§ 9. 結 論

此の方法により酸化チタン中の鉄及びバナジンの夫々 0.001~0.1%, 0.005~0.1の定量分光分析を行うことが出来る。試料チタン酸化物は2倍量の食塩と混合する。之によつて複雑なチタンのスペクトルを抑制し、鉄、バナジンを食塩と共に蒸発させる。コバルトを内標準に用

いることにより、鉄に対しては $\pm 5.8\%$ 、バナジンに対しては約 $\pm 10\%$ の精度を得る事が出来た。荷電極孔内の化学反応がスペクトル線強度に大きな影響を及ぼすことを確認した。

最後に当りX線回折写真撮影をして戴いた東工試浅田技官に深謝する。

特殊フィルター系を用いるカントメーターによる 鉄鋼中の P の分析について (第1報)*

(昭和 30 年 7 月 12 日受理)

島津 備 愛, 吉野 耕 一, 佐野 貞 雄**

Quantometric Determination of Phosphorus in Steel Using a Special Filter System. (1)

Mitsuyoshi SHIMAZU, Kouichi YOSHINO
and Sadao SANO.

(Kawasaki Branch of Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture)

The spectroscopic determination of phosphorus in steel is difficult because of the interference of copper lines. The A.R.L. Industrial Research Quantometer, which has been set up at the Kawasaki Branch of the Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, is provided with a special device to remove the interference of copper. In order to separate the P and Cu lines, the second order spectrum are used in this system, and first order Fe interference, is removed by a small quartz prism and an aperture of the phototube cover.

The character of this optical system is discussed theoretically and the results are compared with experiments.

Using Multisource arc like spark a smooth working curve was obtained.

In analysis of a sample containing 0.068% P, a standard deviation was obtained of $\pm 0.0064\%$, i.e., 9% coefficient of variation.

1. 緒 言

鉄鋼中のPの分光分析は従来極めて困難なものとされていた。それはPの分析に適するスペクトル線の中で鋭敏な線として次の6本

(i) 2535.65 Å, 2553.28 Å

(ii) 1774.8 Å, 1782.7 Å

(iii) 2136.20 Å, 2149.11 Å

がある。ところが(i)に於いては主としてFe及び鉄鋼中に含まれる他の元素の妨害線があり、(ii)は波長が極端紫外領域にあつて空気中の酸素の吸収の為普通の分光器では測定出来ない。(iii)は紫外領域で通常の乾板の感度の良くない領域にあるため特殊な乾板を必要とする上、2本共にCuの妨害線がある等の理由からである。

* 昭和30年6月4日 日本分光学会総会研究発表会にて講演

** 神奈川県工業試験所川崎支所(川崎市南幸町3丁目160)

近年になつて光電測光の方法が急速に進歩したため、写真法では測定に困難を伴う領域にある $2136.20 \text{ \AA}$, $2149.11 \text{ \AA}$ の2本を使用して鉄鋼中のPを分析する方法が発表されるようになった。(1)~(4)

神奈川県工業試験所川崎支所に設置された米国 Applied Research Laboratories (A.R.L.) 社製の Industrial Research Quantometer (I.R.Q.) ではこの磷の分析を行う目的で特殊の光学系を付け加えてある。この方面に於ける新しい試みであつて未だ詳しい報告が発表されていないようである。我々はこの装置について種々予備的な実験を行い、その実用性について検討をはじめたので以下に其の結果を報告する。

2. 測定の原理と装置

この装置ではPの $2149.108 \text{ \AA}$ の線を使う。この線に妨害を及ぼすのはCuの $2148.974 \text{ \AA}$ の線である。之等の波長差は $0.134 \text{ \AA}$ である。この実験に用いたカント

Fig. 1. (a) Ideal spectral lines obtained by 20μ primary slit.

(b) Theoretically obtained profiles by 20μ primary slit and 38μ secondary slit assuming equal intensity.

メーターの分光器は 1.5 m の曲率半径で $24,400$ 本/時の刻線を有する凹面回折格子を使用しているので1次スペクトルでは $6.9 \text{ \AA/mm}$ の分散度となる。故に1次スリットに 20μ の幅のものを使つたとしてもそのすまでは分離が不可能である。もちろん1次スリット幅を狭くしてゆけば分離が出来るようにはなるけれども入射光量が減少するため測光が困難となる。そこで 20μ の1次スリットを使い、回折格子の2次スペクトルを利用するならば分散が2倍になるので Rowland 円上で Fig. 1 (a)に示すようにこれ等2本のスペクトル線の分離が可能となる。この図は横軸に Rowland 円上の位置、縦軸にはスペクトル線の強さを任意の尺度で表わしてある。後の議論を簡単にする為に問題にしている2本のスペクトル線の強度は等しいと仮定する。実際のスペクトル線の像の輪廓は縁が回折現象などの為に鮮鋭なものではないが、この図の尺度に於いてはもちろん無視し得る程度のものである。次にカントメーターでは2次スリットを通して測光を行うので実際に受光器に導入されて測定に使われる光量について考える為に2次スリットの位置と得られるスペクトル線の強さの関係を図上で求めると Fig. 1 (b) のようになる。これからPの線の peak の位置では理論上は全然 Cu の線の影響がないことが判る。

20μ の1次スリットではスペクトル線が弱くなるので

Fig. 2. (a) Ideal spectral lines obtained by 50μ primary slit.

(b) Theoretically obtained profiles by 50μ primary slit and 38μ secondary slit assuming equal intensity.

- (1) F.R. Bryan and G.A. Nahstoll: *J. Opt. Soc. Am.*, **38**, 510 (1948)
- (2) M.F. Hasler and F.W. Barley: A.R.L. Release, June, 1949
- (3) Applied Research Laboratories "The Quantometric Determination of Phosphorus in Low Alloy Iron." March, 1954
- (4) C.G. Carlsson and L. Danielsson: *Spectrochimica Acta*, **6**, 418 (1954)

カントメーターでは普通は 50μ のものを使っている。 50μ の場合についても同様のことを調べてみる。Fig. 2 (a)に示すようにスペクトル線の像が明らかに重複している。これを前同様 38μ の2次スリットを通して受光するならば、Fig. 2 (b)に示す如くにPの peak の位置でCuのスペクトル線が約 15% 重複して影響を及ぼすことが判る。但しここでも Cu と P のスペクトル線が同一の強さをもつと仮定してある。

実際には試料中の Cu 及び P の含有量、発光条件等によつて之等のスペクトル線の相対強度はさまざまである。(実用上は後に述べるように Fig. 2 (b)の程度に Cu の妨害があつても問題にならないようである。)

このように回折格子の2次スペクトルを利用すれば一応 Cu と P の線を分離することが出来るけれども、都合の悪いことには Fe の1次のスペクトル線 $4298.040\text{\AA}$ が丁度Pの2次のスペクトル線と重なってしまう。そこで之を分離する為に2次スリットの直後に極めて小さい水晶プリズムを置き光を分散させ、プリズムから出た光は円筒面鏡を経て光電管に入れるが、光電管のカバーにある小さい矩形の孔によつてPの線だけを光電管に導き入れる。Fig. 3に之を示す。この光学系は一種のフィルターの役をするので題目中に使用した如く特殊フィルター系と名づけることにする。

Fig. 3 Special filter system

3. 実際の装置に於ける Cu と P の線の分離の程度

Cu 及び P を含む試料について夫々発光を行い実際の装置で観測されるスペクトル線の輪廓を求めてみた* Cu と P を含む鉄鋼を試料に使うと実際の場合に最も近い条件になるが、実際に鉄鋼中に含まれている程度の量では積分回路を使わなければ記録計に測定出来る程度のフレ

* カントメーターでは分析を行う時にはスペクトル線の強さに応じた光電流で蓄電器を充電し(即ち積分し)平均値に相当するものを測定するが、スイッチの切替によつてスペクトル線の強さの瞬間値を読むことも出来る。ここでの測定はもちろんその瞬間値を読んでいる。

を生じない。故に Cu スペクトル線については純粋な Cu の平板状試料、P のスペクトル線については P を含む塩をグラファイト粉末と混じて briquette press によつて固結した試料を使った。此の線の輪廓を求める実験での発光条件は実際の分析に適当なものでは加熱が著しく試料の消耗も大きいので、高压スパークを用いた。

1次スリット幅、2次スリット幅によつて観測される分離の程度が異なる。1次スリットは 20μ 及び 50μ の2種、2次スリットは 38μ のものを使った。

この実験では試料を発光させつつ実際の分析に使う P の2次スリットを Rowland 円上にゆるやかに移動させながらスペクトル線の強度を記録させた。この結果から横軸に Rowland 円上の2次スリットの位置を、縦軸に記録計の読みをとつて表わすと Fig. 4 及び Fig. 5 の如

Fig. 4 Experimentally obtained profiles using 20μ primary slit and 38μ secondary slit. intensities are reduced to have equal maximum.

Fig. 5 Experimentally obtained profiles using 50μ primary slit and 38μ secondary slit. Intensities are reduced to have equal maximum.

くなる。ここでも実際には P 及び Cu のスペクトル線の強さは等しくないのであるが前述の理論的に求めた Fig. 1, Fig. 2 との比較を容易にする為、peak に於ける高さが等しくなるように実測値を換算したものを示してある。

之等の結果から判るように 38μ の 2 次スリットを使用した場合に P の peak を与える位置で Cu の線の妨害は 2 線が同一強度と仮定して

20μ 1 次スリットの場合 4.8%

50μ 1 次スリットの場合 14.6%

となっている。

20μ の 1 次スリットの場合には原理的には Fig. 1(b) に示すように完全に分離されていることになっているが、実際に使用した装置では多少重複していることが判る。

其の理由としては

- (1) 2 次スリットと 1 次スリットの像が完全に平行ではないこと
- (2) スペクトル線の真の輪廓がシャープなものではないこと
- (3) バックグラウンドの影響があること

等が考えられるが、未だ原因については明らかでない。

4. 分析の実際

4.1. 標準試料

従来鉄鋼中の P の分光分析は実用になっていないので分光分析用の適当な標準試料が市販されていない。そこで今回の実験には日本鋼管株式会社技術研究所分光分析室並びに同社の川崎製鉄所試験課の御厚意により提供された試料を使用した。予備実験を急いだ為厳密な意味で

Table 1. Chemical composition of standard samples.

No.	C	P	Cu
15	0.14	0.020	0.21
30	0.39	0.021	0.19
40	0.08	0.042	0.16
50	0.58	0.034	0.19
60	0.09	0.064	0.11
80	0.08	0.078	0.11
100	0.06	0.089	0.11
150	0.03	0.154	0.10
SP 6	0.63	0.015	0.19
I 004	0.37	0.025	> 0.6
I 234	0.30	0.023	—
I 202	0.27	0.020	0.43

の標準試料を製作する時間的の余ゆうが無かつた。従つて製作及びその組成の化学分析にはかなりの注意を払われてはいるが尙問題があるかも知れない。この点に関しては日本鋼管からも特に御注意があつたので此処にお断りしておく。しかし今回の予備実験では特殊フィルター系による分析の大略の精度、再現性を検討するのが目的であるから差支えない。標準試料の化学分析値を Table 1. に示す。

之等の試料は $50 \times 44 \times 30 \text{ mm}^3$ 位の直方体であつてその一面をグラインダーで仕上げて放電面とした。

分析線対

P の分析線 $2149.108 \text{ \AA}$ はアーク線であるから之に対する内部標準線には Fe のアーク線 $4404.7 \text{ \AA}$ を使用した。

4.2. 発光条件

発光条件は分析線対の決定と相まつて今後充分検討の上最もよいものを選択すべきであるが、今回はとりあえず、微量成分の分析に適していると云われる multisource の低圧スパーク

$$L=360 \mu\text{H}, \quad V_s=940 \text{ V}$$

$$C=50 \mu\text{F}, \quad I_s=2.0 \text{ A}$$

$$R=50 \Omega,$$

を使用した。

発光はいわゆる point-to-plane のスパークであつて Petrey Stand を使用し試料を上方におき、先端を 120° の円錐形に仕上げた直径 6 mm のグラフアイト棒を対電極とし下方に置いた。火花間げきは 3 mm とした。

4.3. 分 析

通常カントメーターでは積分時間を 20~30 秒に選ぶけれども鉄鋼中の P を特殊フィルター系によつて分析する際には P のスペクトル線が弱い上に上述の光学系では光の損失が大きいために約 60 秒とした。

20μ の幅の 1 次スリットによる実験結果は後に述べるように検量線が極めて flat になるので以後に述べる実験では 50μ のものを使用した。

4.4. 予備放電時間について

最初数回の実験の結果予備放電時間が長い方が再現性がよいように思われたので之を確かめるため 0 秒から 30 秒迄種々に交えて調べた。

組成が総ての試料中ではほぼ中間にある No. 60 を試験試料として分析を試みる。検量線は他の 8~10 個の試料によつて作製した。検量線作製のためにはそれぞれの試料を 3~4 回繰返し発光させその平均値を用いた。予備放電時間の影響をみる為には No. 60 を繰返し 8 回分析しその分析値のパラッキを標準偏差 σ 及び標準偏差率 ν

で表わし、又化学分析値からのずれを求めて検討した。

予備放電時間 t と分析結果の関係については Fig. 6 に示すように t が大きい方が ν はやや小さくなる傾向をもち、化学分析値からのずれも t が大きい方が幾分小さいようである。要するに予備放電時間はカントメーターによる分析結果に著しい影響を与えないように思われる。

Fig. 6 Relation between pre-spark time and repeatability.

4.5. 検量線について

前述の発光条件で予備放電 30 秒で各試料を 4~8 回繰返し発光させて得られた記録計の読みの平均値から求めた検量線を Fig. 7 に示す。20 μ の 1 次スリットの場合は感度を最大にしても図の様に極めて傾斜がゆるやかであつてこのままでは実用性はないとみられる。50 μ の場合はかなりの傾斜をもつていて、棒状試料(直径約 2 mm, 長さ 150 mm)で先端を平面に仕上げたものについても他の標準試料と同一の検量線に乗っているものと見られる。

No. 60 を試験試料として残りの試料によつて作つた検量線で分析を行つた結果は

$$0.068 \pm 0.0064\%$$

となつた。之は 7 回の測定の実値である。標準偏差率を求めると

$$\nu = 9.5\%$$

となる。No. 60 の化学分析値は 0.064% であるから之はかなり良い一致である。

5. 実験結果の検討

50 μ の 1 次スリットでは P の線に対する Cu の線の重なりがやや大きいことが判つたが一応きれいな検量線が得られた。特に Fig. 7 で 1004 なる試料は Cu を 0.6% 以上含んでいるにもかかわらず検量線からほとんどはずれていない。実用上問題になる多くの試料では大い Cu の量はそれ以下であるからこの方法による分析は有望と思われる。なほ Cu の含有量の多い多数の標準試料を特に製作し更に検討を重ね度い。

Fig. 7

再現性については尙十分とは云えないが、其の原因の一つとしては 1 次スリット 50 μ 、2 次スリット 38 μ の場合には 2 次スリットの振動又は温度変化による変動に対する許容範囲が普通の場合 (1 次スリット 50 μ 、2 次スリット 75 μ) に比して小さいことが考えられる。20 μ の 1 次スリットにすればこの許容範囲が逆に大きくなるのでこの点からも都合がよい。

特殊フィルター系の本来の目的からすれば 20 μ の 1 次スリットを使用し 2 次スペクトルに於いて P と Cu のスペクトル線を完全に分離して使うところに真の意義があるので我々は勿論 20 μ の 1 次スリットを使用することを目標にしなければならないが、上に述べたような種々の困難を伴つていて大きい感度を得るのは容易ではないと思われる。他の多くの元素の分析には殆んど 50 μ の 1 次スリットを使用しているので P と他の元素の同時定量を必要とする場合はカントメーターの第一の特長である迅速性を失わない為にはなるべく 1 次スリットの交換をしたくないものである。従つて 50 μ の 1 次スリットの活用についても検討を重ねることは意味がある。

ここに報告した予備実験の結果の程度でも応用出来る方面があるものと思われる。この点について工場現場の方々、金属関係の研究者の御批判を仰ぎ度いと思う。

終りに本研究に対し終始御鞭撻を賜つた北島所長、佐野支所長に対し謹んで感謝し、御多忙中にも拘らず標準試料を製作し提供された日本鋼管株式会社に対し厚く御礼を申し上げる。