ステンレス鋼のケイ光 X 線分析法における長期間変動の補正法

杉本 正勝， 小林 桂二*

ケイ光 X 線分析法を日常作業に適用する際，一つの問題点は，長期間変動の管理法である。

著者はこの点に関し，統計的な解析によって検討し，本法にのみ適用できると思われる非常に簡単な管理法を見いだすことができた。

この管理法は，分析開始前およびその後一定の間隔で一つの基準試料を分析し，各成分のケイ光 X 線強度の総和と，既知のこれらの総和の平均値との比によって管理してゆく方法であり，ステンレス鋼の各鋼種に対し，5 カ月間にわたり管理した結果，長期間変動を完全になくすことに成功したので，その補正法につき報告する。

1 ケイ光 X 線分析法の精度 (日内変動と長期間変動)

ケイ光 X 線分析法における測定値の日内繰返し再現精度は，当然装置および測定法によって定まるものであるが，著者の使用したノレルコ製 100 kV 定電圧ケイ光 X 線分析装置によって，Table I に示す測定条件で現場作業を行なったときは，クロムにつき 0.25%，ニッケルにつき 0.36% の変動率であった。この日内繰返し再現性は，ステンレス鋼のクロム 17～25%，ニッケル 8～22% のものを，3 カ月間にわたり，日常の現場分析より各 200 件をランダムに選んで算出したものである。

これに対し，クロムの 3 カ月間の同一試料の繰返し再現精度は 0.60% に達し，日内の繰返し再現精度との誤差分散比は高度に有意であった。したがって長期間の測定値の変動を巧みに管理すれば，ケイ光 X 線分析の精度は飛躍的に向上させることが可能であると思われた。

すなわちステンレス鋼を例にとると，0.25% の変動率は，18% クロムに対しては約 0.05% の標準偏差となり，これにマトリックスの影響，試料の内部偏析，試料表面の平面度などよりの誤差を総合すると，0.07～0.10% の偏差となる。これは工業分析の精度としての限界であり，長期間変動が 0.60% の変動率を示すと，現場分析に本分析法が使用できなくなるおそれが生ずる。

もちろん長期間変動は，日々多くの標準試料の測定を行ない，検量線の変化をチェックすればするほど，精度高くおさえることができるが，現場分析では現場への報告の即時性が高度に要求されることや，経済性（標準試料分析に要する時間や経費）などの制約により，手のこんだ，たんねんな補正を行なうことができない。しかもその補正量は，日内変動の 2 倍程度のものであるから，慎重な補正を行なわないとオーバーアクションとなり，かえってわるい結果となることが予想されるから，簡単かつ高精度の補正法が要求される。

Table I Experimental condition

X-ray tube	W-target, 42kV, 15mA
Detector and its H. T. volt	Scintillation counter, 800V
Crystal	LiF
Pulse height analyzer	Gain: 40, Base line: 6V Window: Integral
Collimator	5 mil×4 inch
Condition of specimen	Polished with grit No. 100 emery paper and spun during determination
Measurement of X-ray intensity	Ratio method
Measured line	Mo _{Kα} , Ni _{Kα} , Fe _{Kβ} , Mn _{Kα} , Cr _{Kα}

* 日本金属工業株式会社川崎工場：川崎市大師河原上殿町

2 長期間変動の発生機構

ケイ光 X 線分析で検量線を作成するときは，通常，きわめて精度のよい検量線が得られる（マトリックスエフェクトを大きく受けるものを除く）。しかるに，数日経て再び検量線を作成すると，前の検量線とややこう配や定数項の変った新しい，かつ精度のよい検量線が得られるのが常である。このようなことから，著者は長期間変動を，検量線のこう配変動，平行移動による変動，日内変動などの要因に分け，次のようなモデルを仮定した。

試料 $S_1, S_2, \dots, S_n$ の測定成分のケイ光 X 線の真の強

度を, $I_1^0, I_2^0, \dots, I_n^0$ とし, 測定日 m のケイ光X線強度を I_{nm} (n は試料番号) とすれば, 長期間にわたる測定値は, 次のようにまとめられる.

試 料	測 定 日			
	1 日目	2 日目	.....	m 日目
S_1	I_{11}	I_{12}	.....	I_{1m}
S_2	I_{21}	I_{22}	.....	I_{2m}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	.....	$\vdots$
S_n	I_{n1}	I_{n2}	.....	I_{nm}
計	ΣI_{n1}	ΣI_{n2}	.....	ΣI_{nm}

このときの I_i^0 と I_{ij} との関係は,

$$\begin{aligned} I_i^0 &= \alpha_1(I_{i1} \pm \Delta I_{i1}) \pm C_1 \\ &= \alpha_2(I_{i2} \pm \Delta I_{i2}) \pm C_2 \dots = \alpha_j(I_{ij} \pm \Delta I_{ij}) \pm C_j = \dots \\ &= \alpha_m(I_{im} \pm \Delta I_{im}) \pm C_m \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

α_j : j 日目の検量線のこう配に相当する係数

C_j : j 日目の検量線の平行移動に相当する項

I_{ij} : i 試料の j 日目のケイ光X線強度

ΔI_{ij} : i 試料の j 日目の日内変動

として表わすことができる. 著者らはすでに長期間変動がそれほど大きなものでないことを知っており (6/1,000 程度), 試料 $S_1, S_2, \dots, S_n$ の測定成分の含有量も鋼種別に考えれば, 工業規格の範囲内で, それほど広いものでないから, Fig. 1 に示すように, C_j の項を無視して, α_j に代表させることが可能であろう*. このような考え方により, 試料 S_i を基準試料に選び, 検量線を作成したときの S_i のケイ光X線強度を I_{i1} とし, 測定日の S_i のケイ光X線強度を I_{ij} とすれば, α_j は

$$\alpha_j = \frac{I_{i1}}{I_{ij}} \dots \dots \dots (2)$$

として与えられ, 各測定値に α_j を乗ずることにより, その日の変動を補正する方向に導く係数が得られるはずである.

もしこのような関係が成立するならば, 統計的にみて i 日目の n コの試料のケイ光X線強度 (検量線作成日) の総和, ($\Sigma I_{ni} = I_{i1} + I_{i2} + \dots + I_{in}$) を, j 日目 (測定日) の同じ試料群の総和 ($\Sigma I_{nj} = I_{1j} + I_{2j} + \dots + I_{nj}$) との比で求めた $\bar{\alpha}_j$, すなわち

$$\bar{\alpha}_j = \frac{\Sigma I_{ni}}{\Sigma I_{nj}} \dots \dots \dots (3)$$

は, (2)式で示した α_j より $1/\sqrt{n}$ だけ精度のよい補

* この際 α_j を無視し, C_j 項に変動を代表させることも可能であるが, C_j 項を無視したほうがデータの取扱いが容易である.

Fig. 1 Variation of working curve

(1) Working curve of j day

(2) Working curve of i day

正值として得られるはずである. このような考え方によって, 長期間にわたり n コの試料群を測定し, 各成分の $\bar{\alpha}$ を検討すれば, 精度のよい情報に基づいて長期間変動の発生機構を知ることができ, なんらかの新しい管理法を見いだせると考えられた.

3 実 験

2 で述べた手法により, 長期間変動を調査するため, ステンレス鋼の SUS 27 より 8 コ, SUS 32, 33 より 5 コの試料を選び, 隔日に SUS 27 系, SUS 32 系のクロム, ニッケル, 鉄, マンガン, モリブデンのケイ光X線強度をランダムに測定し, 1961 年 3 月 ~ 4 月に 4 回測定した各成分の測定値の平均を基準として検討を行った. 測定結果を Table II に示す.

Table II の測定結果を, 測定日別, 成分別に, 各試料のケイ光X線強度を総計し, 3 月 17 日から 4 月 8 日までに測定した測定値の平均 (検量線作成用データを測定した期間) の総和との比 $\bar{\alpha}_j$ を求めると, Table III のようになった.

このようにして精度の高い $\bar{\alpha}_j$ を求めると, 同一測定日内の各成分の変動は, 全く同一方向に, しかも同一の傾向をもって変動していることが判明した. しかも成分間の変動率は, 0.1~0.2% であり, 日内変動と同一の大きさの変動とみなすことができる. また, $\bar{\alpha}_j$ がみな 1 より大きくなっていることは, 長時間変動として 4 月よりこの時期が, 弱目のケイ光X線強度となっていることを意味している.

Table II Intensity ratio† of each element in stainless steel on different days

SUS 27 Series

Element	Sample No.	Day					
		3/17~4/8	7/28	8/9	8/11	8/14	8/16
Mo	1	0.147	0.145	0.145	0.145	0.144	0.146
	4	0.371	0.368	0.370	0.367	0.367	0.367
	5	0.242	0.242	0.240	0.240	0.239	0.241
	6	0.066	0.066	0.065	0.066	0.066	0.064
	7	0.148	0.149	0.149	0.149	0.149	0.148
	8	0.265	0.265	0.266	0.264	0.262	0.262
	9	0.290	0.287	0.286	0.286	0.287	0.286
	118	0.131	0.131	0.131	0.132	0.133	0.132
	$\bar{x}$	0.877	0.872	0.871	0.868	0.870	0.867
Ni	4	0.675	0.675	0.673	0.671	0.672	0.669
	5	0.702	0.697	0.696	0.696	0.697	0.697
	6	0.718	0.715	0.713	0.712	0.716	0.712
	7	0.823	0.822	0.819	0.817	0.820	0.818
	8	0.672	0.670	0.668	0.666	0.666	0.667
	9	0.635	0.630	0.629	0.629	0.629	0.631
	118	0.643	0.642	0.644	0.643	0.640	0.639
	$\bar{x}$	1.026	1.022	1.018	1.018	1.023	1.018
	4	1.031	1.030	1.029	1.028	1.027	1.028
Fe	5	1.051	1.048	1.044	1.047	1.042	1.045
	6	1.111	1.106	1.107	1.103	1.103	1.100
	7	1.029	1.030	1.025	1.026	1.027	1.023
	8	1.077	1.072	1.072	1.073	1.073	1.068
	9	1.063	1.057	1.055	1.056	1.054	1.052
	118	1.026	1.028	1.025	1.027	1.024	1.025
	$\bar{x}$	1.042	1.037	1.030	1.022	1.022	1.026
	4	1.053	1.050	1.055	1.048	1.054	1.047
	5	0.971	0.967	0.966	0.963	0.970	0.967
Mn	6	0.548	0.550	0.545	0.545	0.544	0.544
	7	1.072	1.068	1.067	1.064	1.061	1.065
	8	0.889	0.886	0.882	0.883	0.884	0.880
	9	0.873	0.865	0.865	0.866	0.863	0.860
	118	0.862	0.863	0.864	0.853	0.858	0.860
	$\bar{x}$	1.107	1.101	1.099	1.097	1.099	1.096
	4	1.116	1.120	1.116	1.110	1.112	1.112
	5	1.109	1.106	1.101	1.101	1.102	1.103
	6	1.102	1.097	1.096	1.095	1.097	1.095
Cr	7	1.103	1.107	1.100	1.101	1.096	1.091
	8	1.070	1.064	1.066	1.062	1.064	1.063
	9	1.120	1.110	1.114	1.112	1.112	1.109
	118	1.165	1.161	1.161	1.160	1.163	1.161

SUS 32 Series

Element	Sample No.	Day					
		3/17~4/8	7/29	8/8	8/10	8/15	8/17
Mo	13	1.038	1.026	1.025	1.028	1.028	1.032
	10	1.019	1.013	1.016	1.015	1.012	1.010
	11	1.034	1.022	1.023	1.019	1.025	1.024
	15	1.185	1.174	1.177	1.174	1.179	1.173
	16	0.970	0.959	0.970	0.966	0.969	0.962
	1185	—	0.951	0.947	0.950	0.950	0.950
	$\bar{x}$	0.910	0.906	0.908	0.908	0.905	0.906
	10	0.894	0.886	0.883	0.889	0.887	0.887
	11	0.843	0.834	0.833	0.835	0.830	0.831
Ni	15	1.210	1.203	1.204	1.204	1.205	1.204
	16	0.898	0.888	0.897	0.896	0.892	0.894
	1185	—	1.034	1.050	1.046	1.049	1.051
	$\bar{x}$	1.014	1.011	1.012	1.004	1.007	1.010
	10	0.996	0.989	0.990	0.991	0.992	0.992
	11	1.004	0.997	1.000	1.002	1.000	1.005
	15	0.960	0.962	0.953	0.957	0.957	0.956
	16	1.038	1.031	1.034	1.033	1.033	1.033
	1185	—	1.023	1.018	1.015	1.016	1.015
Fe	13	1.011	1.013	1.016	1.005	1.003	1.005
	10	1.148	1.144	1.148	1.141	1.139	1.145
	11	1.107	1.092	1.099	1.097	1.102	1.095
	15	1.052	1.045	1.041	1.048	1.046	1.044
	16	0.923	0.905	0.905	0.910	0.908	0.909
	1185	—	0.884	0.884	0.875	0.879	0.881
	$\bar{x}$	1.007	1.004	1.008	1.009	1.005	1.004
	10	1.019	1.012	1.014	1.015	1.012	1.013
	11	1.034	1.025	1.028	1.023	1.025	1.025
Mn	15	0.986	0.984	0.982	0.979	0.980	0.982
	16	0.989	0.979	0.981	0.983	0.981	0.982
	1185	—	0.995	0.993	0.993	0.989	0.989
	$\bar{x}$	1.007	1.004	1.008	1.009	1.005	1.004
	10	1.019	1.012	1.014	1.015	1.012	1.013
	11	1.034	1.025	1.028	1.023	1.025	1.025
	15	0.986	0.984	0.982	0.979	0.980	0.982
	16	0.989	0.979	0.981	0.983	0.981	0.982
	1185	—	0.995	0.993	0.993	0.989	0.989

† Data of reference standard (No. 14)

Element	Mo	Ni	Fe	Mn	Cr
Line	Mok α	Nik α	Fek β	Mnk α	Crk α
Total count($\times 10^3$)	256	1,024	1,024	128	1,024
Time (sec)	25.43	33.72	28.26	22.39	40.44
Intensity (cps)	10,067	30,386	36,224	5,717	25,321
Wet chem. %	2.11	12.46	65.8	1.53	17.42

Table III $\bar{\alpha}_j = I_{ni}/I_{nj}$

SUS 27 Series

Element	i				
	7/28	8/9	8/11	8/14	8/16
Mo	1.004	1.005	1.007	1.008	1.008
Ni	1.004	1.006	1.007	1.006	1.008
Fe	1.002	1.005	1.004	1.005	1.007
Mn	1.003	1.006	1.009	1.007	1.008
Cr	1.003	1.004	1.006	1.007	1.007
$\bar{\alpha}$	1.0032	1.0052	1.0066	1.0066	1.0076
σ	0.0009	0.0009	0.0017	0.0012	0.0010

SUS 32 Series

Element	i				
	7/29	8/8	8/10	8/15	8/17
Mo	1.008	1.007	1.008	1.006	1.009
Ni	1.007	1.006	1.005	1.008	1.007
Fe	1.004	1.006	1.006	1.006	1.004
Mn	1.007	1.006	1.008	1.008	1.008
Cr	1.007	1.004	1.005	1.006	1.006
$\bar{\alpha}$	1.0066	1.0058	1.0062	1.0068	1.0068
σ	0.0014	0.0010	0.0014	0.0010	0.0020

この事実により、ケイ光X線分析法の長期間変動に対して、新しい管理法を見いだすことができた。

4 長期間変動に対する新しい管理法

3の実験の結果により、次のような簡便な管理法が成り立つ。すなわち測定装置の管理上、日々装置を移動させる前に、一つの基準試料の各成分のケイ光X線強度を測定し、装置の異状の有無を調べることは、現場分析にとって必要な予備操作であることに着目し、このときの測定値を利用して、各成分の測定値の総和によって長期間変動を管理することを考案した。

3の実験によって、各成分が同一方向に、同一の大きさで変動することがわかったのであるから、各成分の総和は、各成分に対し成分数だけ測定して平均値を求めることと同一の意味をもつことになる。したがって各成分の測定値の総和で管理図を描き、 $\bar{\alpha}_j$ を求め、この値によってその日の測定値を補正して行けばよく、 $\bar{\alpha}_j$ の変動は、管理図法によって管理すればよいわけである。

この方法によれば、特に長期間変動に対して別途の経費（時間、手間など）を費すことなく、精度の高い管理を行なうことができ、現場作業にとっては非常に有利なこととなる。

この管理法を検討するため、Table IIの結果を、i) 補正を行わない場合、ii) 1成分のその日の値より求めた α_j で補正した場合、iii) $\bar{\alpha}_j$ で補正した場合につき比較すると、Table IVのようになり、 α_j で補正したときは、必ずしもよくなるとはいえないが、 $\bar{\alpha}_j$ で補

正したときは, 必ずよくなることがわかり, しかもほとんどの場合が高度に有意に補正すべきことを示した.

5 新しい管理法による長期間変動の補正結果

5.1 長期間の繰返し再現性

4 に述べた管理法によって, 種々のステンレス鋼の主

成分であるクロムとニッケルについて, 1961 年 9 月より 1962 年 1 月末までの期間, 毎日 2~3 コの試料を選び, 測定を行なった結果をまとめると Table V のようになり, 5 カ月間の変動率が日内変動と全く同一の大きさになり, 長期間変動がほとんど完全にキャンセルされたことがわかった. このことにより, 本管理法が, 一つ

Table IV Comparison of correction method

Correction method		Variance				
		Mo	Ni	Fe	Mn	Cr
SUS 27 Series	Uncorrected	—	6.45×10^{-6}	8.75×10^{-6}	21.23×10^{-6}	12.17×10^{-6}
	Corrected by α_j	—	4.71 "	7.16 "	15.11 "	10.80 "
	Corrected by $\bar{\alpha}_j$	—	3.33 "	4.40 "	14.83 "	8.41 "
SUS 32 Series	Uncorrected	20.14×10^{-6}	11.24×10^{-6}	10.44×10^{-6}	24.80×10^{-6}	9.80×10^{-6}
	Corrected by α_j	20.18 "	7.16 "	13.72 "	39.78 "	9.46 "
	Corrected by $\bar{\alpha}_j$	11.10 "	6.28 "	8.16 "	6.40 "	4.48 "

Variance = $\frac{1}{m} \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 / \bar{x}_i / (n-1)m$ x_{ij} : Intensity of j day of i specimen
 $\bar{x}_i$: Arithmetic mean of intensity of i specimen n : Number of measurements m : Number of specimens

Table V Coefficient of variation of intensity of chromium and nickel in several kinds of stainless steels during five months

	Type of steel	Chem. %	Intensity	Standard deviation	Number of test	Coefficient of variation
Chromium	20Cr	19.80	1.190	0.0028	35	0.24
	13Cr	13.31	0.856	0.0017	3	0.20
	25Cr-12Ni	23.72	1.336	0.0031	5	0.23
	18Cr- 8Ni	18.87	1.113	0.0047	12	0.43
	18Cr- 8Ni	18.48	1.103	0.0014	3	0.13
	18Cr- 8Ni	18.71	1.123	0.0030	5	0.27
	18Cr-10Ni	18.14	1.074	0.0014	4	0.13
	18Cr- 8Ni	18.50	1.107	0.0026	9	0.24
	19Cr- 9Ni	19.44	1.107	0.0022	11	0.20
	18Cr- 8Ni	18.48	1.101	0.0014	21	0.13
	18Cr- 8Ni	17.93	1.099	0.0026	17	0.24
	17Cr-12Ni	17.80	1.026	0.0022	22	0.22
	18Cr-12Ni	17.00	0.989	0.0017	7	0.18
	18Cr- 8Ni	17.76	1.067	0.0024	18	0.22
	17Cr-12Ni	17.63	1.014	0.0024	11	0.24
	25Cr-20Ni	24.68	1.350	0.0033	36	0.24
	25Cr-12Ni	25.50	1.418	0.0055	32	0.39
	C. V. = 0.25% $\approx$ 0.050 wt % as 20% Cr					
Nickel	18Cr-10Ni	10.27	0.647	0.0010	7	0.15
	19Cr- 9Ni	9.47	0.611	0.0017	5	0.28
	18Cr-10Ni	9.11	0.582	0.0017	6	0.29
	18Cr- 8Ni	11.00	0.696	0.0017	15	0.24
	18Cr- 8Ni	9.11	0.586	0.0026	12	0.46
	17Cr-12Ni	10.47	0.665	0.0010	15	0.15
	18Cr- 8Ni	8.85	0.560	0.0014	16	0.25
	18Cr- 8Ni	8.49	0.534	0.0020	19	0.37
	17Cr-12Ni	11.06	0.707	0.0022	13	0.36
	17Cr-12Ni	12.46	0.802	0.0020	14	0.25
	17Cr-12Ni	11.27	0.718	0.0010	11	0.14
	25Cr-20Ni	20.03	1.317	0.0034	23	0.26
	25Cr-12Ni	13.26	0.846	0.0028	8	0.33
	25Cr-12Ni	13.16	0.845	0.0050	18	0.59
	18Cr- 8Ni	8.05	0.508	0.0014	23	0.28
	18Cr- 8Ni	8.48	0.536	0.0043	4	0.80
	18Cr- 8Ni	10.44	0.665	0.0026	4	0.39
	C. V. = 0.36% $\approx$ 0.036 wt % as 10% Ni					

Standard deviation $\sigma_i = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x}_i)^2 / (n_i - 1)}$
 x_i : Intensity of i specimen
 n_i : Number of tests of i specimen

C. V. = $\sqrt{\sum (\sigma_i^2 / \bar{x}_i^2) / m} \times 100$
 $\bar{x}_i$: Arithmetic mean of intensity of i specimen
 m : Number of specimens

Fig. 2 Difference of corrected and uncorrected routine daily measurement from random measurement of each sample

—●— Corrected daily measurement   —x— Uncorrected daily measurement

の基準試料によっているにもかかわらず、広い成分範囲にも有効であることが明らかとなった。

さらに非常に日間変動のはげしかった期間の試料を抽出し、これらの試料をランダムに再分析を行ない、その2回の平均と報告値との差をプロットした結果を Fig. 2 に示す。×印は補正を行わずに報告したと仮定した値で、補正が非常に有効であったことがわかる。またこの期間の補正後の値を、経日に対して相関分析を行なったところ、相関係数は有意でないことが証明された。

5.2 回帰直線よりの変動

一点の繰返し再現性は、5.1 で述べたように満足すべきものであったので、一つの鋼種の回帰直線よりの変動を検討した。その結果を Table VI に示す。この期間は、あまり日間変動の認められなかった期間であったが、それでも補正を行なったほうがよくなっていることを示している。

Table VI Standard deviation from regression line

Element	Uncorrected	Corrected
Cr	0.066%	0.055%
Ni	0.049	0.044

$$\text{Standard deviation} = \sqrt{\sum d^2 / (n-2)}$$

d : Difference from wet chem. %

n : Number of samples

6 長期間変動の生ずる原因に対する考察

ケイ光X線分析法における電源変動、再設定による誤差、ゴニオメーターの設定誤差、シンチレーションカウンターの疲労などからくる変動は、測定試料に対して、一つの基準試料との比をとる対比法によって、ほぼ完全に補正できることを、すでに報告したが、対比法によって、なお補正できない長期間変動が今回の研究によって、測定成分の波長（ケイ光X線のエネルギー）や濃度

（計数量）に関係なく、すべて同一の方向に同一の大きさで変動していることが判明したのは、非常に興味ある事実である。

このような変動として考えられることは、

- (1) 対比法の分子と分母に和の形で入ってくる誤差
- (2) 対比法は、誤差に対する一次近似であり、長期間変動として二次近似の項が無視できない場合などが考えられる。

(1) として考えられるものに、バックグラウンドの変動、検出器の不感時間の変動などが無視できない要因として考えられるが、この変動が測定成分の波長、濃度に無関係な点からあまり期待できなかった。事実これらの要因を人為的に変動させても、長期間変動が最も大きく変動したときのこれら要因を測定しても、なんらの原因がつかめなかった。

したがって、(2) が長期間変動の要因となる可能性が強い。ケイ光X線測定機構より考察すると、変動が波長や濃度に無関係なことより、試料からケイ光X線を発生し検出器で受線するまでの過程には関係がなく、検出器で得られたパルスが電子管回路を通過する際に生ずるもの、すなわち計数回路内における同一母集団に属する変動であると考えられる。

この変動の原因は、現場分析の立場として、これ以上追究してもあまり効果は期待できず、実用的には管理図により検量線の変動をチェックする形でアクションをとる以外にはないと考えられる。

なお、本補正法を他の装置によるデータに適用しても、非常に有効であることを確認することができた。

7 結 論

ケイ光X線分析法における長期間変動の補正法に関し、現場分析に利用できる簡単でしかも高精度の補正法を研究した。

その結果、長期間変動は、測定X線の強度、波長に無

関係で，測定X線強度に対し同じ比率で，同一方向に変動していることが判明した。

この事実に基づき，現場作業開始直前に装置の異状の有無をチェックするため，一つの定まった基準試料の各成分を測定することを利用し，これらの測定値の総和と，その平均値との比をとって，その日の装置の変動率とし補正して行く管理法を考案した。管理図は $\bar{X}-R$ 管理図を用い，測定の数 (N) により， $n=N$ の管理図と同様の考え方で管理した。管理は，6 時間おきに行なった。

この補正法により，5 カ月間にわたり各種ステンレス鋼を分析し，広い成分範囲に対し，長期間変動と日内変動の間に有意差を無くすことに成功し，分析精度を飛躍的に向上させることができた。

このような簡便な手段で，各鋼種の各成分の変動が同時にチェックできることは，現場作業にケイ光X線分析法を適用する際，むしろすぐれた特徴の一つであると考えられる。

終りに臨み，本研究を終始御鞭撻下さった宗宮尚行博士，平野四蔵博士，また本発表を御許可下さった日本金属工業 K.K. 川崎工場長塚本富士夫博士，同研究室長須永寿夫博士に対し，謝意と敬意を表する。

(昭和 36 年 10 月，本会第 10 年会および
昭和 37 年 5 月，分析化学討論会にて発表)

文 献

- 1) 杉本正勝，久保太一：X線工業分析法研究懇談会

にて講演 (昭和 36 年 5 月)

- 2) 新井智也：理学電機ジャーナル，Vol. 3, 209, 表 A-5 (1961).

☆

Correction of long-period variation in fluorescent X-ray spectrograph of stainless steel. Masakatsu SUGIMOTO and Keiji KOBAYASHI (Nippon Metal Industry Co., Ltd., Kawasaki Plant, Kawasaki)

The long period fluctuation in fluorescent X-ray analysis is more significant but smaller in its extent than the daily variation in respective measurements, so that a highly accurate correction is necessary to avoid overaction.

On the other hand, any complicated and expensive method of correction is not practical for routine work in plant operation. The authors have found from statistical investigation that this long period fluctuation arose in definite direction and value regardless of wavelength or intensity of X-ray, and have recommended a simple method for controlling the fluctuation. A reference sample standard with standard composition is analyzed at a definite hour every day, whereby any abnormality of the apparatus is checked and the daily variation is known from the sum of intensities for each component.

By this method, the variation of chromium and nickel X-ray intensities in various stainless steels was controlled for five months within a range of daily variation and this was confirmed to be an accurate correction method applicable to routine analysis.

(Received June 29, 1962)

チオシアン酸塩-TBP 抽出法によるトリウム， 希土類元素，スカンジウムの分離

吉 田 博 之*

チオシアン酸アンモニウム-TBP 抽出系において，TBP の希釈剤を変えることによって比較的分離の困難なトリウム，希土類元素，スカンジウムは迅速に分離できる。2M チオシアン酸アンモニウム溶液から 15% TBP-四塩化炭素で抽出した場合には，共存するトリウム (1 g) および希土類元素 (10 μ g) の抽出率はそれぞれ 99.5% および 0.7% である。また，1M チオシアン酸アンモニウム溶液から 10% TBP-クロロホルムで抽出した場合，共存するスカンジウム ($\sim 100 \mu$ g) およびトリウム (~ 400 mg) の抽出率はそれぞれ 97.5% および 0.2% であり，希釈剤の選択によってこれらの元素を迅速に分離できる。有機相に抽出された元素の逆抽出は 1 $\sim$ 3N の塩酸または硝酸によって可能である。

1 緒 言

トリウムと希土類元素は化学的性質が類似しているた

* 日本原子力研究所：茨城県那珂郡東海村

めそれらの相互分離は比較的困難である。すでにイオン交換樹脂，溶媒抽出などを用いて両者を分離する試みは数多く報告されているが¹⁾，特に多量トリウム中に微量に共存している希土類元素を簡単に分離する方法はな