

Fig. 3. P-K_α in steel and pig iron NBS-high temperature alloy No. 1187.

は特性X線群に比べて短波長側にあることは測定上は具合の良いことである。

3. Pについて

P-K_α スペクトルおよび耐熱鋼 NBS No. 1187 の chart 記録を Fig. 3 に示す。耐熱鋼には Ta が 0.04 wt% ふくまれているために Ta-L_{α1} の4次線が現われている。波高分析器により強度は非常に低下しているが P-K_α それ自体の強度が低いので無視出来ないものとなっている。Ta は不銹鋼にも微量ふくまれているようであるから、この問題の処理には前もって十分な調査が必要であると思われる。

検量線は Fig. 4 に示すごとくであるが、S と同じよ

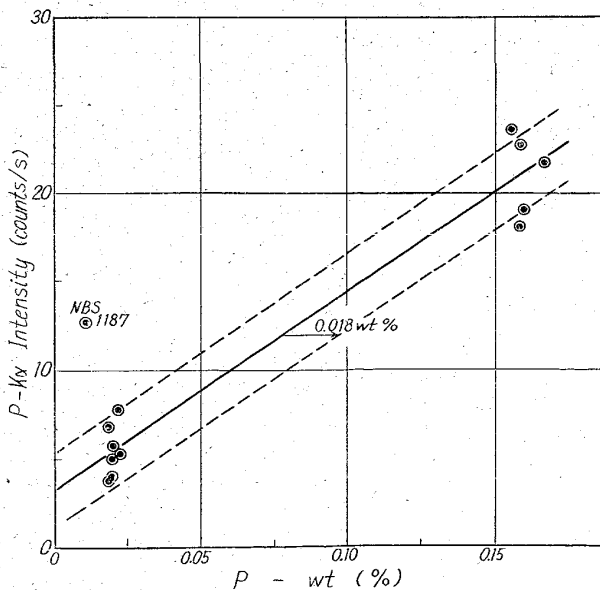


Fig. 4. Calibration curve of P in steel and pig iron.

うに再現性に対し検量線の巾が大きいことが問題である。

4. 測定の場合の注意事項

(i) Table 1 に示すように、Cu-K_α 4次線と P-K_α とは完全にスペクトルが重なる。この場合には①一般に Cu 含有量が少ないこと、②4次線であることから波高分析器の効果が十分に期待できること、③Cr 特性X線による励起が少ないなどのことから測定の障害にならないと思われる。

(ii) カルシウムシリコン (Ferro-Alloy) 中の P の測定の場合には① Cr K 系列特性 X 線群による Ca の励起条件が良いこと、② Ar-CH₄ 混合ガスの比例計数管を使用する場合には escape peak が生ずることから波高分布が複雑になり波高分析器の使い方に十分な配慮が必要である。しかしながら測定はできたとしてもかなり困難なものとなる。

(iii) 耐熱鋼を測定する場合は Fig. 3 において説明したとき問題があり、Fig. 4 中に NBS 1187 の測定点を示してあるが、これはその例である。一般的には Ta を既知量として (Ta-L_{α1} の強度または含有量) 補正しなければ単純な検量線にはならない。

Table 1. X-ray spectrum

Analytical line	Interfering Line order	2θ (EDDT) degree
P-K _α	Cr-K _{β1} 3	90.49
	Ca-K _{β1} 2	89.08
	Cu-K _α 4	88.85
	Ta-L _{α1} 4	87.45
S-K _α	Ti-K _α 2	77.29
	Mo-L _{α1} 1	75.72
	Co-K _α 3	75.18
	Fe-K _{β1} 3	75.15
	Fe-K _{β1} 3	73.52

543, 422, 8
(51) 潜在標準法の概要

(潜在標準法による蛍光X線定量分析—I)

石川島播磨重工業技術研究所

工博○氏家信久・茂木淳一・小池田鶴子

General Review of the Intrinsic Standard Method. 6324/

(Fluorescence X-ray analysis on the intrinsic standard method—I)

Dr. Nobuhisa UJIYE, Jun-ichi MOGI and Tazuko KOIKE.

I. 緒

言 1356 ~ 1358

今日知られている蛍光X線定量分析法は、内部標準試料法および外部標準試料法に大別することができる。何れの方法でも、被験材において着目する元素は、その蛍光特性X線強度について、これとは独立した標準試料中

の同種元素のそれと直接かつ絶対的に比較される。この方法は正確かつ合理的ではあるが、固体被験材に外部から標準試料を添加して内部標準とする方法は適用し難く、また、筆者等が極めてひんぱんに遭遇するタービン翼、各種機械試験片、延脆性破断面の如き複雑かつ不整不定の形状を有する被験材に対して、一定照射面積或いは一定表面仕上げ度を確保することは全く不可能である。

ここに潜在標準法と呼称する方法は、外部標準法の一つであつて、筆者が上記の要請を解決すべく開発したものである。本法の目的とする処は簡単な手順で迅速に非破壊分析を行なう処に在り、分析値の厳密性を求めるものではない。

II. 潜在標準法

潜在標準法においては、探求元素の存在量とその元素の特性 X 線の正味強度 (I_E) とその供試材に基本である元素の特性 X 線の正味強度 (鉄系合金では $Fe K\beta, I_{Fe}$) の比、即ち $[I_{EK\alpha}/I_{FeK\beta}]$ に対する関係において把握する。即ち、予め数連の標準試料を用いて [特性 X 線強度比] 対 [存在量または基本元素量に対する比] を各々対数軸に採り、これを検量線とするが、限定範囲に対しては、線型軸で足りることが多い。

この方法によれば、極めて広範囲の含有量を単一の直線ないしは滑らかな曲線状の検量線によつて表示し得るものである。筆者等は既に鉄系合金および銅系合金について、各々の主要合金元素の検量線を作製し、日常業務に使用している。例として、Ni および Cr の検量線を図 1 に示す。

III. 潜在標準法による分析

(1) 原理

前述した如く、各探求元素の $K\alpha$ 強度と $Fe K\beta$ との比 $[I_E/I_{Fe}]$ を知り、この値から各検量線上でその元素の対 Fe 存在比を求め、これを α_E とすれば、

$$Fe + \sum E + Res = 1 \dots\dots\dots (1)$$

$$Fe \{1 + \sum (E/Fe)\} = (1 - Res) \dots\dots\dots (2)$$

$$Fe (1 + \sum \alpha_E) = (1 - Res) \dots\dots\dots (3)$$

$$Fe = (1 - Res) / (1 + \sum \alpha_E) \dots\dots\dots (4)$$

$$E = \alpha_E \times Fe \dots\dots\dots (5)$$

の手順で各元素量が求まる。

ここに Res は検出不能または困難である元素の総計である。鉄合金の場合、これは C, Al, Si, P, S などであつて、他の元素の存在状態から JIS などを参照すれば十分正確に決定し得るのみならず、その推定における

誤差は本方法の限界内で最終値にほとんど影響をおよぼさない。

(2) 分析操作

以上の原理を Photo. 1 に示すバルブスプリングに適用した実例によつて説明する。 $2\theta =$ 約 $15^\circ \sim 88^\circ$ 間を走査して、Mo, Ni, Cr が主要合金元素であることが

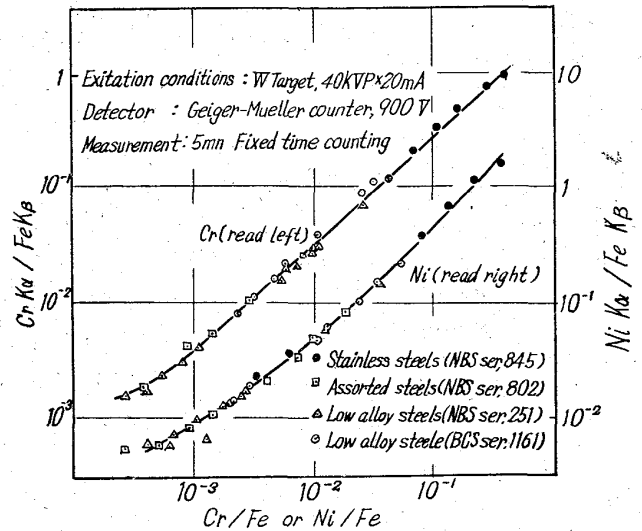


Fig. 1. Analysis curves for Cr and Ni in the intrinsic standard method.

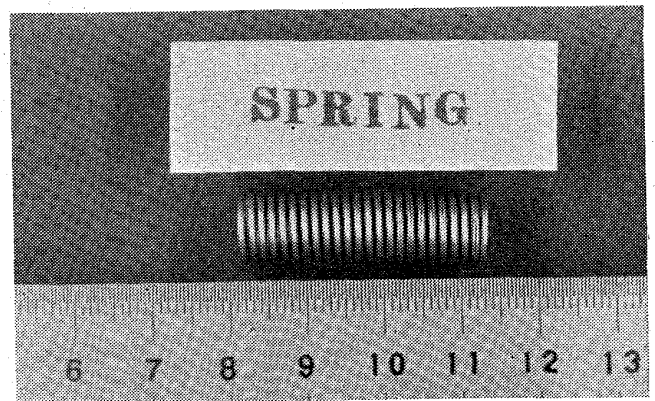


Photo. 1. A 18-8-Mo type valve spring. The intrinsic standard Method was employed for non-destructive analysis of this specimen. The result is shown in Table 1.

Table 1. Comparison of intrinsic standard method analysis with standard chemical analysis, %

	Res %	Mo		Ni		Cr	
		Surface	Interior*	Surface	Interior*	Surface	Interior*
Intrinsic standard method	1.5	0.24	0.25	8.90	9.12	19.82	18.24
	3.0	0.24	0.25	8.77	8.98	19.52	17.97
Standard Chemical Analysis		0.25		8.71		18.28	

* Another specimen; whose surface values agreed well with the ones from the specimen of photo. 1

Table 2. Effective range of analysis curves in the intrinsic standard method, %

	Mo	Nb	Cu	Ni	Mn	Cr	V	Ti
Lower limit	0.015	0.03	0.02	0.03	0.02	0.005	0.005	0.3
Upper limit	1.5	0.6	0.6	25	2.5	25	3	2.5

知れた。[$I_{NiK\alpha}/I_{FeK\beta}$] などを実測し、各々の検量線から $Mo/Fe=0.0035$, $Ni/Fe=0.128$, $Cr/Fe=0.285$ が得られた。これはいわゆる 18-8-Mo 系であることが明瞭であるので、(1)式において $Res=C+Si+Mn+etc=1.5\%$ または 3% とすれば、(3)式から

$Fe(1+0.0035+0.128+0.285)=0.985$ または 0.97 かくして得られた値と、独立に行なわれた化学分析結果を Table 1 に示す。

IV. 考 察

(1) 潜在内部標準法の限界

本方法と雖も蛍光X線分析法に他ならないのであつてそれに共通である欠点、すなわち表面現象のみを感知するに過ぎない事実から免れ得ない (Table 1)。また本方法に特有である型の検量線による値の読み取りと値の算出に導入する假定、すなわち(1)式の Res の推定、の両者に相当の誤差が含まれることは不可避である。このことのみを以てしても、上述したままの形では、本方法の分析精度が現在確立されている他の分析法のそれにおよび得ないことは明らかである。

然しながら、たとえ JIS などの規格に対してある材料を判定する如き場合には、本方法はそのままの形でも、極めて迅速かつ信頼し得る一好個分析法であるといえよう。この種の目的に対して現在得られている鉄系合金中の各元素用検量線の定量分析範囲を Table 2 に示す。これ等の検量線は、表示した範囲で凡て単一の直線または滑らかな曲線で与えられるものである。両限の存在

は、本方法自体の欠陥に基因するものではなく、むしろ今日容易に入手し得る信頼性の高い標準試料の種と数を示すものと思われる。

(2) 潜在標準法の利点

本方法の最大の利点は、いかなる形状、表面仕上状態の物質をも迅速にかつ十分な精度を以て完全非破壊的に定量分析し得る処にある。本方法によつて得られる検量線は、極めて広範囲を単一の直線ないしは滑らかな曲線で包含し (Fig. 1)、その相対位置および精度は励起条件および検出管の感度における大巾な変化に不敏感である (Fig. 2)。更には、比較的簡単な計測系と電子回路によつて潜在標準および探求元素の特性X線強度を同時に計測し、以て電源変動による誤差を完全に除去することも可能である。

V. 結 言

上述したごとく、潜在標準法は多くの可能性を秘めており、筆者等は現在鋼中微量元素および鋼滓迅速分析に本方法を適用し或る程度の成果を収めている。本方法の各論および新しい適用例は、再び機会をえて順次発表する予定である。

543, 544, 25 = 621.785, 062

(52) ガスクロマトグラフィーの作業条件設定に関して

(ガス・クロマトグラフィーによる
雰囲気ガスの管理について—I)

大阪大学工学部 63242

工博 足立 彰・○岩本信也・星野和夫

Establishment of Working Conditions of Gas Chromatography. 258-260

(Control of protective gas by gas chromatography—I)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Kazuo HOSHINO

I. 緒 言

鋼の浸炭・復炭・無酸化焼入・光輝焼鈍のごとき処理に際して、必要欠くべからざる雰囲気ガスの管理条件設定は、日常作業に従事するものにとつても、研究にたづさわる者にとつても、望まれる事項である。従来、主として、オルザット分析・露点分析が併用せられてきたが、これらの方法には、種々の欠陥が存在した。

最近、総ゆる所で利用せられているガスクロマトグラフィーは、前法の欠点をカバーし、簡便且つ迅速に、結果をうる事ができる所のものである。

著者らは、いかに本法が雰囲気ガス管理に対して、有

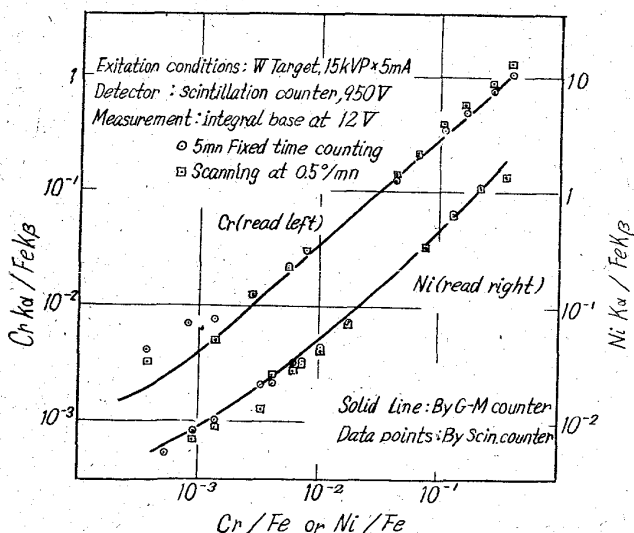


Fig. 2. Coincidence of analysis curves for Cr and Ni in the intrinsic standard method despite large differences in excitation conditions and Radiation detector.