

(288) 吸光光度分析方法の検量線の管理

特殊製鋼 津金不二夫, O 鎌倉正孝
日本鋼管 寺岡英喜

1. 緒言

吸光光度法による化学分析では一般に含有率既知の標準鋼または、標準溶液で検量線を作成している。この場合標準鋼などの測定値の日間変動が、検量線勾配に影響を与えることがあり、誤差の要因となる。一方検量線勾配は、ランバート・ベールの法則にしたがう範囲では一定になるので、実際試料の分析結果から、勾配の平均値を求めて基準となる検量線を作成し、管理限界を算出し、日常作業分析に適用して良好な結果が得られた。

2. 基準検量線の作成方法

吸光光度法分析では、一般に次の式によって検量線を作成している。

$$y = ax + b \quad \dots (1) \quad y = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad a: \varepsilon \cdot l \text{ (吸光係数} \times \text{溶液の厚さ)}$$

$$x: \text{溶液濃度} \quad b: \text{ブランク値}$$

したがって a は分析方法、光度計、溶液セルなどの条件が一定なら、一定値を示すはずであるが、標準鋼、標準液などの測定値には分析誤差などもおこるので検量線の勾配が変動する。過去に多数分析した検量線用標準鋼の平均勾配を次式によって求めた。

$$a = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{x_1 - x_2} \quad \dots (2) \quad x_1, x_2: \text{試料 } X_1, X_2 \text{ の標準含有率} \quad \bar{y}_1, \bar{y}_2: \text{試料 } X_1, X_2 \text{ の平均吸光度}$$

$$\bar{y}_1 = \left(\sum_{i=1}^n y_{1i} \right) / n \quad \bar{y}_2 = \left(\sum_{i=1}^n y_{2i} \right) / n$$

(2) 式の a を用いて、それぞれ試料 X_1, X_2 の含有率 x_1, x_2 に対応する吸光度 y_1, y_2 を求め原点を通る直線を作成し、これを基準検量線とする。鉄鋼中銅についての、基準検量線を図1に示す。なおこのように経験的に求めた基準検量線の勾配が標準溶液による勾配と一致するかどうかを同時に示した。

○ 基準検量線による含有率の算出方法

(1) ブランク値の決定(図1参照) $y_1 - y_i = d_1 \quad y_2 - y_2 = d_2$

$$(d_1 + d_2) / 2 = d \text{ (ブランクの吸光度)}$$

(2) ブランク値の消去 $y_n - d = Y_n \quad y_n: \text{試料の吸光度}$

$$Y_n: \text{試料のブランクを除いた吸光度}$$

(3) 分析値の読み取り。基準検量線 $Y = aX$ から含有率 $X\%$ を読みとる。

3. 検量線管理の結果

Cu, Ti, Mo, Ni, P, Si, Co, W などの日常分析に基準検量線を適用

したがって例として W についての結果を示す。

測定値の変動の平均 $\bar{d}'$ が過去と大きくなる場合にはもかかわらず基準検量線法によって管理すると分析精度が向上することが明らかになった。このようにして検量線の管理方法を改善することによって、

分析精度向上、検量線の管理、フエック試料削減、分析技術の安定化などの利長が得られた。計算回数増加による若干の時間延長などの短所がみられる。

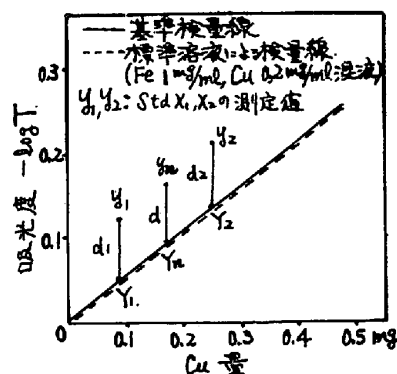


図1. Cuの基準検量線

表1. W (標準値 5.80%) の分析値と勾配の変動 (n=11)

方法	平均値(%)	標準偏差(%)	測定値の変動の平均($\bar{d}'$)
2点検量線(従来法)	5.75	0.164	3.10 (n=70)
基準検量線法	5.81	0.039	3.63 (n=11)

$$* \bar{d}' = \sum_{i=1}^n (d_i - d) / n$$