其の他の器具を使用しないので一時に多数の試料の処理が可能であるので現場分析には充分利用出來る.

4. 燒結鉱の As 分析では時間的にも操作上にも未だ幾分の簡略さが必要と考えるので, 今後の検討に待ちたい. (昭和 28 年 3 月寄稿)

文　獻

椿　勇: 鐵と鋼, 30 (1944) 129
細田, 桐野: 學振 19 委 2233
學振編 (改版) 鐵鋼迅速分析法 (63)
池野, 森本: 技術會誌 (室蘭製鐵所) 6, (1952) 1.
W. M. Thornton: J. Amer Chem. Sec. 57 (1937) 619
Hillebrand and Lundell: Applled Inorganic Analysis (1929) 769-785.

分析法に對する分散分析法の應用について

(昭和 27 年 11 月 25日 鐵鋼業に於ける品質管理討論會講演要旨)

上森　正勝*

APPLICATION OF VARIANCE ANALYSIS TO CHEMICAL ANALYSIS OF STEEL COMPOSITION

Masakatsu Kamimori

Synopsis:

In Hoshizaki plant of Daido Steel Works, Ltd. making special steels, a small quantity production with a variety of steel types is being performed and there are a number of problems unsolved technically with regard to the relation of the quality characteristics and the factors, that may be dealt with by application of methods of stocaistics.

The variance -analysis of stocaistics was herein applied to part of the experimental results of the sulphur determination in a certain kind of steel. There are so many methods in chemical analysis of the sulphur. Experiments were made, however, because there had occurred some doubts abouts the data of the sulphur anaylsis of the steel concerned.

In the field of these experiments, the combustion temperature and the specimen forms gave significant variations to the value of analysis. Since the rapid analysis was considered generally to give a value less than the data by gravimetric method, the form of the specimen should be better of the lighter section and the combustion temperature should be preferably the more elevated.

I. まえがき

弊社の如き特殊鋼會社では多品種少量生産が行われ, 更に品質特性と要因との關係について技術的にも未解決の問題が存在し, 推計學の手法を使つて問題を處理することが多い. 此處では化學分析法に分散分析を應用した一例を報告する.

これはある鋼種の硫黄の化學分析法についての研究實驗の一部に推計學の分散分析法を應用したものである. 硫黄の化學分析法にはいろいろの方法があるが, 燃燒法により迅速分析法から得られたこの鋼種の硫黄分析値に疑念が生じたため實驗を行つた. こゝに報告するのはその實驗の一部で, 他の實驗と關連があるため他の實驗の終了するまでは結論を割愛し, 適用した實驗計畫法についてのみ報告することにする.

尙この報告は第2回品質管理大會のQC討論會に提出する目的であつたため, 手法の解說に主眼がおかれ技術的な報告としては缺ける點がある. 同時に推計學の點についてもよろしく叱責御指導をお願いしたい.

II. 實驗の方法

1. 實驗の對象

過去の經驗により實驗の對象として燃燒温度, 試料の形狀, 酸素量及び燃燒時間の4因子をとりあげた.

2. 分析試料

試料の厚さを第1表の如く削つた. 參考のため厚さを

* 大同製鋼星崎工場研究部

マイクロメーターにて測つた結果を示す：

第 1 表

種　　類	厚さ mm
薄く削つた試料	約 0·15
普通に削つた試料	約 0·40
厚く削つた試料	約 0·70

3. 分析方法

裝置及び方法は學振法に準據しているが，要點を示すと次の如くである．試料を 0·5 gr 秤量し，これを磁製ボートに入れて燃燒管に装入し酸素を送りながら燃燒せしめ，0·3% の H_2O_2 70 cc に吸收させて N/100 NaOH の規定液にて滴定するという方法をとつた．

4. 測　熱

燃燒温度の測定は，白金—白金ロヂウム熱電對により燃燒管の外側を測り，これを燃燒温度とした．

5. 實驗方法

實驗の對象は第2表に示す要因及び水準である．

第 2 表

要　　因	水	準		
(A) 燃燒溫度 (°C)	(A_1) 1300	(A_2) 1350	(A_3) 1400	(A_4) 1450
(B) 酸素を送る時間 (分)	(B_1) 5	(B_2) 10	(B_3) 15	(B_4) 20
(C) 酸素を送る量 (cc/min)	(C_1) 200	(C_2) 300	(C_3) 400	(C_4) 500
(D) 試料の形狀	(D_1) 薄	(D_2) 普通	(D_3) 普通	(D_4) 厚

試料の形狀は，後程行う型で水準の不足を補うため，試料の形狀として一番良く使用されている普通の形狀のものを Dammy として入れた．

6. 實驗を行つた型の説明

そもそも實驗計畫法の特質の一つは比較しようと思う處理にかたよりのきかない樣に工夫することにあるが，この樣な釣合いをとる方法はいろいろある．その一つにラテン方格法という方法があり，この方法は一度に3つの主効果が求められる點では3元配置法に對應するが，これより實驗回數が少くてすむという利點をもつている．

例えば，今因子はそれぞれ溫度(A)，時間 (B)，及び酸素量(C)であつてそれぞれ水準が各4水準，即ち溫度を例にとれば 1300, 1350, 1400, 1450°C というように4つにわかれているものとすると，ラテン方格法では

	A_1	A_2	A_3	A_4
B_1	C_1	C_2	C_3	C_4
B_2	C_4	C_1	C_2	C_3
B_3	C_3	C_4	C_1	C_2
B_4	C_2	C_3	C_4	C_1

となり，16回の實驗で主効果即ち溫度，時間，酸素量のそれぞれの効果が求まり檢定することが出來る．3元配置法で行えば，全ての組合せに就いて行わねばならないから，4×4×4＝64 即ち64回の實驗を行わねばならない．

更に因子がもう一つ增えた場合でも，直交する方格を組合せて使えば全ての組合せを行わなくても出來る．簡單にいえば2桁の構成する數組の組合せがどの行，どの列にも1回しかない樣に方格を組合せればよい．

そこで本實驗では此のグレコラテン方格を採用して實驗を行つた．

試料の形狀は3水準で1水準足らないために普通の形狀に削つた試料を繰返しとして入れて4水準とした．

この型に就いて3回の繰返しを行つた．この組合せを第3表に示す．

第 3 表

	A_1 (1300°C)	A_2 (1350°C)	A_3 (1400°C)	A_4 (1450°C)
(5′) B_1	C_1D_1	C_2D_3	C_3D_4	C_4D_2
(10′) B_2	C_2D_2	C_1D_4	C_4D_3	C_3D_1
(15′) B_3	C_3D_3	C_4D_1	C_1D_2	C_2D_4
(20′) B_4	C_4D_4	C_3D_2	C_2D_1	C_1D_3

C 酸素量 C_1 200 C_2 300 C_3 400 C_4 500

D 形 狀 D_1 極薄 D_2 普通 D_3 普通 D_4 極厚

そこでこの實驗を行うのに同一條件で全ての實驗を行うことは不可能であるが，比較したい處理に實驗の誤差がかたよつてきかないように行う必要がある．こゝでは溫度は無作爲化することが出來ないが，その他の條件を無作爲化してかたよりのないようにした．

第 4 表

	A_1	A_2	A_3	A_4
B_1	1	−1	−1	−1
	−2	−7	−4	3
	1	−1	−2	9
B_2	−9	−10	4	11
	−2	−8	−2	6
	−7	−9	−1	9
B_3	−2	−2	1	6
	−4	9	−1	−4
	−1	4	10	9
B_4	−10	−4	2	6
	−6	−4	5	6
	−2	0	6	6

III. 實 驗 結 果

實驗結果は第4表の如くである．なお實驗結果の數値

は假平均を引き一定倍數して數値を簡略にしてある．

尙實驗温度の各水準の平均値及ばらつきは次の如くであつた．

水　準		A_1	A_2	A_3	A_4
平均値	°C	1295	1352	1405	1453
$\hat{\sigma}$	°C	7·1	5	5·1	4·5

穏當な調整狀況であると考えられる．

IV. 實驗結果の檢討

第4表より變動を計算する．

要因Aによる變動：　S_A

$$=\frac{1}{\text{Aの實驗數}}\times\{(A_1\text{の和})^2+(A_2\text{の和})^2+(A_3\text{の和})^2$$

$$+(A_4\text{の和})^2\}-\frac{(\text{總合計})^2}{\text{總實驗數}}=\frac{1}{3\times4}\{(-43)^2$$

$$+(-33)^2+(17)^2+(66)^2\}-\frac{(5)^2}{48}=646\cdot06$$

S_B, S_C は同様に．

$$S_B=84\cdot37$$

$$S_C=\ 3\cdot75$$

S_D は Dammy を入れたから

$$S_D=\frac{1}{4\times3}\left\{(D_1\text{の和})^2+(D_4\text{の和})^2+\frac{(D_2\text{の和}+D_3\text{の和})^2}{2}\right\}$$

$$-\frac{(\text{總合計})^2}{\text{總實驗數}}=231\cdot72$$

總變動

$$S_T=\sum_1^{48}(\text{個々の測定値})^2-\frac{(\text{總計})^2}{\text{總實驗數}}$$

實驗誤差 S_E

$$S_E=S_T-S_A-S_B-S_C-S_D$$

上記の値より分散分析表を作ると

要　因	變　動	自由度	不偏分散	F_0
A(温　度)	646·06	3	215·35	15**
B(時　間)	84·37	3	28·24	1·88
C(酸素量)	3·75	3	1·25	0·08
D(形　狀)	231·72	2	115·86	7·7**
E(誤　差)	542·26	36	15·06	
T	1508·16	47		

$$F_{36}^3(0\cdot01)=4\cdot83$$

$$F_{36}^2(0\cdot01)=5\cdot25$$

すなわち，燃燒温度，試料の形狀は1%以下の危險率で有意で，時間および酸素量は有意とはいえない．

實際いままでのこのくらいの成分のものについては，酸素量，時間は定量値に大きな影響を與えていないし，特に酸素量は影響が小さかつた．燃燒温度は從來でも定量値に大きな影響を與えていた．又試料の形狀は薄い試料の方が良いという情報を得て形狀をいろいろ變えて行つたのであるから結果はわれわれの豫想した如くであつた．そこで一番良いと考えられる組合せを選び出してこの方法で定量を行うと定量値の平均はいくらぐらいでその信頼限界はどの位か求めると

$$\text{平均値:}\quad \hat{\mu}=\left\{\frac{(1450°\text{C}\overset{(A_4)}{\text{に對する和}})+(15'\overset{(B_3)}{\text{に對する和}})}{\text{實　驗　數}}\right.$$

$$\left.+(500\text{cc}\overset{(C_4)}{\text{に對する和}})+(\text{薄い材料}\overset{(D_1)}{\text{に對する和}})\right\}$$

$$-\frac{3\times(\text{總計})}{\text{實驗數}}$$

$$=\frac{144}{12}-\frac{15}{48}=12-0\cdot31=11\cdot69$$

95% の信頼限界を求めると

$$\hat{\mu}\pm\frac{t_{0\cdot05}(36)}{\sqrt{NR}}\sqrt{\frac{S_E}{36}}=11\cdot7\pm\frac{2\cdot03}{\sqrt{4}}\sqrt{15\cdot06}$$

$$=11\cdot7\pm4=15\cdot7,\ 7\cdot7$$

$$NR=\frac{\text{實驗の總數}}{\text{それぞれの要因の自由度}+1}=4$$

次にこの方法で定量を行つた場合その定量値の少くとも95%が含まれる信頼度95%の下側許容限界を求める．

まず k を次式より求める．

$$\left\{1-\frac{K\alpha^2}{2\nu}\right\}k^2-2K_{1-p}k+K^2{}_{1-p}-\frac{K\alpha^2}{n}=0$$

$$K\alpha=K_{0\cdot05}=1,645,\quad n=4$$

$$p=0\cdot95$$

$$K_{1-p}=K_{0\cdot05}=1,645\quad \nu=36$$

$$\left\{1-\frac{(1\cdot645)^2}{2\times36}\right\}k^2-2(1\cdot645)k+(1.645)^2-\frac{(1\cdot645)^2}{4}=0$$

$$k=2\cdot61\ (\text{大きい方のみをとる})$$

從つて信頼度 95% の下で，この方法によつて定量された値の 95% は $\hat{\mu}-k\sqrt{S_E/36}=11\cdot7-10=1\cdot7$ 以上の定量値を持つと斷言してよいことになる．

V. む　す　び

此の實驗の範圍内では，燃燒温度と試料の形狀とが分析値に有意な變動を與えており，一般に迅速分析法は重量法より低い値を示すと考えられているから，燃燒温度を高くし試料の形狀を薄くするのがよいと云うことが求められた．（昭和 27 年 12 月寄稿）

参　考　文　献

田口玄一：推計學による壽命實驗と推定法