このようにして得られた SN 比を検知器入射エネルギーをパラメータとして表わしたのが Fig. 8 であり、最小光束断続周波数に影響を及ぼす高調波成分は半波整流で開ループ系の出力の場合にのみ考えればよく、他の場合は検知器の周波数特性のみで決まることがわかる。

Fig. 8. NS ratio vs. chopping frequency curve of Golay detector

4. 結 言

以上分光測光における SN 比、分解と光束断続周波数の関係を検討し、赤外域の代表的な検知器について使用され得る光束断続周波数を調べてきた。

出力における SN 比は系の周波数帯域巾の平方根に逆

比例しており、波長走査速度を早くすれば吸収曲線の周波数領域における帯域巾が広がり、正確な吸収曲線を得るには増巾器および記録系の総合周波数帯域巾を広くしなければならない。系の周波数帯域巾は系の出力における、すなわち記録曲線上での SN 比を決定し、対象とする分光測光装置の光学系で得られる検知器入射エネルギーから必要な SN 比を得るに要する周波数帯域巾を求め得る。

記録時の吸収帯の周波数成分が系の周波数帯域に充分含まれていれば測定結果の吸収曲線の歪みは無視できるので、波長走査速度による吸収帯周波数成分の広がりをおさえるため走査速度に制限が生ずる。この波長走査速度限界は、吸収曲線の最大値の位置のずれを装置の波長精度以内に入れる条件から決められ、この走査速度では、半値巾だけ離れた 2 本の Gauss 形吸収帯の分解限度ともなっている。

上記のごとく各パラメータを決めた場合、必要な測定精度を得るための適正光束断続周波数は検知器および同期整流後の系の周波数特性のうち振巾特性を考慮して決めることができ、光束断続周波数による検知器感度および雑音から得られる SN 比の変化と、同期整流後の系出力に含まれる高調波成分から適正光束断続周波数を決めた。以上の如くここでは光束断続周波数を決めるについて、1 つの定量的な取扱方法を示唆し、実例として各波長領域における実用分光装置について適用してみた。

最後に本研究を行なうにあたり終始御激励戴いた大阪大学工学部吉永教授に深謝の意を表する。

平野・河島：鉄鋼中の微量元素の発光分光分析（第1報）

鉄鋼中の微量元素の発光分光分析 第 I 報

鉄鋼の平面試料法による定量下限の検討*

平野 四蔵**・河島 磯志***

(昭和 40 年 8 月 6 日受理)

Spectrographic Analysis of Trace Elements in Iron and Steel (Part I)

Limit of Determination by the Point-to-plane Spark or High Voltage A-C Arc Technique

Sizo HIRANO and Isoshi KAWASHIMA

* Ex-Tokyo University

** Tokyo Research Institute, Yawata Iron and Steel Co., Ltd.
(1618, Ida, Kawasaki City, Japan)

* 1960年10月. 日本鉄鋼協会秋期北海道講演大会にて発表 [平野・河島：鉄と鋼, 46, 10, 1084 (1960)].

** 元東京大学.

*** 八幡製鉄株式会社, 東京研究所.

With JACO 3.4 m ebert-type spectrograph, the limit of emission spectrographic determination of residual elements (Al, B, Co, Cr, Cu, Mo, Nb, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr) in iron and steel by point-to-plane technique is studied.

The excitation is by either a high voltage a-c arc or a spark source depending on the concerned element. For preparing the calibration curve, linear scale graph paper is used instead of log-log or semi-log graph paper. This method is found more accurate and reliable than the conventional: the above elements except Ta were determined with errors of less than 10% when the concentration was higher than 0.001%.

1. 序 言

JACO 製 3.4 m エバート形回折格子分光写真器を用いて、鉄鋼中の微量成分がどの程度の微量まで定量可能であるか検討した。従来米国 ASTM¹⁾ (E-2 SM 9-1~9-22) では Table 1 のように棒状、塊状、溶液、切粉のペレットなどの試料を各種発光法によつて約 10 ppm まで定量している。この他には鉄鋼中の微量不純物を総

合的に分光分析した文献はほとんど見当らない。そこで著者らは入手しうる標準試料のうち微量成分の標準値が多く示されている英国鉄鋼標準試料 No. SS 11~17 中の Al, B, Co, Cu, Cr, Mo, Nb, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr の 15 元素について最適定量条件を検討した。その結果新しい検量線作成法によつて、ASTM に述べている 10 ppm までの微量成分を平面試料で精度よく定量できるようになったことを報告する。

Table 1. Lower limits of determination on ASTM (E-2 SM 9-1~9-22)

Element	Lower limit (ppm)	Literature	Element	Lower limit (ppm)	Literature
Al	10	SM 9-18 or SM 9-21	Nb	200	SM 9-18
As	100	SM 9-13	P	10	SM 9-22
B	5	SM 9-18	Pb	10	SM 9-18
C	30	SM 9-22	S	10	SM 9-22
Ce	40	SM 9-17	Si	10	SM 9-18
Co	100	SM 9-13	Sn	10	SM 9-18
Cu	20	SM 9-22	Ta	500	SM 9-11
Cr	20	SM 9-18	Ti	10	SM 9-18
Mg	50	SM 9-12	V	10	SM 9-18
Mn	20	SM 9-22	W	100	SM 9-13
Mo	10	SM 9-18	Zr	150	SM 9-18
Ni	20	SM 9-22			

- 1) ASTM: Methods for Emission Spectrochemical Analysis., 3rd Ed. p. 371~461 (1960).

[Ferrous Metals]

E-2 SM 9-2. Alloy cast steel and iron by the cast pin-spark technique.

E-2 SM 9-4. Steel for boron by the point-to-plane intermittent arc technique.

E-2 SM 9-10. Alloy cast iron by the cast pin-spark technique.

E-2 SM 9-11. Stainless-type steels by the point-to-plane spark-initiated, intermittent arc technique using a recording photoelectric spectrometer.

E-2 SM 9-12. Cast iron by the point-to-plane spark technique.

E-2 SM 9-13. Plain-carbon and low-alloy steel by the point-to-plane spark technique.

E-2 SM 9-14. Plane-carbon and low-alloy

steel by the rod-to-rod spark technique.

E-2 SM 9-15. Stainless-type steels by the point-to-plane spark technique.

E-2 SM 9-16. Steel by the solution-rotating disk-spark technique.

E-2 SM 9-17. Cast iron for cerium by the point-to-plane condensed arc technique.

E-2 SM 9-18. Plain-carbon and low-alloy steel by the pellet technique.

E-2 SM 9-20. Tool steel by the point-to-plane spark and condensed arc technique using a recording photoelectric spectrometer.

E-2 SM 9-21. Low-alloy steel for acid-soluble aluminum by the solution residue-d-c arc technique.

E-2 SM 9-22. Carbon and low-alloy steels by the condensed arc technique using a recording photoelectric vacuum spectrometer.

2. 実 験

2.1 装置

(1) 分光器 JACO 製 3.4 m エバート形回折格子分光器を使用し、回折格子は格子常数 15,000 本/インチ、線引面積 6 インチで分散度 $2.4 \text{ \AA}/\text{mm}$ または $5.0 \text{ \AA}/\text{mm}$ (W のみ) も用いた。スリット巾は 15μ または 20μ とし、スリットから光源までの距離を 50 cm とし、アークスパークスタンドを設定した。

(2) 発光装置 JACO 製 Varisouce 中の空気ジェット式スパークおよび AC 4800 V の高圧交流アークの 2 種を用いた。励起条件は Table 2 の条件を用いた。

Table 2. Analytical condition

Element	Excitation*	Photo-plate	Slit (μ)	Exposure (sec)	Exposure index	
					Fe-line (%)	E-line (%)
Al	AC-arc	K	20	60	61	78.8~11.1
		F		45×2	33 (87)	87.0~33.3 (81)
B	AC-arc	K	15	30	53 (89)	69.2~11.5 (71)
		F		60	40	87.7~3.4
Co	AC-arc	F	20	60	63	94.8~31.9
Cu	Spark	K	20	90	48	74.3~18.8
Cr	AC-arc	F	15	45×2	42	100.0~19.8
Mo	AC-arc	F	15	45×2	60	98.4~5.9
		K		30	39	97.9~0.8
Ni	AC-arc	F	20	60	61	100.0~32.2
Nb	AC-arc	K	20	60	47	62.5~57.7
Pb	AC-arc	K	15	30	54	98.0~16.9
Sn	AC-arc	F	20	60	63	85.8~8.8
Ti	Spark	K	20	60	58	63.0~12.8
V	Spark	K	20	60	42	82.0~4.4
W	AC-arc	F	20	30	58	89.2~13.6
Zr	Spark	K	20	60		

K...Kodak SA 1. F...Fuji process. E-line...Analytical line.

* Excitation condition: [Spark] voltage 20 kV, Capacitance $0.015 \mu\text{F}$, Inductance $40 \mu\text{H}$, 1st resistance 6 step, 2nd resistance 1 Ω , Powerstat 150 V, Trans. voltage 50 V, Air gap 1/5 inch, Break number 5, R-F current 7.5 Amper, Analytical gap 2 mm, [AC-arc] AC 4800 V-3 ampere, Analytical gap 1.8 mm.

** Exposure index is a mean of transmittance by the measurement. A transmittance in bracket is the intensity of back-ground near the line.

(3) 現像装置 JACO 製 Photoprocessing Unit を使用した。

(4) ミクロホトメーター JACO 製 Recording Console Microphotometer を使用した。

2.2 標準試料

標準試料は Table 3 に示す英国鉄鋼分光分析用標準試料 No. SS 11~17 の直径 3/4 インチの丸棒を用いた。試料調製は放電面を細目ヤスリでなめらかになるまで研磨した。

2.3 対電極

対電極は National Carbon 社製普通級品の径 1/4 インチの黒鉛棒の先端を径 2 mm の丸味の付いた 50° の cone type とした。

2.4 発光条件

試料電極組合せは点对平面とし、電極間げきは 2 mm とした。露光時間はスパーク 90 秒、アーク 60 秒とし、予備放電はおこなわなかった。写真乾板はコダック SA 1 および富士プロセス乾板を使用した。

2.5 現像条件

現像は D-19 を 20°C で 3 分、現像停止はコダック社製 Indicator Stopper* 浴中で 30 秒、定着は FF-H₄ を 20°C で 6 分、水洗は流水中で 2 分とした。乾板の乾燥はコダック SA 1 のときは温風中で 2 分、富士プロセスのときは常温送風中で 20 分とした。

* 酢酸に PH 指示薬が配合してあって、現像液で汚れて停止浴がアルカリ性になると溶液が黄色から紫色に変色するので、このとき新調すればよいようになっている。

Table 3. British spectrographic standards (No. SS 11~17; Mild steel residual series)

Element	Concentration range (%)	Element	Concentration range (%)
Al	0.008 ~ 0.068	V	0.002 ~ 0.105
B	0.0010 ~ 0.013	W	0.01 ~ 0.205
Co	0.012 ~ 0.25	Zr	0.005 ~ 0.050
Cu	0.010 ~ 0.205		
Cr	0.025 ~ 0.185	Si	0.22 ~ 0.44
Mo	0.010 ~ 0.190	Mn	0.46 ~ 0.54
Ni	0.015 ~ 0.235	C	0.14 ~ 0.23
Nb	0.0003 ~ 0.130	P	0.012 ~ 0.02
Pb	0.0025 ~ 0.0085	S	0.008 ~ 0.02
Sn	0.002 ~ 0.110		
Ti	0.005 ~ 0.095	T. Fe	98.00 ~ 98.37
Ta	0.0006 ~ 0.020		

2.6 測光

測光条件はマイクロホトメーターのスリット $5\mu \times 0.5$ mm, 乾板移動速度 1.0 mm/分, 記録紙の移動速度 1.0 mm/分とした. 乾板校正は乾板ごとに撮影した7段フィルターによる鉄のスペクトルグラムを用いて, 分析線対の波長域別に Fig. 1 示すような H & D 曲線を作成し, その曲線から各スペクトル線の強度を求めた.

2.7 検量線の作成

各試料のスペクトルグラム中の分析線対から, 乾板校正によって求めた強度比を等目盛方眼紙上に図示する方法 (I 法) と従来からおこなわれている黒度比を両対数方眼紙上に図示する方法 (G 法) によって, 検量線を作成した (Fig. 2 参照). 使用した分析線対は Table 4 に示した.

Fig. 1. Drawing of H & D curve

Fig. 2. Drawing of calibration curves

Table 4. Analytical line pairs

Element	Line pair ($\text{\AA}/\text{\AA}$)	Possible interferences	Photo-plate
Al	Al I 3082.16	Mn, V(I), Mo	K
	Fe II 3106.56	Mo, Nb, Zr(II)	
B	B I 2496.78	Ta, W(II), Sn	F*
	Fe 2496.99	Nb, Ta, V, Mo, V(I)	
	B I 2496.78	Ta, W(II), Sn	K
	Fe II 2497.30	W, Mo	
Co	Co I 3453.51	Ti(I), Ti(I), Mn(II)	K
	Fe 3459.92	Zr(II), Mo	
	Co I 3489.40	W, Mo, V(I)	K
	Fe 3459.92	Mn(II), Zr(II), Mo	
Cr	Cr II 2849.84	Ta	F*
	Fe II 2849.61	Nb, Ta, W	
Cu	Cu I 3273.96	Nb, Co, Ca, Mo	K
	Fe I 3255.89	Ca, W	
Mo	Mo II 2816.15	Al(II)	K
	Fe 2815.02	Mo, Co(I), Mn, V, Ta, Co(I), Zr(I), V	
	Mo II 2816.15	Al(II)	F*
	Fe I 2815.51	Ta, Ta, V, Mo, Mn, Nb(I), Zr(I), W, Mo, Ti(II), Co(I), Mn	
Nb	Nb 3130.78	Ti	K
	Fe II 3106.56	Mo, Nb, Zr(II)	
Ni	Ni I 3414.77	Co(I), V, Zr(II)	K
	Fe 3411.36		
	Ni I 3492.96	Mo, Fe(I), Ti(I), W, V(II), W, Mn	K
	Fe 3411.36		
Pb	Pb I 2833.07	W, Zr, Fe(II)	K
	Fe II 2837.30	Co(I), Zr(I), Mo, W	
Sn	Sn I 3175.02	Fe, Co(I), Fe, Mo, Fe(II)	K
	Fe I 3176.36	Mo, Ta, Ni	
Ti	Ti II 3361.21	Mo, Co(I), Ti(I), Ni(I)	K
	Fe 3370.79	W, Co(II)	

V	V II	3102.30	Fe, W, Sn	K
	Fe II	3096.30	Cr, Ti(II), Co(I), Ca	
W	W I	4008.75	Fe, Mo	F
	Fe I	4003.77	Co(I), Ti(I), V(I), W, Mo, Cr, Ca, Cr	
Zr	Zr II	3391.98	Mo, Cu(I), Fe	K
	Fe I	3413.14	Sn, Nb	

* Double exposure.

2.8 実験結果

同一測定値を用いて、I および G の 2 方法による検量線を作成し、分光分析値と標準値との差から分析誤差を求め、両検量線作成法を比較した。分析精度は検量線に使用した n 個の標準試料の平均元素含有パーセント (c) と分析誤差 (d) から誤差パーセント (ν) を下式によつて求めた (Table 5 参照)。

$$\nu = 100/c \times \sqrt{\sum d^2 / (n-1)}$$

検量線作成にあつて、測定値は標準試料一組ずつ撮影した写真乾板 5 組の平均測定値を用い、I 法は最小自乗法によつて検量線の式を算出し、G 法は分析誤差の算術平均が最小値となる直線を作図した。また分光分析値は、I 法は検量線の式から算出し、G 法は検量線図から読み取つた。分析精度は両検量線作成法ともに直線域にある試料のみにどめて算出した。

Table 5. [I] method compared with [G] method calibration curves
— linear range, precision and fixed point —

Element	[I] method				[G] method				Note
	Linear range (%)	ν (%)	n	Deviation (%)	Linear range (%)	ν (%)	n	Isobetic point (%)	
Al	0.015 ~0.068	16.7	7	-0.008	0.015 ~0.068	17.8	7	0.008	
B	0.0010~0.013	11.0	6	0.0007	0.0025~0.013	11.6	6	0.01	Fuji photo-plate Kodak photo-plate
	0.0010~0.013	9.0	6	0.001	0.0025~0.013	25.8	6	0.003	
Co	0.012 ~0.059	2.7	4	0.004	0.012 ~0.059	1.3	5	0.045	Co I 3453 Å Co I 3489 Å
	0.012 ~0.190	7.7	6	-0.01	0.012 ~0.125	7.6	6	0.15	
Cr	0.025 ~0.185	4.1	7	-0.009	0.025 ~0.185	7.8	7	0.45	
Cu	0.010 ~0.205	12.5	7	-0.04	0.010 ~0.205	16.0	7	0.10	
Mo	0.045 ~0.190	4.5	4	0.01	0.045 ~0.170	14.7	4	0.10	Fuji photo-plate Kodak photo-plate
	0.015 ~0.095	6.3	5	-0.004	0.015 ~0.190	14.4	4	0.10	
Nb	0.0055~0.110	10.5	5	-0.04	0.0055~0.110	13.6	5	0.07	
Ni	0.015 ~0.080	3.2	3	0.006	0.015 ~0.080	31.7	4	0.04	Ni I 3414 Å Ni I 3492 Å
	0.015 ~0.235	3.5	5	-0.002	0.030 ~0.125	14.3	3	0.09	
Pb	0.0025~0.0085	21.1	7	-0.04	0.0025~0.0085	13.6	7	0.02	
Sn	0.010 ~0.110	6.7	6	-0.001	0.010 ~0.040	10.9	5	0.04	
Ti	0.005 ~0.095	16.9	6	-0.002	0.015 ~0.070	10.0	5	0.009	
V	0.015 ~0.105	1.6	5	-0.02	0.015 ~0.105	10.0	7	0.003	
W	0.015 ~0.205	6.3	5	-0.02	0.015 ~0.125	3.7	7	0.07	
Zr	0.015 ~0.045	12.7	4	0.005	0.005 ~0.040	15.6	6	0.02	

ν : Coefficient of variation. n : Number of standard samples.

3. 考 察

3.1 励起条件の選定

励起条件の選定は Table 6 によつた。この表はスパーク、交流アークの両発光条件、コダック SA 1、富士プロセスの2種の乾板を使用して標準を撮影し、そのスペクトルグラムを観察し、ようやく確認できるスペクトル線に対する元素濃度を検知限度としてまとめたものである。

(1) ジルコニウムの定量、Table 6 によると Zr はスパーク、アーク両発光条件とも適用可能であるが、Table 7 に示すようにアークでは元素濃度に対するスペクトル線強度の変化が小で、スパークを用いた方が好結果がえられた。さらにスパークを用いると Zr II 3391.98Å の最強スペクトル線に対する Fe 3392.01 Å, Fe I 3392.31Å, Fe I 3392.66 Å 等の妨害線の影響が少なくなる。

(2) スズ・鉛の定量、Sn, Pb は Table 6 ではスパーク、アークいずれの発光法を用いても良いことになるが、スパークでは両元素ともブロードラインとなり、スペクトル線強度が元素濃度に伴わないので、交流アークの方がはるかに好結果がえられる。筆者らの経験では Sn, Pb の定量に断続アーク法を用いた場合、検量線の傾斜が交流アーク法に比し小となる。

(3) 銅の定量、Cu は交流アーク法の方が良好と考えられるが、本実験の定量範囲で他元素との同時定量を要求される場合にはスペクトル線強度が大きすぎてやむをえずスパーク法を用いた。

(4) 今後の励起条件の検討。研究所の受付作業分析に利用する場合、迅速性のたてまえから、同一励起条件で同時に多数元素を、広い定量範囲で、いかに能率よく定量するか、が要求される。上記結果から交流アーク法に適する場合はスパーク法ではアークライクな放電を、スパーク法に適する場合は断続アーク法を用いればスパークを強くするなどの処置を取ることが適当であろう。

Table 6. Detection limits on photographic plates

Condition Element	Spark (%)		AC-arc (%)		Line (Å)
	F	K	F	K	
Al	No.	0.008	0.02	0.008	3082.16
B	No.	No.	0.0010	0.0010	2496.75
Co	No.	0.059	0.012	0.012	3453.51
Cu	0.010	0.010	0.010	0.010	3273.96
Cr	0.025	0.025	0.025	0.025	2849.84
Mo	0.045	0.01	0.015	0.01	2816.15
Ni	0.235	0.030	0.015	0.015	3414.77
Nb	0.011	0.0003	0.011	0.0003	3094.18
Pb	No.	No.	0.0025	0.0025	2833.07
Sn	0.011	0.002	0.002	0.002	3175.02
Ti	No.	0.005	0.03	0.005	3349.04
Ta	No.	No.	No.	0.020	3311.16
V	0.015	0.002	0.015	0.002	3091.11
W	No.	0.01	0.015	0.01	3215.56
Zr	No.	0.005	0.005	0.005	3391.98

Photo-plate: K...Kodak SA 1. F...Fuji process.

Standards are the British spectrographic standards (No. SS 11~17).

Table 7. Effect of the intensity of Zr by excitations

%: Transmittance

Zr (%)	Excit Photo-plate	Spark (%)		AC-arc (%)		Standard No.
		Fuji	Kodak	Fuji	Kodak	
0.045		31.4	4.5	53.5	23.7	SS-11
0.040		33.2	4.8	50.0	19.7	SS-17
0.030		45.2	16.3	60.0	34.8	SS-12
0.015		63.5	27.0	70.0	28.2	SS-15
0.005		89.5	77.3	64.0	38.9	SS-14
0.005		89.0	74.8	75.0	37.2	SS-16
Trace		100.0	96.0	76.3	44.5	SS-13
Fe-line		46.7	41.1	36.2	30.0	
Slit. (u)		25	20	20	20	
Exposure (sec)		210	90	90	30	

Fe-line: Fe I 3396.98 Å (spark) ., Fe 3431.81 Å (arc).

Zr-line: Zr II 3391.98 Å.

3.2 対電極用黒鉛棒

National Carbon 社製普通級品の黒鉛棒は定性分析の結果では Al, B, Ca, Mg, Ti, V, Ni の存在を確認しているが, 本実験の 14 元素 10 ppm 以上の定量には支障はなかった。

3.3 写真乾板の選定

富士プロセス乾板およびコダック SA 1 乾板はそれぞれ特徴があり, 目的に応じて両者を使いわけた。Fig. 3 は両乾板の波長別の H & D 曲線を実験によつて求めた結果である。富士プロセス乾板はコダック SA 1 に較べて H & D 曲線の脚部が長く, γ が小さい。

脚部の長いことは微量元素の定量時にスペクトル線の検出が困難となり, 検出ができて濃度差が小さくて精度の良い定量が困難となる。また γ が小さいことは感度が悪くなる反面定量範囲が広がる利点がある。しかし微量元素の検出が困難な場合, Table 5 の富士プロセス乾板使用例とし, B が重複露出によつて定量が可能となり, Mo が定量範囲が広がったことを示している。

乾板の感度について, 筆者らは経験的に富士プロセスで露出時間 30 秒のときコダック SA 1 では 2/3 の 20 秒とすれば等濃度の写真がえられるとしている。

乾板の乾燥に際して, 温風乾燥すると富士プロセス乾板では小じわを生じ, はなはだしいものはものは表面だけ乾燥し内部は水分を含んで不透明に仕上ることがあり, 操作上注意を要する点であろう。コダック SA 1 で

Fig. 3. Variation of gamma with wavelength for Kodak or Fuji process plate

は皆無である。

3.4 撮影条件

(1) スリット巾 15 または 20 μ とした。適当なスリット巾として Nachtrieb²⁾ は $2\lambda/\omega$ の式を与えている。 l はスリットから回折格子面までの距離 5 m, ω は回折格子の巾 15 cm (6 インチ) であるから, 測定しよ

2) N.H. Nachtrieb: Principles and Practices of Spectrochemical Analysis, p. 38 (1950), McGraw-Hill Book Co., Inc.

うとするスペクトル線の波長 λ は 3100~3500 Å のとき 20 μ , 2400~2600 Å のとき 15 μ となるので、これを基準とした。

(2) 露出時間 スパーク法するとき 90 秒以下、交流アーク法で 60 秒以下とした。この基準はスパーク法では電極間げき 2 mm から 3 mm の 1 mm の変化に要した時間 90 秒を、交流アーク法では 2 mm 以上になると放電が不安定となるので 1.8 mm から 2 mm の変化に要した時間 60 秒を基準とした。

(3) 予備放電時間 予備放電時間の設定は通常内標準スペクトル線強度が放電過程において時間とともに安定し始めるまでの時間がとられているが、Fig. 4 の B, Zr の蒸発曲線は放電開始からスペクトル線強度が減退し一定となるため、感度の高い分析をおこなうため、予備放電時間をとらないことにした。

(4) 撮影乾板のスペクトル線強度の基準 内標準の Fe のスペクトル線強度は 30~60% 透過率のものを選び、定量元素のスペクトル線強度は 10~80% 透過率、分析線近傍のバックグラウンドは 70~80% 透過率にとどめるように撮影した。この基準は乾板の H & D 曲線から透過率 10% 以下では肩部、70~80% 以上では脚部となるとし、乾板の直線域を 10~80% であると考えた。

Fig. 4. Volatilization curve (B, Zr)

3.5 検量線作成法の比較

I 法は検量線の直線域長く、低濃度までの定量が可能

であり、検量線の作図が容易で最小自乗法による検量線の式を作成すればさらに精度の良い検量線の作成ができ、検量線の大部分が原点を通過する。検量線が原点を通過することは標準試料の元素含量が強度比に比例している、実用上は少数の標準試料で信頼性の高い検量線が簡単に作れる利点がある。またこの方法は乾板の示性曲線の r および脚部の曲線域まで補正がなされているので、実用上は定量範囲が拡大されるので便利である。

G 法は検量線の固定点として、等濃度点があり、計算が簡単な便利さがあるので迅速分析には向いている。

Table 5 で I 法で作成した検量線が原点を通らなかったものとして V, Nb, Pb, W がある。W について W I 4008.75 Å に対し Fe 4008.87 Å が明らかに妨害し、V について V 3102.30 Å に対し Fe 3102.14 Å とその他不明の Fe のスペクトル線の妨害が筆者許で確認されるが、Table 4 に示す妨害線を調べた結果では Nb, Pb に対して妨害が認められず、原点を通らない理由が他にあると思われる。

4. 結 言

鉄鋼中の微量の Al, B, Co, Cr, Cu, Mo, Nb, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr の 15 元素を点対平面の電極組み合わせで金属試料の定量発光分光分析法の研究をおこなった。発光法について、スパーク法、高圧交流アーク法を、写真乾板について、富士プロセス乾板、コダック SA 1 乾板を検討し選別して用いた。検量線作成法について、従来から用いられている両対数方眼紙または片対数方眼紙を用う方法を改め等目盛方眼紙を用う新方法を考えた。この新検量線法は検量線が一般に原点を通るので作成が容易で信頼性がある方法で定量精度は従来法に較べて良いことを見出した。

その結果、鉄鋼中の 0.015~0.068% Al, 0.0010~0.013% B, 0.012~0.190% Co, 0.025~0.185% Cr, 0.010~0.205% Cu, 0.01~0.190% Mo, 0.0055~0.110% Nb, 0.015~0.235% Ni, 0.0025~0.0085% Pb, 0.010~0.110% Sn, 0.005~0.095% Ti, 0.002~0.105% V, 0.01~0.205% W, 0.005~0.045% Zr の定量をおこない、この場合の誤差率は 10% 以内であつた。しかし Ta は 0.02% 以下の定量はできなかったため今後検討する予定である。