

1. 緒言, 純鉄および普通鋼を対象として, 従来あまり行なわれていなかった300 ppm以下の含有率の微量元素の蛍光X線分析法による定量を試みた。

2. 方法, 三種類の低炭素鋼の工程材, および電解鉄めらひはそれに各種の元素を100 ~ 300 ppmの範囲で添加し真空溶解してつくられた鋼塊, と鍛造して直径35mmの丸棒とし, その一部を切断して円板状試料をつくり, それらを標準試料として用いた。その元素含有率の標準値は丸棒の一部からとられた切粉を用いて化学分析により求めた。これらの試料について二回づつの繰り返し測定を日を変えて三回行ない, 元素毎の測定値 l を求め, 各試料毎の二個の繰り返しデータの変動範囲の平均値から元素毎の測定値の標準偏差 $\hat{\sigma}_l$ を求め, 別につくられた元素の含有率 c と測定値 l についての検量線の傾斜から求めた差分商 $\Delta c / \Delta l$ を用い, 次の式によって分析結果の標準偏差 $\hat{\sigma}_c$ を計算した。

$$\hat{\sigma}_c = \hat{\sigma}_l \left(\frac{\Delta c}{\Delta l} \right) \sqrt{\frac{1}{k'} + \frac{1}{nk''}}$$

ここにおいて, k' : 未知試料の測定繰り返し数, k'' : 標準試料の測定繰り返し数, n : 標準試料の個数(未知試料を分析する場合は繰り返し測定を行なわないものとして, ここでは $k'=1, k''=1, n=4$ として表1の数値を求めた)。また上述の標準試料を用いて数種の試料について分析結果の再現試験を行なった。実験には真空型マルチチャンネル蛍光X線分析装置を用い, 励起用X線はロジウムターゲットを用い, 電圧40 kV, 電流70 mAの条件で発生させ, 試料と同時に励起された純銅からの二次X線の強度を基準として積分時間(約50 s)を決定した。試料の表面は鋼ヤスリで研磨して使用した。

3. 結果, 得られた結果の一例を表1に示す。この結果から分析精度はZrの場合とのそいて蛍光分光法のそれに比べてそんな色なく, これらの元素についてはその含有率が300 ppm 以下の場合においても蛍光X線分析法を用いることが可能であることと示しているものと考えられる。とくにSi, P, Sにおいては試料中の元素のミフは的な偏析の影響を受けにくいために蛍光分光法よりもすぐれた精度が得られたものと考えられる。

表1. 実験の結果

| 元素 | 標準偏差 の推定値 $\hat{\sigma}_c$ ppm | 分析再現試験の結果, 含有率 ppm | | | | | | | | |
|----|--------------------------------------|--------------------|--------|------|----------|-------|------|------------|------|------|
| | | BCS, SS-431 | | | NBS 1166 | | | JSS, 421-5 | | |
| | | XQ | Chem | | XQ | Chem | | XQ | Chem | |
| Al | 1.05 | 119 | 120 | | 172 | 158 | | 208 | 201 | |
| Si | 4.37 | 459 | 372 | 330 | 252 | 250 | 250 | 91 | 110 | 130 |
| P | 2.13 | 103 | 100 | 90 | 126 | 130 | 120 | 300 | 291 | 290 |
| S | 0.95 | 146 | 142 | 140 | 59 | 60 | | 168 | 168 | 280 |
| Ti | 1.65 | 1 | 4 | | (730) | (730) | 570 | 16 | 24 | |
| Cr | 4.64 | (2066) | (1865) | 1900 | 98 | 106 | 110 | 246 | 290 | 260 |
| Mn | 14.96 | 9500 | 9600 | 9500 | 1000 | 1000 | 1130 | 3120 | 3060 | 3200 |
| Co | 3.54 | (550) | (560) | | (440) | (440) | 460 | 83 | 69 | |
| Ni | 5.11 | (970) | (690) | 690 | 529 | 529 | 510 | 360 | 376 | 360 |
| Cu | 4.89 | 611 | 596 | 620 | 323 | 316 | 330 | 1000 | 980 | 1100 |
| Zr | 12.86 | 8 | 12 | | 22 | 28 | | 26 | 16 | |
| Mo | 5.90 | 140 | 145 | 150 | 113 | 114 | 110 | 134 | 123 | 130 |

XQ: 蛍光X線分析による値

(): 外挿値

Chem: 化学分析による値