

時間分解測光による鋼中 C, P および S の発光分光分析

© 1990 ISIJ

 ////////////////
 論文
 ////////////////

松 本 義 朗*

Determination of C, P and S in Steels by Time-resolved Atomic Emission Spectrometry

Yoshiro MATSUMOTO

Synopsis :

The time-resolving technique was applied to the determination of a trace amount of elements C, P and S in steels.

The results were as follows :

(1) A higher precision analysis was performed. The analytical repeatabilities in standard deviations at an elemental concentration of 10 ppm were 2.3 ppm for C, 0.8 ppm for P and 0.5 ppm for S.

(2) Spectral interferences were almost avoided in this case. The concentration correction factors were 0.16×10^{-4} for an interference of Ni on the PI 178.29 nm line and 0.2×10^{-4} – 5.8×10^{-4} for that of Mn on the SI 180.73 nm line.

Key words : atomic emission spectrometry ; time-resolving ; trace elements ; carbon ; phosphorus ; sulfur.

1. 緒 言

鋼の成分分析にはスパーク放電による発光分光分析法が広く用いられ¹⁾²⁾、近年、この方法による C, P, S 等の微量成分の分析が重要となっている³⁾。微量濃度においては連続光がバックグラウンドとなること、分析成分以外の含有成分の発光スペクトルが分析スペクトル線に近接線として重なることが分析誤差の主要因の一つとなる⁴⁾。これらの影響を除き、高精度分析を行う方法としてスペクトルの時間分解測光法を挙げることができ⁵⁾⁶⁾。時間分解測光の基本的な研究は、鉄鋼試料への適用⁷⁾⁸⁾も含め、これまで二、三行われているが^{9)–13)}、実用面での研究を行った例は少ない。今回、微量 C, P, S を高精度に分析すること、および、共存元素の発光スペクトルが近接線として生じる重なりの影響を減少させることを目的として、時間分解測光法を適用したので、その結果を述べる。

2. 実験方法

実験には時間分解測光が可能な市販の発光分光分析装置¹⁴⁾を用いた。時間分解測光の回路図を Fig. 1 に、測

定条件を Table 1 に示す。測光部の回路は PDA 測光法 (Pulse Distribution Analysis Method)¹⁵⁾¹⁶⁾ の回路に時間分解測光のための積分スイッチ、サンプリングホールド回路およびタイミング制御回路が加わったものになっている。一回の放電における放電開始点 (時間の原点) からの一定の経過時間 (以下、この時間を設定時間と呼ぶ) がタイミング制御回路に設定され、時間分解測光が行われる。放電開始点がスパーク放電源のイグナイターの光を検出することにより決められ、測光のシーケンスはマイクロコンピューターで制御される。放電開始とともに単一積分器で光量が積分されていく。設定された時間に達すると積分タイミングスイッチが動作し閉に

Table 1. Analytical conditions.

Spectrometer	Focal length Reciprocal linear dispersion	1 m 0.46 nm/mm
Excitation source	Secondary voltage Spark repetition rate Counter electrode Ar gas flow rate Ar gas flash	400 V 300 s^{-1} Ag 10 l/min 3 s
Number of discharges	Pre-burn PDA measurement	Combined 2 000 plus spark 500 Spark 1 500

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 平成元年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1989)

* 住友金属工業(株)未来技術研究所 工博 (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

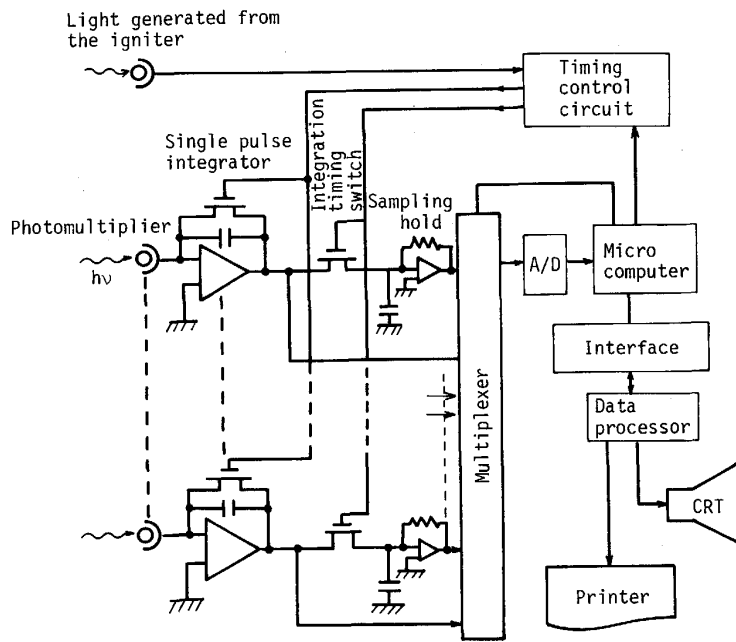


Fig. 1. Schematic diagram of time-resolving measurement system.

(a) Spark discharge (b) Combined discharge

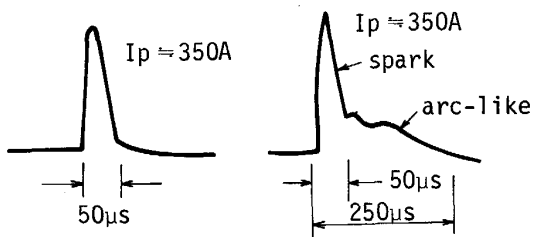


Fig. 2. Schematic diagram of current waveforms of spark and combined type discharges.

なり設定時間までの光量がサンプリングホールド回路に記憶される。一放電の全光量は単一積分器に積分される。(i)放電開始から設定時間までの積分値、(ii)一放電の全積分値は A/D 変換されマイクロコンピュータのメモリーに入力され、単一積分器およびサンプリングホールド回路の電荷は放電される。出力としては一スパーク放電における(i)全強度、(ii)放電開始から設定時間までの強度、(iii)設定時間以降の全強度、についての測定値が得られる。実験では 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 μ s の設定時間以降の全強度のデータを用いた。なお、0 μ s は時間分解測光を行わないことを表す。

放電には Fig. 2 のスパーク放電およびスパーク放電とアークライク放電を組み合わせさせたコンバインド放電¹⁴⁾を用いた。コンバインド放電は予備放電に用い、スパーク放電による発光において、スペクトル線強度の測光を行った。コンバインド放電による予備放電パルス数は時間分解測光を行わない条件で、C の発光強度と

放電パルス数の関係を調べ、発光強度が安定するまでの 2000 パルスとした。コンバインド放電に続いてスパーク放電により 2000 パルス放電し、最初の 500 パルスを予備放電として用い、残りの 1500 パルスにおいて測光した。この実験での測定はパルス分布の中央値¹⁶⁾を測定強度とした。分析線¹⁷⁾には一般的な CI 193.09 nm, PI 178.29 nm および SI 180.73 nm を用いた。Fe の分析線 Fe I 287.23 nm¹⁷⁾をパルス分布測定でのディスクリミネーター¹⁶⁾に用いた。また、時間分解測光の効果を考察するには Fe の分析線との強度比をとらずに分析線の強度のみを扱う方が容易であり、かつ内標準をとった場合ととらない場合で同等の分析精度が得られたので、本実験では内標準をとらない強度を測定強度として用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 感度、バックグラウンドおよび精度

スペクトルのプロフィール、感度、バックグラウンド強度、BEC (Background Equivalent Concentration) および分析精度を調べた。実験には、Table 2 の真空溶解、鍛伸により作製した C = 10~100 ppm, P = 1~82 ppm, S = 4~88 ppm の濃度範囲の 7 種類の試料を用いた。

(1) スペクトルのプロフィール

C, P および S の時間分解スペクトルを Fig. 3 に示す。C では濃度 100 ppm の試料を用いた。時間分解測光を行わない場合には、CI 193.09 nm のスペクトル線の近傍に Fe III 193.15 nm および Fe III 193.03 nm のス

ベクトル線が強く生じている。20 μs のプロフィールでは時間分解測光を行わない時 (0 μs) より全波長域で光強度は減少しているが、中性線 CI 193.09 nm の光強度に比較し、2 価のイオン線 Fe III 193.15 nm および Fe III 193.03 nm の光強度の減少量は大きい。また、Fe II 193.25 nm のスペクトル線では自己吸収による反転が生じている。さらに、30, 40 および 50 μs でのプロフィールにおいても CI 193.09 nm に比較し、Fe III 193.15 nm

および Fe III 193.03 nm のスペクトル線強度の減少が大きい。スパーク放電はアーク放電に比べ電流密度が高く、従ってプラズマ温度が高い。このため、放電の初期には連続スペクトル (波長に対して連続) 以外にマトリックス成分である Fe のイオン線も発生し、分析線に近接している場合にはバックグラウンドの要因となる⁵⁾⁶⁾。時間の経過とともに放電電流が減衰し、プラズマ温度が低下し、イオン線の強度が弱くなる。実験では放電電流がなくなる 50 μs においては Fe の近接線の強度はほとんど消失した。これに対して、中性線である C の分析線では放電電流が減衰しても、特に Ar 雰囲気中ではアフターグローによる発光が生じる⁷⁾ため 50 μs においてもピークが観察された。

P においても時間分解測光を行わない時のプロフィールでは PI 178.29 nm のスペクトル線に近接線の影響が大きく生じている。放電開始点からの時間が 10,

Table 2. Reference samples used for the experiment (ppm).

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Al
1	15	13	1900	1.3	3.7	38
2	10	40	2000	2.2	4.0	33
3	22	58	2000	1.7	5.2	34
4	12	91	1900	8.7	9.4	69
5	27	89	1900	18	20	61
6	50	247	2000	48	49	44
7	100	559	2000	82	88	67

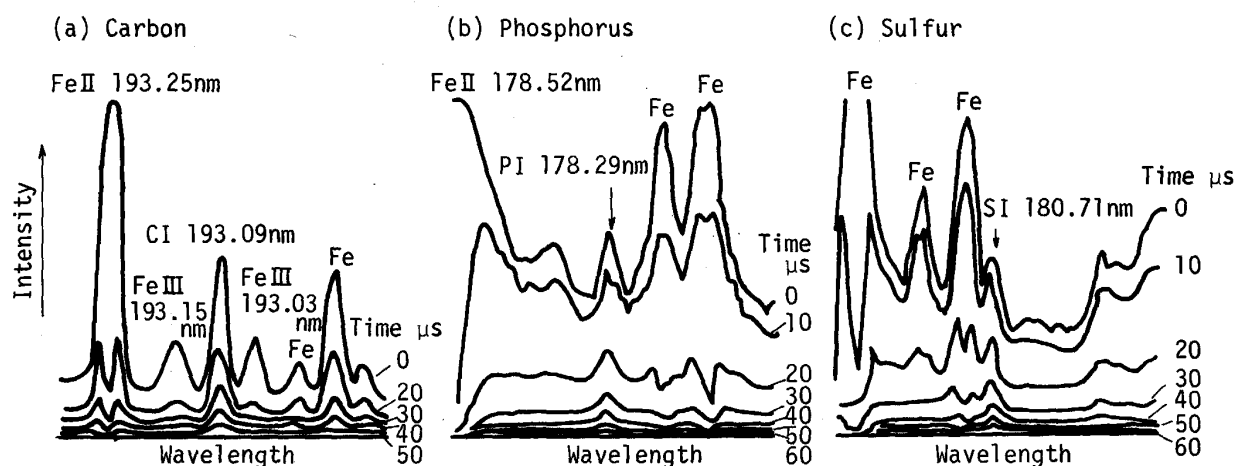


Fig. 3. Line profiles as a function of the time elapsed relative to discharge initiation in the determination of carbon, phosphorus and sulfur. Each concentration of the samples used for the experiment was : C 100 ppm, P 82 ppm, and S 88 ppm.

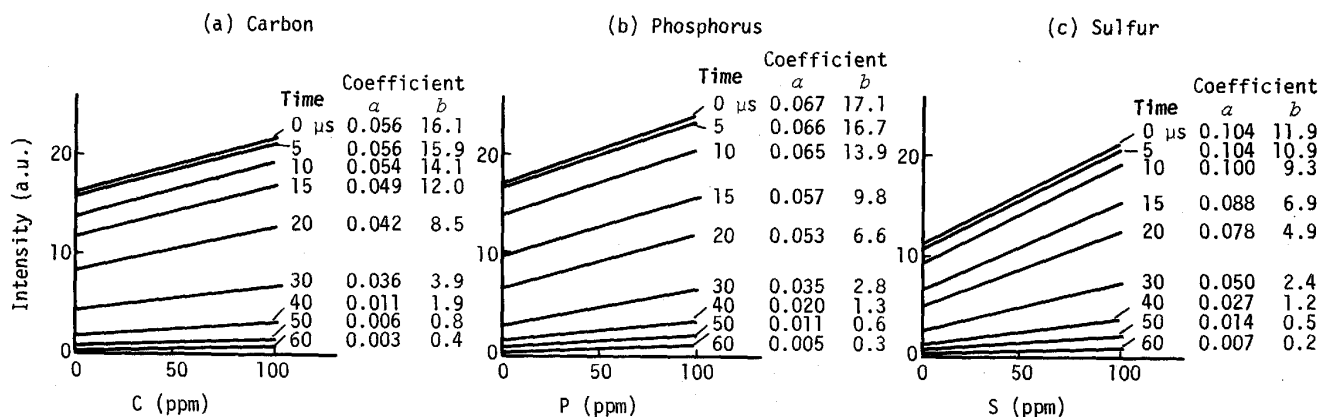


Fig. 4. Variation in shape of working curves as a function of the time elapsed relative to discharge initiation for carbon, phosphorus and sulfur.

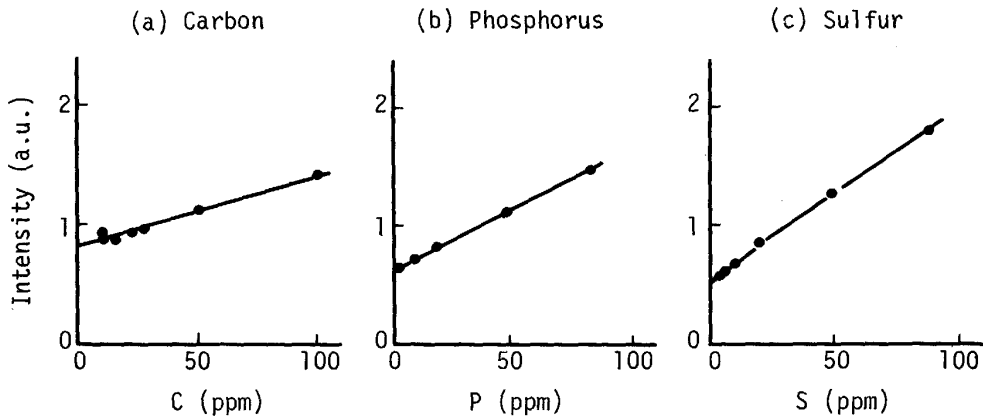
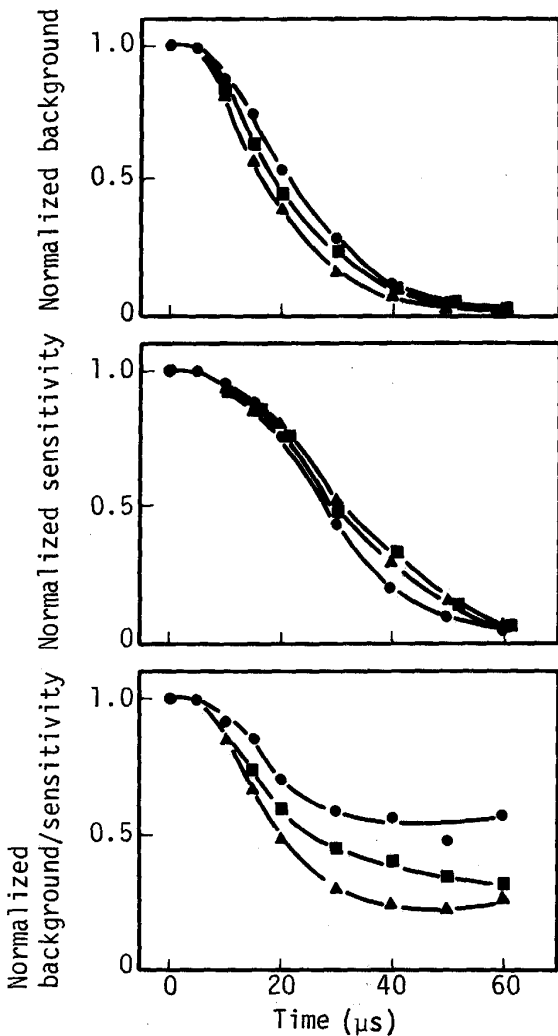


Fig. 5. Working curves at a time elapsed of 50 μs relative to discharge initiation.



●: Carbon ▲: Phosphorus ■: Sulfur

Fig. 6. Variation in background, sensitivity and background to sensitivity ratio as a function of the time elapsed relative to discharge initiation for the CI 193.09 nm, PI 178.29 nm and SI 180.73 nm lines.

20, 30, 40, 50 μs と増加するに従って近接線の強度は PI 178.24 nm のスペクトル線強度より大きく減少し、P のスペクトル線に対する影響は小さくなっている。30, 40, 50, 60 μs においては、P のスペクトル線に対する近接線の影響はほとんど除かれている。また、SI 180.73 nm のスペクトル線に対する近接線の影響も時間分解測光により減少している。

(2) BEC および分析精度

CI 193.09 nm, PI 178.29 nm, SI 180.73 nm のそれぞれの分析線の光強度と試料濃度の関係について、時間分解の設定時間をパラメーターとして調べた。分析試料の測定強度 I と濃度 w との関係を一重回帰式 $I = a \cdot w + b$ (a, b 定数) により求めた。この結果を Fig. 4 に、50 μs の場合についてプロットしたデータの例を Fig. 5 に示す。回帰式の傾き(感度) a 、バックグラウンド強度 b および b/a の値をそれぞれの元素において規格化した後、設定時間に対してプロットした結果を Fig. 6 に示す。時間分解の設定時間が大きくなるとバックグラウンド強度および傾き(感度)が小さくなる。Fig. 6 の規格化した値を比較すると時間分解測光により、バックグラウンドは傾きより大きく低下するため、 b/a の値は 1 より小さくなっている。 b/a を規格化しない値である BEC は時間分解測光を行わない時、C 286 ppm, P 255 ppm, S 107 ppm 一例として 50 μs では C 139 ppm, P 59.3 ppm, S 37.4 ppm であり、Fig. 7 のように時間分解測光により BEC は小さくなることわかる。

相対標準偏差 ($n = 10$) をそれぞれの設定時間について求め、回帰式により濃度関係として整理した。代表例として時間分解測光を行わない時および 50 μs の結果を Fig. 8 に示す。これらの回帰式から 10 ppm の濃度における標準偏差を求めた。時間分解測光を行わない

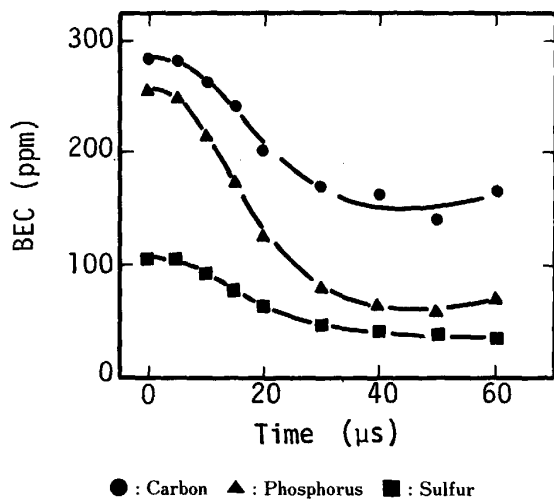
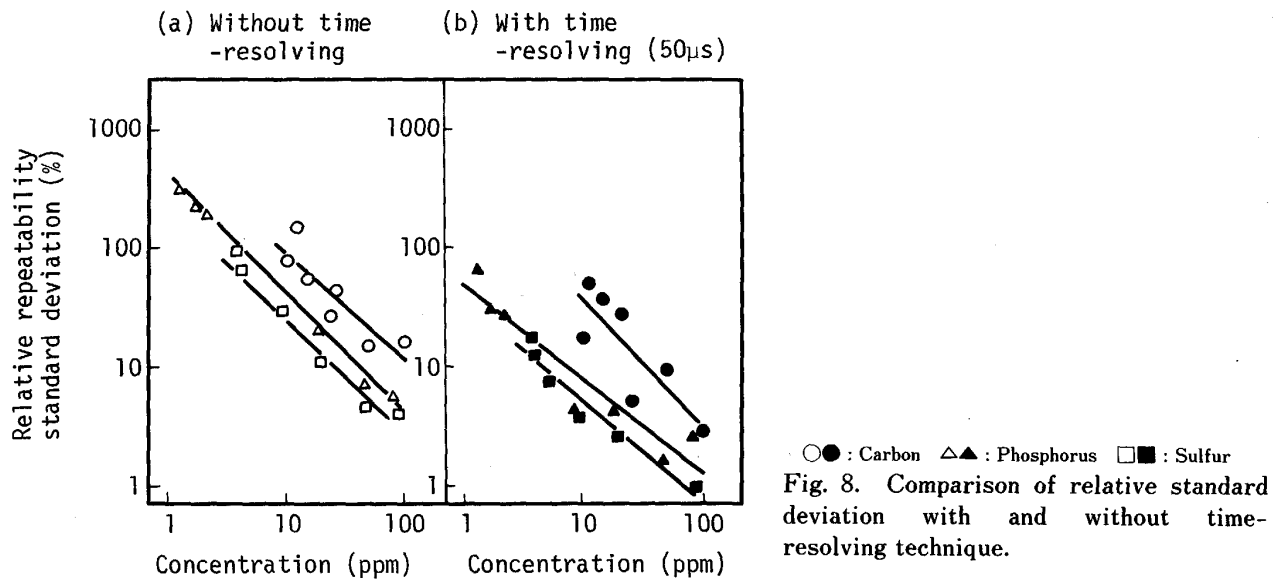


Fig. 7. Background equivalent concentration as a function of the time elapsed relative to discharge initiation for carbon, phosphorus and sulfur.

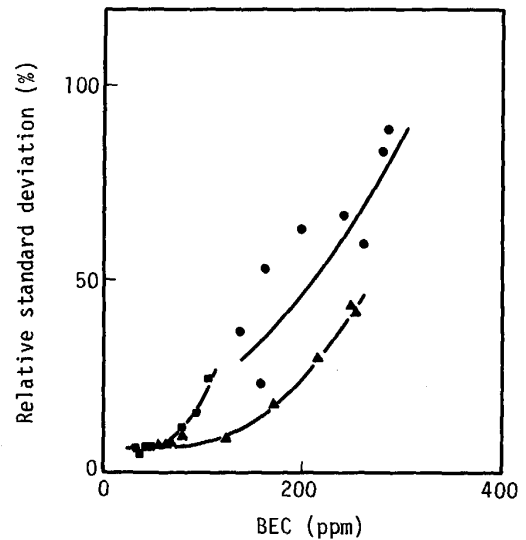


Fig. 9. Relationship between relative standard deviation at a concentration of 10ppm and background equivalent concentration.

時は C 8.7 ppm, P 4.2 ppm, S 2.4 ppm であった。時間分解測光を行った時については精度の良かった 40, 50, 60 μ s の結果を示すと 40 μ s では C 2.3 ppm, P 0.8 ppm, S 0.8 ppm, 50 μ s では C 3.7 ppm, P 0.8 ppm, S 0.5 ppm, 60 μ s では C 6.8 ppm, P 0.9 ppm, S 0.7 ppm であった。本実験での最適設定時間における標準偏差は C 2.3 ppm (40 μ s), P 0.8 ppm (40 および 50 μ s), S 0.5 ppm (50 μ s) であった。スパーク放電電流は 50 μ s でほとんど減衰し、近接線もこの時間ではほとんど消失した。このため、50 μ s 程度までは設定時間の増加とともに分析精度は良くなった。60 μ s あるいは実験結果は示さなかったが、さらに設定時間が増すと、分析線強度の低下も大きいため分析精度が劣化していく結

果となった。また、これらの相対標準偏差とそれぞれの設定時間における BEC の値との関係を Fig. 9 に示す。BEC の値が小さい条件では相対標準偏差も小さくなった。

ここで、P, S に比較すると分析精度が劣る C について、放電雰囲気中に CO₂ ガスが存在すると、この存在量の変動が分析精度を低下させると考え実験した。Ar ガス¹⁸⁾¹⁹⁾中の CO₂ ガスの含有量を変化させ、C の発光スペクトル線強度の変化を調べた。純度 99.9995% (O₂ < 0.2 ppm, N₂ < 3 ppm, H₂ < 1 ppm, CO₂ < 0.3 ppm, CH₄ < 0.5 ppm) の Ar に 2 ppm および 4 ppm の

CO₂ を混入させたガスを用いた。この時のプロフィールおよび検量線を Fig. 10 および Fig. 11 に示す。Fig. 10 のプロフィールは時間分解測光を行わないときのデータである。Ar ガスに CO₂ ガスが含有されている時(放電雰囲気中に CO₂ が存在すると)、C の発光強度が高くなることわかる。CO₂ 2 ppm を添加した場合、C 10 ppm 試料は 99.9995% Ar での検量線を用いると時間分解測光を行わない時 212 ppm, 50 μs での時間分解測光を行った時 276 ppm と定量される。発光分光分析

析に用いられる Ar ガスには若干の CO₂ あるいは CH₄ ガスが含有されており、また、放電雰囲気中に空気(CO₂ 300 ppm 含有)が流入する。これらの CO₂ ガスあるいは、本実験では発光強度と濃度の関係は調べなかったが、CH₄ 等の炭化水素ガスが C 分析の精度を劣化させる一因になると考えられる。

3.2 時間分解測光による近接線の影響の減少

発光分光分析における近接線の影響は一般には補正式²⁰⁾を用いて除かれている。本研究では、時間分解測光により近接線の影響を除くことを試みた。

(1) P 分析線における Ni の影響

PI 178.29 nm の分析線に影響を与える元素の一つに Ni がある¹⁷⁾。時間分解測光の効果を 9% Ni 鋼と炭素鋼での P の検量線を比較することにより調べた。用いた試料を Table 3, 結果を Fig. 12 に示す。時間分解測光を行わない場合は、9% Ni 鋼の検量線は炭素鋼の検量線より高発光強度側にある。炭素鋼の検量線を基準検量

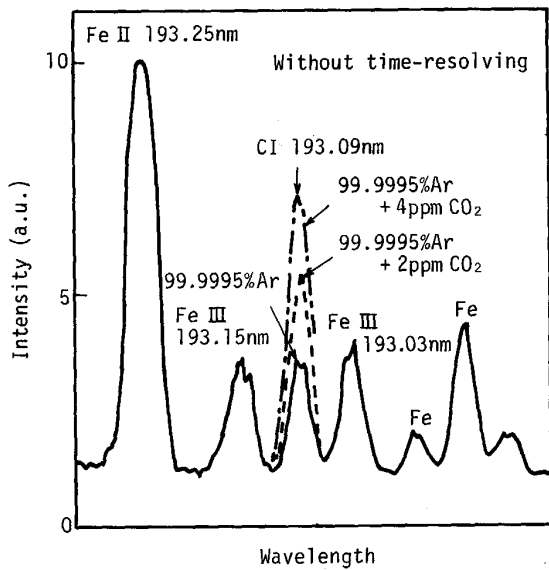


Fig. 10. Variation in C spectrum profile by adding carbondioxide into Ar gas.

Table 3. Reference samples used for the experiment (%).

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Al	
9%Ni steel	1	0.05	0.26	0.60	0.0002	0.0006	8.99	0.051
	2	0.02	0.21	0.25	0.0010	0.0013	8.48	0.026
	3	0.08	0.31	0.44	0.0021	0.0013	9.20	0.060
	4	0.12	0.16	0.93	0.0030	0.0015	9.47	0.044
Carbon steel	1	0.16	0.28	0.90	0.0012	0.0016	—	0.005
	2	0.15	0.29	0.91	0.0022	0.0036	—	0.009
	3	0.17	0.28	0.91	0.0033	0.0046	—	0.015
	4	0.16	0.29	0.90	0.0044	0.0056	—	0.041

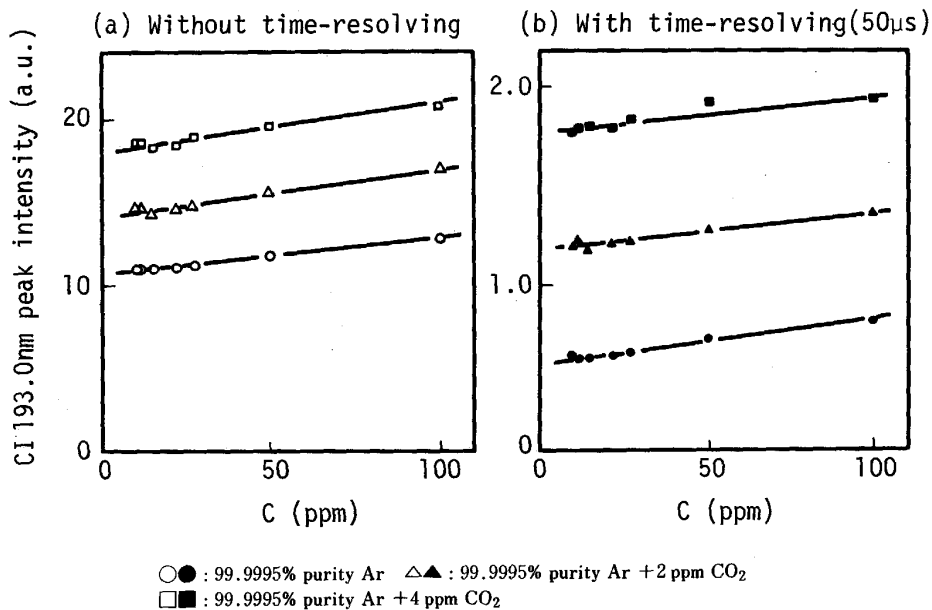


Fig. 11. Variation in working curve for carbon by adding carbondioxide into Ar gas as discharge atmosphere.

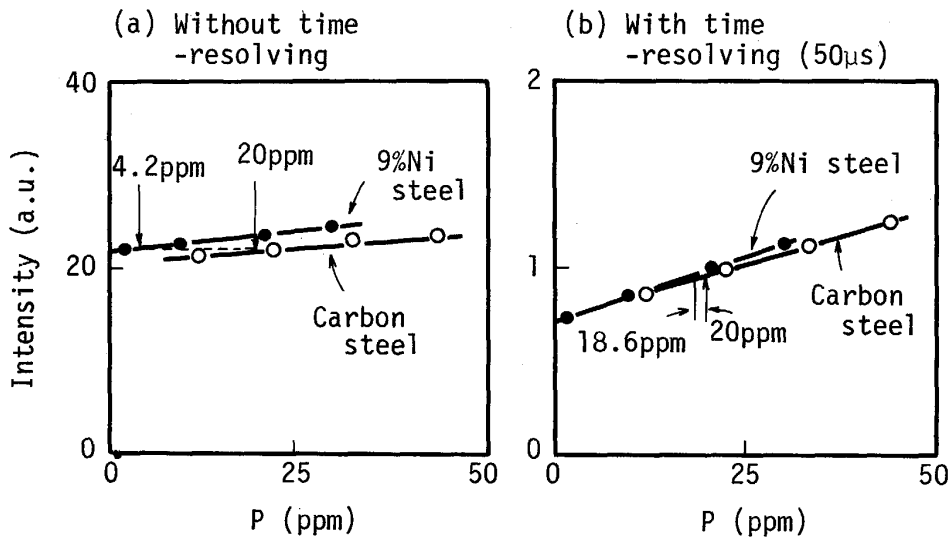


Fig. 12. Working curves for phosphorus in 9%Ni and carbon steels with and without time-resolving technique.

線として、9% Ni 鋼の検量線の P 4.2 ppm における光強度での P 濃度を求めると P 20.0 ppm となる。Ni 9% 当たり P は 15.8 ppm 高く定量されることになる。Ni 1% 当りに換算すると P 1.8 ppm であり、共存元素含有率 1% 当たりの目的元素分析値に与える誤差である影響係数¹⁷⁾²⁰⁾は 1.8×10^{-4} となる。この値はこれまでに求められている値 2×10^{-4} ¹⁷⁾ とおおむね一致する。時間分解測光 (50 μ s) を行った時は 9% Ni 鋼の検量線と炭素鋼の検量線は、ほぼ一致し、9% Ni 鋼の検量線で 18.6 ppm における光強度を炭素鋼の検量線で定量すると 20 ppm となる。この時の Ni の P に対する影響係数は 0.16×10^{-4} であり、P に対する Ni の共存元素の影響は時間分解測光により 1/11.3 に減少した。

(2) S の分析における Mn の影響

S 分析の基準試料を Table 4 のように Mn 濃度 0.50, 1.00, および 1.50% の三水準において作製し、それぞれの Mn 濃度の水準における S の発光強度と S 濃度との関係を Fig. 13 のように求めた。Mn 1.00% の検量線を基準検量線として Mn 1.50% の検量線上の 2.5 ppm における S の発光強度から S を定量すると 10.0 ppm となり Mn が 0.5% 高いと 7.5 ppm, Mn 1% 当りに換算すると、S は 15 ppm 高く定量される。また、Mn 0.50% の検量線上の 14.3 ppm における S の発光強度から Mn 1.00% の検量線を基準検量線として S を定量すると 10 ppm となり、Mn 1% 当たり 8.6 ppm 低く定量されることになる。時間分解測光を行わない時の Mn の SI 180.73 nm の分析線に対する影響係数は $8.6 \times 10^{-4} \sim 15 \times 10^{-4}$ となり、これまで得られ

Table 4. Reference samples used for the experiment (%).

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Al	
0.5% Mn	1	0.0008	0.28	0.52	0.001	0.0004	0.001
	2	0.0005	0.27	0.51	0.001	0.0005	0.001
	3	0.0005	0.29	0.54	0.001	0.0008	0.001
	4	0.0007	0.28	0.51	0.001	0.0013	0.001
1.0% Mn	1	0.0007	0.28	1.00	0.001	0.0003	0.001
	2	0.0007	0.28	1.02	0.001	0.0006	0.001
	3	0.0007	0.29	1.05	0.002	0.0012	0.001
	4	0.0006	0.30	1.04	0.001	0.0015	0.001
1.5% Mn	1	0.0007	0.27	1.50	0.001	0.0005	0.001
	2	0.0006	0.29	1.57	0.001	0.0008	0.001
	3	0.0006	0.29	1.55	0.001	0.0012	0.001
	4	0.0010	0.28	1.51	0.001	0.0020	0.001

ている 13×10^{-4} ¹⁷⁾ とほぼ一致している。同様の方法で求めた時間分解測光 (設定時間 50 μ s) を行った時の影響係数は $0.2 \times 10^{-4} \sim 5.8 \times 10^{-4}$ であり、時間分解測光により S に対する Mn の影響が減少することがわかる。

P に対する Ni, S に対する Mn のいずれの場合も分析線は中性線であり、共存元素のイオン線が近接線として存在している¹⁷⁾。スパーク放電の初期にはイオン線の強度が強いため、時間分解測光を行わない場合には共存元素の影響が大きく現れた。放電初期の発光強度を除いた放電開始後 50 μ s 以降での時間分解測光を行うと、共存元素のイオン線の強度はほとんど減衰するため共存元素の影響が減少する結果となった。共存元素の影響は近接線の影響とマトリックス効果にわけられる¹⁷⁾。時間分解測光により影響を軽減できるのは近接線の影響の場合である。分析線と共存元素の近接線の一スパーク放電での時間-光強度曲線に差がある場合にその差を利用

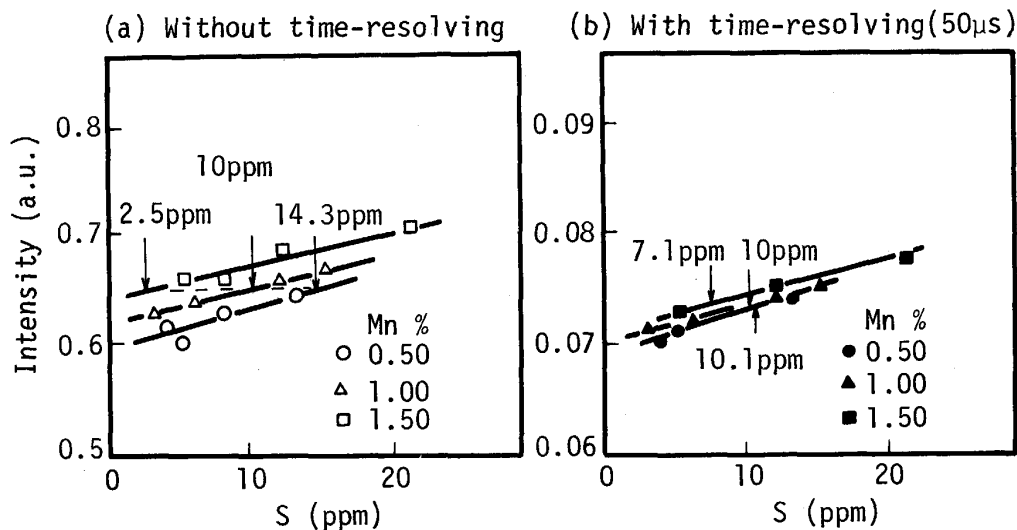


Fig. 13. Analytical curves for sulfur in steels containing various amount of manganese with and without time-resolving technique.

して共存元素の影響を除くことができる。基本的には分析線が中性線、近接線がイオン線の場合は放電の後期の発光強度を測定することにより、分析線がイオン線、近接線が中性線の場合は放電の初期の発光強度を測定することにより、近接線の影響を除くことができると考えられる⁷⁾。しかし、中性線においてアフターグローの長い元素と短い元素があること、近接線の影響とマトリックス効果による影響が複合して現れる場合がある⁷⁾こと等から時間分解測光によりどの程度まで影響を除けるかはそれぞれの場合において実験する必要があると考えられる。

4. 結 言

(1) C, P, S いずれの場合も時間分解測光により、BECの値は低下し、高精度の分析が行えた。10 ppm濃度における標準偏差は時間分解測光法を用いない時、C 8.7 ppm, P 4.2 ppm, S 2.4 ppmであったのに対し、時間分解測光を行った場合にはC 2.3 ppm (放電開始から40 μs以降の全強度測定において最も良い結果が得られた。以下同じ)、P 0.8 ppm (40あるいは50 μs)、S 0.5 ppm (50 μs)であった。

(2) 時間分解測光によりPに対するNi, Sに対するMnの共存元素の近接線の影響を除くことができた。NiがPの分析におよぼす影響量はNi 1%当たり、時間分解測光法を用いない時の1.8 ppmから時間分解測光法を用いた時の0.16 ppmに減少した。また、MnがSの分析におよぼす影響量もMn 1%当たり8.6~15 ppmから時間分解測光により0.2~5.8 ppmに減少した。

文 献

- 1) 井樋田陸: 第61・62回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編)(1979), p. 71
- 2) 井樋田陸, 佐藤利光: 日本鉄鋼業における分析技術(日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会編)(1982), p. 347
- 3) 奥山祐治, 浅沼吉郎, 仁部晴美, 菊池統一: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 532
- 4) ASTM Standard E116 (1981)
- 5) 原子スペクトル分析(日本分析化学会編)(1979), p. 131, p. 347 [丸善]
- 6) P. W. J. M. BOUMANS: Analytical Emission Spectroscopy, ed. by E. L. GROVE (1972), p. 82 [Marcel Dekker New York]
- 7) H. GOTO, S. IKEDA, A. SAITO and M. SUZUKI: Fresenius Z. Anal. Chem., 220 (1966), p. 95
- 8) K. HIROKAWA and H. GOTO: Spectrochim. Acta, 25B (1970), p. 419
- 9) A. BARDOCZ: Appl. Spectrosc., 11 (1957), p. 167
- 10) K. LAQUA and W. D. HAGENAH: Spectrochim. Acta, 18 (1962), p. 183
- 11) R. DIERMEIER and H. KREML: Spectrochim. Acta, 25B (1970), p. 69
- 12) R. J. KLUEPPEL, D. M. COLEMAN, J. W. HOSCH and J. P. WALTER: Spectrochim. Acta, 33B (1978), p. 741
- 13) J. P. WALTERS and S. A. GOLDSTEIN: Spectrochim. Acta, 39B (1984), p. 693
- 14) 福井 勲, 今村直樹: 第21回応用スペクトロメトリー東京討論会講演要旨集(1985), p. 37 [応用物理学会]
- 15) 小野寺政昭, 佐伯正夫, 西坂孝一, 坂田忠義, 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 2002
- 16) 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 島津評論, 35 (1978), p. 15
- 17) JIS G1253 (1983)
- 18) JIS Z2611 (1977)
- 19) JIS K1105 (1984)
- 20) ASTM Standard E158 (1983)