みられたため、本法ではチオシアン酸カリウムの添加量は10% 溶液を正確に5 ml 添加と規定した。また硫酸濃度も一定にしなければならないが、本法では抽出時における最終容積を120 ml と規定した。

終りに、本発表を承諾された当社技術部長上野建二郎博士、文献調査にあたり御便宜をいただいた検定課清水忠親課長、実験上種々御助言をいただいた松島景一主任に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) JIS K 1409-1958.
- 2) 仲山 剛, 尼子 敏, 広納 章 : 本誌, 9, 119 (1960).
- 3) 橋本鹿雄, 沢田敏雄 : 金属誌, 18, 417 (1954).
- 4) 日本分析化学会編 : “分析化学便覧”, p. 348 (1960), (丸善).
- 5) 木羽敏泰 : 本誌, 9, 597 (1957).
- 6) 日本分析化学会編 : “有機試薬による分離分析法(上)”, p. 156 (1959), (共立出版).
- 7) K. W. Kirby, R. H. A. Crawley : *Anal. Chim. Acta*, 19, 363 (1958).
- 8) L. M. Melnick, H. Freiser, H. F. Beegly : *Anal. Chem.*, 25, 856 (1953).
- 9) A. M. Aven, H. Freiser : *Anal. Chim. Acta*,

6, 412 (1952).

☆

Colorimetric determination of trace iron in refined titanium white by means of solvent extraction. Kazuyoshi ONISHI (Nippon Satetsu Kogyo Co. Ltd., Shikama-ku, Himeji)

A colorimetric method of determining trace iron in refined titanium white based on the extraction of ferric thiocyanate with T. B. P.-benzene system (1 : 3 as volume ratio) had been proposed.

Benzene as the diluent of T. B. P. was found to be most suitable among those such as methylisobutylketone, isoamylacetate, *n*-butylacetate, isobutylalcohol and benzene. The maximum absorption wavelength of the extract was 517 m μ and the color was stable at least for 90 minutes. It was necessary in order to gain an analytical precision that the concentrations of both sulfuric acid and potassium thiocyanate were constant, and that the extraction of ferric thiocyanate was held between 12 and 20 minutes after the addition of the reagent. The method was applicable for titanium white containing 20 to 250 ppm of iron, and the analytical error on several synthetic samples was $\pm 8.9\%$.

(Received Jan. 30, 1963)

ケイ光X線分析法によるステンレス鋼の炉前分析*

杉 本 正 勝**

既報の諸補正法をステンレス鋼の炉前分析に応用し、補正計算法によって分析値を算出した結果、ほぼ満足すべき結果が得られ、従来の検量線による分析法に代わりうるものであることがわかった。

この結果、新鋼種や規格外の製品の分析が、新たに標準試料を用意することなく可能となり、さらに精度の向上を望むときは、少数の化学分析によって、わずかにバイアスを是正すればよく、本分析法の最大の難点である標準試料準備の問題の解決に対する示唆を与え、炉前分析に使用可能なことを示した。

しかし、酸化期の試料でクロム酸化物の多量に偏析するものは異状な高値を与え、このような普通の製品に見られぬ特殊な現象に対しては別個の補正を行なわねばならないことがわかった。すなわち、試料表面の酸化物の量より偏差を推定し、分析値より差引くことにより、大きな誤りを補正することができた。

1 緒 言

ケイ光X線分析法における地の成分の影響に対する補正法(その1, その2)において、本分析法が比較的単

純な線型結合の補正式により高精度の分析が可能であることを示した。

本報はこれら補正式を実際に現場分析、特にステンレス鋼の炉前分析に応用し、問題となった点に関する研究と処理法について報告する。

ケイ光X線分析法を炉前分析に適用した報告は非常に少ないが、ステンレス鋼の各操炉期の試料は製品の成分組成と比べて全く別個の鋼種と考えられるほど異なっ

* ケイ光X線分析法における地の成分の影響に対する補正法(その3)

** 日本金属工業株式会社川崎工場：川崎市大師河原上殿町

おり、これらの分析に必要な標準試料作成が大きな問題点であると思われた。

弧光炉によるステンレス鋼の製鋼は一般に溶落期、酸化期、還元期、仕上期の4段階に分れ、各操炉期の炉内の溶鋼の成分比が全く異なること、またステンレス鋼の製鋼原料には、必ずスクラップを使用し、その質は社内くずと購入くずとに分れ、使用量は内外の諸情勢によって変化するため、同一鋼種の同一操炉期においても成分組成が変動する。したがって鋼種別、操炉期別の検量線を用意しても役に立たぬ場合が予想されることは、この種の機器分析法にとって非常に困難な対象であるといえる。

このような観点より、著者の行なった補正法が有効に利用できれば、炉前分析に非常な効果を発揮し、その適用範囲も非常に広げられると考えられた。

2 実 験

2.1 試 料

分析鋼種は SUS 27, 32 を対象とし、10トン弧光炉の炉前分析試料採集と同時に、銅定盤上で銅製鑄型⁶⁾に注型し、底部より 20~30mm の所を切断し、切断面を研磨し、AA# 100 のエメリーベルトで仕上げ分析面とし、切断面の反対側の面から、ドリルで切粉をとり化学分析用試料とした。

試料採取時期は溶落期と酸化期とし、各鋼種より30チャージを、昭和 36 年 4 月から 6 月末までの期間の溶解からランダムに抽出した。

2.2 測定方法

測定条件は既報¹⁾と同一条件で行ない、日をかえ研磨しなおした 2 回の測定の平均値をもって測定強度とした。

化学分析値は JIS 法により、人をかえ、日をかえて行なった 2 回の分析値の平均をとった。

分析成分は SUS 27 はクロム、ニッケル、SUS 32 はクロム、ニッケル、モリブデンを対象とした。

また、SUS 27 は本法に約 1 年間の経験をもった大学卒の者、SUS 32 は 3 日間の練習を行なっただけの中学卒の者を測定者とした。

測定値の日間変動は既報⁴⁾のように、一つの基準試料の各成分の測定強度の総和の比によって管理した。

2.3 測定結果

2.3.1 学歴経験差による測定精度 測定の 2 回の差を測定値の平均で割った値の二乗の総和を求め、F 検

定によって学歴経験差による測定精度の差の有無を検討したが、Table I に示すように、両者の間には全く差がなかった。

しかし、測定時間は MoK α 、NiK α 、FeK β 、MnK α および CrK α 線強度を対比法により各 2 回ずつ測定して、熟練者は平均 13 分、未熟練者は 14 分と 1 分間の差があった。

2.3.2 正確度 Fig. 1 に各操炉期における各成分

Table I Comparison of operator

Operator	Freedom	Nikel	Chromium
Skillful (V_1)†	59	990×10^{-6}	$1,175 \times 10^{-6}$
Unskillful (V_2)	59	$1,190 \times 10^{-6}$	$1,222 \times 10^{-6}$
F test (V_2/V_1)		1.21	1.03

† $V = \sum \{2(x_{1i} - x_{2i}) / (x_{1i} + x_{2i})\}^2 (n-1)$

($x_{1i} - x_{2i}$): Difference of two determination of i sample
n: Number of samples

Fig. 1 Difference of calculated X-ray results from wet chemical analysis

- Internal defects were found on analytical surface.
- △ Oxide inclusions were found on analytical surface.

Fig. 2 Comparison of calculated and experiment working curve

---- Calculated working curve — Experiment working curve
 (I) Melt-down of SUS 27 (II) After oxidation of SUS 27
 (III) Melt-down of SUS 32 (IV) After oxidation of SUS 32

の補正計算によるケイ光X線分析値*と化学分析値との差を示す。

この結果、両分析値の間には若干のバイアスがあること、酸化期のクロムの分析値に異状高値を示すものがあること、スのある試料は必ず低値を与えることなどがわかった。

異状高値を示した試料については、これを詳細に検討した結果、クロム酸化物の偏析によるものであることが判明した。

また、スのある試料については、特殊なマスクを用いて測定値を補正することにより、その影響を除くことができた⁵⁾。

これら異状値はここに用いた補正計算式には導入されていない別個の補正量によるものであるから、これらを除いた分析結果の精度を Table II に示す。

2.4 検量線の推定

本実験に用いた試料があらかじめ規格の与えられた新鋼種であると仮定し、各成分の分析値の中央値を溶解目標値とし、従来の経験より成分の変動範囲、傾向などを予測し、これに基いて補正式より逆算したケイ光X線強度より検量線を求めたところ、Fig. 2 に示すような回帰直線が得られ、実測値より求めた回帰直線とは若干のバイアスが生じたが、こう配は全く一致した。

3 考 察

3.1 作業性

作業者の学歴や熟練度が全く精度に表われなかったことは本分析法の容易性を示すものであり、現場分析用装

Table II Standard deviation of calculated results from wet chemical analysis

Type of steel	Stage of furnace	Element	Standard deviation† from wet chem. analysis (%)	Bias†† from wet chem. analysis (%)	Standard deviation except bias (%)
SUS 27	Melt-down	Cr	0.079	+0.050	0.048
		Ni	0.079	-0.060	0.039
	After oxidation	Cr	0.187	+0.150	0.082
		Ni	0.059	-0.030	0.048
SUS 32	Melt-down	Cr	0.053	0	0.053
		Ni	0.078	-0.060	0.045
		Mo	0.024	+0.010	0.020
	After oxidation	Cr	0.144	+0.090	0.073
		Ni	0.080	+0.030	0.077
		Mo	0.019	0	0.018

† Standard deviation $\sigma = \{\sum (x_{ic} - x_{ix})^2 / (n - p)\}^{1/2}$

†† Bias: $\sum (x_{ic} - x_{ix}) / n$

x_{ic} : Wet chem. % of sample i

x_{ix} : Calculated X-ray % of sample i

n : Number of sample

p : Number of parameters in correction formula

置として使用しうるものであることを示した。

3.2 検量線のバイアス

補正計算の結果と分析値の間や、推定検量線と実測検量線間に生じたバイアスの理由として、以下のことが考えられる。

- ケイ光X線分析または化学分析の期間変動
- 補正計算式の誤差
- 別個の理由

このうち、i) は今回のバイアスの発生状態よりみて、あまり大きなものとは考えられない。ii) は補正係数のもつ誤差の大きさから推定して、約 $\pm 0.05\%$ (3σ) は見込まねばならない。したがって、酸化後のクロムに見られるような大きなバイアスは別の理由によるものと推定され、この問題はクロムの異状高値とも関連すると思われる。

* 既報ケイ光X線分析法における地の成分の影響に対する補正法 (その2)²⁾ (19), (20), (21) 式による。

3.3 異状高値

ステンレス鋼の製鋼過程における酸化期は耐食性に悪影響のある炭素含有量を規定するため、溶鋼中に酸素を吹き込み、炭素を酸化炭素として揮散させるための精練であり、このため酸化されやすいクロム、マンガン、鉄などの一部は酸化物として鋼さいの一部となる。したがって、酸化後の試料にこれら酸化物が介在物として混入してくることが当然予想され、これが異状高値またはバイアスになんらかの関係があると考えられた。これはFig. 1で見られるように、異状高値が酸化されやすいクロムにかぎり、ニッケル、モリブデンのように酸化されにくいものにはほとんど見あたらぬことから推定される。異状高値を与えた試料を王水で腐食したところ、Photo. 1に示すような大量の介在物の偏析が見られた。写真中の雲状のものが介在物である。

Photo. 1 Oxide inclusion on surface of specimen

3.3.1 介在物の組成 異状高値を与えた試料より、湿硫酸法(学振法)により非金属介在物を分離し、約1%の介在物が得られたのでX線回折および化学分析でその組成を調べた。

X線回折の結果、ケイ酸塩、硫化物、シリカ、酸化クロムなどの介在物および金属は検出されず、 M_2O_4 系の酸化物であることが知れた(Mは金属)。

化学分析の結果をTable IIIに示す。

この結果はHiltyらによる状態図⁷⁾で、 $(Mn, Fe)O \cdot Cr_2O_3$ の形のspinelであると確認できた。

Table III Composition of oxide inclusion

Element	%
Cr	50
Mn	14.5
Fe	5.8

3.3.2 クロム酸化物が高値を与える原因

このようなクロム酸化物がクロム分析値に高値を与える原因として考えられることは、Fig. 3に示したように、軽元素中の重元素の検量線が極端な凸型を示し、これが重元素の自己吸収によるものであることがほぼ定説となっている。したがって、クロム酸化物も局部的にみればクロムと酸素の二成分系とみられ、しかも、クロムが酸素を除けば70%に増加しているのであるから、大きな偏析があれば、クロムが高値を与えるのは当然のことといえる。

Fig. 3 Working curve of heavy element in light element

3.3.3 対策 異状高値の原因が酸化物の偏析によるものであることが明白になった。したがって、表面の酸素量の分析手段があれば、それによって補正を考慮することができるが、迅速に酸素量を知る方法がないため、i) なんらかの方法で還元して酸化物を除く方法、ii) 酸化物の量を推定して補正する方法、の二つが考えられる。i) に対しては、アルミニウム棒、またははく、金属ケイ素、Ca-Si系合金などを用い、常法によりスプーン内キルまたは鋳型内キルを行なったが、十分な結果が得られなかったため、ii)の方法によった。

まず試料の測定面上の励起X線強度の分布を測定し、これによって24の励起X線強度等分布区割をつくり、王水で腐食して表われた酸化物が占める面積が何区割であるかを調べた。このようにして求めた区割数と分析結果の異状値との関係を求めると、Fig. 4のような関係が得られた。

したがって、酸化期の試料を分析し終わったら、直ちに分析面を王水で腐食し、透明プラスチック板に描いた等区割板をあて、表面酸化物の量が何区割占めるかを知り、

Fig. 4 Relations between surface area of oxide inclusion and higher difference of X-ray results from chem. analysis

グラフより補正量を求め分析結果より差し引けばよいことになる。

また、酸化期の試料は、顕微鏡試験を行なうと、異状高値を与えぬ試料でも、約1%程度の酸化物の細片が見られ、これが酸化期のクロムの検量線が高めのバイアスをもつ理由であると考えられる。したがって、このバイアスは酸素の送入手量、試料採取法などによって変動するものと予想される。

3.4 補正計算の問題

今回の実験によって、補正計算のみの分析は、i) 若干のバイアスが生ずる、ii) 補正計算式に導入されていない別個の要因によって異状な値を与えることがある、などの点が明らかとなった。そのほか補正計算法の欠点として、補正に必要な全成分の測定を行なわねばならず、迅速性を欠く場合が生ずること、計算違いの生ずる恐れのあること、などが考えられる。

しかし、多量の酸化物が偏析するようなことは普通の製品では考えられず、規格にはない組成をもった試料が、標準試料の用意なく、Table II の溶落期程度の正確度で分析できたことは、本分析法の最大の難点である標準試料の問題の解決に一つの示唆を与えたものとして注目してよいであろう。

i) に関しては、ごく少量の試料を化学分析することによってバイアスを決定すれば、Table II のバイアスを除いたときの精度まで向上させることが可能であり、その後定期的な化学分析による管理を行えば、高精度

を維持することができる。

ii) は特殊な場合のみ発生すると考えるが、非常に困難な問題で、まだ経験の少ないケイ光X線分析法ではいつこのような問題に遭遇するか予測できず、従来の検量線法においても同様の誤差要因となるであろう。たとえば、酸素に関してこの程度の誤差を生ずるのであるから、炭素についても無影響とは考えにくい。幸いオーステナイト系ステンレス鋼では、炭素量が0.08~0.03%程度の変動であること、またオーステナイトを安定化するため、炭素量とニッケル、モリブデン、クロム、マンガンなどの量が相関をもって変化しているため*、他成分の影響が炭素量の影響を打消すように働き、明白に表われてこない。

3.3.3 に述べたような対策を取りえたことは、むしろ幸いであるといえよう。

迅速性は本分析法の一つの特性であると見られるから、クロムのみの分析依頼に対して、他の4成分を測定することは大きな損失であるが、本補正とは別個の表面状態のチェックにも役立つ意味で²⁾、分析値の信頼度が高まる。

また、計算違い、計算時間は既報の計算尺利用で²⁾ほとんど無くすることができた。

4 結 言

ケイ光X線分析法における地の成分の影響に対する補正法(その1, その2)で、補正法の原理およびこれより導かれた現場用補正式について報告し、補正の迅速性および計算違いを無くすための補正計算尺の利用、また長期間変動の補正法、表面欠陥の補正法などにつき報告を行なったが^{1)~3)}、これらの方法をステンレス鋼の炉前分析に応用した結果について報告した。

その結果、

i) 補正計算分析値にはややバイアスが生ずる。これは補正係数のもつ誤差からも、やむをえぬものと思われる。

ii) 送酸期の試料のクロム分析値に異状高値を与えるものがあり、また大きなバイアスを生じたが、これは全く別個の補正量であり、クロム酸化物に基因するものであることが明らかとなった。この誤差は分析面上のクロム酸化物の量を推定することにより補正可能となった。

iii) このような特殊な現象が表われぬかぎりには、補正

* 一般に、オーステナイト安定に必要なニッケルの最低量は次の関係式で与えられている。

$$\text{Ni}\% = \frac{(\text{Cr}\% + 1.5\text{Mo} - 20)^2}{12} - \frac{\text{Mn}}{2}\% - 35\text{C}\% + 15$$

計算法によって十分実用しうる分析が行なえる。これは本分析法の最大の欠点である標準試料準備の問題を解決しうることによって非常に有用な手段である。特に炉前分析には、検量線法と併用せねばならぬと思われる。

iv) 新鋼種分析の場合は、その目標成分より検量線を逆算することができ、少数の試料の化学分析値よりバイアスを是正すれば、きわめてわずかの時間で高精度の検量線をつくりうる。

v) 別個の補正量が導入されたときは、そのつど、なんらかの対策を立てねばならない。

以上のように結論された。

今回の実験によって、従来著者が主張して来た標準試料による検量線分析のもつ不安を解決する手段として、補正計算法が有用なものであることを立証しえたと同時に、ケイ光X線分析法が炉前分析に使用できるものであることを示した。

終りにのぞみ、本研究を終始御鞭撻くださった宗宮尚行博士、平野四蔵博士、鎌田 仁博士、および発表を御許可くださった日本金属工業株式会社川崎工場長塚本富士夫博士、同研究室長須永寿夫博士、また試料作成に御協力くださった同社製鋼課、分析課各位、特に実験に協力してくださった久保太一、福元幸吉、小森正祐、鎌田善博、渡辺三雄の諸君に敬意と謝意を表する。

文 献

- 1) 杉本正勝：本誌，11，1168 (1962)。
- 2) 杉本正勝：同上，12，475 (1963)。
- 3) 杉本正勝：同上，11，1306 (1962)。

- 4) 杉本正勝：同上，12，164 (1963)。
- 5) 杉本正勝：同上，12，488 (1963)。
- 6) 杉本正勝：分光研究，“機器分析における最近の諸問題”，第3集 (1962)。
- 7) D. C. Hilty, W. D. Forgeng, R. L. Folkman : *J. of Metals*, 7, 253 (1955)。

☆

Analysis of furnace sample of stainless steel by fluorescent X-ray analysis. Masakatsu Sugimoto (Nippon Metal Industry Co., Ltd., Kawasaki Plant, Kawasaki)

By using the correction method described in the preceeding report, the furnace samples of stainless steel were analyzed. The results indicated that this correction method could replace the working curve method with sufficient accuracy. Analysis of steels of different composition could be conducted without the preparation of standard samples.

Also, it was possible to assume the working curve form the composition range of the different steels. A small correction of bias from a few samples improved the accuracy. The coefficient of variation with such treatment were 0.3% for chromium and 0.4% for nickel.

However, the segregation of a large amount of nonmetallic inclusion as in the case of sample in oxidation stage gave an abnormally higher result of chromium. This remains as a fundamental problem of this correction method and it is necessary to make an appropriate correction by assuming the extent of inclusion on the surface from the aspect of corrosion of sample surface with aqua regia.

(Received Mar. 4, 1963)

結晶水の示差熱分析と熱てんびん測定 におけるサンプリング条件の検討

山本 明，丸田 道男*

結晶水の離脱過程を連続的に追求する方法として示差熱分析法を用いるとき、試料自身の放出した水蒸気の影響が非常に小さいような試料の充てん条件を熱てんびん測定と対比して検討した。硫酸銅（5水塩）の示差熱分析では試料量 20 mg 以下の場合、加熱速度 1.2°C/min と 10°C/min とでのピーク位置のずれは最大 20°C 以下で、それぞれの示差熱記録は同じ条件の熱てんびん測定結果と非常によく合致する。充てん条件の影響の大きいリン酸水素カルシウムについても同様に良好な結果が得られた。

また試料を多く採取した場合、示差熱分析結果は複雑なピークパターンを示すが、示差熱分析用試料セルと同一の形状寸法の試料セルを用いれば、これに対応する熱てんびんデータが得られる。

* 島津製作所科学器械工場：京都市中京区西ノ京桑原町