

.....  
**部会報告**  
 .....

UDC 543.426 : 669.14 : 669.018.44

## 蛍光 X 線分析に用いる総合吸収補正係数 $d_j$ 値を求めるための二元系 三元系標準試料による共同実験について\*

川 村 和 郎\*\*

### Investigation on the Correction Coefficient $d_j$ for the Fluorescent X-ray Analysis of Iron and Steel Using Binary and Ternary Standards

Kazuo KAWAMURA

#### 1. 結 言

JIS の鉄および鋼のけい光 X 線分析方法は 48 年 3 月 1 日改訂を見、JIS G1256<sub>1973</sub> として公布された。この分析方法は共存元素に応じた総合吸収補正係数  $d_j$  を用いて定量する方法である<sup>1)2)</sup>。この  $d_j$  値は JIS 解説に数例示されており、この数値を適用した場合の正確さもおおむね満足できるものであることがすでに部会報告<sup>2)</sup> として報告されている。しかしこの係数は厳密には装置ごとに異なるので各所でもこの係数を求めようよう配慮すべきであるとして、これを求めるための標準試料の市販が望まれていた。幸いに今回日本鉄鋼協会標準試料委員会において「鉄鋼および耐熱超合金のけい光 X 線分析用標準試料」が市販され前記要望に応じられるようになった。そこで日本鉄鋼協会共同研究会、鉄鋼分析部会、けい光 X 線分析分科会においてこの試料を用いて  $d_j$  値を得るための共同実験を行なった。その結果得られた  $d_j$  値は従来例示された数値とほぼ近似し、実用的にはほとんど問題がないことを確認できた。そこで本報告ではこの共同実験の経過とともにその結果について考察を述べるものである。

#### 2. 共同実験概要

##### 1) 供試料

日本鉄鋼標準試料 FXS 301~385 (二元系試料) FXS 401~482 (三元系試料) を用い、その一覧を表 1 に示した。

##### 2) $d_j$ の求め方

FXS 300 台の二元系試料を用いて Fe-i (i は測定元素) の二次の検量線を作成し、その検量線を用いて FX

S 400 台の Fe-i-j (j は共存元素) の試料を測定し前述の検量線により含有率に換算し、その値を未補正定量値  $X_i$  とすればその標準値  $W_i$  とは差を生じる。そこで次式により  $d_j$  を算出する。

$$d_j = \frac{W_i - X_i}{X_i \cdot W_j} \dots \dots \dots (1)$$

ここに  $W_j$  は三元系試料の j 元素の標準値これを各 i 元素ごとに j 元素を変えて求める。ただスペクトル線の重なるの補正が必要な元素は (2) 式のような算出を行なう。

$$d_j = \frac{(W_i + l_j \cdot W_j) - X_i}{X_i \cdot W_j} \dots \dots \dots (2)$$

ただし  $l_j$  は重なるの補正係数である。重なるの補正を必要とする元素 (スペクトル) およびその妨害元素 (スペクトル) を表 2 に示す。通常スペクトルの重なるの補正係数は正数として表示する。ただし CoK $\alpha$  については FeK $\beta$  の重なりが本来の姿であるにもかかわらず鉄を定量しないために  $\Delta W_{Fe} = -\Delta W_j$  (ただし j 元素は Fe と Co を除く) の関係から  $\Delta W_j$  に対する  $l_j$  を求め負の係数として表示される。

$l_j$  はつぎのようにして求める。まず NBS 標準試料 1160 番シリーズを用意し、各元素の検量線を表 3 に示す試料により作成する。その検量線を用いて表 4 に示す FXS 300 番台の試料を定量し、見掛上の定量値  $X_i$  を求め、 $W_j$  を差引き  $\Delta X_i$  とする。これら数個の  $\Delta X_i$  と標準値  $W_i$  との一次回帰により

$$\Delta X_i = a \cdot W_j + b$$

を求め、 $a$  を  $l_j$  とした。

##### 3) 共同実験参加事業所

下記 23 事業所が参加した。

新日本製鉄(株) : 室蘭, 釜石, 製品技研, 名古屋, 広畑, 光, 八幡技研  
 日本鋼管(株) : 技研, 京浜, 福山

\* 昭和 49 年 1 月 18 日受付

\*\* 共同研究会鉄鋼分析部会蛍光 X 線分析分科会主査新日本製鉄(株)製品技術研究所

表 1  $d_j$  算出用標準試料一覧

測定元素	二元系試料		三元系試料															
	i	j		j														i
		市販試料	共同実験に用いた試料	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Ti	Nb	Co	W	V	C		
FXS No %	Si	301~305 0.2~2.7	302~305 0.6~2.7		402 10	403 20	404 20	405 3	406 1	407 1	408 1	409 2	410 20	411 5	412 2	471 0.5	3	
FXS No %	Mn	306~312 0.2~10	309~312 2~10	402 3		414 20	415 21	416 3	417 1	418 1	419 1		420 17	421 5	422 2	472 0.5	10	
FXS No %	Ni	324~330 0.5~25	327~330 6~25	403 3	414 9		424 20	425 3	426 1	427 1	428 1		429 20	430 5	431 2	472 0.5	20	
FXS No %	Cr	335~343 0.5~30	339~342 10~25	404 3	415 10	424 20		433 3	434 1	435 1	436 0.4		437 20	438 6	439 1	474 0.5	20	
FXS No %	Mo	344~349 0.2~7	345~348 0.5~4	405 3	416 10	425 20	433 21		441 1	442 1	443 1		444 20	445 5	446 2	475 0.5	3	
FXS No %	Cu	350~352 0.2~1	350~352 0.2~1	406 3	417 10	426 20	434 20	441 3		448 1	449 1		450 20	451 5	452 2	476 0.5	1	
FXS No %	Al	353~357 0.2~1.4	354~357 0.4~1.4	407 3	418 10	427 20	435 19	442 3	448 1		454 1		455 20	456 5	457 2	477 0.5	1	
FXS No %	Ti	358~362 0.2~1.5	359~362 0.5~1.5	408 3	419 10	428 20	436 20	443 3	449 1	454 1			459 20	460 5	461 2	478 0.5	1	
FXS No %	Nb	363~367 0.2~1.6	364~367 0.5~1.6	409 3												479 0.5	2	
FXS No %	Co	368~374 0.5~20	371~374 6~20	410 3	420 10	429 20	437 19	444 3	450 1	455 1	459 1			463 5	464 2	480 0.5	20	
FXS No %	W	375~381 0.5~20	376~379 1~10	411 3	421 10	430 20	438 20	445 3	451 1	456 1	460 1		463 20		466 2	481 0.5	5	
FXS No %	V	382~385 0.2~2	382~385 0.2~2	412 3	422 10	431 20	439 20	446 3	452 1	457 1	461 1		464 20	466 5		482 0.5	2	
FXS No %	Cr	335~343 0.5~30	338~341 6~20			468 469 50 70											20	
FXS No %	Ni	331~334 35~80	332~334 50~80				469 20										70	

川崎製鉄(株) : 技研, 西宮  
 住友金屬工業(株) : 中研, 和歌山  
 (株)神戸製鋼所 : 中研, 加古川  
 大同製鋼(株)  
 日本冶金工業(株)  
 特殊製鋼(株)  
 山陽特殊製鋼(株)  
 日本特殊鋼(株)  
 東北特殊鋼(株)  
 東北大学金属材料研究所

### 3. 共同実験結果

2の共同実験概要に示した測定方法で参加事業所が独立2回の測定を行ない  $d_j$  および  $l_j$  を求めた。各所とも工業用けい光 X 線装置を用いており測定条件の例として Si の測定条件を表5に示した。各事業所で使用した X 線管球の種類は Rh, W, Cr, Pt および Ag で、そのうち Rh と W を使用した事業所が最も多かつたのでこれら管球で得られた  $d_j$  値の各々の平均値と、さらにそれらの平均をとった全平均を表6に示した。この表で  $d_j$  の標準偏差( $\sigma$ ) の大きいものと小さいものとがあり、これは試料的な原因と測定的な原因とに大別される。試

料的な原因は次章で述べることにし、測定面からはつぎのような理由が考えられる。個別三元法において  $d_j$  は  $W_i$  と  $X_i$  の差から求められるから  $X_i$  の測定誤差は  $W_i$  と  $X_i$  の差が少ないほど小さくしなければならない。  $W_i$  と  $X_i$  との差は同一  $j$  元素については  $W_i$  や  $W_j$  の多

いほど大きいのでこのような試料では  $X_i$  の誤差による影響が比較的小さい。しかしそうでない試料では  $X_i$  の測定誤差はきわめて小さくしなければならない。したがって測定条件も元素ごとに最適条件を選定することが望ましいが、参加事業所の作業条件の制約などの関係から必ずしもそれが満足されないため  $X_i$  の誤差が  $d_j$  の  $\sigma$  を大きくしているものと考えられる、しかし  $i$  元素、  $j$  元素とも含有率の高い場合の  $d_j$  値は  $\sigma$  も小さく各所よく一致しているのみならず従来示されている値ともよく一致している。たとえば  $i$  元素が Cr の場合の Ni の  $d_j$  値は本分科会でのさきの共同実験と比較すればよくわかる。

もちろん他もよく一致した数値を得ているが、補正量の大きい元素の  $d_j$  はとくによく一致しており、今回の共同実験は十分所期の目的を達したものと考えられる。

表 2 重なり補正を必要とする元素一覧

FXS No	i 元素		j 元素	
461	V	K $\alpha$	Ti	K $\beta$
439	Cr	K $\alpha$	V	K $\beta$
415	Mn	K $\alpha$	Cr	K $\beta$
426	Cu	K $\alpha$	Ni	K $\beta$
430	W	K $\alpha$	Ni	K $\beta$
429	Ni	K $\alpha$	Co	K $\beta$
410	Si	K $\alpha$	Co	K $\beta$
411	Si	K $\alpha$		WL
445	W	L $\alpha$	Mo	K $\alpha$
410	Co	K $\alpha$	Fe	K $\beta$
420	//		//	
429	//		//	
437	//		//	
444	//		//	
450	//		//	
455	//		//	
459	//		//	
463	//		//	
464	//		//	

$d_{Cr-Ni}$  の 2 回の共同実験の比較

	W ターゲット	Rh ターゲット
44 年 3 月の共同実験値	0.0037	0.0032
今回の共同実験値	0.0035	0.0032

表 3  $l_j$  測定に用いる NBS 標準試料 (数値を記してある試料で検量線を作る) (%)

NBS No	Al	Si	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	W	Mo	Nb
1161				0.024								0.011
1162											0.080	
1163	0.027		0.010	0.10								
1164	0.005		0.004	0.295								
1165		0.029			0.004	0.032	0.008	0.135	0.094	0.022	0.029	0.037
1166	0.015	0.025	0.057		0.011	0.113	0.046	0.026	0.019	0.001	0.005	
1167		0.26			0.036	0.275	0.051	0.088	0.033	0.067	0.011	0.005
1168	0.042	0.075	0.011	0.17			0.074			0.20	0.20	

表 4  $l_j$  測定に用いる FXS 試料

求める $l_j$	用意する NBS 検量線	測定する FXS 試料
V に対する Ti	V	359~362
Cr // V	Cr	382~385
Mn // Cr	Mn	339~342
Cu // Ni	Cu	327~330
W // Ni	W	327~330
Ni // Co	Ni	371~374
Si // Co	Si	371~374
Si // W	Si	376~379
W // Mo	W	345~348
Co // Fe (Si)	Co	302~305
Co // (Mn)	//	309~312
Co // (Ni)	//	327~330
Co // (Cr)	//	339~342
Co // (Mo)	//	346~349
Co // (Cu)	//	350~352
Co // (Al)	//	354~357
Co // (Ti)	//	359~362
Co // (W)	//	378~381
Co // (V)	//	382~385

#### 4. 共同実験で明らかになった点

今回の共同実験からつぎの点が明らかになった  $d_j$  については

1)  $i, j$  両元素が比較的高含有率の試料で求める  $d_j$  の値はよく一致する。これは測定精度が高いためと考えられる。

2) これとは反対に比較的低含有率の試料で求めた  $d_j$  値は  $\sigma$  が大きい。

3) 折出物、炭化物を作る元素を含む試料での  $d_j$  値は  $\sigma$  が大きい。これは試料中にそれらの元素が均一に分布しないためと考えられる。これらを総合して  $\sigma$  が大きいと考えられる元素の  $d_j$  を表7に示した。また  $l_j$  については Co に対する Si のように符号が反対のものもあつたがこれも  $d_j$  と同様に高含有率の試料で求めている  $l_j$  はおおむね妥当な結果が得られた。

表 5 Si 測定条件一覧

測定事業所	ターゲット	電 圧	電 流	測定時間	カウンタ
1	Rh	45 K V	51 m A	25 sec	イグザトロン
5	〃	40	66	40	Ne PC Exat (Be)
6	〃	40	30	60	Ne イグザトロン (Be)
8	〃	50	60	37	P. C.
9	〃	40	40	20	He P-Exat
11	〃	40	70	40	Ne イグザトロン (Be)
18	〃	40	60	30	イグザトロン
19	〃	50	50	40	F-P.C.
21	〃	45	60	21.2	Ne イグザトロン
22	〃	45	25	120	イグザトロン
4	W	48	36	75	P. C.
7	〃	45	40	40	P. C.
9	〃	50	40	40	Ar F-P.C.
3	Cr	50	40	40	F-P.C.
10	〃	45	25	60	Ne <sub>2</sub> P-Exat
13	〃	50	40	21	F-P.C.
16	〃	50	40	40	F-PC-2
17	〃	50	40	80	F-PC
23	〃	50	20	20	Kr イグザトロン
17	Ag	40	40	40	F-PC

5. 問題点についての対策

3. および4. において  $i$  または  $j$  元素が低含有率試料で求めた  $d_j$  値, 析出物, 炭化物などを作る元素を添加した試料による  $d_j$  値の  $\sigma$  が大きいことを述べた. (1) 式から判断できるように個別三元法においては  $W_i$  と  $X_i$  の差が大きいほど  $W_i$  および  $X_i$  の誤差の影響が少なく信頼性の高い  $d_j$  値が得られることを示している. また析出物, 炭化物については熱処理条件なども影響し問題がある.

このように個別三元法の値に不満をもつ場合, 各事業所で分析しようとする多数の試料群を用いて検討する方法がある. すなわち得られた  $d_j$  値を用いて実際試料を分析し正確度を確認してみる. もし不満足な結果を示す元素がある場合は, 他元素の  $d_j$  値をそのまま用い, その元素の  $d_j$  値を未知として実際試料を用いて重回帰法<sup>3)</sup> によつて求める方法も検討することが望ましい. また  $d_j$  値についても疑問がある場合はこのような方法で検討することができる.

6. 考 察

いままで述べたように今回の共同実験により従来知られていた  $d_j$  値とよく一致した値が得られ, これにより個別三元法の信頼性が確認されるとともに今回の標準試料が十分使用できるものであることが明らかとなった. ただ一部試料について含有率の関係や試料の組織などの関係で十分な精度の得られなかつたものもあつたが, その対策について5章で述べた. しかし  $d_j$  値の幅が定量結果にどの程度影響を与えるかについて考察しておく必要があり以下それについて述べたい.

いま  $j_1$  元素の  $i$  元素に対する  $d_{j_1}$  が定量値に与える誤差はつぎのようにあらわされる.

$$\Delta \hat{W}_i = \frac{\partial \hat{W}_i}{\partial d_{j_1}} \Delta d_{j_1} \dots \dots \dots (3)$$

ここで  $\hat{W}_i$  は補正定量値で  $\Delta \hat{W}_i$  は  $\Delta d_{j_1}$  より受ける  $\hat{W}_i$  の誤差であり  $\Delta d_{j_1}$  は  $d_{j_1}$  間の差 (または  $d_{j_1}$  の誤差) である. さて

表 7 精度が不十分な  $d_j$  一覧

$i \backslash j$	C	Al	Si	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	W	Nb	Mo
Al	○												
Si		○											
Ti	○	○		○									
V	○	○	○		○								
Cr		○								○			
Mn	○	○								○			
Co		○								○			
Ni		○											
Cu	○		○										
W	○	○		○									
Mo	○	○		○	○					○			○

表6  $d_j$  平均値および標準偏差 $\times 10^{-4}$ 

i	j	X 線管球	Si		Mn		Ni						Cr		Mo	
			$\bar{d}_j$	$\sigma$	$\bar{d}_j$	$\sigma$	20%		50%		70%		$\bar{d}_j$	$\sigma$	$\bar{d}_j$	$\sigma$
							$\bar{d}_j$	$\sigma$	$\bar{d}_j$	$\sigma$	$\bar{d}_j$	$\sigma$				
Si	R h			-8	10											
	W			-2	15	32	5					-19	5	-33	35	
	全			-6	12	44	7					-2	3	-8	38	
Mn	R h															
	W	51	19			1	5					21	3	209	22	
	全	29	25			-2	4					6	4	175	26	
Ni	20%	B h														
		W	-93	13	-25	4										
		全	-99	12	-22	7										
Ni	70%	R h														
		W														
		全														
Cr	R h															
	W	92	11	49	4	36	3	32	1	26	1			325	14	
	全	70	19	49	5	41	4	35	1	29	1			305	26	
Mo	R h															
	W	-269	12	-18	4	19	2									
	全	-263	14	-17	4	17	2									
Cu	R h															
	W	-142	37	6	9	-68	7									
	全	-141	50	4	18	-64	5									
Al	R h															
	Cr*	-226	54	-100	29	31	8									
	全	-231	62	-101	13	36	5									
Ti	R h															
	W	0	25	29	8	48	5									
	全	1	28	22	10	55	6									
V	R h															
	W	137	25	-17	4	40	5									
	全	129	13	-13	4	48	3									
W	R h															
	W	-165	21	-23	9	21	5									
	全	-187	20	-25	12	11	14									
Co	R h															
	W	18	21	291	13	10	2									
	全	-14	13	224	17	15	4									
Nb	R h															
	W	-211	90													
	全	-203	50													

\* Al の測定は Cr 管球による測定値が多かったので W に代えて Cr 管球での平均値を記した。

Cu		Al		Ti		V		W		Co		Nb		C	
$\bar{d}_j$	$\sigma$	$\bar{d}_j$	$\sigma$	$\bar{d}_j$	$\sigma$	$\bar{d}_j$	$\sigma$	$\bar{d}_j$	$\sigma$	$\bar{d}_j$	$\sigma$	$\bar{d}_j$	$\sigma$	$\bar{d}_j$	$\sigma$
2	88	2	88	-25	99	28	43	1	22	9	6	-138	49	-338	349
86	176	107	147	-24	60	34	38	34	23	14	10	-138	46	-476	382
33	122	33	116	-24	88	27	50	6	25	9	6	-149	53	-255	385
137	42	66	49	346	56	380	33	242	27	-46	4			359	166
103	82	38	48	280	74	306	29	182	18	-49	4			281	211
128	59	63	49	325	67	354	43	219	28	-47	4			361	199
-124	41	-107	51	-16	39	-57	29	-69	9	-76	3			-243	88
-116	68	-155	60	-63	76	-83	37	-73	15	-71	3			-232	116
-116	18	-124	15	-38	23	-64	15	-70	7	-74	4			-246	36
7	31	80	46	454	95	184	28	349	9	9	2			-304	102
9	38	57	30	434	123	177	31	317	20	11	2			-377	100
1	40	67	39	437	108	175	32	335	21	10	2			-336	102
-35	55	-235	45	-267	46	-69	24	90	13	-10	2			-515	208
-45	42	-230	48	-265	28	-69	28	93	9	-10	3			-547	165
-57	64	-243	54	-280	56	-73	27	87	15	-11	3			-540	196
		-111	66	44	83	-94	23	-96	11	2	5			-288	308
		-156	101	29	74	-83	39	-97	26	-3	7			-268	243
		-132	87	36	89	-86	36	-94	20	0	6			-245	269
78	174			236	148	-13	69	42	34	26	8			-576	334
101	113			201	112	-23	33	16	24	28	6			-491	168
73	149			230	131	-14	60	32	30	26	7			-573	291
7	127	453	115			175	47	262	30	21	6			-2556	1100
28	140	348	115			189	43	249	47	22	5			-3031	1454
22	131	406	117			171	67	248	41	21	6			-2742	1221
326	42	175	57	285	39			386	29	24	2			320	295
344	50	203	47	337	67			366	15	27	3			186	241
335	48	189	50	304	64			378	27	25	3			220	274
-98	80	-16	43	-142	45	-23	19			10	4			-9	177
-179	93	-112	100	-249	58	-41	23			14	3			-216	231
-150	96	-41	87	-171	75	-30	25			11	4			-68	195
-245	18	-45	27	152	41	244	21	173	11					2	58
-255	60	-81	47	86	58	178	27	118	21					-80	56
-240	43	-52	39	126	60	213	38	149	29					-52	89
														-237	184
														-317	220
														-365	327

$$\widehat{W}_i = X_i (1 + \sum d_j \cdot W_{ja}) \dots \dots \dots (4)$$

が補正定量値を求める基本式である。ここで  $W_{ja}^*$  は補正計算に用いたその試料の共存元素  $j$  の補正定量値である。一方  $X_i$  も  $\Delta d_j$  による誤差をもつことになるので

$$X_i = W_i / (1 + \sum d_j \cdot W_{jb}) \dots \dots \dots (5)$$

ここで  $W_i, W_{jb}^*$  は基準検量線の作成に用いた標準試料の標準値である。(5) 式を (4) 式に代入すれば

$$\widehat{W}_i = W_i (1 + \sum d_j \cdot W_{ja}) / (1 + \sum d_j \cdot W_{jb}) \dots (6)$$

$$\frac{\partial \widehat{W}_i}{\partial d_{j_1}} = W_i \frac{W_{j_1 a} (1 + \sum d_j \cdot W_{jb}) - W_{j_1 b} (1 + \sum d_j \cdot W_{ja})}{(1 + \sum d_j \cdot W_{jb})^2}$$

$$= \frac{X_i \cdot \{(W_{j_1 a} - W_{j_1 b}) + W_{j_1 a} \cdot \sum d_{j_2} \cdot W_{j_2 b} - W_{j_1 b} \cdot \sum d_{j_2} \cdot W_{j_2 a}\}}{1 + \sum d_j \cdot W_{jb}}$$

これを (3) 式にもどすと

$$\Delta \widehat{W}_i = \frac{X_i \{(W_{j_1 a} - W_{j_1 b}) + W_{j_1 a} \sum d_j \cdot W_{j_2 b} - W_{j_1 b} \sum d_j \cdot W_{j_2 a}\}}{1 + \sum d_j \cdot W_{jb}} \cdot \Delta d_{j_1} \dots \dots \dots (7)$$

となりこれが  $\Delta d_{j_1}$  による  $\widehat{W}_i$  の誤差となる。しかしこのうちで一番大きい項は第 1 項であり

$$\Delta \widehat{W}_i = X_i (W_{j_1 a} - W_{j_1 b}) \Delta d_{j_1} \dots \dots \dots (8)$$

で近似される。具体例としてクロム定量の際  $d_{Ni}$  の異なった値を用いた場合をモデルにして補正定量値の差

表 8 基準検量線用標準試料

試料名	$W_{Cr}$ (%)	$W_{Ni b}$ (%)	IR (CrK $\alpha$ )
A	16.00	10.00	0.820
B	18.00	10.00	0.910
C	20.00	10.00	1.000

表 9 測定試料

試料	$\widehat{W}_{Cr}$ (%)	$W_{Ni a}$ (%)	$W_{Mo a}$ (%)	IR (CrK $\alpha$ )
X	?	15.00	0	0.900
Y	?	15.00	2.00	0.950

\*  $W_{ja}, W_{jb}$  を具体的に述べると、たとえば Cr 定量の際に Ni 10% の標準試料群で Cr の基準検量線を作成し、その検量線で Ni 15% を含有する試料の Cr を定量する場合  $W_{ja}=10\%, W_{jb}=15\%$  ということになる。

表 10 基準検量線および補正定量値の算出

$d_{Ni}$	$d_{Ni}=0.0033$			$d_{Ni}=0.0047$			
	$1 + \sum d_j \cdot W_j$	$X_{Cr}$ (%)	$\widehat{W}_{Cr}$ (%)	$1 + \sum d_j \cdot W_j$	$X_{Cr}$ (%)	$\widehat{W}_{Cr}$ (%)	
A	1.033	15.489		1.047	15.282		
B	1.033	17.425		1.047	17.192		
C	1.033	19.361		1.047	19.102		
基準検量線	$X_{Cr}=21.511$ IR-2.150			$X_{Cr}=21.222$ IR-2.120			$\Delta \widehat{W}_{Cr}$ (%)
X	1.0495	17.210	18.062	1.0705	16.980	18.177	0.115
Y	1.1125	18.285	20.342	1.1335	18.041	20.449	0.107

( $\Delta \widehat{W}_i$ ) を計算してみる。表 8 に基準検量線作成のための標準試料の組成および CrK $\alpha$  の測定強度比を示し、表 9 に測定試料の組成および測定強度比を示した。

ここで  $d_{Ni}$  として (1)  $d_{Ni}=0.0033$ , (2)  $d_{Ni}=0.0047$  として試算してみることにした。 $d_{Ni}$  の値をとつた根拠は今回の共同実験結果では 0.0033~0.0047 の範囲にあり、平均値として 0.0039 であつたからである。 $d_{Mo}$  は 0.0315 として基準検量線および補正定量値の算出の過程を表 10 に示す。

つぎに  $\Delta \widehat{W}_{Cr}$  を (7) 式の誤差式で計算してみると試料 X について  $X_i=17.210, W_{j_1 a}=15, W_{j_1 b}=10, \sum d_j \cdot W_{j_2 b}=0.033, \sum d_j \cdot W_{j_2 a}=0.0495, \Delta d_{j_1}=0.0014$  を代入して 0.117(%) となる。試料 Y については  $\sum d_j \cdot W_{j_2 a}=0.1125$  のみかえて 0.108(%) となる。また近似式の (8) 式を用いると試料 X について 0.120(%)、試料 Y について 0.128(%) となる。

実際には  $\Delta d_{j_1}$  のほかに  $\Delta d_{j_2}, \Delta d_{j_3} \dots$  による影響を求めて合計してみる必要があるので数式的理解よりも実際試料で確認することが一番理解しやすい。その 1 例を今回の共同実験平均値による定量と、JIS<sup>1)</sup> 解表 9 の  $d_j$  値と、川崎製鉄(株)、技術研究所の  $d_j$  値により定量した比較を同所安部、合田両氏により行なわれその結果を表 11 に示した。これから三係数の差程度では正確度 ( $\sigma d$ ) では問題がないことが明らかとなつた。

### 7. ま と め

今回市販された FXS 試料を用い個別三元法により  $d_j$  値を求める共同実験を行ない、個別三元法により  $d_j$  を求めることの可否および標準試料としての適否について検討した、その結果ともに問題なく得られた  $d_j$  値は実用性のあることを確認した。

### 文 献

- 1) JISG 1256<sup>1973</sup> 鉄鋼のけい光 X 線分析方法
- 2) 鉄と鋼 58 (1972), p.1317
- 3) 「鉄鋼の工業けい光 X 線分析方法」, p. 116 日本鉄鋼協会 (1973)

表 11 ステンレス鋼分析結果 (%)

試料	Si				Mn				Ni			
	FX			C	FX			C	FX			C
	1	2	3		1	2	3		1	2	3	
K-1	0.42	0.41	0.41	0.44	0.44	0.44	0.44	0.42	0.20	0.20	0.20	0.21
2	0.32	0.31	0.32	0.34	0.55	0.55	0.55	0.51	0.30	0.30	0.30	0.31
3	0.36	0.35	0.36	0.38	0.58	0.58	0.58	0.59	0.13	0.13	0.13	0.14
4	0.76	0.77	0.77	0.79	1.52	1.51	1.52	1.48	12.71	12.69	12.67	12.73
5	0.56	0.55	0.56	0.58	1.54	1.54	1.54	1.54	9.05	9.04	9.04	9.02
6	0.48	0.48	0.48	0.47	1.46	1.46	1.46	1.43	8.98	8.98	8.98	8.96
7	0.55	0.55	0.55	0.58	1.54	1.54	1.54	1.50	10.22	10.23	10.24	10.28
8	0.70	0.68	0.68	0.69	0.45	0.45	0.45	0.46	0.15	0.15	0.15	0.16
9	0.41	0.40	0.40	0.42	0.50	0.50	0.50	0.48	0.26	0.26	0.26	0.26
10	0.49	0.48	0.48	0.49	0.50	0.49	0.49	0.47	0.09	0.09	0.09	0.09
11	0.50	0.50	0.50	0.52	1.49	1.50	1.50	1.50	9.57	9.57	9.57	9.34
12	0.50	0.49	0.49	0.51	1.49	1.49	1.49	1.46	9.18	9.18	9.18	9.03
13	0.75	0.75	0.74	0.75	1.51	1.51	1.51	1.50	9.17	9.16	9.16	9.00
$n^{**}$	13	13	13		13	13	13		13	13	13	
$\bar{d}^{**}$	0.012	0.018	0.017		0.018	0.017	0.017		0.037	0.035	0.034	
$\sigma d^{**}$	0.014	0.013	0.010		0.020	0.018	0.018		0.088	0.087	0.088	

Cr				Mo				Cu				Ti			
FX			C	FX			C	FX			C	FX			C
1	2	3		1	2	3		1	2	3		1	2	3	
16.23	16.24	16.26	16.29	0.004	0.007	0.007	0.008	0.030	0.025	0.023	0.02*				
16.15	16.17	16.18	16.21	0.004	0.007	0.007	0.008	0.032	0.028	0.026	0.03*				
16.11	16.13	16.14	16.13	0.001	0.003	0.003	0.005	0.033	0.028	0.027	0.04*				
17.24	17.21	17.19	17.18	2.22	2.20	2.20	2.21	0.26	0.26	0.26	0.26	0.010	0.008	0.010	
18.55	18.55	18.54	18.49	0.14	0.14	0.14	0.15	0.14	0.14	0.14	0.15	0.008	0.007	0.010	
18.46	18.47	18.46	18.34	0.085	0.086	0.085	0.094	0.090	0.091	0.093	0.088	0.010	0.008	0.010	
17.90	17.93	17.94	17.96	0.055	0.056	0.056	0.060	0.059	0.060	0.060	0.058	0.34	0.34	0.34	0.35*
13.25	13.24	13.23	13.15	0.010	0.013	0.013	0.009	0.029	0.025	0.023	0.03*				
16.30	16.31	16.33	16.27	0.015	0.018	0.019	0.015	0.033	0.029	0.027	0.04*				
13.40	13.39	13.38	13.31	0.015	0.017	0.018	0.014	0.033	0.029	0.027	0.04*				
18.74	18.75	18.74	18.63	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.097	0.004	0.002	0.002	0.010
18.24	18.25	18.23	18.15	0.079	0.080	0.080	0.080	0.086	0.087	0.088	0.082	0.010	0.009	0.008	0.016
18.21	18.20	18.19	18.08	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	0.12	0.12	0.013	0.011	0.011	0.017
13	13	13		13	13	13		7	7	7		3	3	3	
0.045	0.050	0.048		0.002	0.002	0.002		0.001	0.001	0.002		0.005	0.007	0.007	
0.072	0.064	0.054		0.005	0.005	0.005		0.006	0.006	0.007		0.001	0.001	0.001	

注) FX1: けい光 X 線分析値 JIS 解表 9 の  $d_j$  を用いて補正  
 2: " 共同実験の  $d_j$  (平均値) を用いて補正  
 3: " 川鉄技研の  $d_j$  を用いて補正  
 C: 化学分析値 ただし \* 印は層別検査線法によるけい光 X 線分析値  
 \*\* 印: 標準値としてけい光 X 線分析値 (\* 印) を用いているものは計算から除外している  
 $d$ : FX-C  $n$ : 試料数

$$\sigma d: \sqrt{\frac{\sum d^2 - (\sum d)^2/n}{n-1}}$$