

委員会報告

UDC 669.15-194:543.08:543-1:65.011.2 (52)

低合金鋼の機器分析用日本鉄鋼標準試料の評価*

岡崎 和**・河島 磯志***

Estimation of the Japanese Standard Sample of Iron and Steel for Instrumental Analysis by Photoelectric Emission Spectrochemical Analysis

Kazu OKAZAKI and Isoshi KAWASHIMA

1. はじめに

機器分析用鉄鋼標準試料は古くから米国の National Bureau of Standard (NBS), 英国の Bureau of Analyzed Samples Ltd. (BS) などのものがすぐれた試料として、広く使用されている。わが国では、1966 年以来、日本鉄鋼協会標準試料委員会によつて機器分析用日本鉄鋼標準試料 (以下 JSS と略称) として 8 シリーズ 48 種が製造されている。すなわち、検量線シリーズ A, 強じん鋼シリーズ A, 強じん鋼シリーズ B, はだ焼鋼シリーズ A, 工具鋼シリーズ A, 高速度鋼シリーズ A, ステンレス鋼シリーズ A, 標準化シリーズ A である。

これらの標準試料は、通常得られた測定値を元素含有率に換算するための検量線の作成に用いられる。検量線は、標準試料の元素含有率とそれに対応する測定値との関係によつて求められるが、とくに、発光分光分析では、分析線に対する近接線の妨害以外に共存元素の影響や試料履歴の影響があるとされているので、標準試料が適切でなければ、信頼性の高い分析値の得られる検量線を作成することは困難である。したがって標準試料の選択に当つては、一層慎重でなければならない。

このようなことから発光分光分析分科会では、機器分析用 JSS が市販されるにあたり、使用者の立場からこれらの試料の信頼性を評価し、その実用性を明らかにすることにした。1968 年 11 月の会議で 20 分析所の参加による共同実験の実施を決め、1970 年 10 月の会議における実験結果のとりまとめの報告をもつて実験を完了した。以下に分科会がとりまとめた資料^{1)~4)}に基づいて共同実験の経過と内容について述べる。

2. 共同実験

共同実験は、あらかじめ分科会で詳細に検討した共同実験仕様書¹⁾に基づいて、実施された。その概要はつぎのようである。

2.1 実験試料

試料は JSS 試料 8 シリーズのうち、鉄含有率 90% 以上の低合金鋼系の 5 シリーズ 30 種と NBS 1160 番シリーズ 8 種とを選んだ。JSS 試料の化学分析値を Table 1 に示す。

JSS 試料の高速度鋼シリーズおよびステンレス鋼シリーズは、鉄含有率が著しく小さいので、鉄を内標準とする発光分光分析法では、低合金鋼系の試料に含めて、実験することが困難であると判断し、実験対象から除外した。NBS 試料は国内で実用されて信頼性が高い試料であるため JSS 試料との比較のために、加えることにした。

2.2 実験方法

実験元素は、標準値の添付された C·Si·Mn·P·S·Ni·Cr·Mo·Cu·V·Ti·W の 12 元素とした。

測定条件は、実作業分析に即応させるため、とくに規定せず、各分析所の日常分析条件で実施することにした。Table 2 に分光計の種類、Table 3 に励起法および励起装置の回路定数、Table 4 に対電極の種類とその形状・分析間げき・光源ふんい気ガスの種類とその流量・予備放電時間と積分時間・試料研磨方法を示した。また、Table 5 には、分析線と内標準線を A. N. ZAIDEL らのスペクトル波長表⁵⁾によつて整理して示した。上述の条件の中には、JIS G 1253 鉄および鋼の光電測光法による発光分光分析法に規定された範囲からはずれるものはなかった。

2.3 測定および定量

測定は、試料の同一分析面上を連続 2 点発光し、さらに異なつた標準化時間内で連続 2 点発光し、合計 4 個の測定値を求めた。測定値は、記録用紙上で、0.5 目盛以下まで読みとり、発光の異常またはその他の異常が明らかに認められた場合のデータは除外した。

* 昭和46年7月21日受付

** 共同研究会鉄鋼分析部会

発光分光分析分科会 主査

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所

Table 1. Chemical composition of standards for instrumental analysis, issued by

Exp. No	JSS No	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Ni (%)	Cr (%)
10	150-1	(0.25)	0.36	0.20	(0.017)	(0.023)	4.14	0.46
11	151-1	(0.25)	0.038	1.37	(0.026)	(0.014)	2.86	0.11
12	152-1	(0.28)	0.15	0.44	(0.032)	(0.017)	1.86	0.66
13	153-1	(0.24)	0.23	0.77	(0.049)	(0.018)	1.06	1.10
14	154-1	(0.29)	0.57	1.04	(0.015)	(0.016)	0.51	1.95
15	155-1	(0.35)	0.61	0.10	(0.016)	(0.033)	0.046	3.00
20	500-1	0.32	0.27	0.49	0.025	0.010	0.10	1.10
21	501-1	0.33	0.27	0.74	0.024	0.014	0.063	1.04
22	502-1	0.42	0.25	0.71	0.018	0.011	0.050	1.00
23	503-1	0.33	0.27	0.63	0.029	0.020	1.24	0.70
24	504-1 A	0.29	0.25	0.50	0.020	0.013	2.67	0.74
25	505-1	0.20	0.30	0.63	0.021	0.009	1.81	0.51
30	506-1	0.30	0.31	0.76	0.018	0.016	0.081	0.90
31	507-1	0.36	0.24	0.70	0.020	0.011	0.12	0.98
32	508-1	0.38	0.28	0.49	0.020	0.017	3.20	0.76
33	509-1	0.29	0.26	0.47	0.014	0.012	2.56	2.73
34	510-1	0.42	0.25	0.76	0.014	0.016	0.50	0.44
35	511-1	0.44	0.26	0.66	0.017	0.027	1.80	0.70
40	512-1	0.084	0.14	0.40	0.011	0.011	0.031	0.036
41	513-1	0.16	0.25	0.79	0.012	0.010	0.13	1.16
42	514-1	0.23	0.30	0.76	0.012	0.011	0.19	1.06
43	515-1	0.18	0.24	0.63	0.011	0.013	2.29	0.36
44	516-1	0.22	0.28	0.97	0.011	0.013	3.03	1.68
45	517-1	0.19	0.26	1.07	0.013	0.012	2.97	1.52
50	600-1	1.30	0.28	0.36	0.014	0.014	0.10	0.90
51	601-1	1.03	0.26	0.75	0.012	0.004	0.064	0.93
52	602-1	1.24	0.26	0.33	0.013	0.017	0.015	0.44
53	603-1	0.28	0.31	0.27	0.015	0.012	0.087	2.81
54	604-1	0.38	0.00	0.32	0.020	0.008	0.15	5.34
55	605-1	0.55	0.28	0.87	0.017	0.005	1.64	0.87
Range (%)		0.084 ~ 1.30	0.038 ~ 1.00	0.10 ~ 1.37	0.011 ~ 0.049	0.004 ~ 0.033	0.015 ~ 4.14	0.036 ~ 5.34

Table 2. Emission spectrometers.

Maker	Type	Number of laboratories
Shimadzu Co.	GV-200*	11
Shimadzu Co.	GQ-II	
Shimadzu Co.	GQ-220	
Applied Research Lab., Inc.	*	1
Jarrell-Ash Co.	3.4 m Ebert (D. R.)	5
Baird Atomic, Inc.	D. R.	2
		1

定量は、各分析所の日常分析の検量線を用いる方法（現行検量線法）と当分科会で指定した試料による検量線を用いる方法（指定検量線法）とにより、4個の測定値をそれぞれ元素含有率に換算した。

現行検量線は、NBS・BSなどの市販標準試料または自家製標準試料を用いて、分析所独自で設定し、さらに

湿式化学分析方法などによつて、十分に検討されたものである。現行検量線法では、共存元素の影響を補正した場合としない場合の定量値を求めた。また、指定検量線法ではJSS試料の中から検量線シリーズAの試料を主体として元素ごとにえらんだ8種の試料を用いて標準値と測定値との関係を二次式で求め検量線とした。

The Iron and Steel Institute of Japan.

(Note) Values in bracket are not certified

Mo (%)	Cu (%)	Ti (%)	V (%)	W (%)	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	Series name
0.23 0.053 0.92 1.26 0.68 0.42	0.060 0.47 0.41 0.13 0.21 0.30	(0.001) (0.004)	0.006 0.057 0.11 0.22 0.32 0.43		(0.004) (0.011) (0.009) (0.009) (0.008) (0.016)		94.2 94.7 95.1 94.9 94.4 94.7	For calibration curve, series A.
0.19 0.17 0.17 0.014 0.020 0.22	0.12 0.10 0.066 0.083 0.10 0.10	0.007 0.018 (0.017)	(0.013) (0.013) (0.004) (0.004) (0.008) (0.017)		(0.016) (0.033) (0.027) (0.006) (0.014) (0.026)		97.3 97.2 97.3 96.7 95.4 96.2	High tensile structural steel, series A
0.019 0.17 0.020 0.54 0.17 0.17	0.17 0.12 0.12 0.17 0.15 0.14	(0.001) (0.002)	(0.010) (0.008) (0.021) (0.004) (0.004) (0.001)		(0.038) (0.036) (0.010) (0.034) (0.045) (0.037)		97.4 97.2 94.7 92.7 97.2 95.8	High tensile structural steel, series B
0.007 0.010 0.26 0.020 0.40 0.52	0.068 0.074 0.089 0.080 0.084 0.072	(0.003) (0.002)	0.002 0.005 0.007 0.006 0.010 0.006		(0.012) (0.025) (0.016) (0.022) (0.030) (0.030)		99.2 97.4 97.1 96.2 93.3 93.3	Case hardening steel, series A
0.18 0.035 0.082 0.16 1.32 0.42	0.058 0.079 0.019 0.072 0.081 0.083		0.13 0.016 0.20 0.41 0.53 0.17	4.17 1.22 3.28 5.42 0.14 0.012	(0.034) (0.013) (0.035) (0.036) (0.025) (0.019)	(0.0018) (0.0020) (0.0017) (0.0031) (0.0016) (0.0018)	92.5 95.6 94.1 90.1 90.7 95.1	Tool steel, series A
0.007 1.32	0.060 0.47	0.001 0.018	0.001 0.53	0.012 5.42	0.004 0.045	0.0016 0.0020	90.1 99.2	

3. 実験結果とその検討

各分析所から報告された結果を、当分科会でつぎのようにまとめた。

3.1 NBS 試料と JSS 試料との再現精度の比較

JSS 試料の分光分析的な均質さを判定するたり、試料の再現精度 R について、NBS 試料との比較を行なった。

まず、NBS 試料について連続 2 回の定量値の差の絶対値を、試料ごとに 2 個求めてその平均値を $\bar{R} \cdot i$ (i : 分析所番号, i : NBS の試料番号) とし、さらに、これを全分析所について平均し、 $\bar{R} \cdot i$ とした。つぎに $\bar{R} \cdot i$ は元素含有率に比例して増大するものと仮定し、 $\bar{R} \cdot i$ とそれに対応する標準値 x_i との関係を一次式で求めた。

これを Table 6 に示す。同様に、JSS 試料について $\bar{R} \cdot j$ (j : JSS の試料番号) を求めた。これを Table 7 に示す。つぎに JSS 試料の標準値を Table 6 の式に代入

して $\bar{R} \cdot j$ を求め、 $\bar{R} \cdot j$ と $\bar{R} \cdot j$ とを比較した。その結果を Table 7 に a , b , c の記号を用いて示した。表中 a は $\bar{R} \cdot j \leq \bar{R} \cdot j + \sqrt{V_{yx}}$, b は $\bar{R} \cdot j + \sqrt{V_{yx}} < \bar{R} \cdot j \leq \bar{R} \cdot j + 2\sqrt{V_{yx}}$, c は $\bar{R} \cdot j > \bar{R} \cdot j + 2\sqrt{V_{yx}}$ である。

一般的に a 記号が圧倒的に多く、JSS 試料はすぐれたものであることがわかる。c 記号を付した試料は Si で 4, Mn で 2, P で 1, S で 1, Mo で 3, V で 2 個みられるが、これらはいずれも高 Cr または高 Mo 試料である。また、無記号の試料は NBS 試料の成分範囲を越えるために比較できなかったものである。

3.2 現行検量線法による定量結果

Table 7 に現行検量線法の定量結果を示す。表中 Spec. I は現行検量線から読み取ったままの各所の定量値を平均したもので、真空形分析計の、表中に記載された分析線のデータを対象としている。Spec. II は各分析所のよみとつたままの定量値に対し、各所の基準にしたがい、必

Table 3. Electrical parameters.

Excitation source	Discharge voltage (kV)	Capacitance (μ F)	Inductance (μ H)	* vacuum spectrometer	
				Secondary resistance (Ω)	Number of laboratories
(1) D. C. low-voltage spark (D. C. LVS)	1~0.96	10	50	5 3 1.250	5 * 1 * 1 (W)
	0.96	8	50	5	2 *
	1	6	50	5 3	3 * 4 *
	1	5	50	3	1 *
	0.86	12	100	1.9	1 (>1% Ni)
(2) D. C. low-voltage arc (D. C. LVA)	0.85	12	100	152	1 (>0.5 W)
		52	100	52	1 (>0.5 W)
(3) D. C. high-voltage spark (D. C. HVS)	12	0.007	72.0	Residual	1
(4) A. C. high-voltage spark (A. C. HVS)	20	0.0025	155	Residual	1
	18	0.0025	Residual	Residual	1
(5) A. C. high-voltage arc	2.4	—	—	—	1 (P, Ti)
(6) Ignited A. C. arc (I. G. A. C. arc)	20	0.005	Residual	Residual	1 (Al)

Table 4. Exposure conditions.

Excitation source	Counter electrode	Analytical gap (mm)	Initial flush (l/min)	Preburn period (sec)	Integration period (sec)
(1) D. C. LVS Vacuum spectrometer	Ag-90°(12) Ag-120°(2)	6 (13) 3~4 (3)	10 (5)...Ar 15 (9)...Ar 21 (1)...Ar 30 (1)...Ar	10 (3) 15 (3) 20 (9) 40 (1)	15~27
	Determination of W Determination of >1% Ni	C-120°(1) C-120°(1)	10 (1) 3 (1)	— — 15 (1) 12 (1)	20~25 15~20
(2) D. C. LVA Determination of W	C-120°(1)	3 (1)	— —	12 (1)	15~20
(3) D. C. HVS	C-120°(1)	3 (1)	—	20 (1)	15~20
(4) A. C. HVS	C-160°(1) C-60°(2)	3 (3)	—	10~40	20~25
	(5) A. C. high-voltage arc Determination of P and Ti	C-120°(1)	1.5 (1)	5l (1)-O ₂	5 (1)
(6) I. G. A. C. arc	C-60°(1)	2 (1)	—	5 (1)	15

Note 1) Preparation of samples.

General methods; alumina abrasive belt of AA No. 36(1), AA No. 40(1), AA No. 60(12), AA No. 80(4) or AA No. 100(1)

Note 2) A number in bracket is the number of laboratories.

Table 5 Analytical and internal standard lines, and their possible interference.

* Important lines in vacuum spectrometer

Element	Line (Å)	Excitation energy (eV)	Number of laboratories (eV)	Interference
C	III 1930.98 *	—	16	V(-)(>0.1) · Ti · Nb · Cr · Mo · W(+)(>1.5) · Al(>0.09) Ni(-)(>1) Si(-) · (Si(-)(>0.7))
Si	I 2516.12 *	4.95	15	Ti(+)(>0.1) · Mo(+) · (>0.3) · V(+)(>0.1) · Cr(+) · Ni(+) · Al(+) · C(+) · Mn(+) · P · Cu · W(+)(>1)
	I 2881.5	5.08	14	Mo(+) · Cr(+) · W(+) · V(+) · Al(+) · C(+) ·
Mn	II 2933.06 *	—	20	Cr(+)(>0.3) · Si(+)(>0.2) · Al(+) · Ni(+)(>1.5) · C(+) · S(+)(>0.0007) · V(+)(>0.7) · Mo · Cu · W · Nb · Ti
P	I 1774.94 *	—	10	Cu(+)(>0.05) · Mn(+)(>0.25) · Ni(+)(>2) · S · Si · W(+)(>0.9) · Al · C · Cr(+)(>0.3) · Ti · Mo · Nb
	I 1782.87	—	6	Cr(+) · Ni(+) · Mo(+) · Si · C · Mn · Cu(+) ·
	I 2149.11	—	1	Cu(+) · Nb · Si
S	I 1807.31 ?*	—	16	C(+) · (>0.05) · Mn(+)(>0.2) · Al · Ni(+)(>1) · Cr(+) · Si · Mo · V(+)(>0.05) · Cu
Ni	II 2253.8 *	6.81	6	Cr · Mo
	2316.04 ?*	—	14	Mo · W · Zr · Mn · V · Cr(+) · Al(-) · Pb · V · Si · C · Cu
	I 3413.77	3.65	2	Co(+) · Zr(+) · Si(-) · Mo(-) · Mn · Cu
Cr	2277.3	—	1	
	II 2677.16 *	—	14	Si(+) · Mn(+) · V(+)(>0.1) · Al · W(+)(>0.7) · C · S · Mo · Cu · Ni · Pb
	II 2766.5	—	1	
	II 2862.57	—	5	Al
	II 2989.19	7.88	3	Si(+) · Mo(-) · V(+) · Co(-) · Ni · Ti
I 4289.72	2.89	1		
Mo	2020.30	—	2	
	2775.40 *	—	14	Mn(+)(>0.4) · Ni(+)(>1.25) · Cr(+) · Al · Cr · V · W
	II 2816.15	—	2	Al(+) · Mn(+) · Si
	I 3864.11	3.20	2	
Cu	II 2135.98	5.80	7	Cr(+) · Ni(+)(>0.4) · Al(+) · Nb · V(+)(>0.01) · Mo(+)(>1) · S(+) · Si · C · Co
	I 3273.96 *	3.78	13	
V	II 3102.30 *	4.36	2	Co(-)
	II 3110.71	4.33	16	Cr(+) · (>1) · Mo(+)(>1) · Ti(+)(>0.5) · Mn(+)(>1) · W · Nb · Al(+) ·
Ti	II 3241.99 *	3.83	10	Zr · W · Nb · Si
	II 3234.52	3.88	1	Ni · Cr
	II 3372.80	3.68	1	
Al	I 3082.2 *	4.02	11	Mo(+)(>0.03) · Cr(+)(>1.2) · W(+)(>0.3) · V(+)(>0.025)
	I 3944.03	3.14	2	Cr(+)(>0.79) · Ni(+) · Mo(+) ·
	I 3961.5	3.14	1	Mo · V
W	II 2204.48 *	6.38	2	Al(+) ·
	II 2397.09 *	5.56	1	Co(+) ·
	I 4008.75	3.45	2	Co(-) · V(-) ·
Fe	II 2714.412	5.55	18	
	II 3227.747	5.51	1	
	I 3536.186	—	1	
	I 3719.935	3.32	1	
	I 4383.547	4.31	1	

Table 6. Calculating formulas for repeatability by NBS standards (No 1161 through 1168).

Element	Concentration range %	Formula	Root-Dispersion ($\sqrt{V_{yx}}$)
C	0.037 ~ 0.40	$\overline{R} \cdot i = 0.0020 + 0.0131 x_i$	0.0023
Si	0.025 ~ 0.48	$\overline{R} \cdot i = 0.0023 + 0.0095 x_i$	0.0005
Mn	0.032 ~ 0.94	$\overline{R} \cdot i = 0.0015 + 0.0101 x_i$	0.0016
P	0.008 ~ 0.053	$\overline{R} \cdot i = 0.00045 + 0.0202 x_i$	0.00032
S	0.007 ~ 0.026	$\overline{R} \cdot i = 0.00008 + 0.0713 x_i^*$	0.00018
Ni	0.026 ~ 1.73	$\overline{R} \cdot i = 0.0023 + 0.0088 x_i$	0.0009
Cr	0.004 ~ 0.74	$\overline{R} \cdot i = 0.0031 + 0.0073 x_i$	0.0035
Mo	0.005 ~ 0.30	$\overline{R} \cdot i = 0.0038 + 0.0086 x_i$	0.0009
Cu	0.019 ~ 0.47	$\overline{R} \cdot i = 0.0015 + 0.0134 x_i$	0.0015
V	0.002 ~ 0.295	$\overline{R} \cdot i = 0.0015 + 0.0096 x_i$	0.0005
Ti	0.004 ~ 0.26	$\overline{R} \cdot i = 0.0010 + 0.0173 x_i$	0.0003
W	0.001 ~ 0.20	$\overline{R} \cdot i = 0.0060 - 0.0101 x_i$	0.0029

* Sulfur in per cent in these standards are determined by a spectrometer of a member of our committee.

Table 7. Results of spectrochemical analysis.

(1) Carbon CI 1930.98 Å

a : $\overline{R} \cdot j \leq \overline{R}cj + \sqrt{V_{yx}}$, b : $\overline{R}cj + \sqrt{V_{yx}} < \overline{R} \cdot j \leq \overline{R}cj + 2\sqrt{V_{yx}}$, c $\overline{R} \cdot j > \overline{R}cj + 2\sqrt{V_{yx}}$

Exp. No	Chem. (%)	Spec. I [\bar{x}_1] (%)	Spec. II [\bar{x}_2] (%)	Repeatability [$\overline{R} \cdot j$] (10^{-3} %)	No of Lab. [N]
40	0.084	0.090	0.090	2.0 a	13
41	0.16	0.17	0.172	4.0 a	14
43	0.18	0.19	0.187	3.2 a	14
45	0.19	0.19	0.187	4.3 a	14
25	0.20	0.19	0.193	3.6 a	14
44	0.22	0.22	0.214	6.4 a	13
42	0.23	0.24	0.244	7.0 a	14
13	0.24	0.24	0.240	9.4 b	14
10	0.25	0.25	0.244	4.8 a	13
11	0.25	0.25	0.245	6.1 a	14
12	0.28	0.28	0.283	6.8 a	14
53	0.28	0.30	0.299	4.8 a	13
14	0.29	0.29	0.284	8.3 b	12
24	0.29	0.30	0.294	2.4 a	14
33	0.29	0.30	0.298	4.5 a	13
30	0.30	0.31	0.309	5.1 a	14
20	0.32	0.33	0.327	4.3 a	14
21	0.33	0.33	0.324	4.3 a	14
23	0.33	0.33	0.333	5.9 a	14
15	0.35	0.34	0.340	6.1 a	13
31	0.36	0.36	0.363	5.8 a	14
32	0.38	0.38	0.377	3.2 a	14
54	0.38	0.37	0.372	7.8 a	13
35	0.40	0.40	0.399	6.4 a	14
22	0.42	0.42	0.416	4.3 a	14
34	0.42	0.43	0.425	5.8 a	14
55	0.55	0.56	0.553	5.7	14
51	1.03	1.02	1.016	12.6	10
52	1.24	1.25	1.248	14.6	9
50	1.30	1.33	1.325	18.6	8

(2) Silicon

Exp. No	Chem. (%)	Spec. I [Si I 2516·12 Å] [\bar{x}_1] (%)	Spec. II [\bar{x}_2] (%)	Repeatability [$\overline{R \cdot j}$] (10^{-3} %)	No of Lab. [N]
11	0·038	0·043	0·042	1·9 a	17
40	0·14	0·13	0·135	3·3 a	18
12	0·15	0·17	0·165	4·2 b	18
13	0·23	0·26	0·246	4·7 b	19
31	0·24	0·24	0·231	4·9 a	19
43	0·24	0·24	0·241	3·4 a	18
22	0·25	0·26	0·252	3·7 a	19
24	0·25	0·26	0·254	4·8 b	20
34	0·25	0·25	0·246	3·3 a	19
41	0·25	0·26	0·252	4·4 a	19
33	0·26	0·29	0·276	3·5 a	17
35	0·26	0·27	0·261	3·3 a	19
45	0·26	0·27	0·283	6·2 c	17
51	0·26	0·26	0·264	3·5 a	18
52	0·26	0·25	0·271	4·6 a	17
21	0·27	0·27	0·262	5·9 b	19
23	0·27	0·28	0·276	5·8 b	20
32	0·28	0·28	0·276	4·5 a	20
44	0·28	0·30	0·300	6·3 c	17
50	0·28	0·27	0·296	5·2 a	17
55	0·28	0·27	0·283	5·0 a	20
20	0·29	0·29	0·281	7·9 c	19
25	0·30	0·31	0·302	5·7 b	19
42	0·30	0·29	0·295	5·2 a	18
30	0·31	0·31	0·301	5·9 b	20
53	0·31	0·32	0·336	6·5 c	17
10	0·36	0·37	0·369	6·1 b	17
14	0·57	0·60	0·581	10·0	14
15	0·61	0·63	0·611	7·9	14
54	1·00	0·99	1·029	8·7	9

(3) Manganese Mn II 2933·06 Å

Exp. No	Chem. (%)	Spec. I [\bar{x}_1] (%)	Spec. II [\bar{x}_2] (%)	Repeatability [$\overline{R \cdot j}$] (10^{-3} %)	No of Lab. [N]
15	0·10	0·12	0·11	1·7 a	17
10	0·20	0·21	0·21	3·8 a	17
53	0·27	0·30	0·28	3·4 a	17
54	0·32	0·35	0·31	4·2 a	16
52	0·33	0·36	0·35	5·3 a	17
50	0·36	0·39	0·38	4·7 a	17
40	0·40	0·39	0·38	3·2 a	19
12	0·44	0·46	0·44	6·5 a	19
33	0·47	0·50	0·47	6·7 a	18
20	0·49	0·48	0·48	2·2 a	19
32	0·49	0·50	0·49	3·9 a	19
24	0·50	0·51	0·50	6·2 a	19
23	0·63	0·65	0·65	8·0 a	19
25	0·63	0·64	0·62	5·5 a	19
43	0·63	0·64	0·63	5·2 a	17
35	0·66	0·70	0·68	13·5 c	19
31	0·70	0·69	0·68	8·9 a	19
22	0·71	0·70	0·69	4·5 a	19
21	0·74	0·75	0·74	9·0 a	19
51	0·75	0·75	0·73	7·6 a	18
30	0·76	0·77	0·76	9·1 a	19
34	0·76	0·76	0·75	9·1 a	19
42	0·76	0·76	0·74	8·6 a	18
13	0·77	0·79	0·77	12·4 b	17
41	0·79	0·78	0·77	4·7 a	18
55	0·87	0·88	0·86	7·6 a	18
44	0·97	1·00	0·97	15·8 c	16
14	1·04	1·08	1·04	13·8 b	16
45	1·07	1·10	1·07	10·8 a	16
11	1·37	1·42	1·42	13·8	17

(4) Phosphorus

Exp. No	Chem. (%)	Spec. I [PI 1774.94 Å] [\bar{x}_1] (%)	Spec. II [\bar{x}_2] (%)	Repeatability [$\overline{R \cdot j}$] (10^{-3} %)	No of Lab. [N]
33	0.011	0.014	0.011	0.9 a	14
40	0.011	0.011	0.011	0.5 a	14
43	0.011	0.012	0.011	0.6 a	15
44	0.011	0.015	0.012	0.7 a	13
41	0.012	0.014	0.012	0.7 a	14
42	0.012	0.014	0.012	0.9 a	16
51	0.012	0.015	0.013	0.5 a	15
45	0.013	0.017	0.014	0.6 a	15
52	0.013	0.022	0.019	0.5 a	12
34	0.014	0.014	0.012	1.0 a	16
50	0.014	0.025	0.021	0.9 a	13
14	0.015	0.018	0.014	0.8 a	15
53	0.015	0.029	0.023	0.8 a	15
15	0.016	0.019	0.014	0.8 a	14
10	0.017	0.019	0.017	0.9 a	16
35	0.017	0.018	0.015	0.9 a	15
55	0.017	0.018	0.016	0.6 a	15
22	0.018	0.018	0.017	0.8 a	16
30	0.018	0.019	0.017	1.0 a	17
24	0.020	0.021	0.020	0.8 a	15
31	0.020	0.021	0.020	0.7 a	16
32	0.020	0.021	0.020	0.6 a	16
54	0.020	0.022	0.021	1.2 b	15
25	0.021	0.023	0.021	1.1 a	14
21	0.024	0.024	0.023	1.2 a	17
20	0.025	0.025	0.024	1.1 a	16
11	0.026	0.034	0.027	1.3 b	14
23	0.029	0.030	0.029	1.4 b	16
12	0.032	0.040	0.033	2.0 b	15
13	0.049	0.055	0.053	3.2 c	15

(5) Sulfur SI 1807.31 Å

Exp. No	Chem. (%)	Spec. I [\bar{x}_1] (%)	Spec. II [\bar{x}_2] (%)	Repeatability [$\overline{R \cdot j}$] (10^{-3} %)	No of Lab. [N]
51	0.004	0.005	0.003	0.2 a	9
55	0.005	0.006	0.004	0.3 a	12
54	0.008	0.011	0.010	0.3 a	12
25	0.009	0.012	0.011	0.7 a	14
20	0.010	0.009	0.008	0.4 a	14
41	0.010	0.012	0.011	0.6 a	13
22	0.011	0.013	0.011	0.9 a	13
31	0.011	0.012	0.011	1.1 a	13
40	0.011	0.010	0.010	0.3 a	13
42	0.011	0.013	0.013	0.8 a	13
33	0.012	0.016	0.015	1.0 a	13
45	0.012	0.016	0.015	0.7 a	12
53	0.012	0.015	0.014	0.7 a	12
24	0.013	0.016	0.015	0.8 a	13
43	0.013	0.016	0.016	0.6 a	13
44	0.013	0.017	0.015	1.2 a	11
11	0.014	0.016	0.015	1.3 b	14
50	0.014	0.020	0.017	1.0 a	12
21	0.014	0.017	0.016	1.2 a	14
14	0.016	0.019	0.017	1.7 c	13
30	0.016	0.021	0.020	1.2 a	13
34	0.016	0.021	0.019	1.5 b	13
12	0.017	0.018	0.017	1.2 a	13
32	0.017	0.020	0.019	1.3 a	14
52	0.017	0.024	0.021	0.9 a	12
13	0.018	0.019	0.019	1.6 a	14
23	0.020	0.026	0.024	1.7 a	14
10	0.023	0.022	0.022	1.2 a	14
35	0.027	0.036	0.034	2.4 b	12
15	0.033	0.035	0.035	1.4	13

(6) Nickel

Exp. No	Chem. (%)	Spec. I [Ni II 2253.8Å, Ni 2316.04Å] [\bar{x}_1] (%)	Spec. II [\bar{x}_2] (%)	Repeatability [$\overline{R \cdot j}$] (10^{-3} %)	No of Lab. [N]
52	0.015	0.017	0.016	1.1 ^a	7
40	0.031	0.030	0.031	1.7 ^a	10
15	0.046	0.036	0.035	1.9 ^a	11
22	0.050	0.046	0.046	2.0 ^a	11
21	0.063	0.059	0.059	1.8 ^a	12
51	0.062	0.062	0.061	2.0 ^a	11
30	0.081	0.080	0.080	2.2 ^a	11
53	0.087	0.093	0.090	1.8 ^a	10
20	0.10	0.10	0.102	2.0 ^a	11
50	0.10	0.10	0.100	2.2 ^a	10
31	0.12	0.11	0.112	3.4 ^a	11
41	0.13	0.13	0.130	2.8 ^a	11
54	0.15	0.14	0.143	2.8 ^a	11
42	0.19	0.19	0.187	4.6 ^a	11
34	0.50	0.51	0.510	8.2 ^b	11
14	0.51	0.51	0.510	7.6 ^a	9
13	1.06	1.06	1.061	10.6 ^b	9
23	1.24	1.24	1.236	11.4 ^a	10
55	1.64	1.64	1.636	18.5 ^b	10
35	1.80	1.80	1.791	29.5	10
25	1.81	1.82	1.818	18.3	10
12	1.86	1.89	1.882	30.9	10
43	2.29	2.31	2.290	20.1	8
33	2.56	2.58	2.557	37.6	7
24	2.67	2.69	2.675	21.8	7
11	2.86	2.86	2.856	22.6	6
45	3.97	3.01	2.987	26.7	7
44	3.03	3.06	3.035	39.6	7
32	3.20	3.19	3.186	40.6	7
10	4.14	4.14	4.136	29.8	7

(7) Chromium

Exp. No	Chem. (%)	Spec. I [Cr II 2677.16 Å] [\bar{x}_1] (%)	Spec. II [\bar{x}_2] (%)	Repeatability [$\overline{R \cdot j}$] (10^{-3} %)	No of Lab. [N]
40	0.036	0.036	0.035	2.2 ^a	12
11	0.11	0.11	0.112	2.5 ^a	13
43	0.36	0.37	0.366	5.7 ^a	14
34	0.44	0.44	0.436	6.8 ^a	14
52	0.44	0.45	0.443	3.9 ^a	13
10	0.46	0.47	0.465	7.7 ^a	12
25	0.51	0.50	0.497	7.0 ^a	12
12	0.66	0.66	0.652	7.3	13
23	0.70	0.70	0.700	7.2	13
35	0.70	0.71	0.708	12.3	13
24	0.74	0.74	0.733	6.0	12
32	0.76	0.77	0.764	8.8	13
55	0.87	0.88	0.880	11.4	13
30	0.90	0.89	0.884	11.3	13
50	0.90	0.94	0.935	10.1	13
51	0.93	0.94	0.935	12.9	13
31	0.98	0.96	0.961	11.6	12
22	1.00	0.98	0.980	5.9	12
21	1.04	1.02	1.021	11.6	12
42	1.06	1.05	1.051	12.3	12
13	1.10	1.08	1.079	14.9	12
20	1.10	1.08	1.075	8.7	12
41	1.16	1.14	1.139	11.5	12
45	1.52	1.56	1.547	15.9	8
44	1.68	1.70	1.689	19.3	8
14	1.95	1.95	1.941	22.8	8
33	2.73	2.76	2.728	17.8	4
53	2.81	2.92	2.862	22.2	4
15	3.00	3.01	2.972	20.1	5
54	5.34	5.47	5.360	42.2	4

(8) Molybdenum

Exp. No	Chem. (%)	Spec. I [Mo 277.40 Å] [\bar{x}_1] (%)	Spec. II [\bar{x}_2] (%)	Repeatability [$\overline{R \cdot j}$] (10^{-3} %)	No of Lab. [N]
40	0.007	0.010	0.005	3.0a	14
41	0.010	0.026	0.016	3.9a	16
23	0.014	0.013	0.015	2.8a	17
30	0.019	0.031	0.021	3.8a	18
24	0.020	0.031	0.020	3.4a	16
32	0.020	0.032	0.020	2.4a	17
43	0.020	0.033	0.023	2.7a	17
51	0.035	0.048	0.039	3.5a	18
11	0.053	0.093	0.058	2.8a	18
52	0.082	0.092	0.090	4.1a	16
53	0.16	0.17	0.16	22.5a	16
21	0.17	0.18	0.17	5.7a	18
22	0.17	0.18	0.17	4.7a	18
31	0.17	0.18	0.17	7.8c	17
34	0.17	0.18	0.17	4.4a	17
35	0.17	0.19	0.17	7.1c	18
50	0.18	0.21	0.20	4.5a	16
20	0.19	0.19	0.18	4.4a	18
25	0.22	0.24	0.23	6.5a	18
10	0.23	0.25	0.24	6.4a	17
42	0.26	0.28	0.27	9.3c	18
44	0.40	0.44	0.42	10.9	17
15	0.42	0.42	0.41	9.8	17
55	0.42	0.44	0.42	5.8	17
45	0.52	0.58	0.54	10.9	14
33	0.54	0.58	0.56	7.4	15
14	0.68	0.72	0.69	15.6	11
12	0.92	0.95	0.94	16.6	10
13	1.26	1.31	1.28	20.5	8
54	1.32	1.37	1.31	13.7	8

(9) Copper

Exp. No	Chem. (%)	Spec. I [Cu I 3273.96 Å] [\bar{x}_1] (%)	Spec. II [\bar{x}_2] (%)	Repeatability [$\overline{R \cdot j}$] (10^{-3} %)	No of Lab. [N]
52	0.019	0.018	0.022	1.6a	13
50	0.058	0.064	0.061	1.6a	17
10	0.060	0.065	0.062	1.6a	18
22	0.066	0.066	0.066	1.1a	19
40	0.068	0.064	0.063	1.0a	19
45	0.072	0.082	0.077	2.6a	18
53	0.072	0.080	0.079	2.0a	17
41	0.074	0.074	0.074	1.9a	19
51	0.079	0.079	0.078	3.1a	19
43	0.080	0.082	0.080	2.0a	19
54	0.081	0.095	0.091	3.1a	17
23	0.083	0.084	0.083	2.5a	19
55	0.083	0.087	0.085	2.5a	19
44	0.084	0.095	0.090	3.0a	18
42	0.089	0.092	0.091	2.4a	19
21	0.10	0.10	0.10	1.8a	19
24	0.10	0.11	0.10	3.5a	19
25	0.10	0.10	0.10	2.7a	19
20	0.12	0.12	0.12	2.6a	19
31	0.12	0.11	0.11	3.4a	19
32	0.12	0.12	0.12	2.5a	19
13	0.13	0.14	0.14	4.0a	19
35	0.14	0.14	0.14	3.9a	19
34	0.15	0.15	0.15	3.6a	19
30	0.17	0.17	0.17	3.5a	19
33	0.17	0.19	0.18	3.5a	17
14	0.21	0.23	0.23	3.9a	16
15	0.30	0.31	0.31	5.3a	18
12	0.41	0.42	0.42	6.5a	16
11	0.47	0.49	0.49	6.0a	16

(10) Vanadium

Exp. No	Chem. (%)	Spec. I [V II 3110.71 Å] [\bar{x}_1] (%)	Spec. II [\bar{x}_2] (%)	Repeatability [$\bar{R} \cdot j$] (10^{-3} %)	No of Lab. [N]
40	0.002	-0.001	0.002	2.1 b	10
22	0.004	0.007	0.009	1.1 a	15
23	0.004	0.003	0.006	1.0 a	15
41	0.005	0.004	0.007	1.1 a	16
10	0.006	0.006	0.009	1.3 a	15
43	0.006	0.004	0.006	2.0 a	16
45	0.006	0.010	0.014	2.0 a	15
42	0.007	0.008	0.011	1.1 a	16
44	0.010	0.013	0.016	1.1 a	15
51	0.016	0.015	0.018	1.6 a	16
11	0.057	0.060	0.061	2.4 a	12
12	0.11	0.12	0.120	3.2 c	14
50	0.13	0.13	0.134	2.0 a	13
55	0.17	0.17	0.168	3.2 a	13
52	0.20	0.21	0.211	2.8 a	12
13	0.22	0.23	0.224	4.1 a	14
14	0.32	0.33	0.328	7.1 c	11
53	0.41	0.43	0.422	4.3 a	10
15	0.43	0.44	0.441	6.8 c	10
54	0.53	0.55	0.543	6.1 a	8

(11) Titanium

Exp. No	Chem. (%)	Spec. I [Ti II 3241.99 Å] [\bar{x}_1] (%)	Spec. II [\bar{x}_2] (%)	Repeatability [$\bar{R} \cdot j$] (10^{-3} %)	No of Lab. [N]
25	0.003	0.003	0.004	0.6 a	9
20	0.007	0.007	0.007	0.6 a	12
21	0.018	0.017	0.017	1.5 a	13

(12) Tungsten

Exp. No	Chem. (%)	Spec. I [W 2204.48 Å] [\bar{x}_1] (%)	Spec. I [W 2397.0 Å] [\bar{x}_1] (%)	Spec. II [\bar{x}_2] (%)	Repeatability [$\bar{R} \cdot j$] (10^{-3} %)	No of Lab. [N]
55	0.012	0.026	—	0.030	3.5	5
54	0.14	0.19	—	0.176	3.0	4
51	1.22	1.23	1.24	1.224	32.6	5
52	3.28	3.41	3.32	3.438	55.6	5
50	4.17	4.16	4.17	4.154	58.0	5
53	5.42	—	5.36	5.245	69.6	9

要な共存元素の影響補正処理をしたのちに平均した値である。したがって Spec. II の値は、各分析所の最も確からしいとする定量値について平均されているものとみることができる。No of Lab. は Spec. II の平均値算出に用いられたデータの数である。共存元素の影響補正には現行検量線により測定値を含有率に換算したのち、あらかじめ実験的に求めた補正式を用いる方法や、共存元素量による層別検量線による方法などが用いられた。Table 8 に各所の補正式の一例を示す。さて Table 7 の Spec II のデータは Spec I のデータにくらべて全般的に Chem との差が小さくなっているが、とくに Si, Mn, P, Cr, Mo ではその傾向が顕著である。しかし Spec II におい

てもなお Chem との差の大きい試料がみられるので試料の鉄量の影響をしらべてみた。Fig. 1 では鉄含有率の大きさと Spec II の定量値から Chem を差し引いた値との関係を示す。これより Si, Mn, P, Cr, Mo, Cu, V の各元素には鉄量の影響が明確に現われており、鉄量の減少とともに定量値が高くでる傾向のあることがわかる。C, S, Ni では、とくにそのような傾向はみられない。また、Ti, W は試料数が少ないため検討しなかつた。

3.3 検量線作成用試料の選定

3.1, 3.2 の結果を参照して、各分析所の現行検量線と平均的にみて最もよく一致すると思われる検量線が得

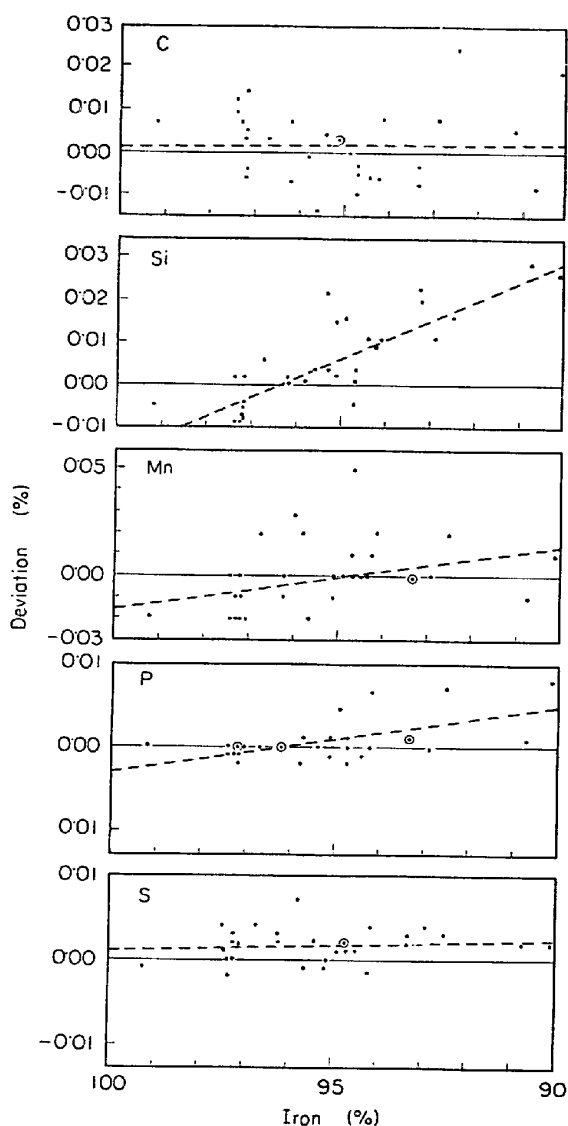


Fig. 1. Effect of iron content on emission spectrochemical analysis (Part 1).

られる試料として、Table 9 に示す試料群を選定した。これらの試料は Table 7 において Spec I の定量値が標準値とよく一致し、 \bar{R} が a 、または b の試料の中から含有率範囲ができるだけ大きく、適当な濃度間隔をもつことを条件に選定された。これらを選定試料と名付け、選定試料によつて作成される検量線を選定検量線とよぶことにする。本来ならば共同実験開始前に選んだ指定検量線用試料が選定試料に相当するはずであつたが、共存元素の影響の検討が不十分であつたために、指定検量線と現行検量線との差が比較的大きくでた。そのため共同実験結果から選定することにしたものである。

つぎに、各分析所ごとに選定検量線を作成し、これと自分析所の現行検量線とを比較し、その実用性を調査した。その結果を Table 9 に示す。Table 9 において \bar{d} は選定試料の標準値における選定検量線上の点と、それと同じ強度を与える現行検量線上の点との濃度差（現行

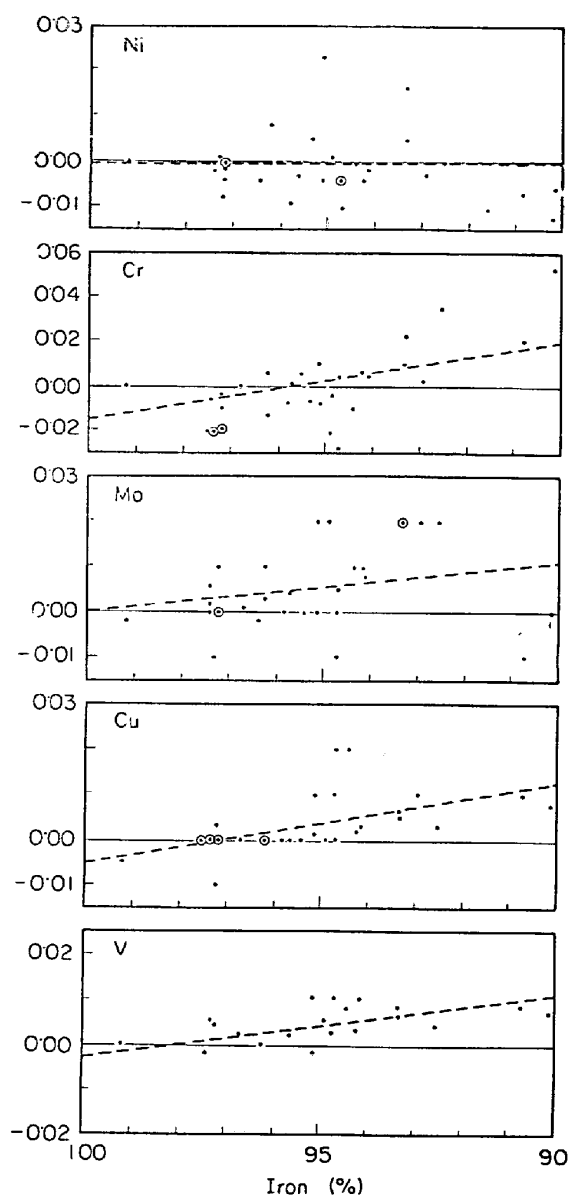


Fig. 1. Effect of iron content on emission spectrochemical analysis (Part 2).

一選定)の平均値で選定検量線のかたよりを示したものであり、 σ_a は濃度差の標準偏差である。Table 9 より選定検量線についてつぎのことがいえる。(1) C, Ni, Cr, Mo, Cu, V, Ti の7元素の選定検量線は、現行検量線に対し、かたよりおよびバラツキともに小さく良好である。また、Wもデータの数が少ないが、かたよりが小さく良好であると考えられる。(2) P, Sの選定検量線はかたよりが小さいが、バラツキはやや大きい。(3) Si および Mn の選定検量線は含有率の高い領域で比較的大きなかたよりがみられる。その理由は含有率の範囲ならびに間隔を考慮したことにより、鉄量の低い試料が選定されたためと考えられる。したがつて、選定試料を用いれば Si および Mn の上限を除き、現行検量線に対し平均的にみてかたよりの小さい検量線を作成す

Table 8. Correction formula for the effect of interfering element on the analytical result.

Element	Interfering element	Formula	%
C (I 1930.98 Å)	Al	$\Delta C = 0.033 \text{ Al}$	
	Si	$\Delta C = 0.013 \text{ Al}$	
	W	$\Delta C = 0.03 \text{ Si} - 0.012$	
	Ni	$\Delta C = 0.0027 \text{ W} + 0.0062$	
	V	$\Delta C = 0.0020 \text{ Ni} + 0.003$ $\Delta C = - (0.546 \text{ V} + 0.0102)$	
Si (I 2516.12 Å)	V	$\Delta \text{Si} = 0.12 \text{ V} - 0.008$	
	Mo	$\Delta \text{Si} = 0.063 \text{ V}$	
		$\Delta \text{Si} = 0.08 \text{ V} - 0.348$	
		$\Delta \text{Si} = 0.13 \text{ Mo} - 0.04 (\text{Mo})^2 - 0.008$	
		$\Delta \text{Si} = 0.014 \text{ Mo}$	
		$\Delta \text{Si} = 0.04 \text{ Mo} - 0.004$	
	Ti	$\Delta \text{Si} = 0.03 \text{ Mo}$	
		$\Delta \text{Si} = 0.027 \text{ Mo} - 0.0043$	
$\Delta \text{Si} = 0.08 \text{ Ti}$			
W	$\Delta \text{Si} = 0.1 \text{ Ti}$ $\Delta \text{Si} = 0.00105 \text{ W} - 0.005$		
Mn (II 2933.06 Å)	Cr	$\Delta \text{Mn} = 0.034 \text{ Cr}$	
	V	$\Delta \text{Mn} = 0.0281 \text{ Cr} - 0.0144$	
	Si	$\Delta \text{Mn} = 0.015 \text{ V}$	
	S	$\Delta \text{Mn} = 0.05 \text{ Si}$	
	Ni	$\Delta \text{Mn} = 23.32 \text{ S} - 0.0077$ $\Delta \text{Mn} = 0.0124 \text{ Ni} - 0.0088$	
P (I 1774.94 Å)	Mn	$\Delta \text{P} = 0.004 \text{ Mn}$	
	Cu	$\Delta \text{P} = 0.004 \text{ Mn} + 0.0012$	
		$\Delta \text{P} = 0.0283 \text{ Cu} - 0.00085$	
		$\Delta \text{P} = 0.029 \text{ Cu} - 0.0029$	
		$\Delta \text{P} = 0.01 \text{ Cu}$	
		$\Delta \text{P} = 0.02 \text{ Cu}$	
	Cr	$\Delta \text{P} = 0.014 \text{ Cu}$	
		$\Delta \text{P} = 0.02 \text{ Cu} - 0.0002$	
		$\Delta \text{P} = 0.003 \text{ Cr}$	
	Ni	$\Delta \text{P} = 0.001 \text{ Cr}$	
$\Delta \text{P} = 0.001 \text{ Cr} + 0.001$			
W	$\Delta \text{P} = 0.0005 \text{ Ni}$ $\Delta \text{P} = 0.0035 \text{ W} + 0.002$		
S (I 1807.31 Å)	Mn	$\Delta \text{S} = 0.0036 \text{ Mn} - 0.00252$	
		$\Delta \text{S} = 0.00442 \text{ Mn}$	
		$\Delta \text{S} = 0.00392 \text{ Mn} + 0.000078$	
	C	$\Delta \text{S} = 0.015 \text{ Mn} - 0.0104$	
		$\Delta \text{S} = 0.005 \text{ C}$	
		$\Delta \text{S} = 0.01992 \text{ C}$	
Ni	$\Delta \text{S} = 0.0050 \text{ C} - 0.00009$ $\Delta \text{S} = 0.0011 \text{ Ni}$		
Cr (II 2677.16 Å)	V	$\Delta \text{Cr} = 0.1 \text{ V}$	
	W	$\Delta \text{Cr} = 0.013 \text{ W}$	
Mo (2775.40 Å)	Mn	$\Delta \text{Mo} = 0.04 \text{ Mn} - 0.18$	
		$\Delta \text{Mo} = 0.044 \text{ Mn} - 0.445$	
		$\Delta \text{Mo} = 0.06 \text{ Mn}$	
		$\Delta \text{Mo} = 0.02 \text{ Mn} - 0.005$	
		$\Delta \text{Mo} = 0.0235 \text{ Mn} - 0.009$	
		$\Delta \text{Mo} = 0.0137 \text{ Mn} - 0.00246$	
		$\Delta \text{Mo} = 0.03 \text{ Mn}$	
		$\Delta \text{Mo} = 0.025 \text{ Mn}$	
	Ni	$\Delta \text{Mo} = 0.008 \text{ Ni}$	
		$\Delta \text{Mo} = 0.005 \text{ Ni}$	
		$\Delta \text{Mo} = 0.00545 \text{ Ni} - 0.00246$	

Element	Interfering element	Formula	%
Cu (I 3273.96 Å)	Mo	$\Delta \text{Cu} = 0.01 \text{ Mo}$ $\Delta \text{Cu} = 0.0142 \text{ Mo} \div 0.005$ $\Delta \text{Cu} = 0.0042 \text{ Mo} - 0.008$	
	Ni	$\Delta \text{Cu} = 0.025 \text{ Ni}$	
	V	$\Delta \text{Cu} = 0.1 \text{ V}$	
V (II 3102.30 Å)	Cr	$\Delta \text{V} = 0.01 \text{ Cr}$	
	Mo	$\Delta \text{V} = 0.01 \text{ Mo}$	
	Ti	$\Delta \text{V} = 0.02 \text{ Ti}$	
	Mn	$\Delta \text{V} = 0.01 \text{ Mn}$	
Al (I 3082.2 Å)	Mo	$\Delta \text{Al} = 0.125 \text{ Mo} - 0.0025$ $\Delta \text{Al} = 0.008 \text{ Mo}$	
	Cr	$\Delta \text{Al} = 0.0469 \text{ Mo} - 0.0253$	
	W	$\Delta \text{Al} = 0.0057 \text{ Cr} - 0.0058$ $\Delta \text{Al} = 0.0033 \text{ W}$	
	V	$\Delta \text{Al} = 0.0057 \text{ W} - 0.0045$ $\Delta \text{Al} = 0.040 \text{ V}$	
		$\Delta \text{Al} = 0.0484 \text{ V} - 0.0047$	

ることが可能であると考えられる。しかし、 σ_d の値から明らかなように、分析所によつては無視できないかたよりを示すケースもでてくるので実用の段階では十分な検討が必要となろう。また、Si, Mn についてはかたよりを補正すれば容易に実用することができよう。

3.4 共存元素の影響

Table 7 より適切な方法で共存元素の影響補正をすれば、平均定量値と標準値との差が著しく改善されることがわかった。今回の共同実験で各分析所が適用した補正式を Table 8 に示した。この補正式によつて、定量元素に対し 0.01% の偏差を与える妨害元素量を算出し、Table 5 に記載した。Table 8 の補正式の相違は各分析所の装置、発光条件、検量線用標準試料の差などによるものと考えられる。したがって、選定検量線を用いて定量する場合でも Table 5 に示す妨害元素量が選定試料と分析試料間で著しく異なる場合には補正する必要がある。また、この実験に用いた分析条件と著しく異なる条件で分析する場合には、妨害元素の影響の程度や種類が変わつたり、励起のされ方が異なることがあるので、選定検量線を実用する前にあらかじめ実験的に調査しておく必要がある。

4. 今後製造される標準試料に対する要望

今回の共同実験結果から低合金鋼系の JSS 試料 5 シリーズは NBS 1160 シリーズに比肩しうる再現精度を有することがわかった。しかし、その反面、いくつかの問題点が提起されたので、これを当分科会の機器分析用標準試料に対する要望事項としてとりまとめ、標準試料委員会に提出した³⁾。

すなわち、次期製造分では、共存元素の影響や試料履歴の影響を考慮した検量線シリーズを化学分析用とは別個に製造すること。試料の形状は角形をやめ、操作上扱

いやすい円盤状にすること。元素含有率範囲の拡大として、とくに低含有率の試料を製造すること。既に市販されているものを含め残留元素の分析値を添付すること。また標準試料は市販前に機器分析して使用例を添付することなどである。これに対して、標準試料委員会よりはじめの 2 項は了承、その他については具体的な内容を提案して欲しい旨の回答⁴⁾があつた。含有率の拡大については現在定量下限の求め方を当分科会で検討中であるが Residual elements については新日鉄基礎研究所で Ti, V, Al, Ca を分析し Table 1 に () を付して示した。使用例の添付については当分科会で作成したものを標準試料委員会に添付することにしている。

5. おわりに

低合金鋼系の JSS 試料 5 シリーズ 30 種を用い、C, Si, Mn, P, S, Ni, Cr, Mo, Cu, Ti, V, W の 12 元素について共同実験研究を行なつた。その結果、再現精度については NBS 試料 1160 シリーズと比較して遜色がなく、定量値も共存元素の影響をうける試料では補正すれば概ね標準値と一致することを確認した。また、元素ごとに検量線用試料を選定し、それによつて作成された検量線と各所の現行検量線とのずれが実用上かなり小さいことを見出した。共存元素の補正を必要とする元素についてはその限界が実用レベルで明らかとなり Si, Mn, P, Cr, Mo, Cu, V に対しては鉄量の影響が明確となつた。また、機器分析用標準試料としてはいくつかの問題点を提起し、今後の製造計画に反映させるよう標準試料委員会に要望し了承された。このようにして、当分科会は今後とも一層すぐれた標準試料が製造されるようそれを使用する立場から標準試料委員会に協力していく考えである。

最後に、この共同実験に参加した分析所はつぎのとおりである。

Table 9. Mean values through laboratories of deviation between a daily calibration curve and a selected calibration curve on standard value of selected JSS.

Element	Exp. No	JSS. No	Chem. (%)	Deviation [\bar{d}] (%)	Standard deviation [σ_d] (%)	Number of laboratories
C	40	512-1	0.084	0.006	0.007	12
	43	515-1	0.18	0.005	0.006	13
	23	503-1	0.33	0.004	0.011	12
	55	605-1	0.55	0.003	0.015	12
	51	601-1	1.03	-0.003	0.020	7
Si	11	151-1	0.038	0.008	0.010	14
	43	515-1	0.24	0.008	0.011	16
	10	150-1	0.36	0.012	0.021	15
	14	154-1	0.57	0.032	0.034	11
	54	604-1	1.00	0.032	0.059	4
Mn	10	150-1	0.20	0.011	0.016	15
	20	500-1	0.49	0.004	0.016	16
	21	501-1	0.74	0.004	0.019	16
	55	605-1	0.87	0.016	0.020	15
	45	517-1	1.07	0.027	0.031	13
P	40	512-1	0.011	-0.0002	0.0015	12
	34	510-1	0.014	0.	0.0013	12
	31	507-1	0.020	0.0004	0.0015	13
	21	501-1	0.024	0.0004	0.0018	13
	23	503-1	0.029	0.	0.0021	11
S	51	601-1	0.004	0.0008	0.0019	11
	40	512-1	0.011	0.	0.0017	12
	12	152-1	0.017	-0.0009	0.0018	11
	10	150-1	0.023	-0.0013	0.0019	12
	15	155-1	0.033	0.0009	0.0020	9
Ni	40	512-1	0.031	-0.001	0.008	14
	30	506-1	0.081	-0.002	0.006	14
	14	154-1	0.51	0.002	0.028	15
	13	153-1	1.06	-0.007	0.020	14
	25	505-1	1.81	0.	0.037	13
	32	508-1	3.20	-0.036	0.086	9
	10	150-1	4.14	0.042	0.087	8
	Cr	40	512-1	0.036	-0.004	0.009
11	151-1	0.11	0.	0.009	14	
43	515-1	0.36	0.006	0.014	15	
30	506-1	0.90	-0.004	0.020	13	
14	154-1	1.95	0.004	0.033	7	
15	155-1	3.00	0.005	0.053	5	
Mo	40	512-1	0.007	-0.002	0.013	8
	52	602-1	0.082	0.001	0.011	12
	25	505-1	0.22	0.005	0.017	13
	55	605-1	0.42	0.010	0.018	13
	33	509-1	0.54	0.016	0.021	11
Cu	52	602-1	0.19	0.002	0.004	13
	21	501-1	0.10	0.	0.006	14
	30	506-1	0.17	0.	0.009	15
	15	155-1	0.30	0.006	0.012	14
	12	152-1	0.41	0.013	0.015	12
V	41	513-1	0.005	0.001	0.004	10
	51	601-1	0.016	0.001	0.003	9
	11	151-1	0.057	0.002	0.004	11
	55	605-1	0.17	-0.004	0.011	10
	54	604-1	0.53	-0.007	0.008	4

Element	Exp. No	JSS. No	Chem. (%)	Deviation [\bar{d}] (%)	Standard deviation [σ_d] (%)	Number of laboratories
Ti	25	505-1	0.003	0	0.003	9
	20	500-1	0.007	-0.001	0.002	10
	21	501-1	0.018	0	0.004	11
W	55	605-1	0.012	-0.020	—	1
	54	604-1	0.14	-0.010	—	1
	51	601-1	1.22	0.035	—	2
	52	602-1	3.28	0.035	—	2
	50	600-1	4.17	-0.020	—	2

新日本製鉄(株)基礎研究所, 製品技術研究所, 広畑製鉄所および堺製鉄所

日本鋼管(株)京浜製鉄所および福山製鉄所

川崎製鉄(株)千葉製鉄所および水島製鉄所

住友金属(株)中央技術研究所および和歌山製鉄所,

(株)神戸製鋼所神戸製鉄所, 尼崎製鉄所および高砂工場

大同製鋼(株)中央研究所

(株)日本製鋼所室蘭製作所

日本冶金工業(株)川崎製造所

愛知製鋼(株)知多工場

日立金属(株)冶金研究所

日本特殊鋼(株)大森工場

特殊製鋼(株)川崎製造所

文 献

- 1) 鉄共研 発光 171 日本鉄鋼標準試料を用いる発光分光分析共用実験仕様書 (1969年2月)
- 2) 鉄共研 発光 196 JSS 共同実験整理結果 (1969年10月)
- 3) 鉄共研 発光 211 日本鉄鋼標準試料に対する共同実験結果の報告 (1968年12月)
- 4) 鉄共研 発光 227 JSS 共同実験結果—選定検量線と現行検量線との比較 (1970年10月)
- 5) A. N. ZAIDL', V. K. PROKOF' EV and S. M. RAISKII: Tables of Spectrum Lines (1961)
- 6) 鉄共研 発光 212 機器分析用鉄鋼標準試料に関する検討ご依頼の件 (1970年4月)