Quantometer 分析法の研究(第1報)*

装置および低合金鋼

大藤能親** 濱口隆信** 松本忠恕** 吉仲 平** 仲尾伸治**

Yoshichika Oto, Takanobu Hamaguchi, Chujo Matsumoto, Taira Yoshinaka and Nobuharu Nakao : Studies on Quantometer Analysis (1st Report). Apparatus and Low Alloy Steels. The Osaka Industrial Research Institute has been equipped with an Industrial Research Quantometer manufactured by the Applied Research Laboratories, U. S. A. for the purpose of the quicker disposal of metal analysis requested by various organizations. The apparatus was applied at first to the analysis of irons and steels. In quantitative analysis of Cu, Si, Mn, Cr, Ni, Mo V in low alloy steels, its accuracy and reproducibility in rapid and actual applications have been thoroughly studied from various aspects and found to be satisfactory. The standard samples for this purpose were supplied by the standards of N. B. S. (U. S. A.) and Bureau of Analyzed Samples Ltd. (England). The results were that the apparatus standardized sufficiently has shown the standard deviation of 1 to 3% in case of analysing various elements in iron and steels simultaneously. In addition, as it was easy to check the working curve, any errors could be adequately controlled and in these points, this apparatus can be said to have higher merits as compared with the conventional photographic method.

(Received June 25, 1955)

I. 緒 言

金属工業の品質管理に發光定量分光分析法が、從來大なる地位を占めて來たが、寫眞測光の今までの方法に代つてスペクトル線の強度を光電式に直接測定することによつて非常なる迅速性と共に定量精度が著しく向上したことが報

告された⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。これがいわゆる Quantometer の名稱で呼稱されている光電直讀式分光分析装置によるもので現

- (1) M. F. Hasler, H. W. Distert, J. Opt. Soc. Am., **38** (1944), 751.
- (2) M. F. Hasler, R. W. Lindhurt, J. W. Kemp, J. Opt. Soc. Am., **38** (1944), 789.
- (3) M. F. Hasler, R. W. Lindhurt, J. W. Kemp, M. C. Kraushaar, J. Opt. Soc. Am., **39** (1949), 1060.

** 大阪府立工業奨励館

* 1954年10月本會新居濱大會に發表

在米國の Applied Research Lab. より Quantometer で Baird Ass. よりは Direct reader の名で製作され現場分析法にも廣く活用されている⁽⁴⁾。著者らはこの quantometer の組立調整の完了後、まず鐵鋼分析への應用として低合金鋼中の Si, Mn, Cu, Cr, Ni, Mo, V の定量を行い、正確度および精密度を中心としてその實用化に種々の點より検討を加えて來たが、概ね満足すべき結果を得た。なお前述の如く、本分析法において光電測光系にその特徴があるが、金屬分析の立場から本報では定量方法を中心として最良條件とこれに伴う正確度並びに精密度についての結果を報告する。

II. 装 置

Quantometer には現在 Production Control

Recording console

Spectrometer

High precision source unit
Photo. 1

Quantometer(固定slit式)とIndustrial Research Quantometer(可動および固定 slit 併用式)の2種あり、本報に使用した quantometer は後者の I. R. Q. でPhoto. 1に示す通り spectrometer と recording console と發光裝置の high precision source unit の三つの裝置よりなつてゐる。Fig. 1 は quantometer の原理を示すもので、發光部より光電子逓倍管までが spectrometer にあり、この性能は Table 1 に示す。

integrator より recorder に至る部分が recording console である。この recording console は分析試料の種類により A-group (鑄鐵, 低合金鋼) B-group (鐵鋼中の微量元素) C-group (高合金鋼) D-group (銅合金)

Fig. 1 Diagram.

Table 1 Optical system.

Diffraction grating	Paschen-range
Rowland circle	1.5 m
Area	2" × 1"
Lattice constant	24400/in
Dispersion	6.9 Å/mm (1st order)
Resolving power	0.7 Å (Slit width 100μ)
Spectral range	1st order 2100~6800 Å 2nd order 2000~4000 Å
Receiver	Fixed 26 movable 9

E-group (銅地金) F-group (その他の合金) まで類別されているが、今回は A-group 中の低合金鋼の場合の報告である。

III. 定 量 條 件

1. 分析線對

從來の發光定量分光分析の定量條件の決定に際し、主要なる問題は分析線對(限定線對)の撰擇と發光條件の検討であるが、この Quantometer の場合、分析線對は Table 2 に示す通り secondary slit がすでに固定されているか、或いは可動の場合は可動範圍が限定されている關係上、線

(4) W. Bousach, Met. Progr., 2(1947), 975.

對について今回は検討し得なかつた。なお Table 2 で $\times 2$ とあるは二次スペクトル線を示し、phototube の class とあるのは感度を示し A より順次感度が劣る。

Table 2 Specification of receiver.

Element	Wave length	Percentage range	Slit		Photo tube	
			Frame	Width	Type	Class
Fe II	2714.4	Int Strd	Movable 4	75 μ	1P28	C
Cu I	3274.0	0.01~0.80	Movable 2	75 μ	"	"
Si I	2516.1	0.01~1.00 0.5~4.0	Fixed 1	75 μ	"	"
Mn II	2933.1 $\times 2$	0.01~1.20 0.5~5.0	Movable 9	30 μ	"	"
Cr II	2677.2	0.01~3.00	Fixed 1	30 μ	"	B
Ni II	2316.0	0.01~4.00	Fixed 1	30 μ	"	C
Mo II	2816.2 $\times 2$	0.01~1.00	Fixed 3	75 μ	"	B
V II	3110.7 $\times 2$	0.01~0.50	Fixed 3	75 μ	"	C
Fe I	2807.0	Moniter	Fixed 1	120 μ	"	D

2. 發光條件

Quantometer に用いられている high precision source unit (model 5700) は High Voltage Source (H. V. S.) と Low Voltage Interrupted Spark (L. V. S.) と D. C の Low Voltage Arc (L. V. A.) の三つが、一つの装置の中に組み入れ、それぞれ使い分けられるけれども、鐵鋼の定量分析の場合特殊の分析元素、前述の B-group を除いて正確度などの點より L. V. S. が指定されている。この發光法はいわゆる A. R. L 社で "Multisource" と稱している Fig. 2 に示す如き回路で、M. F. Hasler⁽⁵⁾⁽⁶⁾ により 1943 年發表されたものである。この回路は Fig. 2 に示す通り capacitance C_2 , resistance, R_2 inductance L_2 が

T₁: Trance (Initiator)
T₂: Trance (Filament)
V: Rectifier
G: Analytical gap
O: Oscillograph
S: Rotary gap

Fig. 2 Multisource circuit.

た。

著者らが特に留意したのは鐵鋼中の各分析元素を同時に

Table 3 Multisource conditions.

Conditions		Case					
		1	1a	2	3	4	5
Capacitance [C_2]	μF	5	2	5	20	40	60
Resistance [R_2]	Ohm	0	5	10	200	25	50
Inductance [L_2]	mH	50	50	50	360	360	360
Power circuit [V_1]	V	235	235	240	210	192	189
Out put volt [V_2]	V	950	950	950	950	950	950
Out put circuit [A]	A	0.3	0.1	0.2	1.2	2.0	3.0
Discharge point control [D.P.C.]		90°	90°	90°	110°	110°	110°
Int Std recording time [sec]		4.5	20.4	22.0	13.0	14.0	7.5

(5) M. F. Hasler, J. Opt. Soc. Am., **33** (1943), 688.

(6) M. F. Hasler, J. Opt. Soc. Am., **34** (1944), 21.

定量し得る如き方法であり、これは Quantometer の本来の目的より必要で、たとえ単一分析元素の定量値の精密度が良好でも他の諸元素の精密度が不良であれば適當なる發

光條件とはいえない。要するに各元素によりそれぞれ性質を異にする輝線に一樣に適應する如き發光條件を見出すことであるが、如上の方針のもとに得られた發光條件は Table 3 に示す如き發光條件が一應目的に合致する適當なる條件で case 4, case 5 は arc-like であるので、これらを除いた spark-like の case によ

つて行つた再現性は Table 4 に示す如く概ね case 2 の場合が最適と認められるので、以下實驗は主として case 2 によつた。

Table 4 Reproducibility of each cases.

Element	Kinds of alloy	Case 2	Case 3	Case 1a	Case 1
Cu	Low alloy steel	2.96	2.04	4.18	
	High alloy steel	3.62			4.59
Si	Low alloy steel	3.24	2.15	6.46	
	High alloy steel	2.00			4.76
Mn	Low alloy steel	1.91	2.39	2.59	
	High alloy steel	2.94			2.10
Cr	Low alloy steel	1.80	3.22	2.76	
	High alloy steel	0.90			1.29
Ni	Low alloy steel	1.62	2.78	2.80	
	High alloy steel	2.21			1.36
Mo	Low alloy steel	2.40	4.24	6.77	
	High alloy steel	1.92			1.70
Mean value		2.06	2.80	4.25	2.63

3. 標準試料

Quantometer による定量分析においても、從來の分光分析法と同様輝線の絶対強度は求められないのであるから、均質性の高いかつ可檢元素を適當な濃度範圍に含有される標準試料を求めることは最も重要な點である。

炭素鋼を含めた低合金鋼に使用した標準試料は Table 5 に示す英國の Bureau of Analysed Sample Ltd. 製の Spectrographic Standards (SS) である。この標準試料は dia. $1/2''$ の丸棒で、一方を 6mm ϕ に工作し、後述の pin type および disk type に兼用し得る如くした。低合金鋼のいま 1 組は米國の N. B. S. の標準試料に國產試料を若干加えた Table 6 に示す如きものである。

英國の標準試料は Fe 含有量が 94.50% と一定しており、かつ各元素含有量の濃度範圍と比率が適當で實用上きわめて便利であるが、N. B. S. の標準試料は以上の點に反しているため實用上困難な點が多く、か

つ 400 series を用いたので dia $7/32''$ (≈ 5.7 mm) であるため disk type には使用出来なかつた。

Table 5 Standard samples (Low alloy steel).

S	E	Cu	S	Mn	Cr	Ni	Mo	V
SS 1		0.09	0.013	0.16	0.044	5.15	0.18	0.034
2		0.11	0.24	0.016	0.20	4.10	0.007	0.46
3		0.49	0.18	0.35	0.35	2.92	0.94	0.22
4		0.11	0.295	0.525	0.53	2.08	1.29	0.52
5		0.24	0.62	1.11	0.96	0.56	1.41	0.26
6		0.23	0.13	1.21	2.34	0.18	0.53	0.36
7		0.30	0.37	1.42	1.72	0.84	0.32	0.11
8		0.18	0.81	0.79	3.07	0.048	0.42	0.64

Table 6 Standard samples (Low alloy steel).

S	E	Cu	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V
401		0.015	0.015	0.34	0.015	0.005		
404		0.05	0.44	0.88	0.025	0.23	0.007	
406		0.10	0.24	0.71	0.97	0.080	0.005	0.23
411a		0.105	0.29	0.50	0.93	0.24	0.22	
S4		0.16	0.285	0.28	0.98	0.48	0.06	
S11		0.18	0.41	0.49	0.62	1.77	0.52	0.43
G		0.19	0.29	0.78	0.97	1.97	0.24	0.06
H		0.18	0.32	0.61	1.25	3.21	0.45	

4. 試料形状などその他の条件

一般可検試料は標準試料に準じて行うのであるが、Quantometer 用標準試料の形状は電極保持臺および對電極の炭素電極の寸法より決められたもので、pin type と disk type があり、pin type は dia 6mm $\pm$ 0.2mm で長さは 40~80mm が適當で 6mm ϕ 以下では放電中の電極の加熱などのため實用上困難である。disk type は (40~60mm)² の板状で一面が平滑であればよく、pin type disk type 共に電極面の仕上げはグラインダー研磨程度で行つた。disk type の方が正確度或いは工作の容易な點より實用的である。

次に對電極に用いる炭素電極は National Carbon 製高純度の graphite 電極で尖端の形状は 120° と 30° の圓錐形の二つがあるが實用上あまり差はない。

豫備放電時間は定量値の正確度の上に與える影響を 5~30 sec の間について 5 sec おきに検討したが、L. V. S. の發光法では殆んど差異がなかつたので 5~10 sec とした。火花間隙は 2mm, 3mm, 5mm と 3 種類に變更し得る如くなつてゐるが、L. V. S. で鐵鋼を行う場合、3mm の場合が光電管に感じる輝線の強度が最も大きく、かつ放電の安定性も高いので火花間隙は 3mm とした。

IV. 定量方法 (Standardization)

quantometer による定量分析の方法は各部が安定状態に到達した後、定量せんとする濃度範圍の上下限の試料 2 箇を使用して recorder 上に上下二つの點を zero および sensitivity control により求める。定量範圍が狭い場合はこの檢量線は直線として差支えないが、廣範圍の含有量のものと同時に定量する場合は實際上直線にならない場合もあるので、さらに 2~3 種の標準試料を挿入し Fig. 3 の如き檢量線を作圖する。この得られた檢量線から可検試料の定量値を求めることは從來の分光分析と同様である。

これが Quantometer の standardization である。實用上この檢量線は時間的に常に一定していることが望ましいが、長時間使用の場合は主として光電管の疲労その他の原因でわずかながら移動するために、再び standardiza-

Fig. 3 Working curves for Si in low alloy steel.

低合金鋼の Si の檢量線で發光條件により檢量線の形状も若干異なるが、case 2 の場合は直線に近くこの點からも case 2 の發光條件が適當であることが判る。

V. 實驗結果

定量値の精密度の上に recording system すなわち光電測光法による精密度について實驗⁽⁷⁾したのであるが、standardization を終えた Cu, Si, Mn の各 channel に SS 4 (英國製標準試料) を用い火花放電によつて再現性を測定しながらその間に一定強さの光源を用いて光電管を照しその再現性を比較すると、標準偏差率で SS 4 の試料の場合は 1~3% に對し、一定光源の場合は 0.2% 以下で約 1/10 の以下の偏差を示すに過ぎず、このことは recording system での精密度は略々無視し得ることを認めた。このことは次に述べる低合金鋼における再現性は recording system, すなわち光電測光以前に原因する問題であ

Table 7 Example of reproducibility of low alloy steel.

Element		Si	Mn	Cr	Ni	Mo
Electrode type		Pin	Disk	Pin	Disk	Pin
Specimen		SS 4	G	406	S 4	S 11
Repeated number	1	0.286	0.804	0.949	0.480	0.553
	2	0.288	0.816	0.950	0.480	0.507
	3	0.303	0.780	0.991	0.473	0.536
	4	0.300	0.780	0.948	0.480	0.499
	5	0.290	0.790	0.959	0.487	0.525
	6	0.310	0.788	0.980	0.468	0.528
	7	0.295	0.788	0.979	0.487	0.528
	8	0.293	0.794	0.981	0.487	0.522
	9	0.286	0.790	0.988	0.487	0.510
	10	0.302	0.790	0.930	0.468	0.518
Mean value (%)		0.295	0.792	0.966	0.480	0.523
Chemical analysis(%)		0.295	0.780	0.97	0.48	0.52
Reproducibility (%)		2.77	1.30	2.16	1.60	2.96

(7) 大森、濱口、笹倉、分光研究, 10(1955), 46.

る。Table 7 は低合金鋼の再現性の一例で、試料は標準試料より撰んだ。低合金鋼の Cu, Si, Mn, Cr, Ni, Mo, V の総合的結果は Table 8 に示す如く、Cu, Si, Mo が比

Table 8 Reproducibility of low alloy steels (%).

Specimen type	Element (%)						
	Cu	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V
Pin	3.21	3.70	1.91	2.58	2.27	3.80	2.74
Disk	2.96	3.24	1.92	1.80	1.62	2.40	3.25
Mean value	3.12	3.48	1.91	2.29	2.04	3.37	2.95

較的再現性が劣るようで、これは Fe II に對し Cu I, Si I の分析線對の組合せで、このことは前述の Table 3 で判る如く arc-like に近い case を用いた場合に再現性の向上する點より考えられる問題である。Mo II の 2816.2×2A の線對にも問題があると思われるが、前述の如く分析線對の検討は出来なかつたので別の機会に譲る。

VI. 總 括

quantometer の裝置の概略と低合金鋼について再現性（精密度）を中心として定量條件などを検討したのであるが、その結果を要約すると共に Quantometer の日常操作によつて感じた點を述べるとつぎの如くなる。

(1) standardization さえ充分行ふならば、同時定量で低合金鋼の Si, Mn, Cu, Cr, Ni, Mo, V について略々 1~3% 前後の標準偏差率で分析を行い得る。

(2) 光電測光いわゆる recording system より入る誤差は標準偏差率で 0.2% 以下で殆んど無視し得るので、前記 1~3% の標準偏差率を生ずる原因は發光方法、試料作製法と光學的問題と思われる。

(3) 檢量線の監視が容易であるので誤差管理が充分出来る。この點は從來の寫眞測光法に比し大きな利點である。