

光電式自動記録型発光分光分析装置による
鋼 中 P の 定 量 に つ い て

Determination of P in Steel with Direct-reading Spectrometer

河 合 重 徳* 浦 野 元 一* 宮 原 和 男*
Shigenori Kawai Motokazu Urano Kazuo Miyahara

内 容 梗 概

カントレコーダ（直読光電式発光分光分析装置）を用いて、炉前分析に適用する鋼中Pの分析方法について検討を行なった。Cu, W などの妨害元素の影響が大きく、従来からPの分光分析は相当困難とされていたが、分解能の大きい回折格子を使用し、発光条件、積分方式について十分検討を加え

一 次 電 圧 150 V（出力電圧約 700 V）
対 極 6 mmφ 黒鉛棒 120度 コーン
火 花 間 げ き 1 mm
積 分 方 式 定時間積分
回 路 常 数 自己誘導 360 μH
静電容量 35 μF
二次抵抗 50 Ω

分析スペクトル線 PI 2149.11×2 Å
の条件で良好な結果を得た。

1. 緒 言

Pの分析線 PI 2149.11 Å には Cu 2148.97 Å の妨害があり、その影響を避けるため回折格子の二次スペクトル線を利用するが、Feの一次スペクトル Fe 4298.04 Å と重複する⁽¹⁾。そこでPのスペクトル線を受ける射出スリットの直後にプリズムと鏡をおき、PとFeの線を分離し、さらに光電管のカバーによってPのスペクトル線だけを光電管に入れる光学系⁽²⁾を採用して、Point-to-Plane 発光の Multisource 低圧スパークにより良好な結果を得たので報告する。

大形の回折格子(曲率半径 2.2 m、一次分散 3.8 Å/mm、二次分散 1.9 Å/mm)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。

2. 分析方法に関する検討

検討は主として放電条件、積分方式について行ない、その結果に基づいて電圧、放電間げきそのほかについての実験より定量方法を決定した。原則的には S/N 比 (Signal-Noise-Ratio: P スペクトル線による光電流値と、それ以外の電流値との比。この比の大きい方が分析に有利である) を調べ、繰り返しによる再現性を求めた。発光はいずれも Point-to-Plane 法で、対極としては頂角 120 度コーンの 6 mmφ 黒鉛棒を用いた。

2.1 S/N 比について

分析の際には S/N 比の大きい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 2 個の試料を用い、回路常数 L, C, R を種々に組み合わせて得られる放電の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 1,000 V、放電間げき 2 mm、予備放電時間 25 秒、積分時間 25 秒とした。得られた結果を第 1 表に示す。明らかに過減衰の放電以外の条件は劣っている。過減衰の放電条件の組み合わせは非常に多いが、著者らの従来の経験から L, R を多少変えることにより感度、精度の飛躍的な向上は期待しえなかったもので、L, R 固定で C のみ変えて実験を行なった。

* 日立金属工業株式会社安来工場

第 1 表 代表的放電条件による S/N 比

放電の種類	回路常数			S/N 比	
	L (μH)	C (μF)	R (Ω)	No.30 (P 0.024%)	No.11 (P 0.011%)
振動的放電 R ² < 4L/C	360	2	2	ほとんど 0	ほとんど 0
	360	2	10	ほとんど 0	ほとんど 0
	50	2	2	ほとんど 0	ほとんど 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
臨界減衰の放電 R ² = 4 L/C	50	2	10	0.035	0.015
過減衰的放電 R ² > 4L/C	360	10	50	0.13	0.065
	360	20	50	0.31	0.14
	360	30	50	0.665	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

第 2 表 過減衰的条件 (R 50 Ω L 360 μH) の再現性

発光方式	試料番号	30μF (%)	35μF (%)	40μF (%)	50μF (%)
定時間積分方式	No.30	±0.0009	±0.0014	±0.0013	±0.0008
	No. 9	±0.0007	±0.0014	±0.0017	±0.0018
	No.11	±0.0004	±0.00035	±0.0003	±0.0010
Fe II 2714 Å 内標準法	No.30	±0.0020	±0.0027	±0.0053	±0.0027
	No. 9	±0.0022	±0.0040	±0.0028	±0.0014
	No.11	±0.0015	±0.0013	±0.0013	±0.0010
Fe I 4404 Å 内標準法	No.30	±0.0025	±0.0014	±0.0045	
	No. 9	±0.0012	±0.0034	±0.0048	
	No.11	±0.0030	±0.0016	±0.0030	

2.2 内標準と再現性の関係

内標準線として Fe I 4,404 Å、Fe II 2,714 Å 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に、むしろ内標準としてこれを用いず一定時間積分して良好な結果の得られたことから、定

時間積分方式を加えて実験を行なった。
S/N比を求めたときと同一条件で発光し一定時間の積分を行ない、P、Fe II、Fe Iについてのレコーダ上のふれを求めこの数値から逆にFe II、Fe Iを内標準とした場合のPのふれを計算により求めた。試料は前記2個のほかにP 0.018%のNo.9を加え3個用いた。検量線を直線と仮定して分析値に換算した偏差は第2表のとおりである。

この結果では30 μ Fの場合に偏差が小である。40、50 μ Fにした場合しばしば異常値が現われ、S/Nが大きいかにもかかわらず再現性が低下したのは主として放電火花のふらつきや、ゆらぎに起因するものと考えられた。

積分方式に関しては明らかに内標準法を採った場合よりも定時間積分方式による再現性がすぐれた結果となった。この点ののちに行なったギャップ長さ、電圧などの検討の際にも同様な方法で実験を行ない、まっ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常に同じように励起されるとは限らず、Pの励起状況とFeスペクトル線の励起状況とはかなりの相違があり、この種の放電条件ではPのスペクトル線は比較的安定した励起状況を有し、むしろ内標準スペクトル線が変動することを示すものと考えられる。

一般的にはギャップ長さ、放電電圧、スリット位置などに生じたわずかな変動や発光状況の多少の変化を補償しうる内標準方式のほうがすぐれているが、内標準方式採用のためには、さらに他のFeスペクトル線について検討しなければならない。

2.3 火花間げきと再現性の関係

再現性の向上を図るために大きな影響を与えると考えられた火花のふらつき、ゆらぎを少なくするために放電火花間げきについて検討した。これは火花間げきを大きくすると試料の放電こん跡が大きくなることがみられた⁽³⁾からで、これが大になれば当然火花のゆらぎやふらつきが大きくなると考えたからである。

実験は前回とまったく同じ条件で火花間げきを1mmとして行なった。得られた結果を第3表に示す。

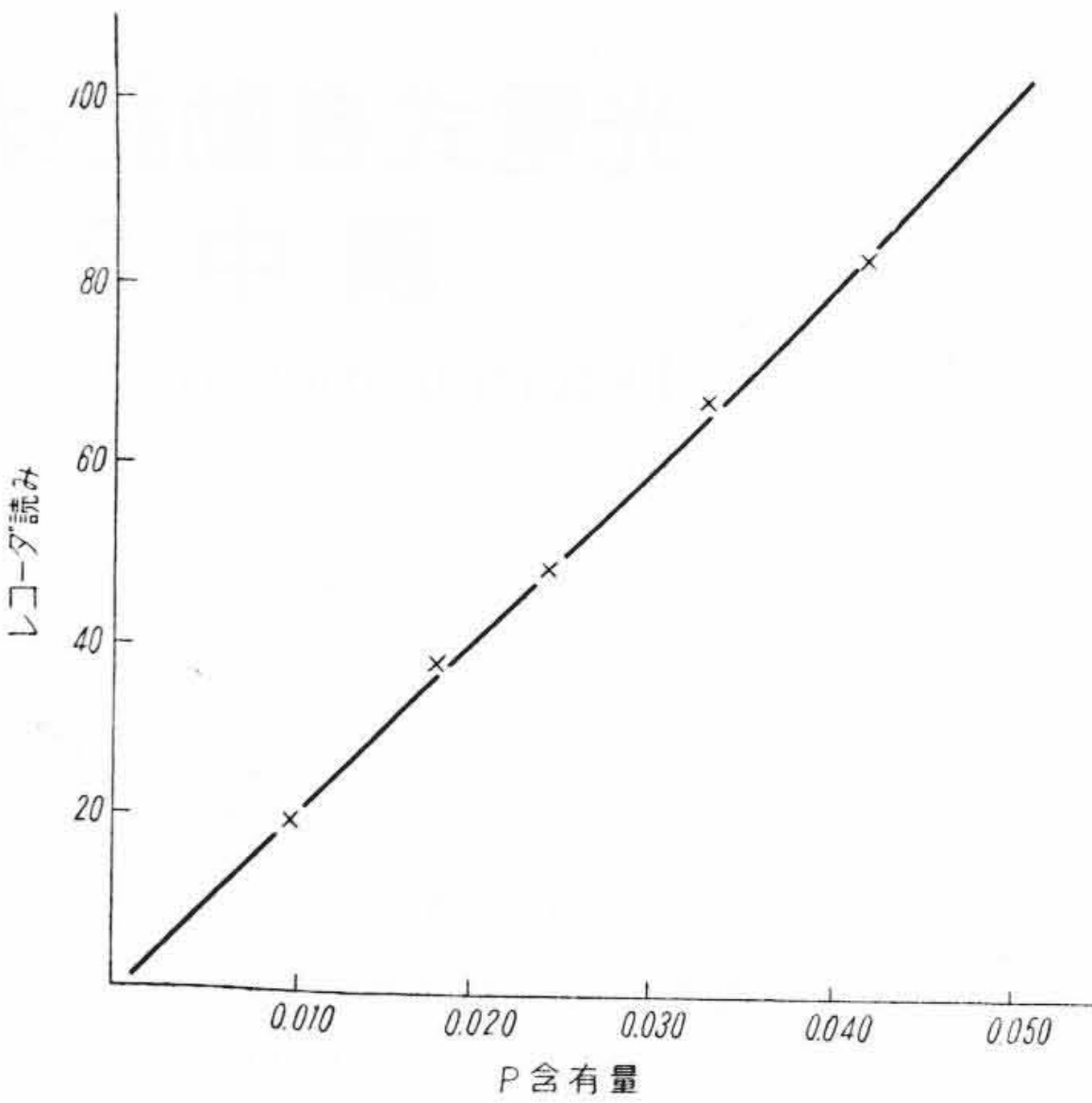
火花間げきを狭くすることにより内標準方式では内標準の補償がさらに劣化するが、定時間積分方式では火花のふらつきやゆらぎが小さくなりPの励起状況が安定する結果、再現性は火花間げき2mmの場合より良好となった。

第3表 火花間げき1mmでの再現性

発光方式	試料番号	30 μ F (%)	35 μ F (%)	40 μ F (%)	50 μ F (%)
定時間積分方式	No.30	± 0.0008	± 0.0010	± 0.0010	± 0.0017
	No. 9	± 0.0005	± 0.0011	± 0.0008	± 0.0012
	No.11	± 0.0003	± 0.0009	± 0.0006	± 0.0004
Fe II 2714 A 内標準法	No.30	± 0.0032	± 0.0030	± 0.0047	± 0.0044
	No. 9	± 0.0017	± 0.0065	± 0.0070	± 0.0015
	No.11	± 0.0012	± 0.0018	± 0.0042	± 0.0024
Fe I 4404 A 内標準法	No.30	± 0.0038	± 0.0040	± 0.0080	
	No. 9	± 0.0050	± 0.0080	± 0.0050	
	No.11	± 0.0028	± 0.0030	± 0.0033	

第4表 一次電圧150Vでの再現性

発光方式	試料番号	30 μ F (%)	35 μ F (%)	40 μ F (%)	50 μ F (%)
定時間積分法	No.30	± 0.0013	± 0.0005	± 0.0010	± 0.0015
	No. 9	± 0.0010	± 0.0007	± 0.0005	± 0.0008
	No.11	± 0.0007	± 0.0005	± 0.0005	± 0.001
Fe II 2714 A 内標準法	No.30	± 0.0135	± 0.0045	± 0.002	± 0.006
	No. 9	± 0.0060	± 0.0037	± 0.005	± 0.0038
	No.11	± 0.0034	± 0.0080	± 0.0025	± 0.0045
Fe I 4404 A 内標準法	No.30	± 0.012	± 0.0040	± 0.0037	
	No. 9	± 0.012	± 0.0030	± 0.005	
	No.11	± 0.0096	± 0.0070	± 0.003	



第1図 検量線

2.4 放電電圧と再現性の関係

前項までの実験の出力電圧1,000Vは一次電圧約230Vに相当する。著者らが鋼中のP以外の元素分析に使用している条件はすべて一次電圧150Vとしており、また前回の実験ではC=30 μ Fが最良であったがS/N比はむしろC=35、40 μ Fのほうがすぐれており、電圧を下げればこれらのCを使用しうるかも知れぬと考え、一次電圧150Vとして同様の実験を行なった。第4表はその結果を示す。

定時間積分方式ではほとんど変わらず第3表と同程度である。しかしC=35 μ Fが最良で内標準方式よりはるかに良好である。やはりPの励起状況とFeの励起状況が大きく異なり、かつPの方が安定な励起状態にあることを確認した。

2.5 分析条件の決定

以上の検討結果から、カントレコーダによるPの定量分析条件を次のように決定した。

- 一次電圧150V (出力電圧約700V)
- 対電極6mm ϕ 黒鉛120度コーン
- 火花間げき1mm
- 予備放電25秒
- 積分方式定時間積分
積分時間25秒
- 回路常数L=360 μ H
C=35 μ F
R=50 Ω

一次電圧、ギャップ長さはいずれも前述の結果に基づいて実用上の問題も考慮して決定した。対電極は一般に黒鉛が使用され、これに

第5表 再現性試験

試料番号	化学分析値 (%)	レコーダ読み 読み平均値	レコーダ読み 標準偏差	分析値 標準偏差	標準偏差率 (%)
No.99	0.010	19.8	0.73	0.00038	3.8
No. 9	0.018	36.8	0.73	0.00038	2.1
No.30	0.024	47.6	0.83	0.00042	1.8
No.69	0.033	66.2	1.35	0.00068	2.1
No.24	0.042	82.2	0.95	0.00048	1.1

第6表 化学分析値との比較

試料種類		SCM21	SK	SUJ 2	SNC 2	SAE8620
試料番号	Q	0.013	0.023	0.016	0.019	0.013
	C	0.012	0.023	0.016	0.018	0.011
1	Q	0.022	0.010	0.021	0.014	0.016
	C	0.022	0.010	0.018	0.016	0.018
2	Q	0.019	0.036	0.011	0.017	0.016
	C	0.017	0.034	0.011	0.016	0.016
3	Q	0.019	0.036	0.011	0.017	0.016
	C	0.017	0.034	0.011	0.016	0.016

Q：カントレコーダ C：化学分析

代わる適当なものがないので特に検討を行っていない。予備放電時間は放電開始直後のスペクトル線強度の変化から決定した。積分方法について定時間積分方式を採用したことが特色である。

以上の条件により作製した検量線を第1図に示す。検量線作製に使用した5個の試料の再現性は第5表に示すとおりであった。各試料とも10回ずつ放電した結果で、分析値標準偏差は検量線こう配を0.0005として計算して標準偏差率で約2%程度を得た。

この検量線を用いて分析した結果を化学分析値と比較した一例を第6表に示す。Pの分析値に対する許容誤差は $\pm\{0.002+0.03\times P\}$ ⁽⁴⁾であるから、この結果は、一応満足しうるものである。

3. 考 察

Pの分光分析には一般にPI 2149.11 Åが用いられ、Cu 妨害線の影響を除くため二次スペクトル線を使用した。さらにFe 4298.04 Åの重複は光電管カバー、プリズム、ミラーで避けることができた。

内標準線Fe II 2,714 Å, Fe I 4,404 ÅはいずれもPスペクトル線と励起状況が大きく異なるため内標準法は採用し得ず、比較的安定な状態で励起されるPスペクトル線のみを扱う定時間積分法が効果的であった。

低圧火花放電の場合には放電火花のふらつき、ゆらぎが大きく、再現性に影響を与える⁽³⁾。このことはS/N比の大きい条件が有利であると考えられるにもかかわらず、たとえばコンデンサ容量の大きい放電条件必ずしも再現性は良好でなく、また火花間げき2 mmよりも1 mmのほうが良好な結果を得たことなどからも知られる。しかし火花間げきの短い場合には長さ自身の変動による影響の大きいことが当然予想されるから注意を要する。また決定した発光条件による再現性は良好であったが、特殊な光学系を用い、内標準によ

る補償がないため分析に細心の注意が必要である。

4. 結 言

光電直読式分光分析装置による鋼中Pの定量方法について検討し次の結論を得た。

- (1) 振動的、臨界減衰的放電ではS/N比が低く、分析には不適當である。
- (2) 過減衰的放電はS/N比が大きい。コンデンサ容量を大にするとS/N比は大きくなるが、一方放電火花のふらつき、ゆらぎが大きくなる。
- (3) 同一試料による繰り返し放電の結果、内標準法より定時間積分法がはるかに良好な結果を与える。
- (4) 火花のふらつき、ゆらぎが再現性に大きく影響するので、火花間げきを狭くし1 mmとすることは有効である。
- (5) 放電電圧1,000 Vの場合C=30 μFが最良だが、一次電圧150 Vにした場合35 μFで実用上十分である。
- (6) 最終的に決定した条件での繰り返し分析の再現性は標準偏差率で約2%程度である。
- (7) 許容誤差範囲内で化学分析値とほぼ一致する。

終わりに臨み種々ご助言賜った安来工場浅田次長、鈴木製鋼課長に深く感謝する次第である。

参 考 文 献

- (1) G. R. Harrison: M. I. T Wave Length Table.
- (2) 応用物理学会編: 分光分析, 327 (昭33, 丸善)
- (3) 河合, 浦野, 宮原: 鉄と鋼, 46, 1081 (昭35-9)
- (4) JIS G 1201-1958: 鋼および鉄の分析方法の通則
- (5) 河合, 浦野, 宮原: 日立評論, 43, 568 (昭36)

Vol. 45

日 立 評 論
目 次

No. 5

- ・鋼帯圧延機の圧延特性の理論的計算
- ・熱間走問せん断機について
- ・泡鐘塔の段効率
- ・水車発電機部品に応用せるエレクトロスラグ溶接
- ・ミューラ形電頭による電界放出形冷陰極の研究
- ・日本国有鉄道名古屋局納RX-38形クロスバ自動交換装置
- ・多数空気噴口による気化器主噴出管内流動様式のエマルジョン化について
- ・タンクローリの設計上の諸問題
- ・数値制御工作機械のプログラミングについて
- ・大偏心ギヤカップリングの基礎性能
- ・パイプ形ガスコンプレッションケーブルの温度急変時の絶縁特性
- ・各種金属の接触腐食の研究

- ・西山プロセスによる発熱自硬性鋳型の研究
- ・銅合金溶湯とシェルモールドの鋳型反応について
- ・水冷によってロールに発生する熱応力
- 冷蔵庫・冷凍機応用製品特集
- ・強制通風冷却法を有する冷蔵庫の特性
- ・冷蔵庫の全自動霜取装置
- ・オーブンショーケース
- ・ルームクーラーの冷房特性
- ・新形パッケージ形空気調和機について
- ・冷凍機用密閉形圧縮機のトルク特性について
- ・油・冷媒混合溶液中における金属の腐食
- ・冷凍機用圧縮機の油上り防止装置について
- ・フィン形熱交換機の熱貫流率の解析

発行所 日立評論社

東京都千代田区丸の内1丁目4番地
振替口座東京71824番
東京都千代田区神田錦町3丁目1番地
振替口座東京20018番

取次店 株式会社 オーム社書店

登録新案 第703014号

東条準之助

交流電氣車用单相誘導電動機起動裝置

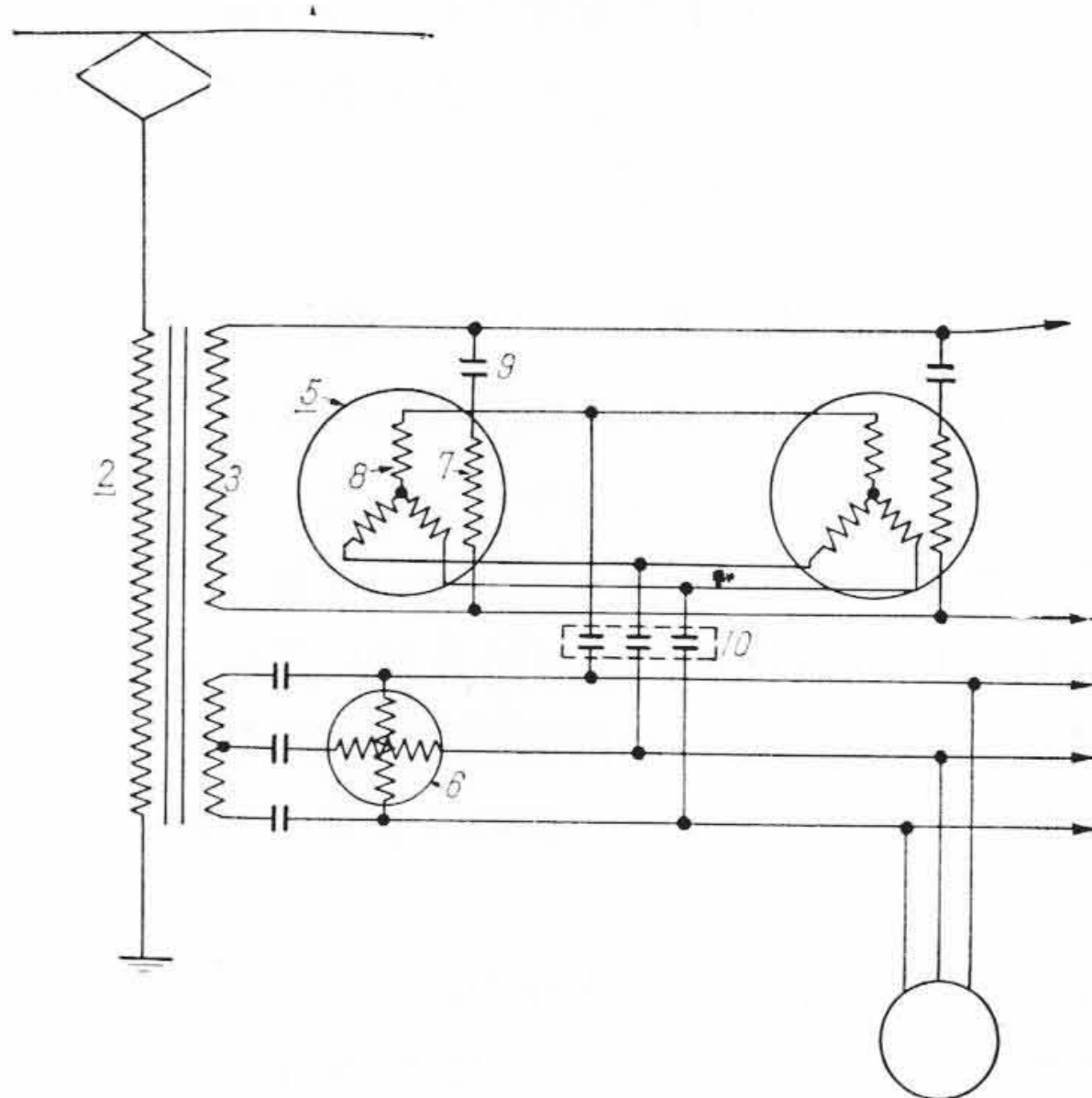
主電動機として、単相誘導電動機を使用した交流電氣車においては、単相誘導電動機を起動するため、別に小容量の起動用電動機を直結していたが、この起動方法では、回転電機の数が増加するため、保守に手数を要するばかりでなく、重量が増大し、経済的でなかった。また、抵抗起動や蓄電器起動、またはリアクトル起動を行なう場合もそれらの付属機器を必要とし、しかも起動時の突入電流が往々にして事故の原因となる場合が多く好ましくない。

この考案は、これらの欠点を除き、良好な起動特性を得るようにしたもので、単相誘導電動機 5 の固定子の溝中に主巻線 7 の他に起動用の 3 相補助巻線 8 を設置し、かつ主巻線 7 を主変圧器 2 の二次巻線 3 の出力端子に断続する運転用接触器 9 と、起動用 3 相補助巻線 8 を相数変換器 6 の 3 相出力端子に断続する起動用接触器 10 を設けたものである。

この考案によって単相誘導電動機 5 の起動を行なう際は、まず接触器 9 を開き、また接触器 10 を閉じて起動用 3 相補助巻線 8 に通電し、これにより 3 相誘導電動機として起動し、起動を完了した後は、接触器 10 を開き、接触器 9 を閉じて主巻線 7 に通電し、単相誘導電動機として運転にはいることができる。

この考案によれば、起動用補助巻線 8 は 3 相であることから起動特性は良好となり、また起動時に要する蓄電器とかリアクトルなどの付属機器はまったく不要となり、突入電流も押えられることから

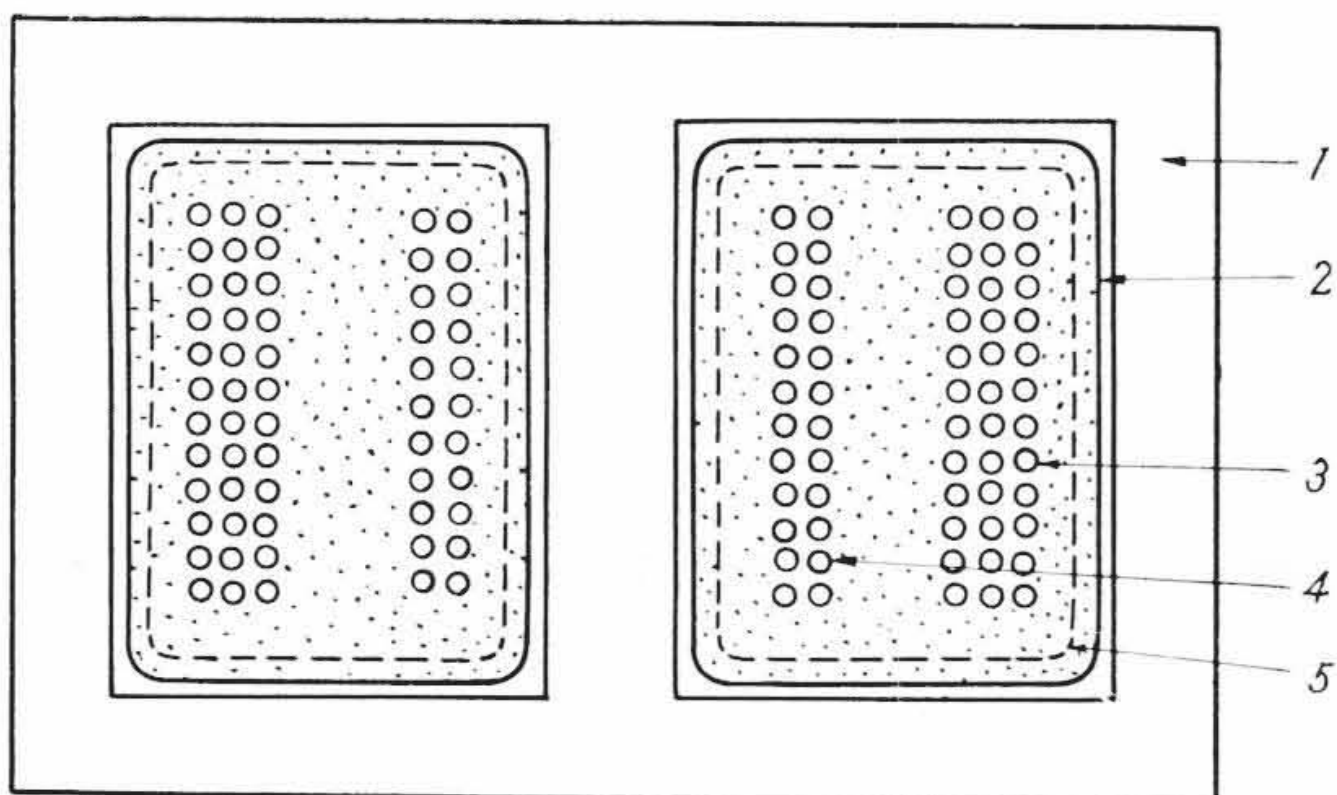
主変圧器に与える影響および保護回路の協調がとれるなど、電気車用としてすぐれた効果を得ることができる。(須 田)



登録新案 第571920号

小林正毅

モールド型変成器の静電遮蔽装置



モールド形変成器において、モールドコイル 2 を鉄心 1 に組み立てる場合は、鉄心 1 とコイル 2 間にすきまが生成されコロナ放電を発生する可能性があり、好ましくなかった。

この考案は、一次コイル 3 および二次コイル 4 を一体にモールドする注形樹脂の内部に一次二次コイルの外部を包囲し、金網、絶縁電線、または金属薄板などで形成した静電遮蔽体 5 を埋め込み、かつ、この遮蔽体 5 を鉄心 1 と同電位になるようにしたものである。

この考案によれば、モールドコイル 2 と鉄心 1 との間の空げきには高電圧による電氣的ひずみが印加されないから、この部分の空げき効果を完全に除去することができ、しかも静電遮蔽体 5 の設置工作は、従来のものに比較してきわめて容易に行なうことができる効果がある。(須 田)

登録新案 第538250号

磯部 昭二・伊藤 英俊

同 期 機 の 凸 極 型 界 磁 線 輪

同期機の凸極型界磁線輪においては界磁線輪4の上端導体と鉄心1の磁極2との間の空げきを通して電流の漏えいを生ずることがある。従来よりこれの防止対策が種々考案されているが、この考案も一つの防止対策を提案するものである。

本考案は図面に示すように、界磁線輪 4 の両端にあてた絶縁カラー 5 の内周面と鉄心 1 の外面を被覆した絶縁被覆 3 との間の空げき部にシリコンゴム 7 を充てんし、漏えい通路を遮断したものである。シリコンゴムは絶縁耐力が高く、耐熱性および弾性を有し接着力も大きいから線輪 4 の熱膨張に対しても脱落するおそれがなく、線輪上端部と磁極 2 との間の絶縁を高度に保持できる。(岩 田)

