

出来る程度の正確度を得られていると考える。

測定される X 線強度は平均強度を中心として不確定な計数を伴うため、これらの誤差を小さくするにはある程度長時間をかけて計数する必要がある。特に X 線強度の小さい場合長時間をかけて測定する必要があるが迅速測定のためにはある程度精度を犠牲にして  $SiK_{\alpha}$  2 mn,  $CaK_{\beta}$  4 mn の計数時間を設定した。全測定所要時間は約 15 mn である。

文 献

1) 新井: 理学電機ジャーナル, 8 (1961) p. 210.

573.422.8:576.41-3/062  
:576.284-3/062:669.046.58

(108) 工業用蛍光 X 線分析装置による  
スラグ中の CaO および  $SiO_2$  の  
定量分析

理学電機

長崎誠三・○新井智也・森 正道

Quantitative Determination of CaO  
and  $SiO_2$  in Slag by Industrial Fluorescent X-Ray Spectrography.

Seizō NAGASAKI, Tomoya ARAI  
and Masamichi MORI.

I. 結 言

蛍光 X 線分析法は広い範囲に応用されつつあり、特に工業分析に利用されることが目立つて来ている。このために測定の迅速化に対する要求が顕著で、必然的に自動化された push button 方式の装置すなわち X 線カントメーターが要求されている。今回はすでに作られた自動化された蛍光 X 線分析装置、すなわち工業用蛍光 X 線分析装置によりスラグの分析を行なったのでその結果について報告する。スラグ中の測定すべき元素は Mg, Al, Si, P, S, Ca, Ti, Mn および Fe で、したがって、① X 線通路を真空、He または  $H_2$  の気体通路とする (今回は真空通路) ②ガスフロー型比例計数管を使用する、(真空中に置いてあるもの)、③結晶を二種以上使用する。④波高分析器を駆使する。⑤粉末試料の固化化等のことから一般の装置に比べて装置が大がかりになることと操作因子の増加をともなう。今回はこれ等のうち CaO および  $SiO_2$  の測定上の諸問題と分析誤差を決定する検

量線の内容について報告するものである。

II. 装 置

元素と X 線スペクトルの 1 対 1 の対応性が確立していることから、分光結晶と計数管を 1 組として走査せしめ、検出元素の X 線スペクトルの bragg 条件を満足する位置のみで止め、先ず標準試料で X 線強度を測定し、ついで被検試料の X 線強度を測定し両者の比 (R) をもつて X 線測定値とする。ついで光学系を走査せしめて、つぎの元素の位置に送り測定を行なう……。このようにして順次測定を行なう装置である。測定のプログラムは試料、測定目的などにしたがって規定される。装置の光学系には真空通路の採用および短波長 X 線に対して分解能を、長波長 X 線に対しては強度にそれぞれ重点を置いた並列光学系を採用している。定量分析のための検量線は同一群に属する試料 10~20 を準備し、その中の含有量が中位のもを標準とし他を被検試料として X 線強度比 (R) を求めて作成される。

III. 試 料

試料の含有範囲を Table 1 に示す。粉末試料 (約 200 mesh 以下) のままで測定が困難であることから、固型化して測定した。固型化条件は、試料 15g に澱粉 1.5g を binder として加え、約 10 分間乳鉢で攪拌し、この混合試料を 12.5g とり press machine の型に入れ、その上に澱粉約 5g を加えて加圧成型した。(20 t / 40mm φ)

Table 1. Content of various substances  
in slag.

Substances	Content (%)	Substances	Content (%)
Total Fe	0.4~37	$P_2O_5$	0.02~4.0
MnO	0.8~10	$SiO_2$	4~33
CaO	25~55	$Al_2O_3$	1~15
S	0.05~1.0	MgO	2~16

IV. 測 定 結 果

(今回は CaO および  $SiO_2$  についての報告)

測定は、①同一試料の同一条件下の X 線測定値 (R) の再現性 (標準誤差 (ΔR) で表示)——ある測定条件下の X 線測定の誤差の限界を与える。②同一種類の試料の測定値 (R') のバラツキ (標準誤差 (ΔR') で表示)——均一性および試料作成条件などによる再現性を与える。

Table 2. Operational conditions of X-Ray spectrography.

Element	Spectrum	X-ray tube	Analyzing crystal	Detector	Standard sample total counts
Ca Si	} $K_{\alpha}$	30 kV P 6mA	LIF	} Gas flow } Proportional counter	4 × 10 <sup>5</sup>
		45 kV P 40mA	EDDT		2 × 10 <sup>4</sup>
Element	Calculated standard deviation	X-ray path	Observed time	Pulse height analyzer	
Ca	0.23%	} Vacuum	2 mn	Integral	} Base line 15V } Pulse height 40V } Base line 10V } Channel width 20V } Pulse height 18V
Si	1.00%		5 mn	Differential	

③検量線推定標準誤差（検量線を使用して求めた計算含有量と化学分析値の差に関する標準誤差）——1次分析誤差ということが出来る、など3種の誤差を中心としてまとめた。

以下に代表的な結果として CaO および SiO<sub>2</sub> についてのべる。Table 2 に測定条件を、Fig. 1 および Fig.

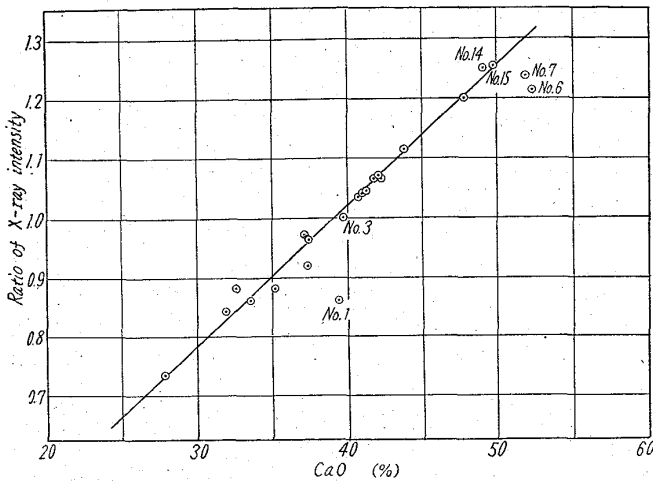


Fig. 1. Calibration curve of CaO in slag.

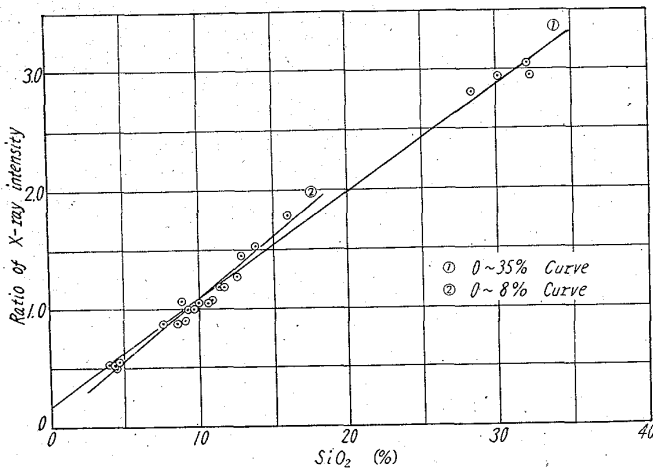


Fig. 2. Calibration curves of SiO<sub>2</sub> in slag.

2 に検量線を示す。検量線の巾すなわち推定標準誤差は共存元素の影響、試料の均一度および粒度などに支配されるので、これ等を定量的に調査すれば分析誤差を小さくすることが出来る——この結果を2次分析誤差ということが出来る。

CaO 結果: Ca-K<sub>α</sub> X線スペクトルに対し吸収係数と含有量の大きいものは Si できさらに Mn および Fe は Ca-K 系列 X 線スペクトルを励起する関係にあるので Fe, Mn および Si 元素の含有量変化と Ca-K<sub>α</sub> 強度 (R) の変化具合は共存元素の影響度を示すものである。(Fe および Mn の含有量が増加したとき、1次 X 線による励起を考えると Ca-K<sub>α</sub> の強度減少は定性的に判断できる) 検量線の下側に、はなれている点 (No. 1, 6, および 7) は Table 3 に示すごとく SiO<sub>2</sub> 含有量が 30% 前後で他のものに比べて含有量は多く (他のものは 10% 前後) また total Fe および MnO の含有量変化による組織的な影響は明確にあらわれていない。以上の結果から、検量線は SiO<sub>2</sub> 含有量で分けなければならない。

CaO 検量線においては測定値のすべて (No. 3, 6 および 7 の3点をのぞく) に関する検量線推定標準誤差、同種試料のパラツキ当量 ( $\Delta R' \times$  検量線の勾配) および同一試料の再現性当量 ( $\Delta R \times$  検量線の勾配) の関係は  $0.64 > 0.26 > 0.14$  (単位は%) となつている。この結果 0.26 に対し 0.64 は 2.5 倍でこの値は共存元素の影響度を示し、0.26 と 0.14 の比 1.9 倍の値は試料の均一性、試料の作成条件、粒度などに支配される因子を総括したものである。

SiO<sub>2</sub> 結果: Fig. 2 からわかるように含有量の全域 (0~35%) で直線近似による検量線を書くことは正しくない。全域の検量線推定標準誤差は 0.87% で 0~8% 範囲のものは 0.58% で約 2/3 に減少している。この結果検量線は 2 群に分けて作成されるべきである。(高次線を考えた検量線では 1 本にすることが出来る。)

	再現性当量 R ( $\Delta R \times$ 勾配)	検量線推定 標準誤差
全域検量線 (0~35%)	0.093%	0.87%
一部検量線 (0~8%)	0.073%	0.58%

Table 3. Influence on CaO calibration curve by SiO<sub>2</sub>.

Groups	Samples	Content (%)				Ratio of Ca-K <sub>α</sub>
		CaO	SiO <sub>2</sub>	Total Fe	MnO	
A	7	51.8	28.44	6.6	0.99	1.237
	6	52.34	30.05	0.57	0.74	1.213
B	14	48.95	12.70	13.82	6.96	1.252
	13	49.72	11.66	15.19	6.60	1.254
A	1	39.38	32.27	0.36	1.04	0.860
B	3	39.81	9.16	21.36	4.04	1.000

Note { A Group: The observed point was at a distance from CaO curve.  
B Group: The observed point was included in CaO curve and had a nearly equal content of CaO to sample of A group.

また  $\text{SiO}_2$  における  $\text{Si-K}_\alpha$  測定の高分析器条件は他元素の測定と同じように再現性を確保するために測定者は注意深い操作をしなければならない。

### V. 結 言

測定例として  $\text{CaO}$  および  $\text{SiO}_2$  について論じたが検量線の細かい内容は分析誤差および操作上の問題を解決する上で重要な問題である。また測定の迅速化は装置の完全な自動化を要求する点で、使用者側との交流を痛切に感ずる次第である。

### 文 献

- 1) 36年4月応用物理学会で発表(早稲田大学)

543.272.6:669.14  
no.62/09  
(109) 鋼中の炭素自記定量装置について

て P.528~529  
東都製鋼 工博 若松 茂雄

Apparatus for Determination of the Carbon in Steel with an Automatic Recorder.

Dr. Shigeo WAKAMATSU.

### I. 緒 言

電気伝導度法による鉄鋼中の炭素定量方法は従来の諸法に比して迅速性、簡易性において著しく勝り、精度、確度ともいささかも遜色がない。しかも、微量から高含量まで広範囲の炭素定量が可能である。したがって最近では迅速分析、微量炭素の定量などに本法を採用する工場が多くなった。しかし、国産の装置はまだ試作の段階で完全なものも少なく、ほとんどすべて輸入にまつ状況である、よって著者はこれの国産化を企図し、昨年1月電気化学計器KKに作製を依頼してあつたが、この程完成したので、その概要を報告して参考に供する。

### II. 分析法の概要

鋼試料を管状電気炉で  $\text{O}_2$  とともに強熱燃焼させ炭素を  $\text{CO}_2$  としたのち、過剰の  $\text{O}_2$  とともに希薄な  $\text{NaOH}$  溶液を入れた恒温吸収管に導き  $\text{CO}_2$  を吸収させ、吸収された  $\text{CO}_2$  量を吸収管の電気伝導度変化として自動的に測定記録して炭素を定量する。

### III. 装 置

本炭素定量装置は Photo. 1 のごとき外観を有し、燃

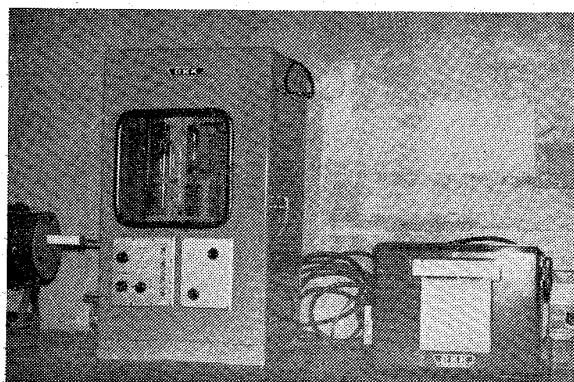


Photo. 1. Apparatus for measuring the conductivity difference.

焼部、吸収部、記録部の3部から成っている。

#### 1. 燃 焼 部

燃焼部における  $\text{O}_2$  清浄装置、燃焼炉(管状電気炉)等は従来の燃焼容量法の装置をほとんどそのまま使用している。ただ  $\text{O}_2$  清浄装置から燃焼炉への途中において過剰の  $\text{O}_2$  を排出する排出口を設けた点と燃焼炉から  $\text{CO}_2$  吸収装置への途中において  $\text{CO}_2$  濃度を調節するためのガス溜を設けた点が異なる。

本法では希薄なアルカリ溶液に  $\text{CO}_2$  を吸収させるので燃焼炉から吸収装置へ送り込むガスの流速、 $\text{CO}_2$  の濃度などの諸条件が常に同一であることが望ましい。このために本装置では上記のような特別な手段を用いた。

#### 2. 吸 収 部

吸収装置は高さ 78 cm、巾 44 cm、奥行 40 cm の大きさ(Photo. 1 左側)で、内部に 5%  $\text{KMnO}_4$  溶液を入れた  $\text{SO}_2$  吸収瓶、首振り式のピストンポンプ、15 l 入吸収液(0.1N  $\text{NaOH}$  溶液)タンク、吸収液計量器、 $\text{CO}_2$  吸収管、電気伝導度測定電極、恒温装置等が内蔵されている。

この内ピストンポンプは油中に浸して作動し一定の流速(300 ml/mn)で燃焼炉から燃焼ガスを吸収管に送り込むようになっている。また一方吸収液タンクに圧力を加えて吸収液を計量器に送り込む。計量器から吸収管へは自然流下によつて一定量(25 ml)の吸収液が入る。

周知のように溶液の電気伝導度は温度によつて大きく影響されるから、計量器、吸収管などは流動パラフィン槽中に入れてあり、槽中の温度は恒温装置によつて常に一定の温度( $40^\circ \pm 0.1^\circ \text{C}$ )に保たれるようになっている。

#### 3. 記 録 部

記録計は周知の交流ホイートストーンブリッジを利用した電子管式自動平衡記録計である。すなわち、基準電極( $\text{CO}_2$  吸収前の吸収液の電気伝導度を検知する電極)と測定電極( $\text{CO}_2$  吸収後の吸収液の電気伝導度を検知する電極)とを直列に接続して交流電圧を与えて電流を流す。それによつて、それぞれの電極の抵抗に比例して電圧が配分されるから、この電圧を電流を流す電極とは別に設けた電圧検知電極によつて検知し、ブリッジ回路で比較測定を行なう。そしてこれは平衡電動機によりスライド抵抗を動かし平衡をとり、自動的に測定を行ない、結果を指示記録する。

この方式では測定、記録をすべて自動的に行ない、人間の手を必要としないばかりでなく、従来の電気伝導度測定の場合大きな問題となつていた分極現象による悪影響を除去することができるのが特長である。

記録部にはこれに必要な調整抵抗、増巾器、指示記録機構が収められている。記録面は 155 mm ストリップ型で、チャートスピードは 50 mm/h である。

### III. 分析 操 作

燃焼炉の温度を  $1200^\circ \sim 1300^\circ \text{C}$  にあげる。ヒーターのスイッチを入れ恒温槽の温度を  $40^\circ \pm 0.1^\circ \text{C}$  とする。500 ml/mn で  $\text{O}_2$  を送入し、ポンプのスイッチを入れ装置内に  $\text{O}_2$  を通す。同時に記録計のスイッチを入れ記録紙の巻取りを開始する。ボタンを操作して計量器に吸収液を入れ、これを吸収管に送り込む。この量は自動的