

# グロー放電発光分析法における内標準線を用いた 鋼中合金元素の発光強度の補正

朴 賢國\*・我妻 和明\*

Precise Estimation of Emission Intensity of Alloyed Elements in Steel by Using Internal Standard Line  
in Glow Discharge Optical Emission Spectrometry

Hyunkook PARK and Kazuaki WAGATSUMA

**Synopsis** : Precision in the emission intensity measurement of alloyed elements in steel is investigated when an emission line of iron is employed as an internal standard in d.c. glow discharge optical emission spectrometry. Long-term variations in their emission intensities can be well corrected using the internal standard of the iron emission line, probably because the fluctuation in the sputtering rate of samples is a major reason for their intensity variations. For instance, in an Fe-Cr alloy sample (Cr 0.50 mass%), the relative standard deviation (RSD) of the emission intensity of Cr I 425.433 nm is 0.678% with the internal standard method whereas the RSD is 2.14% without the internal standard. Also, daily variations in calibration curves are much suppressed by using the internal standard line. For instance, in Fe-V alloy samples, the RSDs of the calibration factor for vanadium analytical lines are 1.10-1.84%, which means that a re-calibration procedure is hardly needed for the analytical application. The internal standard method contributes to the precise determination of minor alloyed elements in steel samples.

**Key words** : glow discharge optical emission spectrometry; internal standard; precision; steel; minor alloyed elements.

## 1. 緒言

鋼材料は鉄基にさまざまな元素を添加した合金であり、その用途に応じて多くの種類が実用に供されている。その特性を決める因子として添加される合金元素の種類と量が重要であり、その添加量も0.01%~数10%と広範囲にわたっている<sup>1)</sup>。これらの元素群は定量分析の対象としては特に難しいものではないが、特性の発現や経済性の観点から添加量を厳密に制御する要求が高く、その工程管理に用いられるオンサイト分析法は極めて重要な役割を果たしている<sup>2)</sup>。

鉄鋼製造過程においては、オンサイト分析法としてスパーク放電発光分析法（通称、カントバック法）が従来法として用いられてきた<sup>3)</sup>。カントバック法は、多元素を同時にかつ短時間で定量分析できるという優れた特徴を有するため、工程管理に適する方法として今日まで製鋼プロセスを支えてきた分析技術である。しかしながら、不連続放電であるため測定精度には限界があり、高い分析精度が必要な測定対象に対しては蛍光X線分析法等の代替法が一部採用されてきた。今後、鋼合金設計の高度化や精錬技術の向上により、オンサイト分析においてもさらに高精度の分析方法が必要となることが予想される。すなわち、所定の特性を得るために添加元素の量を厳密に制御する必要性と、添加される元素は一般に高価であるため経済性からの

要求によるものである。このような新規の分析要求に対応するため、カントバック法より優れた分析特性、より高い分析感度及び分析精度を持つオンサイト分析法の開発は、製鋼プロセスにおいて緊急の課題となっている<sup>4)</sup>。

グロー放電発光分析法は、固体試料を直接分析できるため工程管理用のオンサイト分析法として使用できる<sup>5)</sup>。また、グロー放電はスパーク放電と異なり持続型の安定放電であるため、一般に、グロー放電を励起源とした発光分析は良好な分析精度を与える。しかしながら、グロー放電発光分析法においても分析精度の向上を図るため励起源や測定方法の改良等のさらなる研究が求められている。その測定精度を制限する要因としては、1) バックグラウンド雑音や電気信号系からの雑音のように比較的短い時間範囲での信号強度の揺らぎ、2) 試料の交換や放電管内部の汚れ等に伴う放電条件の変化を原因とする信号強度の経時変化、が考えられる。前者の解決には、変調測光法の採用が極めて有効である<sup>6)</sup>。グロー放電管にパルス電圧を印加して放電プラズマを点灯して、ロックインアンプによる位相敏感検波法を用いると、放電電圧の周期的な変動に同期して変化する信号成分のみを選択的に検出することができる。このとき、その周期成分と異なる周波数を持つ雑音成分等は完全に除去することができる。この特性により、雑音に対する信号強度比は大幅に向上するため、検出限界および分析精度の向上に寄与するものと考えられる。これに

関しては、既報において、直流グロー放電励起源に変調測光法を適用し鋼中の0.001%オダのMo, Vを定量した場合の分析結果について、大幅な分析精度の改善が得られることを報告した<sup>7,8)</sup>。一方、要因2)として示した比較的長い時間にわたる信号強度の変化については、放電管内部の経時変化に起因するものであり、基本的に避けられないものである。この補正には内標準線の使用が有効であり、特にスパッタリング量変動の補正には、マトリックス成分である鉄の発光線を内標準として使用することが考えられる<sup>9)</sup>。

ICP等の実用発光分析においては内標準線を用いる方法が広範に用いられているが、グロー放電発光分析法においては分析精度に注目して内標準線の効果を系統的に評価した報告は少ない。本報では、鋼試料を実際分析操作に近い条件で測定し、いくつかの合金元素の発光線強度に対して鉄内標準線による補正効果やその測定精度を調べた結果を報告する。

## 2. 実験

グロー放電管<sup>10)</sup>および測定装置<sup>11)</sup>については既報において報告した。放電管は中空陽極-平板陰極型(グリム型)であり、陽極内径は8mm、電極間距離は約0.5mmである。放電は直流安定化電源を用いた直流電圧によるものであり、650Vの定電圧条件により点灯した。放電ガスは純Ar(99.9995%)を用い、放電中は670Pa(5 Torr)の定圧条件で放電を維持した。以上は、陽極8mmの放電管を用いて定量分析を行う場合に一般的な放電条件である。

試料としては鉄基二元合金標準試料(蛍光X線分析用FXSシリーズ、日本鉄鋼連盟)を用い、測定元素としてCr, Cu, V, Wを選択し、それぞれについてTable 1に示す発光線を鉄内標準線と共に測定した。これらの分析線は

発光強度が高いものであり、グロー放電発光分析法で通常選択されているものである。

## 3. 結果と考察

### 3.1 鉄内標準線の選択

鋼を測定対象とする場合には、マトリックス成分であるFeの発光線を内標準とするのが通常行われるが、多数のFe発光線が観察できるため選択肢は広く、内標準線としての適正を詳細に検討することが可能である。内標準線が持つべき特性として、スパッタリング量の増減に正確に追従すること、励起条件の変化に対して分析線に類似して追従することが挙げられる。これら2つの条件を満足する場合には、分析線と内標準線の強度比は放電条件に依らずに一定となることが期待できる。また、スパッタリング量の増減を正確に反映するためには、自己吸収のない発光線を選択しなければならない。

励起条件の変動に際して同様な強度依存性を得るためには、励起エネルギーの類似した発光線を選択することが推奨される<sup>9)</sup>。しかしながら、本研究では一定の放電条件(650V, Ar 670Pa)による測定を行うため、試料毎の励起条件の変動は小さいことが予想される。従って、内標準線としてはスパッタリング量の増減に正確に追従することを専ら考慮し、Feの中性原子線の中から遷移確率が小さく自己吸収の起こらない発光線<sup>13)</sup>として、FeI 368.305nm(3.4169eV)とFeI 370.781nm(3.4301eV)を選択した。これらの発光線は強度が小さく、Table 1に示した合金元素の含有量でそれらの分析線の発光強度と同程度になるため、同一の検出器感度で測定ができ好都合である。

### 3.2 測定プログラム

実際の分析操作に近い測定条件を用いて、合金元素の発光線とFe内標準線の発光強度を測定した。その操作を簡

Table 1. Binary-alloy standard samples employed and analytical emission lines for each sample.

| Alloys | Sample <sup>a)</sup> | Content of alloyed element | Analytical emission lines  |
|--------|----------------------|----------------------------|--|
| Fe-Cr  | FXS-335              | Cr 0.50 mass %             | Cr I 357.869 (3.4634 eV)<br>Cr I 425.433 (2.9134 eV)<br>Cr I 427.480 (2.8995 eV) |
| Fe-Cu  | FXS-352              | Cu 1.00 mass %             | Cu I 324.753 (3.8166 eV)<br>Cu I 327.396 (3.7858 eV)                             |
| Fe-V   | FXS-383              | V 0.49 mass %              | V II 266.321 (9.0532 eV)<br>V II 292.401 (4.6310 eV)<br>V II 309.310 (4.3993 eV) |
| Fe-W   | FXS-376              | W 0.97 mass %              | W I 400.875 (3.4578 eV)<br>W I 407.436 (3.4080 eV)                               |

a) Steel standard samples for X-ray fluorescence analysis (The Iron and Steel Institute of Japan)

条書きにして示す。後述する測定結果との対応関係を容易に理解できるように、各測定操作について括弧中に示す名称を付した。

- 1) 試料を放電管に取り付け、放電管内部の圧力が7 Pa (0.05 Torr)以下になるまで排気する。試料により変動があるが排気に要する時間は60~120秒程度である。
- 2) 放電管にArガスを導入し(670 Pa)、定電圧(650 V)を印加して放電を開始する。
- 3) 予備放電を600秒間行う。(Pre-discharge 1)
- 4) 分光器を波長走査して分析元素の発光線とFe内標準線の発光強度を複数回測定する。(Measurement 1)
- 5) 総放電時間が1800秒となった時点で放電を停止して、放電管内部を大気圧雰囲気として試料を放電管から取り外す。
- 6) 放電管内部を大気圧に120秒間暴露する。(Open in Air)
- 7) 試料を再び放電管に取り付け、放電管内部を60秒間排気する。(Evacuating)
- 8) 操作2)と同じ条件で放電を再び開始する。
- 9) 予備放電を60秒間行う。(Pre-discharge 2)
- 10) 再び分光器を波長走査して分析元素の発光線とFe内標準線の発光強度を複数回測定する。(Measurement 2)

操作5)~6)で試料の取り外し-大気暴露を行ったのは、実際の分析操作における試料交換の操作を模したものである。操作3)で行った予備放電は、主に試料表面の汚染等を除去する役割を持つ。この予備放電時間はスパッタリング速度により決めるべきものである。陽極内径8mm放電管の鉄試料のスパッタリング速度は0.5  $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度であるため<sup>12)</sup>、表層5  $\mu\text{m}$ 程度を取り去った後より測定を開始することになる。

Fig. 1はFe-Cr試料を用いた場合の放電電流の時間変化を測定プログラムと共に示したものである。測定操作2)から10)の段階での電流を表している。予備放電時(操作3))に電流の増加が観察されるが、その後は電流値は32mAとなりほぼ一定の値を示す。予備放電の時の電流変化は、個々の試料の表面状態、表面処理履歴、さらに放電管の初期状態等により変化するものと考えられる。試料毎に異なる変化を示すが、600秒の予備放電時間の間にほぼ一定値となる。

### 3.3 発光強度

Fig. 2はFe-Cr試料を用いた場合の発光線強度の時間変化を示したものである。この測定では波長走査型の分光器を使用したため、分析線と内標準線の強度を同時には測定していない。Fig. 2に測定点の列として示したように、Crの分析線とFeの内標準線を波長順に3回連続して測定する操作を、放電を一時停止する前後でそれぞれ3グループ測定した。放電開始直後の強度はその後のデータと比較して

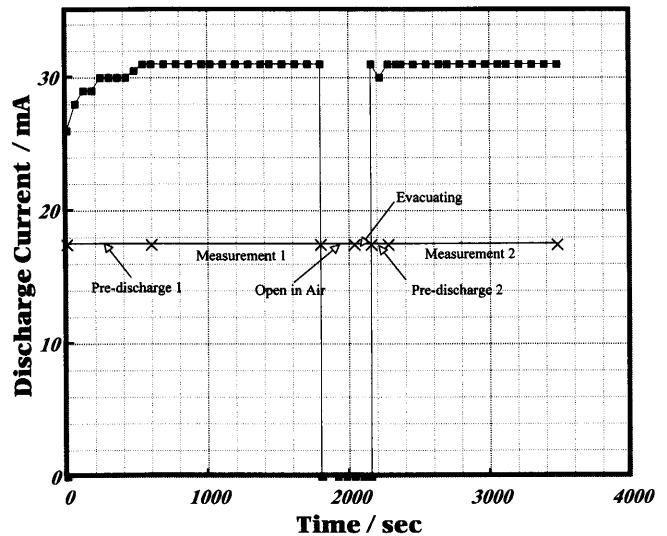


Fig. 1. Variation in the discharge current during the measuring procedure. Sample: binary alloy standard sample containing 0.50 mass% Cr (FXS-335, The Iron and Steel Institute of Japan); discharge voltage: 650 V (constant voltage mode); plasma gas: Ar at 670 Pa.

変動があることがわかる。特に、放電を一時停止した直後のデータにこの傾向が明確に現れている。これは、大気雰囲気に暴露した後の真空排気や予備放電時間が短く、放電管内部の状態が定常的なAr雰囲気とは異なった状態で測定を行ったためであると推定できる。

Fig. 3はFig. 2の発光強度を基にして、6つのグループ毎にそれぞれの発光線強度の平均値を算出し、さらにFeI 368.305 nmに対する強度比として示したものである。発光強度の結果と比較して、強度比の時間変動は非常に小さく、内標準線による補正が有効であることがわかる。Fe-Cr系試料と同様な測定操作をFe-Cu, Fe-V, Fe-W系試料に対しても行った。Table 2は内標準線による補正の有無に関して測定結果をまとめたものである。この場合、内標準線としては先に述べたFeI 368.305 nmあるいはFeI 370.781 nmの中から、測定時により変動の少なかったものを選択した。どちらの発光線も測定対象元素の発光線からの分光干渉はないため、基本的に内標準線として使用することが可能である。全ての試料について変動係数は内標準補正をした場合に大幅に改善されており、測定精度の向上が明らかとなった。また、Vでは分析線としてI価イオン線を使用しており、内標準として使用した鉄の中性原子線との励起特性の違いが危惧される。しかしながらこの場合においても内標準補正は有効に機能していることから、Fe内標準線は専らスパッタリング量の変動を補正する役割を果たしているものと推定される。

### 3.4 検量線の精度

検量線の測定精度に与える内標準補正の効果を調べるために、Fe-V系試料を用いて測定を行った。試料は3種のFe-V二元合金標準試料であり、V含有量は1.0, 0.49, 0.21

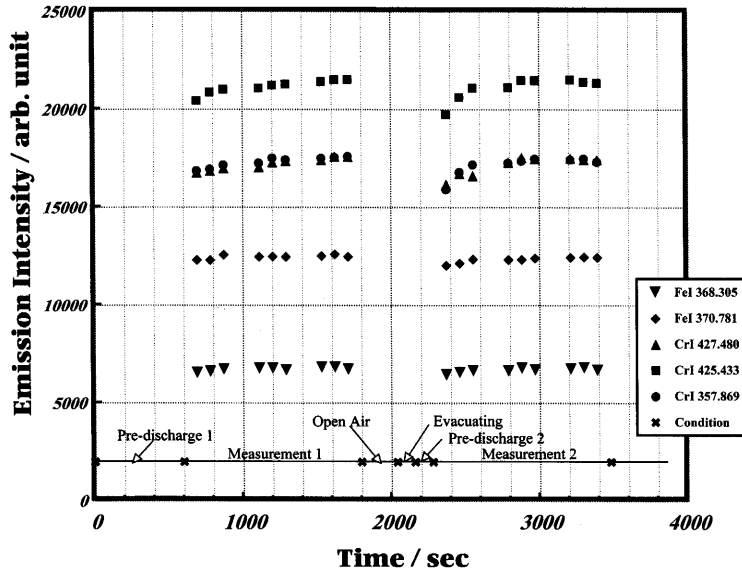


Fig. 2. Variations in the emission intensities of several emission lines: Cr I 357.869 nm (triangle), Cr I 425.433 nm (circle), Cr I 427.480 nm (square), Fe I 368.305 nm (inverse triangle), and Fe I 370.781 nm (diamond), during the measuring procedure. The experimental conditions are the same as those in Fig. 1.

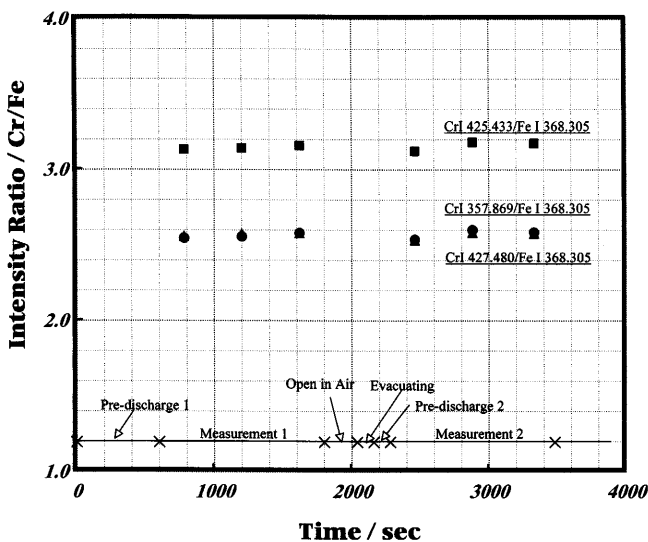


Fig. 3. Variations in the intensity ratio of the Cr emission lines to the Fe I 368.305 nm line during the measuring procedure. The experimental conditions are the same as those in Fig. 1.

mass% (FXS-384, FXS-383, FXS-382, 蛍光 X 線分析用標準試料, 日本鉄鋼連盟)である。各分析線の発光強度を Fe I 368.305 nm を内標準として強度比を算出した。この場合の発光強度は、600 秒間の予備放電を行った後に 3 回測定 of 平均値より求めた。V 分析線について得られた検量線はいずれも極めて良好な直線性を持っており、内標準線によるサンプリング量の補正が機能しているものと考えられる。それぞれの検量線に関して得られた一次相関の相関係数は 0.99999~0.99996 であった。

検量線の日間偏差を評価するために、異なった測定日を設定して得られた検量線の傾きの相対標準偏差を求めた。Table 3 はその結果をまとめたものである。3 本の V 分析線

に関して、相対標準偏差は 1.10~1.84% となりそれらの日間変動は小さい値に抑制できることが明らかとなった。長い時間スパンにおいては発光強度の変動は避けることができない実験因子となるため、内標準法を用いない場合には測定毎に検量線の再検定が必要とされる。グロー放電発光分析法では、内標準線を基準として用いることにより検量線の再評価を殆ど行う必要がないと考えられる。

#### 4. 結言

鋼試料を対象とするグロー放電発光分析法においては、鉄の中性原子線を内標準として用いることにより高精度の発光強度を行うことができる。これは、グロー放電プラズマに導入される試料量 (スパッタリング量) の経時変化を、マトリクス元素である鉄の発光線を測定することにより正確に補正することができるためと考えられる。これにより、鋼中の合金添加元素の定量精度の向上が実現できる。

本研究では、波長走査型の分光器を使用しているため、合金元素の分析線と鉄の内標準線を同時に測定することはできなかった。多チャンネル型の分光器に置き換えればこのような測定も可能であり、更なる高精度測定が期待できる。

本研究は、(社)日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成および同学会部門研究会助成を受けて行ったものである。また、環境省および(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金より受けた研究助成により研究設備の一部を購入した。以上の研究助成に深謝申し上げます。

Table 2. Net emission intensities of analytical lines of alloyed elements and their intensity ratios to the internal standard line of iron.

| Sample | Analytical line | Internal standard | Net emission intensity <sup>a)</sup> |                |        | Emission intensity ratio <sup>b)</sup> |                |        |
|--------|-----------------|-------------------|--------------------------------------|----------------|--------|--|----------------|--------|
|        |                 |                   | Average                              | Std. Deviation | RSD(%) | Average                                | Std. Deviation | RSD(%) |
| Fe-Cr  | Cr I 357.869    | Fe I 368.305      | 17248                                | 395.35         | 2.29   | 2.5735                                 | 0.0174         | 0.676  |
|        | Cr I 425.433    | Fe I 368.305      | 21155                                | 452.59         | 2.14   | 3.1561                                 | 0.0214         | 0.678  |
|        | Cr I 427.480    | Fe I 368.305      | 17196                                | 394.21         | 2.29   | 2.5678                                 | 0.0226         | 0.880  |
| Fe-Cu  | Cu I 324.753    | Fe I 370.781      | 56642                                | 1386.2         | 2.45   | 4.4416                                 | 0.0067         | 0.151  |
|        | Cu I 327.396    | Fe I 370.781      | 25138                                | 639.78         | 2.54   | 1.9643                                 | 0.0051         | 0.258  |
| Fe-V   | V II 266.321    | Fe I 368.305      | 44696                                | 912.76         | 2.04   | 4.6851                                 | 0.0254         | 0.541  |
|        | V II 292.401    | Fe I 368.305      | 34515                                | 528.04         | 1.53   | 3.6181                                 | 0.0142         | 0.392  |
|        | V II 309.310    | Fe I 368.305      | 47269                                | 783.90         | 1.66   | 4.9497                                 | 0.0121         | 0.428  |
| Fe-W   | W I 400.875     | Fe I 370.781      | 4181                                 | 153.09         | 3.66   | 0.2620                                 | 0.0012         | 0.469  |
|        | W I 407.436     | Fe I 370.781      | 2603                                 | 109.23         | 4.19   | 0.1634                                 | 0.0010         | 0.630  |

a) in 18 replicates, b) in 6 replicates

Table 3. Daily variations in calibration factor for the determination of vanadium in Fe-V binary alloy samples.

| Analytical line | Internal standard | Slope of calibration curve <sup>a)</sup> |                |        |
|-----------------|-------------------|--|----------------|--------|
|                 |                   | Average                                  | Std. Deviation | RSD(%) |
| V II 266.321    | Fe I 368.305      | 10.3287                                  | 0.1265         | 1.23   |
| V II 309.310    | Fe I 368.305      | 10.8198                                  | 0.1189         | 1.10   |
| V II 292.401    | Fe I 368.305      | 7.6626                                   | 0.1408         | 1.84   |

a) in 5 replicates

## 文 献

- 1) 門間改三, 須藤 一: 鉄鋼材料とその熱処理, 第8-15章, 日本金属学会, (1974).
- 2) 佐伯正夫: 鉄鋼の迅速分析, 第2章, 地人書館, (1998).
- 3) JIS G 1253-1995: 鉄及び鋼, スパーク放電発光分光分析法.
- 4) 日本鉄鋼協会編: 製鋼工程管理分析の高速化と高感度化の研究, 日本鉄鋼協会, (2001).
- 5) R. Payling, D.G. Jones and A. Bengtson (Eds.): *Golw Discharge Optical Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons, Chichester, (1997).
- 6) K. Wagatsuma: *Appl. Spectrosc. Rev.*, **37** (2002), 223.
- 7) K. Wagatsuma, K. Kodama and H. Park: *Anal. Chim. Acta*, **502** (2004), 257.
- 8) K. Wagatsuma: *Bunseki Kagaku*, **502** (2004), 257.
- 9) K. Wagatsuma: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 593.
- 10) K. Wagatsuma: *Anal. Sci.*, **15** (1999), 517.
- 11) K. Wagatsuma: *ISIJ Int.*, **42** (2000), 783.
- 12) K. Wagatsuma: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 108.
- 13) J.R. Fuhr, G.A. Martin, W.L. Wiese, and S.M. Younger: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10** (1981), 305.