

## 論 文

二強度法を用いるパルス分布測光-発光分光分析  
による鋼中アルミニウムの態別定量

伊藤六仁\*・柳田 稔\*・伏田 博\*・成田正尚\*

Emission Spectrochemical Determination of Aluminium in Steels by  
Two-intensity Method with Pulse Height Distribution Analyzer

Minao ITO, Minoru YANAGYIDA, Hiroshi FUSHIDA, and Masanao NARITA

## Synopsis :

On rapid determination of total, acid soluble and insoluble contents of aluminium in steel by emission spectrochemical method with pulse height distribution analyzer, it was made clear that each intensity of pulse distribution was composed of several factors, such as soluble and insoluble aluminium, interfering elements and background, and that influence degrees of these factors change with pre-spark pulses and kind of intensity. Among these factors, influence degree ratio of insoluble to soluble aluminium changed from 1.47 to 3.05 in this study. This fact was the cause of error in using one intensity method. In order to eliminate this error, the ratio should be corrected by using two intensities which are different in the ratio. Good accuracy for determining total, soluble and insoluble aluminium was obtained by using 40% and 70% intensities at 2000 pre-spark pulses. It was also found on standardization method of this two-intensity method that coefficient ratio for two intensities of calibration equation can be considered constant and that almost the same standardization method as one-intensity method can be used.

## 1. 結 言

鉄鋼の発光分光分析法はパルス分布測光装置（以下 PDA という）の開発<sup>1)</sup>により、不均質な相が存在する試料を測定するときの精度及び正確さが向上すると共に、均質または不均質に存在する元素の態別定量に有効な分析法となつた。すなわちこの PDA を用いれば、発光分光分析で通常行われている測定時間中の多数回放電を 1 放電ごとの単位強度の度数分布として測定可能であり、またこの度数分布の形状を解析することにより態別定量が行われている。この強度分布の解析方法としては分布の歪み状態から分布のすそ部の強度を推定する小野らの方法<sup>2)</sup>（以下歪み強度推定法という）や測定された強度分布が 2 個の異なる強度分布の和であるとし、全強度分布を 2 個の強度分布に分離して解析を行う成田らの強度関数分離法<sup>3)</sup>などがあり、Al の態別定量に有効に利用されている。一方、山田ら<sup>4)</sup>は予備放電時間の経過による B の強度変化量が ineffective B 含有率とよく対応することを全積分法において見出し、小野寺ら<sup>5)</sup>は PDA 測定の強度分布の中央値が予備放電回数及び測定放電回数を変えたとき、どのように変化するかを検討

し、時差法による酸不溶性 Al 定量の最適条件を定めている。これに対し、著者ら<sup>6)</sup>は B の態別定量に際して予備放電時間及び PDA 測定の度数分布上の位置によつて変化する発光強度は、すべて酸可溶性 B と酸不溶性 B の影響を受けるため、酸不溶性 B 定量に予備放電時間を変えた 2 強度の差、すなわちいわゆる時差法では正確さが悪くなることを明らかにし、予備放電時間の異なる 2 強度の一次式として酸可溶性 B、または酸不溶性 B の影響度を補正すれば、B の態別定量が正確に実施できることを明らかにした。

この B の態別定量では時差法の修正として、予備放電時間の異なる 2 強度を変数とした一次式を用いた。これは酸不溶性 B の影響度が放電初期にのみ強いためであつた。このため予備放電時間を変えた測定が必要となるばかりでなく精度が悪いといわれる放電初期の測定が必要となる。

一方、時差法の立場を離れて 2 個の強度を用いる一次式による態別定量として考えると、酸可溶性成分と不溶性成分の影響度が異なる 2 個の強度が得られるならば、予備放電時間の変化は関係ないとも考えられる。また、2 個の強度を変数とした定量式を用いる二強度法は、通

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 10 月 12 日受付 (Received Oct. 12, 1982)

\* 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratories, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

常用いられている一強度法に比べて、発光強度の経時変動に対する標準化方法が複雑になる。

本報告では鉄鋼中 Al の態別定量を取り上げて、予備放電時間を変えた PDA 測定による強度分布上の各強度の構成を調査し、二強度法における 2 個の強度の選択条件について検討を行うと共に、標準化方法についても検討し、一強度法とほぼ同等に取り扱い得ることを確認した結果について述べる。

## 2. 実 験

### 2.1 装 置

本検討に使用した装置は(株)島津製作所製の光電測光式真空型発光分光分析装置で、凹面曲率半径 1000 mm の回折格子を使用した分光器 GVM-1000、発光装置 SG-400 及びパルス強度分析器を内蔵した測定装置 RE-11 からなり、その測定条件を Table 1 に示した。

### 2.2 試 料

酸可溶性 (Sol.) Al 及び酸不溶性 (Insol.) Al 含有率が広く変化している自社製試料 30 個を実験試料として用いた。実験試料は低合金鋼からステンレス鋼及びその類似鋼種までを含み、溶鋼から採取・急冷した溶湯試料であり、その成分含有率範囲を Table 2 に示す。こ

Table 1. Measuring conditions.

Spectrometer : GVM-1000
Dispersion : 0.46 nm/mm
Blaze wavelength : 200 nm
Entrance slit width : 30 $\mu$
Exit slit width : Al 50 $\mu$ , Fe 100 $\mu$
Analytical line : Al I 396.15 nm, Fe I 287.42 nm
Excitation source : SG-400
Secondary voltage : 400 V
Capacitance : 2 $\mu$ F
Inductance : 10 $\mu$ H
Resistance : Residue
Discharge per sec : 400 in analysis
Counter electrode : W-rod, 6.2 mm $\phi$ , 30 $^\circ$ cone
Analytical gap : 5 mm
Argon gas flow rate : 4 l/min

Table 2. Content ranges of the samples used.

Element	Content range (%)
C	0.01~0.48
Si	0.17~0.52
Mn	0.08~2.48
Cu	0.02~1.09
Ni	0.09~21.13
Cr	0.10~26.23
Mo	0.01~3.76
Fe	50.3~97.5
Total Al	<0.001~0.060
Sol. Al	<0.001~0.059
Insol. Al	<0.001~0.006

れら試料中の Sol. Al 及び Insol. Al 含有率は JIS G 1257-1975 に準じ、原子吸光光度法によつて定量した。またその含量を全 (Total) Al とした。

### 2.3 測定方法

試料の測定面を炭化けい素質 #60 研磨布を用いて研磨して測定に供した。PDA 法では 1 回の放電ごとに内標準元素である Fe の強度を測定し、その Fe 強度が異常値を示すときの測定値を除くことが可能である。この Al の測定では Fe 強度の平均値に対して 125% 及び 75% の強度を上限及び下限とし、Fe 強度がその上下限をはずれたときの Al の測定値は発光が異常であるとして棄却した。測定は予備放電後に 2000 回の放電を行つて各放電ごとの単位強度をサンプリングすることとし、これを同一研磨面内で場所を変えて 2 回行い、その平均値を用いた。

PDA 測定の強度としては予備放電回数を  $t$  回としたとき、中央値の外にも強度分布上で強度の低い方から数えて  $a\%$  番目の強度を  $I_{a(t)}$  として求めることができる。この検討では強度分布上の各強度の特徴を把握するため、 $a$  として 10% から 10% きざみに 90% までとることとした。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 Al の発光強度の経時変化

一般に発光分光分析では発光強度が安定するまで予備放電を行つてから測定が行われる。予備放電回数を決めるため Al の瞬間強度と放電開始からの放電回数との関係、いわゆる  $I-t$  曲線を求めた。これを Fig. 1 に示す。これより安定後の強度として予備放電 2000 回後の強度をとることとした。また、先の B についての検討時<sup>5)</sup>、 $I-t$  曲線で変化の大きい放電初期の強度で Insol. B の影響度が高かつたことを参考に、この Al の検討では放電初期の強度についても比較検討することにした。この放電初期の強度としては Fig. 1 の  $I-t$  曲線で放電開始から 200 回の放電までは強度の変化が非常に大きいのでこの部分を除き、予備放電 200 回とすることにした。

### 3.2 各強度の測定精度

強度分布上の各強度  $I_{a(t)}$  の測定精度を比較するため、2 回放電の範囲  $R_2$  から標準偏差を求め、平均強度に対する変動係数  $C.V. \%$  として表した。これを Fig. 2 に示す。これより次のことがわかつた。

① 予備放電 200 回と 2000 回とを比較すると 200 回の強度の方が変動係数が大きい。これは 3.1 で述べたごとく、 $I-t$  曲線でまだ十分に安定となつていない時

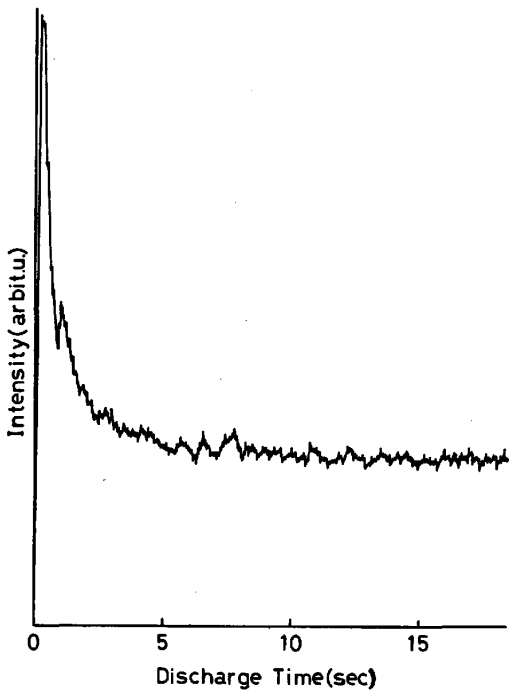


Fig. 1. Intensity-time curve. The sample contains 20 ppm of sol. aluminium and 30 ppm of insol. aluminium. A second of discharge time corresponds to 400 discharges.

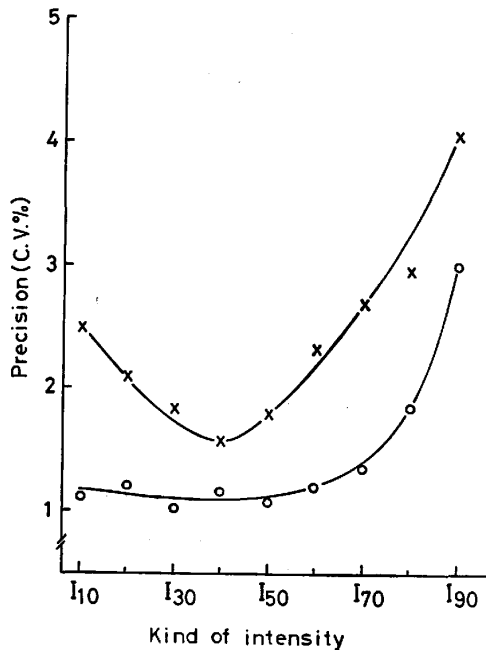


Fig. 2. Precision of each kind of intensity.   
 × : pre-spark discharge  $t=200$ , ○ :  $t=2000$ .

期の測定であるから当然といえる。

② 予備放電 200 回では  $I_{40(200)}$  で変動係数が小さく、強度分布のどちら側に偏つても変動係数が大きくなる。これは強度の強い側で著しい。一方、予備放電 2000 回では  $I_{10(2000)}$  から  $I_{50(2000)}$  まではほとんど差はな

く、それより強度の強い側では変動係数が大きくなり、 $a$  が 70 を越えると急激に大きくなる。

3.3 発光強度の構成

前報<sup>5)</sup>の B の態別定量では PDA 測定による強度分布における各発光強度  $I_a(t)$  は Sol. 及び Insol. 成分の含有率、スペクトル線の重なり及びバックグラウンドの一次式として表されることを示した。その強度構成式を Al の場合に適用すると次式のごとくなる。

$$I_a(t) = l_a(t) \cdot \text{Sol. Al} + m_a(t) \cdot \text{Insol. Al} + \sum_j b_{ja(t)} \cdot W_j + n_a(t) \dots \dots \dots (1)$$

ここで  $l_a(t)$ ,  $m_a(t)$ ,  $b_{ja(t)}$  及び  $n_a(t)$  は常数,  $W_j$  は共存元素  $j$  の含有率 (%) である。Al の測定線 396.15nm には鉄-共存元素の二元系試料を用いた共同実験<sup>6)</sup>で Mo, Ni 及び Cr の 3 元素が影響することが明らかにされているので、以下の検討では  $j$  としてはこの 3 元素をとりあげることにした。また、測定された Al の強度は Fe の 287.42 nm 線を内標準として、その強度比として表される。したがって Fe の含有率が変化すればその影響を受けることになる。この影響を除くため、(1) 式の右辺の各含有率は  $100/\text{Fe}\%$  倍した値を用いることにした。

実験試料 30 個の測定強度及び成分含有率を用い、各強度  $I_a(t)$  ごとに (1) 式の常数を最小二乗法により求めた。これを Table 3 に示す。(1) 式の常数  $l_a(t)$ ,  $m_a(t)$  及び  $b_{ja(t)}$  は各強度に対する Sol. Al, Insol. Al 及び  $W_j$

Table 3. Coefficients of intensity composition formulas.

Kind of intensity		Coefficient*						
$a$	$t$	$l$	$m$	$b_{\text{Mo}}$	$b_{\text{Ni}}$	$b_{\text{Cr}}$	$n$	
10	200	13.33	20.85	0.1754	0.0059	-0.0062	0.334	
20	200	14.60	24.46	0.1854	0.0056	-0.0056	0.334	
30	200	15.36	27.14	0.1906	0.0058	-0.0055	0.344	
40	200	16.11	29.12	0.1968	0.0058	-0.0051	0.352	
50	200	16.87	32.21	0.2032	0.0060	-0.0049	0.358	
60	200	17.54	35.33	0.2093	0.0063	-0.0048	0.372	
70	200	18.28	38.95	0.2146	0.0064	-0.0047	0.391	
80	200	18.93	45.66	0.2166	0.0066	-0.0049	0.422	
90	200	19.16	58.41	0.2144	0.0069	-0.0055	0.502	
10	2,000	11.63	17.08	0.1632	0.0064	-0.0052	0.269	
20	2,000	12.84	19.61	0.1664	0.0075	-0.0049	0.277	
30	2,000	13.76	22.88	0.1795	0.0065	-0.0045	0.281	
40	2,000	14.59	25.14	0.1868	0.0066	-0.0042	0.288	
50	2,000	15.33	27.42	0.1935	0.0067	-0.0040	0.299	
60	2,000	16.09	30.77	0.1994	0.0070	-0.0038	0.310	
70	2,000	16.90	34.79	0.2050	0.0074	-0.0037	0.327	
80	2,000	17.79	40.42	0.2114	0.0081	-0.0038	0.356	
90	2,000	18.70	51.50	0.2181	0.0091	-0.0041	0.425	

\* Intensity composition formula :   
  $I_a(t) = l \cdot \text{Sol. Al} + m \cdot \text{Insol. Al} + b_{\text{Mo}} \cdot W_{\text{Mo}} + b_{\text{Ni}} \cdot W_{\text{Ni}} + b_{\text{Cr}} \cdot W_{\text{Cr}} + n$

の影響度を, また  $n_a(t)$  はバックグラウンドの大きさを示す値である. Table 3 より各因子の  $I_a(t)$  に対する影響度は  $t$  が小さいほどまた  $a$  が大きいほど大きいことがわかる. しかし  $I_a(t)$  に対する各因子の影響度の比較は  $I_a(t)$  の大きさが  $a$  または  $t$  によつて変わるので Table 3 では不明確である. このため  $m_a(t)$ ,  $n_a(t)$  及び共存元素の中で影響度の大きい  $b_{Mo a(t)}$  の  $I_a(t)$  に対する比を求め, これを Fig. 3 に示した.

まず  $m_a(t)/I_a(t)$  比は各強度における Insol. Al と Sol. Al の影響度比を示す値と考えられる. Fig. 3 において  $t$  の大小で比較すると  $t=2000$  の時は  $t=200$  に比べやや小さいが大きな差はない. このことは前報<sup>5)</sup> の B の場合とは異なり, 予備放電回数を変化させても強度分布における歪み状態が維持されることを意味する. Table 3 の  $t=2000$  の強度構成式を実験試料中の Sol. Al = 0.009% 及び Insol. Al = 0.004% の Cr ステンレス鋼試料に適用すると Fig. 4 のごとくなる. すなわち各強度は Sol. Al, Insol. Al, 共存元素の重なり及びバックグラウンドの4種類の構成因子の強度の和であり,  $a$  が大きくなると各構成因子の強度が増加するが, Sol. Al に比べ Insol. Al による強度の増加が大きいことを示している. この Fig. 3 及び 4 は  $a$  が 10~90 の間では強度分布上の各強度はすべて Sol. Al と Insol. Al の両方

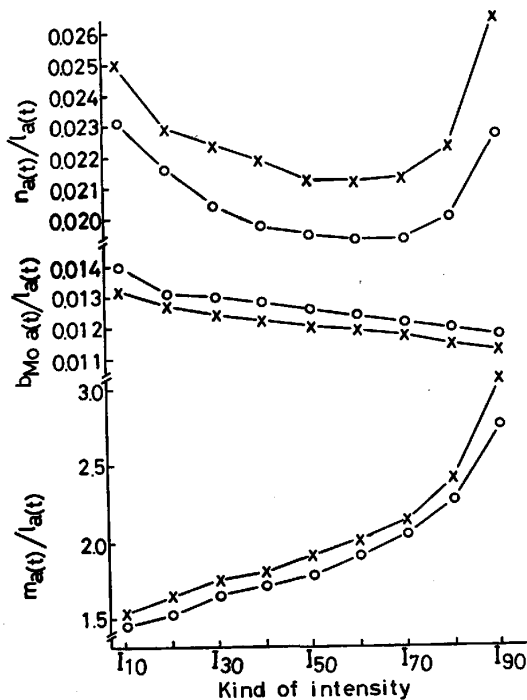


Fig. 3. Ratio of influence degree of insol. aluminium,  $m_a(t)$ , molybdenum,  $b_{Mo a(t)}$ , and background,  $n_a(t)$ , to that of sol. aluminium,  $I_a(t)$ .  
×:  $t=200$ , ○:  $t=2000$ .

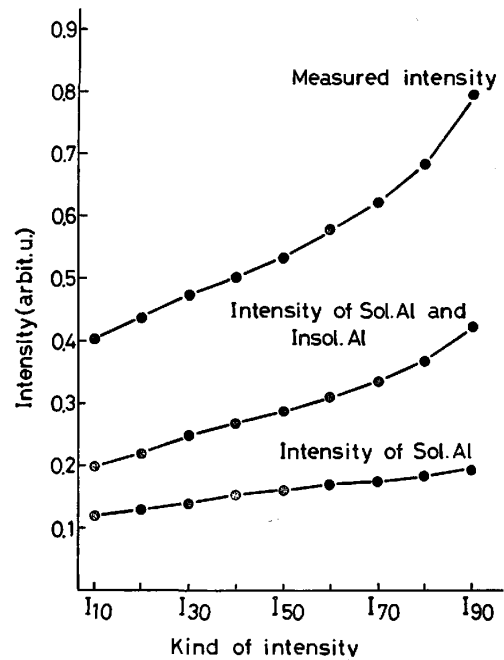


Fig. 4. Intensity composition of a chromium stainless steel sample containing 90 ppm sol. aluminium and 40 ppm insol. aluminium after 2000 pre-spark pulses.

の影響を受け,  $m_a(t)/I_a(t)$  比が最小でも 1.47 であることは Insol. Al の影響度が最小でも Sol. Al の 1.5 倍であることを示している. このことは Insol. Al が関与した放電による単位強度と関与しない放電による単位強度とが合成されて強度分布が形成されているとする歪み強度推定法などの考え方とは異なつた結果である. しかし歪み強度推定法で Al の態別定量が可能なのは疑う余地のないことである. これは Fig. 3 で  $a$  が 60 を越えると  $m_a(t)/I_a(t)$  比が急に大きくなることから, 測定された強度分布を 2 個の強度分布に分離するというはこの比が比較的小さい強度と大きい強度に分離すると思えば理解可能と思われる. 更にこの Fig. 3 の結果は Insol. Al が不均質に存在し, 測定面中でその Insol. Al を含む場所での放電と Insol. Al を含まない場所での放電があるという考え方で否定するものか, あるいは 1 回の放電は次回以降の放電に影響を与え, そのため Insol. Al を含まない場所での放電でもその回以前の放電における Insol. Al の影響を受け, 結果としてすべての単位強度は Sol. Al と Insol. Al の両方の影響を示すことになるのか, 今後の検討が必要であろう.

次に Fig. 3 の  $n_a(t)/I_a(t)$  比は各強度におけるバックグラウンドの比率を示す. すなわち  $a$  が 40 から 70 の間でバックグラウンドが小さくなり, かつ  $t=2000$  のときが  $t=200$  よりバックグラウンドが小さいことを示し

ている。一方、Table 3 の強度構成式の常数についてみると強度の主な構成因子である Sol. Al, Insol. Al 及びバックグラウンドに対する  $I_{50(2000)}$  強度の常数は  $I_{50(200)}$  強度の常数のそれぞれ 0.91, 0.85 及び 0.84 倍と小さくなっている。このことから Fig. 1 の  $I-t$  曲線の放電初期における強度の低下は各構成因子からの強度が全体として低くなる中で、Insol. Al 及びバックグラウンドによる強度の低下がやや多いことがわかる。

次に Mo のスペクトル線の重なり量を示す  $b_{Mo a(t)}/I_{a(t)}$  は Fig. 3 に示すごとく  $a$  が大きくなると小さくなるが、 $a$  及び  $t$  によつて大きくは変化しない。一方、Table 3 で  $b_{Cr a(t)}$  の値は負になつている。スペクトル線の重なりは本来正の値を示すはずであるが、この負の値は重なり効果以外の共存元素効果を示しているのか、あるいはこの検討で採用した Fe 量補正の方法に問題があるのか判然としないが、数値が小さいのでそのままとした。

3.4 一強度法による Al の定量

前述のごとき構造を持つ強度分布上の各強度をそのまま使用して Sol., Insol. または Total Al を定量する一強度法には当然問題が残ると予想される。このことの確認のため(2)で示した一強度法の定量式を各強度について求め、正確さを計算した。これを Fig. 5 に示す。

$$\text{Sol. Al} = u_s \cdot I_{a(t)} + \sum_j c_{sj} \cdot W_j + v_s \dots \dots \dots (2)$$

ここで  $c, u$  及び  $v$  は常数、接尾語 S は Sol. Al 定量式

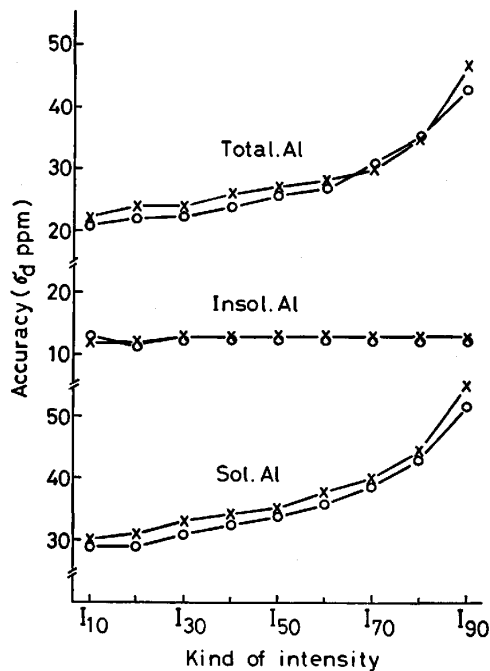


Fig. 5. Accuracy of determining sol., insol. and total aluminium by using one intensity method. x : t=200. o : t=2000.

の常数を示し、Insol. または Total Al 定量のときは S を I または T と読み替える。

一強度法の定量式(2)と強度構成式(1)を比べてみれば Sol. Al の定量には影響度比  $m_{a(t)}/I_{a(t)}$  ができるだけ小さいことが必要であり、逆に Insol. Al 定量にはこの比が大きいことが必要で、また Total Al を正確に定量するためにはこの影響度比が 1 に近いことが必要である。Fig. 5 と Fig. 3 を比較すると Sol. Al と Total Al の定量では影響度比との関係が明確に示されている。一方、Total Al と Sol. Al の含有率はあまり差がないが、 $I_{10(2000)}$  強度による Total Al 定量の正確さは Sol. Al 定量の正確さに比べてかなりよい。これは  $I_{10(2000)}$  強度の影響度比が 1.47 で Total Al 定量の理想条件である 1 にある程度近いのに対し、Sol. Al 定量の理想条件である 0 からは離れているためと考えられる。これに対し Insol. Al 定量の正確さは影響度と関係なく一定の値を示している。これは Table 2 に使用した実験試料の Sol. Al 含有率が Insol. Al 含有率に比べて多いので、影響度比の差が正確さに影響を与えなかつたものと考えられる。

3.5 二強度法による Al の態別定量

強度分布上の各強度  $I_{a(t)}$  に対する影響度比は Fig. 3 で示したごとく一強度法による Sol., Insol. または Total Al 定量に不適であることを 3.4 で示した。この一強度法では得られない適正な影響度比を得るには影響度比が異なる 2 個の強度を用いて補正すればよい。

二強度法による態別定量は、2 種類の強度  $I_1$  及び  $I_2$  を用いて次式で表される。

$$\text{Sol. Al} = p_s \cdot I_1 + q_s \cdot I_2 + \sum_j d_{sj} \cdot W_j + r_s \dots \dots \dots (3)$$

ここで  $d, p, q$  及び  $r$  は常数、接尾語 S は Sol., Insol. Al または Total Al 定量のときは S を I または T と読み替える。

先に述べた予備放電 200 回及び 2000 回での強度分布における 10, 20, ..., 90% 目の強度 18 種類の中の 2 種類の強度の組み合わせについて(3)の定量式の常数を最小二乗法により求め、その正確さを計算した。これを Fig. 6~8 に示す。これらの結果から二強度法の組み合わせについて次のことが明らかとなつた。

① 全体として比べると予備放電回数を 2 通りにとつた各組み合わせの中で  $t=200$  と  $t=2000$  の異なる  $t$  の組み合わせの正確さが悪く、次が  $t=200$  の強度の組み合わせであり、 $t=2000$  の強度の組み合わせの正確さがもつともよい。 $t=200$  の強度の組み合わせより  $t=2000$  の強度の組み合わせがよいのは Fig. 2 の測定精度及び

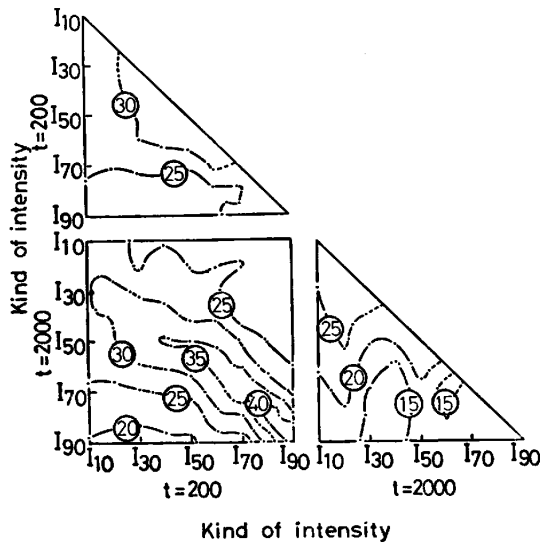


Fig. 6. Accuracy of determining sol. aluminium by using two intensities method. The numbers in the figure represent accuracy as  $\sigma_d$  ppm.

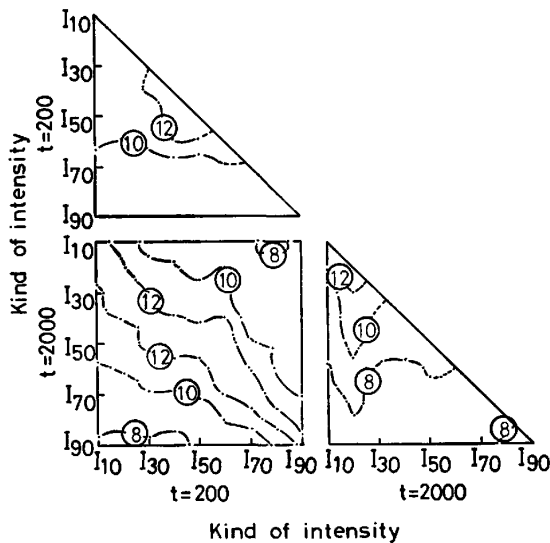


Fig. 7. Accuracy of determining insol. aluminium by using two intensities method. The numbers in the figure represent accuracy as  $\sigma_d$  ppm.

Fig. 3 のバックグラウンド強度との対応で理解できるが、異なる  $t$  の組み合わせのとき正確さが悪くなる理由ははつきりしない。前報の B の定量のときと異なり、予備放電回数を変えても影響度比  $m_{a(t)}/I_{a(t)}$  がほとんど変化しない Al の場合には予備放電回数の異なる強度の組み合わせによる特別な利点はないので、一定の予備放電回数での強度分布における強度の組み合わせを用いた方がよい。

② 各図共に  $a$  の値が近い左上から右下への対角線近傍で正確さが悪い。これは影響度比が等しくなれば二強

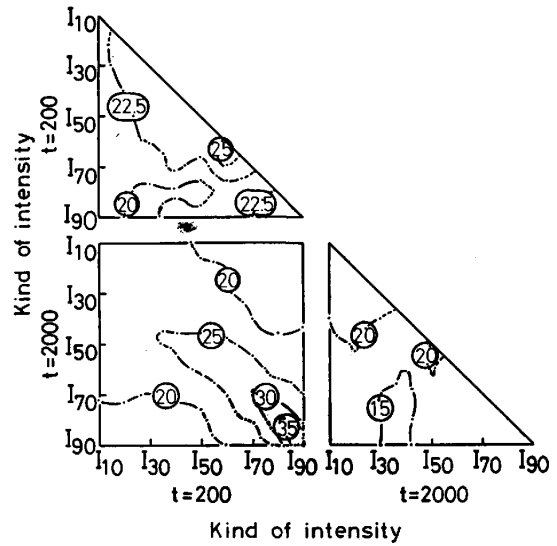


Fig. 8. Accuracy of determining total aluminium by using two intensities method. The numbers in the figure represent accuracy as  $\sigma_d$  ppm.

度法の意味がなくなるので当然といえる。 $t=200$  と  $t=2000$  の強度の組み合わせで Sol. 及び Total Al を定量するとき、右下すなわち  $a$  が 90 に近い強度間の組み合わせは著しく正確さが悪い。これは Fig. 2 の精度及び Fig. 5 の一強度法での正確さの悪さの影響と考えられる。

③ 予備放電回数が同じ強度の組み合わせでは  $a=60 \sim 90$  の強度と  $a=10 \sim 60$  の強度の組み合わせのとき正確さがよい。これは Fig. 3 で  $a$  が 60 を越えると影響度比が急に大きくなり、影響度比の差の大きい強度の組み合わせになるためと考えられる。その中でも  $t=2000$  の強度間の組み合わせによる Sol. 及び Total Al 定量のとき、 $a=60 \sim 90$  の強度と  $a=30 \sim 40$  の強度の組み合わせの正確さがもつともよい。これは同じ影響度比の強度なら Fig. 2 の精度がよくかつ Fig. 3 のバックグラウンドの強度比  $n_{a(t)}/I_{a(t)}$  が小さい強度を用いた方がよいことを示す。

④ 二強度法では強度の組み合わせがよければ一強度法に比べ正確さが大幅に改善される。すべての組み合わせの中で Sol. 及び Total Al 定量には  $I_{40(2000)}$  と  $I_{70(2000)}$  の強度の組み合わせの正確さがもつともよく、かつこの 2 強度の組み合わせは Insol. Al 定量にも良好であった。この二強度を用いた定量式による正確さ  $\sigma_d$  は Sol., Insol. 及び Total Al に対し、それぞれ 0.0013, 0.0007 及び 0.0014% であった。このことは同一予備放電回数での強度分布内からの、2 個の強度の選択を行うことにより、十分な正確さが得られることを示している。

一方、歪み強度推定法など発光分光分析における態別定量では、Sol., Insol. 及び Total の3成分の中の2成分を対応する強度との関係式を用いて定量し、残りの1成分は3成分間の関係を利用して間接的に定量している。これに対し二強度法は(3)式に示したように、どの成分にも同じ形式の定量式を用いて直接定量できる特徴を持っている。このことは標準試料との比較分析である発光分光分析では一つの長所であるといえるであろう。

### 3.6 二強度法における標準化方法

発光分光分析における強度は種々の条件によつて変動する。このため標準化試料を測定して定量式を修正する必要がある。このことはPDA法でも同様である。従来から行われている全積分法はもとより、中央値又は歪み強度を用いるPDA法など一強度法の定量式は一般に次式で表される。

$$\hat{W}_i = f(I, W_j) \dots\dots\dots (4)$$

ここで  $\hat{W}_i$  は定量元素  $i$  の定量値、 $I$  は定量元素の発光強度、 $W_j$  は  $i$  元素定量に影響を与える共存元素の含有率、そして  $f$  は  $\hat{W}_i$  と  $I$  及び  $W_j$  との関係式である。

(4)式で示される一強度法の場合の標準化は  $W_j$  についての常数を一定とし、 $I$  の変動に対して  $I$  に関する常数及びバックグラウンド常数を修正するのが通例である。この場合、1試料の強度を用いる感度または0点補正、2試料を用いる感度及び0点補正あるいは数個の試料を用いる検量線再作成などが用いられている。

これに対して二強度法の場合には(3)式で示したように(4)式の  $I$  が  $I_1$  及び  $I_2$  と置き換わることになり、(3)式で  $W_j$  が関係する常数を一定とみなしても2個の強度に対する常数及びバックグラウンド常数を標準化する必要がある。今、二強度法の定量式として Sol. Al 定量の(3)式をとりかつ検量線再作成法をとることにすると、その標準化方法としては次の2方法が考えられる。

(I) 数個の標準化試料の測定強度により、(3)式を変形した(5)式の常数  $p$ ,  $q$  及び  $r$  を最小二乗法により求める。

$$\text{Sol. Al} - \sum_j d_j \cdot W_j = p \cdot I_1 + q \cdot I_2 + r \dots\dots\dots (5)$$

(II) (5)式の常数  $p$  と  $q$  の比は一定とみなして、 $I_1 + (q/p) \cdot I_2$  を1個の変数とし、(6)式により通常の一強度法の標準化を行う。

$$\text{Sol. Al} - \sum_j d_j \cdot W_j = p(I_1 + k \cdot I_2) + r \dots\dots\dots (6)$$

ここで  $k$  はあらかじめ定められた  $q/p$  の値である。

まず Table 2 の試料について(5)及び(6)式の左辺の値を計算し、これを基準値とした。このとき  $d_j$  の値

Table 4. Comparison of standardization methods.

	Standardization method*	Reproducibility ( $\sigma$ ppm)	
		Sample A**	Sample B***
Sol. Al	I	12	10
	II	14	10
Insol. Al	I	5	7
	II	6	6
Total Al	I	9	12
	II	10	12

\* Method I : calibrated by using equation (9).

Method II : calibrated by using equation (10).

\*\* Sample A : 580 ppm Sol. Al and 10 ppm Insol. Al.

\*\*\* Sample B : 190 ppm Sol. Al and 40 ppm Insol. Al.

は3.5で求めた Sol. Al 定量式の値を用いた。この Sol. Al の基準値ができるだけ変化している4試料を選んで標準化試料とし、その基準値の範囲内の別の2試料を選んで標準化を含む日間再現性検討試料とした。この6試料を日を変えかつ測定面を研磨し直して測定し、標準化試料の測定値を用いて(I)法による(5)式の検量線を求めた。ついで得られた検量線により再現性検討試料の Sol. Al 定量値を求め、日間再現性を計算した。つぎに(I)法で求めた検量線式の  $q/p$  値を計算し、その平均値を(II)法の(6)式の  $k$  値とした。(I)法で用いた測定値を使用して(II)法の(6)式を求め、日間再現性を計算した。また、同様な方法で Insol. 及び Total Al の日間再現性を求めた。これらを Table 4 に示す。

Table 4 をみると(I)法と(II)法間で再現性の差はほとんどなく、いずれも良好な結果が得られた。日常作業では簡便な(II)法で十分であろう。

## 4. 結 論

パルス分布測光-発光分光分析法による鉄鋼中 Al の態別定量において、予備放電時間及び度数分布上の位置によつて異なる各種強度に対する態別成分の影響を、強度構成式の形で求め、正確な態別定量には、二強度法が適していることを明らかにすると共に、二強度法における測定強度の選択条件及び標準化方法について、次の事項を明らかにした。

(1) 予備放電回数 200 及び 2000 回のときの単位強度の度数分布の 10, 20, …, 90% の各強度に対する Sol. 及び Insol. Al, 重なり妨害元素 Mo, Ni 及び Cr 及びバックグラウンドの影響を明確にするため、これら因子の影響度を示す強度構成式を求めた。そして得られた強度構成式の常数の大きさあるいは比率は各構成因子の影響度を明確に示している。

(2) 各発光強度に対する Sol. 及び Insol. Al の影響度比は予備放電回数 2000 回の 10% 強度でもつとも小さく 1.47 であり、60% 以上の強度で急に大きくな

り、予備放電 200 回の 90% 強度では 3.05 であつた。このことは度数分布上の各強度を Sol. あるいは Insol. Al による強度と単純に分離することを困難にし、また一強度法による各 Al の定量に際して正確さを悪くする。

(3) 測定した各発光強度の強度構成において Sol. Al と Insol. Al の影響度比が不適當なことを是正するためには、影響度比が異なる 2 強度を用いればよい。この二強度法により正確さは一強度法に比べて大幅に向上する。もつともよい強度の組み合わせは予備放電 2000 回の 40% 強度と 70% 強度の組み合わせで、Sol., Insol. 及び Total Al 定量の正確さ $\sigma_d$ はそれぞれ 0.0013, 0.0007 及び 0.0014% であつた。このことは同一予備放電回数における強度分布内からの 2 個の強度の選択でも十分な正確さが得られることを示している。

(4) この二強度法では発光分光分析による他の態別定量法と異なり、Sol., Insol. 及び Total の 3 成分を同

じ形式の定量式で直接定量できる。

(5) 二強度法における標準化に際しては、その都度 2 種類の強度に対する検量線常数を求める必要はなく、2 種類の強度に対する常数の比率を一定として一強度法と同等に取り扱うことが可能である。

#### 文 献

- 1) 小野寺政昭, 佐伯正夫, 西坂孝一, 坂田忠義, 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2002
- 2) 小野準一, 福井 勲, 今村直樹: 島津評論, (1978), p. 5
- 3) 成田貴一, 原 寛, 徳田利幸, 森田 茂, 野々村英造, 成田多喜子: 日本金属学会誌, 43(1979), p. 1036
- 4) 山田雄康, 檜原基隆: 三菱製鋼技報, 4(1970), p. 116
- 5) 伊藤六仁, 佐藤昭喜, 伏田 博, 成田正尚: 鉄と鋼, 69(1983), p. 326
- 6) 井樋田睦, 佐藤利光: 鉄と鋼, 66(1980), p. 1718