

Table 1. Comparison of this method's results and vacuum fusion method's

		This method	V. F. method
Low C rimmed-steel	Top	0·0190 0·0231 0·0257	0·0214 0·0171 0·0196
	Mid	0·0195 0·0201 0·0198	0·0200 0·0184 0·0161
	Bot	0·0091 0·0143 0·0138	0·0195 0·0175 0·0185
High Si steel	Top	0·0064 0·0064 0·0048	0·0068 0·0064 0·0073
	Mid		
	Bot	0·0043 0·0044 0·0045	0·0038 0·0039 0·0053
Low-C killed steel	Top	0·0103 0·0081 0·0080	0·0097 0·0091 0·0095
	Mid	0·0097 0·0065 0·0086	0·0045 0·0069 0·0071
	Bot	0·0111 0·0100 0·0105	0·0104 0·0120 0·0122
Semi-killed steel	Top	0·0083 0·0062 0·0064	0·0048 0·0059 0·0057
	Mid	0·0100 0·0090 0·0089	0·0102 0·0056 0·0089
	Bot	0·0098 0·0114 0·0122	0·0151 0·0157 0·0071

VI. 結 言

本法は真空抽出法と比較して分析精度に遜色なく、バイアスもない。なお高真空の必要がないので装置は簡易化され操作も簡単である。分析時間は極端に短縮される。

また検討の結果つぎのようなことが判った。

- 捕集時間は5分が適当と思われる。
- 坩堝を取りかえた場合には1時間の空焼きを必要とする。

c. アルゴンの流量を増しても時間の短縮は望ましくない。

(7) カントレコーダーによる低合金鋼中Pの定量について

日立金属工業安来工場

○河合 重徳・浦野 元一・宮原 和男

Determination of P in Low Alloy Steels by a Quanto-Recorder.

Shigenori Kawai, Motokazu Urano
and Kazuo Miyahara.

I. 結 言

写真測光にかわる光電測光技術の発達にともない、発光分光分析における分析速度は飛躍的な向上を示した。操作が比較的容易なことなどとあいまって高度の迅速性を要求される炉中分析に対しすでに各所で実用に供されている。当社においても分析の迅速化を目的として昭和34年末カントレコーダーを設置、種々の検討を加えたのち35年3月から実際分析に適用し効果を挙げている。この種の装置の原理、構造および分析結果などについてはすでに多くの報告が行なわれているが、著者らは従来分光分析は困難とされていたPの定量について検討し、かなり良好な結果を得ることができたので、カントレコーダーによるPの分析方法について報告する。

II. 装 置

装置は島津製作所製で、高性能発光装置、分光器、測光記録装置より構成されている。高性能発光装置は高圧火花放電、各種低圧火花放電、直流弧光放電のうち、適当な放電条件を選択して発生を行なうことができる。分光器は2.2mの大型回折格子を使用しており分散能は一次で3.8Å/mm、二次で1.9Å/mmを有する。Pのスペクトル線としてはPI 2149.11Å×2を使用し、内標準はFe II 2714ÅまたはFe I 4404.75Åのいずれかを使用する。P以外には12元素の定量を行ないえる。

PI 2149.11ÅにはCu 2148.97Åが重複し、二次を用いてこの影響を防除し、さらに二次に重複するFe 4298.04Åはプリズムと鏡により除く、通常用いられる光学系を採用しているが、大型回折格子を使用したためスペクトル線の分離はかなり効果的であったと思われる。

付属設備としては室内を温度22°±1°C、湿度50%

±5% に維持する恒温恒湿装置、電圧 220V ±1V を供給する電源電圧安定装置その他がある。

III. 分析方法に関する検討

(1) S/N (signal-noise ratio) 比について

分析の際には S/N 比の大きな放電条件が好ましいので、P 含有量 0.024% (Cu 0.19%), 0.011% (Cu 0.18%) の二個の試料を用い、回路常数 L, C, R を種々に組み合わせ得られる放電のうち代表的なものについて S/N 比を求めた。発光条件は二次電圧 1000V, 放電ギャップ 2mm, 予備放電 25 秒, 積分時間 25 秒, 対極 6mmφ 黒鉛電極である。得られた結果を Table 1 に示した。

以上の結果から見れば明らかに過減衰的放電以外の条件では不可能である。過減衰的放電の組合せは非常に多く、従来の経験から L, R 固定 C のみ変えて実験した。

(2) 再現性について

過減衰的放電条件において、同一試料を 4 回発光し得られた最大値、最小値の偏差により、内標準、放電ギャップ長さ、二次電圧などについての検討を行なった。この方法は完全ではないが比較の目的は達しようと思われる。

(a) 内標準について

内標準としては Fe の 2 本のスペクトル線を有しているが、予備的に実験した際むしろ内標準としてこれら

を用いず、一定時間積分して良好な結果の得られた経験があつたことから、定時間積分方式を加えて実験を行なった。S/N 比を求めた時と同じ条件で発光し、一定時間の積分を行ない、P, Fe I, Fe II についてのレコーダー上のふれを求め、この数値から逆に Fe I, Fe II を内標準とした場合の P のふれを計算した。試料は前記 2 個のほか P 含有量 0.018% の No. 9 を加え計 3 個を用い、検量線は直線と仮定して分析値に換算した偏差は Table 2 のごとくである。

この結果では 30μF の場合に偏差がもつとも小である。40μF, 50μF にした場合には放電火花のふらつき、ゆらぎが顕著で、そのため S/N 比は大きいのに再現性が低下したものと考えられる。

積分方式に関しては内標準を用いるよりも定時間積分方式の方が優れた結果となつた。この点は後に行なつたギャップ長さ、電圧などの検討の際にも同様な方法で実験を行ないまつたく同様な結果を得た。このことははなはだ奇異に感じられたが、スペクトル線はかならずしもつねに同じように励起されるとは限らず、P の励起状況と Fe の 2 本のスペクトル線の励起状況とにかなりの相異があり、この種の放電条件のもとでは P I 2149.11 Å は比較的安定な励起状況を有し、むしろ Fe の 2 本が変動することを示すものと考えられる。したがつてその他のスペクトル線について検討しなければならない。

Table 1. S/N ratio under various conditions.

Kind of discharges	Conditions			S/N ratio	
	Inductance (μH)	Capacitance (μF)	Resistance (Ω)	No. 30 (0.024%)	No. 11 (0.011%)
Vibrational discharge ($R^2 < 4L/C$) (R: Resistance L: Inductance C: Capacitance)	360	2	2	nearly 0	nearly 0
	360	2	10	nearly 0	nearly 0
	50	2	2	nearly 0	nearly 0
	360	62	2	0.17	0.07
	360	30	2	0.01	0.0045
	360	30	5	0.045	0.02
	50	25	2	0.001	0.0005
	360	57	5	0.03	0.015
	360	12	10	0.065	0.025
	50	47	2	0.02	0.0095
	50	7	5	0.11	0.05
	50	50	2	0.065	0.03
Critically damped discharge	50	2	10	0.035	0.015
Over-damped discharge $R^2 > 4L/C$	360	10	50	0.13	0.065
	360	20	50	0.31	0.14
	360	30	50	0.655	0.30
	360	35	50	1.00	0.46
	360	40	50	1.18	0.54
	360	50	50	2.13	0.98
	360	60	50	1.8	0.85

Table 2. Reproducibility in the analysed value.

Methods	Specimens	30 μ F	35 μ F	40 μ F	50 μ F
Constant time integration	No. 30	$\pm 0.0009\%$	$\pm 0.0014\%$	$\pm 0.0013\%$	$\pm 0.0008\%$
	9	± 0.0007	± 0.0014	± 0.0017	± 0.0018
	11	± 0.0004	± 0.00035	± 0.0003	± 0.0010
Internal standard Fe I 2714.4 Å	No. 30	± 0.0020	± 0.0027	± 0.0053	± 0.0027
	9	± 0.0022	± 0.0040	± 0.0028	± 0.0014
	11	± 0.0015	± 0.0013	± 0.0013	± 0.0010
Internal standard Fe I 4404.8 Å	No. 30	± 0.0025	± 0.0014	± 0.0045	—
	9	± 0.0012	± 0.0034	± 0.0048	—
	11	± 0.0003	± 0.0016	± 0.0030	—

Table 3. Reproducibility in the analysed value with gap length of 1 mm.

Methods	Specimens	30 μ F	35 μ F	40 μ F	50 μ F
Constant time integration	No. 30	$\pm 0.0008\%$	$\pm 0.0010\%$	$\pm 0.0010\%$	$\pm 0.0017\%$
	9	± 0.0005	± 0.0011	± 0.0008	± 0.0012
	11	± 0.0003	± 0.0009	± 0.0005	± 0.0004

(b) 放電ギャップ長さについて

内標準によりさらに再現性を向上することは当所のカントレコーダーにおいてはかなり困難であつたので、放電ギャップ長さを短縮して再現性が向上するかどうか検討した。これは前回実験時火花のふらつき、ゆらぎの大きい場合ばらつきの大きいことを認めたからで、従来より放電ギャップを短かくすれば放電面積が減少し、ふらつきの減少することを経験している。前回と同じ条件でギャップを 1 mm として得られた結果を Table 3 に示した。

内標準を用いた場合はいずれも定時間積分よりも再現性が悪かつた。Table 2 と比較すれば放電ギャップは短かくした方が優れた結果を示している。

(c) 電圧について

カントレコーダー高性能発光装置は高圧火花放電部とマルチソースとを切換えて使用する。通常分析には一次電圧 150 V の高圧火花を使用するので、P の分析も一次

電圧 150 V で可能であれば操作上好都合である。これについて同様な方法で試験した結果は、ほとんど Table 3 に近いものであつた。しかしこの場合は $C = 35 \mu F$ が最良で、積分方式はやはり定時間積分が優れていた。

(3) 分析条件の決定

以上の検討結果から $360 \mu H$, $35 \mu F$, 50Ω , 一次電圧 150 V ギャップ長さ 1 mm, 6 mm ϕ 黒鉛対極, 予備放電 25 秒, 定時間積分方式により分析を行なうこととして 5 個の試料を各 10 回発光し, 平均値, 標準偏差を求

Table 4. Result of the precision test.

Specimens	Contents	Average of readings	Standard deviations	Specific standard deviations
	%		%	%
5% Ni	0.010	19.8	0.00038	3.8
SCM 3	0.018	36.8	0.00038	2.1
SCM 3	0.024	47.6	0.00042	1.8
SGN	0.033	66.2	0.00068	2.1
SCM 3	0.042	82.2	0.00048	1.1

Table 5. Typical examples for comparison.

Kinds		Carbon steel	SCM 21	SUJ 2	SNC 2	SAE 8620 H
Specimens						
1	Q	0.023	0.013	0.016	0.019	0.013
	C	0.023	0.012	0.016	0.018	0.011
2	Q	0.010	0.022	0.021	0.014	0.016
	C	0.010	0.022	0.018	0.016	0.018
3	Q	0.036	0.019	0.011	0.017	0.016
	C	0.034	0.017	0.011	0.014	0.016

Q.....Quanto-recorder.

C.....Chemical analysis.

め、検量線を作製した。得られた検量線は直線であり、標準偏差、標準偏差率は Table 4 に示すごとくである。この検量線を用いて分析した値を化学分析値と比較した結果は Table 5 に示した。P の分析に対する許容誤差は $\pm(0.002+0.03 \times P)$ であるから、この結果は一応満足しえるものである。

IV. 結 言

島津製カントレコーダーによる P の分析方法について検討を加え Fe I 4404.8 Å および Fe II 2714.4 Å を内標準に用いず、一定時間の積分強度により分析可能なことを見出した。内標準に使用する Fe スペクトルはさらに検討を加える必要がある。L=360 μ H, R=50 Ω , C=35 μ F, 電圧 700V, 放電ギャップ長さ 1mm, 定時間積分方式により、0.010%~0.042%の範囲において同一試料繰り返しの再現性は標準偏差率で 2~4% 程度であり、実用上十分な分析が可能である。現在合金鋼以外の鋼種に対する適用の可否を検討中である。

(8) 英国分光分析標準試料による発光分光分析

(鉄鋼中の微量元素の発光分光分析—I)

東京大学工学部 工博 平 野 四 蔵
八幡製鉄東京研究所 ○河 島 磯 志

Spectrographic Determination by the British Spectrographic Standard

Spectrographic Determination of Trace Elements in Steel. (Part. 1)

Dr. Sizō Hirano and Isoshi Kawashima.

I. 結 言

JA Co.製 3.4m エバート型回折格子分光写真器を用いて鉄鋼中の微量成分がどの程度まで定量可能であるかを検討した。従来米国 ASTM (E-2 SM 9-1~11)¹⁾では Table 1 のように約 10 ppm まで定量している。著者らは入手しうる標準試料のうち微量成分の標準値が多く示されている Table 2 の英国鉄鋼標準試料 (No. SS 11~17) を用い Al, B, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Nb, Pb, Sn, Ti, Ta, V, W, Zr の 15 元素の約 10 ppm までの定

量を行なった。これ以下の微量について標準値がないのでさらに定量する元素を添加して合成した標準試料を用いて検討中である。

Table 1. Data on ASTM

—E-2 SM9-1~11—

Elements	Concentration ranges (ppm)	Elements	Concentration ranges (ppm)
Al	10~20,000	Nb	1,000~10,000
As	200~2,000	Pb	—
B	6~200	Si	20~55,000
Co	70~5,000	Sn	100~400
Cu	50~70,000	Ti	10~10,000
Cr	20~300,000	Ta	500~5,000
Mn	50~200,000	V	20~5,000
Mo	20~80,000	W	100~18,000
Ni	10~200,000	Zr	—

Table 2. British Spectrographic Standard

—Mild steel residual series. (No. SS 11~17)—

Elements	Concentration ranges (ppm)	Elements	Concentration ranges (ppm)
Al	80~680	V	20~1050
B	10~130	W	100~2050
Co	120~1250	Zr	50~500
Cu	100~2050	Si	0.22~0.44(%)
Cr	250~1850	Mn	0.46~0.54(%)
Mo	100~1900	C	0.14~0.23(%)
Ni	150~2350	P	0.012~0.02(%)
Nb	3~1100	S	0.008~0.02(%)
Pb	25~85		
Sn	20~1100		
Ti	50~950		
Ta	6~200	T Fe	98.00~98.37(%)

Table 3. Experimental conditions.

	Spark	AC arc
Photo. plate	Fuji proc. plate Kodak SAI	Fuji proc. plate Kodak SAI
Slit (μ)	20	15~20
Cexposer (s)	90>	60>
Anal. gap (mm)	2	1.8
Excitation	Voltage (kV)	20
	Capacitance (μ f)	0.015
	Inductance (μ h)	40
	1st resistance (step)	6
	2nd resistance (Ω)	1
	Powerstat (V)	150
	Trans voltage (V)	50
	Break	N. 5
	R-F current (A)	7.5