

討30 発光分光分析における PDA 処理方法の検討

川崎製鉄 (株) 千葉製鉄所 ○近藤喜代太 荻原昭男

1. 緒言 数年前には、発光分光分析装置の性能も、ほぼ坪に達した感をもっていたが、全積分測光方式に代って PDA 測光方式が開発され、新しい分野への進展が始った。まず、鋼中の S 、 Al の分析が可能となったのははじめ、 Ti 、 Al の分析精度も向上した。その後、分析所要時間も従来方式と大差なく全測定元素が PDA 測光方式で定量できるようになり、全般的に分析精度の向上が計られつつある。

本装置の特に優れた機能は、発光パルスの強度がどのように分布しているか、一目で観察できることと、得られたデータの処理方法の種類が豊富で、かつ容易に選択できることである。したがって、発光条件の研究にも数多くの情報が早く得られるために非常に有効である。またデータ処理の種類が豊富なためにその組合せも多く、より高精度の処理条件を探索するには莫大な実験を必要とするが、それ相応の安定した高い分析精度が期待できる。反面、取扱う内容が多くなり、作業性が多少悪くなった点もある。

2. カットレベル PDA 測光方式の最も大きい特徴のひとつとして、測光時にモニター元素の測光値があらかじめ設定した範囲内に収まったパルスについてのみ測光を行う、いわゆるカットレベル方式のために分析精度の向上が期待できる。

図 1 は、モニターとして、 Fe $2714 \text{ \AA}$ 、 $2874 \text{ \AA}$ の 2 波長を用いて上下限各 25% カットを設定したその一例として銑鉄と鋼について各直 1 回、38 日間のカットレベルの推移を調べたものである。図から銑鉄のレベル変動が大きく、したがって、銑鉄試料による不安定なカットレベルの設定よりも、図 1 の右端に示した X に近い値が得られるような高合金鋼試料を用いる方が銑鉄の分析精度の向上が計られる。

また、 Fe の 2 波長の挙動をみると同じ傾向を示し、この 2 つの波長においては、2 波長を採用した効果はないように判断される。図 2 は、図 1 に対応して特定試料の測光時の総サンプリング回数を記録したもので、図 1 と同様銑鉄の安定性が悪く、自銑試料の分析の難しさを物語っている。表 1 は、カットレベルを大まかに変更した場合の平行測定の精度を調べたもので、期待したようなカットレベルの効果が見られない。表 1 の ②～⑤ は、①の検量線を流用したために測定値に多少の差がでている。

3. 微量成分の分析精度 表 2 は、 Ti 、 Zr の微量域について SPQ 80 と比較したもので、PDA 法に約 2 倍の精度向上がみられる。 S についても記載はしていないが同様の傾向を示している。ここで用いたデータ処理方法は、 χ^2 分布の中央値を用い、内標準による除算は行なっていない。

4. PDA の長所と短所 1 および 3 項で述べた以外に高合金鋼の精度が向上し、X 線分析とほぼ同等の精度が得られている (層別検量線による)。したがって、X 線分析よりも試料の研磨、分析所要時間および C の同時定量等において作業性が非常によい。一方、短所として各グループ毎にレベルセットが必要なこと、データ処理が異なるグループはグループ間の共通標準化が不可能なため標準化時間が長く、したがって、標準試料の損耗も早い。また R 分布処理は各取込みパルス毎に測定元素の強度を内標準元素の強度で除算するため分析所要時間が長くなり、R 分布処理元素の制約をしなければ作業能率が低下する。そのほか検量線作成のための作業負担も従来法に比べて大巾に増える。

5. 結言 全元素 PDA 測光方式で迅速に分析が可能となり、分析精度は全般的に向上している。特に長時間の安定性が増している。しかしまだ初歩的な検討段階にあり、今後の検討すべき未知の内容が山積しているように思われる。発光条件を含め、より高能率、高精度化とより多くの組成形態分析への発展が望まれる。

図1 モニター強度の推移

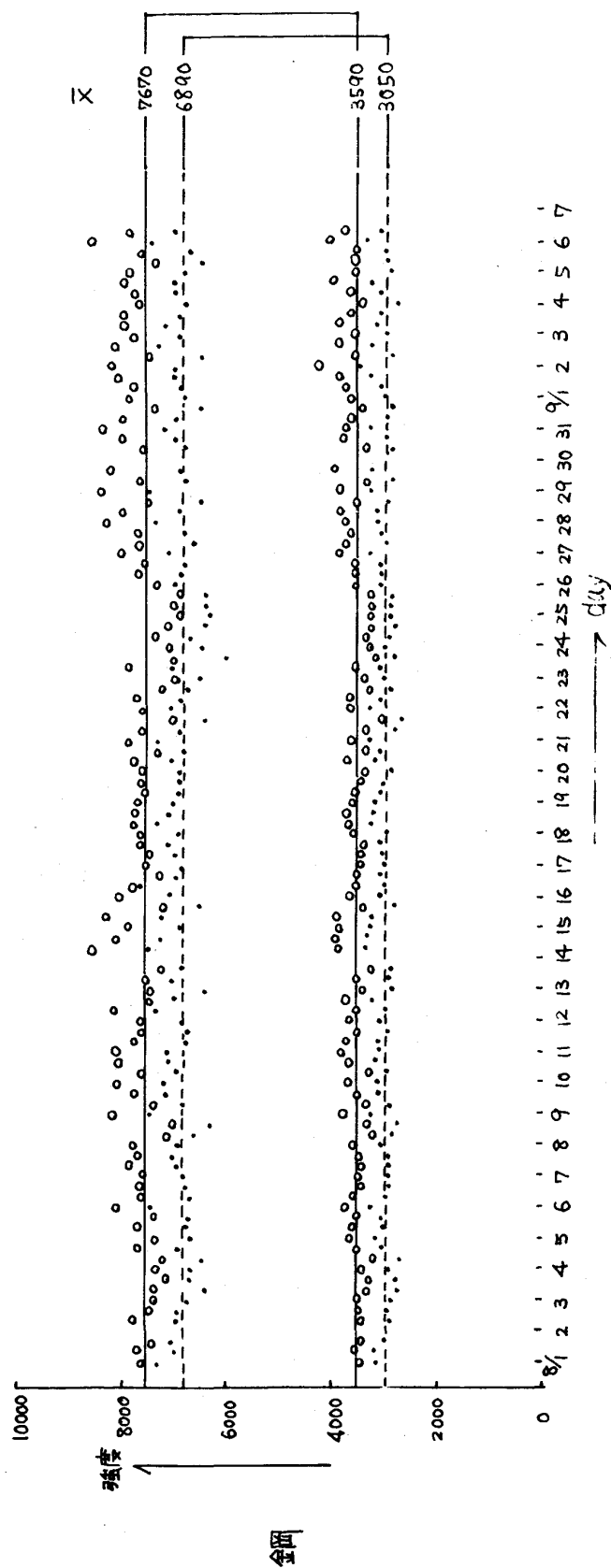
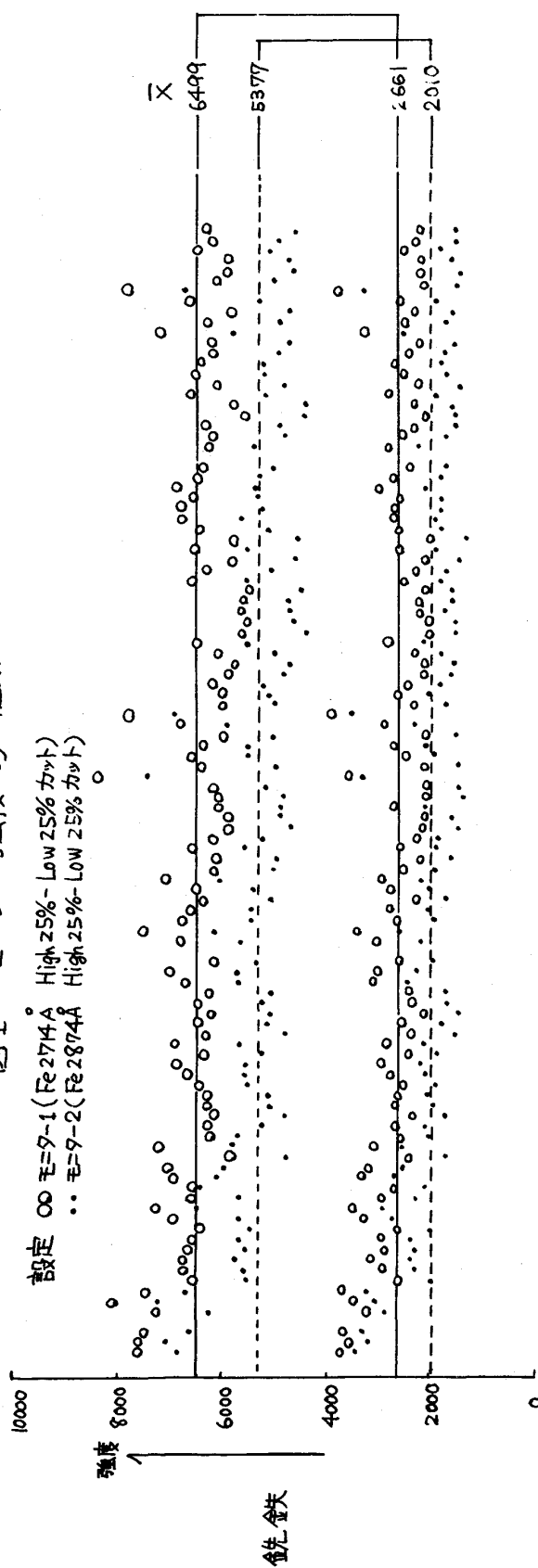


図2 総サンプリングパルス数の推移

TN/N (総サンプリングパルス数/データ処理パルス数)

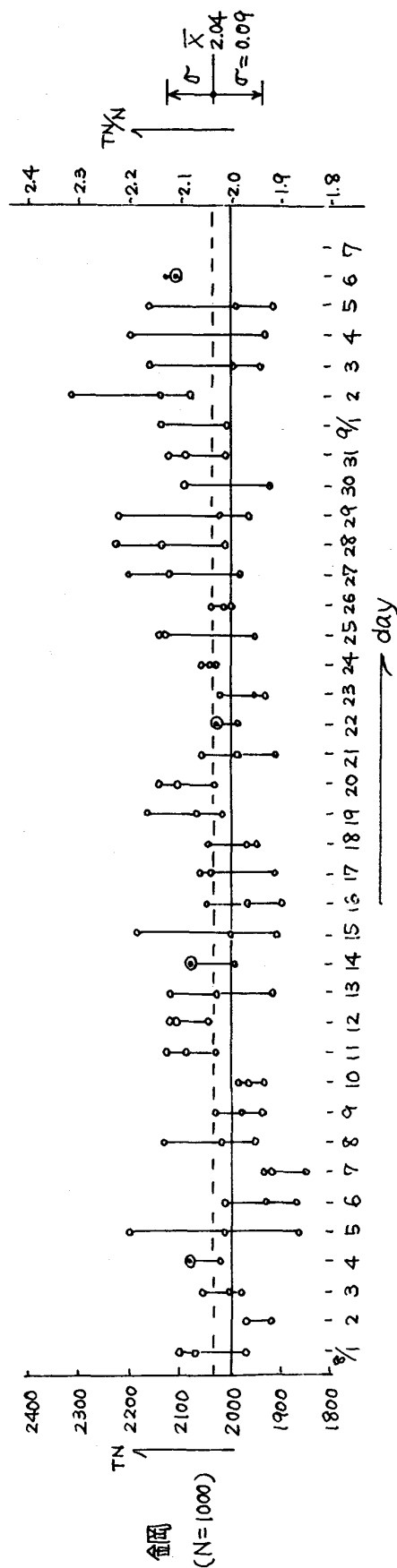
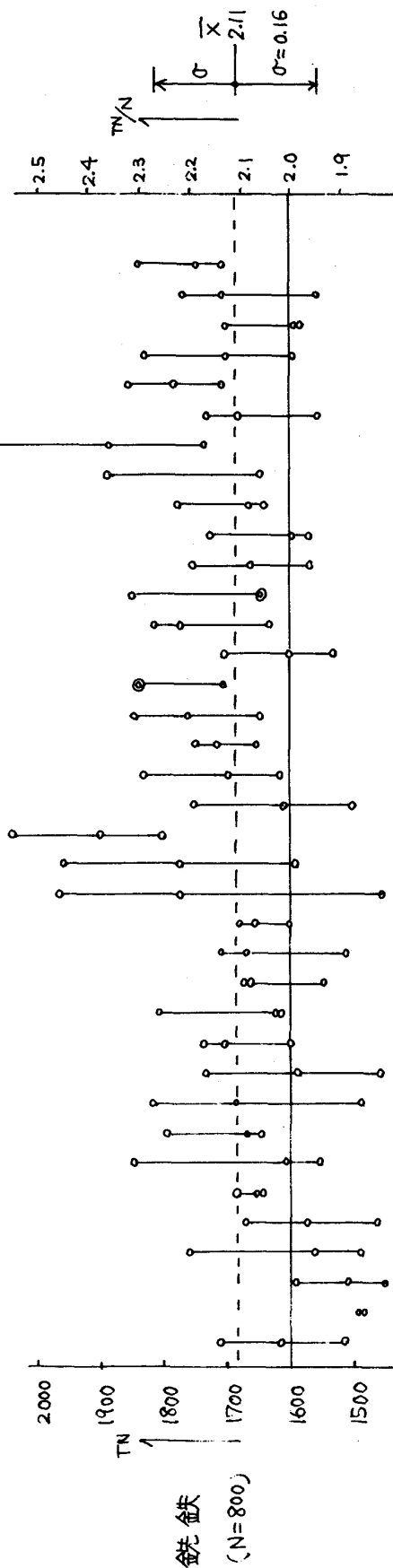


表1 PDA法によるカットレベルの検討

① Fe 2714 Å ±25% F25% カット
Fe 2874 Å ±25% F25% カット

レベルセット (3516-7908)
(2884-6960)

	C	Si	Mn	P	S
1	0.199	0.381	1.323	0.0114	0.0107
2	0.197	0.386	1.322	0.0111	0.0104
3	0.197	0.383	1.332	0.0110	0.0109
4	0.195	0.382	1.321	0.0114	0.0100
5	0.200	0.382	1.332	0.0114	0.0105
6	0.194	0.380	1.318	0.0110	0.0102
$\bar{X}$	0.197	0.382	1.325	0.0112	0.0105
$\sigma_{\bar{X}}$	0.002	0.002	0.006	0.0002	0.0003
CV	1.2	0.5	0.5	1.8	3.1

② Fe 2714 Å ±45% カット
Fe 2874 Å ±45% カット

レベルセット (0000-5932)
(0000-5112)

	C	Si	Mn	P	S
1	0.192	0.374	1.344	0.0115	0.0091
2	0.188	0.376	1.349	0.0127	0.0095
3	0.189	0.373	1.336	0.0119	0.0104
4	0.190	0.378	1.342	0.0123	0.0093
5	0.188	0.377	1.359	0.0117	0.0095
6	0.190	0.380	1.326	0.0123	0.0091
$\bar{X}$	0.190	0.376	1.343	0.0121	0.0095
$\sigma_{\bar{X}}$	0.002	0.003	0.011	0.0005	0.0005
CV	0.8	0.7	0.8	3.7	5.1

③ Fe 2714 Å F45% カット
Fe 2874 Å F45% カット

レベルセット (5124-16380)
(4320-16380)

	C	Si	Mn	P	S
1	0.193	0.344	1.272	0.0125	0.0094
2	0.195	0.344	1.263	0.0127	0.0102
3	0.192	0.351	1.275	0.0132	0.0098
4	0.192	0.346	1.266	0.0125	0.0097
5	0.196	0.346	1.263	0.0124	0.0088
6	0.196	0.346	1.267	0.0127	0.0093
$\bar{X}$	0.194	0.346	1.268	0.0127	0.0095
$\sigma_{\bar{X}}$	0.002	0.003	0.005	0.0003	0.0005
CV	1.0	0.7	0.4	2.3	5.0

表2 微量 Ti, Zr の分析精度の比較 (ppm)

成分	GVM-100 SPQ-80				GVM-100 RE-11			
	Ti		Zr		Ti		Zr	
試料 No	A	B	A	B	C	B	C	B
ICP分析値	25	15	11	4	32	15	8	4
n	12	12	12	12	12	12	12	12
$\bar{X}$	27	16	9	6	34	16	9	4
R	6	6	6	6	3	4	1	2
σ	17	21	19	22	10	10	5	5
CV (%)	62	131	21	367	29	62	54	150

④ Fe 2714 Å ±25% F25% カット

レベルセット (3744-7744)
(3744-7744)

	C	Si	Mn	P	S
1	0.197	0.374	1.320	0.0126	0.0105
2	0.203	0.370	1.328	0.0122	0.0114
3	0.197	0.368	1.324	0.0123	0.0108
4	0.196	0.370	1.330	0.0122	0.0105
5	0.199	0.370	1.320	0.0123	0.0104
6	0.199	0.370	1.340	0.0113	0.0112
$\bar{X}$	0.199	0.370	1.327	0.0122	0.0108
$\sigma_{\bar{X}}$	0.003	0.002	0.008	0.0004	0.0004
CV	1.3	0.5	0.6	3.6	3.8

⑤ Fe 2874 Å ±25% F25% カット

レベルセット (3004-6724)
(3004-6724)

	C	Si	Mn	P	S
1	0.191	0.387	1.329	0.0123	0.0108
2	0.187	0.381	1.327	0.0123	0.0108
3	0.186	0.387	1.323	0.0120	0.0112
4	0.186	0.382	1.321	0.0123	0.0106
5	0.190	0.384	1.327	0.0123	0.0101
6	0.188	0.383	1.316	0.0121	0.0107
$\bar{X}$	0.188	0.384	1.324	0.0122	0.0107
$\sigma_{\bar{X}}$	0.002	0.003	0.005	0.0001	0.0004
CV	1.1	0.7	0.4	1.1	3.3