写真測光法に於ける二、三の問題について

(昭和30年7月1日受理)

岡田 富男* 中井 重夫* 上妻 常英*

Some Problems in Spectrophotometry

TOMIO OKADA, SHIGEO NAKAI, TSUNEHIDE KOHZUMA.

(Central Research Laboratory, Maruzen Oil Co.)

The measurement of radiant energy by the photographic plate has given an enormous advantage to the spectroscopy.

It can simultaneously and permanently record a wide region of wave length with an unexcelled power of discrimination and this characteristic is a indispensable factor for the quantitative spectrographic analysis which requires the determination of intensity ratio of several spectral lines based on the simultaneity of emission source.

In spite of these excellent characteristics, however, owing to its property of reciprocity failure, the spectrochemical analyst frequently has to reinvestigate about the photometry in order to establish their applicability for his work.

To avoid such troubles the authors have contrived a new quantitative method which made good use of this failure. And from the standpoint of variation for analytical substances and of less time-consuming, the authors have attempted an another method using a two-stepped filter.

The outline of these theories and procedures is reported here.

緒 言

写真乾板による輻射エネルギーの測定が分光學に与えた便宜には計り知れないものがある。それは極めて優れた識別力を持ち広汎な波長域を同時に、しかも恒久的に記録する事が出来るが、この特性は光源の同時性に基づくスペクトル線の強度比が問題になる定量分光分析にとつて、不可欠の要素である。然しながら此のすぐれた特性にも拘らず感光乳剤の持つ Reciprocity failure の現象のために分光分析者は自分の研究に適用するための写真測光法について、しばしば再研究せねばならなかつた。著者達はこうした重複を避けるために此の好ましからぬ現象を直接定量に利用した新しい定量法を考え、又分析

対象の変化及び分析時間の短縮という立場から二段濾光フィルターを用いた別法も試みたので、その概要を報告する。

1 正切法 (Tangential method)**

1. Reciprocity law と Reciprocity law failure.

写真乾板が輻射エネルギーの測定手段として用いられるようになってから、光強度と感光乳剤の潜像形成との関係については充分に検討が加えられて来て居るが、中でも分光分析者にとって問題となるのは光化学反応に於て Bunsen-Roscoe の法則が適用出来なくなつた光強度の領域で生じる Reciprocity failure という現象である。1857年に Bunsen-Roscoe が塩素と水素との光化学

* 丸善石油中央研究所、(和歌山県海草郡下津町)

** 日化第八年会にて講演

実験より導いた結論は“一般に光化学的に変化する物質は生成物質に依る二次的妨害がない限り吸収された光の強度と照射時間との積に比例する”というものであった。この実験から彼等は光量 E を次の如く定義した。

$$E = I \cdot t \quad (1.1)$$

そして光化学反応にあづかつた光量が等しい時には反応は $I \cdot t$ の相対値に関係なく同一の平衡値を示すと考えた。これを Reciprocity law と言う。この考えは当然感光乳剤にも適用され露光量 E と、それによつて生じる乳剤面の黒度 S との間に

$$S = \gamma \cdot \log E/a \quad (1.2)$$

なる関係の存在する事が1890年に F. Hurter と V. C. Driffield²⁾ に依つて見出された。ここで γ 及び a は乾板並びにその処理法によつてきまる常数である。しかるにその後数年を経ずして此の表式が不完全である事が Abney³⁾ によつて指摘され (1.1) 式の E で表わされる光量を (1.2) 式に適用する事に誤謬があるものとして Schwartzschild⁴⁾ は

$$E_{\text{eff}} = I \cdot t^p \quad (1.3)$$

によつて定義される露光量を考え、これを有効露光量 (effective exposure) と名づけた。ここで p は Schwartzschild の指数と呼ばれるものである。 p は一般に乾板の性質にのみ依存する parameter であると考えられていたが、近年に到り必ずしも恒数でない事が知られ⁵⁾ それに対する検討もなされているようであるが、未だ満足すべき表式は見出されていない。(1.3) 式を用いて感光乳剤の黒度 S と $I \cdot t$ 間の関係を示せば

$$S = \gamma \cdot \log I \cdot t^p + K \quad (1.4)$$

これは Schwartzschild の黒化側と呼ばれる。そこで今或乾板について (1.4) 式を適用する際に I と t との二変数を別個に変化させた場合について考えると、

$t = \text{const}$ の場合

$$S = \gamma \cdot \log I + K' \quad (\text{但し } K' = K + r \cdot p \cdot \log t) \quad (1.5)$$

$I = \text{const}$ の場合

$$S = \gamma \cdot p \cdot \log t + K'' \quad (\text{但し, } K'' = K + \gamma \cdot \log I) \quad (1.6)$$

となる。(1.5) 式を用いて作つた H & D curve を Intensity-scale calibration Curve (I. S. C) 又は isotime calibration Curve と言い (1.6) 式を用いて作つたものを Time-scale calibration curve (T. S. C) 又は Isointensity calibration curve と言う。若し感光乳剤が全く露光量のみによつて黒度を生じるものであれば I と t とは同質の要素として、同じ波長及び乾板の時には I. S. C と T. S. C とは全く同形になる筈である。然るに多くの乾板について実験が行われた結果、殆どの感光乳剤が

$p \neq 1$ 即ち I. S. C と T. S. C の直線部分の傾斜が異なる事が知られ⁶⁾ Reciprocity failure を示す事が解つた。斯る現象は勿論、乾板の種類及び光の強度範囲によつて異なるものであり、特に光が直強度、低強度の場合に著しく、或る適当な強度範囲に於ては、分光分析の際に問題となる程の事はないがともかく写真乾板の持つ欠点である事は拒めない。此の現象については最近写真化学の立場から検討が加えられ略定量的な考察迄得られて居るが^{7,8,9)} この現象自体を防止する完全な方法は見出されていないようである。Webb 等に依る step-sector 法¹⁰⁾ では high frequency intermittent exposure が行われるならば、Reciprocity failure を減少させうると言われて居るが、これとて光の広い強度範囲に適用される事ではなく、又写真化学者達の推賞する pre-exposure に依る方法も充分に満足出来るものとは言い難い。

2. Schwartzschild の指数と被分析元素の濃度関係について

著者達は分光分析者としての立場から、これらの現象と被分析元素の濃度及び発光法等の間の関係を富士プロセス乾板を用い、水溶液中のバリウム、鎳の特定スペクトル線について調べて見た。今被分析元素について濃度一定の試料を露光時間のみを順次変化させて発光スペクトルを撮影し、分析線について T. S. C を作成すれば (1.6) 式によりその直線部の勾配は $\gamma \cdot p$ で与えられる。若し p が乾板及びその処理法によつて一義的に決る恒数と考え、元素濃度とスペクトル線強度の間に

$$I = KC^a \quad (1.7)$$

が成立するものとすれば、 $S - \log t$ curve は被分析元素の濃度変化に対して平行的に変る事になる。

しかるに実験結果* は、Fig 1 に示す如く、被分析元素濃度の低い範囲に於ては $S - \log t$ curve は元素の濃度変化に対して平行移動を示さず、少しく濃度をあげて光強度を増してやると $S - \log t$ curve は平行移動を示し、更に濃度を高くした場合には再び平行移動をしなくなり低濃度の場合と逆の現象を示す。そして平行移動を示さない範囲に於ては $S - \log t$ curve の勾配は被分析元素の濃度増加に対し近似的に濃度の指数函数的な変化をする。即ち今 $S - \log t$ curve の勾配を $\tan \phi$ で示し $\log \tan \phi$ と元素濃度 C の対数 $\log C$ とを点綴すれば、Fig 2 に示す如く大きく山形に変化し、或る濃度範囲に於ては殆ど

* 此の実験結果は $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を蒸溜水に溶かし、バリウムについて濃度を変えた数個の試料を Fig 9 に示す噴霧器を用いて水平電極で発光させたものである。

Fig. 1 Variation of the slope of S - $\log t$ curve with concentration of element.

Fig. 2 Variation of $\log \tan \phi$ with concentration of element.

直線関係となる。この事は或る限られた濃度範囲に於ては S - $\log t$ curve の勾配と被分析元素の濃度との間に近似的に次の如き関係が存在するものと仮定してもよい。即ち

$$\tan \phi = K_{\phi} \cdot C^k \quad (1.8)$$

(1.6) 式に示された勾配の値と比較し、波長は同一故、 γ は乾板及びその処理法によつてのみ決る常数であると考へれば

$$\gamma = K_{\phi} \quad (1.9)$$

$$p = C^k \quad (1.10)$$

と仮定される。ここで k は或る濃度範囲では略常数と見做して差支えないが、厳密には Fig 3 に示す如く低濃度では正の値をとり最適濃度範囲に於ては 0 となり更に濃

Fig. 3 variation of k with concentration of element.

度が増せば負となる。 $k=0$ の範囲では (1.10) 式より $p=1$ となり Reciprocity failure は見られず、その両側に於て $k \neq 0$ 即ち $p \neq 1$ となつて所謂 Reciprocity failure の現象が生じる。 k と元素濃度との間の極く定性的な関係は一般に

$$k = f\{-(\log A \cdot C)^m\} \quad (1.11)$$

と示されよう。 m は正の奇数であり、 A は元素及び発光法、乾板によつて決る常数と考へられる。即ち p は被分析元素の濃度、種類及び発光状態によつて変りうるもので、必ずしも乾板のみに依る恒数とは考へられない。

3. tangential method

a) 原理

感光乳剤が Reciprocity failure の現象を起す様な光強度の領域では (1.8) 式を用いて S - $\log t$ curve の勾配から、濃度 C の近似値を求める事が出来る。今 (1.8) 式の両辺を対数展開すれば、

$$\log \tan \phi = \log K_{\phi} + k \log C \quad (1.8)$$

Fig. 4 Linear relation between $\log \tan \phi$ and concentration of element.

数ヶの濃度既知の試料について T. S. C. を書きその勾配と濃度とを両対数グラフ表に点綴すれば或る限られた濃度範囲に於ては Fig 4 に示す如く、殆ど直線関係を示す。この直線の傾斜から k を求め、数ヶの既知濃度試料について (1.8') 式を適用して $K\phi$ を求め発光条件及び現像条件を出来得る限り一定に保てば同種の濃度未知の試料に日常分析に於ける半定量法として用いる事が出来る。又乾板に依る γ 差が問題となる時には、此の方法に γ 消去法を適用する事により所謂、定量法として用いる事も可能である。その原理を略記すると、今被分析元素の濃度 $x\%$ の試料とそれに $\alpha\%$ の同種元素を添加した $x + \alpha\%$ の試料の二種の濃度のものについて T. S. C. を求め夫々の勾配を $\tan\phi$, $\tan\phi'$ とすれば (1.8') 式より

$$\log \tan\phi = \log K\phi + k \log x \quad (1.12)$$

$$\log \tan\phi' = \log K'\phi + k \log(x + \alpha) \quad (1.13)$$

(1.13) 式より (1.12) 式を引けば

$$\log \tan\phi' / \tan\phi = k \log(x + \alpha) / x \quad (1.14)$$

$\tan\phi' / \tan\phi = R_L$ とおいて (1.14) 式を x について整理すれば

$$x = \alpha / (R_L - 1) \quad (\text{但し, } h = 1/k) \quad (1.15)$$

となり x は乾板の γ に無関係に求められる。勿論、此の場合にも発光条件の限定を行う事が望ましい。

b) 実験

以上の原理に従つて、添加剤入高級新品潤滑油及び使用後潤滑油中のバリウム、燐について分析実験を行った。 k 及び $K\phi$ を求めるための予備実験試料には、油の粘度差による影響を見るために Table 1 に示す如き五種の油を選びこれに Ba-Naphthenate, Tricresyl phosphate を夫々 B_u 又は P として 0.01%~0.1% になる如く添

Table 1: Viscosities of pre-experimental samples

Base Oil	Viscosity 100°F	(S. U. S.) 210°F	Maker
White Spindle oil	54.1	33.0	Maruzen Oil Co.
60 spindle oil	55.8	33.6	" "
Golden bear Pen-nalux motor oil	440.2	61.9	Standard Oil Co.
Rubilene Extra. Heavy oil	1198.1	94.2	Sinclair Refining Oil Co.
Rubilene Ultra Heavy oil	2837.7	151	" "

加したものをを用いた。実験に使用した装置は島津製 QF-60 型である。発光条件は極力一定に保つ必要から火花放電を用い諸条件は下記の如く一定に保持し電極には

Fig 5 に示す如き回転円板電極を用いた。

P. V; 80v L; 0.8mH

C; 0.0033 μ F Anal Gap; 3mm

Pre Spark; 60sec Rotating speed; 10r.p.m

Fig. 5 Rotating disk electrode

露光時間の決定は本法にあつては重要な役割を示すのでバリウムの 2335, 3Å, 燐の 2535.6 Å の line が充分な Reciprocity law failure の現象を起ししかも測光可能な露光時間を trial and error 方式で決めた結果いずれの場合にも次の如き値を得た。

Exp-time 80", 100", 120", 140", 160",

用いた乾板は富士プロセス乾板で、その時の現像条件は、

現像液 FD-31 定着液 FF-H₂

温度 20°C 現像時間 3min

黒化度測定には島津製測微光度計を用いた。その結果を Table 2 に示したがこれによれば油種及びその粘度差に

Table 2: Analytical contents of Ba, and P, in lubricating oils

Base Oil	Ba		P	
	k	$K\phi$	k	$K\phi$
White spindle oil	0.58	1.09	0.38	0.50
60 spindle oil	0.60	0.99	0.36	0.32
Golden bear oil	0.84	1.34	0.49	0.28
Extra. heavy oil	0.75	1.39	0.38	0.30
Ultra heavy oil	0.65	1.26	0.37	0.31
Nean Value	0.68	1.21	0.39	0.34

*** 一部は日本分光学会総会(1955)にて講演

Table 3: Results of Analysis

Sample	Element	Chem. Anal. V. %	Semi-Det Cal. V. %	Det Cal. V. %
Royal Triton 30 (1/15)	Ba	0.038	0.030	0.036
" " (1/10)	"	0.057	0.051	0.055
" " (1/5)	"	0.114	0.090	0.105
Used Lue. Oil 1000km	"	0.033	0.036	0.031
" " 2000km	"	0.028	0.027	0.027
" " 3000km	"	0.027	0.024	0.028
" " 5000km	"	0.026	0.030	0.025
" " 6000km	"	0.026	0.025	0.025
GX-90 Gear Oil	P	0.043	0.041	0.042
" " (1/2)	P	0.022	0.019	0.023

Semi-Det. R. E. (m) = $\pm 12.4\%$ Det. R. E. (m) = $\pm 4\%$

(Semi-Det.; Semi-quantitative determination
 Det.; quantitative determination
 R. E.; Relative error.
 (m).; mean value.

依る影響は、あまり見られないように思われる。こうして得られた k 及び $K\phi$ の値を用いて予備実験と同一条件で一般試料の分析を行つた所、Table 3 に見られる如き結果をうる事が出来た。之から見られる様に γ 消去法を行つた場合と行わない場合とでは多少の差は見られるが分析精度よりも分析時間の迅速性を要求する場合には、半定量法も実用に供しうるのではないかと考えられる。此の様な方法が何故必要であり且、如何なる長所及び欠点を有するかについてのべてみると、一般に分析対象は鉄鋼の如く固定的な形態で存在する場合と、油中元素の如き液状で存在する場合の二種が考えられる。前者の場合には従来の分析法で不便は感じられないが、後者の場合には適当な Internal standard の選定及び予備実験等で、思わぬ煩雑さを感じる事がある。斯る場合に Internal standard の不要でしかも試料の取換え回数の少ない本法を用いると操作自体も露光時間を 3~4 回変えるだけで簡単で、日常分析等には好適である。本法の短所とする事は各元素及び試料の種類に応じて Reciprocity failure の領域をうるに適当な露光時間を予備実験から求めねばならぬ事であるが、此の事は本法の適用に慣れさえすれば、さして困難な事ではなく、日常分析に用いる時には、いずれにせよ此の程度の予備実験は必要と思われる。此の方法を著者達は正切法 tangential method と呼ぶ事にした。

II 濾光法 (Filter method)***

§ 1 Microphotograph に依る Background correction について

スペクトル線が黒度の大きい back ground 中にある時には、その影響を受けて、線黒度は幾分高い目に測定される。この補正は Nachtrieb¹¹⁾ 等によれば全黒度 $SB+L$ から background の黒度 SB を引く事によつてなされず、むしろ全強度 $IB+L$ から background の強度 IB を引く事により求められるものだとし $Svs I$ の換算曲線を使用する事を提唱し、此の方法の正しい事を実験により証明しているが、著者達は microphotograph によつて記録されたスペクトル曲線の基線を黒度基準にとる事によつて、容易に background correction を行いうる事を知つた。著者達の用いた装置は Fig. 6 に示

Fig. 6 Schematic diagram of microphotograph
 す如く従来の microphotometer に減速ウォームギヤー
 付モーターを取付け乾板を極微速で横に移動させながら、
 そのモーターの廻転と同調させた円筒印画紙上にガルバ
 の振れを記録するものである。これによつて得られたス
 ペクトル線の一例が Fig. 7 に示してある。ここで G.L.

Fig. 7 Microphotograph of spectra.

で示される基線が background 黒度を表はしている事は、此の図から明かである。即ち、補正值 ΔS は

$$\Delta S = S_L + B - S_B \quad (2.1)$$

として求められる。これは前記の Nachtrieb による強度差と相容れぬ値であるが、こうして得た値を用いて、異つた background をもつ、いくつかのスペクトル曲線の分析線対の Intensity Ratio を求めてみた所、Table 4 に示す如き結果をうる事が出来た。よつて此の方法が充

Table 4: Effect of Background (Intensity-Ratio)

Exp-time (min.)	with background	corrected
2	1.73	1.90
3	1.52	1.88
4	1.46	1.91

分目的に沿うるものであると考え、以後の実験にも本法を適用した。

§ 2 Filter method

a) 原理

スペクトル強度を変化させる方法としては従来次の三種の方法が採用されている。¹²⁾

- ① stepped sector 法
- ② stepped weakner 法
- ③ stepped slit 法

この中②の方法は水晶で作られた plate の中に、或る反射物質、又は、吸収物質を含ませたものを slit 前におきこれで光強度を弱める方法であるが、透過係数の異なるこれら plate を二段に合せた所謂二段濾光フィルター (two stepped filter) を用いて、その各々を同時に通過して乾板上に撮影される一本の分析線の夫々の黒度 S_1 , S_2 を測定しこれに前項の background correction を適用する事により、極めて迅速に被分析元素の濃度を算出する事が出来る。その原理を要約して述べて見ると(1.4)

式の普通一般に書かれる形式

$$S = \gamma \log(I \cdot t^p) + \log B \quad (1.4)'$$

に於て二段濾光フィルターの各段の透過係数を α_1 , α_2 とすれば Fig. 8 に示す如く、これを通して同一乾板上

Fig. 8 Spectra by two stepped filter

に輻射される光によつて出来る像の黒度は夫々次の如くなる。

$$\begin{aligned} S_1 &= \gamma \cdot \log(I \cdot \alpha_1 \cdot t^p) + \log B_1 \\ S_2 &= \gamma \cdot \log(I \cdot \alpha_2 \cdot t^p) + \log B_2 \end{aligned} \quad (2.2)$$

今スペクトルの各段の background 黒度を夫々 S_{01} , S_{02} としこれが $\log B_1$, $\log B_2$ に相当するものと仮定し、 S_1 及び S_2 からこの値を引いたものを ΔS_1 , ΔS_2 とるけば

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= S_1 - S_{01} = \gamma \cdot \log(I \cdot \alpha_1 \cdot t^p) \\ \Delta S_2 &= S_2 - S_{02} = \gamma \cdot \log(I \cdot \alpha_2 \cdot t^p) \end{aligned} \quad (2.3)$$

がえられる。ここに於て $\Delta S_2 / \Delta S_1$ なる比を求むれば(2.3)式より

$$\Delta S_2 / \Delta S_1 = \log(I \alpha_2 t^p) / \log(I \alpha_1 t^p) \quad (2.4)$$

となり γ 消去が行われる。然る後 $t = \text{const.}$ とし $\Delta S_2 / \Delta S_1 = R_f$ において整理すれば

$$R_f = (L' + \alpha \cdot \log C) / (L'' + \alpha \cdot \log C) \quad (2.5)$$

(但し $I = KC^\alpha$, $L' = \log K \cdot \alpha_2 \cdot t^p$, $L'' = \log K \cdot \alpha_1 \cdot t^p$)

(2.5)式より

$$\log C = (R_f L'' - L') / \{\alpha(1 - R_f)\} \quad (2.6)$$

今 $C = 1.0\%$ の時の R_f を R_{f0} とすれば(2.5)式より

$$R_{f0} = L' / L'' \quad (2.7)$$

(2.7)式を(2.6)式に代入して

$$\begin{aligned} \log C &= \{L''(R_f - R_{f0})\} / \{\alpha(1 - R_f)\} \\ &= \varepsilon(R_f - R_{f0}) / (1 - R_f) \end{aligned} \quad (2.8)$$

(但し $\varepsilon = L'' / \alpha$)

をうる事が出来る。ここに於て ε を発光条件、試料の種類及び状態等に依つて決る常数であると考えられるが後述する如く水溶液を Fig. 9 に示すような噴霧器を用いて、発光させた場合には ε は、露光時間によって変化せず被分析元素濃度と共に変化する。即ち ε の対数と濃度の対数を点綴すれば Fig. 10 に見られる如く、分析線の波長には無関係にグラフの略同一部に同じ傾斜の直線群を示す。この事は ε と濃度 C の間に

Fig. 9 Spraying electrode.

Fig. 10 Linear relation between $\log \epsilon$ and concentration of element.

$$\epsilon = aC^{-\eta} \quad (2.9)$$

なる関係があるものと考えられ、 η は使用した濾光フィルターによつてきまる恒数であり、 a は元素によつて異なる常数と見られるので此の際には (2.8) 式を適用する代りに計算式を簡易化するために、(2.9) 式の近似式として

$$\epsilon = a - \eta \log C \quad (2.9)'$$

なる ϵ を (2.8) 式に代入し

$$\log C = (a/R_f) / (1 + \eta/R_f)$$

$$(\text{但し } 1/R = (R_f - R_{f0}) / (1 - R_{f0})) \quad (2.10)$$

を用いる事により、近似値を求める事が出来る。但し (2.9)' 式を用いるために被検濃度範囲はずつと小さくなつて来る。

b) 実験

以上の原理に基づいて鉄鋼中のマンガン、油中のバリウム、水溶液中のニッケル、コバルト、バリウム、磷について分析実験を試みた。先ず各種試料について下記の

如き基礎実験を行つた。

i) 分析線の選定

各スペクトル線のうち感度の最適なものを選んで分析線とした。即ち

M_n	2933.063 Å
B_a	2335.269 Å
N_i	2416.138 Å
P	2535.650 Å
C_o	2388.915 Å

である。

ii) 最適露光時間の決定

R は露光時間及び濃度によつて変化するがその一例を Fig. 11 に示して居る。これから見られる如く一般に露

Fig. 11 Variation of R with exp-time and concentration of element.

光時間が小さく又濃度の低い程、 R_f は大きな値を示すが、分析目的元素の含有量の小なる試料について行つ場合を考慮して、適当な露光時間の決定をしなければならない。

iii) R_{f0} の決定

未知試料と同一状態に於て、分析目的元素 1.0% を含有する試料につき、所定露光時間の R_f を求めて R_{f0} とする。

iv) ϵ の決定

iii) に於て求めた R_{f0} を用ひて濃度既知の試料数々に於て ϵ の値を求める。 ϵ が濃度変化に対して変らない時には、それらの平均値を分析に使用し、 ϵ が濃度と共に変化する場合には (2.9)' 式から a 及び η に相当する

値を算出せねばならない。この際の発光条件は下記の如くである。

PV; 80V L; 0.8mH
C ; 0.0033 μ F Anal. Gap.; 3mm
exp-time 試料により適宜決定

電極は、鉄鋼はそのまま電極として使用し、油の場合には、前掲 Fig 5 の Rotating Disk(10r.p.m) を用い水溶液の場合は Fig 9 に示す如き噴霧器を用いた。噴霧には窒素ガスを用い、ガス圧は 0.2kg/cm² で一定とした。又 ΔS_1 , ΔS_2 の測定に際してはあらかじめ Fig 12

Fig. 12 Background correction in spectrodiagram.

に示す如く正しい background の黒度を示す位置 Q を求めておいて、一連のスペクトルについてこの位置を測

定し S_{01} 及び S_{02} とした。こうして得た R_{fo} , ϵ , a , y 等の値、及びそれらを用いて分析を行つた結果を一括して Table 5 に示す。この分析値より見れば鉄鋼の場合には

Table 5: Results of Analysis

Sample No.	R_{fo}	R	ϵ	Chem. Anal. V. %
K — S	1.53	1.53	—	1.00
K — 1	"	2.62	1.00	0.21
K — 2	"	2.33	1.09	0.22
K — 3	"	2.66	0.98	0.22
K — 4	"	2.38	1.08	0.23
K — 5	"	2.46	0.97	0.24
K — 6	"	1.75	1.04	0.55
K — 7	"	1.40	1.01	1.97

$R_{fo}=1.53$ $\epsilon=1.01$

O — S	1.32	1.32	—	1.00
O — 1	"	9.00	2.00	0.01
O — 2	"	2.43	2.04	0.03
O — 3	"	1.50	1.97	0.05
O — 4	"	1.71	2.07	0.07
O — 5	"	1.65	1.98	0.10

$R_{fo}=1.32$ $\epsilon=2.01$

Table 5 (continued)

Element in Sample	Chem. Anal. V. %	P — 1	R	P — 2	R	P — 3	R
Ba	0.01	0.012	1.53	0.013	1.56	0.013	1.52
"	0.03	0.028	1.54	0.026	1.53	0.028	1.54
"	0.05	0.051	1.52	0.048	1.55	0.053	1.51
"	0.07	0.072	1.59	0.069	1.54	0.072	1.55
"	0.10	0.098	1.55	0.098	1.55	0.101	1.54
P	0.03	0.028	1.59	0.031	1.56	0.026	1.54
"	0.05	0.048	1.51	0.049	1.52	0.052	1.56
"	0.07	0.071	1.56	0.072	1.55	0.071	1.55
Mn	0.21	0.21	1.53	0.21	1.52	0.21	1.55
"	0.22	0.25	1.56	0.21	1.52	0.22	1.56
"	0.22	0.21	1.56	0.21	1.54	0.21	1.58
"	0.23	0.24	1.59	0.20	1.56	0.24	1.55
"	0.24	0.23	1.52	0.25	1.58	0.25	1.53
"	0.55	0.51	1.53	0.52	1.59	0.54	1.59
"	1.97	1.97	1.54	1.96	1.53	1.90	1.57

Add. Wt. %	P. 2535.6Å		Ba 2335.Å		Co 238869Å		Ni 2416.1Å	
	ϵ	Cal. V. %	ϵ	Cal. V. %	ϵ	Cal. V. %	ϵ	Cal. V. %
0.03	1.55	0.032	1.63	0.028	1.72	0.029	1.50	0.031
0.05	1.42	0.052	1.53	0.047	1.45	0.049	1.39	0.048
0.07	1.29	0.073	1.35	0.080	1.38	0.070	1.26	0.072
0.10	1.13	0.097	1.25	0.110	1.19	0.113	1.13	0.095
0.30	0.80	0.281	0.89	0.283	0.83	0.276	0.78	0.285
a	0.24		0.35		0.34		0.23	