



蛍光 X 線分析法による機器分析用標準試料の評価

— 日本鉄鋼標準試料低合金鋼 A シリーズ —

安 田 浩*

Evaluation of Standard Samples for Instrumental Analysis by X-ray Fluorescence Spectrometry

— Japanese Standards of Iron and Steel Low Alloy Steel Series A —

Hiroshi YASUDA

1. 緒 言

蛍光X線分析法は発光分光分析法と共に鉄鋼分析法として必須なものとなっており、工程管理、製品格付の分析に広く用いられている。蛍光X線分析法では一般に共存元素によるスペクトル線の重なり効果と吸収強調効果があるため、正確な分析にはこれらの効果の補正はかかせない。本分科会では統一的な補正方法を確立するため数年に及ぶ共同実験を重ね、その成果はJISの蛍光X線分析法として確立されている¹⁾。この補正定量法を実施する上で標準試料の占める役割は大きい。標準試料として、標準値の正確さと均質性は当然であるが、他に成分含有率間に相関関係のないこと、熱履歴が同一であることなどが要求される。我が国では日本鉄鋼協会から発売されている二元系および三元系の標準試料を初めとする各種の標準試料系列（以下 JSS と略記する）や米国の National Bureau of Standards（以下 NBS と略記する）および英国の Bureau of Analysed Samples（以下 BAS と略記する）の標準試料が広く用いられている。今回鉄鋼標準試料委員会から、最近発売された機器分析用低合金鋼 A シリーズ (JSS 150-6~155-6) についての評価を依

頼されたので本分科会で行った検討結果を報告する²⁾。

2. 実 験

2.1 実験試料

今回評価に用いた低合金鋼 A シリーズを表 1 に示す。また比較検討に用いた他の標準試料群の概要を表 2 に示す。

2.2 測定装置および測定条件

検討試料の評価は本分科会所属の A および B の二社で行った。両社で用いた装置および主な測定条件を表 3 に示す。測定スペクトル線は各元素共 $K\alpha$ 線を用いた。

2.3 実験方法

蛍光X線分析法では共存元素のスペクトル線の重なり効果および吸収強調効果を受けるため、測定X線強度と含有率（標準値）との相関が悪くなる。従つて、この検討実験では JIS 法¹⁾に準じて、標準値を(1)式で推定基準値に換算し、これと測定 X 線強度との関係を検討した。

$$\hat{X}_i = \frac{W_i + \sum (I_j \cdot W_j)}{1 + \sum (d_j \cdot W_j)} \dots\dots\dots (1)$$

ただし \hat{X}_i : 推定基準値 (%)

表 1 新 JSS 低合金鋼 A シリーズ

標準試料名	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
JSS 150-6	0.48	0.26	0.11	0.044	0.035	0.067	4.00	0.30	0.20	0.006
151-6	0.39	0.075	1.48	0.032	0.017	0.11	2.99	0.11	0.046	0.053
152-6	0.31	0.37	0.42	0.026	0.044	0.47	2.06	0.50	0.97	0.11
153-6	0.23	0.28	0.77	0.012	0.012	0.29	1.02	1.04	(1.23)	0.21
154-6	0.12	0.61	1.26	0.007	0.006	0.17	0.51	2.03	0.40	0.32
155-6	0.05	0.42	0.27	0.006	0.004	0.36	0.11	3.08	0.70	0.41

昭和 56 年 7 月 2 日受付 (Received July 2, 1981)

* 本会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 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

表 2 比較に用いた標準試料一覧

標準試料名	シリーズ名
JSS 150-1~155-1	検量線 A
150-5~155-5	検量線 A
506-1~511-1	強靱鋼 B
512-1~517-1	肌焼鋼
NBS 1161~1168	低合金鋼
1261~1265	低合金鋼
BAS 401~410	低合金鋼

W_i, W_j : 定量元素 i および共存元素 j の含有率 (%)

l_j : j 元素によるスペクトル線の重なり補正係数

d_j : j 元素による吸収強調効果の補正係数

l_j は各分析室で使用する装置を用いて測定し, d_j は個別三元法¹⁾³⁾または重回帰法¹⁾⁴⁾で求めた数値を用いた.

3. 実験結果および考察

3.1 補正定量法の有効性

新 JSS の 6 試料について, 測定 X 線強度と, 標準値との関係 (以下単純検量線法と略記する) および推定基準値との関係 (以下基準検量線法と略記する) の回帰検量線を作成した. 検量線からそれぞれの定量値を読みとって標準値との差を検討した. この結果を図 1 および表 4 に示す. なお基準検量線からの読み取り値は (2) 式によ

り定量値に換算して比較した.

$$\hat{W}_i = X_i [1 + \sum (d_j \cdot W_j)] - \sum (l_j \cdot W_j) \dots\dots (2)$$

ただし \hat{W}_i : 補正済定量値 (%)

X_i : 基準検量線での読み取り値 (%)

単純検量線法では基準検量線法と比較して, P, S, Ni, および Cr の検量線からのばらつき (σ_d) が大きく, 共存元素の影響を示している. 一方 Si, Mn, Cu, Mo および V については両検量線法で特に差は認められなかつた. 基準検量線法を用いた場合は検量線からのばらつき (σ_d) が小さいので, 標準値に偏りがなければこの新 JSS 系列は良好な標準試料群と判断される. これによつても基準検量線を用いる補正定量法の有効性が認められる.

3.2 新 JSS の試料内偏析

各試料を中央部で切断して二分し, 表面の測定 X 線強度から作成した基準検量線を用いて, 表面と中央部を分析した. 表 5 に示すように両者の各元素定量値間には有意な差がなく, 蛍光 X 線分析的に見て試料内の偏析は認められない.

3.3 旧 JSS 150 番台シリーズとの比較

3.2 と同様に JSS 150-6~155-6 から求めた基準検量線を用いて (150-1~155-1), (150-5~155-5), および (150-6~155-6) の各成分定量値を求め, 標準値と比較した (表 6). なお参考のため (150-1~155-1) および (150-5~155-5) それぞれについても基準検量線を求め,

表 3 装置と測定条件

装 置	分 析 所			
	A 社	B 社		
管 球	理学電機製サイマルテックス IV-B 型	島津製 VXQ-130 型		
二次電圧 (kV)	Rh	Rh		
二次電流 (mA)	50	40		
積分時間 (s)	50	70		
	40	40		
分光結晶および検出器 (測定元素)	(分光結晶)	(検出器)	(分光結晶)	(検出器)
Si	InSb	F-PC*	PET*** (4")	Ne イグザトロン
Mn	LiF	S-PC**	LiF (4")	Ar マルチトロン
P	グラファイト	F-PC	Ge (4")	Ne イグザトロン
S	NaCl	F-PC	NaCl (4")	Ne イグザトロン
Cu	LiF	S-PC	LiF (4")	Ar マルチトロン
Ni	LiF	S-PC	LiF (4")	Ar マルチトロン
Cr	LiF	S-PC	LiF (4")	Ar マルチトロン
Mo	LiF	S-PC	LiF (11")	Ar マルチトロン
V	LiF	S-PC	LiF (4")	Ar マルチトロン

* F-PC: ガスフロー形比例計数管 ** S-PC: 密封形比例計数管 *** PET: ペンタエリスリトール

表 4 単純検量線法と基準検量線法との正確さ比較—II

定量法	偏りおよびばらつき	元 素 名 (%)								
		Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
単純検量線法	\bar{d}	0.0022	-0.0017	0.0002	0	0.0002	0.000	-0.0017	0	-0.0008
	σ_d	0.0040	0.0076	0.0046	0.0032	0.0004	0.0064	0.0117	0.0069	0.0047
基準検量線法	\bar{d}	0.0020	0.0017	0.0003	0.0002	0.0002	0.0017	-0.0017	-0.0004	0.0023
	σ_d	0.0040	0.0069	0.0005	0.0024	0.0004	0.0040	0.0076	0.0070	0.0076

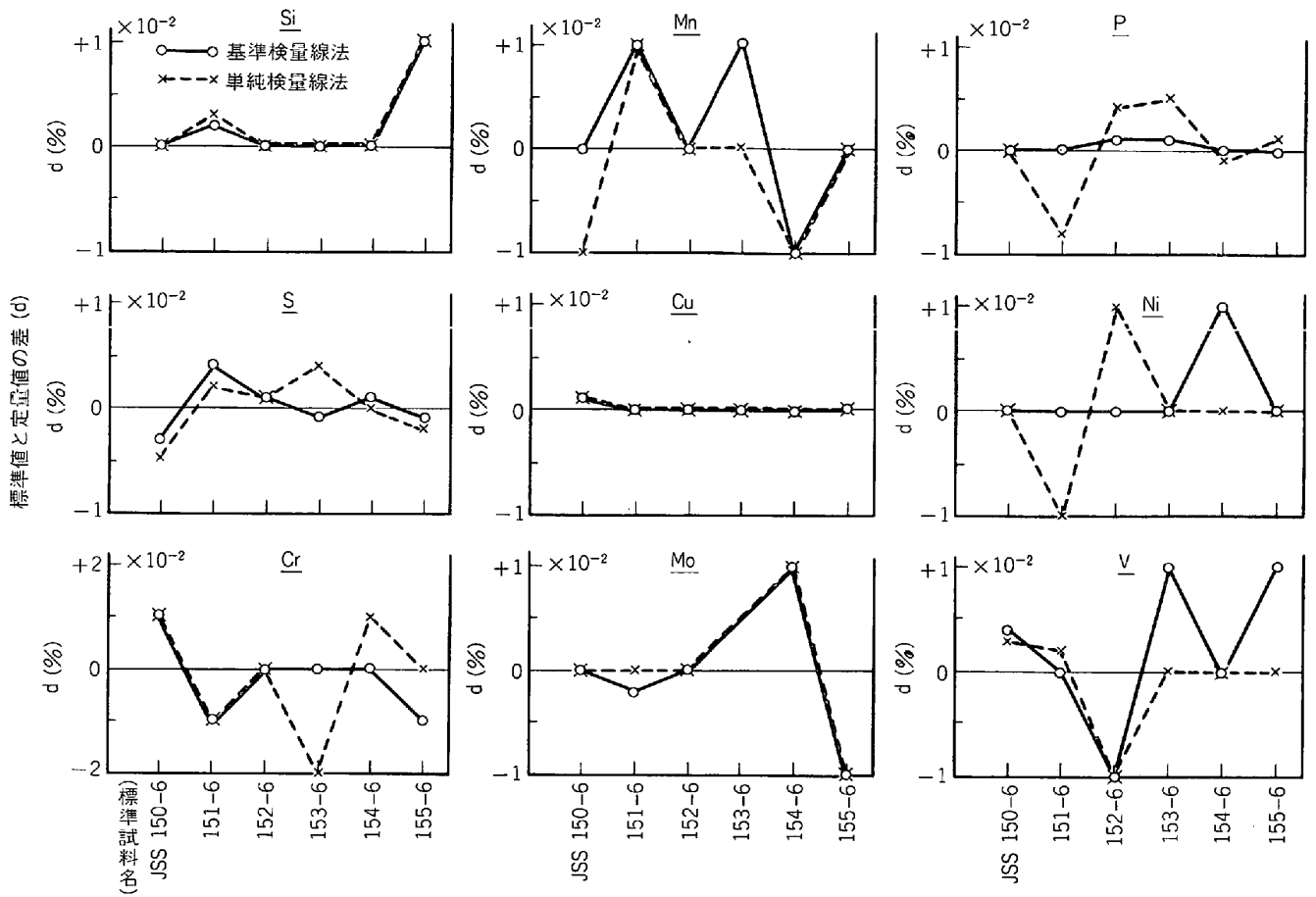


図 1 単純検量線法と基準検量線法との正確さ比較-I

表 5 標準試料内の偏析

標準試料名	部 位	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
JSS 150-6	表面 (A)	0.26	0.10	0.044	0.027	0.068	4.00	0.30	0.20	0.006
	中央 (B)	0.26	0.10	0.044	0.027	0.069	4.00	0.30	0.20	0.007
	d = A - B	0	0	0	0	-0.001	0	0	0	-0.001
JSS 151-6	A	0.080	1.47	0.031	0.024	0.11	2.97	0.09	0.044	0.053
	B	0.079	1.47	0.032	0.023	0.11	2.96	0.10	0.044	0.053
	d	0.001	0	-0.001	0.001	0	0.01	-0.01	0	0
JSS 152-6	A	0.37	0.43	0.027	0.045	0.47	2.08	0.50	0.98	0.11
	B	0.37	0.42	0.027	0.044	0.47	2.08	0.50	0.98	0.11
	d	0	0.01	0	0.001	0	0	0	0	0
JSS 153-6	A	0.27	0.78	0.014	0.013	0.29	1.03	1.05	1.23	0.22
	B	0.27	0.78	0.014	0.013	0.29	1.03	1.05	1.23	0.22
	d	0	0	0	0	0	0	0	0	0
JSS 154-6	A	0.61	1.26	0.007	0.006	0.17	0.52	2.05	0.41	0.32
	B	0.61	1.26	0.006	0.007	0.17	0.51	2.06	0.41	0.32
	d	0	0	0.001	-0.001	0	0.01	-0.01	0	0
JSS 155-6	A	0.42	0.27	0.006	0.003	0.36	0.09	3.06	0.69	0.41
	B	0.42	0.27	0.006	0.003	0.36	0.09	3.06	0.69	0.41
	d	0	0	0	0	0	0	0	0	0
\bar{d}		0.0002	0.0017	0	0.0002	-0.0002	0.0033	-0.0033	0	-0.0002
σ_d		0.0004	0.0041	0.0006	0.0008	0.0004	0.0052	0.0052	0	0.0004

表6 新旧 JSS 150~155 低合金鋼シリーズの比較 (150-6~155-6 を基準とした場合)

標準試料	偏りとばらつき	元 素 名								
		Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
JSS 150-1 ~155-1	\bar{d}	-0.0047	0.0133	-0.0012	0.0062	0.0052	-0.0035	0.0117	0.0107	0.0018
	σ_d	0.0086	0.0150	0.0033	0.0068	0.0103	0.0268	0.0172	0.0247	0.0067
JSS 150-5 ~155-5	\bar{d}	0	0.0017	-0.0018	0.0062	0	-0.0173	-0.0017	-0.0053	-0.0012
	σ_d	0.0090	0.0076	0.0010	0.0061	0	0.0139	0.0117	0.0082	0.0066
JSS 150-6 ~155-6	\bar{d}	-0.0008	0	0.0002	0	0.0002	0	-0.0017	0.0013	0.0017
	σ_d	0.0049	0.0090	0.0008	0.0048	0.0004	0.0168	0.0160	0.0077	0.0040

表7 旧 JSS 150~155 シリーズごとの基準検量線からの偏り

標準試料	偏りとばらつき	元 素 名								
		Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
JSS* 150-1 ~155-1	\bar{d}	0.0010	0	0	0	0.0002	0.0002	-0.0017	-0.0005	-0.0002
	σ_d	0.0079	0.0064	0.0011	0.0057	0.0064	0.0243	0.0160	0.0123	0.0004
JSS** 150-5 ~155-5	\bar{d}	0.0017	0	0	0.0002	0.0002	0.0005	0.033	-0.0002	0.0008
	σ_d	0.0076	0	0.0009	0.0025	0.0004	0.0127	0.0122	0.0110	0.0013

* JSS 150-1~155-1 を基準とした場合の定量値

** JSS 150-5~155-5 を基準とした場合の定量値

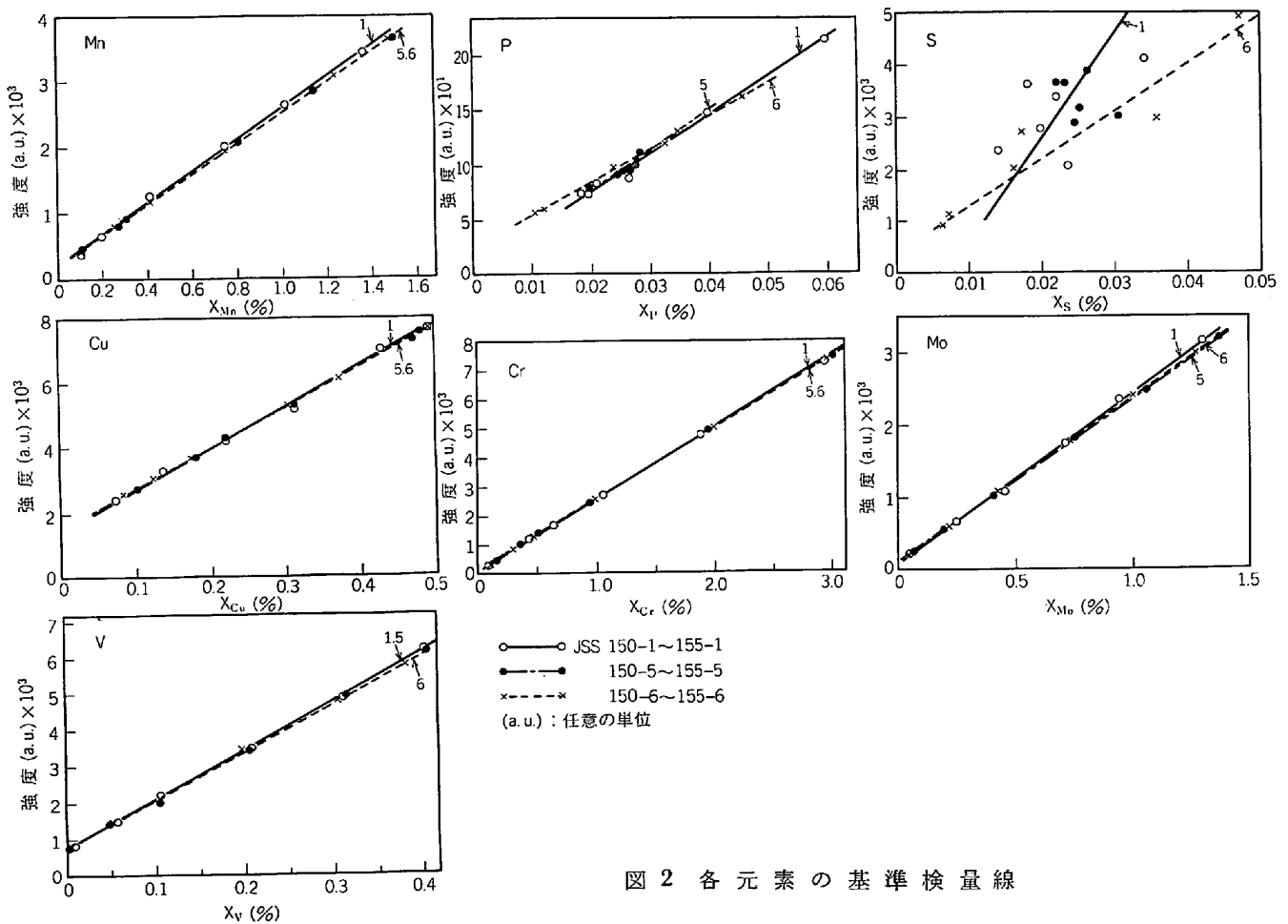


図2 各元素の基準検量線

定量値と標準値との比較を行った(表7)。当然であるが、各組の基準定量線からその組の定量値を求めた場合が標準値からの偏りもばらつきも小さい。JSS 150-6~155-6 を基準として比較すると JSS 150-1~155-1 では Mn, P, S, Cu, Cr, Mo および V に定量値の偏りとばら

つきの増加が見られる。また JSS 150-5~155-5 では P, S, Ni および V に定量値の偏りあるいはばらつきの増加が見られる。従つて旧 JSS の (150-1~155-1) および (150-5~155-5) では新シリーズの (150-6~155-6) とは異なる検量線を示していると考えられる。差のある

元素の各基準検量線を図2に示す。定量値と標準値間の偏りを、JSS 標準値決定時の化学分析の所間許容差を基準として判断するとほとんどの元素は許容差内にある。特に 150-1~155-1 シリーズに許容差から外れるものが多いが、おのおのの差が標準値の問題であるか、熱履歴その他の影響であるかは不明である。PおよびSについては各シリーズごとに完全に異なった検量線となっており、またMoも152-1と153-1の二試料のため異なる

た検量線を示している。しかし他の元素については多少ばらつきのあるものの、同一検量線に属すると見なし得る。化学分析技術の発達を考慮すると最新の標準試料シリーズの方が信頼性が高いと考えられる。

3.4 他の標準試料系列と新 JSS 標準試料との比較

同じ成分含有率範囲の他の JSS の標準試料系列、NBS および BAS 標準試料を用いてそれぞれ基準検量線を作成し、新 JSS 150-6~155-6 を定量した。ただし NBS

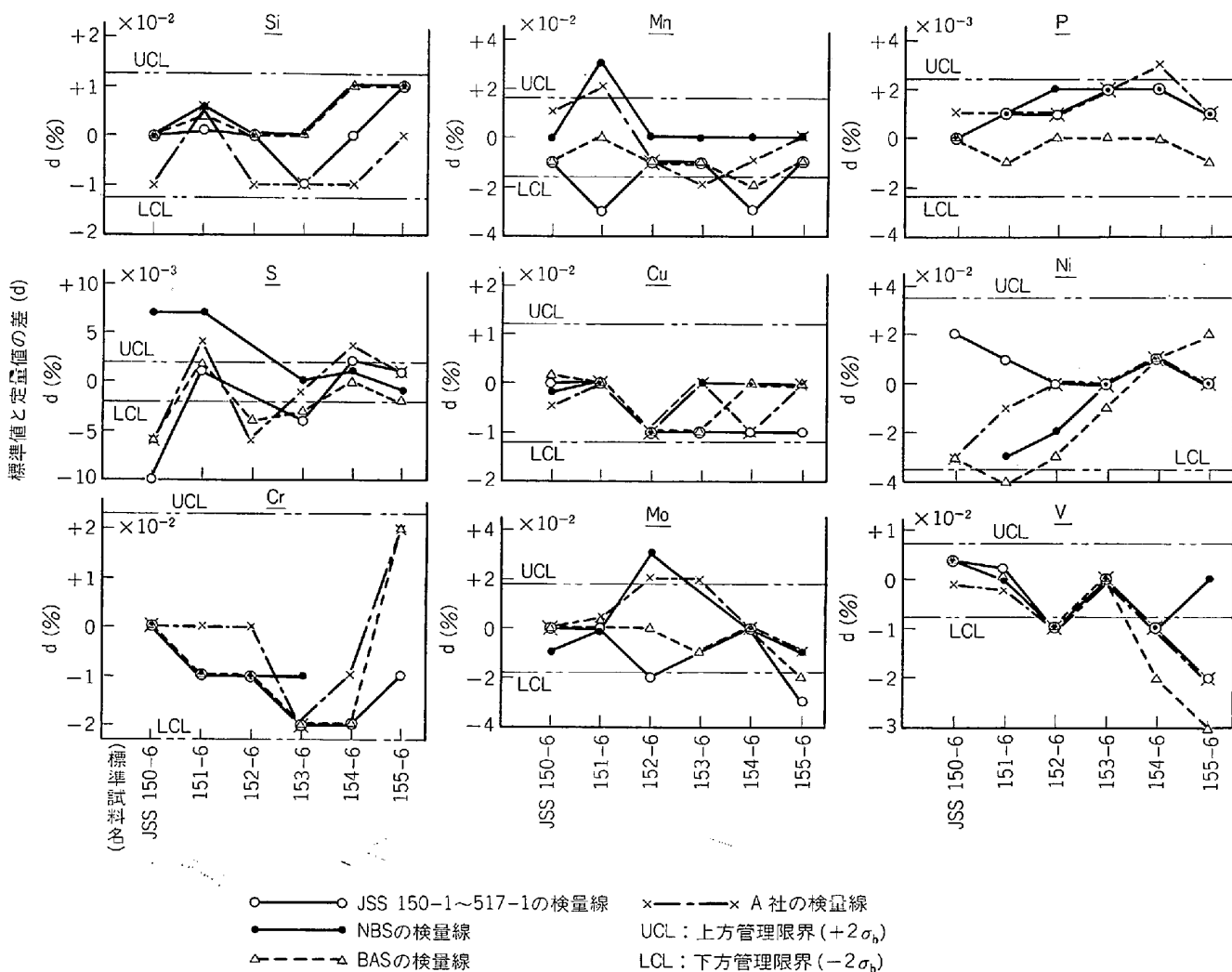


図3 各標準試料ごとの検量線による定量値の偏り

表8 新 JSS 150-6~155-6 の標準値の正確さ比較

基準検量線用標準試料	偏り (\bar{d}) とばらつき (σ_d)	元 素 名									
		Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	
JSS 150-1 ~517-1	\bar{d}	0.0002	-0.0167	0.0011	-0.0020	-0.0067	0.0067	-0.0117	-0.0100	-0.0057	
	σ_d	0.0064	0.0103	0.0008	0.0049	0.0051	0.0082	0.0076	0.0138	0.0092	
NBS	\bar{d}	0.0043	0.0050	0.0013	0.0028	-0.0020	-0.0025	-0.0075	-0.0037	-0.0032	
	σ_d	0.0049	0.0123	0.0009	0.0038	0.0040	0.0119	0.0047	0.0049	0.0062	
BAS	\bar{d}	0.0040	-0.0100	-0.0003	-0.0022	-0.0030	-0.0133	-0.0067	-0.0036	-0.0092	
	σ_d	0.0049	0.0064	0.0005	0.0028	0.0055	0.0242	0.0150	0.0090	0.0135	
A社製	\bar{d}	-0.0058	-0.0017	0.0015	-0.0008	-0.0042	-0.0050	-0.0017	0.0026	-0.0072	
	σ_d	0.0067	0.0147	0.0009	0.0044	0.0049	0.0138	0.0132	0.0106	0.0077	

および BAS の検量線では一部の成分で外挿となるものがあり、これらは除外した。また A 社の社内基準検量線を用いて同様に定量した。箇々の定量値と標準値の差を図 3 に、他の標準試料系列との平均偏差およびばらつきを表 8 に示す。各標準試料系列を基準として新 JSS 150-6~155-6 の定量値を比較すると、次の各成分で標準値に差があると考えられる。

基準とした標準試料	JSS 150-6~155-6 で差のある元素
他の JSS	Mn, P, S, Cu, Cr, Mo, V
NBS	P, S
BAS	Ni, Cr V
A 社検量線	P, S, Cu V

他の JSS を基準とした場合の偏りおよびばらつきから見ると、3.3 で新旧 JSS 150~155 シリーズの比較検討の際に問題となった元素にやはり差が生じている。ただ基準が逆のため符号として逆の傾向に現れており、偏りの絶対値の大きさはほぼ同等である。また V について、BAS の検量線を用いた場合に差が大きいが、BAS 系列には C 含有率が 1% を超える二試料が含まれており、V 炭化物の析出状態が異なるためか強度がいちじるしく高くなっている。このため検量線の勾配が他の場合より大きいのが原因であろうと考えられる。一方 JSS 155-6 は V : 0.41(%) に対して C : 0.05(%) といちじるしく低いため、炭化物の析出状態が他の試料とは異なり、強度が低いと考えられる、しかし図 3 で JSS の標準値決定時の化学分析法の所間精度を基準として判断すると、Si, Cu, Ni, Cr, Mo は標準値として使用可能である。Mn は旧 JSS および BAS に対して低値傾向になり、P は旧 JSS および NBS に対してやや高値傾向になる。また JSS 155-6 の V は炭化物の析出状態が他の試料と異なると考えられる。従つてこれらについては使用時に検討が必要である。また S は基準検量線からのばらつきも大きく、蛍光 X 線分析では標準値としての使用は困難と思われる。

3.5 S の定置値のばらつきの原因

前述のように S については用いたどの標準試料群でも基準検量線が相互にいちじるしく異なり、また推定基準値も検量線からのばらつきが大きい。各基準検量線の相違を図 4 に示す。この原因を検討するため JSS 150-1~155-1, 150-5~155-5 および 150-6~155-6 の三シリーズ 18 試料について推定基準値と測定 X 線強度の関係を調査した。図 5 に示すように各親番号 (15X) ごとの関係では良い相関を示している。またこの検量線と試料中の Mn 含有率との関係を調べると一般に Mn 含有率が低くなるほど検量線は右に移動している。次に JSS 154-1 [Mn : 1.04, S : 0.016(%)] および 152-6 [Mn : 0.42, S : 0.044(%)] の二試料について MnS の析出状態を EPMA で観察した。写真 1 に見られるように Mn の低

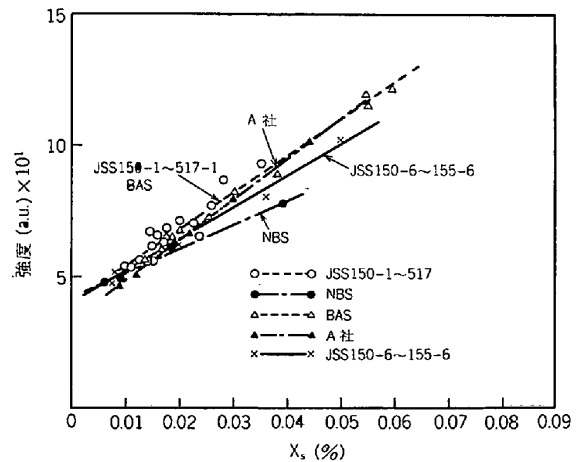


図 4 各標準試料群の S 基準検量線

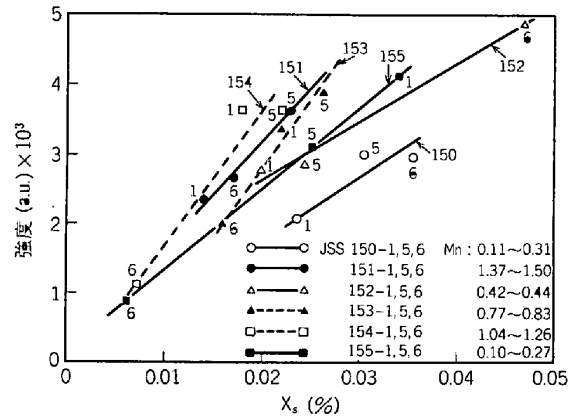


図 5 S の X 線強度への Mn の影響

い 152-6 では、MnS は伸延された紐状あるいは小粒状となつてはいるが、Mn の高い 154-1 では少数の幾分粗大な粒として存在している。この析出状態の差には造塊法、圧延温度、圧下率および熱処理の影響も考えられ、各標準試料中の MnS の析出状態が異なると測定 X 線強度も変化するものと推察される。従つて現状では各分析室ごとに、熱履歴および硫化物の析出状態に適合した標準試料群を用いて検量線を作成する以外に適当な解決法はないと考えられる。

4. 結 言

蛍光 X 線分析法を用いて新 JSS 低合金鋼 A シリーズ (150-6~155-6) の標準試料としての評価を行つた結果、以下の事項が明らかになつた。

- 1) 新 JSS 低合金鋼 A シリーズは JIS 法に準じて基準検量線法を用いれば、S を除いて検量線からのばらつきが少ない良好な標準試料群である。
- 2) 蛍光 X 線分析的に見て、新 JSS の試料内偏析は認められない。
- 3) JSS 15X シリーズは今回の物と旧試料との間で、標準値に偏りの認められる元素があるが、P と S を除けば同一検量線に属すると見なし得る。今回の JSS 150-6

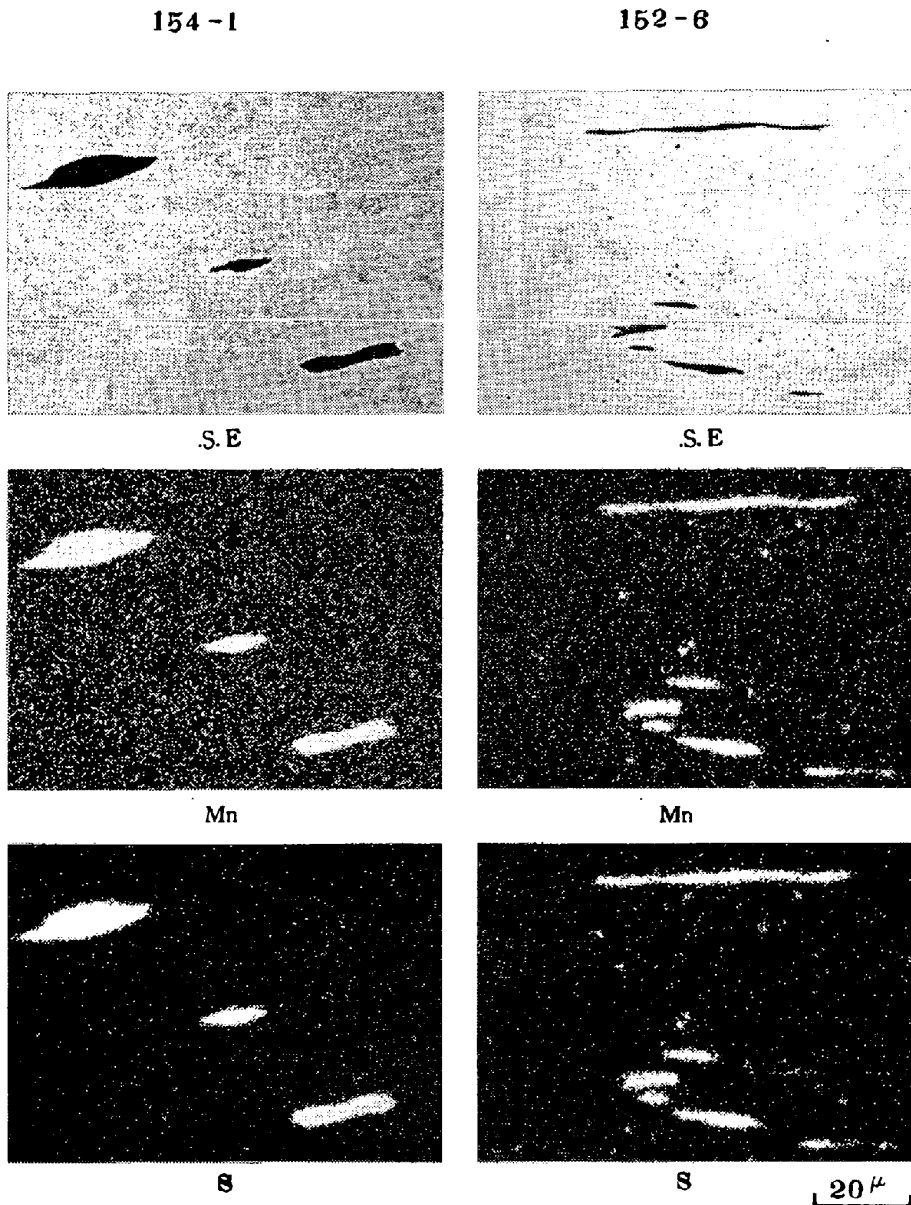


写真 1 標準試料中の MnS の二次電子像と特性 X 線像

~155-6 は P と S についても含有率が一樣な分布になつており、化学分析技術の発達を考慮すると信頼性が高いと考えられる。

4) 他の JSS 系列, NBS および BAS などと若干標準値に差があると考えられる元素も見られるが、総合的に判断すると Si, Cu, Ni, Cr および Mo は標準値として使用可能である。Mn および P は NBS または BAS と多少傾向的な差が生じ、また JSS 155-6 の V の標準値は C が低いいため炭化物の析出状態が異なると考えられるので、使用時には検討が必要である。S は標準値として使用することは困難である。

5) S の標準値はいずれの標準試料群を用いても検量線からのばらつきが大であり、これは硫化マンガンの析

出状態および熱履歴によると考えられる。現状では各分析室の分析試料と熱履歴および硫化物の析出状態が適合した標準試料群を用いる必要がある。

本報告の実験担当箇所は川崎製鉄(株)技術研究所および大同特殊鋼(株)中央研究所であることを特に付記して感謝する。

文 献

- 1) JIS G-1256 鉄鋼のけい光 X 線分析方法
- 2) 日本鉄鋼協会共同研究会：第 38 回鉄鋼分析部会 螢光 X 線分析分科会 (1980) (私信)
- 3) 日本鉄鋼協会：鉄鋼の工業けい光 X 線分析方法 (1973), p. 125
- 4) 同上 p. 116