委員会報告

アルミニウム合金の光電測光式 発光分光分析（共同実験報告）

第2報共存元素による“Matrix effect”

軽金属製錬会・アルミニウム地金分析委員会

Joint study of the methods for spectrochemical analysis of Aluminum alloys using a photoelectric spectrometer (2nd report)

Light Metal Smelters Association
Aluminium Technical Committee

第1報において、内標準検量法における内標準濃度規正の問題を追求した。その際、スペクトル強度比対濃度比検量法についても検討した。この検量法により、内標準の濃度差以外に、共存する元素の“Matrix effect”を考慮しなければ、明確な検量線のえられないことが判明した。さらに、この“Matrix effect”は分光分析の誤差因として、大きな比重を占めるであろうことが予想された。そこで当委員会では、第1報に引き続き標題の共同実験を、実施し確認することになった。

“Matrix effect”解析の手法として、前報の経験を活かして、濃度比検量法によることにした。理由として、単にスペクトル強度比を、濃度%に対比させる通常法では、内標準濃度差による誤差と交絡し、解析を誤ることを懸念したからである。この実験の範囲は、現在日本工業規格に、制定されている鋳物用およびダイカスト用アルミニウム合金の、成分・組成がなるべく包含できるように配慮した。そのためケイ素・銅・鉄・マグネシウム・ニッケル・マンガン・チタニウム・亜鉛の8元素の、おのおの3水準を、母体元素である、アルミニウムに対する濃度比で設定し、直交配列により、解析を進めた。すなわち、上述8元素中の1元素を、定量する際、他の7元素が、それぞれどのような“Matrix effect”をもつて、作用するかの相互関係を究明すると共に、“Matrix effect”回避の手段に、示唆を与えることにした。

この共同実験には、日本軽金属株式会社、昭和電工株式会社、住友化学工業株式会社、三菱化成工業株式会社の4社が、参加、検討した。

1. 緒 言

発光分光分析における“Matrix effect”の現象には、試料電極形状、冶金履歴、発光雰囲気、共存元素、その他の実例が多々ある^{1),2),3),4),5),6)}。またアルミニウム合

金に関する実例^{7),8),9)}もあり、アルミニウム合金を対象とした、共存元素の“Matrix effect”の例^{10),11),12),13),14)}がある。

本報では、アルミニウム合金の、光電測光式発光分光分析における「共存元素による“Matrix effect”」（以下本報では、「マトリックス効果」とのみ略称する。）を検討した。この共同実験は、前述8元素のうち、1元素を定量元素に、残る7元素を共存元素とする、すなわち相互に、被害元素と、加害元素の関係になる、組合わせを、直交配列に適用し、分光定量は、各社が、それぞれ独自の条件を踏襲実施することにより、種々の条件下のマトリックス効果を比較してみた。さらに各元素のマトリックス効果を集約して、一般的な傾向を、把握するとともに、実際分析上、どのような処置・対策があるか検討した。この結果、マトリックスの均衡による検量法を、提示するとともに、その1例も示した。

2. 実験方法

2.1 実験の対象とした成分、およびその濃度範囲

Table 1 の成分・濃度範囲を、実験の対象とした。これにより、日本工業規格に示されるアルミニウム合金¹⁵⁾の大部分に適用しうる見込みである。

2.2 マトリックス効果解析の手法

Table 1 の種類と範囲について、マトリックス効果の概要を知るには、直交配列による実験が適当と考えた。

Table 1 Experimental elements and range of concentration.

Element	Si	Cu	Fe	Mg	Ni	Mn	Ti	Zn	(Al)
Range of concentration (%)	0.2 12	0 3	0.2 0.9	0 3	0 2.5	0 0.8	0 0.3	0 1	99 80

直交配列の規模は、作業負担を配慮して、 L_{27} 程度が限度と思われ、**Table 2** の配列を、**Table 1** の成分と濃度範囲に適用させることにした。各成分単独のマトリック

ス効果も未知であり、もちろん交互作用にもとづく効果も未知の段階ではあったが、**Table 2-(a)** の下欄に示された各列に交絡する交互作用¹⁰⁾は、一応棚上げて進む

Table 2 Experimental design for matrix effect.

Table-(a) Table of orthogonal array $L_{27} (3^{13})$

Main effect Column Sample No.	Si	Cu	Si×Cu		Fe	Si×Fe		Mg	Ni	Mn	Ti	Zn	e_1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	3	3	3
5	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	1	1	1
6	1	2	2	2	3	3	3	1	1	1	2	2	2
7	1	3	3	3	1	1	1	3	3	3	2	2	2
8	1	3	3	3	2	2	2	1	1	1	3	3	3
9	1	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1	1
10	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
11	2	1	2	3	2	3	1	2	3	1	2	3	1
12	2	1	2	3	3	1	2	3	1	2	3	1	2
13	2	2	3	1	1	2	3	2	3	1	3	1	2
14	2	2	3	1	2	3	1	3	1	2	1	2	3
15	2	2	3	1	3	1	2	1	2	3	2	3	1
16	2	3	1	2	1	2	3	3	1	2	2	3	1
17	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3	3	1	2
18	2	3	1	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3
19	3	1	3	2	1	3	2	1	3	2	1	3	2
20	3	1	3	2	2	1	3	2	1	3	2	1	3
21	3	1	3	2	3	2	1	3	2	1	3	2	1
22	3	2	1	3	1	3	2	2	1	3	3	2	1
23	3	2	1	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2
24	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2	2	1	3
25	3	3	2	1	1	3	2	3	2	1	2	1	3
26	3	3	2	1	2	1	3	1	3	2	3	2	1
27	3	3	2	1	3	2	1	2	1	3	1	3	2
Confounding interaction.	Mg×Ni	Fe×Mg			Cu×Mg			Si×Ni	Si×Mg	Si×Mg	Si×Zn	Si×Ti	Si×Ti
	Mg×Mn	Fe×Ti	Fe×Ni	Fe×Mn	Cu×Ti	Cu×Ni	Cu×Mn	Si×Mn	Si×Mn	Si×Ni	Cu×Fe	Cu×Ni	Si×Zn
	Ni×Mn	Mg×Ti	Mn×Ti	Fe×Ti	Mg×Ti	Cu×Zn	Mg×Zn	Cu×Fe	Cu×Zn	Fe×Zn	Cu×Mg	Fe×Mn	Cu×Mn
	Ti×Zn	Ni×Zn	Mg×Zn	Ni×Ti	Mn×Zn	Ni×Zn	Ni×Ti	Fe×Ti	Ti×Mg	Mg×Ni	Fe×Mg		Fe×Ni
				Mn×Zn		Mn×Ti		Ni×Mn					Ti×Zn

ことにした。したがって、この棚上げの当否が、本実験の信頼度を左右する因子であることを、あらかじめ言及しておくことにする。

直交配列で、採り上げたおのおの3水準についての、各元素の含有量は、通常の濃度%でおこなわず、内標準元素である、アルミニウムに対する濃度比を採用した。

これは装入内標準法で定量をおこなう場合、元素の定量値が、マトリックスによる変動と、内標準アルミニウム量の変化による変動が混同し、解析を誤る危険を避けるためである。すなわち、**Table 2-(a)**の各水準が、**Table 2-(b)**の、対アルミニウム濃度比の3水準に合致するように計算された各元素の濃度%が(c)の配列表である。この

Table 2-(b) Ratio of each element conc. to aluminum conc. on each level.

Element Level	Si	Cu	Fe	Mg	Ni	Mn	Ti	Zn
1	0.00214	0.00000	0.00200	0.0000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
2	0.06924	0.01139	0.00571	0.0100	0.01142	0.00342	0.00114	0.00342
3	0.1465	0.03489	0.00917	0.0300	0.02890	0.00915	0.00343	0.01149

Table 2-(c) Table of orthogonal array (per cent)

This table shows percentage conc. of element; this conc. was calculated to be satisfied table (a) and (b).

Sample No.	Si	Cu	Fe	Mg	Ni	Mn	Ti	Zn	Al
	1	2	5	8	9	10	11	12	
1	0.213	0	0.199	0	0	0	0	0	99,588
2	0.206	0	0.551	0.964	1.101	0.330	0.116	0.330	96,408
3	0.195	0	0.838	2.742	2.642	0.837	0.314	1.025	91,418
4	0.202	1.079	0.190	0.948	1.083	0.324	0.325	1.089	94,760
5	0.196	1.048	0.525	2.759	2.658	0.842	0	0	91,972
6	0.208	1.109	0.893	0	0	0	0.111	0.333	90,346
7	0.192	3.139	0.180	2.698	2.600	0.823	0.103	0.308	89,957
8	0.202	3.300	0.540	0	0	0	0.324	1.086	94,548
9	0.199	3.258	0.856	0.934	1.066	0.320	0	0	93,368
10	6.322	0	0.183	0	1.043	0.836	0	0.312	91,305
11	6.147	0	0.507	0.888	2.565	0	0.101	1.020	88,771
12	6.208	0	0.822	2.690	0	0.307	0.307	0	89,665
13	6.155	1.012	0.178	0.889	2.569	0	0.305	0	88,891
14	6.165	1.014	0.509	2.671	0	0.305	0	0.304	89,033
15	6.166	1.014	0.817	0	1.017	0.815	0.102	1.023	89,046
16	6.009	3.028	0.174	2.603	0	0.297	0.099	0.997	87,577
17	6.107	3.078	0.504	0	1.007	0.807	0.303	0	88,195
18	5.992	3.019	0.794	0.865	2.501	0	0	0.296	86,533
19	12.287	0	0.168	0	2.423	0.287	0	0.964	83,870
20	12.494	0	0.487	0.853	0	0.781	0.097	0	85,287
21	12.168	0	0.762	2.492	0.949	0	0.284	0.284	83,061
22	12.353	0.960	0.169	0.843	0	0.772	0.289	0.288	84,324
23	12.043	0.936	0.470	2.466	0.939	0	0	0.945	82,204
24	12.203	0.949	0.764	0	2.407	0.285	0.075	0	83,246
25	11.950	2.846	0.163	2.447	0.932	0	0.093	0	81,569
26	11.946	2.845	0.466	0	2.357	0.279	0.280	0.279	81,546
27	11.996	2.857	0.751	0.819	0	0.750	0	0.941	81,886

Table 2 (c) を、鑄造配合の目標値とした。(c)の配列表の机上計算は容易であるが、実際にはどのようにして、本表をじゅうぶん満足させる実験試料を鑄造作製するか、困難な問題である。以下その解決策も述べる。

2.3 実験試料の濃度決定

予備実験の結果、必要の注意のもとに鑄造するならばえられる試料は、配合目標値をじゅうぶん満足し、化学分析により濃度決定する段階を省略できることがわかった。それで**Table 2-(c)**の27個の試料は、化学分析をおこなわず、配合目標値で本実験の解析をおこなうことにした。鑄造に際しての必要な注意とは、つぎの通りである。まず各元素ごとに母合金を鑄造し、正しくサンプリングして化学分析¹⁷⁾をおこなう。この化学分析をもとにして**Table 2-(c)**に示された目標値になるように配合計算する。1試料当り2kg配合をおこなったが、とかく偏析しやすい母合金であるので、1つの母合金を配合秤量する際、最低20片以上が1つの試料に入るよう心がけて、目標値からの偏り防止に努めた。溶解装置としては高周波誘導炉の使用により、溶解時間の短縮に努め、配合目標値の変化を防いだ。試料の形状その他は第1報¹⁸⁾と同様である。

以上により鑄造された試料の組成が、目標値に対してどのくらい正確なものであるだろうか。この証明は後で述べる分散分析の誤差項(**Table 4**の e_1 または**Fig. 1**の e_1)が、本報の目的とするマトリックス効果の変動に対して、じゅうぶん小さなものであることから本実験の遂行上差支えない程度の正確なものであつたと推定される。

2.4 分光分析方法

(1) 分析条件について

本実験で特に指定する以外の条件については、日本工業規格¹⁹⁾に示された範囲内で、4社は自社の得意とする分析条件を選定しておこなった。その内容については第1報**Table 3**に掲載してあるので省略する。

(2) 発光順序と繰り返し数

おのおの10ピースずつの27試料を、各試料間に偏りの生じないよう第1報**Fig. 1**に準じた順序で270回の発光をおこなった。一連の発光に長時間(4~5時間)を要するので、分光装置の経時変動が心配された。そこで装置の変動も分離できるように、1試料当り10ピースの発光を2分し、前半5ピース、後半5ピースごとの2個の平均値を報告することにした。装置の経時変動は、**Table 4**および**Fig. 1**の e_2 の項に入っていくが、結果からみて、当初心配されたほどの変化はなかつたようである。

(3) 記録計々器の指示値

各成分とも、水準3の最高濃度の指示値が“Full scale”の8~9割で読みとれるように、また高純度アルミ

ニウム(“High purity standard” 99.99 Al)で0を指示するように調節した。

3. 実験結果

前述の操作でえられた発光値と所要積分時間を**Table 3**に示した。すべての元素が同時定量され、4社で27試料×10回繰返し×8成分×4社=8640のデータがえられたことになる。これらすべてを掲載することは膨大な紙数を要するので、Siと積分時間についてのみ平均値で例示した。

4. 解 析

4.1 分散分析

Table 4にしたがつて、マトリックス要因、その他の変動を分離した。これらの変動計算中特に留意したことは、たとえば**Table 4**でSS Siの総変動中に占める比重が、きわめて大きく、したがって数値の丸め誤差が他のマトリックス変動等を左右しないようじゅうぶんのケタ数により計算した。

Table 3 Emission result (an example for Silicon) and integration time.

Sample No.	A		B		C		D	
	a	b	a	b	a	b	a	b
	I Si 3905 I Al 3082	I Al 3082	I Si 3905 I Al 3066	I Al 3066	I Si 2987 I Al 2568	I Al 2568	I Si 3905 I Al 3066	I Al 3066
1	1.9	14.5	1.2	11.2	1.6	5.8	1.6	14.7
2	2.1	18.9	1.4	13.8	6.3	11.7	4.4	20.6
3	5.0	40.6	22.4	118.1	31.2	47.3	11.0	35.2
4	3.3	29.7	6.4	38.6	11.7	20.5	8.3	25.5
5	2.3	20.5	2.4	19.2	8.1	13.9	6.5	26.6
6	2.0	17.4	1.6	13.6	4.3	8.8	3.5	18.6
7	3.7	31.2	7.3	45.6	15.3	22.7	9.7	33.0
8	3.1	26.0	4.3	25.6	7.8	14.6	6.6	25.9
9	2.1	18.1	1.4	14.4	5.3	9.5	5.0	23.2
10	48.2	17.2	50.0	13.0	46.7	4.8	50.1	17.4
11	40.0	27.7	48.4	35.6	47.9	15.0	45.3	23.7
12	44.3	17.7	50.6	15.3	44.2	8.0	51.2	25.2
13	47.8	17.1	46.4	12.2	46.9	8.4	45.2	17.4
14	41.9	21.9	54.7	22.1	45.9	11.6	57.4	27.6
15	42.7	21.4	60.1	17.6	46.1	10.2	49.0	20.2
16	35.2	35.1	59.9	11.9	50.2	26.4	50.4	35.8
17	49.8	15.8	50.1	12.2	46.3	8.6	50.5	16.8
18	43.8	21.6	49.6	17.4	47.1	11.6	45.2	25.9
19	81.5	22.9	43.8	19.0	86.9	11.9	35.4	20.3
20	91.2	17.6	101.1	14.3	88.8	8.3	100.8	20.3
21	82.3	23.0	102.7	21.1	88.1	11.5	89.3	24.8
22	85.7	20.2	104.8	17.9	87.0	10.1	95.5	23.3
23	72.4	30.1	100.8	74.4	85.0	16.9	87.9	28.3
24	91.7	17.4	93.8	13.4	90.4	8.7	88.0	16.2
25	80.6	22.1	100.2	19.4	84.2	10.9	89.0	26.1
26	84.9	19.7	91.0	14.8	86.9	10.4	84.3	19.5
27	76.3	26.2	102.3	35.6	85.2	14.0	92.7	27.4

* Anal. laboratory

** Linepair (chart reading)

*** Integration time (sec.)

上述の計算による全元素の分散分析表も紙数の都合により省略するが、その概要を次に述べる。

分離されたマトリックス変動の有意性は、**Table 4** の e_1 を e_2 により検定し、差がなければ e_1 と e_2 とをプールして、これに対して他の変動を検定する順序を踏んだ。4 分析社ともほとんど全成分についてのマトリックス効果が有意な変動であると認定された。この検定方式には、多少の異論もあるので、変動寄与率で表示し、判断の資料にする。この寄与率の構成を **Fig. 1** に示した。本図は各元素ごとに分散分析表よりえられた変動中、定量元素の 3 水準による変動を除外し、残る 7 元素の共存マトリックス主効果および一部の交互作用効果、さらに誤差項の変動の合計、すなわちマトリックス効果を含めたあらゆる定量誤差変動合計を 100 とした百分率で表示した。

この構成図からみて分光分析の再現性 (e_1)、装置の不安定度 (e_2) に比較してマトリックス効果がいかに大きなものであるかがうかがえる。

4.2 マトリックス効果要因母平均の図示

8 元素相互のマトリックス効果を、共存元素すなわち加害元素と、定量元素すなわち被害元素の関係になるよう発光値の直交表から分離集約して **Fig. 2** に示した。この図は加害元素の水準 1 における被害元素の 1, 2, 3 水準の平均発光値を 100 とし、加害元素の水準 2 または 3 における定量元素発光値の増減を示したものである。

本図はやはり紙数の都合により定量元素が Si と Fe についてのみ示したに過ぎない。他の元素については、つぎの考察で大体の傾向を述べておく。

5. 考 察

本報は標題に掲げる共存元素のマトリックス効果について解析してきた。当委員会としては“Matrix effect”の本質にまで立ち至り、放電々極での蒸発過程であるとか、放電々極内の化学反応などの励起過程の本質にまで触れるのが目的でない。飽くまで分光分析の直接使用者の立場から、共存元素マトリックス効果を、どのように認識し回避していくかの観点に立つての考察を進めてゆく。

5.1 内標準積分法におけるマトリックス効果の傾向

定量元素が、アルミニウムスペクトルとの線対強度比で、測定される場合の傾向を、**Fig. 1** と **Fig. 2** とを参照しながら解説する。

(1) Si 定量におよぼす共存元素

4 分析社による分析条件・線対に、共通して言えることは、Ti, Mn の共存が、いずれも高値を与える方向に作用し、Cu の共存は、低値を与える方向に働く。Fe の共存は、比較的影響力が小さい。Mg, Ni, Zn の効果は、大きい作用する正負の方向は分析社によつて異なるようである。

(2) Fe 定量におよぼす共存元素

Table 4 Analysis of variance table (an example for Silicon)

Calculating source	main effect	sum of squares	ϕ	mean square
from 1'st column	variation of silicon (estimative element) owing to it's three levels	SS_{Si}	2	$SS_{Si}/2$
from 2'nd column	variation of silicon owing to matrix effect by copper	SS_{Cu}	2	$SS_{Cu}/2$
from 3'rd-4'th column	variation of silicon owing to matrix effect by interaction of Si $\times$ Cu	$SS_{Si \times Cu}$	4	$\frac{SS_{Si \times Cu}}{2}$
from 5'th column	variation of silicon owing to matrix effect by iron	SS_{Fe}	2	$SS_{Fe}/2$
from 6'th-7'th column	variation of silicon owing to matrix effect by interaction of si $\times$ Fe	$SS_{Si \times Fe}$	4	$\frac{SS_{Si \times Fe}}{2}$
from 8'th column	variation of silicon owing to matrix effect by magnesium	SS_{Mg}	2	$SS_{Mg}/2$
from 9'th column	variation of silicon owing to matrix effect by nickel	SS_{Ni}	2	$SS_{Ni}/2$
from 10'th column	variation of silicon owing to matrix effect by manganeas	SS_{Mn}	2	$SS_{Mn}/2$
from 11'th column	variation of silicon owing to matrix effect by titanium	SS_{Ti}	2	$SS_{Ti}/2$
from 12'th column	variation of silicon owing to matrix effect by zinc	SS_{Zn}	2	$SS_{Zn}/2$
from 13'th column	first residual variation	e_1	2	$e_1/2$
from $(\bar{X}_1 + \bar{X}_2)/2$	first total variation	$SS_{T'}$	26	$SS_{T'}/26$
from $SS_{T'} - SS_{T'}$	second residual variation	e_2	27	$e_2/27$
from $\bar{X}_1$ and $\bar{X}_2$	final total variation (time error of instrument and others)	SS_T	53	

Zn, Mg, Ni, Si の共存が、大きく作用するようであるが、作用方向は必ずしも一定していない。C社の線対の I Cu 5105/I Al 2568 が、他に比べて、やや変化の少いことに注目しておく。

(3) Cu 定量におよぼす共存元素

Ti, Fe の共存は、比較的少量の存在にもかかわらず大きな効果を、また Mg, Zn の作用も大きい方向は一定しない。やはりC社の線対が、他に比べて変化が小さい。

(4) Mn 定量におよぼす共存元素

D社以外は、Mg, Zn の効果が大きく、Ni も大きく作用するところもある。しかし作用方向は、一定しない。

(5) Mg 定量におよぼす共存元素

D社で実験した I Mg 2795 の高感度スペクトル以外の、4種の線対は、作用方向で良く一致している。正の効果は Fe, Si により、負の効果は Zn, Mn, Ni, Cu により現われるようである。

(6) Ti 定量におよぼす共存元素

Ni が負の効果を持ち、その他影響力の大きな元素も多い。しかし各社、各様の結果を示している。

(7) Ni 定量におよぼす共存元素

A社を除いて、Mg, Zn は正の方向に大きく作用し、Si は負の効果を与えるようである。

(8) Zn 定量におよぼす共存元素

4社共、程度の違いはあるが、Mg, Si が正に、Ti が負に作用している。

5.2 内標準積分法におけるマトリックス効果全般の傾向について

前項で被害元素を中心に個々の傾向を一応拾ってみたが、むしろ4社の共通点を、さがすのに苦心した。この共通点を列記することそのものは、線対・その他の分析条件の相違を考えると、意義が薄いのではないだろうか。この結果について、討議の過程で、各社・各様の効果を示したことに對し、線対の相違、分析条件特にLの相違によるものではないかとの意見もでた。

5-3 各元素のスペクトル線強さにおよぼす共存元素のマトリックス効果

前項までは、内標準積分法、すなわちスペクトル線対強度比の関係を考察してきた。ここで一たん元へ戻つて、対象8元素にAlを加えた9元素の、スペクトル強

This figure shows degree of error variance depend on matrix effect.

* Estimative element . ** Analytical laboratory . *** Line pair .

**** Contributive ratios of influence element . ***** Anal. error .

Fig. 1 Constitution of matrix effect.

さそのものについての、マトリックス効果の相互関係を解析考察してみることにする。

直交配列で求めた発光値は、(1)式のように、対アルミニウムのスペクトル強さの比で構成されている。

$$\text{発光値} = \frac{\text{定量元素スペクトル強さ}}{\text{アルミニウムスペクトル強さ}} \cdots \cdots (1)$$

また積分時間は(2)式で構成されている。kは常数。

$$\text{積分時間} = k / \text{アルミニウムスペクトル強さ} \cdots \cdots (2)$$

したがって、定量元素およびアルミニウムのスペクトル強さは、次の(3)、(4)式から求められる。

$$\text{定量元素スペクトル強さ} = \text{発光値} \times k / \text{積分時間} \cdots (3)$$

$$\text{アルミニウムスペクトル強さ} = k / \text{積分時間} \cdots \cdots (4)$$

この(3)および(4)式により9元素のスペクトル強さをそれぞれ計算し、加害元素の水準1における被害元素のス

- ※ 1 : Laboratory
- ※ 2 : Defective element
- ※ 3 : Influence (coexisting) elements
- ※ 4 : Coexisting quantity influence element (ratio to aluminum)
- ※ 5 : Analytical line pair
- ※ 6 : Standardized ratio of detection (as level One of population mean=100)

Fig. 2 Matrix effect of coexisting elements.

ペクトル強さを 100 とし、それに対し水準 2, 3 と加害元素を増加させると、そのスペクトルがどのような増減をするか、を **Fig. 3** に示した。この図は、横軸に示された加害元素の 1, 2, 3 水準の共存により他の定量する 8 元素のスペクトル強さ（強度比ではない）の変化状態を示すものである。図中特にアルミニウムのスペクトル

のみを点線で示し、他の元素との区別を明確にした。

Fig. 3 のように、4 社のマトリックス効果を、スペクトル強さそのもので比較した場合、1・2 の例外と強弱の相違を除いては、よく一致した傾向として認めることができる。

この概要を列記すると次のようになる。

- *1: Influence element
 *2: Detective elements
 *3: Coexisting level of influence element
 *4: Name of laboratory
 *5: Detective ratio (as level-one = 100)

Fig. 3 Types of matrix effect.

Fig. 4 Mutuality between internal standard integration and time constant method depend on change of spectral intensity. (Refer to Fig. 3)

(1) Si の共存により、各元素ともスペクトル強さを増大し、水準3の共存量、すなわちSi=12%程度になると増加が、やや飽和してくる。

(2) Cu の共存により、各元素スペクトルは、一たん増大するも、多量になると、下降線をたどる。

(3) Fe の共存も、Cu の共存時と同様な傾向を示し、

(4) Ni 共存も、一たん増加後に下降する。

(5) Mn, Ti の共存は、減少の方向に作用するも、水準3になると、やや緩やかになる。

(6) Mg, Zn の共存は、どちらも大きなスペクトル減

衰を招く。

ここで分解して解析した各スペクトルのマトリックス効果を、再びアルミニウムスペクトルを“Monitor line”の関係で、線対強さの比に、再転換して、考察してみよう。

スペクトルのマトリックス効果にもとづく変化状態が **Fig. 4** の (a)~(e) の5種の型に対して、内標準積分値には、同図下段に説明するような作用を与えることになる。共存元素にもとづくスペクトル変化が、避けられないと仮定したならば、せめて (b) の型のように、全元素

Fig. 5 Deductive master curve for iron by 4-laboratories.

が、内標準アルミニウムスペクトルと同一挙動で、変化して欲しいものである。さらに本図に示すような変化の状態を知ることが、線対選定、または分析条件決定の、一つの要因となるであろう。

5.4 内標準積分法より推定したスペク強さのマトリックス効果と、定時積分法による実測との比較

Fig. 3 に示したスペクトル強さの変化状態は、内標準積分値より前述(3)または(4)式より、間接的に計算推定したものである。この推定で心配されることは、**Table 3** の積分時間に見られるような、短かいもので数秒、長いもので 100秒にもおよぶ差のあることである。これら不特定の放電時間により、火花曲線との関係から、たとえば20秒を目安とする場合の内標準積分法と、異なる情報ではないかと心配された。

この心配を解明するため、A社において、定時積分法により、追加実験をしてみた。すなわち直交27試料を、再び発光し、今度は20.0秒の一定時間の積分法により、アルミニウムを加えた9元素の記録値を読みとり、これより**Fig. 3**と同様な図を描いてみた。この図も掲載を省略したが**Fig. 3**のA社の場合と比較してみても増減の度合いに完全な一致はえられなかつたものの傾向のきわめて酷似した図であつた。

これより推定して**Fig. 3**に示された不特定積分時間よりえた**Fig. 3**のマトリックス効果の傾向は、積分時間差にもとづく大きな誤りを犯していないと思う。

5.5 マトリックス効果の均衡下の“Master curve”について

“Master curve”¹⁹⁾についての詳細は、次報にゆずる。本報では、共存元素のマトリックス効果に関連する事項についてののみ、ふれておく。

(1) マトリックス効果の均衡された4社の検量線について。

本実験に用いた直交27試料の発光値は、3水準しかないが、定量元素についての各水準母平均は、共存元素のマトリックス効果が、直交され、すなわち均衡されているので、この3水準をもつて検量線を作り、4社の比較をしてみることができる。**Fig. 5**は、Feについての“Master curve”のみを例示したものである。図中4本の線のうち最下段の線が、各水準そのものすなわち、FeのAlに対する濃度比を、各水準の発光母平均に対応させて描いたものである。また濃度比の、分母となつてAlに、適当濃度の%を与えると、定量元素としての分子のFeも、濃度%として固定することができる。上段3本の線は、Alを90、85、80%の指定のもとに描かれたFeの発光値対濃度%の関係線である。この図においても、一応4社の比較はできるが、母平均の標準化処理*をおこない全元素について比較してみよう。この標準化処理により上下2点(水準3と1)を4社とも同一点に固定したとき、中間(水準2)の各社の占有点を比較することにより、各社検量線の、彎曲度を比較することができる。(*第1報(1)式による)

Fig. 6に示すように、各社が、各様の線対と、分析条

Fig. 6 Agreement of each laboratory's Master Curve.

Table 5 An illustration of employment master curve by balancing matrix effect.

Kind of alloy	Silumin (3A)			Lautal (12V)			Low-X(8A)			Hidromalyum (7A)		
Name of sample	Standard	unkn-own		standard	unkn-own		standard	unkn-own		standard	unkn-own	
Mark of st'd. sample	CS-2*	H. P (High purity)		LS-2*	H. P		X-2*	H. P		H-B*	H. P	
Chem. Analysis iron %	0.149*	0.000	?	0.433*	0.000	?	0.758*	0.000	?	0.184*	0.000	?
Employed master curve	See Fig. 5 A laboratories master curve, Al=85% iron master curve											
Occupied point on the master curve (as chart reading)	16.7	0		45.7	0		74.8	0		20.3	0	
Experimental chart reading**	41.4	10.0	40.4	59.1	8.3	56.1	85.0	5.0	32.3	43.9	10.5	38.3
Standardized value of experimental chart reading***	16.7	0	16.3	45.7	0	42.9	74.8	0	25.5	20.3	0	16.9
Determined concentration (iron %) on the master curve			0.146			0.406			0.237			0.152
Existing method by J. I. S. (iron %)			0.149			0.408			0.229			0.150

* From Seirenkai shiryo²¹⁾

** Thus exp. C. R. have no corresponding to 4-kind alloys.

*** This calculation is treated expression-(5)-(1) in this 1'st report.¹⁸⁾

件をもつて、発光したにもかかわらず、4社ともわずかの差で、合致したと見ることができる。まして同一社で、同一線対、同一分析条件を、踏襲する限り、もはやこの検量線は、“Master curve”の性格をそなえている。また正規の“Master curve”には、やや水準数が、不足ではあるが、マトリックス効果を、配慮して始めて“Master curve”が可能であり、その曲線上の総べての点において、マトリックス効果の均衡が、重要な意味をもつものであることを強調したい。

(2) マトリックス効果均衡“Master curve”の定量例。

(Feの定量について、A社の実施例)

Al-Si系(シルミン)、Al-Cu-Si-Fe系(ラウタル)、Al-Mg-Mn(ヒドロナリウム)、Al-Si-Mg-Ni-Ti系(ローエックス)中に介在するFeの分光定量では、それぞれ異なる共存元素のマトリックス効果を受けていることは、本実験の結果から明らかである。これら4品種のFeを、マトリックス効果の均衡された1本の“Master curve”上で検量した例を述べて、マトリックス効果の均衡が、いかに重要な意義をもつかを、立証する。**Table 5**は、アルミ合金分光分析法のJIS²⁰⁾制定に先立ち実験した製錬会資料²¹⁾で用いた試料の1部を流用し実施例としたものである。本表に示すように、1本の“Master curve”より4品種のFeを定量したにもかかわらず、各品種ごとに検量線を作成した当時の通常検量値と、よく合致していることに注目したい。

6. 結 論

本報共同実験により、つぎの事項が明らかになった。

(1) 共存元素によるマトリックス効果は、元素の種類と、その影響力の点で予想以上に大きいことが判明した。

(2) 内標準検量法で、共存元素マトリックス効果の大きさと、作用方向は、分析線対・条件によって異なり、全社の傾向を、画一的に結論づけることは困難であつた。たとえば、甲社で低値を与える効果が、乙社で高値を与えている事例が大部分を占めていた。

(3) しかし、スペクトル線そのものの強さに、着目すると、ある共存元素による増減のされ方が類似しており、同一元素の異なるスペクトル、または異なる分析社においても、傾向の同じマトリックス効果を受けているようであつた。たとえばZn, Mgの共存は、他のすべての定量元素のスペクトルを減衰させ、Siの共存は、増加の方向に作用することは、全社共通に認められた。

本報の検討を通じて、今後の方向として、次の事項が示唆される。すなわちマトリックス効果を、回避する手段として、

(4) 共存元素量が変化しても、スペクトル線強さを安定維持できるような発光条件をさがすこと。

(5) 共存元素により、スペクトル線強さの変化が、止むをえない場合は、なるべく定量元素と内標準元素のスペクトルが、同一率、同一挙動で変化するような、分析

線対, 発光条件が望ましい。

(6) 前項(4), (5)いずれも不可能の場合, マトリックス効果の均衡された条件下で “Master curve” を作成し, 日常分析に際しても, 標準試料と分析試料が, 許容誤差内で, この均衡を保持していくようにする。

さらに内標準濃度差も, ある意味では, マトリックス効果と同様に, 検量上その均衡を重視すべきであり, またこれを度外視しては, マトリックス効果の解析もむづかしかった。

参 考 文 献

- 1) 鹿島, 安田; 分析化学, 7 (1958), 459.
- 2) J. K. Hurwitz; A. S. T. M., S. T. P. No. 259.
- 3) H. D. Hagstrum; Phys. Rev., 93 (1954), 325.
- 4) J. A. Parker; Phys. Rev., 93 (1954), 1148.
- 5) R. C. Mason; A. S. T. M., S. T. P. No. 76 (1946) 25.
- 6) E. H. S. Someren; J. I. M., 55 (1934), 265.
- 7) 小田; 電気化学, 4 (1948), 224.
- 8) 大藤, 浜口, 松本, 吉仲, 仲尾; 金属, 19 (1955), 700.
- 9) 浜口, 吉仲; 分光研究, 5, No. 3 (1957), 14.
- 10) 細田, 小野, 酒井, 沢田; 分光分析の諸問題, 第3集 (1962), 178 (分光学会)
- 11) 佐野; 分光分析の諸問題, 第3集 (1962), 89 (分光学会)
- 12) L. E. Vvedenskii, V. I. Shekhobalova, A. S. Novikova; Bull. Acad. Sic. U.S.S.R., Phys. Series (a) (1962), 899.
- 13) 大藤; 金属, 20, (1956), 683.
- 14) 同 上 20, (1956), 687.
- 15) J. I. S., H-2211, 2212 (1965).
- 16) 田口; “直交表と線点図” (1962) (丸善)
- 17) J. I. S., H-1351~1360 (1963).
- 18) 軽金属製錬会 アルミニウム分析委員会; 本誌 82, (1967) 40.
- 19) A. S. T. M., Method for Emission Spectrochemical Analysis, (1964), 181, E227-63T.
- 20) J. I. S., H-1304, 1305 (1965).
- 21) 軽金属製錬会; アルミニウム合金地金光電測光式発光分光分析共同実験資案 (1965)

(P. 33 よりつづく)

- * Spectrographic analysis of aluminium alloys using contact-spark and contact-impulse sampling. E. S. Obukhova, Yu. S. Kalinin, N. K. Rudnevskii and K. I. Tagonov. Trudy Khim. khim. Tekhnol., **2** (10), 215-217, 1964. (Abstracted in Analyt. Abstr., **13** (6), 2880, Jun., 1966).
- * Spectrophotometric determination of beryllium in magnesium-aluminium alloys. E. Sudo, and H. Ogawa. Japan Analyst. **13** (5), 406-411, 1964. (Abstracted in Analyt. Abstr., **13** (7), 3425, Jul., 1966).
- * Study of 3-methyl-5 hydroxy-5-(D-arabinotetrahydroxybutyl)-thiazolidine-2-thione as a reagent for the spectrophotometric determination of copper (in Al alloys). J. A. Corbett. Talanta, **13** (8), 1089-1096, Aug., 1966. (Abstracted in R.T.B. Abstr., (435), 741-742, Aug. 16, 1966).
- * Determination of hydrogen in aluminium by the argon carrier hot-extraction method. H. Goto, M. Hosoya and Y. Otaka. Nippon Kink. Gakk., **29** (9), 876-881, 1965. (In Japanese with English summary). (Abstracted in Metall. Abstr., **1** (9), 1363, Sep., 1966).
- * Complexometric analysis of zirconium-nickel-aluminium alloys. T. N. Nazarchuk and L. N. Mekhanoshina. Zh. analit. Khim., **20** (2), 260-262, 1965.

(Abstracted in Analyt. Abstr., **13** (9), 4667, Sep., 1966).

MISCELLANEOUS TESTS

- * Preliminary results of tensile tests carried out with explosives on light alloys. (Risultati preliminari di prove di trazione delle leghe leggere mediante esplosivi). P. Dettin, L. Mori and D. Gelli. Alluminio, **35** (5), 217-222, May, 1966. (In Italian).
- * Resistometric study of the precipitation from the solid solution Al-Mn 1.04%. (Studio resistometrico della precipitazione dalla soluzione Al-Mn 1.04%). A. Ferrari, P. Fiorini and F. Gatto. Alluminio, **35** (5), 223-229, May, 1966. (In Italian).
- * Tensile tests on aluminium-CuAl₂ eutectic. B. R. Butcher and H. R. Pettit. Appl. Mater. Res., **4** (3), 168-172, 1965. (Abstracted in Metall. Abstr., **1** (8), 1195, Aug., 1966).
- * Testing strength by explosive impact. J. Brodacki. Prace Inst. Mech. Precyz., **13** (3/4), 7-15, 1965. (In Polish). (Abstracted in Metall. Abstr., (8), 1190, Aug., 1966).
- * On the destruction of metals by impact of high energy waterdrops. (Über die Zerstörung von Metallen beim Aufprall schneller Wassertropfen). H. Rieger. Z. Metallk., **57** (9), 693-699, Sep., 1966. (In German).