



## 機器分析用低合金鋼シリーズ標準試料の評価

井樋田 睦\*・佐藤 利光\*<sup>2</sup>

### Evaluation of Japanese Standards of Iron and Steel —Low Alloy Steel Series A— Instrumental Analysis by Emission Spectrometry

Mutsumi IHIDA and Toshimitsu SATO

#### 1. はじめに

発光分光分析あるいは蛍光X線分析などのための機器分析用低合金鋼標準試料の市販品としては、古くから米国の NBS や英国の BAS などが広く知られている。わが国では、日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会によつて製造されている数種の低合金鋼用標準試料（検量線シリーズ、強じん鋼シリーズ A, B, 肌焼鋼シリーズ、工具鋼シリーズなど）があり、その他に昭和 55 年には新たに低合金鋼シリーズ (JSS 150-6~155-6) が製造された。このシリーズは以前に製造されたものと異なり、C, P, S の濃度も段階的に変え、検量線の作成に使えるようにしたものである。

発光分光分析分科会は鉄鋼標準試料委員会からの依頼により、この新低合金鋼標準試料シリーズについて実用的な面からの評価を行つた。評価のための共同実験は幹事事業所（7 所）で行い、昭和 55 年 11 月の第 37 回発光分光分析分科会で結果を報告した（発光-715）。本報告は、その評価共同実験の概要と結果をまとめたものである。

#### 2. 評価方法

標準試料を評価するための公的基準はないので、使用者の立場から、評価項目と評価方法を次のように定めた。

##### (i) 均質性の評価

試料内の偏析の有無、ばらつきの程度を評価する。

方法； 試料を研磨後、研磨面内の任意の 3 点を連続的に発光・測定し、測定値のばらつきを他種の標準試料

と比較する。

##### (ii) ロット内の同質性の評価

標準試料は 1 ロットにつき数十セット以上が全く同質のものとして市販されるはずである。これが本当に同質といえるかどうかを評価する。

実際に全数検査を行うことは不可能なので、任意に抽出した 2 セットについて調査する。

方法； セット間に均質性や分析値などの差がないかどうかを調査する。

##### (iii) 検量線の信頼性の評価

他種の標準試料と検量線が一致するかどうかを評価する。

方法； 比較する標準試料として、化学組成が類似している NBS 1161~1168 と BAS SS 401~410 を用い、発光強度と標準値の回帰曲線（検量線）を作成し、回帰からの偏り、ばらつきを調査する。回帰曲線作成の場合、標準値の補正（鉄量補正、共存元素の影響補正）を行う。

##### (iv) 実用鋼との一致性の評価

分科会のメンバーが日常の現場分析の対象としている実用鋼試料（鋳込み・急冷）と検量線が一致するかどうかを評価する。

方法； 実用鋼鋳込み試料は実験事業所が提供する。これを他の標準試料群と同様に発光・測定し、JSS 標準試料とのバイアスの有無を調査する。

（実用鋼鋳込み試料は 3 事業所から 10 試料が提供された。それらの化学分析値は各提供事業所によつて決定された。）

昭和 56 年 6 月 1 日受付 (Received June 1, 1981)

\* 本会共同研究会鉄鋼分析部会発光分光分析分科会主査  
日本鋼管(株)技術研究所 工博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

\*<sup>2</sup> 本会共同研究会鉄鋼分析部会発光分光分析分科会主査直属幹事  
日本鋼管(株)京浜製鉄所 (Keihin Works, Nippon Kokan K.K.)

Table 1 Chemical composition (%) of samples.

		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Fe
JSS	150-6	0.48	0.26	0.11	0.044	0.035	0.067	4.00	0.30	0.20	0.006	94.4
	151-6	0.39	0.075	1.48	0.032	0.017	0.11	2.99	0.11	0.046	0.053	94.6
	152-6	0.31	0.37	0.42	0.026	0.043	0.47	2.06	0.50	0.97	0.11	94.7
	153-6	0.23	0.28	0.77	0.012	0.012	0.29	1.02	1.03	(1.23)	0.21	94.8
	154-6	0.12	0.61	1.26	0.007	0.006	0.17	0.51	2.03	0.40	0.32	94.5
	155-6	0.046	0.42	0.27	0.006	0.004	0.36	0.11	3.08	0.70	0.41	94.5
BAS	401	1.06	0.59	1.00	0.042	0.009	0.100	0.025	0.080	0.53	0.52	96.0
	402	1.29	0.27	0.19	0.006	0.023	0.23	0.73	0.55	0.16	0.22	96.3
	403	0.72	0.080	1.69	0.064	0.036	0.17	0.24	0.42	0.080	0.24	96.2
	404	0.67	1.04	0.52	0.050	0.018	0.31	0.46	0.68	0.33	0.100	95.8
	405	0.058	1.38	1.28	0.017	0.060	0.015	0.12	0.21	0.017	0.32	96.8
	406	0.190	0.38	0.53	0.014	0.049	0.32	1.69	2.12	1.03	0.020	93.6
	407	0.50	0.69	0.13	0.033	0.012	0.43	0.61	3.00	0.82	0.23	93.5
	408	0.28	0.24	0.64	0.043	0.030	0.73	4.58	0.090	0.14	0.063	93.1
	409	0.110	1.07	0.48	0.025	0.015	0.23	3.14	1.22	0.77	0.028	92.9
	410	0.39	1.00	0.43	0.066	0.053	0.47	2.04	1.72	0.41	0.46	92.9
NBS	1161	0.15	0.047	0.36	0.053	(0.02)	0.34	1.73	0.13	0.30	0.024	96.4
	1162	0.40	0.28	0.94	0.045	(0.02)	0.20	0.70	0.74	0.08	0.058	96.0
	1163	0.19	0.41	1.15	0.031	(0.02)	0.47	0.39	0.26	0.12	0.10	96.0
	1164	0.54	0.48	1.32	0.017	(0.02)	0.094	0.135	0.078	0.029	0.295	96.7
	1167	0.11	0.26	0.275	0.033	(0.01)	0.067	0.088	0.036	0.021	0.041	97.5
	1168	0.26	0.075	0.47	0.023	(0.02)	0.26	1.03	0.54	0.20	0.17	96.6
As cast sample	1	0.11	0.24	0.40	0.010	0.006	0.01	2.69	0.94	0.21	0.06	95.3
	2	0.17	0.38	1.11	0.017	0.014	0.75	1.21	0.08	0.36	—	95.9
	3	0.16	0.31	0.52	0.022	0.014	0.02	0.03	0.39	0.54	0.28	97.7
	4	0.51	0.28	0.78	0.019	0.007	0.01	0.02	0.90	—	0.17	97.3
	5	0.11	0.24	0.67	0.013	0.004	0.01	3.45	0.07	—	—	95.4
	6	0.32	1.06	0.90	0.022	0.011	—	0.02	0.86	—	—	96.8
	7	0.103	0.033	0.03	0.003	0.003	0.012	3.80	1.64	0.545	—	93.8
	8	0.047	0.207	0.50	0.004	0.004	0.010	0.013	6.25*	0.620	—	92.3
	9	0.12	0.70	0.44	0.012	0.0076	0.01	0.03	1.24	0.49	—	96.9
	10	0.09	0.29	0.50	0.010	0.0078	0.01	0.03	2.20	0.94	—	95.9
Range	JSS	0.046 ~0.48	0.075 ~0.61	0.11 ~1.48	0.006 ~0.044	0.004 ~0.043	0.067 ~0.47	0.11 ~4.00	0.11 ~3.08	0.046 ~0.97	0.006 ~0.41	94.4 ~94.8
	BAS	0.058 ~1.29	0.08 ~1.38	0.13 ~1.69	0.006 ~0.066	0.009 ~0.060	0.015 ~0.73	0.025 ~4.58	0.08 ~3.00	0.017 ~1.03	0.020 ~0.52	92.9 ~96.5
	NBS	0.11 ~0.54	0.047 ~0.48	0.275 ~1.32	0.017 ~0.053	(0.01 ~0.02)	0.067 ~0.47	0.088 ~1.73	0.036 ~0.74	0.021 ~0.30	0.024 ~0.295	96.0 ~97.5
	As cast	0.047 ~0.51	0.033 ~1.06	0.03 ~1.11	0.003 ~0.022	0.003 ~0.014	0.01 ~0.75	0.013 ~3.80	0.07 ~2.20	0.21 ~0.94	0.06 ~0.28	92.3 ~97.7

\* is rejected from analysis because of its higher concentration.  
Values in parenthesis are not certified.

### 3. 実験方法

#### 3.1 実験試料

実験には Table 1 の試料を用いた。JSS (2セット) と実用鋼鋳込み試料は各所持廻りとし、BAS と NBS は各所が所有しているものをそれぞれ使用した。

#### 3.2 実験条件

##### (1) 分析条件

各所の現行条件とした (Table 2 参照)。

##### (2) 測定元素

C, Si, Mn, P, S, Cu, Ni, Cr, Mo および V の 10 元素

##### (3) 測定回数

同一研磨面の任意の 3 点を連続的に発光し、強度を測定した。

#### 3.3 測定値の処理

測定した発光強度を次のように処理して評価の資料を求めた。

(1) JSS, BAS 及び NBS の全試料により、発光強度の平均値 ( $n=3$ ) を用いて回帰曲線 (検量線) を作成する。

(2) 検量線から、実用鋼鋳込み試料を含む全実験試料について、個別の発光強度を分析値 (%) に換算する。

(3) 実験所別に、各元素の 3 ヶの分析値の平均値 ( $\bar{x}$ ) と範囲 ( $R$ ) を求める。

(4) 試料ごとに、各元素の全実験所の平均値、 $\bar{x}$  と  $R$  を求める。

(5)  $R$  から、試料内のばらつきの標準偏差 ( $\sigma$ ) を求める。

$$\sigma = R/C \quad (n=3, k=7 \text{ のとき } C=1.726)$$

Table 2 Analytical conditions.

		Lab.						
		A	B	C	D	E	F	G
Type of spectrometer		D-70V	GVM-100	GV-200	GVM-100	GV-200	GVM-100	GVM-100
discharge voltage	(kV)	0.4	0.4	1.0	0.4	1.0	0.4	0.4
Capacitance	( $\mu$ F)	10	7	6	7	6	2	5
Self inductance	( $\mu$ H)	10	5	50	2	50	10	residue
Secondary resistance	( $\Omega$ )	2	2	5	2	3	0	2
Counter electrode		Ag, 60°	W, 90°	Ag, 90°	Ag, 45°	Ag, 90°	W, 30°	W, 30°
Analytical gap	(mm)	6	5	6	5	6	5	5
Abrasive		AA #60	AA #60	AA #	AA #60	AA #60	AA #60	AA #60
Ar gas flush	(l/min)	7	8	3	10	15	4.5	3
Pre burn time	(s)	5	7	15	3	10	(2000 puls)	2
Integration time	(s)	4	3	16~18	2.5	~20~	(1000 puls)	~2~
Analytical lines (nm)	C 193.09	○	○	○	○	○	○	○
	Si 212.42	○	○	○	○	○	○	○
	Si 251.61							
	Mn 293.31	○	○	○	○	○	○	○
	P 177.50							
	P 178.29	○	○	○	○	○	○	○
	S 180.73	○	○	○	○	○	○	○
	Cu 327.40	○	○	○	○	○	○	○
	Ni 225.39							
	Ni 227.72		○ Ni > 1%					○
	Ni 231.60	○	○ Ni ≤ 1%					
	Cr 267.71	○	○ Cr ≤ 1%	○	○	○		
	Cr 286.26							
	Cr 298.92		○ Cr > 1%					○
Mo 202.03	○	○	○	○		○	○	
Mo 277.54								
V 311.07	○	○	○	○	○	○	○	
Int. standard (nm)	Fe 271.44	○	○	○	○	○	○	○
	Fe 287.41						○	○

(6)  $\sigma$  と含有率の 1 次回帰式を計算する。……均質性の比較に用いる。

(7)  $\bar{x}$  と標準値の差 ( $d$ ) を求める。……偏りのチェックに用いる。

(8) 標準試料グループごとに、 $d$  の平均値 ( $\bar{d}$ ) と  $d$  のばらつき ( $\sigma_d$ ) を求める。……標準試料グループ間のバイアスのチェックに用いる。

以上の手順で得られたデータをもとに、次に述べる評価を行った。

#### 4. 実験結果と評価

実験の整理結果を Table 3 及び 4, Fig. 1 及び 2 に示した。以下に評価内容について述べる。

##### (i) 均質性

Fig. 1 は試料内のばらつきと含有率の関係を示したものである。横軸は実験試料の濃度範囲を表している。

Fig. 1 で、JSS, BAS, NBS 各グループの相対的關係は元素により異なっている。しかし、統計的な検定を行った結果では、C 以外の元素については有意差が認められなかった。

C については、0.3% 以下の濃度におけるばらつきが、JSS は BAS よりも大きいといえる。

個々の試料について観察すると、Table 3 の  $\sigma$  の値に ※印で示したように、Fig. 1 の回帰線よりも有意に大きいものが少しみられた。

しかしながら、均質性についてグループ及び個別の評

価を総合すると、JSS は BAS や NBS と同等と判断してよいと思われる。

##### (ii) ロット内の同質性

Table 3 の  $d$  と  $\sigma$  の値が JSS のみ 1 試料に 2 つずつあるのは 2 セットの測定結果を表している。

2 セットの比較で、分析値に差が認められたのは 152-6(Mn, S) と 155-6(Cr) で、ばらつきに有意差が認められたのは 150-6(C, P, Ni), 151-6(Mn), 152-6(Mn, Cr), 154-6(Mn) 及び 155-6(C) であった。差が認められたものを Table 3 では ↓ で示した。

このような不一致は、全く同質といえる標準試料を多数製造することの難しさの証明であると同時に、他種の標準試料群についても同様のことがあり得ることを示唆している。今回の共同実験では、BAS や NBS との同質性の比較ができなかったが、ぜひ実態を把握しておきたい問題である。

同質性の保証が低い場合は、実用上の対策として、標準値は絶対という観念を払拭し、検量線から外れるもの原因追求手段に標準値や均質性のチェックをも含める必要がでてこよう。

使用者の立場としては、やはり同質性の高い標準試料の製造を切に望みたい。

##### (iii) 検量線の信頼性

Table 4 は、JSS (2 セット) と BAS 及び NBS の全試料をプールして作成した検量線を基準としたときの、各グループの偏りの程度を解析した結果である。

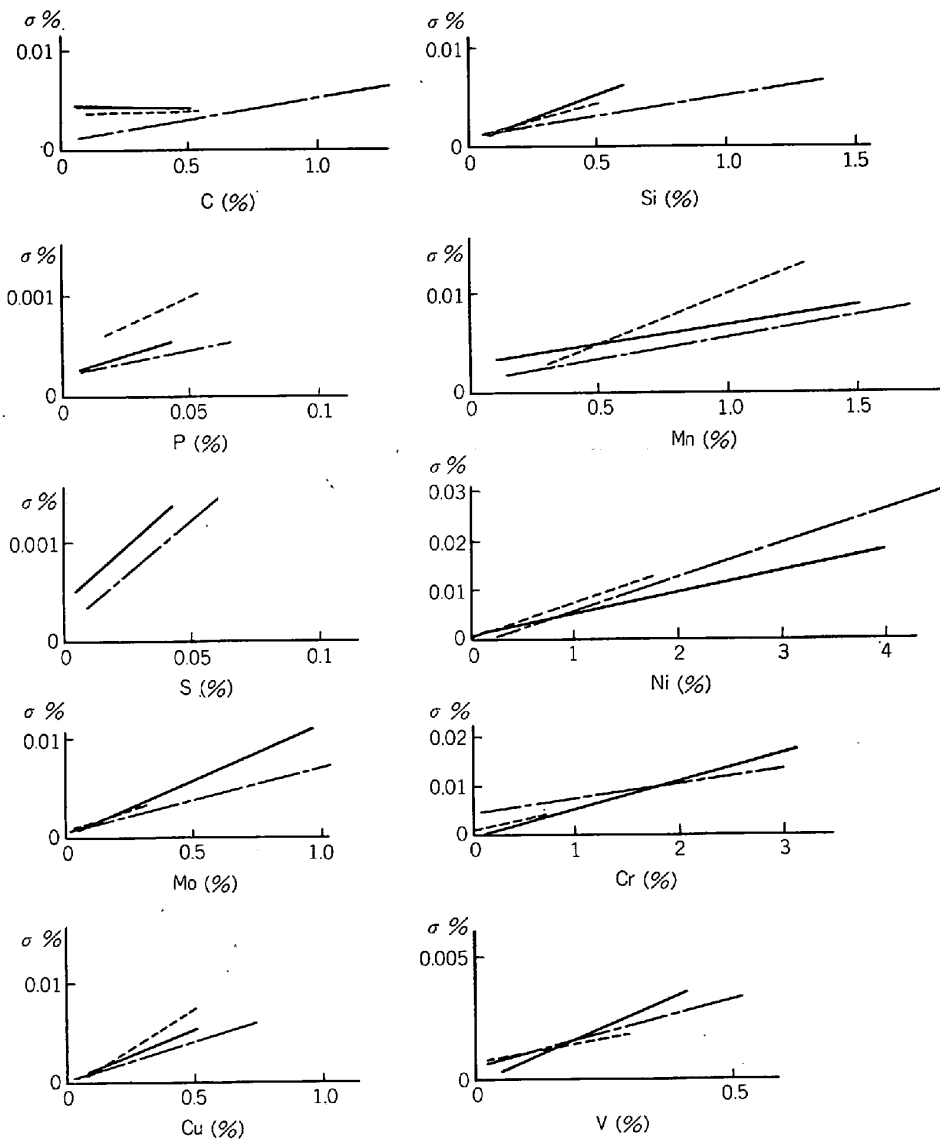


Fig. 1. Relation between standard deviation within sample and content.  
(— : JSS, - - - : BAS, ···· : NBS)

JSS グループ (2セットをプール) は Si と Cr について、数値的には小さいが、有意な偏りが認められた。その他の元素については有意な偏りがなかつた。

この偏りの有無は、あくまでも BAS や NBS との相対的な関係からの評価である。BAS や NBS でもそれぞれ偏りが有意となつた元素があるが、偏りの程度はいずれも小さい。

以上のような偏りが問題となるか否かは分析の目的によつて異なるが、特に精密な分析が要求される場合に各種標準試料を併用するときは十分留意する必要がある。

つぎに分析値と標準値の差のばらつき ( $\sigma_d$ ) を比較すると、P, Cu および V については BAS よりも良く、NBS とは同等であつた。C, Si, Mn および S は各グループ間に差がなく、Ni, Cr および Mo も BAS とは差

がない。NBS の Ni, Cr および Mo は濃度範囲が狭く、上限濃度も低いため正当な比較ができない。

グループとしての評価は以上のものであるが、個々の試料の偏りについてみると Table 3 の  $d$  の値に※※印で示したように、分析精度からみて高度に有意な偏りと判断される元素が若干認められた。

このうち 152-6(Mn) や 155-6(Cr) のように、2セットのうち片方だけ有意差があるのは前述の同質性の不同が原因といえる。

一方 150-6(C, S), 151-6(Si, S, Ni), 154-6(Mn, Cr), 155-6(Mn, Mo) など、2セットとも偏りが有意となつたものは、標準値の問題としてだけでなく、BAS や NBS との関係及び発光分光分析における誤差要因も含めて検討する必要がある。

なお BAS と NBS については  $d$  の有意差検定を省略

Table 3 Analytical results.

Samples	C (%)			Si (%)			Mn(%)			P (%)			S (%)			
	standard value	d	σ	standard value	d	σ	standard value	d	σ	standard value	d	σ	standard value	d	σ	
JSS	156-6 ①	0.48	※※	0.0035	0.26	0.003	0.0029	0.11	0.001	0.0017	0.044	0.0009	0.0005	0.035	-0.0073	0.0006
		※※	↓	※	0.016	0.0090	0	0.0042	0	0.0010	0.0007	0.0010	0.0005	0.035	-0.0073	0.0006
	151-6 ①	0.39	0.002	0.0019	0.075	0.010	0.0009	1.48	0.009	0.0048	0.032	-0.0003	0.0003	0.017	0.0037	0.0013
		0.002	0.0035	0.011	0.0009	0.015	0.0098	0.032	-0.0003	0.0003	0.017	0.0037	0.0013	0.017	0.0037	0.0013
	152-6 ①	0.31	0.001	0.0035	0.37	-0.001	0.0026	0.42	0.010	0.0044	0.026	-0.0013	0.0004	0.043	-0.0013	0.0017
		-0.001	0.0033	-0.001	0.0040	0.024	0.0083	-0.0017	0.0005	0.043	-0.0013	0.0017	0.043	-0.0013	0.0017	
	153-6 ①	0.23	0.010	0.0049	0.28	0.006	0.0019	0.77	-0.013	0.0085	0.012	0.0007	0.0003	0.012	0.0004	0.0008
		0.008	0.0034	0.006	0.0026	-0.010	0.0066	0.012	0.0007	0.0003	0.012	0.0004	0.0008	0.012	0.0004	0.0008
	154-6 ①	0.12	0.005	0.0020	0.61	0.006	0.0070	1.26	-0.038	0.0054	0.007	0.0007	0.0002	0.006	-0.0004	0.0004
		0.005	0.0027	0.002	0.0040	-0.041	0.0112	0.007	0.0007	0.0002	0.006	-0.0004	0.0004	0.006	-0.0004	0.0004
155-6 ①	0.046	0.003	0.0092	0.42	0.004	0.0074	0.27	-0.025	0.0039	0.006	-0.0003	0.0006	0.004	-0.0007	0.0005	
	0	0.0046	0.010	0.0050	-0.020	0.0034	0.006	-0.0003	0.0006	0.004	-0.0007	0.0005	0.004	-0.0007	0.0005	
	$\bar{d}$	0.0057	0.0047	-0.0074	0.00004	-0.00053										
B A S	S S 401	1.06	0.010	0.0062	0.59	0.001	0.0026	1.00	-0.009	0.0050	0.042	0.0037	0.0006	0.009	0.0008	0.0004
	402	1.29	-0.002	0.0055	0.27	-0.002	0.0019	0.19	0.011	0.0013	0.006	0.0012	0.0002	0.023	0.0015	0.0005
	403	0.72	-0.004	0.0033	0.080	-0.002	0.0013	1.69	0.003	0.0108	0.064	0.0009	0.0004	0.036	0.0010	0.0011
	404	0.67	-0.019	0.0048	1.04	-0.017	0.0052	0.52	0.018	0.0019	0.050	0.0008	0.0005	0.018	0.0045	0.0008
	405	0.058	-0.007	0.0004	1.38	0	0.0052	1.28	0.039	0.0043	0.017	-0.0011	0.0002	0.060	-0.0016	0.0016
	406	0.190	-0.009	0.0017	0.38	0.015	0.0029	0.53	0.030	0.0035	0.014	0.0009	0.0004	0.049	-0.0011	0.0010
	407	0.50	-0.008	0.0029	0.69	-0.001	0.0050	0.13	0.002	0.0015	0.033	0.0018	0.0005	0.012	0.0009	0.0005
	408	0.28	-0.003	0.0020	0.24	-0.006	0.0016	0.64	0.015	0.0050	0.043	0.0010	0.0005	0.030	0.0011	0.0006
	409	0.110	-0.004	0.0011	1.07	0.010	0.0073	0.48	-0.006	0.0037	0.025	-0.0001	0.0002	0.015	0	0.0002
	410	0.39	-0.026	0.0030	1.00	-0.003	0.0052	0.43	0.050	0.0071	0.066	-0.0037	0.0006	0.053	0.0044	0.0013
	$\bar{d}$	-0.0072	-0.0005	0.0152	0.00054	0.00115										
N B S	1161	0.15	0.007	0.0023	0.047	-0.005	0.0013	0.36	-0.005	0.0031	0.053	-0.0010	0.0011	—	—	—
	1162	0.40	0.008	0.0028	0.28	-0.006	0.0017	0.94	-0.021	0.0090	0.045	-0.0016	0.0006	—	—	—
	1163	0.19	0.008	0.0073	0.41	-0.011	0.0054	1.15	-0.036	0.0153	0.031	-0.0016	0.0014	—	—	—
	1164	0.54	-0.009	0.0038	0.48	-0.009	0.0031	1.32	0.020	0.0111	0.017	-0.0007	0.0004	—	—	—
	1167	0.11	-0.008	0.0028	0.26	0.002	0.0031	0.275	-0.025	0.0025	0.033	-0.0027	0.0008	—	—	—
	1168	0.26	0	0.0030	0.075	-0.006	0.0012	0.47	-0.015	0.0049	0.023	0.0003	0.0006	—	—	—
	$\bar{d}$	0.0010	-0.0058	-0.0137	-0.00122											
As cast sample	1	0.11	0	0.0025	0.24	0.007	0.0021	0.40	-0.022	0.0035	0.010	0.0004	0.0005	0.006	-0.0019	0.0001
	2	0.17	0	0.0018	0.38	-0.013	0.0026	1.11	-0.026	0.0062	0.017	0.0003	0.0002	0.014	-0.0041	0.0001
	3	0.16	-0.004	0.0020	0.31	-0.019	0.0027	0.52	-0.035	0.0025	0.022	-0.0001	0.0004	0.014	-0.0039	0.0001
	4	0.51	-0.007	0.0039	0.28	0.010	0.0017	0.78	-0.051	0.0042	0.019	0.0021	0.0004	0.007	-0.0013	0.0001
	5	0.11	0.004	0.0018	0.24	0.012	0.0014	0.67	-0.022	0.0046	0.013	0.0021	0.0001	0.004	-0.0013	0
	6	0.32	-0.002	0.0058	1.06	-0.002	0.0083	0.90	-0.027	0.0064	0.022	0.0028	0.0005	0.011	-0.0015	0.0003
	7	0.103	0.002	0.0016	0.033	0.007	0.0012	0.03	0.001	0.0005	0.003	0.0020	0.0001	0.003	-0.0006	0.0001
	8	0.047	0.001	0.0017	0.207	0.011	0.0028	0.50	-0.033	0.0040	0.004	0.0016	0.0002	0.004	-0.0012	0.0002
	9	0.12	0.003	0.0012	0.70	0.006	0.0050	0.44	-0.030	0.0022	0.012	0.0010	0.0001	0.007 <sup>6</sup>	-0.0014	0.0002
	10	0.09	0.006	0.0021	0.29	0.010	0.0021	0.50	-0.028	0.0029	0.010	0.0020	0.0002	0.007 <sup>8</sup>	-0.0022	0.0001
	$\bar{d}$	0.0003	0.0029	-0.0273	0.00140	-0.00194										

$d = (\text{analytical result}) - (\text{standard value})$ ,  $\sigma$ : standard deviation within sample.

※※:  $U_0 > U(0.01)$ , ( $U_0 = d / \sqrt{\sigma_E^2/n_E + \sigma_C^2/n_C}$  E: emission, C: chemical)

※:  $F_0 > F(0.05)$ , ( $F_0 = \sigma^2/\hat{\sigma}^2$ , Value of  $\hat{\sigma}$  is estimated from Fig. 1)

した。したがって Table 3 の d に※印はつけていない。以上を総合して検量線の信頼性を判断すると、JSS は国際的にも遜色がないといえる。

(iv) 実用鋼との一致性

Fig. 2 は JSS と実用鋼試料 (铸込み・急冷) との比較で、標準値 (実用鋼は提供事業所の化学分析値) と分析値の関係を示したものである。

図で明らかなように、C, P, S, Mn および V についてはバイアスが認められる。

実用鋼の化学分析値について検討した結果では、分析所間の相違がほとんど認められず、極めて信頼性の高い分析値であると判断された。従つて上記のバイアスは試

料の冶金履歴、組織などの違いにもとづくものと考えられる。

一方 Si, Cu, Ni, Cr および Mo についてはバイアスがなく、良く一致している。すなわちこれらの元素については、铸込み急冷試料を対象とする現場の日常分析に十分適用できることを示している。

5. おわりに

新たに製造された JSS 機器分析用低合金鋼シリーズ標準試料について、「実用的な立場」からの評価を鉄鋼標準試料委員会から依頼され、発光分光分析の立場からの評価を行った。その結果を要約すれば次のとおりである。

Table 3 つづき

Samples	Cu (%)			Ni (%)			Cr (%)			Mo (%)			V (%)			
	standard value	d	σ	standard value	d	σ	standard value	d	σ	standard value	d	σ	standard value	d	σ	
JSS	150-6	0.067	0	0.0008	4.00	0.020	0.0145	0.30	-0.002	0.0017	0.20	-0.002	0.0018	0.006	0	0.0003
	151-6	0.11	0.004	0.0005	2.99	0.021	0.0098	0.11	-0.006	0.0006	0.046	0	0.0005	0.053	-0.001	0.0003
	152-6	0.47	-0.009	0.0034	2.06	-0.005	0.0110	0.50	-0.007	0.0017	0.97	0.006	0.0068	0.11	-0.006	0.0006
	153-6	0.29	-0.001	0.0035	1.02	-0.011	0.0058	1.03	-0.007	0.0058	(1.23)			0.21	0.004	0.0021
															0.005	0.0014
	154-6	0.17	0.003	0.0024	0.51	0.001	0.0029	2.03	-0.021	0.0081	0.40	0.002	0.0031	0.32	-0.009	0.0024
155-6	0.36	-0.001	0.0072	0.11	-0.004	0.0023	3.08	-0.023	0.0209	0.70	-0.024	0.0130	0.41	-0.013	0.0045	
	$\bar{d}$	-0.0002		0.0033			-0.0085			-0.0038			-0.0038			
BAS	401	0.100	-0.002	0.0006	0.025	-0.002	0.0006	0.080	0.004	0.0017	0.53	0.014	0.0031	0.52	0.021	0.0041
	402	0.23	-0.006	0.0026	0.73	-0.004	0.0041	0.55	0.014	0.0023	0.16	0.009	0.0017	0.22	0.029	0.0029
	403	0.17	0.002	0.0017	0.24	-0.004	0.0012	0.42	-0.003	0.0023	0.080	0	0.0010	0.24	0.012	0.0020
	404	0.31	-0.007	0.0030	0.46	-0.005	0.0012	0.68	0.001	0.0041	0.33	0.010	0.0017	0.100	0.006	0.0010
	405	0.015	0.001	0	0.12	0.001	0.0012	0.21	0.002	0.0012	0.017	0.002	0.0004	0.32	0.007	0.0019
	406	0.32	0.025	0.0027	1.69	-0.007	0.0127	2.12	0.024	0.0127	1.03	0.006	0.0072	0.020	-0.004	0.0005
	407	0.43	0.002	0.0031	0.61	-0.005	0.0012	3.00	0.015	0.0081	0.82	0.008	0.0051	0.23	-0.003	0.0016
	408	0.73	-0.011	0.0068	4.58	-0.021	0.0032	0.090	0.008	0.0006	0.14	-0.009	0.0012	0.063	-0.002	0.0004
	409	0.23	0.016	0.0026	3.14	-0.028	0.0020	1.22	0.006	0.0081	0.77	-0.003	0.0063	0.028	-0.001	0.0006
	410	0.47	0.020	0.0023	2.04	-0.039	0.0058	1.72	0.006	0.0013	0.41	0.007	0.0050	0.46	-0.002	0.0019
	$\bar{d}$	0.0040		-0.0129			0.0077			0.0045			0.0064			
NBS	1161	0.34	-0.011	0.0043	1.73	0.016	0.0013	0.13	0	0.0012	0.30	0	0.0023	0.024	-0.001	0.0004
	1162	0.20	-0.004	0.0013	0.70	0.007	0.0029	0.74	0.004	0.0041	0.08	0	0.0009	0.058	0.010	0.0012
	1163	0.47	-0.003	0.0074	0.39	0.006	0.0041	0.26	0.005	0.0023	0.12	-0.001	0.0025	0.10	0.010	0.0019
	1164	0.094	0	0.0010	0.135	0.004	0.0017	0.078	-0.002	0.0012	0.029	-0.002	0.0006	0.295	0.010	0.0021
	1167	0.067	-0.001	0.0009	0.088	0.005	0.0012	0.036	-0.003	0.0006	0.021	0	0.0005	0.041	0.004	0.0006
	1168	0.26	-0.018	0.0038	1.03	-0.006	0.0070	0.54	-0.004	0.0035	0.20	0	0.0027	0.17	0.002	0.0021
	$\bar{d}$	-0.0062		0.0053			0			-0.0004			0.0058			
As cast sample	1	0.01	0.005	0.0001	2.69	0.008	0.0220	0.94	0.001	0.0052	0.21	-0.004	0.0035	0.06	-0.007	0.0005
	2	0.75	-0.034	0.0086	1.21	-0.009	0.0064	0.08	0	0.0006	0.36	-0.001	0.0017			
	3	0.02	-0.004	0.0003	0.03	-0.003	0.0006	0.39	0.029	0.0023	0.54	-0.015	0.0024	0.28	0.009	0.0012
	4	0.01	0.001	0	0.02	0.006	0.0002	0.90	-0.045	0.0035				0.17	0.005	0.0012
	5	0.01	0.002	0.0002	3.45	0.051	0.0151	0.07	0.005	0.0012						
	6				0.02	0.006	0.0006	0.86	-0.030	0.0041						
	7	0.012	0.004	0	3.80	-0.046	0.0243	1.64	-0.050	0.0075	0.545	-0.003	0.0050			
	8	0.01	0.004	0.0002	0.013	0.008	0.0006	6.25			0.620	-0.012	0.0027			
	9	0.01	0.003	0.0002	0.03	0	0.0002	1.24	-0.008	0.0041	0.49	-0.002	0.0021			
	10	0.01	0.004	0.0002	0.03	0	0.0006	2.20	0.023	0.0087	0.94	-0.007	0.0036			
	$\bar{d}$	-0.0017		0.0021			-0.0083			-0.0062			0.0026			

↑ in the column of d :  $U_0 > U(0.05)$ , ( $U_0 = |d_{①} - d_{②}| / \sqrt{(\sigma_{\bar{x}_{①}}^2 + \sigma_{\bar{x}_{②}}^2)/n}$ )  
 ↓ in the column of σ :  $F_0 > F(0.05)$ , ( $F_0 = \sigma_{①}^2 / \sigma_{②}^2$  or  $\sigma_{②}^2 / \sigma_{①}^2$  or ①)

Table 4. Bias of analytical result among JSS, BAS and NBS.

	B	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	
JSS (n=12)	$\bar{d}$ (%) $\sigma_d$ (%)	0.0057 0.0062	0.0047* 0.0044	-0.0074 0.0216	0.00004 0.00090	-0.00053 0.00378	-0.0002 0.0048	0.0033 0.0144	-0.0085* 0.0076	-0.0038 0.0100	-0.0038 0.0058
BAS (n=10)	$\bar{d}$ (%) $\sigma_d$ (%)	-0.0072* 0.0098	-0.0005 0.0086	0.0152* 0.0193	0.00054 0.00193	0.00115 0.00200	0.0040 0.0122	-0.0129* 0.0129	0.0047* 0.0064	0.0045 0.0070	0.0064 0.0113
NBS (n=6)	$\bar{d}$ (%) $\sigma_d$ (%)	0.0010 0.0079	-0.0058* 0.0044	-0.0137 0.0196	-0.00122* 0.00101	- 0.0070	-0.0062 0.0070	0.0053 0.0070	0 0.0037	-0.0004 0.0009	0.0058 0.0050

\* significance level : 5%

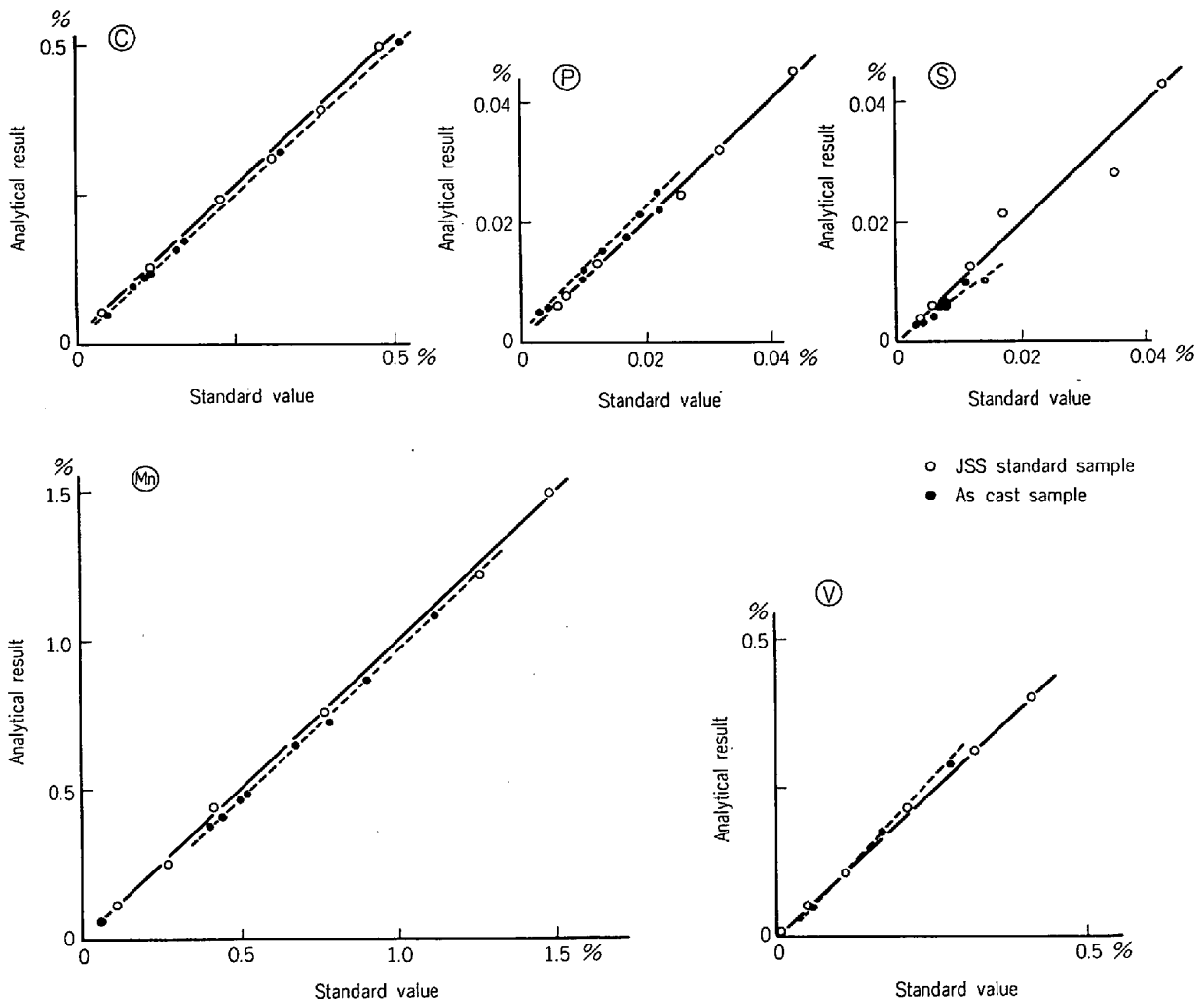


Fig. 2-(1). Relation between analytical result and standard value.

#### (1) 試料内の均質性

化学組成がほぼ類似の外国製標準試料 (BAS SS 400 シリーズおよび NBS 1160 シリーズ) と比較した結果では、それらと同等といえる内容であった。ただ今後の改善方向としてあげるならば、低C試料について更に均質性を高めることが望まれる。

#### (2) ロット内の同質性

実験に用いた2セット間の比較で、分析値あるいは試料の均質性に差のあるものが一部認められた。JSSの信頼性を高めるためにも、より高度の品質管理を期待したい。

#### (3) 検量線の信頼性

絶対的な評価ではなく、BAS 及び NBS と並べたときの位置づけという形で検量線の評価を試みたが、特に顕著な得失はなかつた。換言すれば、得られる検量線は国際的にみても遜色がないといえる。

ただし、JSSのみを使用する場合は問題ではないが、BAS や NBS と併用する場合は、元素によっては3者間に若干のバイアスを生じるので注意が必要である。

#### (4) 実用鋼との一致性

各製鉄事業所の日常分析の対象である鋳込み・急冷試料と比較した結果、Si, Cu, Ni, Cr および Mo については問題なく適用できることがわかった。

しかし、C, P, S, Mn 及びVについてはわずかながらバイアスを生じることが認められた。この原因については、発光分光分析上の誤差要因である組織の相違などの究明も必要と考えられるが、今回の実験ではそこまで至らなかつた。

以上の結果は、鉄鋼標準試料委員会によつて今後の処置に反映されるものと期待される。当分科会としては、JSSの積極的な利用のために、同委員会に対して今後とも十分な協力を惜しまないつもりである。

最後に、この評価共同実験に御協力をいただいた次の各分析所に深く感謝の意を表します。

新日本製鉄(株)基礎研究所

日本鋼管(株)技術研究所及び京浜製鉄所

川崎製鉄(株)千葉製鉄所

住友金属工業(株)中央研究所及び和歌山製鉄所

(株)神戸製鋼所中央研究所

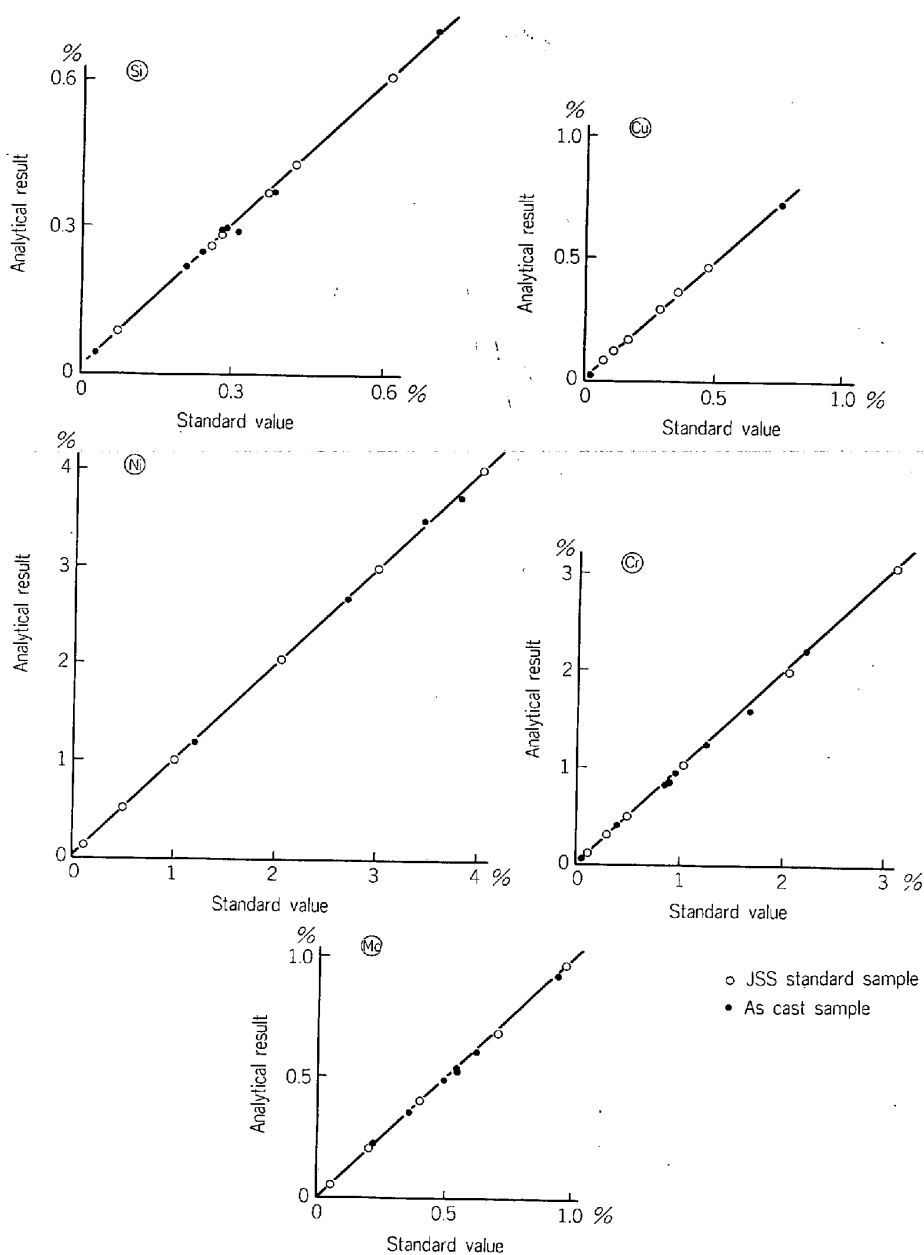


Fig. 2-(2). Relation between analytical result and standard value.