

で観察したが著しい差異は認められなかつた。然し沈澱の沈降速度は本装置による方が迅速である。

ロ) 攪拌時間は微量の場合を除いて 1~2 分で充分である。

ハ) 定量結果は従来法と何等変りなく良好である。

ニ) 作業時間は従来法と比較にならない程短縮され、多数の試料を処理するに好都合である。

IV. 結 言

以上行つた実験は主として工場分析の立場より多数の試料を少数の作業員によつて迅速、正確に処理出来る分析法の確立を目的とした。その結果を要約すれば次の如くである。

(1) 従来殆んど顯りみられなかつた銑及び鑄鉄中の遊離炭素定量法について、最も煩雜な濾過操作を特殊な濾過装置の考案によつて解決し、更に重量法を容量法に改めて操作を著しく簡易にした。

(2) 多数試料を処理する工場の作業能率を阻害している隣分析の振トウ操作を磁気攪拌装置の使用によつて作業員の負担を軽減すると共に作業を簡易化した。

(76) 取鍋分析値の信頼性に就て

On the Reliability of Ladle Analysis

Osamu Fujii.

日本鋼管KK鶴見製鉄所 工藤 井 修

I. 緒 言

取鍋より 1 個の化学分析試料を採取し、化学分析を行つても、サンプリング誤差の関係上この値が直に熔鋼全体の値を代表しているとは云い難い、故にこの値が規格値内にあつても、熔鋼の真の代表値が規格外にあることもあり、反対に規格外にあつても代表値が規格内にあることもあり得る。此処で熔鋼成分の真の代表値とは、若し熔鋼から無数のサンプルを採取したと仮定した時の分析値の平均値と定義す可きで「熔鋼内平均値」と呼ぶことにする。

II. 目 的

この研究の目的は 1 サンプルの取鍋分析値から、其の熔鋼の熔鋼内平均値 α が規格内にある確率と、この確率をあらかじめ指定した時、その分析値がどの位の値を示す可きであるかを求め、分析値の信頼性を客観的に判断する基礎を示したものである。

III. 基本 仮 定

この理論の展開の爲近時工業界に広く導入された統計的方法の助けを借りた。この爲には若干の基本仮定をもうけておく必要がある。

仮定 1. 同一チャージの熔鋼から多くのサンプルを採取分析したと仮定する時、その値は平均値 α 、標準偏差 σ_2 なる正規分布をする。

$$\phi(x, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_2} e^{-\frac{(x-\alpha)^2}{2\sigma_2^2}}$$

x は吾人が得た分析値で、 α は熔鋼内平均値、 σ_2 は熔鋼内標準偏差と云う。此処で α は未知であるが σ_2 は既知であるとする。

$$\sigma_2^2 = \sigma^2 \text{ サンプル間} + \sigma^2 \text{ サンプル内} + \sigma^2 \text{ 分析}$$

であるから、後述する如く予備実験でサンプリング誤差及び分析誤差を求めた。

仮定 2. 熔鋼内平均値 α の分布は母平均 m 標準偏差 σ_1 なる正規分布をする。

$$\phi(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} e^{-\frac{(\alpha-m)^2}{2\sigma_1^2}}$$

m は α の母平均で総平均と云い、 σ_1 は α の標準偏差で熔鋼間標準偏差と云う。予備実験に於いて多くのチャージの各々より若干の試料を採取し其の平均値 (チャージ毎) α を求め、これ等を全チャージに就き更に平均し m を求め、尙 σ_1 も求めておいた。尙 $\sigma_3 = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ を全標準偏差とし、又規格の最低限値を t_L 、最高限値を t_u とする。

IV. 取鍋分析値の信頼性の計算法

1 チャージより 1 個のサンプルを採取し、1 回分析を行い、 x なる値を得た時 α が t_L を超えている確率 $P_T(t_L, x)$ は

$$P_T(t_L, x) = \frac{\int_{t_L}^{\infty} \phi(\alpha) \phi(x, \alpha) d\alpha}{\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\alpha) \phi(x, \alpha) d\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{h(t_L, x)}^{\infty} e^{-\frac{u^2}{2}} du$$

若し規格値内にある確率 $P_T(t_L, t_u, x)$ は

$$P_T(t_L, t_u, x) = \frac{\int_{t_L}^{t_u} \phi(\alpha) \phi(x, \alpha) d\alpha}{\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\alpha) \phi(x, \alpha) d\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{h(t_L, x)}^{h(t_u, x)} e^{-\frac{u^2}{2}} du$$

$$\text{ここで } h(t, x) = \frac{\sigma_3}{\sigma_1 \sigma_2} \left(t - \frac{m \sigma_2^2 + x \sigma_1^2}{\sigma_3^2} \right)$$

P_T を求めるには正規確率紙を用いる。即ち $h(t, x)$ は x に関する一次式であるから x の異なる任意の二点を計算しこれを定規で結べば良い。 $P_T(t_L, t_u, x)$ を求めるには

$P_T(t_L x)$, $P_T(t_U x)$ なる二本の直線を求め、この差として求める。

V. 予 備 実 験

m, σ_1, σ_2 を求める為の予備実験を行った。リムフ鋼A B材(厚板造船材)を対象とし、成分はC%について行った。AB材 20 チャージに就いて、第 1, 2, 3, 各定盤毎に分析試料を採取した。サンプルは Al 5g を投入してキルした。その結果

- σ サンプル間 = 0.0142% (1, 2, 3 定盤間)
- σ サンプル内 = 0.005% (各サンプルの三箇所を分析)
- σ 分析 = 0.007% (再現精度試験より)
- これより $\sigma_2 = 0.017\%$

尙 $m = 0.17\%$ $\sigma_1 = 0.023\%$ であつた。

σ_1 は熔鋼内平均 α の標準偏差があるから、通常の如く 1 チャージ 1 個の分析値より求めたものより小である。

$$\sigma_3 = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} = 0.0285\%$$

以上の結果より：

- σ_2 0.016% 0.017 0.018
- σ_3 0.0280% 0.0285 0.0290 0.0295 0.0300 0.0305
- m 0.17%

とした場合の P_T を求めた。尙 t_L は 0.19% とした。

VI. 結 果

予備試験の結果を用い $P_T(t_L x)$ を種々の σ について求めれば、第 2 表の結果によると $m = 0.17\%$ とすると熔鋼内平均値が規格値 0.19% を超える確率は x として 0.22% より 0.23% 程度の分析値が得られないと、小さいことが分る。次に熔鋼内平均値が 0.19% を越える確率を 90%, 95%, 99% と保証する為を得る可き分析値は第 3 表で示される。

第 3 表によると m (総平均値) = 0.17% 程度で 0.19% 以上の α を保証するには可成高い x を得ねばならないので、 m を 0.20% までに改訂した場合を求めると第 4 表

第 1 表 $\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3$ 表 (単位 %)

		σ_3^2	σ_3	σ_1	σ_1^2	σ_2	σ_2^2
		0.000784	0.0280	0.000812	0.0285	0.000841	0.0290
		0.00087	0.0295	0.0009	0.030	0.00093	0.0305
σ_2^2	σ_2	σ_1	σ_1^2	σ_1	σ_1^2	σ_2	σ_2^2
0.000256	0.016	0.023	0.000529	0.0236	0.000556	0.0242	0.000585
		0.0248	0.000614	0.0248	0.000614	0.0254	0.000646
0.000289	0.017	0.0222	0.000495	0.0229	0.000523	0.0235	0.000552
		0.0241	0.000581	0.0241	0.000581	0.0247	0.000611
0.000324	0.018	0.0214	0.000460	0.0221	0.000488	0.0228	0.000517
		0.0234	0.000546	0.0234	0.000546	0.0240	0.000576
		0.0246	0.000606	0.0246	0.000606	0.0246	0.000606

第 2 表 $P_T(t_L x)$ 表 (単位 %) $m = 0.17\%$ $t_L = 0.19\%$

σ	σ_3																	
	0.0280	0.0285	0.0290	0.0295	0.0300	0.0305												
x	σ_2																	
	0.016	0.017	0.018	0.016	0.017	0.018	0.016	0.017	0.018	0.016	0.017	0.018	0.016	0.017	0.018	0.016	0.017	0.018
0.15	0.5	0.7	0.9	1.6	0.9	0.9	0.61	0.8	0.9	0.5	0.8	1.1	0.5	0.9	1.2	0.5	0.8	1.0
0.16	2.0	2.5	3.0	4.2	3.0	2.6	2.2	2.8	2.8	2.0	3.0	3.5	2.1	3.0	3.8	2.2	2.9	3.2
0.17	6.0	6.5	7.0	10.1	6.5	6.2	7.4	7.4	6.5	6.4	7.5	8.0	6.5	7.5	8.5	7.0	7.8	8.0
0.18	15.0	15.0	15.0	22.0	16.0	13.5	17.0	17.0	14.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.5	18.0	17.0	17.0	17.0
0.19	30.0	29.0	26.5	38.2	30.0	25.0	33.0	31.0	26.0	32.0	3.20	30.0	32.0	31.0	30.5	35.0	33.0	32.0
0.20	49.0	46.0	42.5	57.0	47.0	41.0	53.0	49.0	41.5	52.0	4.90	46.5	52.0	50.0	47.0	57.0	52.0	49.0
0.21	69.0	65.0	60.0	74.5	65.0	58.5	72.0	68.0	59.0	72.0	6.80	64.0	72.0	68.0	64.0	76.0	70.0	67.0
0.22	83.5	80.0	75.0	87.0	80.0	74.0	87.0	82.0	74.0	86.0	82.5	78.5	86.5	82.0	79.0	89.0	85.0	81.0
0.23	93.1	91.0	87.0	94.4	90.5	86.0	95.0	92.4	86.0	94.5	92.2	89.0	95.0	92.4	89.0	96.0	93.5	86.0

第 3 表 (単位 %) $m = 0.17\%$ $t_L = 0.19\%$

保 證	σ_3																	
	0.0280	0.0285	0.0290	0.0295	0.0300	0.0305												
%	σ_2																	
	0.016	0.017	0.018	0.016	0.017	0.018	0.016	0.017	0.018	0.016	0.017	0.018	0.016	0.017	0.018	0.016	0.017	0.018
90%	0.226	0.229	0.234	0.223	0.229	0.235	0.223	0.227	0.235	0.224	0.227	0.231	0.223	0.227	0.231	0.220	0.225	0.228
95	0.233	0.237	0.242	0.231	0.237	0.243	0.230	0.235	0.243	0.231	0.235	0.239	0.230	0.235	0.240	0.227	0.232	0.236
99	0.246	0.251	0.257	0.245	0.252	0.259	0.243	0.248	0.259	0.244	0.249	0.255	0.243	0.249	0.255	0.240	0.246	0.251

第 4 表

(單位 %)

$m=0.20\%$

$t_L=0.19\%$

保證	σ_2 0.016		0.017		0.018		0.019		0.020		0.021		0.022		0.023		0.024	
	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2	σ_1	σ_2
90%	0.211	0.212	0.213	0.209	0.213	0.215	0.209	0.211	0.216	0.211	0.212	0.213	0.221	0.213	0.214	0.208	0.212	0.212
95%	0.218	0.220	0.221	0.217	0.221	0.223	0.216	0.219	0.224	0.218	0.220	0.221	0.218	0.221	0.223	0.215	0.219	0.220
99%	0.231	0.234	0.236	0.231	0.236	0.239	0.229	0.232	0.240	0.231	0.234	0.237	0.231	0.235	0.238	0.228	0.233	0.235

の如くなり $m=0.17\%$ の場合と同じ分析値 x が得られた場合より規格最低限を越える確率は遙かに大きくなっている。元来 AB 材規格は $t_u=0.23\%$ となつてゐる外 t_L は指定がないが、実際には抗張力の関係で t_L として 0.19% 以上は社内として望まれるのである。

然し一方現在社内仮規格として $t_L=0.16\%$, $t_u=0.23\%$ (AB 規格通り) を採用しているので、あまり m を上げることは t_u を越す危険が考られる。故に $t_L 0.16\%$ と $t_u 0.23\%$ の間に入る確率を $m=0.17\%$ の場合について前記の計算式により求めた。詳細な結果は講演時に発表するが、この場合は $x=0.21\%$ 位が得られた時に確率 $P_T(t_L t_u x)$ が 97~98% 位で最高になる(勿論 σ_1, σ_2 により異なるが)、更に $t_L=0.19\%$ とすると $x=0.22\%$ 位が良いが、 P_T は 80% 位しかならず、 m を上げることが必要となる。

(77) 電導度測定に依る酸濃度計の研究 (I)

(濃度計の試作及び基礎研究に就て)

Study on a Acid-Concentration Gage by Electric Conductivity Measurement (I).

(Trial and Fundamental Studies on Concentration Gages)

Toshihiko Tsuji, Lecturer, et alius.

日本金屬 K.K. 技術研究所 工 福田 健 二
工〇社 俊 彦

I. 緒 論

帯鋼、鋼板、線材等を各種の酸類にて洗滌する際、使

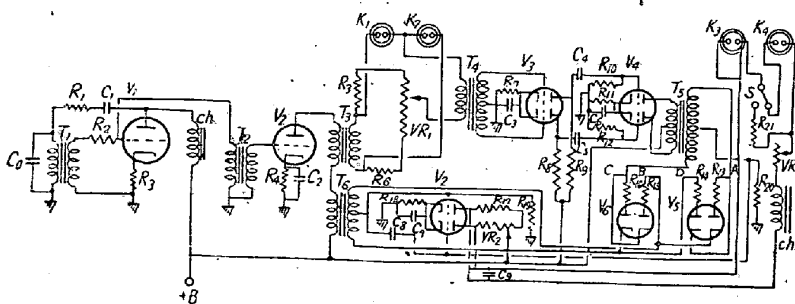
用する酸の濃度を管理する事は洗滌面の良否及び材質に与える影響より見て非常に重要な事である。然るに實際の作業に於いて、此等の鋼材を多量に洗滌する場合酸濃度の変化は特に激しく、之を常時一定濃度範囲に管理することは非常な困難を伴うものである。現在の作業現場に於いては、一般に中和滴定或いは比重測定等によつて酸濃度を測定して居るが金属イオン其他の影響に依り非常に精確さを欠くものである。筆者等は使用酸の電気伝導度を利用して、その変化状況を連続的に測定記録しこれに依り酸濃度を工業的に管理する装置を試作し検討を加えて見たので以下之に就き報告する。

II. 測定装置及機構の概要

測定に使用せる装置の主体となる発振、測定、増巾、検出、各部の電気回路を第 1 図に示す。

V_1 にて負饋還発振された可聴周波交番電圧(1000c/s) は、 V_2 にて増巾後測定回路へ印加される。この際、負荷インピーダンスの変化に依る周波数及び出力等の変化を防ぐ為、格子負荷方式を取り一段増巾せる後測定出力を取つた。測定回路部は標準電極 K_1 、測定電極 K_2 、標準抵抗線 VR_1 にてブリッジを形成せしめて居る。標準電極は被測定溶液の温度変化に依る電導度の変化を補償する為、密閉 U 字管を使用し被測定溶液に対する基準液を入れ測定電極と共に槽中に保持する。測定電極は二本の平行硝子管を使用し上部より電極を封入して居る。溶液は開放された底部より管内に入り電極に達し、この間の液の有する電気抵抗を標準電極の抵抗と比較する事に依り液の濃度を知り得る。各電極共饋電線との結合、電極端子よりの漏洩、饋電線の有する浮遊インピーダンスの調整、外部電界に対する遮蔽等には充分注意を払つた。亦、液の有する電気伝導度の絶体値測定をする際は、標準電極 K_1 の代りに標準可変抵抗を挿入し測定を行つた。両使用電極の構造を第 2 図に示す。

各電極の不平等(液の濃度が基準値より変化せる時)にてブリッジの中性点間に生



第 1 圖 装置の電気回路部