定量分光分析における精度および誤差 (第2報) 鉄鋼の定量分光分析における迅速検量方法の信頼度

飯 島 弘***

Hiroshi Iijima: Accuracy of Quantitative Spectrographic Analysis (2nd Report). Reliability of Rapid Calibrating Methods in Quantitative Spectrographic Analysis of Steel. In our country, quantitative spectrographic analysis has not always been practically applied as the means of rapid analysis. Although several rapid calibrating methods have already been established theoretically and explored to some extent, these have not yet been practically applied because of uncertainty regarding its reliability. The author has made practical studies on the reliability of two rapid calibrating methods, comparing the results with those from internal standard method, and then these two methods have been applied for the quantitative determination of Mn and Cu in iron and steel for a period of about one year. Although determinations of other elements also should have been made in this one-year experiment, the author has selected only Mn and Cu, for both represent extreme cases. (the former has very good reproducibility and the latter not). From these experiments it has been concluded that these rapid calibrating methods can be applied in routine analysis.

(Received July 21, 1956)

I. 緒 言

定量分光分析では標準試料の使用を省略しうる迅速検量方法がいくつかある⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。これらの方法のうちのあるものは外国では実際の工場分析などで實用されて効果をあげているが***、我が国においてあまり使用されていないのは結局實用的見地から信頼度が明らかにされていないので、危惧の念が抱かれることが一つの大きな理由である。そこで著者はこれらの方法のうち最も簡単な Scheibe などの三線法⁽¹⁾および著者の考案した γ 消去法⁽³⁾をとりあげて信頼度の見地から考察を加え、さらにこの2方法を適用して数個の鉄鋼試料の定量分光分析を約1年間にわたって繰返し実施して、従来の比較法(内標準法)と對比して實驗的に検討した。その結果實際に適用して定量分光分析を行うにあつて注意すべき事項をも明らかにした。

II. 考 察

1. 検量線について

いま一定の實驗條件で試料のスペクトル寫眞を撮影したものとし、分析元素のスペクトル線 λ_2 、主元素(内標準)の二つのスペクトル線 λ_1 、 λ_3 のマイクロフォトメータによる読みをそれぞれ A_2 、 A_1 、 A_3 とする。しかる時比較法、三線

法、 γ 消去法の検量線の式は次の如くなる*。(但しこれらのスペクトル線の相互の波長差は小さいものとする)。すなわち比較法の検量線は

$$\log(A_1/A_2) = \alpha\gamma(\log x - \log x_1) \dots (1a)$$

$$\text{または } \log(A_2/A_2) = \alpha\gamma(\log x - \log x_2) \dots (1b)$$

三線法の検量線は

$$\log Ax = -\alpha\gamma \log x + k \dots (2)$$

γ 消去法の検量線は

$$\log(A_1/A_2)/\log(A_1/A_3) = \alpha(\log x - \log x_1)/\log(I_2/I_1) \dots (3a)$$

$$\text{または } \log(A_2/A_2)/\log(A_2/A_1) = \alpha(\log x - \log x_2)/\log(I_1/I_2) \dots (3b)$$

となる。但し x : 分析元素濃度、 x_1 : 分析線對 (λ_2 , λ_1) の選定點; x_2 : 分析線對 (λ_2 , λ_3) の選定點; α : 實驗常數で1に近い數値の場合が多い⁽⁵⁾⁽⁶⁾; γ : 實驗常數で寫眞乾板、寫眞處理法、入射光の波長などに關係する; k : 同上; I_1 : スペクトル線 λ_1 の乾板面における強度; I_2 : スペクトル線 λ_2 の乾板面における強度。

次に式 (1a), (2a), (3a) であらわされる比較法、三線法、 γ 消去法の検量線を圖示すると Fig. 1, 2, 3 の如くなる。またこれらの検量線の濃度軸に對する勾配は圖示してある如くそれぞれ次の如くなる。すなわち

$$\text{比較法においては } \tan \theta_1 = \alpha\gamma \dots (4)$$

$$\text{三線法においては } \tan \theta_2 = -\alpha\gamma \dots (5)$$

$$\gamma \text{ 消去法においては } \tan \theta_3 = \alpha/\log(I_2/I_1) \dots (6)$$

である。普通の場合 $\alpha\gamma$ は1に近いまたは1より多少小さい數値をもつことが多く、 $|\log(I_2/I_1)|$ はスペクトル線 λ_1 ,

** 日本鋼管株式会社技術部技術研究所。

* 1955年4月本會東京大會に發表

(1) G. Scheibe, O. Schnether, Arch. Eisenhütt., 4 (1931), 579.

(2) 松原, 分光研究, No. 7 (1954), 3.

(3) 飯島, 分光研究, No. 7 (1954), 23.

(4) J. R. Churchill, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16 (1944), 653; 佐々木, 分光分析(應用物理學會編)(1953), 182.

*** アメリカのフォード工場で Scheibe らの三線法が用いられ、アメリカ、カナダなどで Churchill の二線法が實用されているとのことである。

* 詳細は文献 (1) (2) (3) を参照されたい。

(5) L. H. Ahrens, Spectrochemical Analysis, (1950), 80.

(6) R. O. Scott, J. Soc. Chem. Ind., 65 (1946), 291.

Fig. 1 Working curve of internal-standard method.

Fig. 2 Working curve of three-line method.

Fig. 3 Working curve of γ -elimination method.

λ_2 の選定によつて異なるが普通には 1 より相當に小さい數値であり、従つて $|\alpha/\log(I_2/I_1)| \gg \alpha\gamma$ である。すなわち濃度軸に對する勾配の點では三線法と比較法の間には本質的に何等の差がなく、 γ 消去法の勾配のみ他の 2 方法に比して大であり一見有利な檢量法の如く見える。

2. 檢量線の作成手順と信頼度

(1) 比較法 本法の檢量線の作成手順は周知の通りであり、信頼度の見地から次のような特徴をもつ。毎回の分析ごとに(乾板ごとに)信頼しうる多數の標準試料を用いて信頼度の高い檢量線を作成し、かつ毎回の分析ごとに實驗常數たる選定點(x_1 または x_2)の數値が多少變動しても信頼しうる分析が出来る。このことは三線法、 γ 消去法に對して有利な點である。

(2) 三線法 三線法の場合には式(2)であらわされる檢量線 (Fig. 2) を作成するには次のようにする。まず所定實驗條件による比較法の基礎實驗を多數回くりかへして選定點 x_1, x_2 の信頼し得る數値を定める。しかる時式(1a)および(1b)を見て直ちに判るように $Ax_1 = A_1, Ax_2 = A_2$ である。従つて既知濃度 x_1 に對應する Ax は主元素のスペクトル線 λ_1 の讀み A_1 で置換され、 x_2 に對應する Ax は主元素のスペクトル線 λ_2 の讀み A_2 で置換される。 x_1, x_2 の數値を一度確定しておけば式(2)で表わされる檢量線 (Fig. 2) はこの關係を用いて分析試料のスペクトラムのみによつて作成しうる。従つてこの方法には信頼度の見地から次のような特徴がある。

(1) 既知濃度 x_1, x_2 なる二つの標準試料(選定點 x_1, x_2)によつて置換される假想の標準試料)および分析試料の發光條件および撮影條件は全く嚴密に同一である。

(2) 本方法の信頼度は x_1, x_2 の數値の信頼度に依存する。よつても x_1, x_2 の數値に偏倚があれば、分析結果にもその影響が現われて信頼度が低くなる。

(3) 本方法では x_1, x_2 が常に完全に一定なものとして分析を行う。しかしながら實際には x_1, x_2 が一定な所定實驗條件を常に嚴密に再現することは不可能であり、この實驗條件のずれが分析結果に影響を及ぼす。

(3) γ 消去法 γ 消去法の場合には式(3a)または(3b)

で表わされる寫眞乾板に無關係な檢量線 (Fig. 3) は濃度既知の標準試料 $A, B, \dots, M$ を用いて作成するか、或いは所定實驗條件で豫め定めた選定點 x_1, x_2 の數値を用いて作成する⁽³⁾。いずれにせよ本方法は信頼度の見地から次の如き特徴をもつ。

(1) 式(3a)(または(3b))を見てわかる通り本方法は數式的⁽³⁾には比較法と同様である。

(2) 作成した檢量線に偏倚があれば分析結果にもその影響が表われて信頼度が低くなる。

結局三線法、 γ 消去法はいずれも成立の基礎のしつかりした相當に信頼度の高い檢量法であるが、やはり比較法に較べると信頼度の點で多少劣るものと考えられる。

III. 實 驗

三線法、 γ 消去法を適用して鐵鋼試料中の Mn, Cu などの定量分光分析を約 1 年間にわたつて繰返し實施し、これらの迅速檢量方法の實際的立場から比較法と對比し、長期間にわたり實驗的並びに注意事項をも検討した。なお鐵鋼中の他の諸元素についても検討を行うべきであるが、比較法で信頼度の高い Mn と稍低い Cu の二つの代表的な場合についてのみ行つた。

1. 實驗條件

實驗條件は次の通りである。

(1) 分光寫眞器: Zeiss Qu 24 型水晶分光寫眞器, スペクトル寫眞の撮影は中間結像法による。

(2) 發光裝置: Feussner 火花發生器 (Herauss 製); 一次電壓 = AC 95 V, 自己誘導 = 0.8 mH, 容量 = 0.0033 μ F; 火花間隙 = 2 mm, かつ火花間隙に紫外線を照射して放電を安定にする。

(3) 試料: 直徑 6 mm, 長さ 5 cm ~ 10 cm の棒狀試料の端面をいわゆる屋根型 (1 mm $\times$ 2 mm) に整形して上下兩極にとりつけて發光させる。

(4) 乾板: 富士分光分析用, 現像は FD-31 を用い、20° で 3 min 行う。

Table 1. Selected spectral lines.

Element Spectral lines	Mn	Cu
λ_2	Mn II 2939.30 Å	Cu I 3273.96 Å
λ_1	Fe II 2883.70 Å	Fe I 3286.76 Å
λ_2	Fe II 2926.59 Å	Fe II 3227.75 Å

クトル線: (Table 1).

2. 基礎實驗

N. B. S (National Bureau of Standard) 製および當所製の分光分析用鐵鋼標準試料を用いて比較法の基礎實驗を 12 回行つて、Mn, Cu の各々につき選定點 x_1, x_2 を定めた。その結果を Table 2 (a) (b) に示す。

Table 2 (a) (b) によつて定まる x_1, x_2 の數値を用い

(5) ミ
クロホト
メータ:
島津讀取
式。

(6) 分
析に使用
したスベ

Table 2 Determination of index-points.

(a) Index-points of Mn.			(b) Index-points of Cu.		
	x_1	x_2		x_1	x_2
M	0.551	1.00	M	0.156	0.457
σ	± 0.017	± 0.015	σ	± 0.009	± 0.031
$ \sigma/M $ (%)	3.1	1.5	$ \sigma/M $ (%)	5.8	6.8
n	12	12	n	12	12

M : Mean value σ : Standard deviation.

$|\sigma/M|$ (%): Coefficient of variation.

n : Number of experiments.

れば三線法によつて鐵鋼中の Mn, Cu の定量分光分析を行いうるわけである。また式 (3a) で

$$\alpha(\log x - \log x_1) / \log(I_2/I_1) = F(\log x).$$

とおけば $F(\log x_1) = 0$, $F(\log x_2) = 1$

なる関係があるので⁽³⁾, この関係を用いて γ 消去法の検量

Fig. 4 Working curve of γ -elimination-method.

線を作成しうる。その検量線を Fig. 4 に示す。なお Table 2 によれば Mn の選定點の再現性は良好であるが, Cu の選定點の再現性は良好とはいえない。従つて第 II 節の考察結果によれば三線法, γ 消去法によつて Mn, Cu の分析を行う場合には Mn の分析の信頼度が高いが, Cu の分析の信頼度は低いものとなる筈である。

3. 實驗結果

代表的實驗結果の例を Table 3, 4, 5 に示す。ただし Table 3 は試料 No. 1 (Mn=0.96%, Cu=0.108%), Table

Table 3 Comparison of results of analysis (Sample No. 1).

Element	Mn (=0.96%)			Cu (=0.108%)		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
N	30	30	30	30	30	30
M	0.965	0.962	0.966	0.109	0.108	0.109
σ	± 0.024	± 0.036	± 0.033	± 0.005	± 0.011	± 0.0097
$ \sigma/M $ (%)	2.5	3.7	3.4	4.7	10.1	8.9
V	5.77	13.01	10.63	0.257	1.24	0.947

Table 4 Comparison of results of analysis (Sample No. 2).

Element	Mn (=0.67%)			Cu (=0.25%)		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
N	20	20	20	20	20	20
M	0.657	0.671	0.676	0.249	0.244	0.245
σ	± 0.029	± 0.032	± 0.031	± 0.015	± 0.022	± 0.023
$ \sigma/M $ (%)	4.4	4.8	4.6	6.0	9.0	9.4
V	8.22	10.16	9.31	2.34	4.88	5.32

Table 5 Comparison of results of analysis (Sample No. 3).

Element	Mn (=0.29%)			Cu (=0.42%)		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
N	25	25	25	25	25	25
M	0.292	0.281	0.288	0.414	0.410	0.412
σ	± 0.011	± 0.030	± 0.029	± 0.013	± 0.025	± 0.027
$ \sigma/M $ (%)	3.8	10.7	10.0	3.1	6.1	6.5
V	1.17	9.21	8.14	1.76	6.29	7.14

Calibration (1): Internal-standard-method.

(2): Three-line-method.

(3): γ -elimination-method.

N : Number of analyses. M : Mean value (wt %)

σ : Standard deviation $|\sigma/M|$ (%): Coefficient of variation

V : Mean square of (analytical value $\times 100$).

4, 5 はそれぞれ試料 No. 2 (Mn=0.67%, Cu=0.25%), 試料 No. 3 (Mn=0.29%, Cu=0.42%) の分析結果を簡略に整理して記した。これら試料の化學分析値は充分信頼しうるものである。

4. 検量法と信頼度

上述の實驗結果から検量法によつて分析結果の信頼度に有意差があるかどうかをしらべると次のようになる。

(1) 鐵鋼中の Mn を分析する場合 試料 No. 1 (Mn=0.96%) の 30 回の分析の平均値はいずれの検量方法によつても化學分析値とよく一致し, かつ標準偏差率は小で信頼度は高い。しかしこの場合でも不偏分散を比較し F 分布表で検定すると Table 6 の如くなり, 比較法の信頼度が最も高く, 三線法, γ 消去法の間には信頼度の點で有意差がないことが判る。試料 No. 2 (Mn=0.67%) の 20 回の分析結果をみると分散分析を行つて F 分布表で検定する

Table 6 Comparison of mean square.

Calibration	Mean square	Degree of freedom	Ratio of mean square	Coefficient of risk
Internal-standard-method	5.77	29	1	—
Three-line-method	13.01	29	2.26	5 (%)
γ -elimination method	10.63	29	1.87	10 (%)

までもなく, 信頼度の點でこれら三つの検量法の間に有意差はなくいずれも一應良好な信頼度を保つ。試料 No. 3 (Mn=0.29%) の 25 回の分析結果をみると, 分散分析を行うまでもなく明らかに比較法の信頼度が高く三線法および γ 消去法の信頼度は相當に低い。

(2) 鐵鋼中の Cu を分析する場合 Table 3, 4, 5 を見て直ちに判るように, 明らかに比較法に比して三線法および γ 消去法の信頼度は低く, かつ三線法と γ 消去法の間には信頼度の點で有意差はない。また比較法によつても Cu の分析結果の信頼度は Mn の場合に比して明らかに低い*。

* Mn の場合に比較してという意味であつて實用的な立場からは一應満足すべき信頼度を保つといえる。

5. 分析元素濃度と信頼度

實驗結果から分析元素濃度 x と標準偏差率 $|\sigma/M|$ の関係を圖示すると Fig. 5 (a), (b) の如くなる。(a) を見ると Mn の場合に比較法では x の變化によつて $|\sigma/M|$ %

- (1): Internal-standard-method.
(2): Three-line-method.
(3): γ -elimination-method.

Fig. 5 Relation between concentration and coefficient of variation.

にそれはほど大きな變化はないが、三線法、 γ 消去法の場合には $x = 0.29\%$ (試料 No. 3) に対する $|\sigma/M|$ % が極めて大きい。これは選定點 x_1 および x_2 の數値に多少の偏倚*があつて、そのため $x < x_1$ では信頼度が低くなることを示すものと考えられる。Cu の場合すなわち (b) ではこのような關係は明らかではないが、結局 x_1, x_2 の數値に偏倚があれば三線法、 γ 消去法の場合には外挿濃度域 ($x_1 < x$, または $x > x_2$) での分析結果の信頼度は低い。しかし x_1, x_2 の數値に偏倚がなければ分析結果の信頼度は外挿濃度域でも特に低くなることなく内挿濃度域 ($x_1 \sim x_2$) におけると同様の信頼度で分析が行いうる。

6. 分析試料と信頼度

Table 3, 4, 5 および Fig. 5 (a) (b) を見ると次のことが判る。すなわち試料 No. 1 (Mn=0.96%, Cu=0.108%) と試料 No. 2 (Mn=0.67%, Cu=0.25%) の標準偏差率を比べると

* 分析値の平均値 M を見ても多少偏倚の傾向がみとめられる。

(1) Mn の分析の場合にはいずれの檢量法によつても分析結果の信頼度は試料 No. 1 の方が高い。

(2) Cu の分析の場合には比較法および γ 消去法による分析結果の信頼度は No. 1 の方が高い。

従つて結局試料 No. 1 の方が試料 No. 2 に比して分析結果の信頼度は高いものようである。いゝかえれば試料 No. 2 の方が定量分光分析の見地からは erratic な試料のようである。このことは定量分光分析の場合に誤差因子としての sample-factor につき考慮を拂うべきことをある程度示唆する。

IV. 總 括

以上の結果を要約すると次の通りである。

(1) 一般に三線法、 γ 消去法の信頼度は比較法に比して低い。

(2) 三線法と γ 消去法の信頼度は殆んど同じである。

(3) 分析元素によつて分析結果の信頼度は異なる。例えば Mn の場合には信頼度が高く、Cu の場合には低い。

(4) 比較法による信頼度が高い場合 (例えば Mn 定量の場合) に選定點 x_1, x_2 の數値に多少の偏倚があつても分析元素濃度が内挿域にあればこれら迅速檢量法の信頼度は相當に高い。また x_1, x_2 の數値に偏倚がなければ内挿域は勿論ある程度の外挿域でもこれら迅速檢量法の信頼度は相當に高い。すなわち長期にわたる日常作業分析に對して安心して適用出来る。

(5) 比較法によつても信頼度が低い場合 (例えば Cu 定量の場合) 或いは sample factor が問題となる場合などにこれら迅速檢量法を適用するためには豫め検討しておくことが必要で、日常分析などにおいては試料ごとに 2 回以上スペクトルを撮影してその分析結果の平均値をとるべきである。

(6) 以上の實驗結果は考察の結果ともよく一致する。

終りに本研究を行うに當り御指導いただいた當社松原課長に厚く感謝の意を表する。