

## (202) けい光X線分析における検量線形状とその標準化について

70202

大同製鋼(株)中央研究所

足正敏夫 伊藤六仁

○成田正尚

1. 緒言 鉄鋼のけい光X線分析における検量線として当社では適当な含有量範囲を定め、その含有量範囲の中から4点の標準試料を選び、8時間おきに標準試料のけい光X線強度を測定してその4点に最もよく適合する四弧を画いて検量線として用いて来た。今回けい光X線分析装置を電子計算機と結合するにあたり検量線を $y = aX^2 + bX + c$ なる二次式に変えることとしたが、この式で表わされる検量線に対し適当な含有量範囲および標準化方法について条件を変えて比較検討を行なった。

2. 検量線の適用含有量範囲 当社では鉄-測定元素の二次式試料より作成した検量線を用い、共存元素の影響を補正して分析している。この検討ではFe-Cr系の試料により検討を行なった。Cr含有量が0~30%の範囲の検量線用試料(11試料)と精度・正確度検定用試料(11試料)を8時間々隔で12回測定を行ない、0~30%、0~1.4%、0~4.5%、0.7~10%、4~20%の5種類の含有量範囲に区切って4ヶの検量線用標準試料を選定し、二次式の検量線を求め精度・正確度検定試料の検量線読取値を求めた。その結果0~30%の検量線での読取結果は0.5%以下にて0~1.4%、0~4.5%の定量範囲での読取に比較し低値を示し、かつその再現性は悪く有意水準5%で差があった。

3. 検量線標準化法 通常オシレーターが検量線を標準化する場合、分析計の電氣的な調節器を使って感度もしくはバックグラウンド修正を行ったり、グラフ上に標準試料のX線強度を散点プロットし四弧定規にて作成する方法等がある。電子計算機で検量線の標準化を行なう場合これ等のどの方法が適切であるかCr 4~20%の定量範囲で調査した。調査は4~20%の標準試料(4試料)と精度検定用試料(2試料)を8時間々隔に同時に12回分析し次に述べる各種方法による標準化後の検量線にて読取、精度検定用試料の再現精度を比較した。以下検討した標準化方法を述べる。

1). 最小二乗法(標準試料データの棄却のない場合) 標準試料4点を全て利用し検量線を作成。

2). 最小二乗法(標準試料データの棄却のある場合) 標準試料10点にて仮検量線を作成しそれぞれの回帰からの差が各々の試料の再現精度以上の場合はこのデータを棄却して残りのデータで作成。

3). バックグラウンド補正 1点 2点 4点のそれぞれの場合について検討、各点について基準検量線での読取値と標準値との差で基準検量線式の切片定数を補正。2点、4点については読取値と標準値との差を平均し、その平均と各々の差が日内再現精度として許容されるか判断し許容された差のみについて再平均し、切片補正定数とした。

4). 感度調節法 1点、2点、4点のそれぞれについて検討、各点について基準検量線での読取値と標準値との比を検量線修正定数とし、2、4点についてはあらかじめ各々の試料の比の日内精度を求めておき、その比が許容差内のもののみについて比の平均を算出し補正定数とした。

5). バックグラウンド感度補正法 最上、下限試料と上、下限側各々の試料を使った場合について検討、上、下限試料の基準検量線作成時のX線強度差と標準化時のX線強度差の比から基準検量線式の感度バックグラウンド補正をする。2試料ずつ使う場合はそれぞれX線強度の平均を利用した。

以上の各種方法について調査すると共に電算機処理ステップ数についても検討した。

4. 結言 けい光X線分析装置と電算機を結合してデータ処理をする場合検量線の定量限界、標準化法を検討した結果 1) 0~30%のCrを1本の二次式検量線で代表させるのは困難で低含有域と高含有域に分ける必要がある。2) バックグラウンド補正のみは他の補正法に比し再現性が悪い。3) 2試料でバックグラウンド感度補正を行なう場合その試料間のX線強度差の大小により再現性に差がある。等が判った。