

IV. 結 言

N-155 合金と N-155 合金中の Ni を 10% Mn で置換えたものを基準組成とし、C、N 含量をいろいろ変えた十数種の試料を溶製して、Mn が鍛造性を改善する原因と高 Mn 合金の高温特性を検討して次の結果を得た。

- C、N 含量がほぼ同じならば Mn 含量の高いものは
1. 変形抵抗が減少する。
 2. 凝固温度が低下する。
 3. C、N の固溶温度が低下し、拡散が容易となるた

め鍛造組織は消えやすくなる。

したがって高 Mn 合金は N-155 合金よりも鍛造が容易であるが、900°C 以下の温度では軟化抵抗が大きく、すぐれた時効硬化性を有するので適量の C、N の添加により高温強度のすぐれたものになる。

最後に高温硬度の測定に対していろいろ御便宜を賜った日本光学株式会社山根氏および木下氏に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 依田, 他: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 166

発光分光分析法によるステンレス鋼中のホウ素の定量*

川口武彦**・工藤康雄***・松村哲夫***

Spectrographic Analysis of Boron in Stainless Steel.

Takehiko KAWAGUCHI, Yasuo KUDŌ and Tetsuo MATSUMURA

Synopsis:

A rapid and accurate point-to-plane technique has been developed for the spectrographic determination of boron in austenitic stainless steel in the concentration range 0.015 to 0.25%. In this paper, the past literatures reporting on the spectrochemical analysis of boron in steel are cited and full details are given of the experimental procedure.

The data were evaluated by a thorough statistical study.

Volatilization characteristics of boron, iron, and the elements of counter electrodes were investigated by a moving-plate study in various arc sources.

The analysis was performed with a 3.4M Ebert type grating spectrograph using an intermittent a. c. arc operating at 220V, with copper counter electrode, arc current of 6A, and exposure time of 20S after 10s pre-arc. The analytical line pair is Fe12487.06A/B12496.78A.

The relative standard deviation for the determination ranged from 3 to 75%.

The analytical results are found to be in good agreement with the results of wet chemical determinations.

An account is also given of thermal effects on boron in boron-steel in the process of sampling and/or arcing. A simple procedure for the selection of analytical line pair and a calibration method using an element in counter electrode as internal standard are proposed.

(Received 5 Feb. 1964)

I. 緒 言

最近の高温材料の発達につれ、高合金鋼とくにステンレス鋼にホウ素 (B) を合金元素として添加し、高温強度を得たり粒界腐食性を改善しようとする試みがなされつつある。これら各種の試験においては B 含有量を正確に知ることがもつとも重要なことであり、そのためには信頼性のある分析法の存在が必須の条件となる。

鉄鋼中の B の定量については多くの報告がなされており、当所においても溶媒抽出法による B の吸光々度法¹⁾

を検討し、これを日常作業に使用してきた。しかし湿化学分析法は熟練と長時間を要する分析操作が多く、とくに高合金鋼を対象とする場合にこの難点はさらに顕著なものとなる。この点において画一的かつ迅速なる物理的分析法の確立が望まれ、発光分光分析などの利用による分析の合理化が要望されるにいたつた。

* 昭和38年10月本会講演大会にて発表
昭和39年2月5日受付

** 阪神溶接機材株式会社製造部

*** 株式会社神戸製鋼所中央研究所

そこで今回当所に設置されているエバート型回折格子分光写真器により、ステンレス鋼中のBの定量法を検討したところ、良好なる結果が得られ所期の目的を達することができた。すなわち、平面試料を使用することにより分析の迅速性と精度の向上を図り、断続アーク励起法を組み合わせるにより良好なる精度と正確度が得られた。分析可能なBの濃度範囲は、0.015~0.25%で分析精度は3~7% (変動係数) である。本法の確立により湿化学分析法の複雑さと迅速性の劣るという欠点を除き分析の合理化を図るとともにエバート型回折格子分光写真器の能力を高合金鋼の分野でさらに一段と向上させ得ることとなった。

以下にまずこれまでに報告された鋼中Bの定量分光分析法を概観し、ついで実験経過と得られた結果をとりまとめ報告する。

II. 発光分光分析による鋼中Bの定量法についての概観

鉄鋼中のBを分光分析によつて定量する試みは、古く1940年代からおこなわれている。これら報告された諸文献において共通した問題点は、Bスペクトル線が少なく、利用し得るものはBI 2497.73Å, BI 2496.78Åの2線に限られ、しかも最強線であるBI 2497.73ÅはFeI 2497.82Åによつて妨害されるため線対の選択をいかにするかという点およびBの蒸発気化性が非常に高く熱的な変動の影響により分析に誤差を導入しやすいという点である。それゆえ、すべての報告はこの2点をいかに克服したかという研究に尽きているといつても過言ではない。とくにB含有量が微量である場合には上の問題点を全面的に解決する必要がある。多くの文献は普通鋼、低合金鋼中の微量Bについて述べており、高含有量に関するものはきわめて少なくそのうち、高合金鋼を対象としたものは皆無に等しい。

1. 微量Bの定量に関する報告

Bの励起にスパークを用いる例はきわめて少ないが、熱的影響をさけるためにE. F. RUNGE & F. R. BRYAN²⁾はスパーク励起法によつてシートメタル中のBを直接分析している。励起中試料を回転させながら200~300μHのインダクタンスを用い、一般の鋼のスパーク励起よりも良好な検出度を得ており、厚さ0.05 in. で0.004%のBを含有するシート材の精度は変動係数で3.2%と述べている。

W. G. KIRCHGESSER & N. A. FINKELSTEIN³⁾, E. F. RUNGE⁴⁾ら、T. P. SCREIBER & B. W. JOSEPH⁵⁾は分散度を高めるため、リトロー分光写真器に echelle 格

子をとりにつけ BI 2497.73Åの使用を試みている。E. F. RUNGE はアーク励起中におけるBの急速な消失と予備アークなしにアークされた試料から得られる重複短時間露光の重要性を指摘し、0.0001~0.0006% Bを±10%の精度で分析している。

一般にBの励起法としては交流アーク、直流アーク、オーバードンプドコンデンサー放電が用いられる中であつてJ. T. ROZSA & L. E. ZEEB⁶⁾は妨害となるFeスペクトル線およびバックグラウンドの抑制には低圧ユニダイレクショナル・アークがよいと述べ、これを使用して0.0001~0.02% Bの分析をおこなつた。

またJ. E. PATERSON & W. F. GRIMES⁷⁾はチップ状材料に適用するフッ化物蒸発法を考案し5A直流アークにより0.001~0.020% Bの分析を報告している。

低合金鋼中の微量Bの分光分析においてもつとも注目すべき論文の一つは、1946年に発表されたG. H. CORLISS & B. F. SCRIBNER⁸⁾によるものである。この報告においてはB定量における問題点を明確にし、分光分析用標準試料にも触れている。そしてアーク励起中における自電極の径の正確な制御の必要性和小さな棒状試料をとりつける場合の自電極の長さについて注意を与えている。

このうち、ASTM⁹⁾によつて suggested method として point-to-plane 法が定められた。わが国においても学振分光分析協議会で広くとりあげられ、一連の報告がなされた。

初期におこなわれたものはプリズム分光写真器を用いるものであつたが¹⁰⁾、しだいに大型プリズム分光写真器¹¹⁾¹²⁾、回折格子分光写真器¹³⁾¹⁴⁾、が用いられるようになった。この中には高合金鋼を対象としたものも報告されている¹¹⁾¹²⁾。直読式分光器を用いたものとしてはV. DELLO¹⁵⁾が低合金鋼について述べている。

このほか棒状試料で交流アーク法を適用し0.002~0.05% Bを迅速定量する方法をP. R. IRISH¹⁶⁾が報告した。

2. 高含有B定量に関する報告

これに関するものはきわめて少ない。すなわちO. MASI¹⁷⁾が0.03~2.0%の範囲のスパーク励起による溶液法について述べているもの、およびV. F. MAL'TSEV & L. K. MAZAN¹⁸⁾が高合金鋼中の0.1~0.3% Bを4A交流アークを用いて分析した報告などがあるに過ぎない。

上に述べたもの以外にはR. H. STEINBERG¹⁹⁾が塊状、棒状およびドリリング試料に関しアーク放電を用いる鋼中Bの定量について総説している。H. G. SHART²⁰⁾はBの構造についての概観とB化合物の性質を明らかに

し、B定量のいろいろの方法を検討した結果、最良の再現性と最適の感度を示す分光分析法を推奨している。また O. SCHLISSMANN²¹⁾ は溶液およびアーク励起を使用し B も含め鋼中の多くの成分の検出感度を研究し、その結果 B の感度を 0.005% と報じている。J. F. WOODRUFF²²⁾ も鋼中 B の分光分析を報告している。

以上に概括したごとく非常に多くの報文が出されているにもかかわらず、筆者らが対象としたステンレス鋼中の比較的高含有 B に関するものでかつ point-to-plane 法を用いた報告は一報に過ぎなかつた¹⁸⁾。高合金鋼を対象としたものとしては、小泉、沢井¹⁴⁾ が Fues 110H プリズム分光写真器に交流断続アーク法を用いて実験した結果と、平野、鎌田、河島¹³⁾ による抽出により B を濃縮し直流アークで励起する方法とがある。これらはいずれも微量 B を分析したものである。point-to-plane 法を採用しているものには、J. T. ROZSA⁶⁾、C. H. CORLISS⁸⁾、ASTM 法⁹⁾、V. F. MAL'TSEV¹⁸⁾、小泉、沢井¹⁴⁾、平野、河島¹⁴⁾ の方法がある。

III. 使用装置

分光写真器：エバート型回折格子分光写真器

格子定数 = 600/mm 線引面積 = 56 × 128 mm

発光装置：交流断続アーク発生装置

測光装置：読取式マイクロホトメータ

写真装置：Jaco ホトプロセッサ

IV. 実験

1. 分析線対

分析線対については、のちの考察において詳しく述べるが本実験にて使用したスペクトル線はつぎのものである。

BI 2496.78 Å, FeI 2487.06 Å, CuI 2492.15 Å

2. B の励起について

すでに述べたごとく B の利用し得るスペクトル線はアーク線のみである。したがって励起はアーク的なものを使用しなければならない。スパーク励起ではかなり高含有量の B でなければ検出できなかつた。

利用し得るアーク的励起源のうち、つぎのものについて調べた。

- (i) 直流アーク(連続) (ii) 交流アーク(連続)
- (iii) 交流アーク(断続) (iv) 低圧コンデンサ放電(過減衰型放電)

上記の励起源に対して対電極材料は C, Ag, Cu, Zn, Al について調べたが、Zn および Al による放電は非

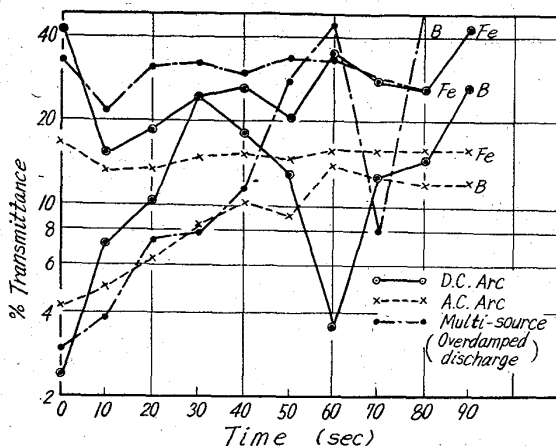


Fig. 1. Moving plate study (I)

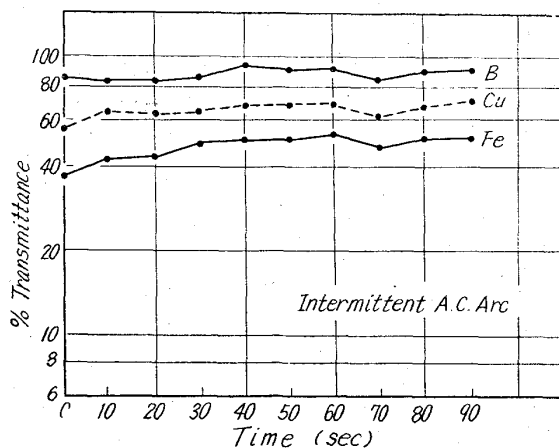


Fig. 2. Moving plate study (II)

常に不安定で、ときにはアークが中断される場合もある。Cu 電極について得られた結果を Fig. 1 および 2 に示した。B を 0.18% 含む試料につき、10sec 間ごとに励起されるスペクトル線黒度(パーセント透光率で示す)を測定したものである。

断続アーク以外は B の挙動と Fe の挙動が非常に異なり、B はアーク初期 10~20sec 間に大部分が気化されることがわかる。これらの場合 Fe スペクトルを内標準として精度のよい分析を期待することは明らかに不可能である。したがって用い得る励起源としては交流断続アークに限定されてしまう。

以下のデータは断続アークを使用して実験をおこなった結果について示す。

3. 対電極について

対電極としてはすでに C, Ag, Cu, Al, Zn などを検討したが、Al, Zn はアークの状態が不安定のため、あらためてここにとりあげる必要はないと考えられる。他の三者はいずれも蒸発励起曲線は比較的安定しており、この点に関しては問題がない。しかしのちの実験結果にお

Table 1. Comparison of Cu and Ag counter electrode on precision $n=6$.

Period of intermittent arc (rps)	2		1		2		2	
Arc current (A)	4		5		5		7	
Counter electrode	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag	Cu	Ag
Average concentration (%)	0.075	0.075	0.075	0.073	0.076	0.075	0.074	0.074
Standard deviation (%)	0.0021	0.0040	0.0053	0.0041	0.0033	0.0036	0.0010	0.0040
Coefficient of variation (%)	2.8	5.3	7.1	5.6	4.4	4.8	1.3	5.5
Fo	2.65		1.65		1.21		16.6**	

Table 2. Comparison of short and long exposure-time on precision $n=6$.

Arc current (A)	7		5		4	
Exposure time (sec)	10	20	10	30	20	40
Average concentration (%)	0.074	0.076	0.076	0.075	0.075	0.077
Standard deviation (%)	0.0105	0.0032	0.0042	0.0028	0.0017	0.0083
Coefficient of variation (%)	10.5	4.2	5.5	3.8	2.3	10.8
Fo	5.92*		2.27		22.9*	

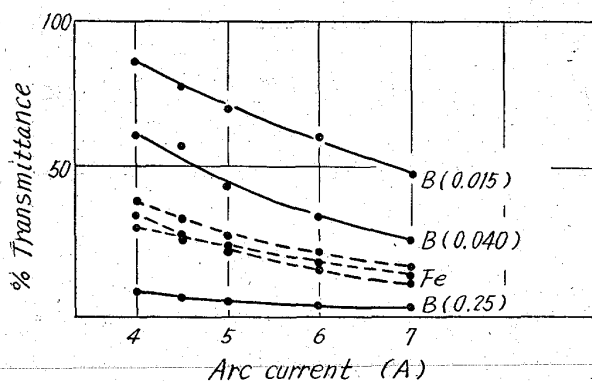


Fig. 3. Effect of arc current on % transmittance of B and Fe spectrum.

いて述べるごとく、分析間けきが変動の大きな原因の一つとなる。Cの消耗度は他の金属電極よりも大きいと考えられるので、Cの使用は見合わせることにした。また後述するごとく対電極材料を内標準とするための実験をおこなう目的で今回は Ag と Cu について比較検討する。

まず断続回数を変化させ繰り返し精度の比較をおこなったが、これによる差は認められなかった。つぎにアーク電流を変化させ両者を比較したところ Cu 電極のほうが精度のよいことがわかった。この結果を Table 1 に示す。なお対電極の分散のちがいを検定し Fo として表中に示した。

4. 露光時間と電流値

乾板上において適度のスペクトル線黒度を得るには、

露光時間の長短および電流値の大小によつて調節することができる。一般には長時間露光するほうが精度上好ましいと考えられるが、Table 2 に得られた結果はかならずしもそうでないことを示している。断続回数を 2 回とし、予備放電はすべての場合につき 10sec おこなった。

この結果は高電流-短時間露光、低電流-長時間露光のバラツキが大で、電流値にかかわらず約 20sec の露光がもつとも精度が良好であることを示している。

Fig. 3 に電流値に対するスペクトル線黒度 (パーセント透光率で示す) の変化を示す。B と Fe ではその傾きが異なる。両者の黒度がほぼ等しい試料においてはある電流値以上になると B の黒度が Fe よりも高くなる。(両曲線が交わる) これは電流値をあげることによつて黒度差による検量線の傾斜を急にすることを意味する。実際に電流値を 4A, 5A, 7A につき検量線の勾配を調べるとそれぞれ 25°, 35°, 40° のように変化する。なお露光時間は 20sec とした。

5. 試料面の研磨と予備放電

放電面の仕上げによつて黒度差が変化することは分析上誤差の原因となるため、これについてつぎのような実験をおこなった。

同一試料についてグラインダー砥石 (# 80) で仕上げたものとエメリーパーペーパー (#120) 仕上げのものを用意し、予備放電時間を 0, 10, 20sec に変化させて二元配置の型で黒度差の変化を調べた。

予備放電の役割として放電の安定化を待つという意味

のものがあるが、この点で放電面の粗密に関連していると考えられるのでこれをとりあげた。

分散分析の結果、黒度差は予備放電時間にはまったく無関係でこれは蒸発励起曲線が安定しているという事実とよく一致している。また試料面の研磨は5%危険率で有意差があり、エメリーペーパー仕上げのほうが高い黒度差を示した。

6. 励起条件の検討

これまでに述べた各実験結果を参考にし、励起に関連のある因子について直交配列による実験をおこなった。

(i) 因子と水準

- (A) 断続回数 (1, 2 rps)
- (B) 断続比 (1/10, 1/6)
- (C) 電流値 (7, 5A)
- (D) 分析間げき (2, 3mm)
- (E) 対電極 (Ag, Cu)

予備放電: 10sec, 露光時間: 20sec((B)=1/10), 10sec((B)=1/6), 試料研磨: エメリーペーパー
スリット: 20 μ ×2mm, 絞: No.3, 乾板: フジプロセス, 試料: B-2 (0.075%B)

(ii) 実験のわりつけ

$L_{16}(2^5)$ 直交表により、すべての交互作用を検出できるように計画し、誤差項としては変動の小さいものを選んで分散分析することにする。2回繰り返し実験をする。

(iii) 特性値

- (a) B, Fe スペクトルの透光率の比 (A_{Fe}/A_B)
- (b) Fe スペクトルの透光率 A_{Fe}
- (c) B スペクトルの透光率 A_B
- (d) 繰り返しの差 ($(A_{Fe}/A_B)_1 - (A_{Fe}/A_B)_2$)

(iv) 実験結果

(a) 透光率の比: 断続比は黒度差になんら影響を与えない。黒度差に対する寄与率は電流値, 分析間げき, 対電極などが大きく, これらを規制する必要がある。

(b) Fe スペクトルの透光率: 対電極は Fe 原子の励起には特別の作用は示さない。しかし断続比と電流値は大きな影響を与える。(Fig. 4)

(c) B スペクトルの透光率: 対電極は Fe の場合と異なりこの場合は有意となる。すなわち Cu 電極は Ag 電極よりも B 原子を励起しやすい。(Fig. 4)

(d) 2回繰り返しの差: 断回数と分析間げきの交互作用のみが有意で前者を 2 r.p.s., 後者を 3mm とした場合にこの差は最少となる。

これらの結論を総合的に考え、断続比は日常作業に用いている 1/10 をとり、断続回数は 2 回とする。電流値については前に述べた実験結果でも明らかごとく、露

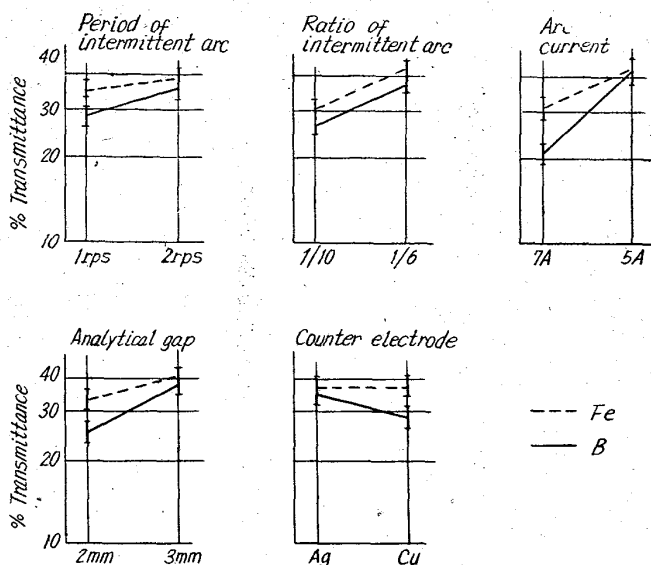


Fig. 4. Effects of various excitation factors on % transmittance of B and Fe spectrum.

光時間を 20sec とすれば、高電流のほうがよいので 6A をとることにした。あまり高くしすぎた場合にはバツクグラウンドを増す傾向があり適当な黒度が得られない。

7. 対電極と分析間げき

対電極によつて励起されやすい元素と励起されにくい元素とがあることはすでに述べた。また分析間げきは小なるほどスペクトルを励起しやすい。これらの事実をさらに追試することによつて確かめ、Fig. 5 に示す結果を得た。図はアークカラム中において励起された原子の分

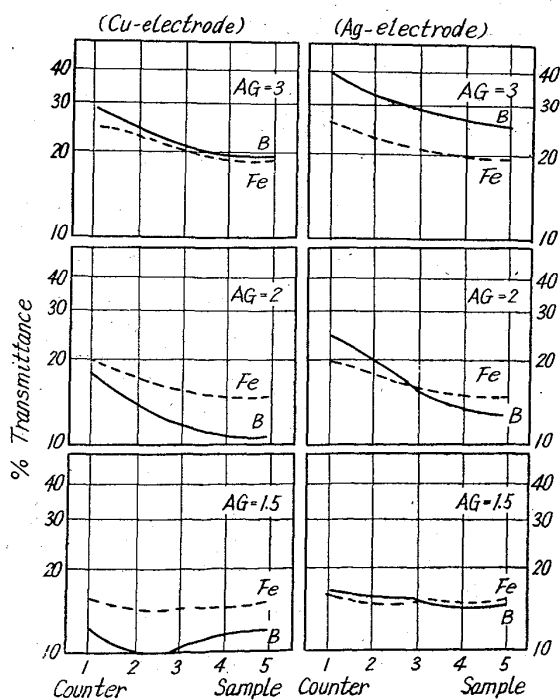


Fig. 5. Intensity of radiation in the analytical gap.

布状態を示すもので横軸には対電極側からの位置をとっている。

この実験よりつぎのことが明らかになった。

Fe の蒸発励起については、対電極による差は認められない (95% 信頼度)。分析間げきが小になるにしたがつて位置による影響がなくなる。バラツキは各場合において非常に少ない。

B の蒸発励起については、対電極による差は顕著である。すなわち Cu のほうが蒸発励起が容易である。また非常にバラツキがこれは B 特有の性質に関する問題か、偏析によるものか原因は不明である。

分析間げきが小になるにしたがつて強度は大になる傾向がある。アークカラムの位置は 3~5 がよい。

V. 結 果

はじめに、これまでの実験から得られた情報にもとづき決定した分析方法について述べ、ついでこの分析法の精度、正確度に関するデータを示す。

1. 標準試料

標準試料は 500 g タンマン炉にて溶製し、B は化学分析により標準値を決めた。標準試料の B 以外の化学組成はつぎのようである。

C : <0.20, Mn : <2.00, Si : <1.0, Cr : 16.0~18.0, Ni : 10.0~14.0, Mo : 2.0~3.0

2. 分光分析条件

Table 3. Optimum analytical conditions.

① Spectrograph:
3.4M Ebert-type grating spectrograph
Grating: 600 lines/mm; blazed for 5000Å
Dispersion: Reciprocal linear 2.4Å/mm for 3100Å region
Slit widths: 20μ
Diaphragm: 3×9mm aperture in intermediate image method
Spectral region: 2350 to 2650Å (2nd order)
Excitation
Source: Intermittent A.C. arc
Arc voltage: 220V
Arc current: 6A (28Ω)
Rate of intermittent arc: 1/10
Period of intermittent arc: 2rps
Analytical gap: 2mm
Prearc time: 10sec
Exposure time: 20sec
Sample electrode: Disk type
Counter electrode; 6mm Cu rod with 90 cone-tipped end
Photography
Jarrell-Ash photoprocessor
Emulsion: Fuji spectroscopic process
Development: 3min at 20°C in FD-R
Fixing: 5min at 20°C in Fuji-Fix
Analytical line pair:
FeI2487.06Å/BI2496.78Å

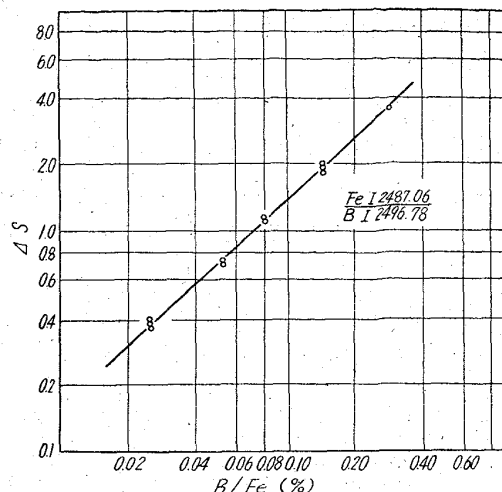


Fig. 6. Typical working curve.

Table 4. Precision data for B determination (n = 5~10)

Sample No.	Average concentration (%)	Standard deviation (%)	Coefficient of variation (%)
1	0.287	0.0008	0.3
2	0.0946	0.0019	2.0
3	0.0760	0.0033	4.4
4	0.0400	0.0026	6.5
5	0.0265	0.0009	3.8

3. 検量法

検量線は B/Fe% に対する黒度差を両対数紙上にプロットして作成する。標準試料、分析試料ともに 2 回分析をおこない、分析値の報告はこの 2 回の平均とする。

Fig. 6 に検量線の 1 例を示す。

4. 本法の精度と正確度

Table 4 に標準偏差と変動係数の形で本法の精度を示した。

また化学分析と比較したデータを Table 5 に示した。t 検定の結果 5% 危険率で有意差はなかった。

VI. 考 察

1. B に対する熱的効果について

鋼中の B が高温面心立方型において非常に拡散しやすいことや、鋼が脱炭されるのとまったく同じ機構で表面において酸化、窒化され脱ボロンされるという性質は偏析のない信頼性ある組成の B 鋼を作る点で冶金学上非常に難しい問題を提起している^{23)~25)}。これと同じ性質が高温のアーク励起による分光分析で B を正確に定量することを困難にしている。

すでに述べたごとく、連続アーク (試料温度が急激に上昇する) では B が急速に蒸発気散することを示している。それゆえ、断続アークを用いる本法においても試料

Table 5. Comparison of spectrographic and chemical determinations.

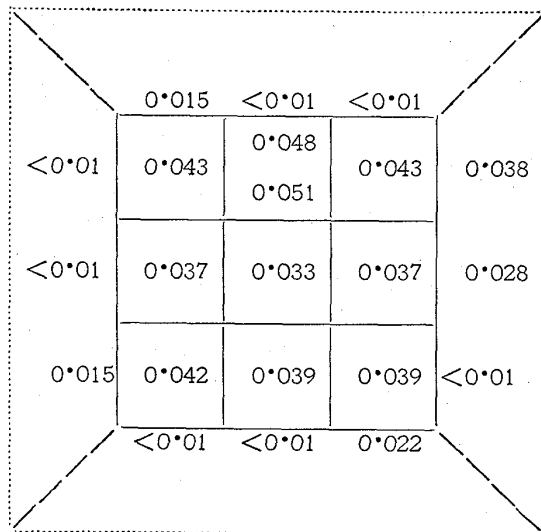
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Chem. (%)	0.009	0.015	0.015	0.023	0.031	0.040	0.049	0.051	0.081	0.23	0.27
Spec. (%)	<0.01	0.012	0.013	0.023	0.031	0.032	0.048	0.059	0.089	0.23	0.28
Difference	—	0.003	0.002	0	0	0.008	0.001	-0.008	-0.008	0	-0.01

$t_0 = 0.625 < t(9, 0.05) = 2.26$

Table 6. Determination of B of rolled steel.

Sample No.	Spectrographic analysis (%)		Chemical analysis (%)
	Surface part	Inner part	
1	0.01	0.023	0.023
2	0.022	0.031	0.031
3	0.033	0.048	0.049

Table 7. Segregation of B at a section of forged steel.



A figure in circle indicates the value of chemical analysis.

温度が問題となり、この場合試料の大きさが温度上昇に対応するものと考えられる。

試料の大きさをかえた場合、黒度差がどの程度変化するかについて調べた。試料の大きさを3種(5×20×20 mm, 5×20×40 mm, 5×20×80 mm)にかえかつB含有量の異なるものについて黒度差を測定したが、分散分析の結果は有意差が認められなかった。したがって、本法の励起ではこの程度の試料サイズのちがいは問題ないことがわかった。しかしできるだけ標準試料の形状に近似している分析試料が望ましい。

つぎに鍛造・圧延あるいは各種の熱処理の過程でBは拡散による偏析や脱ボロンされるおそれがあるが、これをつぎのようにして確かめることができた。

すなわち熱間圧延材(5mm厚, 20mm幅)をとり、表面を浅く(一般の鋼の分光分析において許される程度)研磨し分光分析をおこなう。つぎにこれと同一面を十分深く研磨しふたたびアークする。Table 6に示すごとく明らかに表層部のB含有量が低値を与える。なお参考のため同一箇所の化学分析値も示した。

同様の実験を50×50mmの鍛造された角棒についてもおこなった。角棒を切断した面とその周囲を9点ずつアークした。得られた結果をTable 7に示す。

棒に囲まれた数値は断面部の、周囲の数値は鍛造肌をグラインダーで落し、エメリーペーパーで研磨後分析した結果を示す。明らかに鍛造によつてBが失われたことがわかるであろう。

熱処理したB鋼におけるBの挙動および偏析について述べたが、B鋼を取り扱う上においてこれらの性質を十分知り、注意を払う必要がある。

分析のサンプリングの問題についてもこのことは同様で、試料履歴をよく知り、分析の目的を明確にしておかねばならない。分光分析の場合ほとくに研磨法に注意すべきである。

2. 線対の選択に関する一考察

発光分光分析による定量法においては精度の高い方法として現在内標準法がもつとも広く用いられている。内標準法は分析を必要とする元素のスペクトル線に対し、試料中の異なる元素(主成分元素を用いることが多い)のスペクトル線を組み合わせ、これの相対値を測定する方法である。この場合いわゆる分析線対の選定が問題となる。すなわち、線対によつてその相対強度が発光方法の影響を受ける程度が異なり、分析の精度や正確度の良否が左右されることになる。

一般に分析線対の選定については(a)写真測定上の問題としてそれぞれの波長が似ていること、(b)スペクトル線強度が類似していること、またスペクトル線の物理的性質としては(c)できるだけ励起電圧の接近したもので、かつ、(d)スペクトル項の種類をも考慮すべきであることがその条件としてあげられている。

前二者については経験上いわれているもので、実際に

この条件を満足させることはたやすい。この基準に沿って本実験では以下に示す5つの線対を選択した。しかし後者については手もとに必要とする文献のない場合や、かりに存在してもすべてのスペクトル線についてエネルギー状態の遷移は明らかにされていない、などによりこの条件を十分満足させることは困難である。それゆえこの条件は実用上中性原子線は原子線同志、イオン線はイオン線同志を線対とするのが適当であるという一般原則におきかえられ、かつまたほとんどの場合これで充分間に合うようである。

本報告においては上の条件をいかに満足させたかという点につき、以下に実験経過を述べる。

(i) Bのスペクトル線 (分析線)

Bのスペクトル線のうち分析に使用し得るものはつぎの2線が存在するのみである²⁶⁾。

	Intensity	Energy levels (cm ⁻¹)	Term combination
BI 2497・73 Å	480	16-40, 0402	$S^2 2P^{12} P_{1/2}^{01} - 2S^{23} S^{12} S_{0/2}^{01}$
BI 2496・78 Å	240	0-40, 040	$2S^2 2P^{12} P_{3/2}^{01} - 2S^{23} S^{12} S_{0/2}^{01}$

しかるに BI 2497・73 Å には非常に弱い、Fe II 2497・73 Å という重複線が存在し、さらに Fe II 2497・82 Å なる線が隣接するので、Fe をマトリックスとする分析では使用しない方がよいと考えられる。それゆえ本実験では BI 2496・78 Å を使用した。

(ii) Fe のスペクトル線 (内標準線)

内標準線として使用する Fe のスペクトル線については、選定基準 (a) (b) にしたがって、つぎの4線を選んだ²⁷⁾。

Fe I 2487・06 Å, Fe I 2498・89 Å,
Fe I 2507・90 Å, Fe II 2511・76 Å

(iii) 内標準線の性質について

上にあげた Fe スペクトル線がスパーク的な線であるかアーク的な線であるかはつぎのようにして調べた。

Photo. 1 は空気中で励起したスペクトルとアルゴン中で励起したスペクトルを比較したものである。この写真においてアルゴン中での強度が大なるスペクトル線はスパーク的であり、空気中と同等もしくは小なるスペクトル線はアーク的であると判断する。これによつて内標準線のうち、Fe 2487・06 Å, 2507・90 Å がアーク的であり、他はスパーク的なものと判定することができる。

これはつぎのような理由による²⁸⁾。すなわち、励起が第1種の衝突のみによると仮定し、空気中、アルゴン中でのアーク放電の際のエネルギー分布を考えると酸素分子の解離のエネルギーは 4・5 eV で、直接励起過程において 4・5 eV 以上を必要とする励起状態を生成することは明らかに難しい。一方アルゴン雰囲気では電子エネルギー分布はアルゴンのイオン化ポテンシャル (15・75 eV) にまでその上限が達している。したがって 15 eV までの直接励起はかなり効率よくおこなわれるのである。つぎに第2種の衝突について考えれば、アルゴンのエネルギー準位図において $3P^0$ が準安定状態であり、これはかなり長い寿命をもつ励起状態である。量子論的選択律によれば、この状態における原子は電子遷移によつて基底状態にかえるので、アークカラム中ではこの状態の原子がかなり多いことになる。これらの原子によつていわゆる第2種の衝突がおこる。この準安定状態のエネルギー (11・6 eV) はすべての金属元素のイオン化ポテンシャルよりも大であるので、とくにこの現象はおこりやす

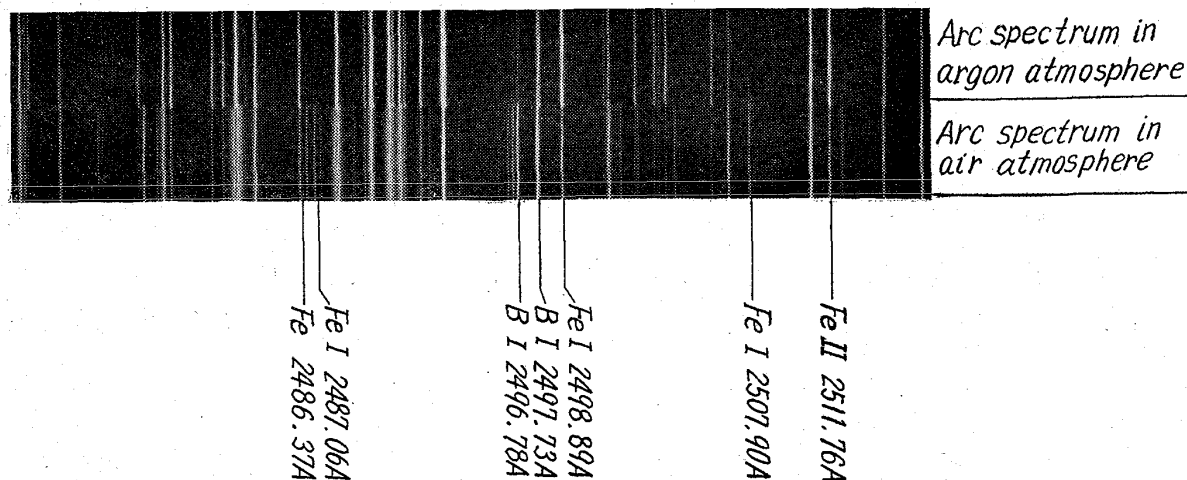


Photo. 1. Spectrograms of B-steel taken under arc discharge condition in argon and air atmosphere.

く、したがって金属元素のスペクトル中のイオン線の強度が大になることが理解できる。

このことは VALLEE²⁹⁾³⁰⁾らによる不活性ガス中のアークにおいてイオン線の強度が増強され原子線が抑制されるという実験事実にもよく一致している。

以上の理論と事実にもとづき、スペクトル線の性質を前述した実験によつて容易に知り得るのである。この方法は定性的ではあるが、励起過程の充分解明されていない現在、発光分光分析において応用することはかえつて実質的な方法といえる。

(iv) 線対の決定

4本の内標準線をアーク的なものとスパーク的なものに分類したが分析間げきをかえて検量線を比較すると明らかに後者によるもののバラツキが大きい。したがって内標準線として残るのは2本のスペクトル線であるが、Fe I 2507.90Å には妨害線 V 2507.78Å が存在するのでVを含む試料には不適當である。それゆえ Fe I 2487.06Å を内標準線とする。

3. 対電極中の成分を照合とする検量法について

一般に広く使用されている内標準法は W. GERLACH の創始によるものであり、分光分析によつて初めて正確な定量をなし得る契機となつたものであることは周知の事実である。試料中の分析元素濃度と写真応答(あるいはスペクトル強度)との関係は、励起気化の条件が常に一定となる場合以外は非常に複雑で一定の関数関係を取り得ない。すなわち分析が不可能である。しかも固体試料の直接励起において励起気化条件を一定にすることは現在のところ非常にむづかしい。そのため内標準法は励起気化条件の変動を試料中の分析元素とそれ以外の元素の比を考えることによつて写直応答上に反映させ元素濃度との間に一つの関数関係を得ようとしている。

この場合内標準元素として選ばれる元素は分析元素とその分光学的挙動が類似している元素であることが必要条件であるが、一般には試料中の主成分元素が内標準元素として使用されることが多かつた。これはとくに固体試料において求める元素と同一挙動をとる元素を含まない場合や、含まれてもその含有量がわからない場合、別にその含有量を求めておかなければ定量分析をおこない得ないからである。(粉末あるいは液体試料では適当な元素を容易に添加し得る)

主成分元として鉄鋼試料では Fe 元素が内標準に広く用いられてきたが、ステンレス鋼のような場合、その含有量がかなり変動しているため各試料について Fe 含有量を正確に知り検量線から読みとる値を補正しなければならない。そこで筆者らは対電極に使用する材料を内標

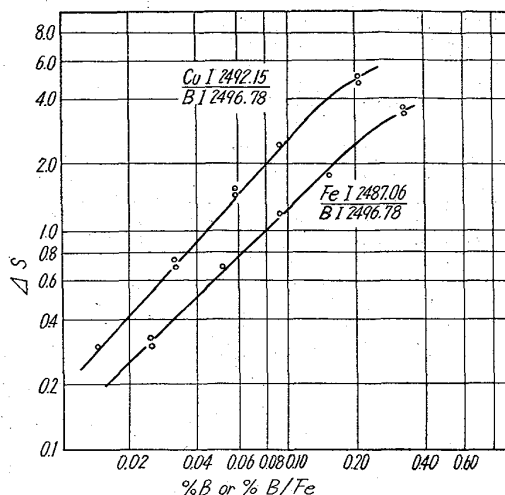


Fig. 7. Comparison of working curves by Cu and Fe internal standard method.

Table 8. Comparison of V.I.S.* and C.I.S.*

Sample No.	V.I.S.	C.I.S.
1	0.20	0.16
2	0.15	0.145
3	0.10	0.098
4	0.047	0.042
5	0.034	0.031
6	0.027	0.024
7	0.015	0.013

* V.I.S. = Variable internal standard (Fe internal standard method)
 C.I.S. = Constant internal standard (Cu internal standard method)

準(正確には内標準とはいえないであろう)に使用することを試みた。これによるとすべての試料に対して内標準元素濃度は等しく、したがって検量線からは直接含有量を読みとることができ補正のわずらわしさが無い。

対電極はすでに述べたごとく純銅を用い、スペクトル線は Cu I 2492.15Å を使用した。B, Cu, Fe の蒸発曲線をみるとほぼ同一挙動を示している。(Fig. 2) また Fe 内標準元素による検量線と Cu によるものとを Fig. 7 に比較したが良好なる検量線と考えられる。

つぎに同一試料の分析値を Table 8 に示す。この結果によると V.I.S. が常に高値を示している。同一試料同一スペクトルによる分析値であるので分析の偶然誤差と考えるより系統誤差とみるのが妥当であろう。そのおもな原因は V.I.S. における補正時に導入される誤差や対電極固有の問題などが考えられる。

この検量法にはまだいろいろ検討すべき問題が残されており、今回はその考え方を簡単に述べることにとどめた。将来これを実際面で活用できるようになれば、検量

法の面で少しでも煩雑さがなくなり、検量上の誤差が論じやすくなることが期待される。

VII. 結 言

本報告においてはステンレス鋼（オーストナイト系）中のBの発光分光分析法について実験経過を詳述した。たまたま日科技連主催の品質管理講習会参加とその時期が重なったので、これを研究テーマとしてとり上げSQCの立場から検討したものである。

平面試料と銅対電極間で断続アーク励起をおこないエバート型回折格子分光写真器によりスペクトルを撮影した。分析線対はFe I 2487.06Å/B I 2496.78ÅでB含有量に対し両対数紙上で黒度差をプロットした。正確度については化学分析値と比較した結果よく一致し、分析精度は3~7%（変動係数）であつた。

ほかに分析線対選定において性質の類似したスペクトル線を選択するための簡単な実験結果を示した。また対電極材料を照合とする検量法について考察した。

本報告を終るにあたりデータ処理の面で御指導いただいた電電公社山本太郎氏に感謝致します。また本稿の発表を許可されました研究担当高尾重役、菅野中央研究所所長に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 原 寛, 青野壮二郎: 神戸製鋼所中央研究所研究報告“溶媒抽出法によるホウ素の吸光光度定量法”
- 2) E. F. RUNGE & F. R. BRYAN: Appl. Spectroscopy, 15 (1961), 1, p. 13
- 3) W. G. KIRCHGESSNER & N. A. FINKELSTEIN: Anal. Chem., 25 (1953), p. 1034
- 4) E. F. RUNGE, L. S. BROOKS & F. R. BRYAN: ibid, 27 (1955), p. 1543
- 5) T. P. SCREIBER & B. W. JOSEPH: Appl. Spectroscopy 15 (1961), 1, p. 8
- 6) J. T. ROZSA & L. E. ZEET: Steel, 133 (1952), p. 92
- 7) J. E. PATERSON & W. F. GRIMES: Anal. Chem., 30 (1958), p. 1900
- 8) C. H. CORLISS & B. F. SCRIBNER: J. Research Nat. Bur. Standards, 36 (1946), p. 351
- 9) ASTM Committee, Methods for Emission Spectrochemical Analysis-1957 p. 278~328

- 10) 熊本十郎, 堀沢 寛: 学振19委 4659
三好 敏 : 学振19委 3050
津村高一 : 学振19委 5960
 : 学振19委 5890
 - 11) 小泉武二, 沢井富美雄, 斎藤 伸: 学振19委 6050
 - 12) 小泉武二, 沢井富美雄, 斎藤 伸: 学振19委 6131
 - 13) 平野四蔵, 鎌田 仁, 河島磯志: 学振19委 6125
 - 14) 平野四蔵, 河島磯志: 学振19委 6132
 - 15) V. DELBO: Rev. Met., 58 (1961), p. 605, 56 No. 6645
 - 16) P. R. IRISH; J. Opt. Soc. Am., 35 (1945), p. 226
 - 17) O. MASI: Spectrochim. Acta, 1 (1940), p. 462
 - 18) V. F. MALTSEV & L. K. MAZAN: (J. I. Metals 3-B Abstr. No. 683)
 - 19) R. H. STEINBERG: Appl. SPECTROSCOPY, 7 (1953), p. 176
 - 20) H. G. SHORT: Arch. Eisenhüttenw., 26 (1953), p. 209
 - 21) O. SCHLISSMANN: ibid, 15 (1941), p. 167
 - 22) J. F. WOODRUFF: J. Opt. Soc. Am., 40 (1950), p. 192
 - 23) J. C. SHYNE & E. R. MORGAN: Metal Progress, (1954), 6, p. 88
 - 24) P. E. BUSBY & C. WELLS: J. Metals, 6 AIME Trans, 200 (1954), p. 972
 - 25) P. E. BUSBY, M. E. WARGE & C. WELLS: J. Metals, 5 AIME Trans, 197 (1953), p. 1463
 - 26) W. F. MEGGERS, C. H. CORLISS & B. F. SCRIBNER: Spectrochim. Acta, 17 (1961), p. 1137
 - 27) G. R. HARRISON: Wavelength Table, M.I.T. (1939)
 - 28) V. A. FASSEL: 1962年9月来日時の講演内容による。
 - 29) B. L. VALLEE & S. J. ADELSTEIN: J. Opt. Soc. Am., 11 (1952), p. 295
 - 30) R. E. THIERS & B. L. VALLEE: Spectrochim. Acta, 11 (1957), p. 179
- 本稿の講演大要は
川口武彦, 工藤康雄, 松村哲夫: 鉄と鋼, 49 (1993) 10, p. 1605