

可搬型発光分光分析装置

下 菌 俊 幸 *

Toshiyuki Shimozono

岩 波 隆 **

Takashi Iwanami

1. はじめに

鉄鋼中の含有元素を定量分析する場合、化学分析法としては高周波溶融赤外吸収法 (C, S)、二酸化けい素重量法・モリブドけい酸青吸光光度法 (Si)、酸溶解-ICP 発光分光分析法 (その他金属元素)等の分析法を適用している。化学分析法は、供試材をドリル加工や切削加工等で切粉としたものを分析試料とし、予想される測定元素含有量に応じた種々の分析法を選択して定量分析を行う。

一方、スパーク放電発光分光分析法は、スパーク放電で発生した発光線を分光器で元素特有のスペクトルに分散させ、その強度で元素の定量を行うもので機器分析装置を用いることにより含有元素を同時定量する。供試材の切削等の前処理が不要で、装置を供試材に接触、発光させるだけで分析が可能である。

このスパーク放電発光分光分析法は、バッテリー搭載の可搬式装置としてオンサイトでの分析にも簡便に利用されている。しかし、簡単な計測の印象があるが、試料表面の形状や表面処理状態等の確認、良好に計測が行われたかの発光源によ

る確認や現場等での環境条件の多様性に対する柔軟な対策には熟練やノウハウを要するという難しい部分もある。

そこで、弊社がプラント等のオンサイト分析用として所有しているスパーク放電発光分光分析法を適用した可搬型発光分光分析装置による計測作業手順を確認し、確認した手順によりオーステナイト系ステンレス鋼の測定精度を統計的に評価したところ、化学分析法と比較しても実用に供することが可能と考えられる測定精度を確認できたので報告する。

2. 発光分光分析法の原理

プローブの電極と試料面との間のアルゴンガス雰囲気中でスパーク放電させ、試料中の成分を励起・発光させ、さらに分光、測光する方法である(図1)。このため迅速に定量分析ができることを特長とする。

3. 発光分光分析法の測定精度の検討

3.1 分析試料

試験に供した試料は、分析依頼が特に多いオー

* 計測事業部 化学環境部

** 計測事業部 化学環境部 次長

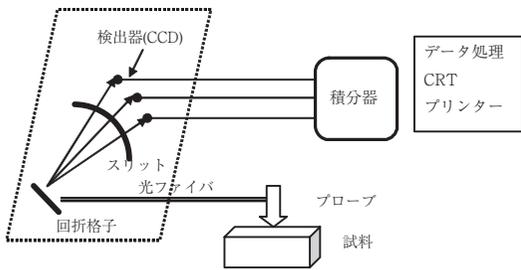


図1 発光分光分析法の概要図

ステナイト系ステンレス系材料である SUS304、SUS316、SUS347 の 3 種類である。分析成分は JIS 規格に該当する 8 成分とし、用いた試料と化学成分規格を表 1 に示す。

3.2 分析手順

化学分析法の分析手順を図 2 に、発光分光分析

表 1 分析対象試料とその化学成分規格

分析試料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
JSS651-11(SUS304)	Max0.08	Max1.00	Max2.00	Max0.045	Max0.030	8.00-10.50	18.00-20.00	-
JSS652-11(SUS316)	Max0.08	Max1.00	Max2.00	Max0.045	Max0.030	10.00-14.00	16.00-18.00	2.00-3.00
JSS655-11(SUS347)	Max0.08	Max1.00	Max2.00	Max0.045	Max0.030	9.00-13.00	17.00-19.00	-

規格範囲：JIS G4303 ステンレス鋼棒（2005）から抜粋（単位：wt%）

* JSS：日本鉄鋼協会 機器分析用標準試料

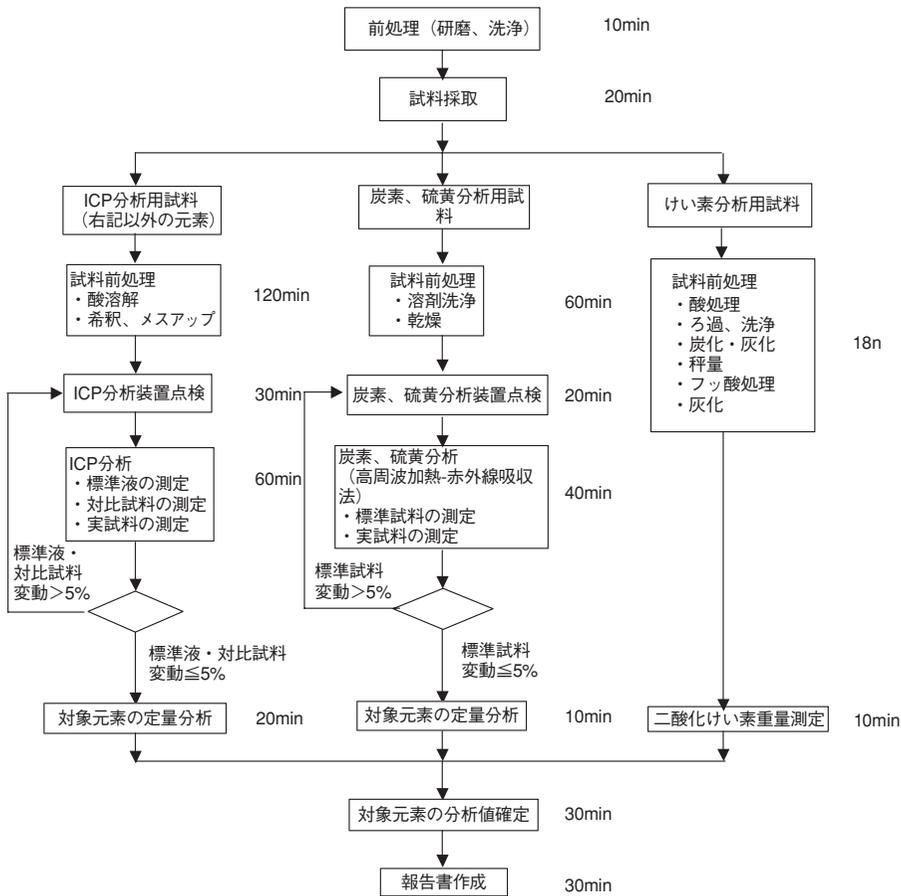


図2 化学分析法手順

法のそれを図3に示す。図中の右側の数値は、各作業における1試料あたりのおおよその所要時間(分)を示す。

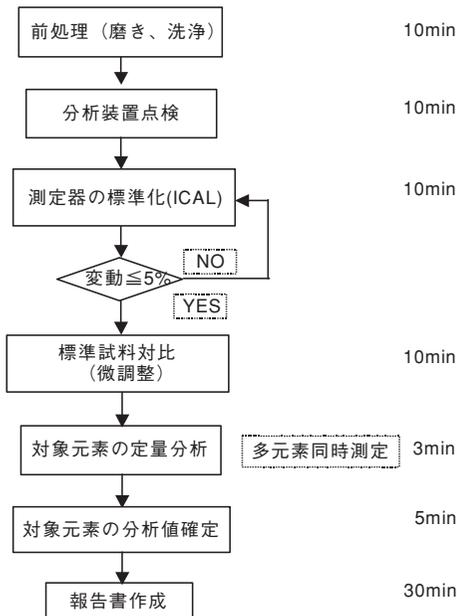
[化学分析法]

- C : 高周波溶融赤外吸収法 (HORIBA EMIA-520)
- Si : 二酸化けい素重量法
- 他元素: ICP発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)

[発光分光分析法]

- 分析法: SPECTRO TEST CCD による発光分光分析
- 装置: Optical Emission Spectrometer*1 (写真1参照)
- 型式: SPECTROTEST, TXC01 (NO. 17435/04)
- メーカー名: SPECTRO A.I.GmbH(GERMANY)

- * 1 Optical Emission Spectrometer の装置仕様
- ・ 所要電源: AC90V ~ 230V、50/60Hz



注: 装置が屋内にあり、事前に暖機運転を行った場合
図3

- バッテリー稼動
- ・ 消費電力: 300W 分析時 100W 待機時
- ・ 寸法: 610mm × 420mm × 245mm (本体のみ)
- ・ 重量: 24kg (本体のみ) バッテリー搭載台車は 30kg
- ・ Sample Probe: プローブケーブル長さ 4m
- ・ Software: 異材判別, 化学成分の定量

3.3 所要時間

分析にかかる所要時間については、図2、3に示したとおり、化学分析法であれば8元素を分析するに約5時間が必要となる(分析者3人で対応)。一方、発光分光分析法では、試料調整から報告書作成までの一連の作業(リードタイム)でも1時間強で終了する。また、発光分光分析法に要する時間の大半は前処理や装置の校正などに要する時間であり、測定箇所の数が増えても全体の測定時間には大きくは影響しないといえる。

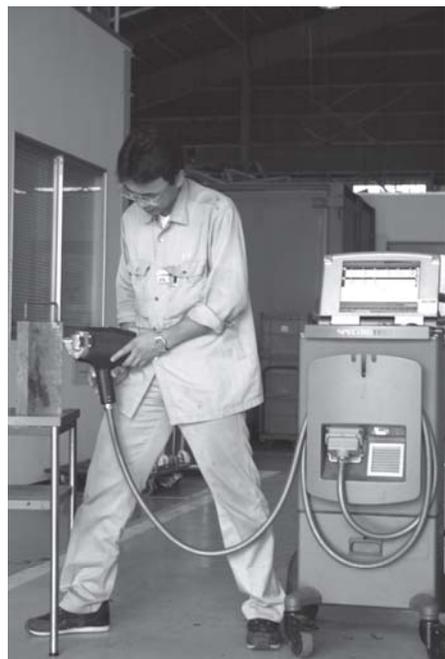


写真1 発光分光分析装置および作業風景

3.4 分析結果

分析試料 SUS304、SUS316、SUS347 の測定結果をそれぞれ表 2、3、4 に示す。発光分光分析法では、各成分とも 10 回の分析結果を示す。なお、化学分析法のデータは、過去の実績と分析精度の信頼性から判断して、3 回測定した平均値を示した。

得られた分析値は、全て JIS の成分規格範囲内であることが分かる。

3.5 分析精度

設置型での発光分光分析法における分析精度は、JIS 規格「鉄及び鋼－スパーク放电発光分光分析方法 (JIS G 1253(2002))」に規定されてお

表 2—SUS304(JSS651-11)

成分	C		S i		M n		P		S		N i		C r		M o	
	<0.08		<1.00		<2.00		<0.045		<0.030		8.0~10.5		18.0~20.0		—	
JIS規格値	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光
1		0.013		0.42		1.64		0.037		0.003		10.22		18.44		0.16
2		0.014		0.42		1.61		0.036		0.004		10.12		18.32		0.16
3		0.016		0.43		1.70		0.039		0.005		10.07		18.36		0.18
4		0.013		0.42		1.67		0.036		0.006		10.00		18.39		0.18
5		0.014		0.41		1.70		0.036		0.004		10.03		18.48		0.19
6	0.013	0.019	0.42	0.42	1.70	1.68	0.035	0.037	0.003	0.004	10.11	10.12	18.32	0.16	0.19	
7		0.015		0.43		1.73		0.035		0.005		9.99		18.33		0.18
8		0.016		0.43		1.72		0.035		0.004		10.21		18.15		0.18
9		0.012		0.43		1.72		0.038		0.006		9.94		18.53		0.18
10		0.013		0.45		1.72		0.035		0.004		10.13		18.15		0.18
μ		0.0145		0.426		1.69		0.036		0.004		10.08		18.35		0.18
σ		0.0021		0.0107		0.0393		0.0013		0.0010		0.0936		0.1253		0.0103

* μ：平均値，σ：標準偏差値

表 3—SUS316(JSS652-11)

成分	C		S i		M n		P		S		N i		C r		M o	
	<0.08		<1.00		<2.00		<0.045		<0.030		10.0~14.0		16.0~18.0		2.00~3.00	
JIS規格値	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光
1		0.038		0.41		1.65		0.029		0.006		11.26		16.81		2.16
2		0.034		0.42		1.75		0.028		0.005		11.18		16.74		2.13
3		0.036		0.40		1.69		0.031		0.004		11.05		16.74		2.11
4		0.035		0.40		1.71		0.026		0.005		11.17		16.83		2.04
5		0.040		0.40		1.70		0.029		0.006		11.14		16.88		2.10
6	0.039	0.040	0.40	0.40	1.71	1.68	0.030	0.025	0.006	0.007	11.15	11.23	16.65	2.13	2.06	
7		0.047		0.39		1.70		0.029		0.006		10.97		16.86		2.08
8		0.046		0.38		1.66		0.027		0.008		11.19		16.64		2.05
9		0.039		0.40		1.73		0.028		0.005		10.99		16.86		2.15
10		0.036		0.40		1.73		0.030		0.006		11.18		16.78		2.14
μ		0.0391		0.400		1.70		0.028		0.006		11.14		16.78		2.10
σ		0.0044		0.0105		0.0316		0.0018		0.0011		0.0991		0.0856		0.0432

* μ：平均値，σ：標準偏差値

表 4—SUS347(JSS655-11)

成分	C		S i		M n		P		S		N i		C r		M o	
	<0.08		<1.00		<2.00		<0.045		<0.030		9.0~13.0		17.0~19.0		—	
JIS規格値	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光	化学分析	発光分光
1		0.040		0.64		1.76		0.028		0.005		9.44		17.46		0.11
2		0.040		0.63		1.75		0.030		0.006		9.39		17.48		0.10
3		0.039		0.63		1.74		0.032		0.006		9.40		17.52		0.13
4		0.043		0.64		1.75		0.034		0.006		9.34		17.22		0.13
5		0.039		0.65		1.75		0.031		0.005		9.40		17.49		0.13
6	0.040	0.044	0.67	0.66	1.77	1.73	0.03	0.034	0.006	0.004	9.41	9.37	17.46	0.10	0.13	
7		0.038		0.65		1.77		0.032		0.006		9.32		17.54		0.11
8		0.037		0.64		1.74		0.031		0.007		9.33		17.53		0.13
9		0.039		0.63		1.74		0.034		0.004		9.40		17.52		0.13
10		0.039		0.65		1.75		0.030		0.006		9.40		17.49		0.13
μ		0.0398		0.642		1.75		0.032		0.006		9.38		17.47		0.12
σ		0.0021		0.0103		0.0114		0.0020		0.0010		0.0381		0.0926		0.0116

* μ：平均値，σ：標準偏差値

り、標準試料での併行標準偏差許容値を満たすように微調整する必要がある。なお、併行許容差(repeatability)とは、同一試料を用いて、測定者、測定日、バッチ、装置などすべてが同一とみなされる測定条件から得られた多数の測定値の精度と定義され、標準偏差値もしくは分散で表現される。標準偏差値で表したものを併行標準偏差許容値という。

表5にSUS304の場合を例として各成分の併行標準偏差許容値と、化学分析で得られた値を真として併行標準偏差許容値から求めた分析値の許容範囲及び誤差率を示した。誤差率は、真値からの最大の誤差と真値との比率で定義される。

図4は、SUS304における併行標準偏差許容値と可搬型発光分光分析法の10点の測定値の標準偏差値とを比較した結果を示している。なお、微量成分範囲も見易くするように、両軸とも対数で表示している。Mn、S及びSUS304では規格対象外であるMoなどにおいて可搬型発光分光分析法の標準偏差値が設置型発光分光分析法を対象とした併行標準偏差値をやや上回り、測定値のばらつきは可搬型発光分光分析法の方がやや大きいことを示している。

一方、図5は化学分析で得られた値を真値と仮定して、10点の可搬型発光分光分析法の測定値の平均値における誤差と化学分析における成分含有率とを比較した結果を示している。図中には誤差率2%を示す値を点線で示しているが、成分含

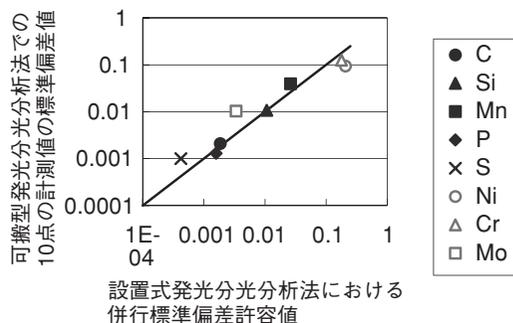


図4 設置式発光分光分析法における併行標準偏差許容値と可搬型発光分光分析法での10点の計測値での標準偏差値の比較

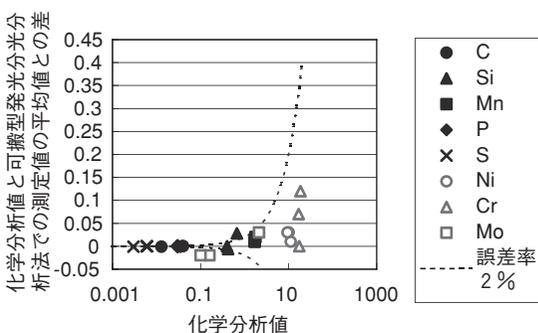


図5 化学分析値を真としたときの可搬型発光分光分析法での測定誤差(10点の測定値の平均値による誤差)と化学分析値の比較

有率0.10%以上の元素に着目すれば、Siにおける一点(SUS347の場合)とJIS規格対象外のMo(SUS304、SUS347の場合)を除けば、ほぼ誤差率2%内に測定値はあることが分かる。

設置型に比較すると、可搬型発光分光分析法での測定値のばらつきは、やや大きくなる傾向

表5 併行標準偏差許容値と許容分析値範囲

例 SUS304の場合					
成分	成分含有率	併行標準偏差許容値	誤差率%	許容分析値範囲	
C	0.013	0.00186	14.3	0.011	0.015
Si*3	0.42	0.01070	2.5	0.41	0.43
Mn	1.70	0.02624	1.5	1.67	1.73
P	0.035	0.00159	4.5	0.033	0.037
S	0.003	0.00042	13.9	0.003	0.003
Ni	10.11	0.20845	2.1	9.90	10.32
Cr	18.47	0.17956	1.0	18.3	18.6
Mo	0.16	0.003374	2.1	0.16	0.16

はあるものの、これを考慮して多点の計測を行って平均値を求めることで信頼しうる値が得られることが分かる。なお、測定点 10 点の平均でみれば、表 2 の SUS304 の可搬型発光分光分析法の測定値は、SUS304 の JIS 規格対象外の Mo を除けば、全てが表 5 の設置式発光分光分析法の許容分析値範囲内にあることも分かる。

4. まとめ

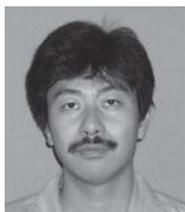
定量分析は、化学分析法が真値を与える分析法として確立された位置付けにあり、当然のことながら定量段階における化学反応を利用するため分析精度が高い。しかし、化学分析の大部分は“分解、分離、定量”の工程を分析者の手作業で行うため、適性・熟練度が分析結果の精度を左右する因子となる（不確かさ要因）。

発光分光分析法による可搬型発光分光分析装置でのオーステナイト系ステンレス鋼材料の分析結果から、恒温恒湿の作業雰囲気であれば、設置型に比べるとややばらつきは大きくなる傾向が見ら

れるものの、これを考慮して多点計測での平均値を求めることで、化学分析に匹敵する定量精度が得られる可能性を示した。また、リードタイムも化学分析法に比べ約 1/5 に短縮されることも確認された。

この分析装置はオンサイト分析用として導入しているため、可搬であり、独自のバッテリーを搭載しているため、近接に交流電源が無い場所でも短時間の計測が可能であり、製造工場や大型プラントの上部での分析作業も可能である。なお、プローブ先端の形状が配管の形状に合せたアタッチメントも揃えているので、塗装や不動態化処理等の特別な表面状態でない限り、研磨等の加工なしで配管外面の材質確認ができることも特長である。

耐熱鋼やステンレス系材料等の化学分析では酸溶解が困難なものもあり、更に測定精度の確保に努めると共に、オンサイトにおいても迅速に測定可能なスパーク放電発光分光分析法の適用拡大を図っていく所存である。



計測事業部
化学環境部

下 藪 俊 幸

TEL. 045-784-6819
FAX. 045-784-6826



計測事業部
化学環境部
次 長

岩 波 隆

TEL. 045-784-6824
FAX. 045-784-6826