

発光分光分析における試料温度の影響

Effects of Sample Temperature on Optical Emission Spectrochemical Analysis

新日本製鉄(株) 君津製鉄所 仁部 晴美*

1. 緒言

溶鉄予備処理、転炉、二次精錬工程と機能分割が進んだ現在の鉄鋼精錬において、円滑な生産を実現するためには各工程において所定成分組成の溶鋼を短時間で溶製する必要がある。このために迅速かつ正確な成分含有率を測定することが切に求められ、現在製鉄現場では炉前分析の全自動化¹⁾および分析装置を操業現場に持ち込みオンサイト化²⁾する等、分析所用時間を短縮化することを図っている。

従って、溶鉄試料の冷却および、切断・研磨による昇温を再度冷却する時間を短縮する傾向にあり、分析時の試料温度が室温に比べ高いレベルで分析せざるを得ない場合が発生する。この場合、試料温度の影響により、分析値が高値となることが報告されている。¹⁾³⁾

本報では、いくつかの分析装置、条件により、試料温度が分析値に与える影響とその挙動を明らかにすると共に、分析時に自動測定した試料の温度を用いて分析値を補正する方法について検討したのでその結果について報告する。

2. 試料温度の影響調査結果

2.1 実験装置

実験には、発光分光分析装置(1)SPECTROLAB-M5型、(2)GVM-1011型、(3)PDA-5017型の3機種を用いた。(以後装置A~Dと略す)これらの装置の放電条件をTable 1に示す。

Table 1 Equipments and experimental conditions of discharge.

	Equipments	Dis-charge	E (V)	L (μ H)	C (μ F)	R (Ω)	Measurement elements
A	SPECTRO LAB	SP1	400	35	12.2	15	all
B	GVM-1011	ARC1	400	10+150	1+4	10	P, S, Al, As, Sn, B, Ca
		SP2	400	10	2	10	except aboves
C	PDA-5017	TC	300	2+22+142	4+2+2	-	all
D	PDA-5017	ARC2	300	20+140	2	-	P, S, Al, As, Sn, B, Ca
		SP3	300	20	2	-	except aboves

SP1,2,3:spark-like spark, ARC1,2:arc-like spark, TC:triple combin spark

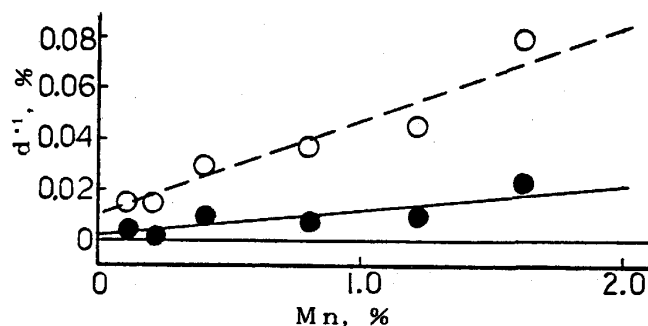
また、試料の温度測定にはポータブル式接触温度計(CHINO MODEL-700型)を用いた。

実験試料には、日本鉄鋼標準試料JSS150/10~155/10, JSS168/6~175/6および自家製標準試料を用いた。

2.2 実験方法

試料をベルダーで研磨することにより試料温度を上昇させ、発光分光分析の前後で研磨面の温度を測定し、その平均値を分析時の試料温度とした。

発光分光分析装置の検量線は、各元素共試料の温度を25~30℃の範囲で管理して作成したものを用いた。

*1: $d = [\text{analytical value}] - [\text{chemical value}]$ Fig. 1 Comparison of effects of sample temperature on measurement methods for Mn293.3nm. ([O]raw intensity and [●]intensity ratio by Fe287.2nm) ($\Delta T = 70K$)

2. 3 実験結果

試料温度を100~120℃にした場合の分析値と標準値の差と濃度の関係をMn 293.3nmの例でFig.1に示す。実験には装置Bを用い、Mn 293.3nmの生強度による分析値およびFe 287.2nmとの強度比による分析値の挙動を比較した。その結果、試料温度の影響はMn濃度が高い程大きく傾き変化をすることが分かった。また、鉄との強度比をとることにより試料温度の影響はかなり改善されるものの、無視できない誤差が残る。この試料温度の影響を以下の方法で定量化して評価した。すなわち、分析値と標準値の差(d)とMn濃度の関係を以下の式(1)で表し、試料温度の差が1Kの場合の α (K^{-1})を傾きの試料温度影響係数とした。同様に、 β ($\% \cdot K^{-1}$)をバイアスの試料温度影響係数とした。

$$d_{Mn} = (\alpha \cdot Mn + \beta) \cdot T \dots\dots\dots (1)$$

- ここに、 d_{Mn} : = 分析値 - 標準値 (%)
- α : 傾きの試料温度影響係数 (K^{-1})
- β : バイアスの試料温度影響係数 ($\% \cdot K^{-1}$)
- T : 検量線作成時と分析時の試料の温度差 (K)

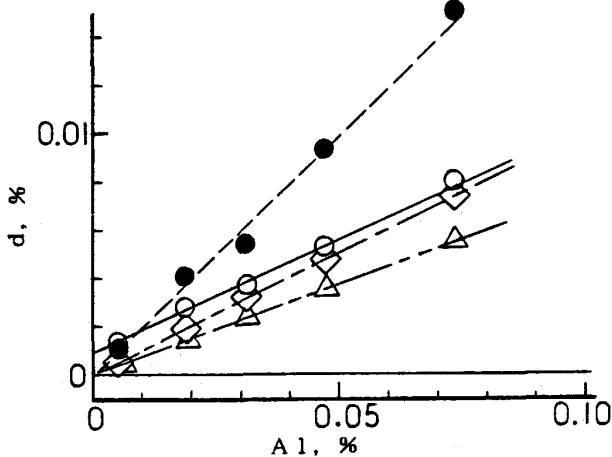


Fig. 2 Comparison of effect of sample temperature on equipments and discharge conditions for Al394.4nm using intensity ratio. (Conditions:●:TC,○:ARC2,◇:SP1,△:SP2, ΔT=70K)

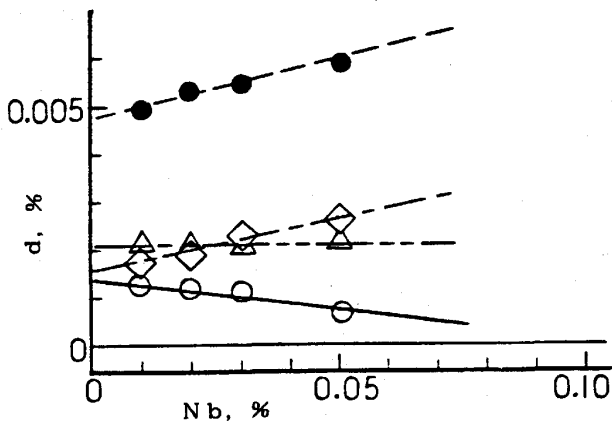


Fig. 3 Comparison of effect of sample temperature on equipments and discharge conditions for Nb319.5nm using intensity ratio. (Conditions:●:TC,○:ARC2,◇:SP1,△:SP2, ΔT=70K)

Fig.1の例では、試料温度が30℃のときの検量線で平均100℃の試料を分析した結果なので、試料温度の差が70Kで、生強度の場合の傾き係数は0.0360となる。これを試料温度差1Kに基準化すると $\alpha = 0.514 (10^{-3} \cdot K^{-1})$ となる。同様に鉄強度比の場合の α は $0.135 (10^{-3} \cdot K^{-1})$ となる。

通常発光分光分析で使用されている測定波長のほとんどがMn293.3nmの場合と同様に分析元素濃度に比例して差が大きくなる傾きの変化をし、鉄強度比をとることにより、試料温度の影響が緩和されることが分かった。また、強度比をとる鉄の波長としては、鉄271.4nmより鉄287.2nmの方が、試料温度の影響を緩和する効果大きい。

鉄強度比の場合の傾きの試料温度影響係数 α が比較的大きい元素はS 180.7nm, Al 394.4nm, 396.1nm, 308.2nm, B 182.6nm, Sn 189.9nm, As 197.2nm, Cu 327.4nmで、 α は $0.5 \sim 2 (10^{-3} \cdot K^{-1})$ の範囲であった。次に影響の大きい元素はSi 212.4nm, 251.6nm, Mn 293.3nm, Ti 324.2nmで、 α は $0.1 \sim 0.6 (10^{-3} \cdot K^{-1})$ の範囲であった。

この傾きの試料温度影響係数は、分析装置および発光条件でも異なることが分かった。Fig.2にAl 396.1nmの例で示すように、放電が三つの電流ピークで構成されそれぞれのピークで分割測光するトリプルコンバインドスパーク放電^{4) 5)}が最も試

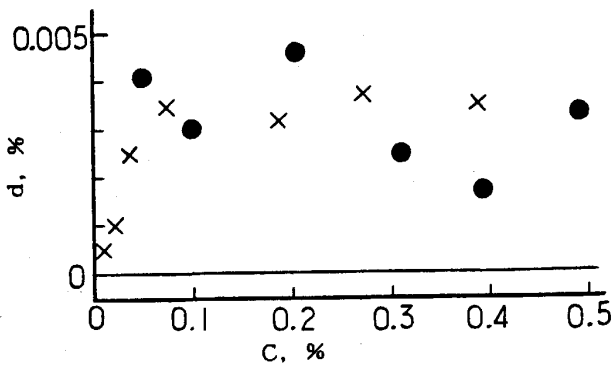


Fig. 4 Effect of sample temperature for C193.0nm using intensity ratio. (Conditions:●:JSS sample, ×:Probe sample, by equipment B, $\Delta T=70\text{K}$)

は、トリプルコンバインドスパーク放電で $0.07(10^{-3}\% \cdot \text{K}^{-1})$ 、その他の発光条件では $0.02(10^{-3}\% \cdot \text{K}^{-1})$ 前後であった。Mn 290.0nm, Ni 277.2nmも全く同様の挙動を示し、トリプルコンバインドスパーク放電の影響係数 β は $0.25(10^{-3}\% \cdot \text{K}^{-1})$ で、他の発光条件では $0.05\sim 0.1(10^{-3}\% \cdot \text{K}^{-1})$ 程度であった。

また、C 193.0nmは特殊な挙動を示した。Fig.4に示すように、C濃度が0.05%付近を境にして、挙動が異なることが分かった。

3. 試料温度による分析値の補正方法

3. 1 試料温度の自動測定方法

これらの試料温度の影響に対する最も確実な対策は分析時の試料温度を一定に管理することである。しかし、分析時間の短縮および省力化が求められている現状においては試料温度を管理することは困難な場合が多い。そこで、試料温度の測定値を用いて分析値を補正する方法についての検討を行った。

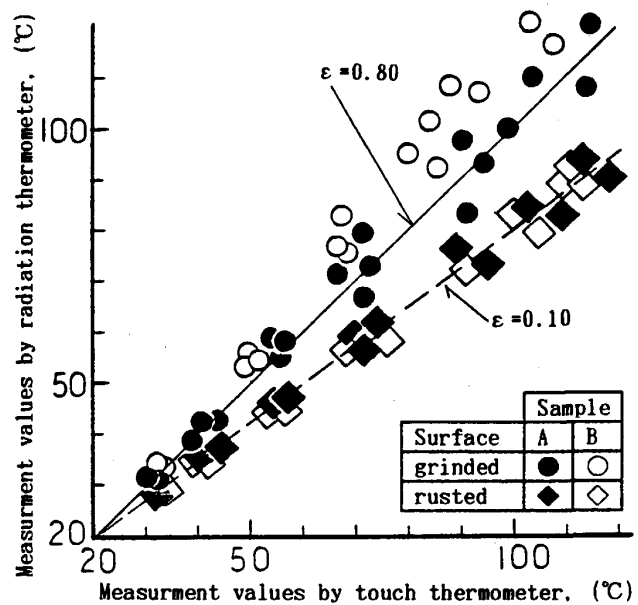
自動分析、および分析時間短縮の観点から、試料温度測定のための特別な機械的工を設けず、分析試料を分析装置に設定した状態で試料温度を自動的に測定する必要がある。

最初に、試料に接触しないで温度測定が可能な、放射型温度計の適用可否を接触型温度計と比較して検討した。その結果をFig.5に示す。

放射型温度計は、堀場製MODEL IT-34 0S/Wを用いた。試料の研磨面を測定した場合、放射係数 ϵ を最低の0.10に設定しても感度が不足し、測定のばらつきがやや大きい。また、試料の側面の黒皮部を測定位置とした場合は、 ϵ は0.80となり十分な感度を有するが、測定

料温度の影響が大きかった。この他、傾きの係数は小さくバイアスの影響係数 β が大きい元素として、Nb 319.5nm, V 311.0nm, Mn 290.0nm, Ni 227.2nmが認められた。これらの元素についても鉄強度比をとることにより影響係数 β が小さくなり、分析装置・発光条件により係数の違いが認められた。

Fig.3にNb 319.5nmの例を示すように、トリプルコンバインドスパーク放電が最も試料温度の影響が大きく、バイアスの影響係数 β



*2: ϵ : used emissivity of radiation thermometer
Fig. 5 Comparison of measurement method for sample temperature.

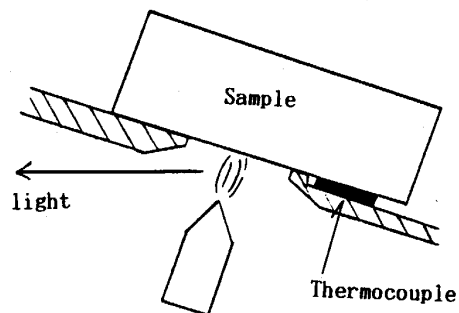


Fig. 6 Measurement method of sample temperature on spectrometer

位置により試料外皮の状態がわずかに異なるため測定値がばらつく。また試料が異なると、外皮の状態がさらに異なるため測定値の違いはさらに大きくなる。これらの測定誤差に加え、分析試料の大きさが試料によって異なる場合、分析位置変更のために試料設定位置を変えた場合、測定焦点が狂い更に誤差を大きくするため、放射型温度計の適用は不相当と判断した。

そこで、前述の接触型温度計のセンサー部を薄型の熱電対に交換し、その熱電対をFig.6に示すように発光スタンド試料受け板に埋め込み、試料を設定することにより自動的に熱電対と試料の研磨面が接触するようにした。試料形状がほぼ一定で分析面の反対側に平面部が得られる場合は、試料押えの先端に熱電対を設定しても良い。

3. 2 分析値の補正方法

発光スタンドに埋め込んだ熱電対で検出された温度値を分析装置のデータ処理装置で読み取った後、通常の発光分析を行い、共存元素の影響補正⁵⁾と同様に式(2)で試料温度による分析値の補正を行った。

$$W_i = W_i' \cdot (1 + \sum d_j \cdot W_j + \alpha \cdot T) + l_j \cdot W_j + \beta \cdot T \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここに、 W_i' : 分析元素(i)の未補正定量値 (%)

W_i : 分析元素(i)の補正後定量値 (%)

W_j : 共存元素(j)の濃度 (%)

d_j : 分析元素(i)に対する共存元素(j)の相乗干渉補正係数

l_j : 分析元素(i)に対する共存元素(j)のスペクトル重なり補正係数

T : 検量線作成時と実試料分析時の試料の温度差 (K)

以上の方法で、プロパー試料を分析した結果をSの例でFig. 7に示す。70~120℃の範囲の試料を温度による補正を行わないで分析した場合に比べ、化学分析値との対応精度は極めて向上し、試料温度を30℃前後で管理して分析した場合とほぼ同等の精度で分析できることが確認できた。

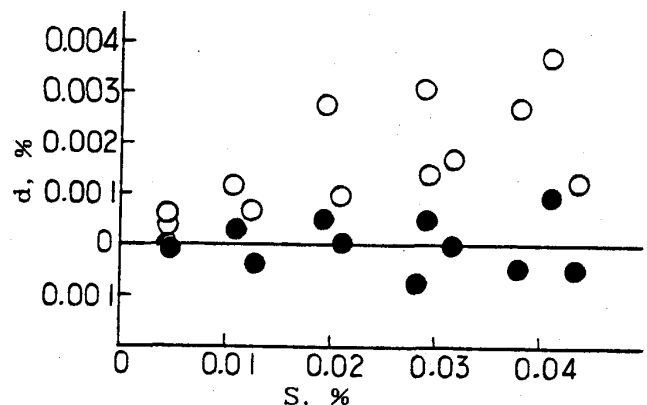


Fig.7 Accuracy of sulfur analytical value with correction by sample temperature on equipment B. (conditions:○;without correction, ●;with correction, ΔT=40~90K)

文 献

- 1) 藤野允克, 松本義朗, 吉原正任, 榎井基二, 福井勲, 今村直樹, 平野隆英: 鉄と鋼, 68(1982), p.2585
- 2) 仁部晴美, 黒崎将夫, 笠井茂夫: 分析化学, 37(1988), T133
- 3) 奥山祐治, 浅沼吉朗, 仁部晴美, 菊池統一: 材料とプロセス, 2(1989), p.528 討 2 9
- 4) 大森敬久, 湯浅周二, 田中正一, 福井勲: 応用スペクトロメトリ-講演要旨集, 24(1989), p.65
- 5) 仁部晴美, 金子裕一, 奥山祐治, 浅沼吉朗: 鉄と鋼, 76(1990), p.2198