鉄鋼のケイ光 X 線分析における誤差要因（第1報）*

— 装置に帰因する誤差 —

杉 本 正 勝**

(昭和 38 年 8 月 26 日受理)

Causes of Error in Fluorescent X-ray Analysis of Stainless Steel

Part 1: Instrumental Error

Masakatsu SUGIMOTO

(Nippon Metal Industry Co., Ltd., Kawasaki Plant)

In the application of fluorescent X-ray analysis to routine analysis, it is of the utmost importance to determine the amount of error originating from the equipment, and also to minimize this error without any loss in working efficiency.

This report covers the results of an examination of the error originating from a standard type fluorescent X-ray spectrometer in analysis of stainless steels. It is shown that the daily repeated measurements of the main elements in stainless steels can be made with an accuracy of 0.3% in fluctuation.

1. ま え が き

本誌に岡，根本，倉田らが鉄鋼の発光分光分析における誤差要因を発表しておられるが¹⁾，ケイ光 X 線分析法における誤差要因のまとめた報告は極めて少ない。

著者はケイ光 X 線分析法によって，ステンレス鋼の分析を行ない，この誤差要因とその対策を検討し，本法を作業分析に用いるための一助とした。

本分析に先だって予想される誤差要因は，Fig. 1 に示すようなものであった。

これら要因中一部は，すでに報告したが²⁻⁷⁾，今回は分析条件決定のために検討した装置に帰因する誤差の大きさとその対策につき報告する。

Fig. 1. Causes of error in the fluorescent X-ray analysis

* 日本分光学会主催，ケイ光 X 線分析講習会（昭和 37 年 11 月）にて一部講演。

** 日本金属工業(株)川崎工場（川崎市大師河原上殿町 4861）。

1) 岡，根本，倉田：分光研究，**11**，110 (1962)。

2) 杉本：分析化学，**11**，1169 (1962)。

3) 杉本：同上，**12**，475 (1963)。

4) 杉本：同上，**12**，539 (1963)。

5) 杉本：同上，**12**，164 (1963)。

6) 杉本：同上，**11**，1273 (1962)。

7) 杉本：同上，**12**，483 (1963)。

なお誤差の大きさは、実用的な意味で総合した誤差が0.3% 程度の変動率になることを目標とした。

2. 装置および測定条件

分析装置は、ノレルコ製 100 KV 定電圧ケイ光 X 線分析装置を使用し、基準分析条件は Table 1 に示す通りである。また個々の実験において一部条件を変化させた場合は、その都度これを示す。

Table 1. Experimental conditions

X-ray tube	W-target, 42 KV, 15 mA.
Counter and H.T. volt.	Scintillation counter, 800 V.
Crystal	LiF
Condition of pulse height analyser	Gain: 40; Base line, 6 V. Window: Integral
Condition of specimen	Polished with No. 100 grits emery paper on analytical surface of 40 mm ϕ cast specimen which was spun during measurement
Measured line	CrK α , MnK α , FeK β , NiK α , MoK α

3. 実験および考察

3.1 時計およびスケールファクター 切換えによる 誤差

ケイ光 X 線分析法で、定計数法または定時間法によって強度を測定する場合、時計のもつ精度とスケールファクターの切換えによる誤差が問題となろう。

3.1.1 実験方法

50サイクル信号波を基準とし、スケールファクターを JIS の乱数表によって切換え、各スケールファクターについての所要時間を 30 回ずつ測定した。その結果を Table 2 に示す。また時計の誤差を Fig. 2 に示す。

3.1.2 実験結果に対する考察

スケールファクターは、Table 2 より換算して基準値を 32 以上にとれば、全ての切換に関して、0.04% 以内の誤差であることが判った。また時計の誤差は、ほとんどが start-stop によるものと考えられ、計数時間は他の

Fig. 2. Accuracy of the timer

誤差と関連して考慮せねばならぬが、測定時間を 30 秒以上とすれば 0.1% の変動におさまリ、2 分以上かけても精度の向上は余り望めないことが判った。

3.2 試料容器の差による誤差

試料容器を 2 コ以上使用する時は、当然容器の数による誤差が予想される。これは試料分析面と X 線管との距離、入射、出射 X 線と分析面のなす角度の変動等によるものと思われる。またこの装置には、容器を入れる場所が 2 カ所あるため、この差も検討した。

3.2.1 実験方法

鍛造丸棒を切断し、その切断面を研磨し、両面の間に成分的に差のないことを確認し、試料容器、試料保持台、分析成分につき、分散分析を行なって検討した。

また試料面と X 線管との距離の差によって生ずる誤差については、試料を試料容器の正規の位置より前後に動かしてその変動をしらべた。その結果を Fig. 3 に示す。

3.2.2 実験結果に対する考察

Fig. 3 によって、分析面の精度は ± 0.01 mm 程度におさえねばならぬことが判る。また測定線のエネルギーやブラッグ角 (2θ) によって、変動率が異なり、モリブデン、ニオブの K α 線には最高強度点が現われた。このことは、試料容器の精度が充分高いことが要求されることを示しているが、分析的にも多くの問題点が予想される。この理由や対策については別報で述べたい。

Table 2. Accuracy of the timer for various scale factors

Scale factor	2	4	8	16	32	64	128	256
Mean value of time (sec)	3.98	7.98	15.98	31.97	63.97	127.97	255.98	511.97
Standard deviation	0.031	0.029	0.031	0.036	0.037	0.033	0.028	0.029
Coefficient of variation	0.78	0.36	0.19	0.11	0.06	0.026	0.011	0.006

Fig. 3. Relation between the position the of specimen and the variation in intensity

Fig. 4. Coincidence error
 $\tau = 2.0 \mu \text{ sec}$

分散分析の結果は、99.9%の信頼限界で試料容器、試料保持台、分析成分等の間に有意差が認められなかった。

3.3 数え落しによる誤差

計数値は、計数管の不感時間、装置の分解時間等によって $N = N_T(1 - \tau N_T)$ の数え落しを生ずる。

ここに N は測定計数値、 N_T は真の計数値を示す。したがって N が近似的に直線性をもつ範囲内で測定を行なわぬと (Fig. 4 参照)、検量線に曲りを生ずる。もちろんこの際分析を行なう範囲で直線を保てばよく、0点を通る必要はない。しかし先述の近似式の成立つ範囲

内、安全を見て $(N_T - N)/N_T$ が 0.1 以内で測定すべきであろう。このような点を明らかにするために τ を測定した。

3.3.1 実験方法

実験方法は、既報²⁾に述べたので省略する。 τ は $2.0 \mu \text{ sec}$ であり、 N と N_T の関係を Fig. 4 に示す。

3.3.2 実験結果に対する考察

3.1 に述べた時計の精度より 30 秒以上を測定秒数とし、計数誤差を 0.1% 程度におさえるための総計数量は 10^6 カウントであるから、 $3 \times 10^4 \text{ cps}$ (count per second) を基準測定強度とした場合、約 1.5×10^4 から $4.5 \times 10^4 \text{ cps}$ まで充分直線が保たれることが判った。

3.4 ゴニオメーターの設定誤差

ゴニオメーターを所定の位置に設定する際生ずる誤差を検討した。

3.4.1 実験方法

成分の異なる 2 コの試料を用意し、peak to back-ground ratio の小さいモリブデンの K_{α} 線を用い、 $1/100^{\circ}$ ごとにランダムに 2 回ずつ上下方向より測定して、ゴニオメーターの設定による強度の変動を検討した。この結果を Fig. 5 に示す。図中強度比として示したのは、2 コの試料の強度の比である。

Fig. 5. Setting error of the goniometer at MoK_{α} peak

3.4.2 実験結果に対する考察

Fig. 5 に示すように、2 コの試料の比をとれば、 $\pm 0.02^{\circ}$ の範囲内で変動率を 0.1% におさえることが判った。また上下方向よりの合わせ方に対する誤差は差が認められなかった。

3.5 入力電源の変動による誤差

工場における入力電源の変動は、装置の問題ではないが、特殊な熔解炉をもつ工場などでは、大きな衝撃電流が流れたり、大きな電圧の変動が生じたりするので、非常な誤差の原因となる。

Fig. 6 は、商用電源を用いた場合と定電圧発生装置を用いた場合の比較で、 $Cr K_{\alpha}$ 線のピークにゴニオメーターを合わせ、経時間的な変動を求めたもので、このような工場では定電圧発生装置を用いる必要があることが判った。

Fig. 6. Difference in the stability due to the electric source

3.6 X線管の電圧、電流の変動による誤差

X線管の電圧、電流を所定の条件に設定した際、メーターの再現性、経時変化等によって誤差が生ずることが予想される。

Fig. 7. Variation of the intensity due to the change of current of the X-ray tube ($Ni K_{\alpha}$)

△ Ni 10.20%
○ Ni 8.05%

Fig. 8. Variation of the intensity due to the change of voltage of the X-ray tube

3.6.1 実験法

ニッケル含有量の異なる2つの試料を用意し、電圧、電流を変化させて両試料のケイ光X線強度を測定した。

その結果を Fig. 7, 8 に示す。強度比として示したのは、両試料の強度比である。

3.6.2 実験結果に対する考察

Fig. 7, 8 によって、 ± 1 KV 以内、 ± 1 mA 以内に設定し、基準試料との比を取る方法で強度を測定すれば、充分な精度で分析できることが判った。Fig. 7 において、ニッケルの臨界励起電圧よりやや高い点に収束するように見えるが、これは本来電圧の変化に対して2次曲線を示すものであるか、メーターの指示に誤差があるためか明でない。しかし、一般に一次X線で強度と電圧の関係が

$$I \propto (V - V_c)^2 \quad (V \approx 2 \text{ or } 3 \times V_c) \quad V_c: \text{臨界励起電圧}$$

で示されるから、前者と見てよいと思われる。

3.7 シンチレーションカウンターの印加電圧の変動による誤差

3.6 と同様シンチレーションカウンターの変動によっても当然強度変化が生ずる。

3.7.1 実験法

3.6.1 と同様の方法によって、印加電圧を変化させてその変動を検討した。この場合は、ステンレス鋼の普通分析する成分中波長の短いモリブデンと波長の長いクロムを対象とした。

実験結果を Fig. 9 に示す。

Fig. 9. Variation of the intensity due to the change of high voltage applied on the scintillation counter

3.7.2 実験結果に対する考察

やはり一つの基準試料との比をとることによって、変動率は非常に小さくおさえることが判る。

3.8 装置の短期間変動による誤差

装置をウォームアップさせる時間を約1時間とって、なお多少の経時間的なドリフトを生ずる。これは高電圧回路の安定に長時間を要することや、光電子増倍管の疲労などが原因していると思われる。

3.8.1 実験方法

同一試料の特定成分を1時間に8回づつ、その強度変化を測定した。その結果を Fig. 10 に示す。

ここに示す強度比は、続いて測定した2回の強度の比をつぎつぎにとり行なったものである。

Fig. 10. Drift of $CrK\alpha$ intensity during heat run

Total count: $1,024 \times 10^3$

3.8.2 実験結果に対する考察

Fig. 10 でわかるように、電源を入れてから3時間の間は、大きなドリフトを生ずるが、やはり一つの基準物質との比をとれば充分小さくおさえることが可能である。

3.9 長期間変動

長期間変動は、装置の変動中最も処理のめんどうなものであるが、すでに報告したので省略する⁸⁾。

4. 総 括

機器に帰因すると思われる誤差の大きさについて検討した結果、比較的誤差の大きい設定上の誤差と短期間変動は、一つの基準試料との比をとる対比法によってほぼ消去できることが判った。

したがって精度のよい測定を行なうためには、装置自体に対比法またはこれに変わる方法が行なえるような機構であることが必須である。

しかし、対比法をとることは、測定を2回行なって、一方の基準試料との比をとるため、測定時間が約2倍要すること、統計変動が約 $\sqrt{2}$ 倍悪くなるという欠点がある。ことに本分析法は、迅速分析法として大きな意義をもつものであるから、測定に2倍を要するということは、非常に大きな欠点であるといえる。

その他の利点としては、前述のように測定精度が向上するだけでなく、現場作業では基準試料として既知の試料を行なうことによって、装置の設定上の間違いがあった時未然にそれを発見できること、また講習会の報告⁸⁾でのべたように、異なった装置でもほとんど測定値に変動がない等の非常に勝れた面を発揮することができる。

以上の点を総合すると、ケイ光X線分析法では対比法で分析することが非常に有効であると結論できよう。

Table 3. Reproducibility for the main elements in stainless steels

Type	Element	Reproducibility (standard deviation)	Coefficient of variation
SUS 27	Cr (18~19%)	0.050%	0.27 %
	Ni (8~10%)	0.024	0.27
SUS 32	Cr (17~18%)	0.049	0.27
	Ni (10~12%)	0.031	0.28
SUS 42	Cr (22~24%)	0.059	0.22
	Ni (19~22%)	0.026	0.13
SUS 41	Cr (22~24%)	0.057	0.25
	Ni (12~15%)	0.037	0.28

8) 杉本：分光研究, 11, 262 (1962).