0.0012)
			Cr	3	0.0002~0.0003 (0.0003)
			Mn	2	0.00007, 0.00077
			他元素	各1	0.0002×Ni, 0.0058×Ti 0.0290×K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Cu	324.75	6	Mo, Ti	各1	0.0004×Mo, 0.0072×Ti
	327.40	16	Ti	1	0.0008
Ni	231.60	20	Mn, Co	各1	0.0012×Mn, 0.0033×Co
	231.60×2*	2	Co	1	0.0015
Cr	267.72	20			
	276.65	1	Cu, V	各1	0.0037×Cu, 0.0344×V
	283.56	1			
Mo	202.03	8			
	202.03×2*	10			
	281.62	1	Cr, V	各1	0.0031×Cr, 0.0578×V
	386.41	3			
V	292.40	3	Mo	2	0.0003, 0.0117
	311.07	1	Ti	1	0.002
		19	Ti	8	0.0084~0.0151 (0.0121)
Co	228.62	17	Cr	6	0.0003~0.0035 (0.0010)
			Ti	4	0.0010~0.0223 (0.0067)
			Ni	3	0.0004~0.0033 (0.0014)
			Mo	1	0.0115
	345.35	4	Cr	1	0.0157
Ti	334.94	21	Cr	3	0.0002~0.0003 (0.0002)
	337.28	1			
Al	308.22	1	各元素	各1	0.0360×V, 0.0312×Ti, 0.0092×Mo
	394.40	1			
	396.15	20	Mo 他元素	20 1	0.0154~0.0384 (0.0263) 0.0013×V, 0.0005×Ti
Y	371.03	21			

\* N: 分析線使用事業所数 n: その元素により補正を行う事業所数 ×2; 2次線  
( ) 内の値は平均値 空欄は補正無し

ある。よって、一定の性能基準を満たす条件下での分析であれば分析結果の信頼性は保証されるとの判断で性能基準について規格として規定することとした。

装置の性能基準としては、安定性、感度等の基準があるが、発光分光分析においては、感度について吸光度のような絶対的な指標が無く、基準を決めにくい。よって本規格においては、分析精度そのものを指標として用いることとし、短時間繰返し測定における定量値(鋼中含率変換値)の標準偏差を指標とした。

表4に性能調査のための添加量と標準偏差上限値を示す。定量下限域での標準偏差上限値は、WG での繰返し精度調査共同実験結果の平均値の3倍を基準に、分析報告値最小単位桁を考慮して決定した。また、定量上限域での標準偏差上限値は、相対標準偏差(標準偏差/平

表 4 性能調査のための濃度と標準偏差上限値

(単位: 鋼中換算濃度%)

分析成分	下限域濃度	標準偏差 上限値	上限域濃度	標準偏差 上限値
Si	0.010	0.0015	0.60	0.006
Mn	0.010	0.0010	2.00	0.020
P	0.005	0.0010	0.10	0.002
Ni	0.010	0.0010	4.00	0.040
Cr	0.010	0.0010	3.00	0.030
Mo	0.010	0.0015	1.20	0.012
Cu	0.010	0.0010	0.50	0.005
V	0.002	0.0003	0.50	0.005
Co	0.003	0.0003	0.20	0.002
Ti	0.002	0.0003	0.30	0.003
Al	0.005	0.0003	0.10	0.002

表 5 単純繰返し分析による分析精度

(単位: 鋼中換算濃度%)

元素	濃度区分	濃度 平均値	室内精度 平均値	室間精度	ゼロ点補正 室間精度
Si	下限域	0.0106	0.0005	0.0020	0.0013
	上限域	0.500	0.0025	0.0044	0.0043
Mn	下限域	0.0095	0.0001	0.0037	0.0002
	上限域	2.016	0.0125	0.041	0.041
P* 真空	下限域	0.0030	0.00027	0.0008	0.0009
	上限域	0.0995	0.0008	0.0033	0.0029
P* 常圧	下限域	0.0042	0.00043	0.0016	0.0010
	上限域	0.1033	0.0007	0.0059	0.0048
Ni	下限域	0.0095	0.0002	0.0023	0.0016
	上限域	4.008	0.020	0.085	0.085
Cr	下限域	0.0095	0.00015	0.0015	0.0011
	上限域	3.007	0.014	0.055	0.055
Mo	下限域	0.0104	0.0005	0.0012	0.0012
	上限域	1.203	0.006	0.014	0.014
Cu	下限域	0.0102	0.0002	0.0006	0.0004
	上限域	0.4997	0.0030	0.0043	0.0041
V	下限域	0.0101	0.0001	0.0006	0.0007
	上限域	0.4991	0.0023	0.0039	0.0038
Co	下限域	0.0104	0.0001	0.0011	0.0008
	上限域	0.2000	0.0014	0.0030	0.0030
Ti	下限域	0.0098	0.0000	0.0005	0.0004
	上限域	0.2990	0.0014	0.0031	0.0031
Al	下限域	0.0051	0.00011	0.0004	0.0004
	上限域	0.1007	0.00073	0.0032	0.0026

\* P の真空は真空紫外域分析線 (178.3 nm)、常圧は通常紫外域分析線 (213.6 nm の二次線) での分析結果

均値) 1% を基準としたが、P、Al については定量上限が低い場合相対標準偏差 2% とした。

### 3.4 分析精度

#### (1) 同一溶液の繰返し精度

ICP 分析法の基本性能である繰返し精度について調査した結果を抜粋して表 5 に示す。調査解析方法としては、各所において各濃度レベルの試料をそれぞれ連続で分析して、分析値 (平均値) と精度 (標準偏差) を求め、各所の分析値及び室内精度の平均値と室間精度および検量線のゼロ点のずれを補正した室間精度を算出した。なお、結果は異常値を棄却したものである。

室内精度の結果は、ICP 分析が本質的にきわめて高い性能を持ち、また、各所とも非常に優れた装置、分析条件により ICP 分析を行っていることを示している。

下限域において室内精度と室間精度の差が大きい元素が多いが、これは各所の検量線のずれによるもので、ゼロ点を補正することにより下限域の室間精度は向上し、室内精度と比較して妥当な値となる。しかし、ゼロ点の補正をしなくても通常要求される分析精度を十分満足している。

#### (2) 室内・室間精度

本規格による分析法での各成分の分析精度について、室内精度及び室間精度の含有率との回帰線を、他の JIS 分析法における精度の回帰線と比較して図 2 に示す。図 2 に示された化学分析法の精度回帰線は、JIS G1212~1224 の各元素規格ごとに、適用範囲が ICP 分析法に類似して精度の良好なものを選び出した分析法の回帰線である。

定量下限域の室間精度は、(1) の繰返し精度と同じくゼロ点補正により向上し、定量上限域の精度については、標準化方法の詳細規定によりさらに良好になると期待されるが、今調査結果の精度でも他分析法と比較して遜色無いと判断されたため、規格には今調査結果の精度による許容差を記載した。

## 4. 本規格適用による鉄鋼分析の留意点

### 4.1 既存の鉄鋼分析法 JIS との関係

鉄鋼の化学成分分析法については、各元素ごとの湿式分析法及び原子吸光度法が既に JIS 規格が制定されている。これらの分析法と比較して ICP 分析法は、より簡便、迅速に (一回の溶解処理の後、約 2 min で規格適用全成分を)、他分析法と同等以上の信頼性で分析できる。よって、特殊な場合を除き、規格適用範囲に対しては従来使用していた分析法を ICP 分析法に代替できる。特に、製品のチェック分析等で、組成が種々異なる多数の試料について多成分の分析を行うときに、ICP 分析法の利点が最大限発揮される。

ICP 分析法の欠点としては、使用装置が高価となることと、今回の制定規格では分析成分、含有率等の適用範囲の制約が大きいことがあげられる。また、発光分析法共通の本質的な欠点として、共存成分の影響が他の分析法より大きいため、適用範囲を広げていく際には種々の制約が生じ、他の分析法、特に原子吸光度法と相互に補完しながら適用していくこととなる。

### 4.2 本規格適用のポイント

(1) 本規格適用にあたっては、まず第一に性能基準を満たす分析条件を設定しなくてはならない。しかし、条件決定のため水準変更ごとに性能基準の合否調査試験をやるのは煩雑であり、時間もかかる。条件決定にあたっては、溶液の連続噴霧での強度の単純繰返し精度による安定性調査と、BEC (Background Equivalent Concentration; バックグラウンド相当濃度) 値による感度調査との組合せにより、概略的な適正条件選定を行った後

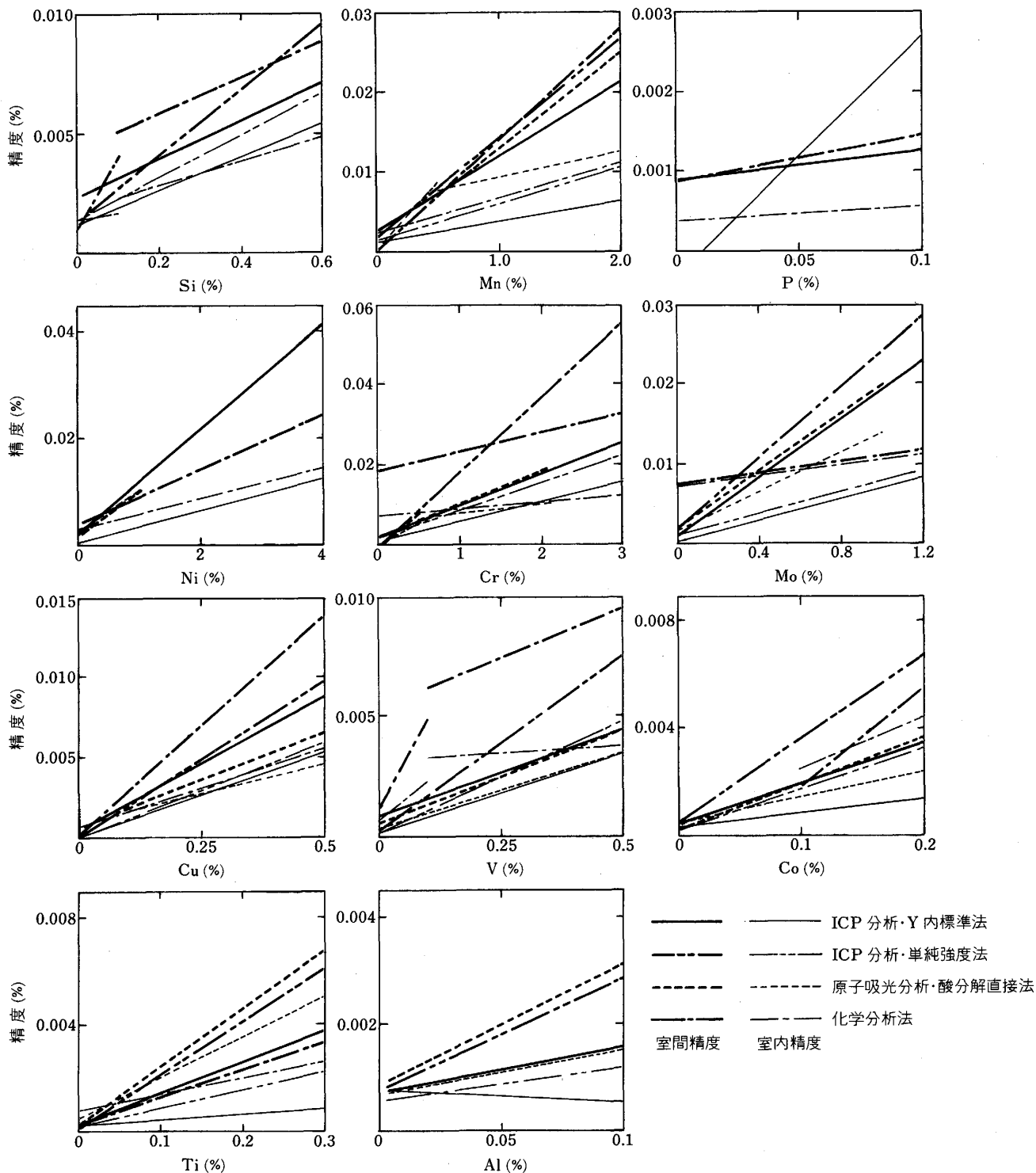


図2 ICP分析法及び他JIS分析法の精度の含有率回帰線

に性能基準調査試験により細部の条件を決定すると効率が良い。なお、BEC値とは、バックグラウンド強度を、強度の零点を通るよう平行移動させた検量線を用いて濃度に換算した値であり、強度の変動が通常1%程度であるため、BECの1%値が検出下限値とほぼ同等とみなせることから分析感度の指標の一つとなっている。

(2)共存元素の影響(スペクトル重なり)が大きい場

合(例えばAl 396.1 nmへのMoの影響)は、その影響係数を正確に決定し、かつその安定性も調べて補正の信頼性を確認しておく必要がある。影響補正量としては許容誤差の10倍程度が限界である。

### 5. 結 言

新しく制定された鋼の誘導結合プラズマ発光分析方法

の JIS 規格についてその概要を述べた。

本規格は適用範囲が低合金鋼に限定されているが、通常鋼成分範囲のほとんどをカバーしている。よって、本規格適用による ICP 分析の利用が鉄鋼分析能率および鉄鋼品質保証へもたらす効果は大きく、関係諸氏の活用をお願いしたい。また、規格の適用にあたっては、規格の解説により分析法を十分理解していただくことを併せてお願いしたい。

最後になったが、規格制定のためにご協力を賜った ICP 分析 WG の委員各位に厚くお礼を申し上げる。

#### 文 献

- 1) R. H. SCOTT, V. A. FASSEL, R. N. KINSELEY and D. E. NIXON: Anal. Chem., **46** (1974), p. 75
- 2) JIS G1257-1988