

## 製鐵所に於ける分析誤差管理に就いて

(昭和 28 年 10 月本會講演大會にて講演)

佐藤武彦\*・吉川貞治\*・奥村慎夫\*

## ERROR CONTROL OF CHEMICAL ANALYSIS IN IRON &amp; STEEL WORKS

Takehiko Sato, Teiji Yoshikawa and Shizuo Okumura

## Synopsis:

Since the termination of the war a remarkable progress had been made in the methods of chemical analysis. Especially partial adoption of a physical process in place of a wet process could be regarded as one of the development. In the wet process personal elements enters so largely that accurate results are difficult to obtain. Rapid methods in conformity with the factory operation were under the control of time. According to the statistics, variation was usually big and the biased values frequently appeared. It is a matter of common knowledge that the cause of personal error lies in unskillfulness of workers. Nowadays, various methods concerning the error control have been given in academic journals.

1. Preparation of standard samples, then leaving the workers engaging in analysis uninformed the mixing of them among samples.
2. In practising this research, the sources of variation were designed so as to make as uniformly as possible, and the order of analysis was randomized.
3. Comments were given on the comparative results of analytical value determined by workers with the standard value and its rejection limits.

## 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差による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取けるため、バラツキ程度も大きく且つその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とかく未熟練者にあ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。従つて通常用いない異なつた試料及び成分を選ばない。
- e) 三直勤務者は各直で5回ずつ計15本。常昼勤務者は昼間のみ10回。いずれも1日1回行う。
- f) 試料は作業員が試験用と自覚せぬ様に渡す。
- g) 実施一覧表

## 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 実施結果

第1表全成分に就いて所謂管理図法に基く  $\bar{X}$ ,  $\bar{X}$ ,  $\sigma$ ,  $R$ ,  $V$  チャートを書き管理を行つたのであるが、あまり広範に亘るので第1表の項目ABC...Hを抽出して報告し、他は省略する。

\* 日本鋼管川崎製鐵所

第 1 表

項目	工場	分析室	試料	分析成分	分析方法	實施人員	$\sigma_M^*$	$\sigma'_M^*$
[A]	大島	鑛石分析室	鐵鑛石	鐵	容量法	7	0.173	
[B]	〃	鑛石分析室	鐵鑛石	鐵	容量法	17	0.00839	0.00747
	〃	〃	〃	鐵	容量法	6	0.141	0.117
	〃	〃	〃	鐵	容量法	〃	0.444	0.358
	〃	ベンゾール分析室	中ピッチ	灰揮軟	水環容量法	7	0.585	0.489
	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.748	0.492
[C]	〃	化成品分析室	硫平轉轉石	窒滿酸	素掩素	3	0.0108	
[D]	川崎	元素鋼分析室	爐爐	安鋼鋼銑炭	燒	24	0.00450	0.00433
	〃	〃	〃	〃	〃	6	0.00143	
[E]	〃	燃料分析室	〃	水灰揮硫珪	燒	6	0.00933	0.00799
	〃	〃	〃	〃	〃	3	0.0419	
	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.0974	
	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.138	
[F]	〃	平爐急速分析室	平珪平石	鋼鐵滓	燒	15	0.00122	0.00103
[G]	〃	合金鐵分析室	爐素爐	珪	燒	3	0.470	
	〃	スラグ分析室	〃	珪	燒	4	0.0603	
	〃	石灰ドロマイト分析室	トーマス	珪	燒	5	0.143	
[H]	〃	トーマス分析室	トーマス	珪肥	燒	3	0.0606	

\* 第 V 項参照

勤 績 作業員	12年半	10年	3年半	3年	2年半	2年半	2年	管理者
	A	B	C	D	E	F	G	
1	59.61	59.88	59.87	59.87	59.63	59.40	59.87	59.63
2	59.75	59.39	59.63	59.63	59.63	59.63	59.87	59.40
3	59.75	59.63	59.63	59.63	59.63	59.40	59.63	59.63
4	59.51	59.88	59.63	59.40	59.28	59.16	59.63	59.63
5	59.51	59.39	59.87	59.87	59.63	59.16	59.63	59.87
6	59.87	59.63	59.87	59.75	59.40	59.16	59.40	59.75
7	59.51	59.63	59.63	59.87	59.16	59.40	59.40	59.40
8	59.75	59.63	59.63	59.51	59.28	59.16	59.63	59.75
9	59.63	59.39	59.63	59.63	59.28	59.40	59.63	59.63
10	59.63	59.63	60.10	59.63	59.75	59.16	59.40	59.63
$\bar{X}$	59.65	59.61	59.75	59.68	59.47	59.30	59.61	59.63
R	0.36	0.49	0.47	0.47	0.57	0.47	0.47	0.47
$\sigma$	0.118	0.171	0.158	0.152	0.198	0.157	0.194	0.138
V	0.016	0.032	0.028	0.026	0.043	0.027	0.030	0.021

$\bar{X}$ .....平均値, R.....範囲,  $\sigma$ .....標準偏差, V.....不偏分散

[A] 鉍石分析室 鉄鉍石中の鉄 (%)

常昼勤務作業員 7名

a) 標準値 59.63

b) JES 許容差 未定

代用許容差  $\pm 0.50$

Standard  $\pm 0.50 = 59.13 \sim 60.13$

この  $\pm 0.50$  は広すぎる感があるが、これは購入時の様な厳格な分析でなく、日常の高炉操業上の目安として行う迅速分析である為である。

c) 標準値の信頼限界

$$\bar{x} \pm U t_0 / \sqrt{N} \quad \text{但し } U = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (N-1)}$$

$\bar{x}$ .....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%..... $59.63 \pm 0.10 = 59.73 \sim 59.53$

有意水準 1%..... $59.63 \pm 0.15 = 59.78 \sim 59.48$

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%..... $59.63 \pm 0.34 = 59.97 \sim 59.29$

有意水準 1%..... $59.63 \pm 0.49 = 60.12 \sim 59.14$

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 回の測定の平均)

$x_i$ .....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

常昼勤務者の場合  $N=M=10$

$t_0$ .....自由度 (N-1) の t 表の値

計算結果

有意水準 5%..... $59.63 \pm 0.15 = 59.78 \sim 59.48$

有意水準 1%..... $59.63 \pm 0.21 = 59.84 \sim 59.42$

f) 分散分析 (一元配置)

S.V.	S.S.	$\phi$	V	$F_0$	F(0.05)	F(0.01)
作業員間	13466	6	2244.3	8.87**	2.24	3.09
作業員内	15940	63	253.0			
計	29406	69				

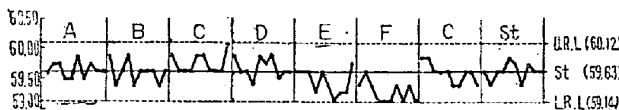
S.V. .... 要因  $F_0$  ..... 分散比  
 $\phi$  ..... 自由度  $F(0.05)$  ...  $F_0$  分布表の値 (有意水準 5%)  
 V ..... 不偏分散  $F(0.01)$  ..... " " (1%)

g) 考察

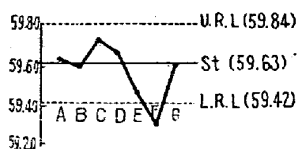
当分析室代用許容差内に全員入っている。

精度.....良好 (第 3 図参照)

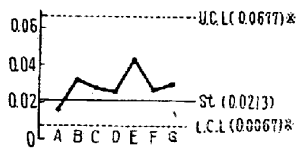
正確度.....作業員内のバラツキに較べ作業員間のバラツキ大。作業員 F は低目に出す傾向あり。(第 1 図, 第 2 図参照) 此れは試料を酸で溶解する時溶解不充分である事が解つた。他の作業員に就ては良好。



第 1 図 n=1 の棄却限界



第 2 図 n=10 の平均値の棄却限界



第 3 図 不偏分散

$\sigma, R$  チャートは省略

図の棄却限界は有意水準 1% を示す。

第 3 図の管理限度は有意水準 5% を示す。

\*印は 5% レベルを表すものとする。

U.R.L.....Upper Rejection Limit 計算方式は前述

L.R.L.....Lower Rejection Limit " " "

U.C.L.....Upper Control Limit

計算方式は文献 1. p. 206 参照

L.C.L.....Lower Control Limit " " "

[B] 銑鉄分析室 高磷銑鉄中の磷 (%)

三直勤務作業員 17名

A班 (6名)

直	勤績 作業員 繰返し	10年	3年	3年	2年	2年	2年
		A	B	C	D	E	F
1	1	2.106	2.106	2.100	2.080	2.100	2.078
	2	2.096	2.096	2.106	2.090	2.084	2.084
	3	2.106	2.106	2.106	2.096	2.100	2.090
	4	2.116	2.096	2.096	2.106	2.096	2.090
	5	2.100	2.100	2.112	2.096	2.100	2.100
2	1	2.100	2.100	2.116	2.090	2.090	2.084
	2	2.096	2.106	2.084	2.078	2.084	2.096
	3	2.106	2.096	2.090	2.090	2.096	2.084
	4	2.106	2.100	2.100	2.095	2.090	2.096
	5	2.122	2.100	2.096	2.096	2.084	2.090
3	1	2.106	2.106	2.112	2.100	2.100	2.090
	2	2.106	2.106	2.106	2.096	2.106	2.090
	3	2.100	2.100	2.100	2.100	2.100	2.090
	4	2.106	2.096	2.096	2.096	2.096	2.096
	5	2.106	2.096	2.096	2.096	2.096	2.106
$\bar{X}$		2.105	2.101	2.101	2.094	2.095	2.091
R		0.026	0.010	0.032	0.028	0.026	0.028
$\sigma \times 10^3$		6.6	4.1	8.4	7.0	6.6	6.8
$V \times 10^4$		0.47	0.18	0.75	0.53	0.47	0.50

B班 (6名)

直	勤績 作業員 繰返し	12年	9年	3年	3年	1年	2年
		G	H	I	J	K	L
1	1	2.112	2.090	2.101	2.106	2.107	2.106
	2	2.106	2.084	2.106	2.101	2.100	2.111
	3	2.096	2.090	2.106	2.106	2.099	2.116
	4	2.100	2.090	2.101	2.111	2.096	2.100
	5	2.100	2.084	2.106	2.117	2.112	2.106
2	1	2.111	2.084	2.085	2.111	2.099	2.112
	2	2.099	2.089	2.101	2.106	2.107	2.096
	3	2.090	2.089	2.106	2.101	2.100	2.106
	4	2.106	2.095	2.106	2.111	2.096	2.100
	5	2.103	2.095	2.112	2.095	2.103	2.112
3	1	2.106	2.095	2.095	2.117	2.103	2.112
	2	2.100	2.090	2.101	2.106	2.108	2.106
	3	2.096	2.090	2.095	2.101	2.099	2.122
	4	2.084	2.095	2.090	2.127	2.096	2.106
	5	2.116	2.095	2.101	2.095	2.100	2.096
$\bar{X}$		2.102	2.090	2.101	2.107	2.102	2.107
R		0.032	0.011	0.027	0.032	0.016	0.026
$\sigma \times 10^3$		8.2	3.9	7.0	8.4	4.6	7.0
$V \times 10^4$		0.72	0.17	0.50	0.75	0.23	0.53

C 班 (5名)

直	作業員	勤続				
		10年	8年	2年	3年	2年
	繰返し	M	N	O	P	Q
1	1	2.127	2.112	2.106	2.078	2.100
	2	2.116	2.096	2.112	2.128	2.096
	3	2.100	2.128	2.116	2.090	2.112
	4	2.130	2.122	2.106	2.112	2.116
	5	2.117	2.116	2.112	2.170	2.112
2	1	2.124	2.100	2.106	2.106	2.116
	2	2.128	2.106	2.112	2.090	2.100
	3	2.122	2.112	2.100	2.132	2.112
	4	2.100	2.100	2.100	2.100	2.106
	5	2.106	2.096	2.106	2.100	2.100
3	1	2.094	2.100	2.096	2.090	2.112
	2	2.098	2.094	2.100	2.096	2.106
	3	2.098	2.090	2.096	2.106	2.100
	4	2.112	2.096	2.100	2.096	2.106
	5	2.106	2.106	2.100	2.106	2.106
$\bar{X}$		2.112	2.105	2.105	2.107	2.107
R		0.036	0.038	0.020	0.092	0.020
$\sigma \times 10^3$		12.0	10.6	6.1	21.8	6.2
$V \times 10^4$		1.5	1.2	0.4	5.1	0.4

a) 標準値 2.108

4人の班長が各々3回合計12回分析して得た値の平均

b) A.S.T.M. 許容差  $\pm \{0.002 + (0.02 \times P\%)\}$   
即  $\pm 0.044$

標準値  $\pm 0.044 = 2.152 \sim 2.064$

c) 標準値の信頼限界

(計算式は前述した通りである)

有意水準 5%  $2.108 \pm 0.006 = 2.114 \sim 2.102$

有意水準 1%  $2.108 \pm 0.009 = 2.117 \sim 2.099$

d)  $n=1$  棄却限界 (チャート省略)

有意水準 5%  $2.108 \pm 0.023 = 2.131 \sim 2.085$

有意水準 1%  $2.108 \pm 0.032 = 2.140 \sim 2.076$

e)  $n=5$  の平均値の棄却限界 (チャート省略)

有意水準 5%  $2.108 \pm 0.012 = 2.120 \sim 2.096$

有意水準 1%  $2.108 \pm 0.016 = 2.124 \sim 2.092$

f)  $n=15$  の平均値の棄却限界 (第7図参照)

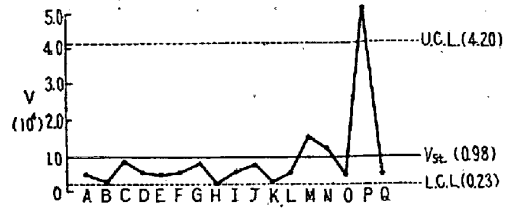
有意水準 5%  $2.108 \pm 0.008 = 2.116 \sim 2.100$

有意水準 1%  $2.108 \pm 0.012 = 2.120 \sim 2.096$

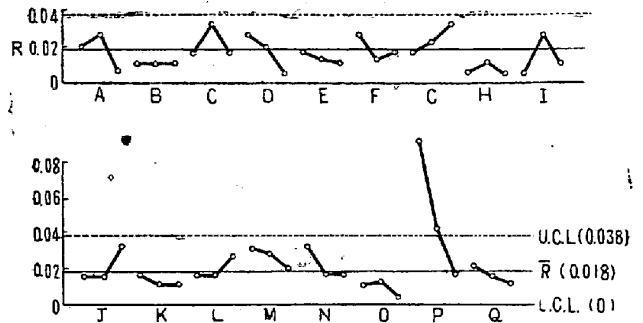
g) 考察

精度……作業員Pを除いて他は良好 (第4図参照)

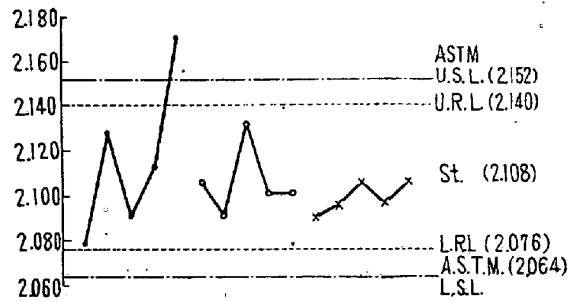
そこでPが他の作業員と較べて何処がどの位精度悪いのかを見る為に第5図を参照するとPの1直及2直に於けるバラツキが特に大きい事が解る。更にPの個々の分析値を第6図で見ると特に1直の最後に於ける分析値は、



第4圖 不偏分散

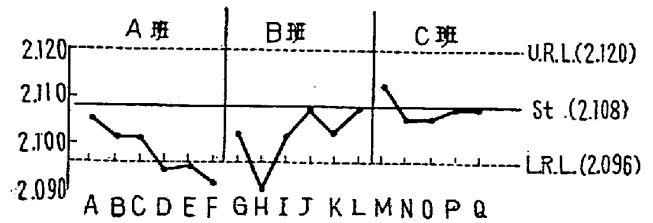


第5圖 n=5 各直毎のRチャート  
(計算方式は文献2)



●—● 1直に於ける分析値  
○—○ 2直に於ける分析値  
×—× 3直に於ける分析値  
U.S.L. Upper Specification Limit  
L.S.L. Lower Specification Limit

第6圖 n=1 の棄却限界のチャートから特に作業員のもの抽出



第7圖 n=15 の平均値の棄却限界

U.R.L. 及 ASTM の U.S.L. を越えて大きく出ているQでこれが原因してバラツキが大きくなっている事が解る。この1直に於けるNo. 5の分析値は隣モリブデン酸アンモンの沈澱を洗滌する時に洗滌不十分である事が解つた。

正確度……第7図を参照すると全般的に標準値より低

く出す傾向が見えるが特に作業員 D.E.F.H. は L.R.L. をはずれている。この理由は隣モリブデン酸アンモンの沈澱を出してから放置する時間が不充分である事が解つた。

[C] 化成品分析値 硫酸中の窒素 (%)

常昼勤務作業員 3名

勤続 作業員 繰返し	勤続		管理者
	3年半	3年	
	A	B	
1	20.70	20.69	20.69
2	20.69	20.69	20.70
3	20.68	20.68	20.69
4	20.69	20.69	20.70
5	20.68	20.68	20.68
6	20.68	20.69	20.71
7	20.68	20.66	20.68
8	20.67	20.68	20.67
9	20.68	20.68	20.69
10	20.70	20.70	20.69
$\bar{X}$	20.686	20.685	20.690
R	0.03	0.04	0.04
$\sigma \times 10^2$	0.9	1.0	1.1
$V \times 10^4$	0.9	1.3	1.2

a) 標準値 20.650

b) 許容規格 未定

代用許容差  $\pm 0.03$  St.  $\pm 0.03 = 20.72 \sim 20.66$

c) 標準値の信頼限界

有意水準 5% St.  $\pm 0.016 = 20.698 \sim 20.682$

有意水準 1% St.  $\pm 0.024 = 20.702 \sim 20.678$

d)  $n=1$  棄却限界

有意水準 5% St.  $\pm 0.04 = 20.73 \sim 20.65$

有意水準 1% St.  $\pm 0.06 = 20.75 \sim 20.63$

e)  $n=10$  の平均値の棄却限界

有意水準 5% St.  $\pm 0.01 = 20.70 \sim 20.68$

有意水準 1% St.  $\pm 0.02 = 20.71 \sim 20.67$

f) 分散分析

S.V.	S.S.	$\phi$	V	$F_0$	F(0.05)	F(0.01)
作業員間	1.4	2	0.7	0.63	19.46	99.47
作業員内	30.9	27	1.14			
計	32.3	29				

g) 考察

精度……良好

正確度……良好

[D] 素鋼分析室 平爐鋼中の満俺 (%)

三直勤務作業員 24名

a) 標準値 0.4390 3人の班長の1, 2直分の平均

b) A.S.T.M. 許容差  $\pm \{0.01 + (0.024 \times Mn\%)\}$

即  $\pm 0.025$

St.  $\pm 0.0205 = 0.4595 \sim 0.4185$

c) 標準値の信頼限界

有意水準 5% St.  $\pm 0.0009 = 0.4399 \sim 0.4381$

有意水準 1% St.  $\pm 0.0012 = 0.4402 \sim 0.4378$

A 班 (7名)

直 繰返し	勤続 作業員	12年	9年	3年半	2年半	1年	2年半	2年
		A	B	C	D	E	F	G
1	1	0.440	0.440	0.435	0.440	0.440	0.435	0.440
	2	440	440	440	440	430	445	440
	3	435	430	440	440	430	440	440
	4	440	435	435	445	430	440	440
	5	440	440	435	440	440	450	440
2	1	440	440	430	440	430	450	420
	2	440	435	440	440	430	440	425
	3	440	440	440	440	430	445	430
	4	440	440	435	445	430	450	420
	5	440	435	435	435	430	450	425
3	1	435	440	435	440	430	450	440
	2	440	435	435	440	430	445	420
	3	440	430	435	440	420	420	420
	4	440	440	430	445	430	445	420
	5	440	430	435	440	430	450	420
$\bar{X}$		0.439	0.437	0.436	0.441	0.431	0.445	0.431
R		0.005	0.010	0.010	0.010	0.020	0.015	0.020
$\sigma \times 10^3$		1.70	3.94	3.09	2.49	4.42	4.83	9.10
$V \times 10^5$		0.309	1.666	1.024	0.666	2.095	2.500	8.880

B 班 (8名)

直	繰返し	勤績 作業員		12年半	10年	6年	3年半	1年	2年	2年	2年
		H	I	J	K	L	M	N	O		
1	1	0.440	0.445	0.455	0.440	0.450	0.450	0.450	0.450	0.460	
	2	440	445	445	440	450	450	440	450		
	3	435	450	445	440	450	460	450	450		
	4	440	450	445	435	455	460	450	450		
	5	435	450	440	440	455	450	450	450		
2	1	440	440	440	440	450	450	450	455		
	2	445	440	440	440	450	450	450	450		
	3	435	440	450	455	440	445	450	440		
	4	440	445	450	455	440	450	445	450		
	5	435	440	445	440	450	445	450	450		
3	1	440	450	450	440	440	440	450	460		
	2	440	440	445	440	450	440	440	445		
	3	435	440	440	435	440	450	440	440		
	4	440	445	445	440	450	450	450	450		
	5	440	450	440	440	450	440	450	450		
$\bar{X}$		0.439	0.445	0.445	0.441	0.448	0.449	0.448	0.450		
$R$		0.005	0.010	0.015	0.020	0.015	0.020	0.010	0.020		
$\sigma \times 10^3$		2.87	4.27	4.47	5.62	5.10	5.91	4.08	5.48		
$V \times 10^5$		0.881	1.952	2.143	3.381	2.786	3.738	1.738	3.214		

C 班 (9名)

直	繰返し	勤績 作業員		13年半	8年半	1年	3年半	3年	2年半	2年半	半年	半年
		P	Q	R	S	T	U	V	W	X		
1	1	0.440	0.440	0.440	0.450	0.435	0.400	0.430	0.440	0.440		
	2	440	440	440	430	435	440	435	440	435		
	3	435	435	440	430	430	430	430	425	430		
	4	440	435	440	435	435	440	435	430	435		
	5	435	435	440	430	435	435	435	435	445		
2	1	440	440	440	430	440	445	435	425	450		
	2	440	440	440	430	430	445	440	440	455		
	3	440	435	440	445	430	440	435	445	450		
	4	440	435	440	445	440	440	440	440	445		
	5	440	435	440	445	440	440	440	445	455		
3	1	440	440	440	440	440	440	430	440	460		
	2	440	440	440	430	435	440	430	440	445		
	3	435	440	440	440	435	440	430	445	450		
	4	440	435	440	440	440	440	430	435	435		
	5	440	440	440	445	440	435	435	445	450		
$\bar{X}$		0.439	0.438	0.440	0.438	0.436	0.439	0.434	0.438	0.445		
$R$		0.005	0.005	0.000	0.020	0.010	0.015	0.010	0.020	0.030		
$\sigma \times 10^3$		2.00	2.49	0.00	7.04	3.74	3.59	3.74	6.53	6.05		
$V \times 10^5$		0.428	0.666	0.000	5.309	1.500	1.381	1.500	4.571	3.916		

d)  $n=1$  棄却限界

有意水準 5%  $St. \pm 0.0050 = 0.4440 \sim 0.4340$

有意水準 1%  $St. \pm 0.0068 = 0.4458 \sim 0.4322$

e)  $n=5$  の平均値の棄却限界

有意水準 5%  $St. \pm 0.0024 = 0.4414 \sim 0.4366$

有意水準 1%  $St. \pm 0.0032 = 0.4422 \sim 0.4358$

f)  $n=15$  の平均値の棄却限界

有意水準 5%  $St. \pm 0.0016 = 0.4406 \sim 0.4374$

有意水準 1%  $St. \pm 0.0021 = 0.4411 \sim 0.4369$

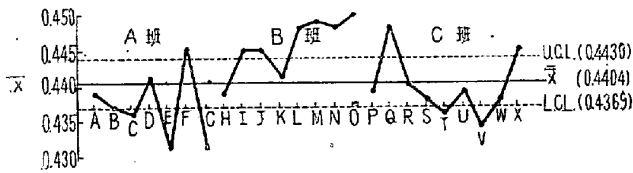
g) 考 察

標準値をきめる管理者の分析値のパラッキ状態が非常によすぎる。これから定めた棄却限界を一般作業員に適

用した場合合格に過ぎるので、一応全作業員に就て  $n=15$  の  $\bar{X}$ ,  $\sigma$  チャートを書いて見ると第8図及第9図の如くなる。

精度……第9図参照 作業員GS,はバラツキ大きい。作業員Rは小さすぎる。(良すぎる)

正確度……第8図参照  $\bar{X}$  は標準値より少し高目に出ている。作業員内のバラツキに較べて作業員間のバラツキは大きい。此の分析法は比色法であるから蒸留水でうすめ過ぎれば高く出るし、うすめ足りなければ低く出る。各班別に見るとB班は高く出す傾向があるので班間で作業員の入れかえを行った。然し此の程度の誤差は誤差として認められる程度のものである。



第8圖  $n=15$  の  $\bar{X}$  チャート



第9圖  $n=15$  の  $\sigma$  チャート

[E-1] 燃料分析室 石炭中の水分 (%)

勤績 作業員 繰返し	半年			4年半			5年半			管理者	
	A	B	C	A	B	C	A	B	C		
1	1.80	1.63	1.68	1.65	—	—	—	—	—	—	—
2	77	61	71	69	1.67	1.65	—	—	—	—	—
3	71	74	56	65	63	68	—	—	—	—	—
4	74	70	66	66	64	65	—	—	—	—	—
5	74	68	63	72	65	68	—	—	—	—	—
6	78	64	60	64	67	67	—	—	—	—	—
7	74	64	64	65	60	65	—	—	—	—	—
8	71	67	56	73	68	67	—	—	—	—	—
9	75	70	57	72	65	62	—	—	—	—	—
10	74	68	68	66	63	68	—	—	—	—	—
$\bar{X}$	1.748	1.669	1.629	1.662							
$R$	0.09	0.13	0.15	0.13							
$\sigma \times 10^3$	2.71	3.73	5.17	2.90							
$V \times 10^3$	0.818	1.543	2.966	0.869							

- a) 標準値 1.662
- b) J.E.S. 許容差 目標含量5%未滿の時0.2%以内
- c) 標準値の信頼限界
  - 有意水準 5%  $St. \pm 0.011 = 1.673 \sim 1.651$
  - 有意水準 1%  $St. \pm 0.015 = 1.677 \sim 1.647$

d)  $n=1$  棄却限界

有意水準 5%  $St. \pm 0.062 = 1.724 \sim 1.600$

有意水準 1%  $St. \pm 0.083 = 1.745 \sim 1.579$

e)  $n=10$  の平均値の棄却限界

有意水準 5%  $St. \pm 0.022 = 1.684 \sim 1.640$

有意水準 1%  $St. \pm 0.030 = 1.692 \sim 1.632$

f) 分散分析

S.V.	S.S.	$\phi$	V	$F_0$	$F(0.05)$	$F_2(0.01)$
作業員間	733.4	2	366.7	20.6**	3.35	5.49
作業員内	479.4	27	17.8			
計	1212.8	29				

g) 考察

精度……作業員Cは管理者に較べ多少バラツキ大。

他は良好。

正確度……作業員内のバラツキに較べ作業員間のバラツキは大。作業員Aは多少高めに出すが許容範囲内に入っている。

[E-2] 石炭中の灰分 (%)

勤績 作業員 繰返し	半年			4年半			5年半			管理者	
	A	B	C	A	B	C	A	B	C		
1	7.64	7.59	7.50	7.65	—	—	—	—	—	—	—
2	57	45	52	65	7.61	7.69	—	—	—	—	—
3	68	68	47	63	65	61	—	—	—	—	—
4	73	69	67	62	64	60	—	—	—	—	—
5	70	67	62	71	53	65	—	—	—	—	—
6	52	45	48	60	57	63	—	—	—	—	—
7	67	70	48	60	67	73	—	—	—	—	—
8	73	45	46	63	60	58	—	—	—	—	—
9	86	74	62	58	60	63	—	—	—	—	—
10	70	58	60	70	67	63	—	—	—	—	—
$\bar{X}$	7.680	7.600	7.542	7.633							
$R$	0.34	0.29	0.20	0.16							
$\sigma$	0.0881	0.1082	0.0733	0.0406							
$V \times 10^3$	8.622	13.000	5.973	1.708							

- a) 標準値 7.633
- b) J.E.S. 許容差 目標含量15%以下の時0.3%以下
- c) 標準値の信頼限界
  - 有意水準 5%  $St. \pm 0.016 = 7.649 \sim 7.617$
  - 有意水準 1%  $St. \pm 0.022 = 7.655 \sim 7.611$
- d)  $n=1$  棄却限界
  - 有意水準 5%  $St. \pm 0.086 = 7.719 \sim 7.547$
  - 有意水準 1%  $St. \pm 0.117 = 7.750 \sim 7.516$
- e)  $n=10$  の平均値の棄却限界
  - 有意水準 5%  $St. \pm 0.031 = 7.664 \sim 7.602$
  - 有意水準 1%  $St. \pm 0.042 = 7.675 \sim 7.591$
- f) 分散分析

S.V.	S.S.	$\phi$	V	$F_0$	F (0.05)	F (0.01)
作業員間	960.3	2	480.2	5.22*	3.35	5.49
作業員内	2483.6	27	92.0			
計	3443.9	29				

g) 考察

精度……管理者に較べると各作業員のバラツキは大きい。

正確度……作業員Aは多少高めに、Cは低めに出す傾向あり。これは試料を燃焼させる電気炉の操作に個人差があるのであるが、いずれも許容差以内に入つておる。

[E-3] 石炭中の揮発分 (%)

繰返シ	勤績 作業員	半年			4 年半		5 年半		管 理 者	
		A	B	C						
1		22.82	23.35	23.06	22.92	—	—	—	—	—
2		22.85	22.89	22.98	22.83	22.85	22.87			
3		22.90	23.09	23.15	23.07	22.96	22.90			
4		22.81	22.82	22.93	22.86	23.04	22.89			
5		23.04	23.13	23.02	22.81	22.97	22.97			
9		22.73	22.87	22.94	22.91	22.85	22.85			
7		22.85	23.35	23.09	22.93	22.98	22.99			
8		23.06	23.39	23.10	22.97	23.04	23.05			
9		22.94	23.37	23.11	22.94	22.99	22.92			
10		22.93	23.24	22.99	22.94	22.92	22.90			
$\bar{X}$		22.893	23.150	23.037		22.935				
R		0.33	0.57	0.22		0.26				
$\sigma$		0.0978	0.2128	0.0721		0.0704				
$V \times 10^2$		1.0623	5.0333	0.5779		0.5144				

a) 標準値 22.935

b) J.E.S. 許容差 0.5 以下

c) 標準値の信頼限界

有意水準 5% St.  $\pm 0.028 = 22.963 \sim 22.907$

有意水準 1% St.  $\pm 0.038 = 22.973 \sim 22.897$

d)  $n=1$  棄却限界

有意水準 5% St.  $\pm 0.150 = 23.085 \sim 22.785$

有意水準 1% St.  $\pm 0.202 = 23.137 \sim 22.733$

e)  $n=10$  の平均値の棄却限界

有意水準 5% St.  $\pm 0.054 = 22.989 \sim 22.881$

有意水準 1% St.  $\pm 0.073 = 23.008 \sim 22.862$

f) 分散分析

S.V.	S.S.	$\phi$	V	$F_0$	F (0.05)	F (0.01)
作業員間	3318.5	2	1659.3	6.89**	3.35	5.49
作業員内	6506.2	27	241.0			
計	9824.7	29				

g) 考察

精度……作業員Bは管理者に較べバラツキ大。

他は良好。

正確度……作業員内のバラツキに較べ作業員間のバラツキは大。作業員Bは高目に出す傾向あり。然しいずれも許容差以内に入っている。

[F] 合金鉄分析室 珪素鉄中の珪素 (%)

常勤勤務作業員 3 名

繰返シ	勤績 作業員	4 年	2 年	10年	管理者
		A	B	C	
1		69.32	69.38	70.08	68.45
2		68.91	69.15	69.38	68.45
3		69.61	69.89	68.33	68.96
4		69.23	69.15	68.91	68.45
5		68.67	68.89	68.29	68.85
6		67.97	68.68	68.29	69.06
7		69.98	98.89	68.68	68.66
8		69.51	68.68	68.80	68.36
9		69.37	68.89	68.33	68.89
10		69.32	68.68	69.03	68.59
$\bar{X}$		69.189	68.928	68.812	68.672
R		2.01	0.70	1.79	0.70
$\sigma$		0.530	0.222	0.549	0.238
$V \times 10^2$		31.1987	5.4795	33.4973	6.2751

a) 標準値 68.672

b) 学振許容差 目標含量 75% の時  $\pm 1.5$  以内

St.  $\pm 1.5 = 70.172 \sim 67.172$

c) 標準値の信頼限界

有意水準 5% St.  $\pm 0.179 = 68.851 \sim 68.493$

有意水準 1% St.  $\pm 0.257 = 68.929 \sim 68.415$

d)  $n=1$  棄却限界

有意水準 5% St.  $\pm 0.594 = 69.266 \sim 68.078$

有意水準 1% St.  $\pm 0.854 = 69.526 \sim 67.818$

e)  $n=10$  の平均値の棄却限界

有意水準 5% St.  $\pm 0.253 = 68.925 \sim 68.419$

有意水準 1% St.  $\pm 0.364 = 69.036 \sim 68.303$

f) 分散分析

S.V.	S.S.	$\phi$	V	$F_0$	F (0.05)	F (0.01)
作業員間	7456.9	2	2728.5	1.17	3.35	5.49
作業員内	63158.1	27	2339.2			
計	70615.0	29				

g) 考察

精度……良好

正確度……作業員Aは標準値より多少高めに、出す傾向あり。然し許容差以内にある。

作業員内のバラツキに比べ作業員間のバラツキは小。

[G] スラグ分析室 平炉滓中のライム (%)

常勤勤作業員 4 名



繰返し	勤績 作業員	13年半	13年	2年	2年	管理者
		A	B	C	D	
1		47.96	47.96	47.80	47.73	47.96
2		88	88	65	73	
3		96	96	73	73	
4		96	96	80	96	
5		88	96	73	88	
6		96	88	80	88	
7		96	96	80	48.03	
8		96	96	73	47.80	
9		96	88	73	96	
10		88	96	73	88	
$\bar{X}$		47.936	47.936	47.750	47.858	47.96
$R$		0.08	0.08	0.15	0.30	—
$\sigma$		0.0367	0.0367	0.0469	0.1022	—
$V \times 10^3$		1.493	1.493	2.444	11.596	—

- a) 標準値 47.99
- b) 許容規格 未定 代用許容差  $\pm 0.5$
- c) 分散分析

S.V.	S.S.	$\phi$	V	$F_0$	F(0.05)	F(0.01)
作業員間	2325.6	3	775.2	18.2**	2.86	4.38
作業員内	1582.4	36	42.6			
計	3858.0	39				

d) 考察

精度……作業員Dは多少バラツキ大。Dは神経が太く細かい事を気にしないからであると管理者は報告している。他は良好。

正確度…作業員内のバラツキに較べ作業員間のバラツキは大。作業員Cは管理者に較べ低目に出す。Cは性質全くDと逆で性質内攻性であり、水酸化物の沈澱をあまり洗滌しすぎた為である。然しいずれも許容差以内にある。

[H] トーマス分析室 トーマス燐肥中のトータル燐酸(%)  
常昼作業員 3名

繰返し	勤績 作業員	8年	2年	2年	管理者
		A	B	C	
1		18.47	18.36	18.61	18.62
2		49	52	61	62
3		47	52	61	61
4		59	49	53	67
5		67	53	55	62
6		59	49	45	62
7		61	50	59	61
8		61	52	55	55
9		61	52	59	58
10		46	50	61	58

$\bar{X}$	18.557	18.495	18.570	18.608
$R$	0.21	0.17	0.16	0.12
$\sigma$	0.0717	0.0470	0.0490	0.0309
$V \times 10^3$	5.823	2.450	2.667	1.040

- a) 標準値 18.608
- b) 許容規格 未定 代用許容差  $\pm 0.15$   
St.  $\pm 0.15 = 18.758 \sim 18.458$
- c) 標準値の信頼限界  
有意水準 5% St.  $\pm 0.023 = 18.631 \sim 18.585$   
有意水準 1% St.  $\pm 0.033 = 18.641 \sim 18.575$
- d)  $n=1$  棄却限界  
有意水準 5% St.  $\pm 0.077 = 18.685 \sim 18.531$   
有意水準 1% St.  $\pm 0.110 = 18.718 \sim 18.498$
- e)  $n=10$  棄却限界  
有意水準 5% St.  $\pm 0.033 = 18.641 \sim 18.575$   
有意水準 1% St.  $\pm 0.047 = 18.655 \sim 18.561$
- i) 分散分析

S.V.	S.S.	$\phi$	V	$F_0$	F(0.05)	F(0.01)
作業員間	321.3	2	160.7	4.40**	3.35	5.49
作業員内	984.6	27	36.5			
計	1305.9	29				

g) 考察

精度……作業員Aは管理者に較べ、バラツキ大。他は良好。

正確度…作業員内のバラツキに較べ作業員間のバラツキは大。作業員Bは標準値より低目に出す傾向あり。特にBの第1番目の値はアルカリ規定液に溶解不充分である。

V. まとめ

管理者は斯うして得た結果をよく検討し、更に再実験すべきものはさせて、一つ一つはずれた理由を追求し、作業員教育を行い管理状態にもつて行つたのである。

こゝで要求されたのは人的要素が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書いたものとして作りその通りに操作する事であつた。現在組織的に作業標準を作り、更に改訂のある事を見越してその資料が残る様に作業標準そのものの管理方式を制定する段階に至つている。この報告書は各室管理者の協力の下に昭和26年に完成したものであり報告書としてはおそきにすぎた感がある。今後は試料採取、縮分の誤差管理を行う予定である。第1表の右端に分析精度を整理して入れた。

$\sigma_M = \sigma/c_0$   $\sigma$ チャートの管理限界をはずれたものに就

いては除外して  $\bar{\sigma}$  及び管理限度を計算し直し、管理状態になった時の  $\bar{\sigma}$  を  $\sigma_2$  で除して分析精度を算出したものを  $\sigma_M$  としてのせた。(昭和29年4月寄稿)

文 献

1) 工場における推計學の問題とその解き方

奥津恭著 共立出版 (1951)

2) ASTM 品質管理必携 日科技連 (1952)

3) 新編統計數値表 河出書房 (192)

5) Owen L. Davies: Statistical Methods in Research and Production (1949)

## 鑄鐵の分析試料採取法に關する研究

前 川 靜 彌\*・菊 地 安 藏\*

### STUDY ON THE SAMPLING OF CAST IRON FOR CHEMICAL ANALYSIS

*Sizuya Maekawa and Yasuzo Kikuchi*

Synopsis:

In order to decide the most suitable method to take the samples of cast iron used for chemical analysis, we prepared six square bars which were cast in sand mould of various sizes (10×10×100~100×100×100mm).

Each bars were cut from the center and twelve analytical samples taken from the outer and inner layers of them by drilling. Investigation was made on the influence of the particle size and of the rate of cooling on chemical composition of cast iron. We further made a metallurgical consideration from the relation between microscopic structure and mechanical properties.

The results were:

(1) The difference of chemical composition between the bars with the largest cross section and the bars with the smallest cross section is remarkable. Namely, it is obvious that the chemical composition of cast iron is much effected in the structure of it. In other words, the rate of solidification as well as the rate of cooling after solidification play on important part in the change of structure.

(2) Therefore, the white cast iron on which the change in the structure is very small indicates the standard value of chemical analysis.

(3) In the gray cast iron, results of chemical analysis are much effected by the sampling method. However in any way, the coarse particles nearly indicate average value for chemical analysis, and the fine particles indicate marked difference.

From the results of above experiments, it was found that the analytical results of each compositions of cast iron is much influenced by the particle sizes of shavings as well as the structure of specimens, and the coarser particle size than the particle size of 20 mesh indicates the standard values of chemical analysis. Further as a result of the comparative studies on the various methods of sampling of cast iron, it was confirmed that the most simple method of would be to analyse the coarse particles which were obtained by drilling with a 1-in. dia large-angle-edge (about 150°) drill at about 80 r.p.m.

## I. 緒 言

溶解温度、冷却速度、更にガス吸収等多くの要素によつ

鑄鐵凝固の際の組織は嚴密には原料鉄鉄の種類組成

\* 日本製鋼所室蘭製作所研究部