

(ロ) 酸素の抑止

リムド鋼の場合 1150°C でも熔融に当り、多量の CO を発生し、H₂ の抽出を妨げられた。之に対し Sn 100g に Al 1g を添加する事に依り殆んど完全に CO の発生を抑止し得。分析は順調に行い得た。

(ハ) 所要時間

実験の結果本装置に於いては次の如き時間で確実な満足すべき成績が得られた。ガス抜き 1150°C で 3.5 時間、抽出 10 分間、循環酸化捕集 20 分間。

(ニ) 試料

装置の精度が高いので試料の採取量は H₂ 含有量 10⁻⁴ % (Wt) 以下に対しては 10g, 以上に対しては 3~5g で充分である。

(ホ) 分析値の再現性

第 1 表に示す如く良好である。

第 1 表

Sample No.	H ₂ % (Wt)			
	第一回	第二回	第三回	平均
8	0.000295	0.000266	0.000272	0.000278
9	0.000259	0.000258	0.000238	0.000251
10	0.000128	0.000143	—	0.000135
11	0.000032	0.000035	—	0.000033

第 2 表

Sample No.	本 法	学 振 法
1	0.000250	0.000264
2	0.000272	0.000222
3	0.000252	0.000251
4	0.000086	0.000028
5	0.000053	0.000022

第 3 表

Sample No.	H ₂ % (Wt)			錫 熔 融 抽 出
	学 振 法	同 右 再 熔 融 抽 出 B	(A)+(B)	
6	0.000028	0.000045	0.000073	0.000080
7	0.000017	0.000039	0.000056	0.000062

(ヘ) 学振法との比較

含有量の高い試料に於いては第 2 表に示す如くよく一致するが、低い方では学振法 (固体抽出) が抽出不完全の様で低い値を示す。

学振法で一度抽出分析終了せる試料を本法で更に再び熔融抽出せる所第 3 表に示す如く学振法の分析値に再抽出値を加えた和は最初より熔融抽出を行つた分析値とよ

く一致し、学振法では (900°C 固体抽出) 抽分不充分と思われる。

IV. 結 語

錫熔融法により抽出が迅速に行われ、且つ Al の添加に依り、リムド鋼の如き CO の発生多き試料も処理出来、分析可能である。

定量に二重水銀 U 字管を利用する事により試料は 10~3g の少量にて約 35 分間程度で可及的に正確迅速な分析が行われ、又本装置は極めて簡単で製作及操作が容易である。

(117) 分光分析に於ける測定誤差に就いて

(Error of the Quantitative Spectrographic Analysis in Iron and Steel)

住友金屬工業株式會社鋼管製造所

理博 細 田 薫

○小 野 益 男

I. 緒 言

定量分析に於ける鉄鋼への応用は分光分析の装置及び測定器の改良進歩と共に著しき発展を見せ、従来の研究用又は材質調査用より更に日常作業化の域に進みつつある現状である。当所分析室に於いても油井管の輸出増加に伴い分析件数も非常に多くなり、加えて一般的傾向として国内に於ける鋼管類にも check analysis による品質管理が要求せられる様になつた。その為分析室に於いては月平均 12000 元素を上廻る鉄鋼、製鋼原料、炉材、燃料、鉍石等の分析を行つているに拘わらず尙分析を消化し切れず相等数の残件数を出している状態で、既に其の能力の限度に達しているものと考えられる。そこで之が対策として分析の大部分 (約 70%) をしめる鉄鋼の日常作業分析に分光分析を採用する事になり、島津大型分光写真器 QL-170 型とその附属品とを設置した。本分光分析装置は従来一般に使用せられている中型分光写真器に比較して、分解能、分散度ともに大で鉄鋼の様に複雑なスペクトル線を発するものの分析には特に適して居り、入荷以来鋭意その実用化に就いて基礎的な研究を進めた結果、一応鉄鋼中 Si, Mn, Cu, Cr, Ni, Mo の 6 元素の定量に於いて、含有量 1% 程度迄のものに就いては工場分析としては充分使用可能で、化学分析に比較して何等遜色なき好結果を得る事が出来た。以下主として化学分析と比較検討せる分光分析の誤差に就いて報告

する事とする。

II. 分光分析装置に就いて (省略)

III. 定量分光分析法に就いて

定量分光分析法に就いては古くより各所に於いて研究せられ、既に 2, 3 の工場に於いては日常作業に合理化されつゝあり、亦学振製鋼第 19 小委に於いても審議されつゝある現状で、当所に於いても従来の文献に基いて基礎実験を種々試みたのであるが、その細部に就いては別に述べる事としこゝでは省略する。

IV. 実験結果並びに考察

(1) 分光分析に於ける精度に就いて

分光分析法は試料自身を電極とし、火花放電を行い試料を原子状態の気体として発光せしめるのである。此の時に生ずるスペクトル線を乾板に撮影し現像後各成分のスペクトル線の黒化度を測定して数値を読むもので、其の精度は撮影条件と、輝線測光の二つの影響に支配されることになる。そこで撮影条件を要因に一元配置の分散分析の構造で実験を計画した。即ち当所製品に就いて同一試料を其の都度研磨し 10 回発光撮影を行い、各成分を 3 回宛光度計で測定し分光分析の精度、再現性を求めた。

第 1 表の分散分析表にそれ等の結果を示す。

第 1 表 Si 分散分析表

要 因	平方和	自由度	不変分散	分散化	標準偏差
発光(級間)	37.5	9	4.14	11.9**	1.24 (C.V 5.08)
測定(級内)	7	20	0.35		
全 變 動	44.5	29	1.53		

以下 Mn, Cu, Cr を同様に解析し纏めると第 2 表の結果を得た。

第 2 表

	級間/級内の分散比	分析値の標準偏差 (%)	變異係數 (%)
Si	11.9 **	0.0124	5.08
Mn	7.97**	0.0129	1.73
Cu	5.93**	0.00584	3.72
Cr	3.0 **	0.00467	6.49

有意水準 $F_{20}^9 = 2.35(5\%), 3.87(1\%)$

以上の結果より判る事は、輝線の測光誤差に比較して撮影条件よりくる誤差の方が有意に大きい事である。即ち分光分析に於いては撮影条件として試料の研磨成形、励起条件、写真的事項よりの誤差導入原因が考えられ、

之等の条件を常に一定にする様操作する事が必要である。今後数多くの試料を分光分析により定量する事によつて、試料の成形及び写真的事項は熟練度を増す事で或る程度此の影響を避ける事が出来るが、励起条件の内二次側電圧の調整は今後の残された課題であろうと考えられる。

尙分光分析の標準偏差よりみて Si, Mn, Cu, Cr の 4 元素とも何れも満足した再現性を示す事が判る。

(2) 化学分析に於ける精度に就いて

最近 4 ヶ月間の日常作業に於いて同種類の未知試料を 12 回/月絶対作業員に知られない様に流し、その分析結果に就いて前と同様に解析し、日常作業に於ける化学分析の精度を求めたが、其の結果を示せば第 3 表の如くなる。

第 3 表

	試 料 数	標準偏差 (%)
Si %	45	0.0067
Mn %	45	0.0210
Cu %	45	0.0066

(3) 分光分析の精度 (再現性) と化学分析との比較
分光分析と化学分析の精度に就いて分散分析で解析すれば次の如くなる。

$$\text{Si \% } F_{44}^{29} = \frac{1.53}{0.45} = 3.40^{**} \quad F_{44}^{29} = \frac{5\%}{1\%} = 1.72 \text{ 至 } 2.15$$

$$\text{Mn \% } F_{29}^{44} = \frac{4.41}{1.68} = 2.62^{**} \quad F_{29}^{44} = \frac{5\%}{1\%} = 1.80 \text{ 至 } 2.32$$

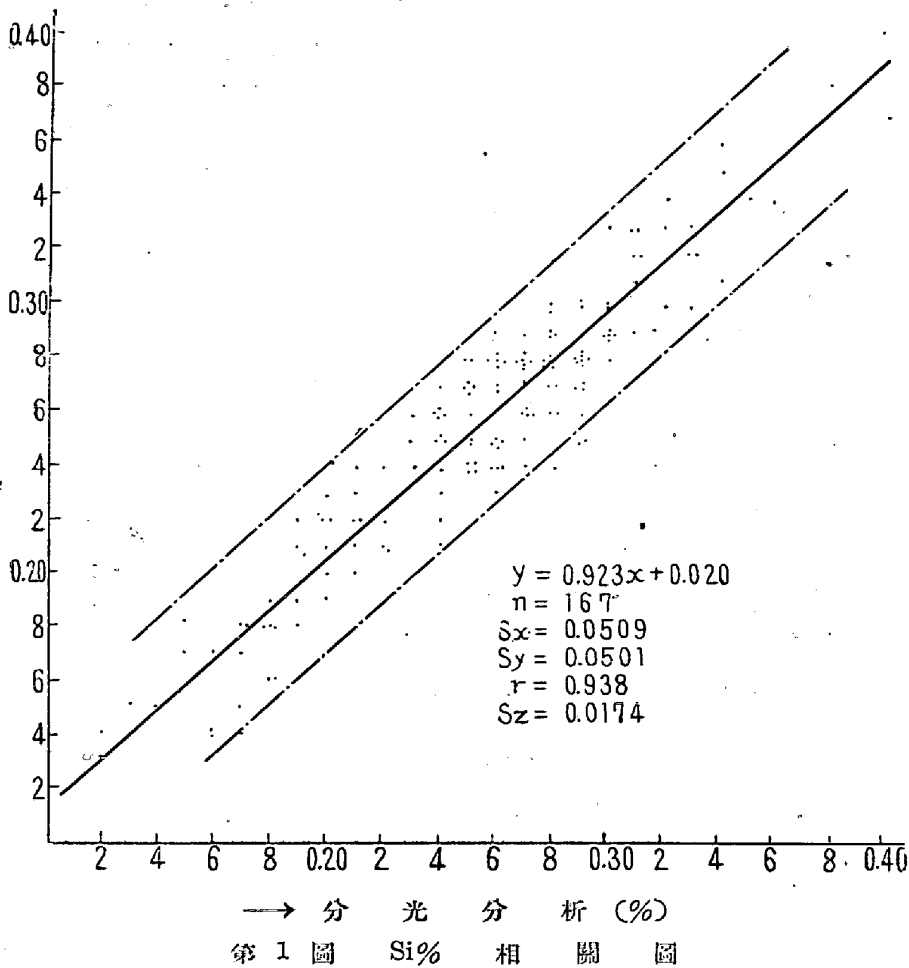
$$\text{Cu \% } F_{29}^{44} = \frac{0.432}{0.342} = 1.26 \quad F_{44}^{29} = \frac{5\%}{1\%} = 1.80 \text{ 至 } 2.32$$

即ち以上の結果より考察するに、日常作業に於ける未知試料として作業員に知られぬ様に流された場合の条件に於いては、Cu に就いては精度の差は認められないが、Si に就いては分光分析の方が精度が悪く、之に反し Mn に就いては化学分析の方が精度が悪い事が知られる。之等の原因に就いては分光分析に於ける Si の定量は発光条件に尙検討すべき余地があるものと考えられ、化学分析の Mn に就いては確認手段の点に問題があるものと考ええる。

(4) 分光分析の正確さに就いて

以上の実験に於いて分光分析の精度の再現性を求めたのであるが、測定の誤差とは信頼性、精度、正確さの 3 つを含んでいる。ここでは分光分析の正確さに就いて検討するが、真の値として一応日常作業に於ける化学分析値を正しいものと仮定して比較検討した。

実験は日常作業に於ける化学分析と併行して、同一試



料により約 180 charge (約 1ヶ月間) の比較分析を行
つた data に付き相関々係と差の検定を行つた。

第 1 圖に Si% の相関図の一例を示す。

即ち之等の実験結果を要約すれば

(1) Si, Mn, Cu, Cr に就いて相関々係を求めた
のであるが、正確さに於いても充分満足すべきものと思
えられる。尙回帰線が理論値より若干離れているが、之
は化学分析値を真の値と仮定している為であり、化学分
析値にも変動があり之を考慮に入れて補正すれば回帰線
(y) 相関係数 (r) 回帰線からのばらつき (sz) も更に
良くなつて来るものと思われる。

(2) 次に化学分析値との差の検定を試みたがその結
果は、Si, Mn (0.4~0.6%) Cr (0.8~1.2%) に就い
ては有意差はないが、Mn (0.6~0.9%) Cu, Cr (0.1%)
に就いて有意差のある事が認められる。即ち化学分析値
を真の値と考えると分光分析値との間に若干のかたより
が認められる。

(3) 其の原因に就いて探究してみるに、Mn (0.6~

0.9%) は始め標準試料に適切なのが無かつた為と、Mn
含有量高きものは発光の際の成形に影響されるものと思
えられ、熟練度を増せば更に好結果を得るものと思う。
Cu, Cr に就いては 0.10% 以下の低含有で化学分析に
も問題があり、尙分光分析も検討を要するものと考えら
れる。

V. 結 論

現在定量分光分析の鉄鋼への応用は、實際現場への採
用が数指の工場の例を見るに過ぎない事から考えて、従
来より恐れられている如く実験的には化学分析以上の好
結果を示しながら、實際作業中に思わぬ巨大誤差を生じ
る事であるものと思われる。

著者等は過去数ヶ月に亘つて数多の試料に就いて分光
分析の測定誤差を検討したのであるが、この期間中巨大
誤差の発生は見られず、化学分析値と比較して何等遜色
なき好結果を得る事が出来、一応分光分析の工場分析へ
の適用が問題なきものと結論を得た。