

## 鉄鋼標準試料委員会ニュース

No 19

## I 「けい光X線分析標準試料」貸出しについて

けい光X線分析標準試料を10セット製造し分譲いたしましたところ大変なご好評をいただき短期間に7セット分譲いたしました。本標準試料はFe基二元合金85種類、Fe基三元合金81種類、計166種類が1セットになっておりますように、種類が多く、さらに製造、調製に莫大な経費と労力がかかるため再度製造することは困難視されております。したがって広くご利用いただくため下記要領により3セットを貸出すことにいたしました。

## 「けい光X線分析標準試料」貸出しについて

- |            |   |
|------------|---|
| 1 貸借期間     | 基本として1ヶ月間   |
| 2 貸賃料      | 月額 300,000 円  |
| 3 貸賃契約について | 貸出しご希望の方は契約書（別書類あり）を交わしていただきます。                     |
| 4 お問合せ先    | 日本鉄鋼協会 総務部庶務課<br>〒100 千代田区大手町 1-9-4 TEL 03-279-6021 |

## II 技術解説

世界の鉄鋼標準試料について

- |                |       |
|----------------|-------|
| 1. まえがき        | } I   |
| 2. 鉄鋼標準試料の分類   |       |
| 3. 各国標準試料の詳細   | II    |
| 4. 各国標準試料の分析精度 | } III |
| 5. 鉄鋼標準試料の問題点  |       |
| 6. 参考図書および資料   |       |

上記内容を前回より3回に分けて掲載いたしました。

## 4. 各国鉄鋼標準試料の分析精度

各国鉄鋼標準試料の分析精度を調査した結果をつぎに示す。

## 4.1 概要

標準試料の分析成績表に記載されてあるデータは、その製造国の代表分析値であり、目標分析精度を表現しているともよい。そこで、日本、イギリスおよびアメリカの代表的な鉄鋼標準試料合計187種のデータを解析し、各国の分析精度を調査した。今回は、鋼中の5成分について比較した。その結果、わが国の分析精度は、低濃度域で良く、高濃度域で比較的悪いことがわかった。その原因は、電量測定法や吸光光度法の採用で低濃度域で高精度で、高濃度域では、検量線の作成方法あるいは標準化方法の不統一のため所間精度が大きくなったものと考えられる。これに対して、イギリスおよびアメリカは、一般に重量法や容量法などのオーソドックスな方法の採用により、低濃度域では比較的精度は悪いが、高濃度域での精度が良いものと考えられる。今後、分析方法決定に当っては、検量線作成方法ならびに管理方法の明確化を計かるよう提案する。

## 4.2 調査した標準試料とデータ

- (1) 日本…日本鉄鋼標準試料（日本鉄鋼協会）JSS と略……88種  
分析所数が11~12と一定しており、各所2個の繰返し分析データが記載されているので、予め各所の平均値を求めておいた。
- (2) イギリス…British Chemical Standards (Bureau of Analysed Samples, Ltd) BAS と略……63種  
分析所数がまちまちなので5~12の分析データを解析した。
- (3) アメリカ…National Bureau of Standards (U.S. Department of Commerce) NBS と略……36種  
分析所数がまちまちなので5~12の分析データを解析した。なお、マンガンは過硫酸酸化・亜硝酸滴定法、りんはモリブデン酸塩・アルカリ滴定法、いおうは燃焼よう素滴定法による値を中心にデータを解析した。

## 4.3 分析精度の計算

分析精度は標準偏差（s）で示すことにし、つぎの式で計算した。

$$s = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} \quad \text{ただし} \quad d = (\bar{x} - x_i) \\ n = \text{分析所数}$$

各試料とも分析所毎のデータを解析したので、この分析精度は所間誤差あるいは所間精度とみてもよい。

## 4.4 分析精度計算式

JSS 88種、BAS 63種、およびNBS 36種、合計187種のデータを成分毎に含有率と分析精度〔ここでは標準偏差（s）で示す〕との関係図をプロットし、関係式を一回帰式で求めた。その結果を表6に示す。この式の第一項の係数を精度係数、第二項を零点精度と呼ぶことにする。なお、参考のため日本工業規格分析方法決定のさい共同実験した結果から求めた所間精度計算式も併記した。

表 6 各国標準試料の分析精度計算式

成分	適用範囲 (%)	JSS	BAS	NBS	JIS 法の精度
C	0 ~0.5 0.2~1.2	0.0162C + 0.0005 0.0077C + 0.0019	0.0162C + 0.0010 0.0077C + 0.0019	0.0108C + 0.0010 0.0077C + 0.0019	0.0172C - 0.0002 (電量測定法)
Si	0 ~0.2 0.2~1.0	0.0245Si + 0.0017 0.0073Si + 0.0051	0.0245Si + 0.0017 0.0073Si + 0.0051	0.0118Si + 0.0020 0.0062Si + 0.0031	0.0016Si + 0.0086 (吸光光度法)
Mn	0 ~0.7 0.7~1.6	0.0120Mn + 0.0030 0.0120Mn + 0.0018	0.0110Mn + 0.0030 0.0076Mn + 0.0028	0.0076Mn + 0.0010 0.0093Mn - 0.0024	0.0139Mn + 0.0012 (吸光光度法)
P	0 ~0.03 0.03~0.09	0.0270P + 0.00035 0.0184P + 0.00056	0.0274P + 0.00048 0.0184P + 0.00056	0.0274P + 0.00068 0.0184P + 0.00056	0.0605P + 0.0002 (吸光光度法)
S	0~0.07	0.0102S + 0.00077	0.0044S + 0.00125	0.0192S + 0.00102	0.0163S + 0.0010 (燃焼中和滴定法)

## 4.5 考 察

## 4.5.1 零点精度 (含有率 0% における見掛け上の精度)

この精度は適用した分析方法の感度あるいは各国の標準試料の重点のおきどころなどを知る上に重要な精度であり、特に低濃度側の分析精度計算式を評価するのに必要である。各国ともこの零点精度に大差はないが、アメリカのりん、およびイギリスのいおうの零点精度が悪いのが注目される。これは、それぞれ、モリブデン酸・アルカリ中和滴定法および重量法などの比較的低濃度域で分析精度の悪い方法を採用しているためであると考えられる。また、参考にした JIS の炭素の零点精度が負側にあることと、けい素のそれが悪いのは実験データ数の不足によるものであり、比較的高濃度側に重点をおいて計算したためであると考えられる。

## 4.5.2 精度係数

この係数は、分析精度の良否を決定する重要な因子である。アメリカの炭素、けい素、マンガンおよびイギリスのいおうの精度係数が小さく、良好であるのが注目される。これらはいずれも、それぞれ、燃焼重量法、過塩素酸脱水重量法、過硫酸酸化亜ひ酸滴定法、硫酸バリウム重量法などのオーソドックスな方法によっていることが共通点としてあげられる。

## 4.5.3 選定精度 (含有率 1% における精度)

この精度は、適用した分析方法の基準的な分析精度であり、精度計算式を一次回帰式で表現した場合は、前述の零点精度と精度係数によって決まるものである。これは、高濃度側の分析精度計算式を評価するのに役立つ。この精度で特に問題にしなければならないところはないが、強いてあげれば、日本とイギリスのけい素、および日本のマンガン 0.010% を越えていることである。これは、けい素については、過塩素酸脱水重量法とモリブデン青吸光光度法が混用されていること、マンガンについては、過マンガン酸吸光光度法における検量線の作成方法で所間精度をやや大きくしている原因と考えられる。よく管理された状態における選定精度は、0.010% 以下であろう。あるいは、標準試料の分析値であるのならば 0.010% 以下にすべきであろうと考える。各国の選定精度を表に 7 示す。

表 7 各国標準試料の選定精度

成分	適用範囲 (%)	JSS	BAS	NBS	JIS 法
C	0 ~0.5 0.2~1.2	(0.0167) 0.0096	(0.0172) 0.0096	(0.0118) 0.0096	0.0170
Si	0 ~0.2 0.2~1.0	(0.0262) 0.0124	(0.0262) 0.0124	(0.0138) 0.0093	0.0102
Mn	0 ~0.7 0.7~1.6	(0.0150) 0.0138	(0.0140) 0.0104	(0.0086) 0.0069	0.0151
P	0~0.03 0.03~0.09	(0.0274) (0.0190)	(0.0279) (0.0190)	(0.0281) (0.0190)	(0.0607)
S	0~0.07	(0.0110)	(0.0056)	(0.0202)	(0.0173)

(注) 表中の ( ) 内の数値は、計算式の延長上の点であるので、参考値である。

## 4.5.4 各国標準試料の精度範囲

- (1) J S S ... 1971年以前に製造されたものは、独立 2 回の各分析値を全部プールして、トンプソンの棄却検定を行なってきたことになっているが、今回 2 s 検定 [ $(\bar{x} \pm 2s)$  の範囲外を棄却] を行なったところ、相当数の範囲外のデータがあった。

(2) BAS...2s 検定を行なってみたところ、棄却されるデータはなかった。

(3) NBS...BASと同様

#### 4.6 結論

一般に、日本の分析精度が低濃度域において良いのは、電量測定法、吸光光度法などを適用しているからであり、反対に、高濃度域において精度が悪いのは、電量測定法や吸光光度法における検量線の作成方法が不統一であるからであろうと推察される。今後は、分析方法が重量法や容量法から、さらに、相対的な方法に推移してくるので、検量線の作成方法あるいは標準化方法について適確な規定が必要になってくるものと考えられる。これらについては、イギリスおよびアメリカにおけるオーソドックスな方法の適用による比較的高濃度域での高精度がそれを物語っている。

なお、データとしての記述はしなかったが、高速度鋼中のけい素およびりんの定量方法や有色成分含有の場合の吸光光度法の分析精度が特に不良であることも今後解決しなければならない問題点である。

### 5. 鉄鋼標準試料の問題点

#### 5.1 銑鉄の機器分析用標準試料

銑鉄の機器分析用標準試料（平盤状）は、NBS および BAS (BICRA Spectroscopic Standards) から発売されている程度で、成分的に、金属組織的に、また購入價格的に使用者が満足しているようなものではない。この場合は、鋼の場合と異なり、均質のものを多量に製造することが困難であることと、金属組織（白銑やねずみ銑の別）によってその取扱いが大幅に異なることのために日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会としてもまだ製造にふみ切れない状態にある。この問題の解決のためには、それ相当の研究費用が必要であろうと考えられる。

#### 5.2 いおう標準値の正確さ

各国鉄鋼標準試料中のいおうを燃焼-滴定法 (ISO R-671) によって定量してみると表 8 に示すように、その収率が異なっている。これには分析方法の問題も別に解決しなければならない点があることは事実であるが、各国のいおう標準値にも多くの問題を含んでいることも事実のようである。一般的に、欧州系標準試料の収率に比べ JSS, NBS は低い収率の結果が得られている、この実験では、試料数が少ないので、そのみで断定するのは危険であるが、PRONK\*\*も NBS のいおう表示値が欧州系標準試料のそれに比べて比較的大きな系統的偏差を示していることを実験的に指摘している。その差は、鋼の場合で 0.0023%、銑鉄の場合で 0.0044% であるとも述べている。

鉄鋼中の他の成分では、上記のようなことはないが、いおうのみは異状で、今後の大きな課題であることを表 8 は物語っている。

#### 5.3 その他

鉄鋼標準試料については、比較的研究が進んでいるが、それのかかえている問題点は前記 2 件のみにとどまらず、まだ数多くの問題点を持っているものとみてよい。その例をつぎに述べておく。

- (1) 標準値決定のための絶対的分析方法の技術ならびに装置の保存
- (2) 鋼中水素定量用標準試料の製造
- (3) 極微量元素定量用標準試料の製造
- (4) 検量線作成用標準試料シリーズの整備
- (5) 機器標準化用管理試料の安価製造方法の確立
- (6) 粉末試料の適正粒度構成の確認

### 6. 参考図書および資料

- (1) 標準試料ハンドブック：日本分析化学会標準試料研究懇談会編（産業図書）（1972）
- (2) 標準試料マニュアル：日本規格協会標準試料分科会編（日本規格協会）（1969）
- (3) 鉄鋼化学分析全書（第 1 巻）：日本学術振興会製鋼第 19 委員会編（新版）（1963）229～252 ページ
- (4) NBS Special Publication 260 (July 1970 Edition) Catalog of Standard Reference Materials, 260 Supplement (July 1971)
- (5) (BAS) British Chemical Standards and Spectroscopic Standards prepared and issued by Bureau of Analysed Samples Ltd. List No 437, April, 1971
- (6) (IRSID) Échantillons-Types prepares par IRSID  
Reperes Spectrographiques prepares par IRSID
- (7) Certified Standard Samples of Steels, Ferro-alloys and Non-metallic Products Uncertified Spectrographic Standards (IRSID)

\* 特殊製鋼(津金)：鉄共研，化学分析分科会資料 CA-891 (1973)

\*\* PRONK, H.F.: MG/D/Conf. Proc./518/71

- 
- (8) (B.A.M.) Analysen-Kontrollproben-Verzeichnis (1973)
  - (9) Umschau **V** Analysenkontrollproben: Stahl u. Eisen 90 (1970) Nr. 21, 1160~1161
  - (10) Nouvelle Nomenclature Europeenne, IRSID Cos.72~212 (1973)
  - (11) 日本鉄鋼標準試料: 日本鉄鋼協会 (1973)
  - (12) Chemical and Spectrographic Standard Samples: Czechoslovakia (1971)
  - (13) Brammer Standards Quality Analytical Standards
  - (14) Secondary Standard Samples for Spectrographic Analysis: The International Nickel Company Inc. (1971)
  - (15) Minco Pin Standards
  - (16) 平野: 欧米各国鉄鋼標準試料視察報告 (1966)
  - (17) 神森: 欧米視察報告 (1971)
  - (18) 石井: NBS における化学分析の標準試料について, 日本金属学会会報, 12 (1973), No 2, 124~126
-