

委員会報告

UDC 543.423 : 669.1

二元系標準試料を用いた発光分光分析の共存元素の影響調査*

井 樋 田 睦**・佐 藤 利 光***

Inter-element Effects in Photoelectric Emission Spectrometric Analysis of Steel

Mutsumi IHIDA and Toshimitsu SATO

1. 結 言

発光分光分析法における共存元素影響の問題は、発光分光分析分科会発足当初から重要な検討課題で、過去 15 年の活動中各種の共同調査あるいは共同実験が行われてきた。その概要は次のとおりである。

(1) 第 2～3 回分科会 (昭和 38 年) : 「発光分光分析に関する調査報告」が各事業所から提出された。その中で、検量線の層別例、共存元素の強度による補正例などが報告された。

(2) 第 4～8 回分科会 (昭和 39—41 年) : 炭素鋼、低合金鋼分析共同実験を行い、重回帰分析による共存元素の影響解析が各事業所ごとに試みられた^{1)～3)}。

(3) 第 18～19 回分科会 (昭和 46 年) : 住友金属 (株) 提供の二元系合金鋼を用いて、共存元素の影響調査共同実験が 5 事業所によつて行われた^{4)～6)}。

(4) 第 19～20 回分科会 (昭和 46～47 年) : 微量元素分析共同実験が行われ、その中で影響元素の任意調査が行われた^{7)～10)}。

(5) 第 24～25 回 (昭和 49 年) : 「発光分光分析に関する情報調査」が行われ、そのなかで妨害補正元素、補正方式などが各所から報告された。

以上のほかに個別の研究報告も多数提出されている。しかし全般的、統一的な影響元素の調査およびその補正方法は、適切な実験試料の入手や実験方法の困難さのために容易に確立されないまま推移して来た。その後、第 27 回分科会 (昭和 50 年) において、再び共存元素の影響調査共同実験が強く要望された。これをうけて分科会の小委員会 (現幹事会) ではこの問題をとりあげ検討を開始することにした。たまたま分析部会の蛍光 X 線分析

分科会で補正係数調査用に溶製した Fe と X 元素の純二元素に近く、しかも X 元素の含有範囲の広い理想的な実験試料を各所が保持していることに着目し、小委員会は広範囲かつ定量的な影響量の把握を目的とした実験計画を立案し、第 28 回分科会 (昭和 51 年) に提案し承認された。以後実験に 1 年、整理に 1 年、更に結果の確認実験に 1 年を費やしてこの実験は終了した。

表 1 基準検量線作成に用いた市販標準試料

N B S	1165	J S S	461-5
N B S	1166	J S S	162-1
J S S	420-5	J S S	163-1
J S S	421-5	J S S	164-1
J S S	430-5	J S S	165-1
J S S	440-5	J S S	166-1
J S S	460-5	J S S	167-1

表 2 実験供試料 FXS (Fe-X 二元系試料) 一覧表

Fe-X の X 元素	試料数	X の濃度範囲 (%)	不純物含有量 (%)
Si	5	0.210 ~ 2.670	0.084 ~ 0.253
Mn	5	0.968 ~ 9.930	0.029 ~ 0.032
P	5	0.0373 ~ 0.3213	0.041 ~ 0.075
S	5	0.0183 ~ 0.0992	0.052 ~ 0.083
Ni	6	0.518 ~ 35.127	0.503 ~ 0.567
Cr	6	0.50 ~ 30.25	0.346 ~ 0.372
Mo	4	1.002 ~ 7.072	0.346 ~ 0.361
Cu	3	0.203 ~ 0.995	0.326 ~ 0.354
Al	5	0.175 ~ 1.438	0.286 ~ 0.366
Ti	5	0.194 ~ 1.485	0.282 ~ 0.385
Nb	5	0.208 ~ 1.617	0.398 ~ 0.593
Co	7	0.500 ~ 20.028	0.452 ~ 0.565
W	7	0.51 ~ 19.78	0.153 ~ 0.406
V	4	0.21 ~ 2.04	0.352 ~ 0.405

* 昭和 55 年 2 月 19 日受付 (Received Feb. 19, 1980)

** 本会共同研究会分析部会発光分析分科会主査 日本鋼管(株)技術研究所 工博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*** 本会共同研究会分析部会発光分析分科会 幹事 日本鋼管(株)京浜製鉄所 (Keihin Works, Nippon Kokan K. K.)

表 3 参加实验所分别分析線波長一览表

[illegible]

この実験に参加した事業所数は 21, 調査の対象とした共存元素数は 14, 調査した分析線総数は 33 である。以下に報告する内容は, この実験を総合的に整理したものである。

2. 実験方法

共存元素の影響度を調べる方法は種々考えられるが, 本実験では次の方法を採用した。

2.1 基準検量線

市販標準試料の中から Fe が 98% 以上で, かつ低濃度域の検量線作成に適したものを各元素毎に選定して作成した。用いた市販標準試料群を表 1 に示す。

2.2 実験供試料

蛍光 X 線分析分科会で溶製した Fe-X 二元系試料 (以下 FXS と略記する) を共存元素の影響量測定用試料として用いた。X 元素の種類は Si, Mn, P, S, Ni, Cr, Mo, Cu, Al, Ti, Nb, Co, W, V の 14 元素である。用いた FXS 試料の概要を表 2 に示す。

2.3 測定分析線

各所の実験に使用する装置で測定可能な全元素 (分析線) とした。参加実験所と分析線波長一覧表を表 3 に示す。

2.4 分析条件と標準化

各所の現行条件とした。

2.5 影響度の解析

下記の手順により解析を行つた。

表 4 共存元素の影響度解析手順表
(例 S に及ぼす Mn の影響)

FXS 試料 No.	308	309	310	311	312
Mn 含有量 (X) %	0.968	2.000	4.022	6.370	9.930
S 量基準値 (C) %	0.004	0.005	0.006	0.007	0.009
S 量測定値 (x) %	0.0017	0.0043	0.0083	0.0134	0.0210
バイアス (d=x-C) %	-0.0023	-0.0007	0.0023	0.0064	0.0120

d-X の回帰式 $d=0.0016X-0.0039$

相関係数 $r=1.00$

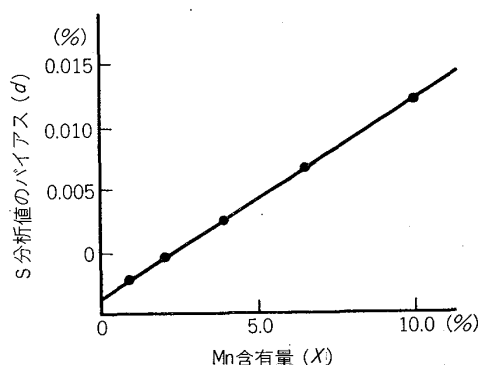
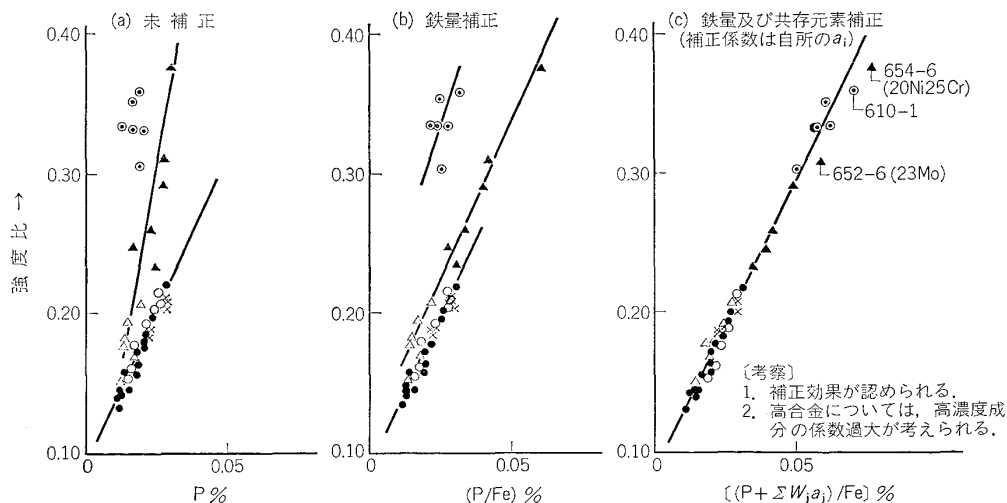


図 1 共存元素の影響度解析—含有量とバイアスの相関図 (例 S に及ぼす Mn の影響)



標準試料

- × JSS 420-5~461-5 普通鋼シリーズ (Fe 98~99 %)
- △ JSS 600-1~605-1 工具鋼シリーズ (Fe 90~96 %)
- JSS 150-5~155-5 検量線シリーズ (Fe 94~95 %)
- ▲ JSS 650-6~655-6 ステンレス鋼シリーズ (Fe 51~83 %)
- JSS 500-1~511-1 強靱鋼シリーズ (Fe 93~97 %)
- ◎ JSS 606-1~611-1 高速度鋼シリーズ (Fe 65~81 %)
- JSS 512-1~517-1 肌焼鋼シリーズ (Fe 93~99 %)

図 2 P (178.2 nm) の濃度-強度関係図の一例 (発光-615)¹¹⁾

表 5 実験結果集計表

分析線 (nm)	共存 元素 (X _i)	実験所数 (N)	全 平 均		r ≥ 0.90 のデータについての集計								近接線波長 (アーク強度) (分析線波長±0.1nmの範囲)	代表的 $\bar{a}$	n の 有意水準	
			$\bar{r}$	$\bar{a}$	実験所数 (n)	n/N(%)	$\bar{r}$	$\bar{a}$	σ_a	特異な a_i	特異な a_i 除外の					
											$\bar{a}$	σ_a				
P 177.50	Si	11	0.31	2	0	0	1.00	10	5	22 20	8	2	177.494 (20)	8	◎	
	Mn	11	1.00	10	11	100	1.00	10	5	20			177.569 (6)	177.519 (2)		
	S	11	-0.47	-60	0	0										
	Ni	11	0.99	5.5	11	100	0.99	5.5	1	1			177.575 (120)	177.499 (2)	5.5	
	Cr	11	0.82	2	10	91	0.98	2.4	1	1			177.506 (3)	177.489 (1)	2.4	
	Mo	12	0.34	1	7	58	0.99	2	2	2			177.517 (2)	177.484 (1)	2	
	Cu	11	1.00	278	11	100	1.00	278	278	1107	196	43	FXS 348	177.482 (2)	196	
	Al	10	0.83	15	7	70	0.97 ($\begin{smallmatrix} 0.99 \\ -0.98 \end{smallmatrix}$)	18 ($\begin{smallmatrix} 86 \\ -4 \end{smallmatrix}$)	3						18	
	Ti	7	-0.07	10	($\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 \end{smallmatrix}$)	($\begin{smallmatrix} 14 \\ 14 \end{smallmatrix}$)	0.97	39	43	132	24	16	177.475 (500)	24	△	
	Nb	10	0.89	31	7	70	0.97	39	43	132	24	16	177.458 (10)	177.442 (500)	△	
	Co	8	-0.44	-1	0	0										
	W	10	0.99	21	10	100	0.99	21	21	80	14	2		14	◎	
	V	11	0.95	46	10	91	0.96	49	118	403	9	4		9	◎	
P 178.29	Si	9	0.46	4	0	0	0.99	6	2				178.323 (50)	6	◎	
	Mn	9	0.97	5	8	89	0.99	6	2				178.372 (20)	178.263 (5)		
	S	8	-0.73	-69	0	0							178.225 (12)	2	◎	
	Ni	9	0.95	2	9	100	0.95	2	1				178.275 (60)	4	△	
	Cr	9	0.95	3	7	78	0.99	4	1				178.299 (25)	44	◎	
	Mo	9	1.00	44	9	100	1.00 ($\begin{smallmatrix} 0.93 \\ -0.97 \end{smallmatrix}$)	44 ($\begin{smallmatrix} 40 \\ -13 \end{smallmatrix}$)	11				178.335 (20)	178.296 (10)		
	Cu	9	-0.27	0	($\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 \end{smallmatrix}$)	($\begin{smallmatrix} 11 \\ 33 \end{smallmatrix}$)	0.94	25				178.380 (20)				
	Al	9	0.81	16	3	33	0.94	25					178.358 (1)			
	Ti	7	-0.30	-12	2	28	-0.93	39					178.322 (1)			
	Nb	6	-0.17	-1	0	0							178.312 (10)	178.297 (2000)	6	
	Co	7	0.96	5	6	86	0.97	6	3						◎	
	W	7	1.00	53	7	100	1.00	53	21	99	46	5		46		
	V	9	0.51	4	3	33	0.96	8								

(注) (1) a の単位は ppm/% (3) 有意水準: ◎ 1% 有意 (4) $|r| \geq 0.90$ のデータで正負の両方の結果が得られたものは () でその両方を記載した.
 (2) 特異な a_i は棄却検定において, 危険率 1~5% で棄却されるもの
 ◎ 5% 有意
 △ 5% より大

表 6 影響元素の n/N , n の有意水準及び代表的 $\bar{a}$ 一覧表

共存元素 (X_1) 分析線	Si		Mn		P		S		Ni		Cr		Mo		Cu		Al		Ti		Nb		Co		W		V	
	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$	n/N	$\bar{a}$
C 193.09		8																										
Si 212.42		9																										
Si 251.61		46																										
Si 288.16		11																										
Mn 293.31																												
P 177.50		8																										
P 178.29		6																										
S 180.73		13																										
Cu 327.40		4																										
Cu 213.60		6																										
Ni 231.60		7																										
Ni 227.72		123																										
Ni 225.39		10																										
Cr 267.72		47																										
Cr 298.92		55																										
Cr 286.26		47																										
Mo 202.03		10																										
Mo 277.54		258																										

(注) n/N : $d-X$ の相関係数 0.90 以上の実験所数 (n) / 全実験所数 (N) $n/N \geq 50\%$ 以上のみ記載水準: (n の有意水準) 相関係数 0.90 以上の実験所数 (n) が統計的に有意か否かを符号検定したときの有意水準で, 次のように記号化した。
◎: 1% 有意水準, ○: 5% 有意水準, △: 5% 有意水準よりも大きい $\bar{a}$: 相関係数 0.90 以上の $\bar{a}$; 中棄却限界値を超えるものを除いた平均値である。 単位は ppm/%

[illegible]

(3) 近接線 スペクトル線
波長¹⁶⁾~¹⁸⁾ から近接線の調査を行つた.

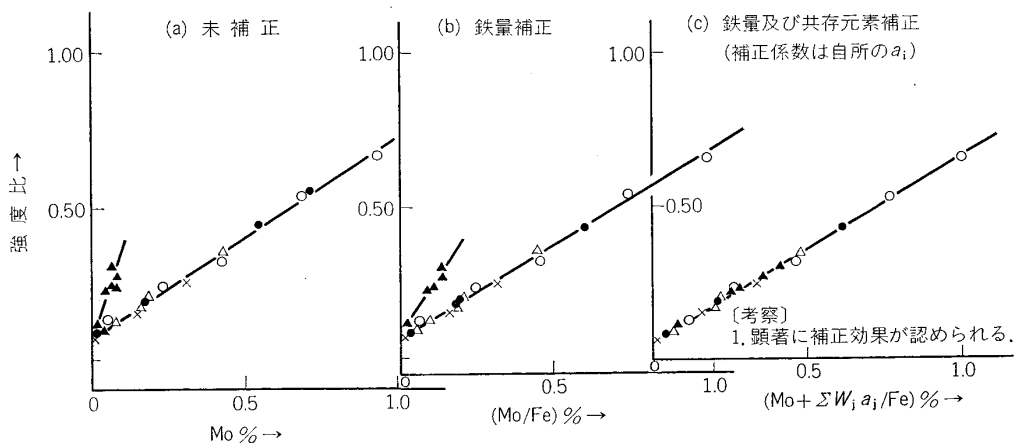
表 7 共存元素の影響量算出例
分析線: Si 212.4 nm 試料: JSS 420-5 $\bar{a}$: 表 6 の値

成 分	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	As	Sn	Al	Ti	Nb	Co	W	V	$\Sigma W_j \bar{a}_j$
含有率 (%)	0.10	0.012	0.32	0.029	0.038	0.11	0.16	0.054	0.018	0.010	0.012	—	—	—	—	—	—	—
$\bar{a}$ (ppm/%)	—	—	9	—	—	430	13	—	269	—	—	—	—	133	—	—	—	—
$W_j \bar{a}_j$ (ppm)	—	—	2.88	—	—	47.30	2.08	—	4.84	—	—	—	—	—	—	—	—	57.1

表 8 補正係数適用例 (NBS 1161~1168)

試 料	元 表 (%) スペクトル線 nm	C	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Co	Ti	Al
		193.0	212.4	293.3	177.5	327.4	231.6	267.7	202.0	311.0	258.0	324.2	396.1
N B S 1161		0.15	0.047	0.36	0.053	0.34	1.73	0.13	0.30	0.024	0.26	—	—
		0.15	0.072	0.36	0.055	0.34	1.73	0.13	0.30	0.030	0.26	—	—
N B S 1162		0.40	0.28	0.94	0.045	0.20	0.70	0.74	0.08	0.058	0.11	0.037	0.023
		0.40	0.29	0.94	0.047	0.20	0.70	0.74	0.08	0.066	0.12	0.039	0.026
N B S 1163		0.19	0.41	1.15	0.031	0.47	0.39	0.26	0.12	0.10	0.013	0.010	0.027
		0.19	0.44	1.15	0.033	0.47	0.39	0.27	0.12	0.11	0.028	0.013	0.029
N B S 1164		0.54	0.48	1.32	0.017	0.094	0.135	0.078	0.029	0.295	0.028	0.004	0.005
		0.54	0.49	1.32	0.018	0.096	0.136	0.083	0.030	0.301	0.041	0.006	0.006
N B S 1165		0.037	0.029	0.032	0.008	0.019	0.026	0.004	0.005	0.002	0.008	0.20	0.19
		0.034	0.030	0.032	0.008	0.019	0.027	0.004	0.006	0.007	0.011	0.20	0.19
N B S 1166		0.065	0.025	0.113	0.012	0.033	0.051	0.011	0.011	0.007	0.046	0.057	0.015
		0.065	0.027	0.113	0.012	0.033	0.051	0.012	0.011	0.009	0.048	0.057	0.015
N B S 1167		0.11	0.26	0.275	0.033	0.067	0.088	0.036	0.021	0.041	0.074	0.26	0.16
		0.11	0.27	0.276	0.034	0.068	0.089	0.038	0.022	0.050	0.085	0.26	0.16
N B S 1168		0.26	0.075	0.47	0.23	0.26	1.03	0.54	0.20	0.17	0.16	0.011	0.042
		0.26	0.093	0.47	0.23	0.26	1.03	0.54	0.20	0.18	0.17	0.012	0.047

上段: 標準値, 下段: 共存元素補正後の検量線作成用標準値, 共存元素の影響量は代表的 $\bar{a}$ で計算した。(すなわち $\Sigma W_j \bar{a}_j$ ppm)



標準試料

- JSS 150-1~155-1 検量線シリーズ (Fe 91~95 %)
- × JSS 165-1~167-1 標準化シリーズ (Fe 99 %)
- JSS 506-1~511-1 強靱鋼シリーズ (Fe 93~97 %)
- △ JSS 600-1~605-1 工具鋼シリーズ (Fe 90~95 %)
- ▲ JSS 650-1~655-1 ステンレス鋼シリーズ (Fe 53~82 %)

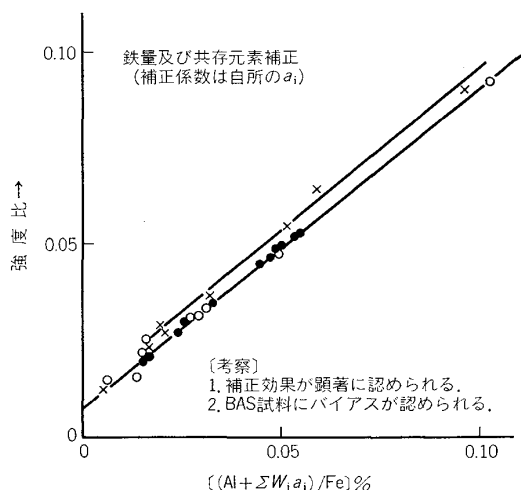
図 3 Mo (277.5 nm) の濃度-強度関係図の一例 (発光-622)¹²⁾

3. 実験結果

表5に今回の実験結果を最終的に整理したものの中から一例としてPについての結果を示す。影響があると判断された共存元素について、元素名及び $|r| \geq 0.90$ の集計欄を太字で示し、また σ_a 、特異な a_i 、代表的な $\bar{a}$ 及び n の有意水準を記載した。また $|r| \geq 0.90$ のデータで正、負両方の結果が得られたものは表5のTi, Cuで例示したように()でその両方を記載した。表5にはPの実験結果しか示さなかったが、この実験により現在実用されている分析線の大部分(33分析線)について、Cを除く13~14元素の影響の程度を知ることができた。すなわち、影響元素の一般的影響量は代表的 $\bar{a}$ により、所間のばらつきは σ_a により、また共通性の程度は n の有意水準で判断することができる。表6は実験結果を使用に便利のように要約したもので、各分析線ごとに影響元素の n/N 、 n の有意水準、代表的 $\bar{a}$ を示した。ここで実験所数が1~2のデータについては実験の一例として掲載した。

4. 補正係数の適用結果

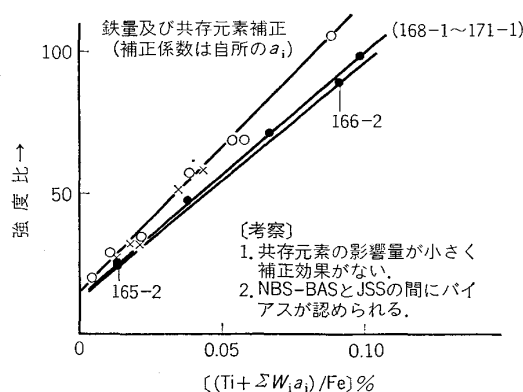
一例としてJSS(420-5)標準試料の成分と、Si 212.4 nmに対する共存元素の影響量($\sum W_j \bar{a}_j$ ppm)の計算方



標準試料

- JSS 162-2~167-2 標準化シリーズ (Fe 98~99 %)
- JSS 168-1~175-1 微量元素シリーズ (Fe 99 %)
- NBS 1161~1168 低合金鋼シリーズ (Fe 96~99 %)
- NBS 1261~1265 特殊鉄鋼シリーズ (Fe 94~99.9 %)
- × BAS SS 50~60 軟鋼特殊元素シリーズ (Fe 98~99 %)

図4 Al(396.1 nm)の濃度-強度関係図の一例 (発光-608)¹³⁾



標準試料

- JSS 165-2~167-2 標準化シリーズ (Fe 99 %)
- JSS 168-1~171-1 微量元素シリーズ (Fe 99 %)
- NBS 1161~1168 低合金鋼シリーズ (Fe 96~99 %)
- NBS 1261~1265 特殊鋼シリーズ (Fe 94~99.9 %)
- × BAS SS 50~55 軟鋼特殊元素シリーズ (Fe 98~99 %)

図5 Ti(324.2 nm)の濃度-強度関係図の一例 (発光-618¹⁴⁾, 626)¹⁵⁾

法を表7に示す。このようにして求めた影響量を NBS 1161-1168 に適用して補正した結果を表8に示す。

表8から分かるように元素としてはSi, P, Al等については補正効果があるが、C, Mn, Ni等には補正の効果は見られない。

5. 確認実験

共同実験で求めた共存元素の補正係数の有効性を確認するために市販標準試料によって検討した。その結果の数例を、濃度-強度関係図によって示す。図2のP、図3のMoは補正効果が顕著な例であり、図4のAl(396.1 nm)の場合には共存元素補正によって顕著な精度の向上が見られるが、市販標準試料間にバイアスも見られる。図5のTiは補正効果は見られないが、図4と同様にNBS, BASとJSSの間にバイアスが見られる。

実際には $\sum W_j a_j$ が小さく、補正不要と考えられるのに濃度と強度の関係ではばらつきの大きい元素があり、いつばうにおいては、 $\sum W_j a_j$ が比較的大きく補正効果が期待されるのに実際にはばらつきが小さくならない元素もある。総合的に考えると、これらの現象は単に鉄量補正や重複スペクトル線の補正だけでは説明できない問題のあることを示すもので、冶金の履歴あるいは組織、元素の存在形態などの影響が相対的に大きな比重を占めているためと考えられる。

6. 実験結果のまとめ

以上述べて来た検討結果を項目毎にまとめると次のとおりになる。

(1) 通常の分析濃度に対し影響量が小さいために実用的には補正不要と考えられる分析線; C 193.0 (ただし Al の影響を除く), Mn 293.3, Cu 213.6, 327.4, Ni 231.6, Cr 267.7, Mo 202.0, Ti 324.2, 337.2, B 206.7, Zv 339.2, Ca 393.3

(2) 補正により正確度向上が期待できる元素の分析線; Si 212.4, 251.6, 288.1, P 177.5, 178.2, Ni 227.7, Cr 298.9, Mo 277.5, V 311.0, Co 258.0, 345.3, Al 308.2, 396.1, As 197.2, Sn 189.9, B 182.6, Nb 319.5, Pb 405.7

(3) 補正不要と考えられるのに確認実験では正確度の悪い元素: C, Ti, Zr

(4) 補正効果が期待されるのに確認実験では正確度がほとんど向上しない元素: Nb

(5) 補正効果はあるが一部の試料に問題のあることが確認実験で判明した元素: Al, V, Sn, As, B

上記の(3)(4)(5)に属する元素は共存元素の影響のほか組織、存在形態などの影響を受けるものと考えられる。

7. 総 括

分科会発足以来の懸案であつた統一かつ広範囲な共存元素の影響調査を FXS 二元系標準試料を用いて行つた。今回の調査は以下のような特色を持つ。

(1) 二元系試料の X 元素の濃度の範囲が広いために、X 元素の影響度の調査の確実性が高い。

(2) 共同実験 (21ヶ所) のために影響度の客観的な把握ができた。

(3) 広範囲の調査を行うことができた。すなわち分析元素 20, 分析線数 33, 共存元素の種類 14

(4) 分析線別に影響元素の種類と影響量(影響係数)を明らかにし、係数の確認を市販標準試料を用いて

行つた。

このようにして、現在使用されている分析線の大部分について共存元素の影響を明らかにし、正確度向上の基礎資料を得ることができた。今後残された課題、すなわち組織や元素の存在状態の問題については各所の一層の活発な研究を期待したい。

本報告を終了するに当たつて、本実験の基礎である FXS 二元系標準試料の微量元素基準値を決定していただいた蛍光 X 線分析分科会に謝意を表する。また本報告は、計画の段階から積極的に参画された小委員会(現幹事会)委員、実験およびまとめを担当された各所担当委員の方々の多大の労によつて完成されたものであることを特に付記する。

文 献

日本鉄鋼協会共同研究会分析部会

- 1) 発光分光分析分科会資料-発光(68)(在京委)
- 2) 同 上 -発光(94)(在京委)
- 3) 同 上 -発光(113)(在京委)
- 4) 同 上 -発光(248)(神鋼中研)
- 5) 同 上 -発光(307)(八幡東研)
- 6) 同 上 -発光(377)(小委員会)
- 7) 同 上 -発光(323)(神鋼尼崎)
- 8) 同 上 -発光(325)(愛知鋼)
- 9) 同 上 -発光(328)(住金鋼管)
- 10) 同 上 -発光(329)(住金鋼管)
- 11) 同 上 -発光(615)(鋼管京浜)
- 12) 同 上 -発光(622)(神鋼高砂)
- 13) 同 上 -発光(608)(鋼管京浜)
- 14) 同 上 -発光(618)(住金鋼管)
- 15) 同 上 -発光(626)(新日鉄八幡)
- 16) G. R. HARISON: "Wavelength Tables" (1939) The Technology Press, M. I. T.
- 17) R. L. KELLY: "A Table of emission lines in the vacuum ultraviolet for all elements" (1959), Stanford Research Institute.
- 18) A. Z. Zaidel, et. al., "Tables of Spectral lines", (1970), IFI/Plenum Data Corporation.