

性を支配する因子の究明がじゅうぶんなされておらず、装置による相違についての検討など、これらの問題は、一研究所、または一研究者が検討しても解明することは不可能である。そこでこれらの問題点を各方面より検討し、定量性を支配する因子を明らかにし、その対策を検討し、金属中の微量元素を精度よく、より正確に定量する方法を確立する目的で、共同実験を行うこととした。

研究の推進のため、グループ別にし、それぞれ研究を行った。すなわち次に示すように大別し、スパークの条

第1グループ—質量分析器による定量分析の精度、正確度の向上について

第2グループ—鉄鋼中のガス分析

第3グループ—イオンマイクロアナライザーの応用について

件、測定条件、マイクロフォトメーターと解析（手動、自動解析の比較検討）相対感度とマトリックス効果など種々検討を進めている。

運営は鉄鋼基共研の方針にしたがい、委員会は研究推進のため2ヶ月に1回持ち、そのさい共同実験検討のほか関連テーマの講演を行つている。外部発表は或る程度まとまつてから行うこととした。そこで今年2月中間発表をかね、イオンマイクロアナライザー研究会、イオンビームアナリシス研究会の協賛を得、“固体質量分析法の鉄鋼業への応用”と題して、固体質量分析部会のシンポジウムを開催し、2日間、活発な研究討論がなされた。今後更に定量方法の確立のための研究を続け、4年間の成果をまとめる段階である。

UDC 543.05 : 669.1 (083.7)

鉄 鋼 標 準 試 料 委 員 会

(Report of the Committee on Iron and Steel Standard Samples for Analysis)

委員長 池 野 輝 夫*

幹 事 大 槻 孝**

1. ま え が き

鉄鋼標準試料委員会は、日本鉄鋼協会会長に直結して設置されており、学識経験者や官公庁研究機関、鉄鋼大手会社における分析責任者など27名によつて構成されている。その目標とするところは、信頼度が高く、必要性のある数多くの品種の鉄鋼標準試料を適切な価格で提供するための技術的検討を行ない、鉄鋼標準試料を通じて鉄鋼製錬技術の向上に寄与することである。そのため鉄鋼標準試料委員会（以下単に委員会と略す）規程が設けられ、その施行に必要な事項は内規に細かく定められている。実際的にはこの委員会運営をより円滑に行なわせるため在京委員会が開催されており、標準値の決定や各種の実施事項の計画立案などがなされている。以下にこの委員会の活動状況について述べることにする。

2. 日本鉄鋼標準試料の歴史

日本鉄鋼標準試料は、日本標準規格(J E S)鉄および

鋼の分析方法の制定にあたり、昭和の初期に商工省が中心となつて官営八幡製鉄所で製造したのが始まりである。すなわち、昭和8年頃に日本鉄鋼標準試料として第1号から第11号までの製造を行ない、昭和15年頃には第22号まで品種が増加したが、昭和33年まではそのままであつた。その後、昭和34年に鉄鋼標準試料の拡張計画をたて、着々と実行に移し、現在では限定品種†を含めて320種にも及び、鉄鋼専門の標準試料としては世界最大級に発展している。参考までに世界における鉄鋼標準試料の主なものの市販数をTable 1に示す。

(1) 日本鉄鋼標準試料の初期の段階 鉄鋼業の主な工程である製鋼作業では、鋼浴成分を調整して出鋼時の組成を目的とする鋼種の組成と一致させる必要があるが、戦前では、鋼浴から溶鋼を汲み取つて砂型に流し込み、凝固させてこれをハンマーで割つてその破面の色調と光沢から鋼浴中の炭素、けい素およびマンガンの含有率を推定していた。しかしこのような勘に頼る方法にも限度があり、特に高級鋼の製造を始めるにあたり、日本

* 新日本製鉄(株)製品技術研究所 理博

** 新日本製鉄(株)基礎研究所

† 鉄鋼および耐熱合金のけい光X線分析用標準試料シリーズ166種は限定品種であるが、その公共性を考慮してリース制度を設けている。

Table 1. Numbers of iron and steel standard sample in the world.

(September, 1973)

Classification	St'd sample	NBS	BAS	BAM	IRSID	JSS	CKD	Brammer	MINCO	INCO	LECO
	Nation	USA	UK	Germany	France	Japan	CSSR	USA	USA	USA	USA
For wet chemical analysis	Carbon steel	21	33	16	17	26	} 11	0	0	0	0
	Alloy steel	30	52	25	27	42		0	0	0	0
	Pure iron	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	Pig & cast	13	10	8	3	5	8	0	0	0	0
	Ferroalloy	8	12	1	10	4	0	7	0	0	0
	Super alloy	1	3	0	7	3	0	0	0	0	0
	Ore	5	13	10	18	12	0	5	0	0	0
	Total	78	125	60	82	92	19	12	0	0	0
For gaseous Element determination		7	8	4	0	7	0	0	16*	0	53*
For Instrumental analysis (Numbers of series)		91 (12)	81 (16)	12 (1)	57 (3)	210 (35)	11 (1)	57 (9)	0 (0)	27 (4)	0 (0)
Sum		176	214	76	139	309	30	69	16	27	53

* For C, S, O, and N determination.

学術振興会製鋼第 19 委員会第 1 分科会が鉄鋼の迅速分析法の共同開発を進めるとき、所間誤差を少なくし、さらに所内の分析精度を向上させる意味で共通の鉄鋼試料を配布したのが日本における鉄鋼標準試料の起源ともなっている。その後、共同実験に参加してない鉄鋼会社や需要家の便宜をはかつて、八幡製鉄所が鉄鋼標準試料を製造し、その頒布を日本鉄鋼協会に委託するという制度ができた。

(2) 日本鉄鋼標準試料の拡張期の段階 昭和 34 年にこれまでの鉄鋼標準試料を捨てて、新規構想のもとに日本鉄鋼標準試料を製造することを企画立案した¹⁾。その理由としてはつぎの 3 点をあげることができる。

i) 戦後鋼種が多様化し、戦前の旧鉄鋼標準試料に該当する鋼種が少なくなってきた。

ii) 分析方法が日本標準規格 (J E S) から日本工業規格 (J I S) に変更になり、大幅に改善された。

iii) この頃から直読式発光分光分析法やけい光 X 線分析法が鉄鋼業界の現場分析法として採用され始め、これまでの化学分析用の標準試料のほかに機器分析用の標準試料が必要になってきた。

そこでこの機会にこれまで八幡製鉄所のみで製造していたものを、国内 9 鉄鋼会社の共同事業とすることにした。この新規構想による拡張計画がほとんど完成したのは昭和 44 年であった。

(3) 日本鉄鋼標準試料の近況と将来 基本的には前述の拡張期の考え方を受け継いできているが、多様化する

る鋼種に対応して、その重要度や普及率を配慮しながら日本鉄鋼標準試料もそれに追従してきている。さらに最近では、微量不純物の鋼に及ぼす性質も次第に明らかになってきているので、その管理のための成分分析用標準試料も製造されてきている。今後さらに付加価値の高い鋼材の製造研究が進むにつれて、ますます標準試料の品種増が必要に迫られるが、むしろこれまでのような商用鋼種に追従した標準試料ではなく、分析技術的にみて理想的な成分配合の新標準試料シリーズや高純度物質などの開発を進める方向に指向すべきであると考えている。

いずれにしても旧日本鉄鋼標準試料の時代から今日にいたるまで一貫していえることは、鉄鋼標準試料の製造は鉄鋼分析方法の進歩を促進し、その進歩は鉄鋼標準試料の品質を向上させ、ひいては鉄鋼製錬技術の発展に寄与していることである。特に最近の日本工業規格 (J I S) 鉄鋼化学分析方法では、共同実験の大部分は日本鉄鋼標準試料でなされ、所内ならびに所間許容差が算出されている。このことは換言すれば、日本鉄鋼標準試料が日本工業規格 (J I S) 鉄鋼化学分析方法の制定や改定に果たした役割りは大きいものがあり、標準試料と分析方法とは不離不可分の関係にあるともいうことができる。

ここで標準試料の定義について、フランス鉄鋼標準試料の製造元である IRSID (Institut de Recherches de la Sidérurgie) の前責任者 E. JAUDON はつぎのように述べている²⁾。参考のために記載しておく。

「分析方法の評価、分析操作のチェック、二次標準試

Table 2. Material maker of Japanese standards of iron and steel.

Classification	Material maker
Pig iron for steel making Pig iron for casting	Muroran Works, Nippon Steel Corp. Kamaishi Works, Nippon Steel Corp.
Alloy steel for calibration series A Minor element series B Alloy steel for standardization series A	Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd. Technical Research Lab., Kawasaki Steel Corp. Technical Research Lab., Yawata Works, Nippon Steel Corp.
Steel for carbon determination only Steel for phosphorus determination only Steel for sulphur determination only Steel for aluminium determination only Steel for oxygen determination only	ditto Technical Research Lab., Kawasaki Steel Corp. ditto Hirohata Works, Nippon Steel Corp. Central Research Lab., Sumitomo Metal Industries, Ltd.
Carbon steel series A High strength steel series A High strength steel series B Tool steel series A High speed steel series A Stainless steel series A	Technical Research Lab., Yawata Works, Nippon Steel Corp. Central Research Lab., Sumitomo Metal Industries, Ltd. Central Research Lab., Daido Steel Co., Ltd. Tokushu Seiko Co., Ltd. Yasuki Works, Hitachi Metals, Ltd. Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.
Fluorspar for steel making Iron ore Ferroalloy Ore	Technical Research Center, Nippon Kokan K. K. ditto The Japan Ferroalloy Association ditto
Setting-up samples for determination of gaseous elements in steel	Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.

料の検量，新分析方法の開発および機器分析装置の標準化にも使用される組成既知の均質物質を標準物質あるいは標準試料という。」

3. 鉄鋼標準試料委員会に関するとり決め事項の概要

委員会の活動範囲や基本的な事項については「規定集」に盛られている。以下にその概要を述べる。

この委員会は、鉄鋼標準試料の調製普及に当たることを目的とし、この目的を達成するため、日本鉄鋼標準試料の調製計画、分析、分譲計画ならびに諸外国における鉄鋼標準試料の調査に関する業務を行なうことになっている。また委員会の運営を円滑にするため、在京委員会が設置されている。上記の規程の施行に必要な事項は内規に定められており、さらに細かくつぎのような細則があり、逐時改定を加えながら運用している。

(1) 細則1 素材製造仕様書 鉄鉄、鋼、フェロアロイおよび鉍石類の素材製造についての成分含有率、品質、偏析試験、納入時形状および荷姿に関する仕様を記載されている。通常素材の製造を依頼している作業所は Table 2 のとおりである。

(2) 細則2 調製作業標準 鉄鉄、鋼、フェロアロイおよび鉍石類の化学分析用チップあるいは粉末試料ならびに機器分析用デスク試料の調製、包装、保管に関

する作業標準が記載されている。

通常鉄鉄および鋼のチップ試料は 250~1000 μ (16~60メッシュ) の粒度に、フェロアロイはその品種に適切な粒度に、鉍石類は 149 μ (100メッシュ) 下の粒度にデスク試料は 35mm ϕ ×20mm に仕上げるのを標準にしている。Fig. 1 に化学分析用チップ試料の調製系統図を示す。

(3) 細則3 分析成分 鉄鉄および鋼については専用鋼を除き、C, Si, Mn, P, S, Ni, Cr, Cuを通常の場合標準値決定のための分析成分としている。その他の成分については必要に応じて追加しているが最近では Al, N についてはどの品種にも追加されるようになってきた。委員会としては今後とも保証成分数の増加に努力することとしている。

鉄鉍石については、化合物、T.Fe, FeO, SiO₂, Al₂O₃, P, S, Cu, Mn, CaO, MgO, TiO₂, V の13成分を通常の場合標準値決定のための分析成分とし、その他の成分は銘柄の特殊性に応じて As, Sn, Zn, Bi, Pb, Na₂O, K₂Oなどを追加している。また最近頒布を開始した銘柄には、このほかに Co, Sb, Moなども参考値として記載されている。

フェロアロイ、ほたる石などについては、それぞれ売買に必要な成分を分析成分としているが、最近頒布を開始した銘柄のものには、通常各作業所が管理成分として

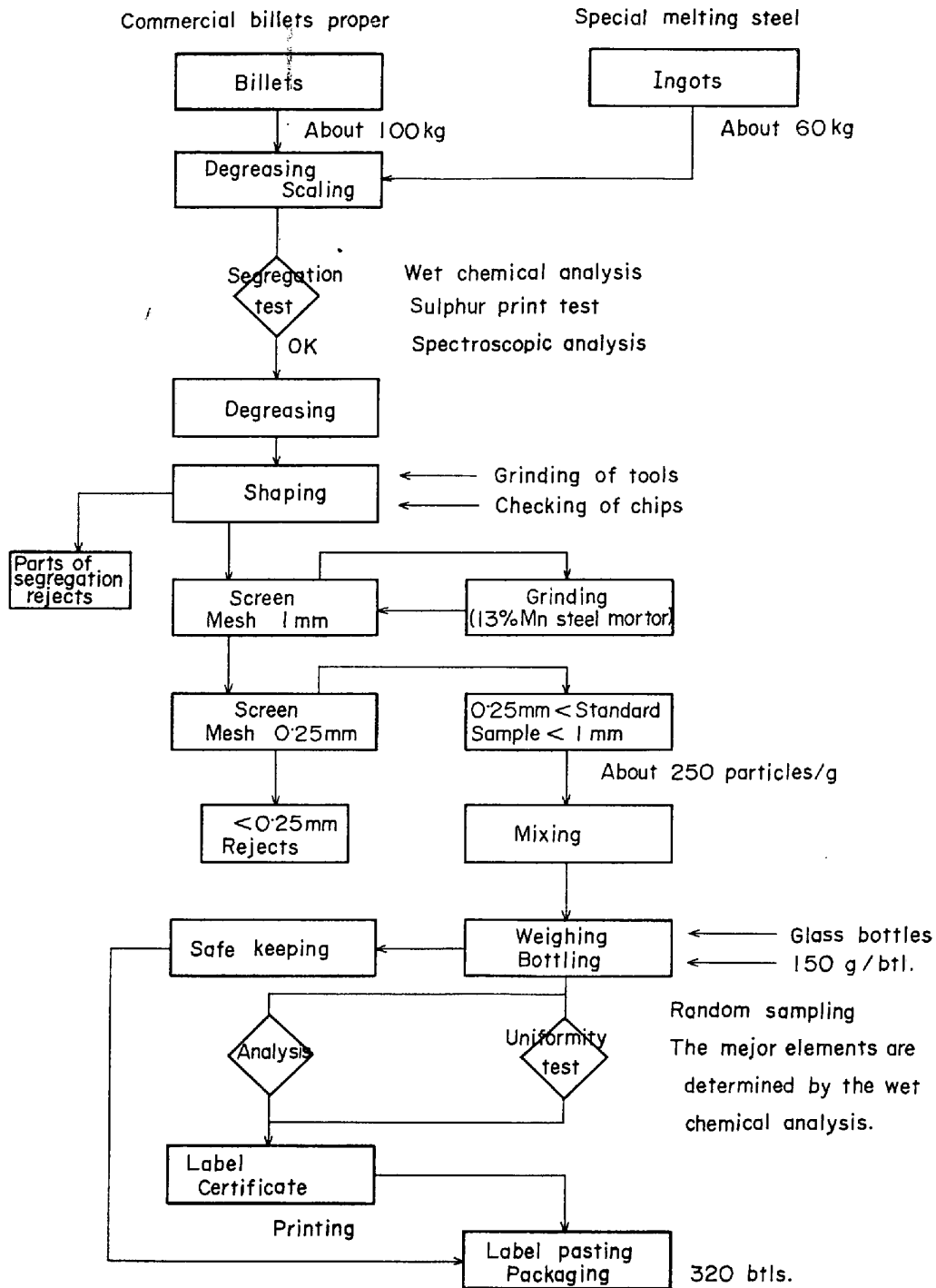


Fig. 1. Preparation flow sheet of Japanese standards of iron and steel for chemical analysis.

いるような成分も参考値として追加するようにしている。

(4) 細則4 分析担当所 分析担当所は、鉄鋼に関しては2グループに分けている。すなわちAグループは大学官公庁研究所と普通鋼メーカーを中心とするもので、Bグループは大学官公庁研究所と特殊鋼メーカーを中心とするものである。鉄鉱石、フェロアロイ、鉱石な

どもそれぞれ分析担当所を決め、標準試料に関する情報活動を密にしている。通常分析所数は10~11所としている。

(5) 細則5 分析作業標準 分析方法は、日本工業規格(JIS)に規定されている最新の化学分析方法によるのを原則としているが、それと同等以上の正確さを有することが確認されている場合は、他の方法によつて

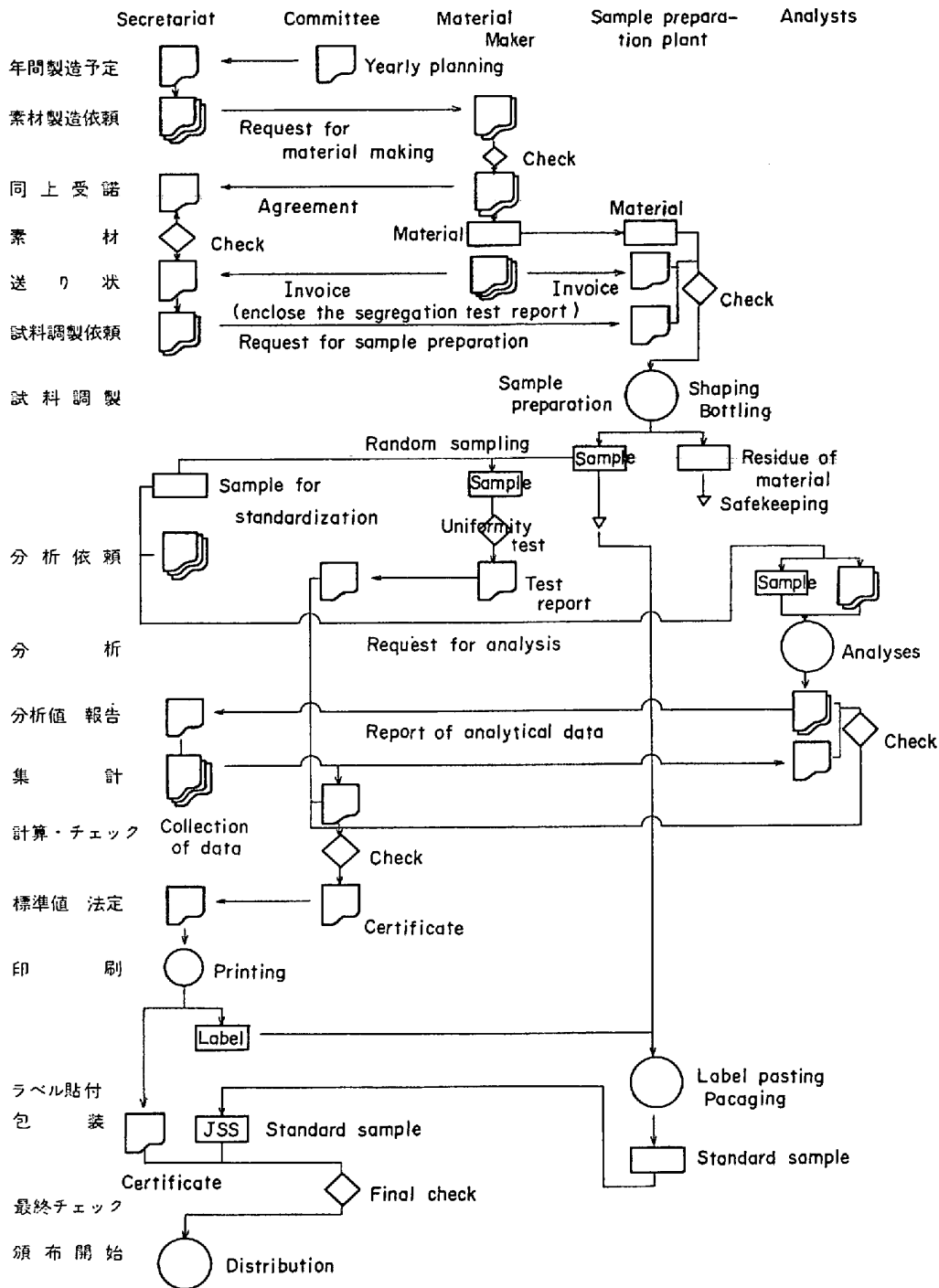


Fig. 2. Manufacturing process flow sheet of Japanese standards of iron and steel.

もよいことにしている。むしろ最近では、特定の方法に片寄ることを恐れ、分析所の自由意志にまかせ、数多くの情報を収集するよう努力している。

分析は独立2回行ない、その範囲が JIS G1201 鉄鋼分析方法通則解説に示されている所内許容差内であることを確認した上、2個のデータを報告する。また分析のさいは必ず類似組成の標準試料（日本鉄鋼標準試料と

限定せず、数多くの標準試料と対比させている）を平行的に測定し、正確さを確認することになっている。

(6) 細則6 分析結果表示けた数 分析結果表示けた数は、JIS に準ずるかあるいは鉄鋼各社の慣習に準じて統一している。

(7) 細則7 標準値の決定方法 報告された分析結果から各所平均値(\bar{x}_i)、全平均値($\bar{\bar{x}}$)、各所範囲(R_i)、

Table 3. Number of Japanese standards of iron and steel.

Number of JSS	Classification
100~139	Pig and cast iron
150~179	Alloying steel for calibration
180~399	Steel for single element determination only
400~499	Pure iron and carbon steel
500~699	Alloying steel and high temperature alloy
700~799	Ferroalloy
800~899	Iron ore and other ores
900~999	Slags, Dust, Refractory, etc.

各所平均値の標準偏差(σ_x)および全範囲(R_{max})を計算する。この計算結果からつぎの3段階の検定を試みる。

- i) 各所範囲(R_i)が所内許容差内にあること。
- ii) 各所平均値(\bar{x}_i)が $\bar{x} \pm 2\sigma_x$ 内にあること。
- iii) 更新する標準試料の場合は、全範囲(R_{max})が旧標準試料の標準偏差と比較して 3σ 限界内にあること。

以上の単純な検定のほか、分析技術的な判断を加えてデータを取り扱い、在京委員会に付議して標準値を決定する。なおこの作業を着実にこなすため、事務局で作成した分析成績表(案)を分析各所に送付してチェックしさらに上記の各種検定は標準値決定計算書を用いて成分毎に行ない、最終的に分析解析値一覧表を作成して会議資料としている。この分析解析値一覧表は、標準値決定のつど鉄鋼標準試料委員会ニュース(後述)に掲載するので参考にされたい。

(8) 細則8 成績表とラベル 成績表とラベルの様式についても詳細に決められている。

(9) 細則9 事務手続 素材製造依頼から試料の頒布開始にいたるまでの一連の事務手続について示されている。日本鉄鋼標準試料の製造系統図を Fig. 2 に示す。

(10) 細則10 その他 日本鉄鋼標準試料の番号のつけ方などが示されている。日本鉄鋼標準試料につける JSS No. のつけ方の概要を Table 3 に示す。

4. 最近の活動実績

4.1 規定集の作成ならびに内規の大改定

昭和34年から始つた新規構想による日本鉄鋼標準試料体系も昭和41年になつてようやく標準化され、内規が整備された。その後、時代の変遷とともに実際面にそぐわない点が生じてきたので昭和47年2月に内規の大改定を行ない、あわせてそれまでバラバラになつていた規定類をとりまとめて規定集を作成した。この規定集に盛り込まれている内容の概要は、前述のとおりである。ま

たこのとき、これまでは大部分が日本鉄鋼協会での委託販売的であつたものを、日本鉄鋼協会が積極的に調製販売するような制度、つまり素材実費買い取り・調製請負制度に改め、さらにその時代に即応した頒布価格に改定した。

4.2 限定品種の製造頒布

この限定品種として製造したのものには“けい光X線分析用標準試料”(Fe基二元合金85種、Fe基三元合金81種、計166種)があり、10セットのみ製造し、うち7セットを限定頒布し、残り3セットは、この種の試料の公共性を考慮してリース制度を設け、広く一般に利用してもらうことにした。この制度の詳細については“鉄と鋼”Vol.60(1974)1, N14を参照されたい。

また限定品種に切替えたものとしては、酸素分析専用鋼がある。このものは住友金属工業(株)中央技術研究所の指導により、住友特殊金属工業(株)が粉末冶金法で製造した特注品である(詳細は“鉄と鋼”Vol.59(1973)12, N179を参照されたい)ため頒布価格が高く、従つてユーザーは“酸素含有率の原器”的な取り扱いをしていることがアンケートの結果判明した。実際的にはこのように立派な製造技術を持ちながら製造量と需要のアンバランスから経営的に成立しなくなる点が生じてきたのはこの例ばかりではないだろうが今後じゅうぶんに考慮しなければならないことである。

この他今後製造する新鋼種は、普遍的なものを除いては限定品扱いとしていることに注目していただきたい。むしろこの時点で、最近の鉄鋼業界における製造品種と分析技術とを対比させながら、日本鉄鋼標準試料の新体系を考える時期がきているものと推察している。

4.3 最近の新製品

昭和47年から前述の限定品のほかに新製品製造計画をたて、すでにその一部が新製品化されている。昭和48年末までに頒布開始されたものはつぎのとおりである。

- (1) ハマスレー鉄鉱石(赤鉄鉱) JSS 803-1
- (2) 焼結鉱(自溶性) JSS 851-1
- (3) マンガン鉱石 JSS 860-1
- (4) クロム鉱石 JSS 870-1
- (5) シリコマンガ ン JSS 705-1
- (6) 酸素分析専用鋼(O:約30ppm) JSS 181-1
- (7) 酸素分析専用鋼(O:約600ppm) JSS 186-1
- (8) 耐熱合金(インコロイ 800) JSS 680-1
- (9) 耐熱合金(インコロイ 800) JSS 680-2
- (10) 耐熱合金(インコネル 600) JSS 683-1
- (11) 鋼中ガス分析機器管理試料 JSS GS-1a

これで前述の限定品を加え、日本鉄鋼標準試料の品種

数は、化学分析用：105種、機器分析用：220種、計325種にのぼり、世界最大級の品種を誇る鉄鋼標準試料となった。

4.4 近日中に頒布開始予定の新製品

すでに製造に着手し、昭和49年度中に頒布開始できる品種はつぎのとおりである。

- (1) 鉛快削鋼
- (2) いおう快削鋼
- (3) アルガロポ鉄鉱石（ズンゲン鉄鉱石の代替品）
- (4) 茂山鉄鉱石（テキサダ鉄鉱石の代替品）
- (5) ローブリバー鉄鉱石
- (6) サベージリバー鉄鉱石（ペレット）
- (7) 微量元素シリーズB 8種1組（化学分析用）
- (8) 同上（機器分析用）
- (9) 微量元素シリーズC 6種1組（機器分析用）

これらを加えると日本鉄鋼標準試料は、化学分析用：117種、機器分析用：234種、計351種の多数に及ぶものになる。さらにこれらのほかに純鉄、マグネシウム入鉄、含セレンステンレス鋼、シリコクロム、高炭素フェロクロムなども製造するよう計画している。

なお、微量元素シリーズBとは、Ni, Cr, Mo, Ti, As, Sn, Ca, V, Co, Al, B, Nb, Zr, Sbを微量4段階に含有させたシリーズで、微量元素シリーズCとはCe, Bi, Zn, Teを微量6段階に含有させたシリーズである。

4.5 ガス分析機器用管理試料 (GS-1a)

これは標準試料とはいえないが、ガス分析機器を日常管理することができるように比較的安価に供給できるように配慮してある。前述のように酸素分析専用鋼が限定品種となった現在のこの種の試料のように商用鋼材中から選出した線材の標準試料としての評価を受けるためにも意味があるものと考えている。また酸素(87ppm)、窒素(235ppm)および水素(4.4ppm)の含有量を参考値として示したのは、今後ユーザー各位からの批判を受けて将来への発展を期すためである。なおこの試料の使用例は、“鉄と鋼” Vol. 59(1973) 13, N189に記載されているので参照されたい。

4.6 鉄鋼標準試料委員会ニュース

日本鉄鋼標準試料に関する情報量の不足がユーザー各位からのアンケート集約結果から判明したので、1972年末から“鉄と鋼”誌(巻末黄色ページ)に鉄鋼標準試料に関するニュースを掲載し始めた。このニュース欄には日本鉄鋼標準試料に関する更新品、新製品のお知らせのほか、技術解説も掲載し、ユーザー各位への情報としている。参考までにこれまでに掲載された技術解説の標題

を以下に示す。なお今後もこの企画は継続するので期待していただきたいが、一方ユーザー各位からの批判も賜わることを期待している。

- (1) 機器分析用標準試料の解説……標準化シリーズAおよび普通鋼シリーズAについて (Vol. 59, No. 1)
- (2) 標準値はどのようにして決定されるか (Vol. 59, No. 2 および No. 5)
- (3) 機器分析用標準試料の解説……強靱鋼シリーズBおよび工具鋼シリーズAについて (Vol. 59, No. 3)
- (4) 鉄鉱石シリーズ新銘柄の品質……ハマスレー鉄鉱石および焼結鉄について (Vol. 59 No. 6)
- (5) 機器分析用標準試料の解説……ステンレス鋼シリーズ(その1) (Vol. 59, No. 7)
- (6) 昭和47年度鉄鋼標準試料委員会年報 (Vol. 59, No. 8)
- (7) 機器分析用標準試料の解説……ステンレス鋼シリーズ(その2) (Vol. 59, No. 9)
- (8) 鋳物用鉄鋼標準試料の品質 (Vol. 59, No. 10)
- (9) 酸素分析専用鋼シリーズ (Vol. 59, No. 12)
- (10) 鋼中ガス分析用管理試料の使用例 (Vol. 59, No. 13)
- (11) 鉄鉱石シリーズ標準試料の解説……経年変化による品位の変動調査結果 (Vol. 59, No. 14)
- (12) けい光X線分析用標準試料の賃貸借契約について (Vol. 60, No. 1)
- (13) 世界における鉄鋼標準試料について (Vol. 60, No. 2, No. 3, No. 5)

4.7 日本鉄鋼標準試料の製造上の進歩

標準試料は、厳密には目的とする構成成分の偏析は認められず、標準値決定のための分析値もそのばらつきが極めて小さくしかも真値に極く近い標準値を示すものでなければならぬはずである。一般に鉄鋼標準試料では、ある程度の偏析も分析値のばらつきも避けられるものではない。この「ある程度の……」の量はその標準試料の信頼性を評価する大きな因子になっている。

真値に極く近い標準値を示しているかどうかについては後述するとして、これまでは、冶金学的にみてもつとも偏析の少ないと思われるところから経験的に圧延鋼片を採取し、各面の対角線上から3～5か所穿孔してサンプリングし、主要成分を化学分析してその分析値が所内許容差内であれば偏析のない鋼材と判断し、許容差を越えた場合は偏析のある鋼材として棄却するかあるいは越えた部分のみを切り捨て部とし、チップ試料切削のさい切除するというやり方をとってきた。

しかし、化学分析用のチップ試料の場合は、切削後混

和すれば素材内部での若干の偏析は無視できるようになるが、機器分析用のデスク試料では素材の偏析はそのまま試料の偏析となる。この問題を解決するための努力はそのまま機器分析用標準試料発展の歴史ともなる。現在機器分析用のデスク状標準試料の調製方法は、つぎの4方法であるがそのうち最近は(3)および(4)の方法を採用するように進歩してきた。

(1) 大きな圧延鋼片を偏析調査し、偏析の少ない部分からデスク試料を切り出す。

(2) 圧延比を大きくして、偏析部を圧縮して特定箇所に集め、デスク試料を切り出す。

(3) 大きな圧延鋼片を四つ割りし、鋼片自身の中心部にあたる偏析部を切り捨てたのち鍛伸してデスク試料を切り出す。

(4) 特殊溶製鋼塊を丸棒に鍛伸し、これを消耗電極としてコンシューマブルアーク法により再溶解したのちさらに丸棒に鍛伸してデスク試料に成形する。……標準化試料Aシリーズの調製方法……このシリーズの評価については岡崎、河島の報告⁴⁾を参照されたい。

また、粉末試料の場合は、その粒度分布状態が試料の偏析を起す因子となるので、調製後に必ず粒度分布を調べ、粒度毎の主要成分の含有率をみて問題ないことを確かめている。また、X線回折法による同定法などで鉱物組成を調べるとか、発光分光分析法で他の含有成分を調べ標準値を決定する上での必要な情報を収集している。これらはそのつど鉄鋼標準試料委員会ニュース欄に記載するので参照されたい。

5. 標準試料の評価と今後の問題点

市販標準試料として持つべき条件を整理してみると、つぎの2点に集約できる。

- (1) 標準値の信頼性が高いこと。
 - (2) 試料が適切な価格で、円滑に入手しやすいこと。
- 以下それぞれについて詳述することにする。

まず標準値の信頼性を評価する判断項目としてはつぎのことが挙げられる。

- i) 正確度が高いこと。
- ii) 正確度で判断しにくい場合は(例えば機器分析用標準試料の標準値のような場合)再現精度が高いこと。……低合金鋼の機器分析用日本鉄鋼標準試料についてその再現精度を共同実験した結果 NBS 試料 1160 シリーズと比較して遜色がないことを岡崎・河島が報告⁵⁾している。
- iii) 経年変化をしないこと。
- iv) チップ状かあるいは粉末状試料の場合は、粒度分

布が狭くしかも正規分布していること。

v) デスク試料の場合は、面内および厚さ方向に含有率の差やばらつきが許容差内であることのほか、結晶粒度、介在物や析出物の状態が同一シリーズ内で可及的に類似していること。

- vi) 試料容器からの汚染がないこと。
- vii) 共存する他成分の含有率が明示されていること。
- viii) 分析証明書が完備していること。
- ix) 取り扱い説明書が付いていること。

標準値の正確度については、直接化学量論的な分析方法(例えば重量法あるいは容量法に属する方法)の求める必要があるが、一般にこれらの方法は古典的な分析方法が多く、現状の化学分析要員の技能では必ずしも良好な分析精度は期待できないようである。このもつとも良い例は、硫酸バリウム重量法による鉄鋼中のいおう定量方法である。

これに反して、現状でもつとも普遍的な分析方法である分析機器を介して分析する方法(吸光光度法や電量測定法など)は、化学量論的反応を利用する方法ではあるが、標準試料と対比する相対的な測定方法であり、得られる分析値の正確度については標準試料の選び方と選んだ標準試料の正確度に依存してくる。すなわちここに標準試料の重要性が認識されてくる訳である。

さてこのような点で問題になつてくるのは鉄鋼中の炭素含有率である。これまでの日本鉄鋼標準試料の分析値決定のための分析方法の推移を年代別に調べてみると、Table 4 に示すように興味ある事実が判明し、今後標準値決定に関して反省すべき材料となつた。

この表に示すように 1971 年以降においては、直接化学量論的な分析方法である重量法やガス容量法を採用している分析所は皆無となつた。もちろん分析機器を導入する時点でじゅうぶん検討済みであるはずであるが今後年数が経過し、標準試料の更新も繰り返されていつた場合、標準試料のみに依存して分析した値の正確度について疑問を持たざるを得なくなるであろう。標準値決定の

Table 4. Transition of methods of carbon determination in steel (Japanese standards of iron and steel). (%)

Methods	Period				
	1957	1964	1966	1968	1971
Combustion-Gravimetry	38	25	8	0	0
" Gas-Volumetry	62	56	33	8	0
" Electro-conductometry	0	19	33	50	45
" Coulometry	0	0	25	42	55

Table 5. Precision of carbon determination in steel standard sample.

Standards	JSS (Japan)	BAS (UK)	NBS (USA)
Range (%)			
0 ~ 0.5	0.0162C + 0.0005	0.0162C + 0.0010	0.0108C + 0.0010
0.2 ~ 1.2	0.0077C + 0.0019	0.0077C + 0.0019	0.0077C + 0.0019
Numbers of sample used	88	63	36
Manufacturing period	1964~1971	1945~1968	1944~1960

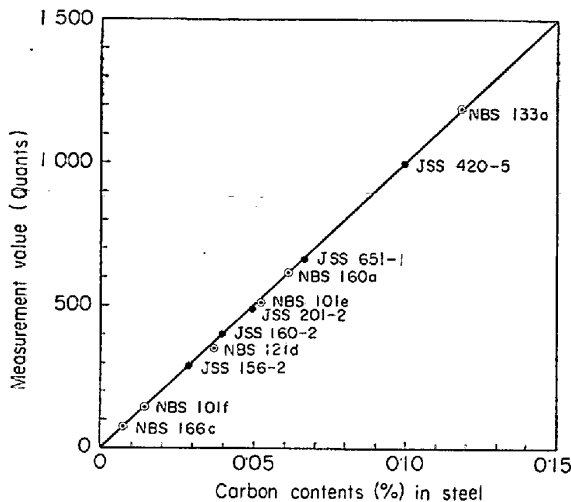


Fig. 3. Calibration curve prepared with JSS and NBS for carbon determination in steel.

ための分析方法あるいは標準値の管理方法についての基本線を確立しておく必要があるものと考えている。

念のため英国鉄鋼標準試料 (BASと略) の炭素定量方法は、1950年代では全部燃焼重量法、1960年頃になって一部低圧測容法や電気伝導度法が採用され、1968年にさらに非水溶媒滴定法が採用されているが全般的に直接化学量論的に分析する方法の採用が多く、前述の日本鉄鋼標準試料 (JSSと略) の場合と比較すると基本的に大きな差のあることがわかる。このことはむしろ BAS の方に“一次標準”的な価値があると評価してもよい。

しかし、現時点における JSS 中の炭素標準値に問題がある訳ではないので安心されたい。Fig. 3の結果 (日本冶金工提供) がそれを立証している。このデータは、1956~1960年に製造された米国標準試料 (NBSと略) …採用している分析方法は、重量法:7, ガス容量法:2の割合である…と、1968~1971年に製造された JSS…採用している分析方法は、電量測定法と電気伝導度法…を用い、燃焼電量測定法によって測定したもので、両者のデータが一直線上にプロットされていることから、JSS の炭素分析値の正確度が世界的に定評のある NBS のそれと同程度であることがわかる。またこれを分析精

Table 6. Average yield rate of sulphur determination in steel standard samples by combustion method.

Standards	NBS (USS)	JSS (Japan)	BAS (UK)	BAM (Germany)	IRSID (France)
Average yield rate (%)	89.4	93.0	95.3	98.2	96.2
Numbers of sample	4	2	6	5	4

度の面からみても Table 5 の結果が示すように JSS が BAS および NBS と同程度の信頼性があることがわかる。

炭素以外の成分もほとんど問題はないが、いおうの標準値のみが標準試料の製造国によつて含有率レベルが異なっていることが実験的に判明しており、大きな問題となつている。

Table 6 の結果は、燃焼-ほう酸ナトリウム滴定法 (ISO-R671) によつて分析した値を解析したもので、標準試料別に標準値に対する平均収率を示したものである (特殊製鋼提供)。Table 9 の結果のように一般的に欧州系標準試料 (BAS, IRSID, BAM) が JSS および NBS に比較して高い収率を示していることがわかる。換言すれば、JSS および NBS は、そのいおう標準値が欧州系標準試料のそれよりも若干高値を表示していることができる。

この原因は鉄鋼中のいおう定量方法の基準法ともいうことができる硫酸バリウム重量法の操作的な差であろうと考えられる。

すなわち、BAS の標準値決定の主体をなす分析方法である British Standard 1121, Part 1A:1957 法では硫酸バリウム沈殿の洗液からのいおう分の回収をしていないのに対して、NBS の標準値決定のための分析方法の主体をなす ASTM E30-68 法および JSS のそれをなす JIS G 1215-1968 法は、洗液からいおう分を回収する操作を行なつてのことである。硫酸バリウム重量法を適用するには、高度な分析技術を要するので上述のこ

とのみが各国間の標準値のレベル差とは考えられないが、このような問題の解決にこそ国際標準化機構 (ISO: International Organization for Standardization) の場を大いに利用すべきであろう。またこの問題解決のため国内では、日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会 (主査: 新見敬古氏)* の下部機構として第2次いおう分析小委員会 (小委員長: 津金不二夫氏) が設置されて活動中であるのでその成果に期待している。

標準試料の信頼性評価の他の項目についての詳述は、紙面の都合で省略せざるを得ないが、委員会としては日本鉄鋼標準試料が現時点においても全世界においてじゅうぶん信頼される標準試料として流通しているものであることを自負しているし、また今後ともさらに信頼性を増大するための努力を惜しまないことを付言しておく。

適切な価格でしかも円滑に入手しやすくする条件についても長期的な計画のもと、年間計画ならびに期間計画を立案し、品切れの防止につとめ、さらに適切な製造量の設計や製造方法の改善を図ることによりコストダウンを行ない、頒布価格を適切に維持するようにつとめるなどユーザー各位の便を図るようにしているので今後期待されたい。

6. む す び

最近日本国内でも化学標準物質に関する認識が深まり昭和48年度事業として“標準物質調査委員会”が工業技術院の委託を受けて日本規格協会に設立され、種々の

* 昭和49年9月以降 岸高 寿氏に交替した。

調査を行なった。当委員会はこの調査委員会に積極的に協力し、鉄鋼標準試料に関する情報を提供した。今後産業界の発展とともに鉄鋼標準試料を含めて化学標準物質の必要性が増大してきて、一協会のみが関与する標準試料だけではなく、国家的機構あるいはISOの機構の中での委員会として活動する時代が到来するかも知れない。

これまで日本鉄鋼標準試料についての全体的な情報が不足勝ちであつたので、今回“鉄と鋼”誌に分析特集号が企画された機会にとりまとめて発表したが、与えられた紙面の都合もあつて説明の不じゅうぶんな点があつたことをお詫びする。またこの機会に鉄鋼標準試料委員会メンバー各位の日頃のご協力に紙上を借りて厚く御礼を申し上げ、ユーザー各位の深いご理解とご協力により、さらに日本鉄鋼標準試料の信頼度向上に努力していきたい。今後ともどしどしご意見やご叱責をお寄せいただくことをお願いする。

文 献

- 1) 神森大彦: 新鉄鋼標準試料について, 分析化学, 16 (1967), p. 1266~1275
- 2) E. JAUDON: Les Échantillons-Types Français en Sidérurie, Chimie Analytique, 38 (1956) p. 195~200
- 3) 岡崎, 河島: 低合金鋼の機器分析用日本鉄鋼標準試料の評価, 鉄と鋼, 58 (1972) p. 533~548
- 4) 岡崎, 河島: 低合金鋼の機器分析用日本鉄鋼標準試料の評価—標準化試料Aシリーズ, 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1718~1728