

III. 結 論

N<sub>2</sub> 添加によつて、不銹鋼の Ni を低減しようとする場合、添加すべき N<sub>2</sub> 量は、特に H<sub>2</sub>, O 等を無視して、決めてはならない。それは気泡発生のおそれからである。その為、添加され得る N<sub>2</sub> 量は、制限があり、低減し得る Ni 量にも限度がある。オーステナイトを得る為、種々の元素間の関連を、示す式として

$$\text{Cr 当量} = \text{Cr} + 1.5 \text{ Si} + 2 \text{ Mo}$$

$$\text{Ni 当量} = \text{Ni} + 0.5 \text{ Mn} + 30 \text{ C} + 26 \text{ N}_2 + 0.3 \text{ Cu}$$

を用いて、第 2 図の關係が見出された。

文 献

- 1) J. I. S. I. 1939 No. 1, p. 99.
- 2) T. A. S. M. 1935 p. 968.
- 3) Archiv. f. Eisenhw. 1949 p. 359.

(83) 製鐵所に於ける分析誤差管理に就て

(Error Control in the Analysis in Iron and Steel Works.)

日本鋼管株式会社川崎製鐵所

佐藤武彦・吉川貞治・〇工 奥村慎夫

I. 緒 言

最近分析化学は戦時中の空白を脱し、分析方法の機械化が著しく発達した。然し大部分は湿式分析の現状であり、技術の熟練に伴う分析個人誤差の問題は依然として残されている。特に現場分析は所要時間の制約を受ける為、バラツキ程度も大きく且つ発生頻度の高い事は過去の統計が示している通りであり、ゆるがせに出来ない問題である。誤差の原因に就いては兎角未熟練者により犯される事は衆知の事実であり、分析管理者として適正な作業指導を前提に誤差導入の因子を出来るだけ小さくする事が必要である。誤差管理の方法としては色々あるが今回当所で行つた方法は試験試料である事を分析者間に知らせず、日常の作業分析に入れて長期間にわたり調査し誤差管理の基本とした。

II. 分析要領

- a) 原則として当所試験課全作業員に就いて行う。(但し特別の理由ある者は除く)
- b) 分析を行う場合なるべく同一条件で行う。(分析方法、試薬、天秤、規定、液等)

- c) 標準値は各室管理者が数回測定して決定する。
- d) 日常作業を対象とする。従つて普段行わない異なつた試料及び成分を選ばない。
- e) 三直勤務者は各人各直で 5 回づつ計 15 本、常昼勤務者各人は昼間のみ 10 回いづれも 1 日 1 本行う。
- f) 試料は作業員が試験用を自覚せぬ様に渡す。
- g)

工場	分 析 室	試 料	分 析 成 分	實 施 人 員
大島	鑛石分析室	鐵 鑛	鐵 燐	7
	鑛石分析室	高 磷	灰、揮發分	17
	鑛石分析室	炭 石	炭 灰、揮發分	6
	ベンゾール分析室	中 ピツチ	軟 化 點	7
川崎	化成成品分析室	硫 安	室 素	3
	素鋼分析室	平 爐	鋼 滿	24
	〃	轉 爐	酸 酸	6
	〃	轉 爐	銑 銑	6
	〃	燃 料 分 析 室	石 炭	3
	〃	平 爐 急 速 分 析 室	石 炭	15
	〃	合 金 鐵 分 析 室	平 爐	3
	〃	スラッグ分析室	珪 平	3
	〃	石灰、ドロマイト分析室	石 灰	5
	〃	トーマス分析室	トーマス磷肥	3

III. 管 理 方 式

管理者の決定した標準値とバラツキとから統計的方法を使つて限度を決定し、作業員各人の分析値を批判する。管理状態に無い場合はその理由を調査し適当な処置をとり管理状態に持つてゆく。

IV. 實 施 結 果 の 一 例

第 1 表 石炭分析室 石炭中の灰分 (%)

勤 績 分 析 者 番 號	半 年			
	半 年	4 年 半	5 年 半	9 年 半
	A	B	C	管 理 者
1	7.64	7.59	7.50	7.65
2	7.57	7.45	7.52	7.65 7.61 7.69
3	7.68	7.68	7.41	7.63 7.65 7.61
4	7.73	7.69	7.67	7.62 7.64 7.60
5	7.70	7.67	7.62	7.71 7.58 7.65
6	7.52	7.45	7.48	7.60 7.57 7.63
7	7.67	7.70	7.48	7.60 7.67 7.73
8	7.73	7.45	7.46	7.63 7.60 7.58
9	7.86	7.74	7.62	7.58 7.60 7.63
10	7.70	7.58	7.60	7.70 7.67 7.63
平 均 値	7.680	7.600	7.542	7.633
範 圍	0.34	0.29	0.20	0.16
標 準 偏 差	0.0381	0.1082	0.0733	0.0406
不 偏 分 散 (10 <sup>3</sup> )	8.622	13.000	5.973	1.708

- a) 標準値 7.633
- b) JES 許容差……目標含量 15% 以下の時は同一人が繰返し二回分析した値の差が 0.3% 以内。

c) 標準値の信頼限界

$$\bar{x} \pm Ut_0 / \sqrt{N} \quad \text{但し} \quad U = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (N-1)}$$

$\bar{x}$ ……管理者の定めた標準値 (N 回の測定の平均)  
 $x_i$ ……管理者が測定した箇々の分析値。  
 N……管理者の測定回数。  
 $t_0$ ……自由度 (N-1) の t 表の値。

計算結果

有意水準 5%…… $\bar{x} \pm Ut_0 / \sqrt{N} = 7.633 \pm 0.016$   
 即ち 7.649~7.617

有意水準 1%…… $\bar{x} \pm Ut_0 / \sqrt{N} = 7.633 \pm 0.022$   
 即ち 7.655~7.611

d)  $n=1$  棄却限界 (作業員の分析値一つ一つを管理者が定めた限界と比較する場合の限界。)

$$\bar{x} \pm U\sqrt{(N+1)/N} t_0$$

計算結果

有意水準 5%…… $\bar{x} \pm U\sqrt{(N+1)/N} t_0 = 7.633 \pm 0.086$   
 即ち 7.719~7.547

有意水準 1%…… $\bar{x} \pm U\sqrt{(N+1)/N} t_0 = 7.633 \pm 0.117$   
 即ち 7.750~7.516

e)  $n=10$  の平均値の棄却限界

N 回の測定値を基礎として別な M 回の測定値の平均値を既定の有意水準で捨てるかどうかと云う問題である。

$$\bar{x} \pm U\sqrt{(N+M)/NM} t_0$$

但し  $U = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (N-1)}$

$\bar{x}$ ……管理者の定めた標準値 (N 回の測定平均)  
 $x_i$ ……管理者の測定した箇々の測定値。  
 N……管理者の測定回数。  
 M……作業員の測定回数。  
 $t_0$ ……自由度 (N-1) の t 表の値。

計算結果

有意水準 5%…… $\bar{x} \pm U\sqrt{(N+M)/NM} t_0 = 7.633 \pm 0.031$  即ち 7.664~7.602

有意水準 1%…… $\bar{x} \pm U\sqrt{(N+M)/NM} t_0 = 7.633 \pm 0.042$  即ち 7.675~7.591

f) 分散分析 (一元配置) 第 2 表参照

第 2 表

變動	平方和	自由度	不偏分散	$F_0$	$F$ (0.05)	$F$ (0.01)
作業員間	960.9	2	480.15	5.22*	3.35	5.49
作業員内	2489.6	27	91.98	—	—	—
計	3443.9	29	—	—	—	—

作業員の差は水準で有意。

g) 分散比の検定

管理者に対して作業員 ABC はそれぞれバラツキに有意差あり。(1% 水準) 作業員 ABC 間には有意差なし。

h) 平均値の有意差検定

作業員 AC 間には有意差あり。(1% 水準)

AB 間, BC 間には有意差なし。

i) 標準値を決定したのは勤続 9 年半の者であり, 作業員 ABC より非常に熟練しているのでバラツキ小さい。作業員 ABC はバラツキ大きく, 平均値に就いては A が多少高めに出し, C は低めに出す傾向がある。A と C の差は試料を燃焼させる電気炉の使用法に違いがある事が解つた。B の性格は日常落着無く気が変り易いと云う事を管理者が報告しているがそれが分析値のバラツキにも表われている。以上は石炭分析室の一例を述べたにすぎない。

## V. 結 語

先に分析の一例を述べたが斯うして得た結果を管理者がよく検討し, 更に再実験すべきものはさせて, 廿の扉式にはづれた理由を追求し管理状態にもつて行つたのである。ここで要求されるのは人的要素なるべく入らない様にする為に各分析室毎に作業標準を定め何時何処で誰が分析しても管理限度内に入る値を得らる事が望ましい。

## (84) 亜硫酸-亜硝酸ナトリウム滴定法による高マンガン試料中のマンガン定量法に就て

(On Determination of the High-Content Manganese by the  $As_2O_3$ - $NaNO_2$  Method.)

日本鋼管川崎製鐵所技術研究所

理 橋本勇二郎・加藤 功

### I. 緒 言

著者の一人は先に鉄鋼中のマンガン分析法として, 過硫酸アンモンでマンガンを過マンガン酸に酸化した後, 45°C 附近で亜硫酸-亜硝酸ナトリウム標準溶液によつて滴定する方法を確立して発表した。この方法は迅速で, 終点は見易く, 他元素の妨害は少く精度も良好であつた。

そこで, 今回はフェロマンガン, マンガン鉱石等比較の高いマンガン含有量の試料に適用する為, 各種の条件