

## 鐵鋼の分光定量分析の實用化に関する實驗

(日本鐵鋼協會第 21 回講演大會講演 昭和 14 年 4 月)

門 川 勳\*  
長 田 欽 也\*UEBER DIE EINFÜHRUNG DER QUANTITATIVEN SPEKTRALANALYSE  
VON STAHL UND EISEN IM PRAKTISCHEN BETRIEB.

I. Kadokawa und K. Nagata.

SYNOPSIS:—Quantitative Spektralanalyse von Stahl (und Eisen) und deren Einführung im praktischen Betrieb, über die theoretischen Grundlagen der quantitativen Spektralanalysen und deren Anwendung, wurde es in der letzten Zeit, v. a. in Deutschland und U. S. A. intensiv gearbeitet, und viele Veröffentlichungen darüber sind erschienen.

In unserem Forschungslaboratorium haben wir ebenfalls verschiedene Versuchen über die Genauigkeit und praktische Anwendungsmöglichkeit der Methode ausgeführt. Als Photo-material wurde dabei ausschliesslich japanischen Platten verwendet.

Nachdem wir zur Ueberzeugung gekommen sind, mit dieser Methode die gegenwärtig üblichen chemischen Analyse ersetzen zu können, berichten wir vorliegend die Problemstellung sowie die Ausführungsweise unserer Untersuchungen.

## 鐵鋼のスペクトル分析法

定量並に準定量的方法へのスペクトル分析法の適格性は近時一般に知られ且つ工業上に於けるその應用も次第に嵩まりつつある。

而して、その操業方法及装置の根本的改良により、嚴密を要すべき分野にも漸次應用せらるるに至り目下の所、その正確度及操業冗費如何については現行分析法と競争の位置にある。

鐵鋼のスペクトル定量分析法は種々あるが本論文に関するものは檢體たる鐵鋼試料中に含まるる元素のスペクトル線の黒度を直接比較する方法の變型とも見るべきものである。由來スペクトル線の濃度の絶對値は種々の理由により檢體に含まるる元素の含有量を直接示しては居らぬ。スペクトル線の黒度の絶對値は次の理由によって常に變化しつあるのである。

撮影時間

乾板の特性

火花機構に起因する光源の光度の變化

光源の發光に與る電源の電氣的的變化

之等の外部的條件に依る變化を避けて優良なる定量値を得る爲には乾板は出来る丈均一で且つ一定のものを使用し又撮影時間及光源の條件による變化を可及的に減少せしむる

爲に定量せむとする元素線の強度とその極く近所にある基底元素たる鐵線の強度との比の對數を取る。然る時には此の比の値は該元素の含有量と或る比例的關係を構成し優良なる定量性を得るに至るのである。

然し乍ら歐米諸國に於ても未だ發達の途上にある此の種分析法はその正確度の向上に方って、解決すべき幾多の問題を包含するのである。而して筆者等の研究目的たるスペクトル分析の實用化に於ても分析せらるる諸元素の一般的な精度の向上と共に定量分析値の偏差尠き均一化が強く要求せられて居る。即ち嚴格なる定量操作によって一二の精密なる定量値を得るとしても輕度の外部的影響によって分析値の大なる偏差を來す如きものは實際の工場分析に於ては避くべきものであるからである。

本研究の目的は上述の如く、鐵鋼中に含有する諸元素の分析値の一般的な精度の向上と分析値の均一性を得るを目的として國產乾板に對して行はれたものである。

定量用裝備及試料調製

定量用裝備としては

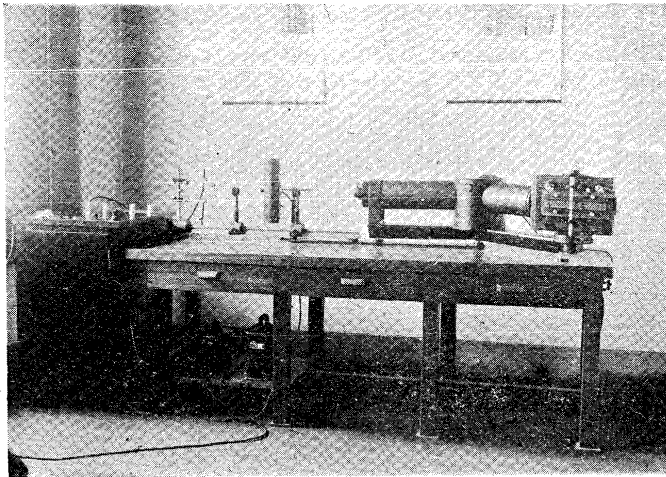
1. スペクトグラフ Carl Zeiss "Qu 24".
2. 試料把持装置 Das Funkenstator nach de Gramont.
3. 火花發生装置 Der Funkenerzeuger nach Feussner.
4. フォトメーター Das Spektrallinien-Photometer.
5. 水銀ランプ

\* 川崎造船所製鋼工場研究課

定量用裝備は第1圖に示す如きものである。

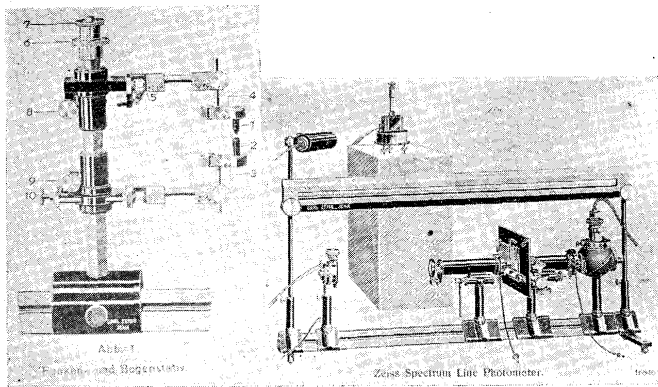
第2圖 a, b は Gramont の試料把持器並にフォトメーターを示す。

第 1 圖



第 2 圖 a

第 2 圖 b

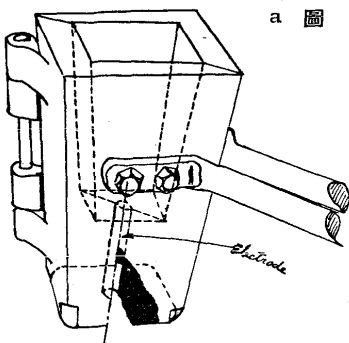


第3圖は火花發生裝置の配線圖である。

本装置は所謂 feussner の火花發生裝置でその特長は、特に設計せられた回轉斷續器によつて電流の各正弦周期中最大電流點に於てのみ回路を閉ぢ、試料の有害なる過熱を防止しつつ funkenspektrum 分析上有効に觀察及操業を爲し得る如く設計せられて居る點である。

試料調製

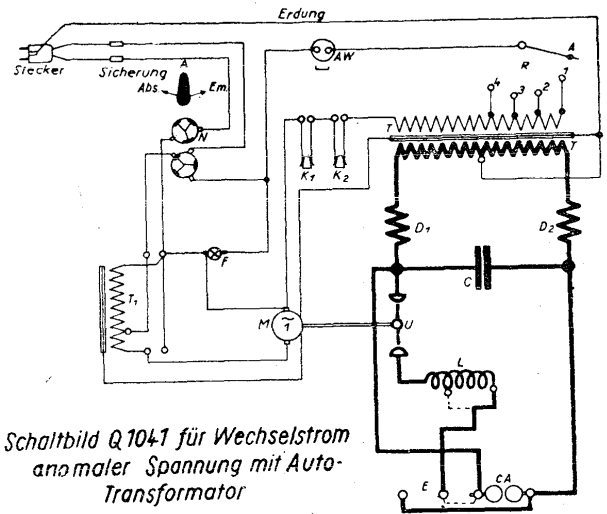
試料の調製は定量せむとする鐵鋼試料を採り之を 4~5



a 圖

mm 直徑の圓柱狀にするか又は 4~5mm 角棒とし、長さは 35~50mm 位にて切斷する。而して頂部に於て頂角 120° 位の屋根型に加工してその最頂部を約 1mm の幅に平面

第 3 圖



Schaltbild Q 1041 für Wechselstrom anomaler Spannung mit Auto-Transformator

1) Unterspannungs-Netzkreis

- N = Netzschalter
- F = Warmlicht
- M = Synchron-Motor mit Unterbrecher
- AW = Anschluß für Widerstand
- R = Transformator-Stufenschalter
- T = Transformator
- T<sub>1</sub> = Motor-Transformator
- K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> = Türkontakte

2) Hochspannungs-Stoßkreis

- T = Transformator
- D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> = Drosselspulen
- C = Kapazität
- U = rotierender Unterbrecher
- L = Induktivität
- E = Entnahme
- CA = Kapazitäts-Anschluß mit Sicherheits-Funkenstrecke

○ E ○ ○ CA ○ Emissions-Analyse: Netzschalter nach-rechts, Motor läuft

に切削する。斯くの如き試料を2本作り置き、電極把持器に裝置して火花も發せしむるのであるがこの際電極試料の頂部の幅 1mm の矩形部分の長軸の方向を光軸に平行になる様把持せしむるのである。

又近時試料の調製を1本に止めて、對極として銅、銀等を用ひて代用せしむる事が用ひられておる。現場分析の如き場合には a 圖の如き金型に鑄込んで直ちに電極を得る方法も行はれる。

定量理論並に定量操作 定量理論を述べる前に乾板に就て一應言及する必要がある。乾板の具有すべき諸性質中定量操作に關與する最も重要な性質は乾板の特性曲線に於ける其の階調 (gradation) の走向及各波長分野に對する階調との關係である。その外一般的條件として「かぶり」無き且微粒子の乾板が要求せらるる事は定量操作中高度の擴大及 photometer 計量が行はるる事に徴して明な事である。

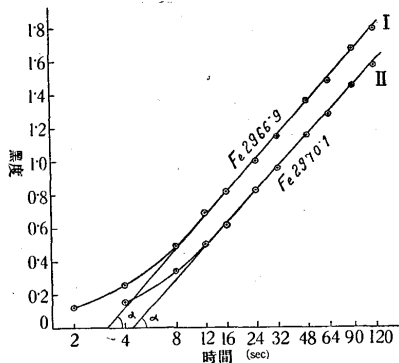
第4圖は筆者等の使用しておる分光定量用富士プロセス乾板の特性曲線で、縦軸に黒度を取り横軸に露出時間を秒で表してある。此所に黒度とは乾板に撮影せられたスペクトル線に光線を投射して photometer にて計量し、次式に依て計算せらるる數値である。

$$\text{黒度} = \log(\text{投射光}/\text{透過光})$$

又横軸には時間の對數をとる。

斯くして得られた特性曲線（露出時間—黒度曲線）は第4圖に示す如く黒度約0.8以上にて Fe 2,966.90 ÅE, Fe 2,970.11 ÅE の兩波長のスペクトル線が相互に平行し

第4圖



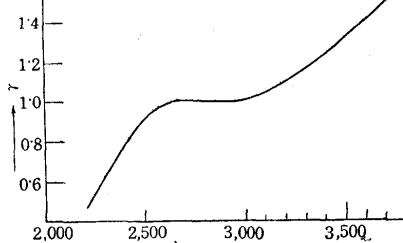
且つ直線的走向を畫く。而して本論文に關する定量法は此の直線的平行部分にその理論的基礎を有するが故に定量用元素線の選擇に方つては適正なる撮影時間内に黒度が 0.8 より 1.8 の範囲内に存す

る如きスペクトル線を選択すべきである。

此の直線部分を延長して横軸に交らしめ、その爲す角を  $\alpha$  とするも  $\tan \alpha = \gamma$

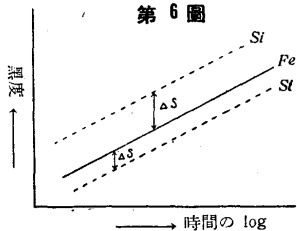
此の  $\gamma$  の値を階調 (gradation) と呼ぶ。さてこの階調  $\gamma$  の値が相當大なる乾板が望ましい。理由は photometer 計量並に乳劑の不均一性より招來する事あるべき誤差を減少せしむるからである。

第5圖



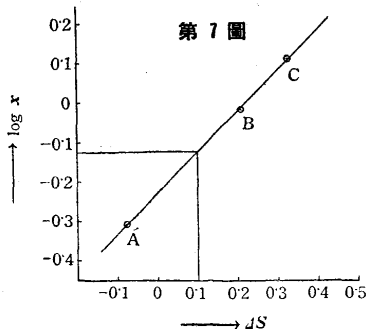
次に此の階調  $\gamma$  の値と各波長分野に關する關係であるがこの關係は乾板の種類に依て異なる。第5圖は階調  $\gamma$  と波長に關する關係曲線の一例を表す。之に依ると約 2,600 ÅE より 3,100 ÅE の間に於ては  $\gamma$  は一定の値を保つ、即ち此の間の波長範囲では第4圖の I, II の兩曲線に見らるる如く特性曲線の直線部分は相互

第6圖



に平行するのである。

第7圖



此の範囲以外の分野即ち紫外線の内の短波長側及長波長側に於ては波長の小變化に對して階調  $\gamma$  の値が常に少し宛變化する。此の事實は多少とも結果に誤差を生ずる原因となる。その上、短波長側に起る缺點としては波長と共に  $\gamma$  が次第に下て行く爲に、乾板は「かぶり」無き且均一性の良好なる物を用ひ慎重に photometer 計量を行ふ必要があるのである。長波長側は階調  $\gamma$  の値は上昇するがスペクトログラフの機構上分解能が小となる缺點がある。

以上を綜合するに定量せんとする元素の比較線組の選擇に方つては兩スペクトル線が可及的に  $\gamma$  の一定なる波長範囲に在る如く選擇を行ふべきである。又乾板の選擇に際しても  $\gamma$  の一定となるべき波長範囲の大なる物が良好である

**定量理論** 分光定量の理論的基礎は次の假定に基く。

1. 一つの元素を發光せしめた場合、特種の線の強さは光源にて發光する該元素の原子數に比例的なる事。
2. 發光する原子數は光源に存在する全原子數に比例的なる事。
3. 二つ又はそれ以上の元素の混合體にあつては、兩者のスペクトルは互に影響せず各々獨立に發現する。

而して以上の假定は多くの實驗の結果が、その事實なる事を、次第に證明しつつあるのである。

前述の如く、撮影せられたスペクトル線の黒度の絶對値は露出時間、光源の状態等によつて直接含有元素の百分率に比例關係は無いが、今此所に黒度差 (schwärzungsunterschied) に依て表さるる數値を探る時には das schwarzschildliche gesetz により強度比 (Intenzitätsverhältniss) の對數に比例し且この値は測定せんとする元素の atom% に近似的に比例するに至る。即ち今鐵鋼中の珪素に例を取て説明すると、 $J_0, J_{Si}, J_{Fe}$  を以て photometer 計量時の投射光及 Si, Fe スペクトルの透過光の強さとする時には黒度差  $\Delta S$  は

$$\Delta S = \log(J_0/J_{Si}) - \log(J_0/J_{Fe}) = \log(J_{Fe}/J_{Si})$$

この黒度差  $\Delta S$  が如上の説明の如く atom%(x) の函數となる。即ち

$$\Delta S = \log(J_{Fe}/J_{Si}) = f(x)$$

而してこの函數は近似的に

$$\log(J_{Fe}/J_{Si}) = K + n \log x = \Delta S$$

なる型式と成る。此所に於て縦軸に  $\log x$ , 横軸に  $\Delta S$  を取てグラフに plot する時にはこの函數は直線的走向を示し  $n$  はその slope (傾度) を表す事となる。atom% とは (添加元素の atom%/基底元素の atom%) $\times 100$  にて表

さるる數値であるが鐵鋼中に含まるる少量の  $Si$ ,  $Mn$  等の分析の如く  $Si$ ,  $Mn$  に比して鐵の含有量極めて大なる時には重量%を以て縦軸とするも大過はない  $\Delta S$  の幾何學的表示は第6圖にある。

圖中實線と點線との間の距離が  $\Delta S$  を示しその値は撮影時間、光源の光度の變化に無關係に定値を取る。而してその  $\Delta S$  の値が atom% の變化に伴て變るのである。又  $\Delta S - \log x$  曲線は第7圖に示されておる。

第7圖は  $Mn\ 2,949.2\text{\AA}/Fe\ 2,944.4\text{\AA}$  の組線に就ての  $\Delta S - \log x$  曲線である。即ち既知組成の試料 A, B, C, etc を採り適正なる撮影條件の下に撮影を完了し、photometer にて計量して、各試料に對しての  $\Delta S$  を測定してグラフに plot したものである。然る時には A, B, C, etc は直線上に落ち A, C なる直線を作る。尤も A, B, C 點の測値は幾度かの測定を行て正確なる平均値を取り且試料 A, B, C の組成も嚴密なる化學分析を必要とする。斯くして得たる  $\Delta S - \log x$  直線が定量用標準直線と成るのである。

**定量操作** 定量操作は如上の  $\Delta S - \log x$  直線を利用して、逆理的に未知試料の定量を行ふものである。即ち未知の組成の試料を取り、之を定量用標準直線と同一なる撮影條件の下に元素のスペクトル線の撮影を完了し、その  $\Delta S$  を測定する。例へば第7圖に例を採ると  $\Delta S$  が今 0.1 と成りたりとすれば  $\Delta S = 0.1$  に相當する  $\log x$  の値を縦軸上に求め  $\log x = -0.125$  を得る。然る時は

$$\log x = -1.875$$

$$x = 0.75\% Mn$$

$x = 0.75\% Mn$  なる事を知る。

實際定量に方つては  $\Delta S - \log x - x$  間の數値表を標準曲線により豫め求め置いて直ちに  $\Delta S = 0.1$  に相當する數値たる  $x = 0.75\% Mn$  を求むる様にするのである。

**定量實驗** 本論文の冒頭に示した如く筆者等の研究は鐵鋼に對する分光定量法の實用化を主眼としたものである故に定量値の正確度の向上と均一性を最良ならしむる如き標準操作條件とも云ふべき諸種の條件を求めて、以て分析操作の定常化に努むべきである。

然しなからスペクトログラフの光學的機構の改善及火花發生裝置の弱電流學的改良に至ては、各々その機器の製造方面に於ける専門家の手腕に俟べく又その方面に於ける幾多の改善特に火花發生裝置に對する純 funkenspektrum の生成等改良を要する諸點を有するのであるが、

かゝる方面の問題は筆者等の研究對象とすべき問題でもなく且つその能力もないのである。故に我々現場の操業者が現存の此の種分析機に就て、如何なる程度迄實用化し得るかの意圖の下に二三の研究を行ひ最良と考へらるる條件を求めて、之等の條件によつて現場の各 charge について分析を行た結果を報告せんとするものである。

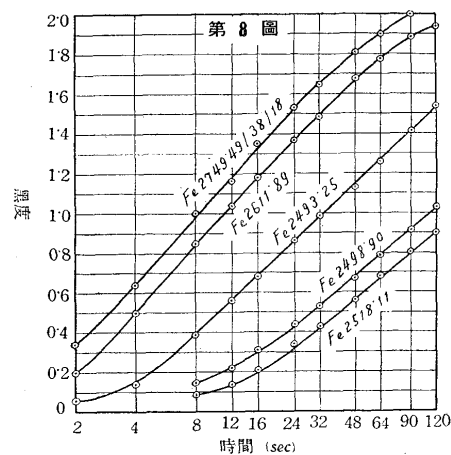
**研究實驗** 實驗は全て Carl Zeiss の "Qu 24" spectrograph を使用し、乾板は富士プロセス 6"×24" 乾板を用ひた。本邦製の上記乾板によつて如何なる結果を來すものなるやを調査した譯である。

定量値の結果の誤差に影響を與ふると考へらるる諸種の條件の中、次の事項に就て實驗を試み且最良と考へらるる状態を検して、標準條件を決定した。

1. vorfunken (豫備放電) の所要時間。
2. 試料たる電極間の距離。
3. 電極の直徑。
4. 比較すべき線組の種類。
5. 電極たる鐵鋼の組織。

以下上記の順に研究結果を述べる事にする。

今研究結果を述ぶるに先立て最も注意すべき要項は本定量法の基礎的理論に徴して明らかなる如く、乾板上に撮影せられた線組 (linien-paar) の各線黒度の絶對値が、使用した乾板の特性曲線上に於て、平行直線部分の範圍内に落ちるや否やである。若しも撮影せられた線組の各黒度の



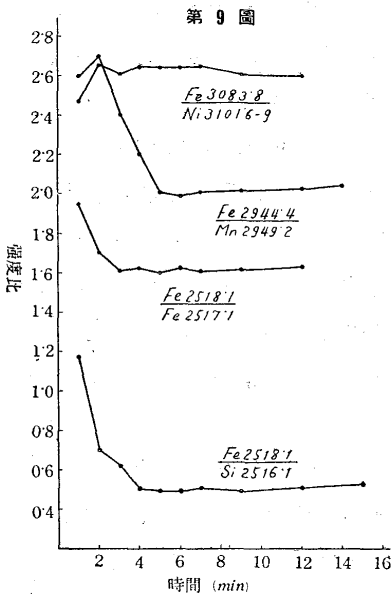
絶對値がその平行直線部分に存せざる時にはその實驗は無意義となるのである。故に研究を行ふに方つては使用波長範圍に就てその特性曲線を求め置き、研究に用ひた各元素の

linien-paar の線黒度の絶對値がこの特性曲線の平行直線部分に落ちる様に露出時間を考慮して實驗が施行せられねばならぬ譯である。

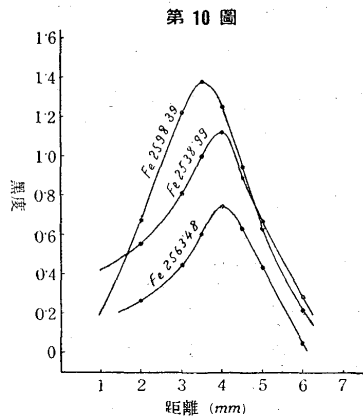
第8圖は研究に使用した波長範圍内の特性曲線である。以下行はるる實驗は撮影せられた線黒度の絶對値がこの曲線の平行直線部分内に存するものみに就て行はれたものである。

1. Vorfunken (豫備放電) の所要時間 豫備放電

の所要時間に就ては理論的には電極表面の酸化皮膜の平



衡状態化、表面の歪に起因する種々の不安定状態の除去等種々の原因が考へらるるが筆者等は斯かる問題に就ては深く探究せず定性的に強度比 (intensitätsverhältniss) が最も定常となった點を求めて、所要時間を電極表面積にて除し各  $mm^2$  に對する所要時間を定めた。



第9圖は Ni, Mn, Si, Fe の各 linien-paar に就て所要時間の測定を行った結果である。用ひた電極の表面積は  $9mm^2$  で縦軸に強度比を探り、横軸に豫備放電

の時間を分で表してゐる。

撮影條件は

電極間距離	4mm
Spektrograph の Spalt	2/100mm
撮影時間	2min
Photometer 倍率	20 倍
火花發生機電壓	10,000 volt.

圖より明なる如く vorfunken 約 5 分後總ての linien-paar の強度比は定常となる。故に vorfunken 所要時間は  $5 \times 60 \text{ sec} \div 9 = 33 \text{ sec/mm}^2$  となる。

實際の定量に於ては  $9mm^2$  より尙小面積の電極を用ふる故豫備放電は大約 2 分前後である。然しこの値は極度に小面積或は極度に大面積の電極には使用不能である。要は常識的に考へ得べき範圍の面積を有する電極に就て、約  $33 \text{ sec/mm}^2$  程度の vorfunken を要する事を示す。

2. 電極間の距離 電極間の距離を決定すべき要素は

火花の飛躍状態の安定なる點を求むる事である。安定點を求むる最も良好なる方法は stroboscope によるのであるが筆者等は線黒度の方面と放電面の火花の分布状態とより決定した火花の分布状態は均一に各所に分布する所謂 tanzen の現象にあるを最上とするが又線黒度も大體火花が最も一樣に定常に成る點で最高の黒度を示す様である。第 10 圖は横軸に電極間の距離を探り縦軸に黒度を示してある。之に依ると電極間の距離は  $3.5mm$  より  $4mm$  の間が最高値を示す。撮影には直径の小なる電極を用ひ、發光源の全體の光量の平均がスペクトルグラフの細隙に投射せらるゝ様にした。理由は距離が小となると局部的に火花が集中して、その點のみを細隙に入れると此の實驗の意味を失するからである。撮影時間は各 20 秒である。

3. 電極の直径 電極の直径に關しては過小なる直径のものは電極の過熱を來し表面の酸化皮膜は随時に破壊せられ定常状態に安定せず。又電磁波たるスペクトル線の發生原因に異狀を來し且 metal-vapour が發生して funken-spektrum の定量上誤差を大ならしむるものと考へられ、又過大なる直径を有する電極は酸化皮膜の定常化に大なる時間を要する關係上分析値の偏差は再び大となる。第 1 表は直径  $1mm$  より  $10mm$  に涉て種々の直径の電極を用ひて撮影をなし、その強度比 (intensitätsverhältniss) を計量して、各測定値の mean-error を求めたものである。

測定値の mean-error とは公算上の數値で次式に與へられる。

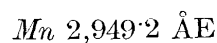
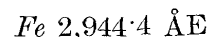
$$m = \{(V_1^2 + V_2^2 + V_3^2 + \dots) / (n-1)\}^{1/2}$$

此所に

$V_1, V_2, \dots$  は平均値と測定値との差

$n$  は測定値の數

第 1 表より明なる如く、直径  $4mm$  と  $5mm$  の電極が最小の偏差と略同一の強度比を示す。本實驗は普通の定量操作條件によつて行はれ、線組 (linien-paar) は



の funken und Funken paar である。他の paar に於ても同様の結果を得る。

以上の結果より定量に使用すべき電極の直径は “Qu 24” スペクトルグラフ、二次電壓 10,000 volt. では  $4 \sim 5mm$  を最良とすると考へらる。

第 1 表

Plate No.	試料の直徑					
	1mm	3mm	4mm	5mm	7mm	10mm
I	1.124	1.267	1.229	1.216	1.163	1.209
	1.170	1.129	1.231	1.249	1.123	1.188
	1.192	1.137	1.160	1.189	1.101	1.119
	1.164	1.227	1.208	1.231	1.131	1.141
II	1.401	1.240	1.189	1.236	1.245	1.276
	1.162	1.252	1.210	1.196	1.218	1.206
	1.224	1.247	1.188	1.209	1.207	1.183
	1.205	1.215	1.243	1.197	1.207	—
III	1.240	1.220	1.196	1.153	1.276	1.230
	1.186	1.434	1.238	1.148	1.209	1.145
	1.213	1.194	1.239	1.155	1.198	1.154
	1.225	1.210	1.210	1.119	1.190	—
IV	1.137	1.186	1.179	1.204	1.191	1.248
	1.139	1.276	1.187	1.179	1.190	1.246
	—	1.161	1.166	1.212	1.130	1.221
	—	1.203	1.162	1.186	—	1.217
V	1.296	1.326	1.183	1.183	1.125	1.133
	1.279	1.351	1.210	1.224	1.153	1.143
	1.143	1.261	—	1.177	1.121	1.149
	1.121	1.204	1.162	1.191	—	1.115
平均值	1.201	1.237	1.199	1.193	1.176	1.185
偏差の Mean-error の 絶対値	0.071	0.072	0.033	0.035	0.049	0.048
Mean-error の %	5.9%	5.8%	2.7%	2.9%	4.2%	4.0%

Fe 2,944.4/Mn 2,949.2, funken und funken Paar.

4. 比較すべき線組の種類 比較すべき線組の種類とは

Funken und funken-paar

Funken und bogen-paar

Bogen und bogen-paar

を指し、以上三種について、何れが如何なる程度に定量値に影響を與へるものなりや、又何れが最良なるかを決定せんとするのである。勿論 funken 又は bogen それ自身に於ても含有元素の百分率の變化によつて敏感に線黒度が變化するものと然らざるものがある。かかる方面は種々の元素線について幾多の實驗を行つて、最良の定量線を決するものであるが、當研究室に於ても此の方面の實驗は着々行ひつゝある。しかし、今はこの方面に言及せず定量用 linien-paar の撰擇に方つての根本問題たる線組の種類について實驗結果を述べる事にする。

使用する“Qu 24” スペクトルグラフは主として funkenspektrum が發生する如く設計せられておるが funken と共に bogen も發現し、又元素によつてはこの bogen の方が種々の操作上に有利の事もあるのであり、且同一元素線に於ても同一波長の funken と bogen が多數存する關係上 funken と云ふも、bogen と云ふも、唯、何れが主として發現するかによつて決定せられ、純 funken-spektrum は存する事稀である。故に冒頭の三

種の組に關しても、かゝる意味合に於て解釋をせられ度いのである。

第 1 表及第 2 表は Fe 2,944.4/Mn 2,949.2 の funken und funken と Fe 2,518.1/Fe 2,517.1 の funken und bogen の兩線組に就て各同一試料を用ひて、電極直徑 1mm より 10mm にわたつて總計 240 回の撮影を行ひ、平均值並に各測定値の mean-error を求めた結果を示す。第 1 表、第 2 表より明なる如く第 1 表の funken und funken paar は最大偏差 5.9%、最小偏差 4mm、5mm で 2.9% であるに反し、第 2 表の funken und bogen paar に於ては最大偏差 30%、4mm 電極の最小の偏差に於ても尙 15.6% を示しておる。

此所に注意すべきは第 1 表の強度比はその値 1.2 前後であるに反し第 2 表はその値 0.2 前後である。かかる理由から必然的に第 2 表の觀測値の error が增大する事は考へらるるのである。然しこの理由による偏差の増大は種々の實驗によると極く少量である。故に funken und funken と funken und bogen の偏差の大なる差は他に原因を求むる必要がある。

第 2 表

Platè No.	試料の直徑					
	1mm	3mm	4mm	5mm	7mm	10mm
I	0.195	0.213	0.167	0.110	0.298	0.277
	0.133	0.151	0.174	0.139	0.317	0.268
	0.131	0.136	0.186	0.145	0.354	0.272
	0.126	0.124	0.191	0.135	0.343	0.339
II	0.100	0.109	0.121	0.139	0.258	0.228
	0.106	0.151	0.134	0.121	0.273	0.227
	0.103	0.114	0.131	0.142	0.191	0.222
	0.104	0.125	0.128	0.152	0.181	0.227
III	0.123	0.137	0.138	0.161	0.220	0.211
	0.165	0.111	0.136	0.153	0.222	0.215
	0.123	0.148	0.139	0.173	0.228	0.219
	0.127	0.144	0.129	0.136	—	0.210
IV	0.073	—	0.144	0.150	0.390	0.287
	0.089	0.133	0.139	0.154	0.300	0.251
	0.059	0.096	0.150	0.159	0.313	0.252
	0.084	0.100	—	0.175	0.406	0.262
V	黒度 0.4 以下故採用せず	0.243	0.101	0.248	0.379	0.310
		0.094	0.100	0.266	0.417	0.336
		0.095	0.097	0.258	0.396	0.316
		0.096	0.096	0.238	—	0.340
平均值	0.115	0.133	0.137	0.168	0.289	0.263
偏差の Mean-error の 絶対値	0.035	0.040	0.028	0.043	0.078	0.045
Mean-error の %	30%	30%	15.6%	25.6%	27.0%	17.1%

Fe 2,518.1/Fe 2,517.1, funken und bogen paar.

今兩 linien-paar を探つて funkenerzeuger の selbstinduktion を變化せしめて見ると第 3 表に示す如き結果を得る。即ち funken und funken paar たる

第 3 表

	試料の直徑						試料の直徑					
	1mm	3mm	4mm	5mm	7mm	10mm	1mm	3mm	4mm	5mm	7mm	10mm
Self-induction 600,000 cm	1.201	1.237	1.199	1.193	1.176	1.185	0.155	0.133	0.137	0.168	0.289	0.263
Self-induction 300,000 cm	1.146	1.103	1.075	1.056	1.120	1.081	0.734	1.212	1.588	2.276	1.436	2.188
上記の平均値	1.081	1.127	1.121	1.104	1.133	1.031	0.760	1.315	1.541	2.294	1.725	2.558
Self-induction 0 cm	1.107	1.168	1.128	1.069	1.046	1.142	1.010	1.000	1.842	2.222	1.016	2.674
上記の平均値	1.109	1.133	1.108	1.076	1.100	1.101	0.834	1.118	1.657	2.264	1.392	2.473
Self-induction 0 cm	1.000	1.000	0.933	1.090	1.000	1.000	3.529	3.692	3.500	4.000	2.733	3.555
上記の平均値	1.062	1.142	1.000	1.166	1.350	1.200	3.857	3.833	3.466	3.888	2.875	3.300
Fe 2,944.4/Mn 2,949.2, funken und funken paar.	1.071	1.200	1.000	1.100	1.321	1.121	3.333	3.846	3.384	3.878	3.325	4.000
Fe 2,518.1/Fe 2,517.1, funken und bogen par.	1.044	1.114	0.978	1.119	1.123	1.107	3.573	3.790	3.450	3.922	2.978	3.618

Fe 2,944.4/Mn 2,949.2 に於ては selbstinduktion 600,000 cm, 300,000 cm, 0 cm の三回の勵起條件の變化に對して、その強度比の變化は各 mm の直徑の電極を通じて極めて僅少で約 1.000 より 1.200 前後であるに反し funken und bogen paar たる Fe 2,518.1/Fe 2,517.1 では例へば 4mm に於ては 0.137→1.657→3.450 の如くその強度比は selbstinduktion の變化に伴て急激なる變化を示す以上の結果は funken und funken paar が勵起條件の變化に對して安定であり funken und bogen paar は勵起條件の變化に對して極めて不安定である事を示す。斯くして、前述の第 2 表、第 3 表の偏差の百分率が前者に小で後者に大なる理由の大半は決定し得るのである。

さて此の間の理由を少し本質的に考察すると、由來 funken は selbstinduktion 及 コンデンサーの容量の變化には敏感でなく、bogen は此等の勵起條件の變化に極めて敏感に動作する。故に funken und funken paar は勵起條件の變化に對して同一に動作する linien 同志であるから安定であるが funken und bogen paar は互に異た行動を取る所の linien の組合せ故第 3 表に示す如く大なる偏差の%を表す。次に bogen und bogen paar は同一の linien 同志故 funken und bogen 程偏差は著しくはないが bogen それ自身が勵起條件に敏感故 funken und funken paar よりも偏差は大となる事は推知し得る。

以上の結果よりして撰擇すべき線組は可及的に funken und funken parr を撰び止むを得ざる時には bogen und bogen とし funken und bogen は出来る丈避くべきである。しかし前述の如く純 funken, 純 bogen は存する事稀で、現在の funkenerzeuger の機構に於ては兩種線の混合線を利用する事が多い。故に偏差の百分率も

funken und funken と funken und bogen との中間に位するものが多々ある筈で、要は funkenerzeuger の弱電流學的機構の改善にその將來を俟つべきものであらう。此の外、定量すべき元素線と他の元素線との重合又は極度の接近並に定量すべき元素線自體の定量感度の優劣等は慎重に實驗研究を行て最高の定量性を有する元素線を選出すべきは言を要しない事である。

5. 電極たる鐵鋼の組織と組成 電極たる鐵鋼の組織に關しては martensite, sorbite, pearlite 等の焼入組織、標準組織等の組織の變化によつて、定量せんとする元素線の線黒度を適正ならしむべき時間に影響を與へる。又鐵鋼の組織の變化も、他元素の存在によつて、適正なる線黒度を定量線に保有せしむる撮影時間に影響を及ぼす事が定量操作中明に觀取される。理論的にも勵起エネルギーの配分に於て、他元素の存在は明に定量上の偏差に影響を與へるものならむと考へらるるのであるが、何れにしても定量操作後の誤差の百分率に明示せらるる程大なる影響は今の所現れて居らぬ。

結論 以上の研究實驗の結果 Carl Zeiss. "Qu 24" spektrograph funkenerzeuger 二次電壓 10,000 volt 國産富士プロセス 6cm×24cm 乾板にて次の如き操作條件を得た。

1. Vorfunkens の所要時間 33 sec/mm<sup>2</sup>
2. 試料たる電球の距離 3.5mm より 4mm
3. 電極の直徑 約 4mm
4. 比較すべき線組の種類

可及的に funken und funken を使用する事

5. 電極の組成並に組織

定量値の上には明には現れぬ。

定量實驗 以上の基礎的研究實驗より得られたる結果に

第 4 表 b

試料	Fe 2,496.5 の Galv. の読み	Galv. の零點の 読み	Fe 2,496.5 の Galv. の指差	Si 2,516.1 の Galv. の読み	Galv. の零點の 読み	Si 2,516.5 の Galv. の指差	指差の比 $\gamma = \frac{Fe\ 2,496.5}{Si\ 2,516.1}$	$\log \gamma$ = $\Delta S$	Si%	Si log%
2D	411.5	130.5	281.0	312.0	130.5	181.5	1.5482	0.190	0.475	-0.323
	478.0	148.2	329.8	360.0	148.2	211.8	1.5571	0.192		
	479.5	147.6	331.9	363.7	147.6	216.1	1.5359	0.186		
	467.8	135.1	332.7	357.6	136.0	221.6	1.5013	0.176		
2E	401.5	130.5	271.0	454.0	130.5	323.5	0.8377	-0.077	0.187	-0.728
	404.2	147.7	256.5	465.5	147.7	317.8	0.8071	-0.093		
2F	390.5	129.5	261.0	456.3	129.5	326.8	0.7986	-0.098	0.160	-0.796
	306.2	148.0	248.2	462.5	148.0	314.5	0.7891	-0.103		

基いて、操業條件を決定して Si, Mn, Ni について最も普遍的な linien-paar について定量實驗を行ひ、それ等の各測定値及 calibration-curve を求めた結果を第 4, 5, 6, 7 表及第 11, 12, 13, 14 圖に示す。圖中 calibration-curve は各 vorfunken 3分を採用して求めたものであり又第 8 表には各試料の組成を示した。又之等の calibration-curve によつて當工場 3 施電氣爐の各 charge について、實際定量を行つてみた結果は第 9 表に表示されてゐる。この表に於ては化學分析値とスペクトル分析値との差を求め、之の化學分析値に對する偏差の%を夫々の charge について求め、最後にこの平均を平均偏差として表して置いた。之によると

Si 5.5%      Mn 3.2%      Ni 2.7%

の平均偏差を示すが此所に注意すべきは Si, Mn はその分析値の絶對値が小である事である。斯かる意味合から Ni の定量値が相當優秀な精度を有する事が認められる。Mn は Si, Mn に比して偏差の絶對値は可なり大であるが含有%が Si, Mn に比して 10 倍以上に及ぶ故偏差の百分率としては低く表れておる。

最後に化學分析値の正確度であるが之は現行の工場分析を信頼したもので、工場分析に於ては數%の偏差は常に表

第 4 表 a

$\frac{Fe\ 2,496.5}{Si\ 2,516.1}$  の Vorfunken 2分, 3分, 4分の  $\Delta S$

試料	2分の $\Delta S$	2分の $\Delta S$ の平均値	3分の $\Delta S$	3分の $\Delta S$ の平均値	4分の $\Delta S$	4分の $\Delta S$ の平均値
2D	0.207	0.205	0.190	0.186	0.197	0.178
	0.224		0.192		0.179	
	0.203		0.186		0.176	
	0.187		0.176		0.163	
2E	-0.068	-0.079	-0.077	-0.085	-0.085	-0.097
	-0.09		-0.093		-0.11	
2F	-0.094	-0.097	-0.098	-0.100	-0.103	-0.108
	-0.1		-0.103		-0.113	

第 5 表 a

$\frac{Fe\ 2,518.1}{Si\ 2,516.1}$  の Vorfunken 2分, 3分, 4分の  $\Delta S$

試料	2分の $\Delta S$	2分の $\Delta S$ の平均値	3分の $\Delta S$	3分の $\Delta S$ の平均値	4分の $\Delta S$	4分の $\Delta S$ の平均値
2A	-0.007	-0.003	-0.025	-0.042	-0.037	-0.059
	-0.031		-0.052		-0.064	
	-0.015		-0.050		-0.049	
	-0.033		-0.001		-0.027	
2B	-0.26	-0.235	-0.245	-0.240	-0.255	-0.251
	-0.188		-0.214		-0.230	
	-0.254		-0.272		-0.276	
	-0.24		-0.232		-0.245	
2C	-0.473	-0.452	-0.487	-0.478	-0.501	-0.490
	-0.465		-0.517		-0.522	
	-0.408		-0.437		-0.462	
	-0.462		-0.471		-0.477	

第 5 表 b

試料	Fe 2,518.1 の Galv. の読み	Galv. の零點の 読み	Fe 2,518.1 の Galv. の指差	Si 2,516.1 の Galv. の読み	Galv. の零點の 読み	Si 2,516.1 の Galv. の指差	指差の比 $\gamma = \frac{Fe\ 2,518.1}{Si\ 2,516.1}$	$\log \gamma$ = $\Delta S$	Si%	Si log%
2A	234.5	103.5	131.0	242.4	103.5	138.9	0.9431	-0.025	1.789	0.253
	247.5	125.5	122.0	263.0	125.5	137.5	0.8872	-0.052		
	242.5	147.3	95.2	254.1	147.5	106.6	0.8930	-0.049		
	257.4	146.7	110.7	257.6	146.7	110.9	0.9981	-0.001		
2B	209.4	197.1	82.3	271.6	127.1	144.5	0.5695	-0.245	0.979	-0.009
	274.5	125.1	149.4	369.7	125.1	244.6	0.6107	-0.214		
	230.7	147.9	82.8	302.6	147.8	154.8	0.5348	-0.272		
	235.0	147.1	87.9	297.0	147.1	149.9	0.5863	-0.232		
2C	211.0	147.6	63.4	356.2	147.6	208.6	0.3039	-0.517	0.475	-0.323
	225.5	147.0	78.5	361.6	147.0	214.6	0.3658	-0.437		
	211.0	135.5	75.5	259.0	135.5	223.5	0.3378	-0.471		
	193.2	126.7	66.5	343.7	126.7	217.0	0.3069	-0.487		



れるのであるから分光定量値と化學分析値、何れが正確値に對する均一性があるかは此の表からは判斷致し難いが、

大體同程度と考へて差支へないと思はれる。操業時間は *Si, Mn, Ni* 三種同時に約 30 分で定量が完了する。

第 6 表 a

$\frac{Fe\ 2,944.4}{Mn\ 2,949.2}$  の Vorfunken 2分, 3分, 4分の  $\Delta S$

試料	2分の $\Delta S$	2分の $\Delta S$ の平均値	3分の $\Delta S$	3分の $\Delta S$ の平均値	4分の $\Delta S$	4分の $\Delta S$ の平均値
1A	0.296 0.311 0.309 0.278	0.298	0.284 0.280 0.279 0.258	0.275	0.273 0.261 0.253	0.262
1B	0.054 0.068 0.057 0.043	0.055	0.042 0.061 0.035	0.046	0.039 0.057 0.028	0.041
1C	0.009 -0.012 -0.045	-0.016	0.004 -0.034 -0.031	-0.020	-0.019 -0.042 -0.042	-0.034
1D	-0.022 -0.042 -0.046	-0.036	-0.03 -0.049 -0.065	-0.048	-0.029 -0.063 -0.067	-0.053

第 7 表 a

$\frac{Fe\ 3,083.8}{Ni\ 3,101.6-9}$  の Vorfunken 2分, 3分, 4分の  $\Delta S$

試料	2分の $\Delta S$	2分の $\Delta S$ の平均値	3分の $\Delta S$	3分の $\Delta S$ の平均値	4分の $\Delta S$	4分の $\Delta S$ の平均値
3A	0.509 0.492 0.492	0.497	0.52 0.528 0.511	0.519	0.537 0.533 0.511	0.527
3B	0.419 0.469 0.44	0.442	0.428 0.455 0.456	0.446	0.440 0.449 0.446	0.445
3C	0.332 0.349 0.359	0.346	0.354 0.376 0.438	0.359	0.36 0.362 0.343	0.355
3D	-0.046 0 -0.017	-0.021	-0.031 0.011 0.010	-0.003	-0.015 -0.002 0.026	0.003

第 6 表 b

試料	$Fe\ 2,944.4$ の Galv. の読み	Galv. の零點の読み	$Fe\ 2,944.4$ の Galv. の指差	$Mn\ 2,949.2$ の Galv. の読み	Galv. の零點の読み	$Mn\ 2,949.2$ の Galv. の指差	指差の比 $\gamma = \frac{Fe\ 2,944.4}{Mn\ 2,949.2}$	$\log \gamma = \Delta S$	Mn%	Mn log%
1A	313.5 327.3 349.5 323.0	131.0 147.3 142.0 137.5	182.5 180.0 207.5 185.5	226.0 241.7 251.1 240.0	131.0 147.3 142.0 137.5	95.0 94.4 109.1 102.5	1.9210 1.9067 1.9019 1.8097	0.284 0.280 0.279 0.258	1.05	0.021
1B	422.2 386.6 478.1	129.3 142.5 137.8	292.9 244.1 340.3	395.0 354.4 452.0	129.3 142.5 137.8	265.7 211.9 314.2	1.1023 1.1519 1.0830	0.042 0.061 0.035	0.585	-0.233
1C	259.1 290.6 296.1	126.8 146.2 142.5	132.3 144.4 153.6	257.7 302.3 307.6	126.8 146.2 142.5	130.9 156.1 165.1	1.0106 0.9250 0.9303	0.004 -0.034 -0.031	0.515	-0.288
1D	270.8 299.2 265.0	128.2 146.5 142.7	142.6 152.7 122.3	281.0 317.5 284.5	128.2 146.5 142.5	152.8 171.0 142.0	0.9332 0.8929 0.8612	-0.03 -0.049 -0.065	0.486	-0.313

第 7 表 b

試料	$Fe\ 3,083.8$ の Galv. の読み	Galv. の零點の読み	$Fe\ 3,083.8$ の Galv. の指差	$Ni\ 3,101.6-9$ の Galv. の読み	Galv. の零點の読み	$Ni\ 3,101.6-9$ の Galv. の指差	指差の比 $\gamma = \frac{Fe\ 3,083.8}{Ni\ 3,101.6-9}$	$\log \gamma = \Delta S$	Ni%	Ni log%
3A	2.40 287.5 276.4	128.7 146.9 142.5	105.3 140.6 133.9	160.5 188.6 183.8	128.7 146.9 142.5	31.8 41.7 41.3	3.3113 3.3717 3.2421	0.52 0.528 0.511	4.44	0.647
3B	357.9 371.6 324.0	103.4 147.6 142.4	254.5 224.0 181.6	198.5 226.2 206.0	103.4 147.6 142.4	95.1 78.6 63.6	2.6761 2.8498 2.8553	0.428 0.455 0.456	4.04	0.606
3C	236.6 273.7 290.0	128.0 146.5 142.4	108.6 127.2 147.6	176.1 200.0 208.7	128.0 146.5 142.4	48.1 53.5 66.3	2.2577 2.3775 2.2262	0.354 0.376 0.348	3.245	0.511
3D	273.0 274.5 229.0	105.6 147.3 142.3	167.4 127.2 86.7	285.5 271.3 227.0	105.6 147.3 142.3	179.9 124.0 84.7	0.9305 1.0258 1.0236	-0.031 0.011 0.010	1.395	0.145

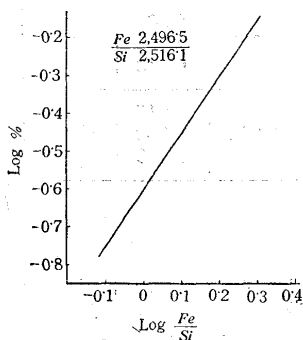
第 8 表

試料	C%	Si%	Mn%	Ni%	Cr%
1A	0.325	0.473	1.05	0.315	0.170
1B	0.400	1.935	0.585	0.335	0.165
1C	0.310	0.130	0.515	3.245	0.615
1D	0.125	0.260	0.486	4.440	0.930
2A	0.470	1.789	0.870	1.00	0.415
2B	0.400	0.979	1.280	0.345	0.415
2C	—	0.495	—	—	—
2D	—	0.495	—	—	—
2E	—	0.187	—	—	—
2F	—	0.160	—	—	—
3A	0.125	0.260	0.486	4.440	0.930
3B	0.180	0.375	0.500	4.040	1.540
3C	0.310	0.130	0.515	3.245	0.615
3D	0.230	0.160	0.490	1.395	0.440

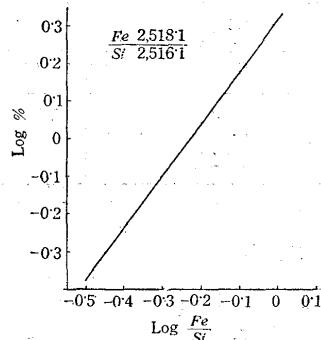
第 9 表

試料 No.	スペクトル分析に依る		化学分析に依る		スペクトル分析に依る		化学分析に依る	
	Si%	Si%	Mn%	Mn%	Ni%	Ni%		
1	0.29	0.27	0.50	0.52	4.51	4.36		
2	0.22	0.25	0.51	0.51	—	—		
3	0.19	0.19	0.44	0.44	3.72	3.66		
4	0.24	0.22	0.50	0.55	4.16	4.08		
5	0.27	0.25	0.53	0.52	—	—		
6	0.28	0.29	0.50	0.47	—	—		
7	0.23	0.24	0.47	0.47	3.45	3.40		
8	0.26	0.29	0.51	0.50	—	—		
9	0.25	0.24	0.46	0.48	3.98	4.03		
10	0.22	0.26	0.45	0.46	—	—		
11	0.19	0.16	0.47	0.46	4.18	4.21		
12	0.25	0.28	0.55	0.54	—	—		
13	0.22	0.22	0.48	0.53	4.16	4.18		
14	0.25	0.25	0.43	0.41	3.99	4.22		
15	0.24	0.25	0.62	0.63	—	—		
16	0.21	0.21	0.48	0.47	—	—		
17	0.27	0.27	0.49	0.52	3.81	4.00		
18	0.13	0.19	0.46	0.47	—	—		
平均	0.22	—	0.48	—	3.81	—		
偏差	5.5%	—	3.2%	—	2.7%	—		

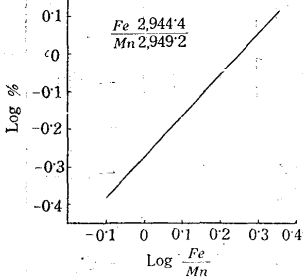
第 11 圖



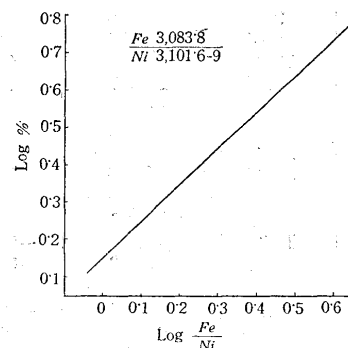
第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖



總 括

鐵鋼のスペクトル分析に就ては、從來諸國に於てその基礎的研究が盛に行はれて來て居る。我國に於てもその利用

方面は近來諸方で云々せられておるが、直ちにその利用にのみ取附く事は結局實用化そのものを遅らせる結果となる場合が多い。過去に諸國に行はれ來た研究を系統化して一應必要と思はれる事項を國産乾板について再検討して、その基礎の上に立て進めて行く方が良いと思はれるのである。その意圖の下に、豫備放電時間、電極間の距離、線組の種類、鐵鋼の組織、等について標準條件を求めて見た。即ち分析値の一般精度の向上と値の均一化を目標として標準操作條件とも云ふべきものを得て、分析を行った結果を此所に報告したのである。この論文によって、鐵鋼のスペクトル分析法が此の様なものであると云ふ事を未知の方々に知て頂けば此の論文の主旨は達せられるので將來の進歩は他に爲すべき人のある事を信じて疑はない次第である。