



入門講座

分析試験法編-2

発光分光分析・蛍光X線分析

—鉄鋼製造プロセス制御のための機器分析法—

小野昭紘 Akihiro Ono 新日本製鐵(株) 先端技術研究所 研究審議役*

成田正尚 Masanao Narita (株)大同分析リサーチ業務部 取締役業務部長

Emission Spectrochemical Analysis・Fluorescence X-ray Analysis
—The Instrumental Analytical Methods for Quality Control in the Steel-making Process—

1 はじめに

皆さんがご存知のように鉄鋼は、溶鉱炉で鉄鉱石を溶解し、得られた溶銑の脱珪、脱燐、脱硫および転炉で脱炭などの処理を行い、さらに脱ガスや微量成分調整などの処理を施して造られている。また、電炉操業ではスクラップ、合金鉄などが溶解主原料として使用され、電炉、炉外精錬処理が行われる。これらの操業で、例えば、溶鉱炉では酸化鉄(Fe_2O_3 など)中の酸素をコークスの炭素によって一酸化炭素(CO)として奪い取って金属鉄とし、溶銑の脱珪処理では酸化鉄(Fe_2O_3)を加えて珪素を二酸化珪素(SiO_2)に変えてスラグとして取り去るなど基本的には化学反応をベースにしている。したがって、これらの製造プロセスの管理には、溶鋼中の元素の挙動を常に監視して操業をコントロールする必要がある、溶鋼中の成分組成分析が必須となる。鉄鉱石あるいは鉄原料から鋼製品ができるまでに分析する成分数はかなりの数になるが、これらの成分分析の90%以上が今回取り上げる発光分光分析法と蛍光X線分析法によって処理されており、まさに鉄鋼製造プロセス制御分析法の主役と言える。製鉄—製鋼現場で採取された溶鋼試料を分析センターに気送し、冷却、切断、研磨の前処理をして上記分析装置にセットすれば、30~60秒以内に20~30成分が同時に定量されて製造現場へ直ちに伝送され、操業にフィードバックされる。高品質の鉄鋼を能率よく、安定して生産するには、迅速性、操作簡易性、分析精度に優れ、メンテナンス性のよい発光分析法および蛍光X線分析法は欠くことのできない必須分析法となっている。

一般に発光分析法は製鋼分析全般に、蛍光X線分析法は原料、副産物、溶銑分析や電炉などで扱う特殊鋼分析などに使い分けられている。

2 発光分光分析法

1666年Newtonは太陽光線をプリズムを通して初めて人工の虹を作りスペクトルと命名したが、これが発光分光分析の基本の分光の始まりと言われる。その後1860年に、金属を化学フレイム中で蒸発させると特有の発光スペクトルが出現することを KirchhoffとBunsenが確認し、この方法によってRbとCsの新元素を発見したが、これが発光分光分析法の幕開けであった。

発光分析法が鉄鋼に応用され、我が国に導入されたのは従来の平炉から転炉製鋼法に移行し、分析時間の極端な短縮を迫られたからである。当時の1963年に日本鉄鋼協会内に発光分光分析分科会が発足し、従来の化学分析法に代わる発光分析法の導入に貢献した。今日までに蓄積された分析技術や多くの研究開発成果から今やほぼ成熟した分析方法¹⁻⁵⁾であると言える。

2.1 原理と装置

発光分光分析法の原理を一言で表せば、「高温熱媒体によって試料中の成分を励起し、生成した原子やイオンが輻射する光を分光し、そのスペクトル線の波長から定性分析を、発光強度から定量分析を行う方法」である。そして、そこで採用する高温熱媒体の種類(励起源)によって、対象試料の状態が固体か液体か、分析範囲はマクロか局所かなどその適用性が異なる幾つかの種類の発光分析方法に別れる。励起源には、(1)化学フレイム(例：空気—アセチレン、2500K／アルカリ金属成分分析など)、(2)電氣的放電(例：スパーク放電、10000K／固体金属分析など)、(3)希ガスプラズマ(例：高周波誘導結合プラズマ、8000K／溶液試料分析など)(4)レーザー照射(金属、非導電性物質分析など)、

*1998年4月現在 (社)日本分析化学会 事務局長

(5)スパッタリング(グロー放電/表面処理銅板の深さ方向分析など)などがある。

上記の励起源によって生成するプラズマが熱平衡状態にあるとき、あるスペクトル線の強度 I は一般に次式で表すことができる。

$$I = N(g/Z)A_{\nu} \exp(-E/kT)$$

ここで、 N ：目的元素の単位体積中の原子数、 g ：励起準位の統計的重価、 Z ：分配関数、 A ：遷移確率、 h ：プランクの定数、 ν ：スペクトル線の振動数、 E ：励起準位のエネルギー、 k ：ボルツマン定数、 T ：プラズマの絶対温度である。また、 g 、 Z 、 A 、 ν などは定数とみなせるから、 $I = N \exp(-E/kT)$ のように表わせ、スペクトル線強度は温度とともに指数関数的に増大することが分かる。したがって、励起源は一般に高温であるほど励起効率がよく、広範な元素の高感度分析を可能にする。ただし、高温になると励起光中の中性原子線の減少とイオン線の増加の現象が起るので、測定する分析線の波長の選定が重要になる。市販される波長表には、例えば波長589.09nmのナトリウムの中性原子線はNa I 589.09、波長353.30nmのナトリウムの1価のイオン線はNa II 353.30と表示され、相対的な発光強度も記載されている。

スパーク放電は、試料と対電極間に約1000Vの交流電圧をかけ、コンデンサー放電により火花放電を行わせる方法である。スパークは電極間の電流値は小さいが、放電径が小さいために高温で電子密度の大きいプラズマ状態を形成する。スパーク放電発光分光分析法は、導電性の固体試料に直接放電を飛ばすことができるので各種金属の製造プロセス制御など迅速分析に必須の分析法となっている。このように発光分析法は、試料を励起する方法によってそれぞれ特徴をもった分析が可能になる。ここでは、鉄鋼製造プロセス制御分析に活用される「スパーク発光分光分析法」について述べる。

スパーク発光分光分析装置は、図1に示すように試料励起部、分光部、測光部、データ処理部から構成される。各

種発光分析法では試料励起部が異なるが、その他の部分はほぼ同じである。実際の分析操作は簡単で、銅試料を切断、研磨し、分析装置の発光スタンドにセットしてスタートスイッチを押せば分析は自動的に行われて結果が出力される。通常用いられる約30mmφのディスク形状の銅試料表面に約4mmの間隙で対向するタングステン対電極間にアルゴンガスの流通下でスパーク放電を飛ばす。励起光は分光器に入って回折格子によって分散され、各波長位置に設置した光電子増倍管に入射され、電流値に変換されて計測される。通常約5mmφの面積に300Hzで7秒間程度スパーク放電が行われ、この時の2100パルスすべての発光強度はCPUにメモリーされる。1パルス毎の発光強度はかなりのバラツキがあり、目的元素と同時に発光したFeスペクトルとの発光強度比、それらの平均値からある範囲を超えたパルス強度の棄却処理(PDA/Pulse Distribution Analysis)⁶⁾、1パルス毎の発光スペクトル波形の時間分解処理などデータ処理技術が重要な位置を占めている。なお、発光分析は基準化学分析法によって値付けされた鉄鋼認証標準物質(CRM)、鉄鋼標準物質(RM、二次標準)などを用いて作成された検量線から含有率を求める相対分析法であり、標準物質の選定、整備が必須となる。

これまで述べた「励起」、「データ処理」以外に励起光の「分光」が、発光分析の精度、感度などの性能に直接影響する。発光スペクトル線の数には元素により数千本以上あるものもあり、これを分離するには高い分散をもった分光器が必要である。通常、発光分析に用いられる分光器は、出口スリット位置における波長分散(逆線分散)が、0.2～1nm/mmのことが多い。スリット幅を30μmとすれば、スペクトルバンド幅は0.006～0.03nmになる。例えば、焦点距離1mの分光器で2000本/mmの回折格子を使うと逆線分散は0.5nm/mmとなる。また、発光分析では通常、紫外から可視部にかけてのスペクトル線が測定されるが、炭素、りん、硫黄など波長が200nm以下の真空紫外域に強いスペクトル線をもつ元素の測定では、励起光の吸収損失のために、分光器内部を真空にしたり、窒素ガスを封入したりする。

2.2 定量元素と定量範囲

スパーク発光分光分析法によって定量できる元素およびその定量範囲⁴⁾を表1に示した。分析時間は、試料を装置に設定後はJIS分析法⁴⁾に規定される28元素を約30秒以内で同時定量できる。また、同規格には表2にその一部を示した対標準物質許容差や室内再現許容差などが詳細に記載されており、各元素の定量精度を知ることができる。また、本分析法はPDA処理により酸可溶性Alの形態別定量⁶⁾などにも活用されている。微量域の窒素⁷⁾、酸素はそれらの分析

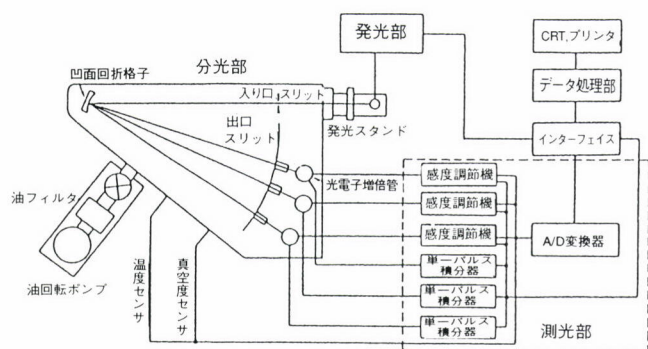


図1 スパーク発光分光分析装置の構成

線が真空紫外域にあることから研究開発中であるが実用化は近い。

2.3 最近の技術開発動向と課題

プロセス制御のための発光分光分析法の使命は、如何に速く正しい分析値を提供するかにある。その迅速化の最近の動向を見てみる。分析要員の削減を目的に分析試料の前処理を中心にした自動化は積極的に行われ、大規模な分析所はほとんど採用している状況にあるが、発光、蛍光、ガスの各分析を実施する分析室全体を自動化し、完全無人化を行った例⁹⁾を図2に示した。さらに進めて、分析装置を炉前に持ち出し試料の気送時間を省略して迅速化を狙うオンサイト分析化⁹⁾が進められている。最近では試料を投入すれば、前処理から分析値のアウトプットまでの発光分析の全操作を自動処理する現場設置型のコンテナタイプのものが活用され始めた¹⁰⁾。また、赤熱状試料の研磨を省略して迅速化を狙うレーザー発光分析法¹¹⁾も登場してきた。また、迅速化を究極的なものとするために、溶鋼を採取せずに直接分析する溶鋼オンライン発光分析法が実用化されるようになってきた。転炉溶鉄中の成分の火点スペクトルオンライン分析法¹²⁻¹⁴⁾は、図3に示すように酸素吹錬で得られる溶鉄表面の火点(約2800K)に発生した原子発光スペクトルを吹錬ランス内に設置した光ファイバー(100m)で分光器に伝送し、Fe強度比、自己吸収、火点温度などの補正を行い、Mn¹²⁾、Cr¹⁴⁾などの成分をオンラインリアルタイムで連続分析をするものである。発光分析の今後の課題は、精錬限界の低減化¹⁵⁾に対応した微量元素の高精度定量化およびオンライン連続分析法などによるさらなる迅速化を追求する研究開発があげられ、これらの課題解決には新たなシーズ探索が必要となろう。

表1 スパーク発光分析法の定量成分と定量範囲^{4,5)}

成分	定量範囲	% (m/m)
炭素	0.001 以上	5.5 以下
けい素	0.002 以上	6 以下
マンガン	0.003 以上	30 以下
りん	0.0005 以上	1.0 以下
硫黄	0.0002 以上	0.5 以下
ニッケル	0.002 以上	40 以下
クロム	0.002 以上	40 以下
モリブデン	0.001 以上	10 以下
銅	0.001 以上	6 以下
タングステン	0.01 以上	25 以下
バナジウム	0.001 以上	6 以下
コバルト	0.001 以上	20 以下
チタン	0.0005 以上	3 以下
アルミニウム	0.001 以上	5 以下
ひ素	0.001 以上	0.3 以下
すず	0.0006 以上	0.3 以下
ほう素	0.00005 以上	0.5 以下
鉛	0.001 以上	0.5 以下
ジルコニウム	0.001 以上	1 以下
ニオブ	0.001 以上	2 以下
マグネシウム	0.001 以上	0.2 以下
カルシウム	0.0001 以上	0.01 以下
タンタル	0.02 以上	0.2 以下
アンチモン	0.008 以上	0.5 以下
セレン	0.003 以上	0.1 以下
テルル	0.003 以上	0.1 以下
ランタン	0.002 以上	0.05 以下
セリウム	0.005 以上	0.05 以下

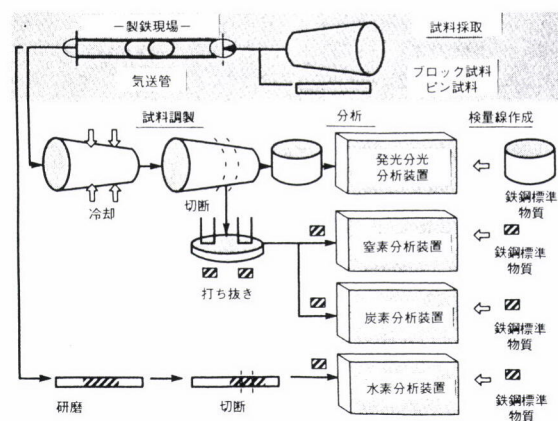


図2 鉄鋼製造プロセス制御のための全自動分析システム⁸⁾

表2 スパーク発光分析法の対標準物質許容差と室内再現許容差例^{4,5)}

単位：％(m/m)

成分	成分含有率の範囲				対標準物質許容差		室内再現許容差	
炭素	0.013	以上	0.12	未満	2.0×	(0.03926 × C % + 0.00264)	2.0×	(0.02721 × C % + 0.00132)
	0.12	以上	0.49	以下	2.0×	(0.02567 × C % + 0.00426)	2.0×	(0.01609 × C % + 0.00263)
けい素	0.10	以上	1.42	以下	2.0×	(0.02598 × Si % + 0.00320)	2.0×	(0.01794 × Si % + 0.00031)
マンガン	0.12	以上	1.79	以下	2.0×	(0.01800 × Mn % + 0.00405)	2.0×	(0.01085 × Mn % + 0.00153)
りん	0.004	以上	0.038	以下	2.0×	(0.04148 × P % + 0.00030)	2.0×	(0.02581 × P % + 0.00017)
硫黄	0.002	以上	0.041	以下	2.0×	(0.06798 × S % + 0.00036)	2.0×	(0.04375 × S % + 0.00024)

3 蛍光X線分析法

皆さんよくご存じの如くX線は、ちょうど今から100年前の1895年ドイツのW. C. Rontgenが陰極線の実験中、放電管の外側のかなり離れた位置の蛍光体が光を放っているのを見つけ出したのが発端と言われ、1912年以降にLaue、Friedrich、Knipping、日本の寺田博士らがX線が電磁波で回折現象があることを実証し、Braggが結晶面からの反射によってX線の波長を測定することに成功、その波長は紫外線より短く、0.001~10nmであることを明らかにした。このBraggの(1)式が蛍光X線分析での波長の分散に用いられている。

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots (1)$$

ここで d は結晶の原子面間隔、 θ は回折角、 n は次数、 λ は波長である。

また、MoseleyはX線の波長と原子番号との関係[(2)式]を明らかにし、X線スペクトル分析で元素分析が可能な基礎を築いた。

$$\lambda = C / [A^2 (Z - B)^2] \dots\dots\dots (2)$$

ここで λ は波長、 C は光速、 A 、 B は固有X線の各系列に特有な定数、 Z は原子番号である。

こうした理論的背景を踏まえX線を工業分析に適用する方法は早くから研究され1950年後半には実用機が完成、一部鉄鋼分析に活用され始めた。当初の分析装置は分析元素の数、種類に大きな制約があったが、その後蛍光X線の励起源であるX線管の対陰極材質の改良・高出力化・薄窓化による高X線出力、人工分光結晶の開発、計数管の改良、高安定化電源の開発、高分解能パルス計数回路の開発、アナログからデジタル計測化、データ処理の電算機化等があり、現在では、1種類のX線管で40元素近くが1分以内に分析できる装置が開発されている。しかも蛍光X線分

析法は分析を対象とする物質の制約が少ないため、固体、粉体、液体、薄膜等その利用範囲は多岐にわたり材料・製品開発、生産管理に重要な役割を担っている。

鉄鋼での蛍光X線分析法は、諸先輩並びに現役分析技術者の努力と鉄鋼協会の共同研究会あるいは鉄鋼連盟の標準化委員会等で高精度な利用方法^{16,17)}および規格化¹⁸⁾が推進され、他の業界の教科書的作用を果たしている。

3.1 原理と装置

鉄鋼分析は次の手順によって行い、定量値を求める。装置の基本概念を図4に示した。

(1) 試料の調製

鉄鋼分析には、塊状あるいは板状の試料が適用され、分析径が25mm、厚さ5mm以上の大きさの試料を準備、分析面を粒度60番以上の研磨材で平滑にして測定に供する。

(2) 蛍光X線の励起

分析試料にX線管球(現在はRh陰極管が良く使われている)で発生したX線(一次X線)を照射すると、一次X線の一部は透過し、残りは吸収したり、散乱する。図5¹⁹⁾に示すように、この吸収された一次X線がエネルギーとして原子核近くの電子を放出させ空位を生じさせる。この軌道の空位を補うため外側の電子が遷移する。この時余分となったエネルギーが放出される。これが蛍光X線と呼ばれるもので

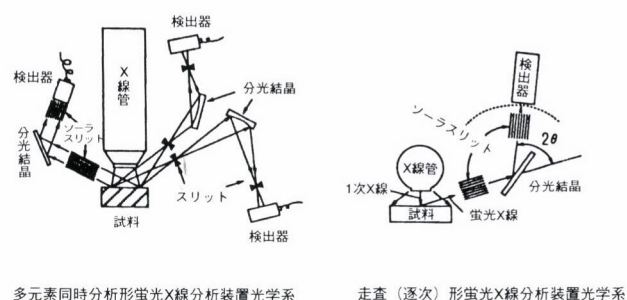


図4 蛍光X線分析装置の概念図

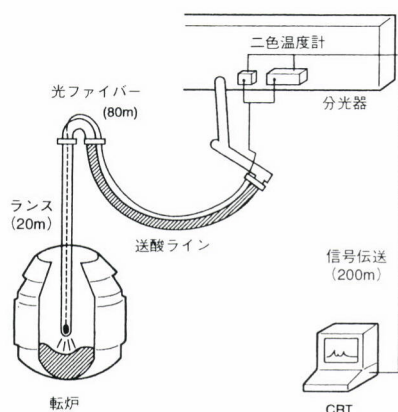


図3 転炉精錬制御のための溶鉄中Mn成分のオンライン連続分析システム¹²⁾

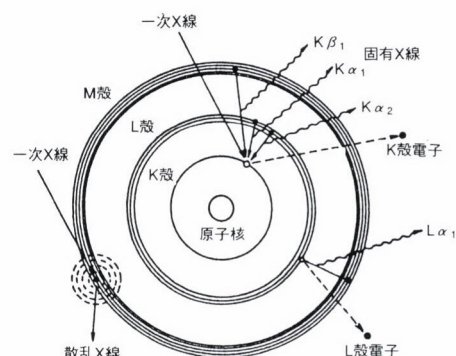


図5 Bohrの原子モデルと固有X線の発生機構¹⁹⁾

ある。空位の軌道および遷移する電子の軌道によってスペクトルの波長が異なる。このスペクトルは、K核への遷移はK線、L核への遷移をL線と呼ばれ、K系列、L系列、M系列のX線となり、それぞれ数本から数十本のスペクトル線から成っている。 α 線、 β 線は次核からの電子遷移、次々核からの電子遷移などで決定される。このスペクトルの波長は元素固有の物で、前述のMoseleyの関係式で決定される。分析には強度の強いK線あるいはL線が使用される。また、X線の試料への照射時間は20～40秒が採用されている。

(3) 蛍光X線の分光

発生した蛍光X線を分光結晶(発光分析で言うプリズム、回折格子に相当するもの)で元素ごとに分光(分散)させる。この分光は結晶の原子面間隔既知の物質を用い入射X線角度、反射X線角度を光学的に配置することにより、前述のBraggの回折式から波長分散が可能となる。

(4) 分光後蛍光X線強度の計数

元素ごとの蛍光X線強度は放射線の計数管(比例計数管、シンチレーション計数管等)で計数される。それをノイズの除去、近接エネルギーの分離等を電気的に行って、計数値とする。

(5) 定量値への換算

計数値から定量値への換算には、あらかじめ認証値(化学分析値)が既知の標準物質を測定し、その物質で得られた分析元素の蛍光X線強度と認証値との関係を示した検量線(通常は1次または2次の数式を使用)から定量値(含有率)に換算する。しかし、試料内から発生する蛍光X線は共存する元素によって吸収したり、近接スペクトルの重なりを受けるので、その補正を行う必要があり、補正した後定量値とする。この吸収補正は測定波長が基元素である鉄の質量吸収に比べ共存元素の質量吸収の程度が大きい、小さいかを判断して行われる。鉄鋼分析での補正式を(3)式に示した。鉄鋼の日本工業規格分析法¹⁸⁾ではこの共存元素の補正が理論的あるいは実験的に体系化されており、炭素鋼、低合金鋼、高合金鋼、ニッケル超合金鋼が一括して定量できることを特徴としている。

$$W_i = X_i (1 + \sum d_j \cdot W_j) - \sum l_j \cdot W_j \dots\dots\dots (3)$$

ここで W_i は定量元素の補正後値、 X_i は未補正定量値、 d_j は吸収補正係数、 W_j は共存成分含有率、 l_j はスペクトル線の重なり補正係数を示す。

装置は概念図に示すように、炉前分析、生産管理分析用に使用されるタイプとして多元素が一度に定量出来る多元素同時型と研究分析、材料開発分析等に活用しやすい一元素毎に波長をセッティングして測定する走査型がある。鉄鋼以外の鉄鉱石、スラグ、造滓剤、CCパウダー、耐火物等

の粉体試料あるいはメッキ液その他の液体試料は、試料の予備調製、分析試料容器、測定雰囲気を変更することにより分析できる。

(6) 自動化

蛍光X線分析法の自動化・無人化は発光分光分析同様各所で実施され、自動試料調製装置多試料自動試料装填装置などの付帯設備との組み合わせで使用されている。

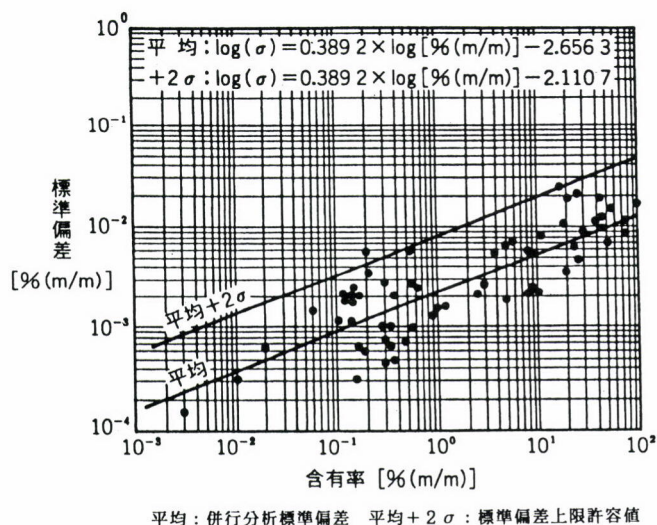
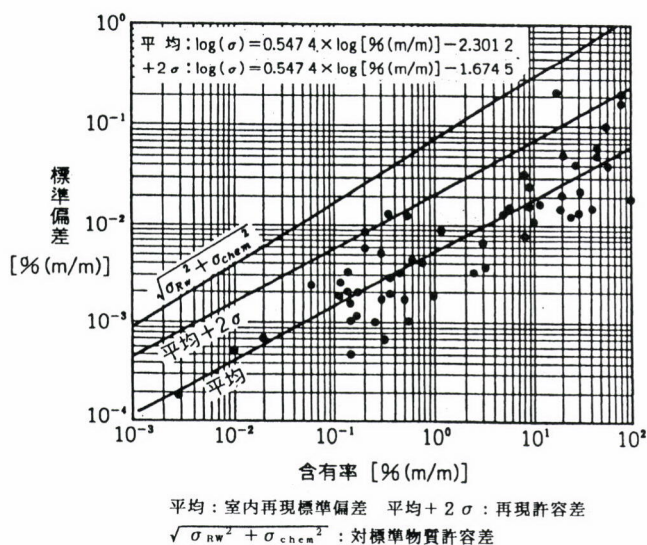
3.2 定量元素と定量範囲

1950～1960年代は蛍光X線分析法で定量できる元素はせいぜい原子番号22(チタン)以上に限られていたが、前述したようにその後ハード、ソフト両面の開発改善により現在では原子番号5(ほう素)、同6(炭素)まで分析できる感度を得られるようになってきた。しかし鉄鋼中の元素定量にはまだまだ多くの課題があり、鉄鋼の日本工業規格¹⁸⁾では表3の元素と定量範囲が実用できるものとして規定されている。

その分析精度は図6の室内併行分析精度(短時間の繰り返し測定誤差)、図7の室内再現精度(長時間間隔のくり返し測定誤差)で示すように、非常に良好でこれから益々厳しくなる化学成分規格に対応できるものと考ええる。また、近年鋼中への添加元素として使われているランタン、セリウ

表3 蛍光X線分析法の定量成分と定量範囲¹⁸⁾

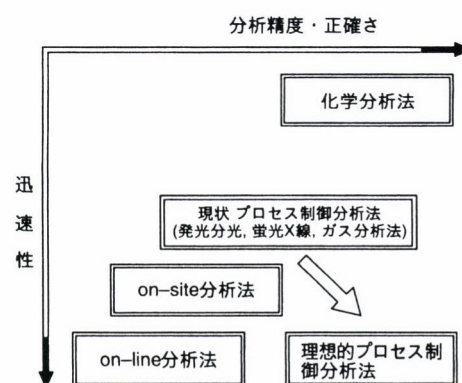
成分	定量範囲 % (m/m)
けい素	0.002 以上 10 以下
マンガン	0.001 以上 30 以下
りん	0.001 以上 1 以下
硫黄	0.001 以上 0.6 以下
ニッケル	0.002 以上 99.5 以下
クロム	0.001 以上 50 以下
モリブデン	0.001 以上 30 以下
銅	0.001 以上 10 以下
タングステン	0.002 以上 25 以下
バナジウム	0.001 以上 6 以下
コバルト	0.002 以上 60 以下
チタン	0.001 以上 10 以下
アルミニウム	0.002 以上 12 以下
ひ素	0.002 以上 0.3 以下
すず	0.002 以上 0.6 以下
鉛	0.002 以上 0.4 以下
亜鉛	0.001 以上 0.1 以下
ジルコニウム	0.001 以上 2 以下
ニオブ	0.001 以上 10 以下
マグネシウム	0.003 以上 0.2 以下
カルシウム	0.001 以上 0.1 以下
タンタル	0.002 以上 15 以下
アンチモン	0.002 以上 0.7 以下
セレン	0.001 以上 0.5 以下
テルル	0.002 以上 0.2 以下
ビスマス	0.001 以上 0.2 以下
鉄	0.003 以上 50 以下
ランタン	0.002 以上 0.2 以下
セリウム	0.003 以上 0.6 以下
プラセオジウム	0.002 以上 0.1 以下
ネオジウム	0.003 以上 0.3 以下


 図6 蛍光X線分析法の併行分析標準偏差とその上限許容値¹⁸⁾

 図7 蛍光X線分析法の室内再現標準偏差、再現許容差及び対標準物質許容差¹⁸⁾

ム、プラセオジウム、ネオジウムの希土類元素の定量ができる。

3.3 今後の課題

本法の一番の課題はppmオーダーの定量が精度よく迅速にできることと炭素の定量が実用化されることに尽きると考える。前者については鋼中の不純物元素特にチタン、ひ素、すず、鉛、亜鉛、アンチモン、セレン、テルル、ビスマス分析のニーズが強く要請され分析感度の向上、測定方法の改善が望まれている。後者については分析感度の向上と測定時の分析表面汚染対策が解決の糸口と言える²⁰⁾。こ


 図8 鉄鋼製造プロセス制御のための分析の将来像²¹⁾

れらが実現された時には、蛍光X線分析法利用の更なる飛躍が期待できるものと考ええる。

4 終わりに

ここで述べた発光、蛍光の両機器分析法は、基準分析法 (referee method) ではなく鉄鋼製造を支える日常分析法 (routine method) である。信頼性のある正しい分析値を提供するにはSI単位の質量に帰属するトレーサビリティの確保が必要で、機器分析法には標準物質が必須である。したがって、機器分析法の発展には基準分析法であり、標準物質の認証値を決定する化学分析法の発展が表裏一体でなければならない。精錬限界が減少して鉄鋼中不純物成分の微量化が進み、これに加え熟練分析技術者の激減で化学分析技術の行詰りが顕著である。車の両輪の関係にある化学分析法の研究開発および技術の伝承、教育が必要不可欠である。一方、プロセス制御機器分析法の使命である迅速化、高精度化には、上述のように各種の挑戦が行われているが新たなシーズ探索が必要な段階にある。鉄鋼製造プロセス制御のための分析の将来像を図8²¹⁾に示した。製鋼技術、鉄鋼材料開発が続く限り、発光分光、蛍光X線の両工程管理分析法の微量化対応と極限までの迅速化の追求は永遠の課題である。

(次号「ICP発光分析・ICP質量分析」)

参考文献

- 1) 井樋田睦, 河島磯志: 鉄と鋼, 60 (1974), 1752.
- 2) 日本鉄鋼業における分析技術, 日本鉄鋼協会編, (1982), 347.
- 3) 小野昭紘: 鉄と鋼, 77 (1991), 1765, 1809.
- 4) 「鉄および銅—スパーク放電発光分光分析方法」, JIS G 1253 (1994)
- 5) 小野昭紘: 鉄と鋼, 81 (1995), 869.
- 6) 小野寺政昭, 佐伯正夫, 西坂孝一, 坂田忠義, 小野準一, 福井勲, 今井直樹: 鉄と鋼, 60 (1974), 2002.
- 7) 千葉光一, 他: 鉄と鋼, 82 (1996), 47.
- 8) 大野義信: 鉄と鋼, 81 (1995), 433.
- 9) 仁部晴美, 黒崎将夫, 笠井茂夫: 分析化学, 37 (1988), T133.
- 10) 永田昌嗣, 杉本和臣, 吉川裕泰, 船曳佳弘, 野村光一, 新井幸雄: 材料とプロセス, 8 (1995), 577.
- 11) 秋吉孝則, 坂下明子, 前川俊也, 石橋耀一, 城代哲史, 望月正: 鉄と鋼, 83 (1997), 42.
- 12) 大野剛正, 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 山内雅夫, 金本通隆: 鉄と鋼, 77 (1991), 805.
- 13) 千葉光一, 小野昭紘, 佐伯正夫, 大野剛正: 鉄と鋼, 77 (1991), 1874.
- 14) 辻野良二, 宮本健一郎, 伊藤知洋, 湯木敏隆, 加藤勝彦, 新飼明男, 千葉光一: 鉄と鋼: 82 (1996), 53.
- 15) 雀部実: 第143, 144回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会), (1992), 1.
- 16) 鉄鋼の工業X線分析方法, 日本鉄鋼協会編, (1972)
- 17) 「日本鉄鋼業における分析技術」, 日本鉄鋼協会編, (1982), 375.
- 18) 「鉄及び銅—蛍光X線分析方法」, JIS G 1256 (1997)
- 19) 「蛍光X線の手引き」, 理学電機工業(株)編, (1990), 4.
- 20) 日本鋼管(株): 蛍光X線分析法による銑鉄中炭素の定量精度調査WG活動報告書 日本鉄鋼協会分野別部会分析技術部会資料
- 21) 小野昭紘, 植村健: Readout, 30 (1997) No.14, 29.

(1998年3月2日受付)