

発光分光分析法による鋼中微量炭素の定量

石井 一也*・松本 義朗*²

Determination of Trace Amount of Carbon in Steels by Atomic Emission Spectrometry

Kazuya ISHII and Yoshiro MATSUMOTO

Synopsis : In the present study, analytical conditions for higher precision analysis of trace amount of carbon by atomic emission spectrometry were considered.

The results obtained are summarized as follows :

(1)①CI 165.8nm as a carbon spectral line and FeI 287.2nm as an internal standard spectral line, ②spark area (time-resolving technique) as photometric area, ③preburn :1500, analysis :1500, reverse :1000 as pulse number of discharge were most appropriate conditions.

(2)The analytical value of carbon increased 0.2ppm with 1°C rise in sample temperature before discharge. Therefore, to analyze carbon in low carbon steel accurately, the sample temperature before discharge should be adjusted to room temperature (26~27°C).

(3)Carbon intensity increased when the time intervals between analyses were prolonged. It could be depressed by cleaning discharge before analysis.

(4)By conditions showed in (1), sample temperature control and cleaning discharge before analysis, analytical repeatabilities in standard deviation at carbon concentration of 6~50ppm were 0.5~1.3ppm.

Key words : atomic emission spectrometry ; trace amount of carbon ; sample temperature ; cleaning discharge.

1. 緒言

近年、製鋼技術の発達に伴い、高純度な鋼が生産されるようになり、工程管理分析においては、迅速性だけでなく、微量濃度域で精度の良い分析手法が要求されている。これまで、鋼の工程管理分析には迅速性の点からスパーク放電による発光分光分析法が広く用いられてきたが^{1,2)}、微量濃度域での定量精度は不十分であった³⁾。そこで、本研究では工程管理の必要な主要元素として炭素を取りあげ、昨年改正されたJIS G1253⁴⁾で示されなかった微量濃度域でのC発光分光分析、特に6~50ppmの微量濃度域のC高精度発光分光分析を目的とし、試料研磨法、分析線、測光エリア、放電パルス数について検討し、適正条件を選択した。さらに、試料温度の変動、分析と分析の間の中断時間が長くなった時の対電極の汚染が微量C分析における精度劣化の主要因であることを見出し、試料温度の変動に対して水冷研磨による試料温度の制御、対電極の汚染に対して分析前のクリーニング放電による対電極の浄化をそれぞれ行うことにより微量C高精度分析が可能とした。その結果を報告する。

2. 実験方法

実験には島津製作所製のPDA-5017型発光分光分析装置を用いた。この装置の凹面回折格子は曲率半径50cmのホログラム回折格子である。発光分光分析の実験では、放電電圧を300V、放電回数を330パルス/sとし、W対電極を用いArガス流量13ℓ/min、Arフラッシュ4sとした。雰囲気ガスには純度99.999%のArをモレキュラーシーブを充填したカラムで浄化して用いた。分析線にはCの分析線として、CI 165.8nmの一次線⁵⁾、CI 193.0nmの一次線、CI 193.0nmの二次線を、また、試料温度の影響の比較用のためには、PI 178.29nm、SI 180.73nmの一次線を用いた。Fe内標準線にはFe I 187.7nmの一次線、Fe II 271.4nmの一次線、Fe I 287.2nmの一次線を用いた。放電はFig. 1のHigh power部—Spark部—Arc-like部から構成される放電電流により行い、PDA (Pulse-height Distribution Analysis Method)^{5,6)}時間分解測光法⁷⁻¹³⁾により測光強度を測定した。時間分解測光のための回路図をFig. 2に示す¹⁴⁾。一回の放電における放電開始点からの一定の経過時間、Fig. 1のHigh power部の60μs、Spark部の60μs、Arc-like部の120μsの各放電毎の信号を

平成8年7月4日受付 平成8年9月9日受理 (Received on July 4, 1996; Accepted on Sep. 9, 1996)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fusocho Amagasaki 660)

* 2 住友金属工業(株)総合技術研究所 (現: イオン工学研究所(株)) (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., now Ion Engineering Research Institute Corp.)

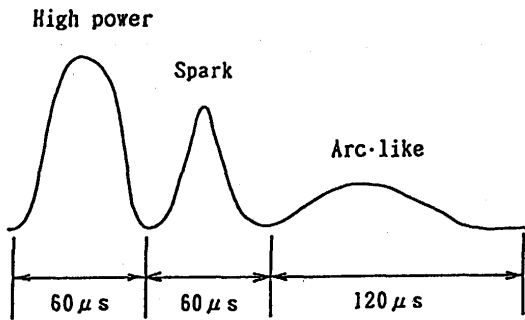


Fig. 1. Schematic diagram of current waveform of triple combined type discharge.

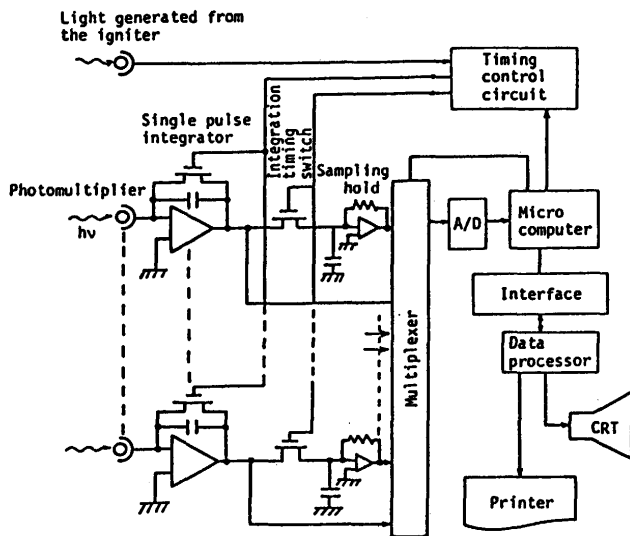


Fig. 2. Schematic diagram of time-resolving measurement system.

PDA処理することにより、Spark部およびArc-like部の強度が得られる。

分析試料には真空溶解・鍛伸により作製したTable 1のC=6~102ppm, P=1~82ppm, S=4~88ppmの濃度範囲の7種類の試料を用いた。試料研磨は#60のAl₂O₃系研磨紙により行った。

3. 実験結果および考察

3・1 C分析線, Fe内標準線, 測光法および放電パルス数の選定

C分析線として、広く用いられているC I 193.0nmの一次線および二次線, 低濃度域で用いられるC I 165.8nmの一次線の3種類, Fe内標準線として, Fe II 271.4nmの一次線, Fe I 287.2nmの一次線, Fe I 187.7nmの一次線の3種類を選び, 各々を組み合わせ, 検量線の感度, バックグラウンド強度及びBEC (Background Equivalent Concentration, バックグラウンド相当濃度) を調べた。PDA法による測光では, 各パルスにおけるC分析線強度とFe内標準線強度の比の

Table 1. Reference samples used for the experiment.(ppm)

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Al
1	6	16	1900	1.5	3.7	6.3
2	9	38	2000	1.8	4.0	11
3	11	55	2000	1.6	5.2	13
4	13	89	1900	8.7	9.4	28
5	19	94	1900	15	20	22
6	50	245	2000	48	49	12
7	102	559	2000	82	88	49

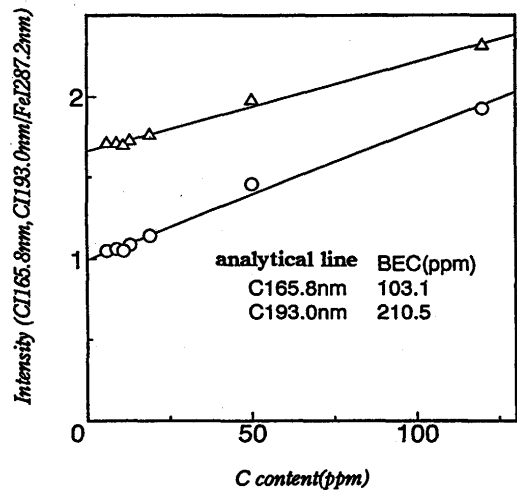


Fig. 3. Comparison of working curves for carbon. ○: C I 165.8nm, △: C I 193.0nm

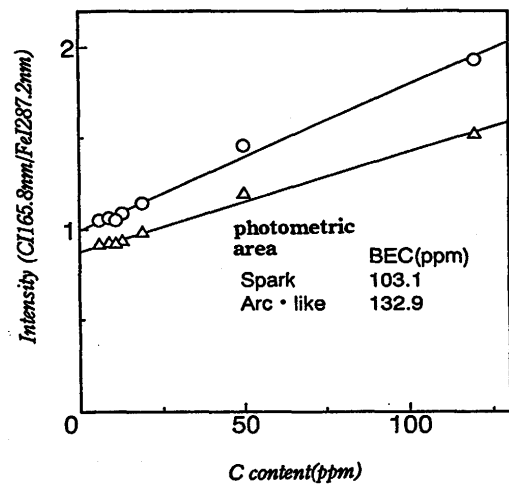


Fig. 4. Comparison of working curves for carbon. ○: Spark area, △: Arc-like area

パルス分布の中央値を測光値とした。Fe内標準線にFe I 287.2nmを用い, Cの分析線がC I 165.8nmとC I 193.0nmの場合のSpark部測光での検量線の比較をFig. 3に示す。C I 165.8nmではC I 193.0nmの場合より, 高感度, 低バックグラウンドである。また, C I 165.8nmでのBEC値は103.1ppmとC I 193.0nmの210.5ppmより低い値になっている。時間分解測光についてはFig. 4のように, $I_{CI165.8nm}/I_{FeI287.2nm}$ にお

いてSpark部での測光により、高感度、低BECが得られた。この結果、C分析線にC I 165.8nm, Fe内標準線にFe I 287.2nmを用い、Spark部における時間分解測光値の発光強度比 I_C/I_{Fe} のパルス分布・中央値を測光値とすることにより高精度の分析が行えることがわかった。

C分析線として、C I 165.8nmがC I 193.0nmより優れるのは、C I 165.8nmで近接するスペクトル線の重なりの影響が少ないためと考えられる。C分析線の波長 ± 0.01 nmの範囲内にあり(出口スリット幅 $30\mu\text{m}$, 逆線分散 0.74nm/mm より受光波長範囲は 0.0222nm), かつ低C試料中に多量含まれる元素のスペクトル線に着目すると、C I 165.8nmの分析線に近接するスペクトル線はないが、C I 193.0nmの分析線にはFeのスペクトル線(Fe II 193.0915nm, Fe III 193.0917nm)が近接している¹⁵⁾。その結果として、C I 165.8nmの場合は、共存元素の影響が少なく、BEC値はC I 193.0nmのそれより小さい結果となったものと考えられる。また、バックグラウンドの要因の一つとなる放電の初期の連続スペクトル(波長に対して連続)はHigh power放電時に発生するため、Spark部、Arc-like部では連続スペクトルの影響は少ない。Spark部はArc-like部に比較し、電流密度が高いため、プラズマ温度が高い。このため、Spark部では励起エネルギーの高いC I分析線が高感度となる。また、CはAr雰囲気中でのアフターグローは短いため、Arc-like部での発光強度は低い。それらの結果として用いた放電電流および放電時間ではSpark部はArc-like部より高感度、高バックグラウンドとなっている。バックグラウンドと感度の比で与えられるBECはSpark部で 103.1ppm , Arc-like部で 132.9ppm とSpark部の方が、値が小さく、Spark部での測光が適正であった。

放電は、予備放電、PDA放電、逆放電(通常分析では試料は陽極、W対電極は陰極の設定であるのを、試料は陰極、W対電極は陽極の設定とする)の3つの部分から成る。各部分の放電パルス数を適正化するために、予備放電パルス数および逆放電パルス数と分析精度(標準偏差, $\sigma = \sqrt{\sum(X - \bar{X})^2 / (n-1)}$, X: 分析値, \bar{X} : 分析値の平均, n: 測定回数)の関係について調べた。なお、この時の試料温度は

26~27°Cに制御し、PDA放電は1500パルスで一定とした。試料にはC19ppmの基準試料を用いた。結果をFig. 5に示す。逆放電パルス数1000パルスで、精度が良く、予備放電パルス数1500パルス、PDA放電パルス数1500パルス、逆放電パルス数1000パルスの放電において最も高精度の結果が得られた。

3・2 試料温度の影響

発光分光分析においては試料温度が変わると分析元素のスペクトル線強度が変化する¹⁶⁻¹⁸⁾。微量Cの分析においても試料温度の影響があると考えられ、C分析値と試料温度の関係を調べた。実験は、ホットプレートを用い試料を室温から順次 100°C 付近まで上昇させることにより行った。時間分解測光のSpark部におけるC I 165.8nmの分析線とFe I 287.2nmの分析線の発光強度比($I_{C\ 165.8\text{nm}}/I_{Fe\ 287.2\text{nm}}$)を室温試料の検量線により濃度換算して得られたC分析値と試料温度との関係をFig. 6(a)に示す。比較のため、P(:15ppm)およびS(:20ppm)での分析値と試料温度の関係をFig. 6(b), (c)に併記した。C, PおよびS, いずれの場合も試料温度が高いほど、分析値は高くなった。分析値の上昇率はC: $0.2\text{ppm}/^\circ\text{C}$, P: $0.04\text{ppm}/^\circ\text{C}$, S: $0.07\text{ppm}/^\circ\text{C}$ となり、CはP, Sに比較して、試料温度の影響を強く受けることがわかった。

ここで、C=19ppmの基準試料を用い、n=100回の連続分

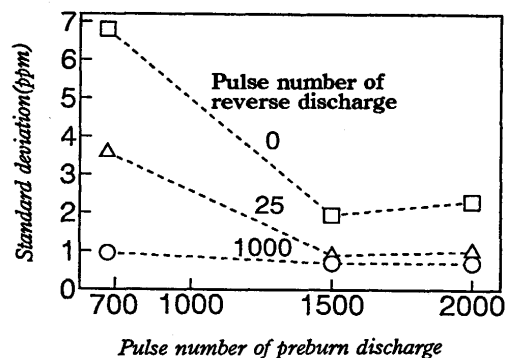


Fig. 5. Standard deviations for various pulse number of preburn discharge and reverse discharge.

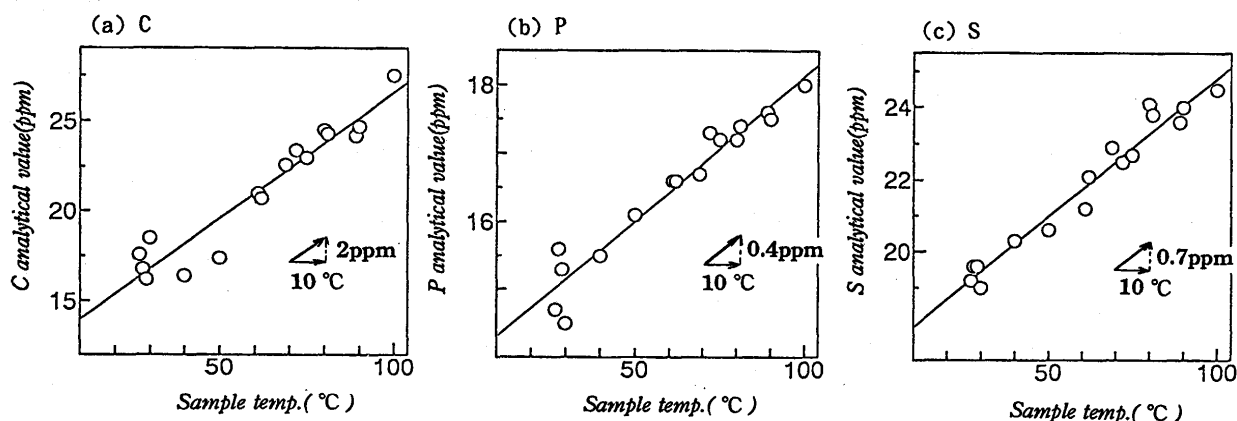


Fig. 6. Influence of sample temperature on C, P and S analytical values.

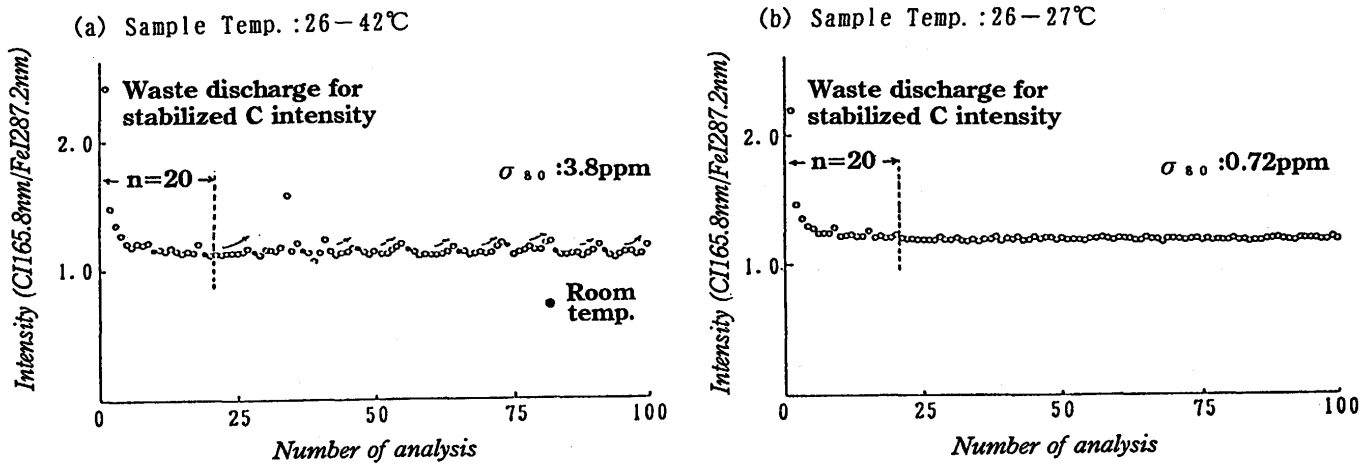


Fig. 7. Stability of carbon intensity for a low alloy iron steel at (a) 26-42°C (not controlled sample temperature) and (b) 26-27°C (controlled sample temperature).

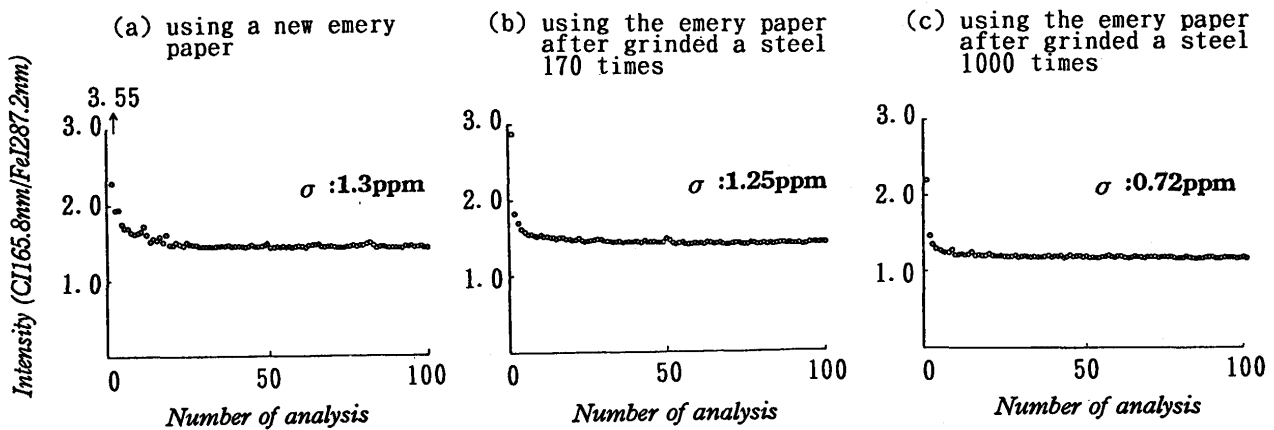


Fig. 8. Stability of carbon intensity for a low alloy iron steel grinded using (a) a new emery paper and using the emery paper after grinded a steel (b) 170 and (c) 1000 times.

析を行った時の結果をFig. 7に示す。予備放電パルス数1500パルス、PDA測光1500パルスとし、Fe強度の平均強度レベルの80%より低い時にはサンプリングしないディスクリミネーターレベルを設定した。実験の開始においてはW対電極をサンドペーパーで研磨、放電室を脱脂綿を用いて乾式洗浄した。(a)は、試料温度を制御しない時の結果である。分析点が9点目になった時に試料を水冷研磨した。試料1回の分析につき放電による約2°Cの温度上昇があり、温度範囲としては26~42°Cであった。試料水冷研磨後9分析までは試料温度上昇によるC分析値の上昇が認められた。また、実験開始時のC発光強度比が高いのは、放電室内への大気の巻き込みの影響によるもので、P、S等の分析線では観察されない現象である。この大気は放電室内を洗浄する際に巻き込まれたものであるが、分析前に放電を繰り返して行うことで除去することができる(20放電程度の捨て放電で安定したC発光強度が得られる)。C発光強度が安定した後の21回目から100回目の80回の測定値の分析精度を計算すると3.8 ppmであった。(b)は分析時、試料の水冷研磨により試料温度を26~27°Cとし、かつ、分析間隔を1.5分として連続分析

を行った時の結果である。この時の分析精度は $\sigma=0.7\text{ppm}$ であり、(a)の試料温度を制御しない時に比べ高精度分析が可能であった。

3・3 研磨紙の影響

試料研磨に用いた研磨紙では樹脂により研磨材(Al_2O_3)を接着しているため、使用回数が少なく研磨材が樹脂で覆われている場合には、Cの分析で樹脂の影響が生じ、分析精度が劣る。ここで、研磨紙(エンドレスペーパー)の使用回数と分析精度の関係をC24ppmの試料を用いて調べた結果をFig. 8に示す。新品の研磨紙、使用回数170回目および1000回目の研磨紙を用いて発光強度が安定後、80回の分析における精度を調べた。毎回試料の水冷研磨を行い、1.5分間隔で連続して分析した。分析精度はそれぞれ $\sigma=1.30\text{ppm}$ 、 1.25ppm および 0.72ppm であった。このように、低Cの分析精度におよぼす研磨紙(接着樹脂)の影響は大きく、低C分析において高精度を期待する場合には、新しい研磨紙は使用前に十分ならし研磨する必要がある。

3・4 分析中断時間が長くなった時のC分析値の上昇

分析と分析の間の中断時間が5~30分と長くなると、Cの

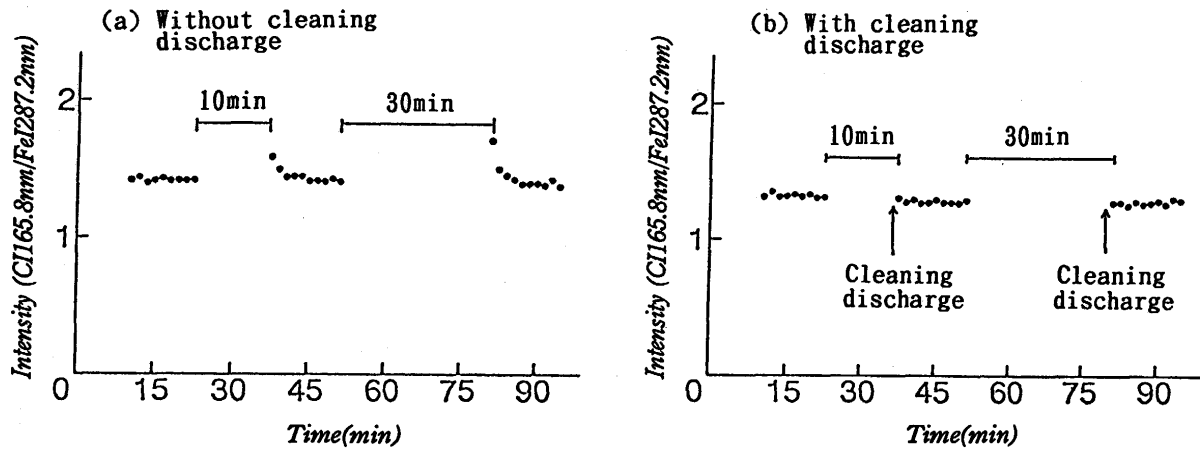


Fig. 9. Effect of cleaning discharge on the increase of carbon intensity when the time intervals between analyses were prolonged.

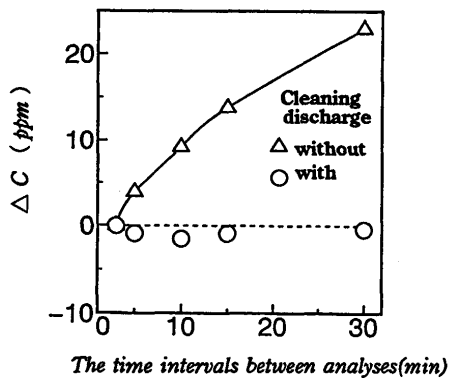


Fig. 10. Depression with cleaning discharge before analysis on the increase of carbon intensity caused by long time intervals between analyses.

ΔC : difference in carbon analytical value between in the case of no time interval and in that of various time intervals between analyses.

発光強度比はFig. 9の(a)に示すように上昇する。この現象はP, Sには現れない。これはC成分を含むダストの付着および吸湿(電極に付着した水分中のCO₂の影響)が放電室内で生じるためと考えられる。分析時の放電によるW対電極の汚れの浄化作用および発熱による水分の乾燥のため、分析を継続するとCの発光強度比(また、H, Oの発光強度比)は低下する。この時、10000パルスのクリーニング放電(逆放電と同じ設定の放電であるが、単独で用いる場合に以下、クリーニング放電と別称した)を行った後、分析を行うと(b)のようにC発光強度比の上昇を抑制できる。Fig.10には、分析前にクリーニング放電をした場合としない場合とを比較して示す。分析の中断時間を5分、10分、15分および30分と長くした時のC発光強度比から分析の中断時間が1.5分の時のC発光強度比をそれぞれ差し引いた値をC分析値に換算し、分析の中断時間が長くなった時のC分析値の上昇値とした。分析前のクリーニング放電によりC分析値の上昇を抑制

Table 2. Analytical value and standard deviation.

Sample No.	Analytical value(ppm)	Standard deviation(ppm)
1	6	1.3
2	9	0.5
3	11	0.5
4	13	0.8
5	19	0.7
6	50	0.8

できることがわかる。以上のように、分析中断時間が長くなった時には分析前にクリーニング放電を行うことにより、安定なC発光強度を維持できることがわかった。

3.5 分析精度

上述の検討を基に、C分析線としてCI 165.8nmを、Fe内標準線としてFe I 287.2nmを、測光部としてHigh power部—Spark部—Arc-like部から構成される放電のSpark部の測光および予備放電1500パルス、PDA放電1500パルス、逆放電1000パルスの放電条件を用い(尚、分析前に放電室内の洗浄を行った場合には、20放電程度の捨て放電が必要)、試料温度の一定制御および分析前のクリーニング放電により、基準試料(C: 6~50ppm)のC発光分光分析を行い、5回分析での繰り返し分析精度を調べた。この結果をTable 2に示す。6~50ppmのC濃度域で $\sigma=0.5\sim 1.3$ ppmの高精度な分析が可能であることが分かった。

4. 結言

(1)①C分析線としてCI 165.8nm, Fe内標準線としてFe I 287.2nm, ②High power部—Spark部—Arc-like部から構成されるコンバインド放電のSpark部の測光(時間分解測光法), ③予備放電1500パルス, PDA放電1500パルス, 逆放電1000パルスを放電条件とすることにより高感度, 低BECが得られた。

(2) C15ppmの試料では、Cの分析値に対する試料温度の

影響は0.2ppm/°Cと大きかった。このため、高精度分析を行うためには試料温度の一定化が必要である。

(3) 分析間隔が長くなるとCの分析値が上昇し、分析精度が低下する。W対電極先端表面へのダスト付着および吸湿が原因であり、分析前のクリーニング放電による電極表面の洗浄によりC分析値の上昇を抑制できる。

(4) 上記(1)の条件を用い、試料温度の一定制御および分析前のクリーニング放電により、6~50ppmの微量C濃度域で $\sigma=0.5\sim 1.3$ ppmの高精度分析が可能となった。

文 献

- 1) 井樋田睦, 佐藤利光: 日本鉄鋼業における分光技術, 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会編, (1982), 347.
- 2) 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), 532.
- 3) 松本義朗: 鉄と鋼, **76** (1990), 1387.
- 4) JIS G 1253, 鉄及び鋼の光電測光法による発光分光分析法, (1995).
- 5) 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), 2002.
- 6) 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 島津評論, **35** (1978), 15.
- 7) P.W.J.M.Boumans: Analytical Emission Spectroscopy, ed. by E.L.Grove, Marcel Dekker New York, (1972), 82.
- 8) H.Goto, S.Ikeda, A.Saito and M.Suzuki: FFresenius Z.Anal. Chem., **220** (1966), 95.
- 9) K.Hirokawa and H.Goto: Spectrochim. Acta, **18** (1962), 183.
- 10) A.Bardocz: Appl. Spectrosc., **11** (1957), 167.
- 11) K.Laqua and W.D.Hagenah: Spectrochim. Acta, **18** (1962), 183.
- 12) R.Diermeier and H.Krempf: Spectrochim. Acta, **25B** (1970), 69.
- 13) R.J.Klueppel, D.M.Coleman, J.W.Hosch and J.P.Walter: Spectrochim. Acta, **33B** (1978), 741.
- 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, 応用物理学会, (1985), 37.
- 15) R.L.Kelly: J.Physical and Chemical Reference Data **16** (1987) Supplement No.1 (Atomic and Ionic Spectrum Lines below 2000 Angstroms: Hydrogen through Krypton)
- 16) 鹿島次郎, 久保田正明: 分光研究, **17** (1968), 102.
- 17) 根本 弘, 倉田 栄: 分光研究, **12** (1963), 236.
- 18) 朝井博一: 分光研究, **25** (1976), 25.