

燃焼赤外線吸収法による 鉄鋼中硫黄定量の現状と課題

稲本 勇*・大槻 孝*²

Analytical Problems of Determination of Sulfur in Iron and Steel by Infrared Absorptiometric Method after Combustion

Isamu INAMOTO and Takashi OTSUKI

Key words : iron and steel analysis ; determination of sulfur ; infrared absorptiometric method after combustion ; minimum limit of determination ; accuracy ; repeatability limit ; within-laboratory-reproducibility limit ; reproducibility limit ; JIS ; ISO.

1. 緒言

鋼中のSは、オーステナイト粒界に偏析・析出して熱間加工割れを発生させたり、高温で変形しやすい大型硫化物(代表としてMnS)を生成して、延性劣化や衝撃特性の劣化、あるいは成形性劣化、水素割れの促進など様々な悪影響を及ぼす。このため各種の溶銑・溶鋼脱硫法が開発され、現状では鋼中のSは、分析技術の定量下限値付近まで低減化が可能となっている。

一方では、Sを0.08~0.40%、Mnを0.3~1.7%程度添加して、MnSの析出物を鋼材中に分散させた硫黄快削鋼も製造されている。このため鉄鋼中のSは、1 ppm~0.5%まで広い濃度範囲の定量が必要になっている。

S定量法には、重量法、燃焼滴定法、吸光光度法、発光分光分析法など多くの方法があるが、微量域から高濃度域にわたって迅速で、かつ鉄鋼の種類やS含有率によって分析操作の大きな変更や熟練を必要としないが正確さの高い燃焼赤外線吸収法が最も普及している。

この度、鉄鋼中の硫黄定量方法(JIS G 1215₋₁₉₈₂)の改正原案作成にあたり、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:岩田英夫)(以下、化学分析分科会という)と、日本鉄鋼協会標準化委員会JE 4分科会(主査:佐伯正夫)(以下、JE 4という)との共同で、燃焼赤外線吸収法の定量範囲の拡大(現行JIS:0.005%以上)と、分析許容差決定を目的とする活動を計画した。筆者らは、その代表者として共同実験を立案し、結果の解析を担当してきた。本報告では、これらの活動の成果を、「燃焼赤外線吸収法における鉄鋼中のS定量の現状と今後の課題」として

まとめて報告する。

2. 公定分析法による硫黄定量方法

公定分析法[日本工業規格(JIS)、国際規格(ISO)]に規定されているS定量方法の種類と適用範囲、及び各方法の分析精度(室内再現標準偏差、室間再現標準偏差)¹は、表1に示す通りである。

硫酸バリウム重量法は基準分析法で、比較的S含有率の高い鉄鋼認証標準物質(標準試料)の認証値(標準値)や、各種の基準値を決定する場合に使用し、日常の分析ではほとんど使用していない。還元蒸留メチレンブルー吸光光度法は、おもに低含有率Sの基準分析法であり、また日常分析でも、極微量域のSを精度よく定量する必要がある場合に使用している。発光分光分析法と蛍光X線分析法はおもに鉄鋼製造の工程管理分析法である。日常的には燃焼法、特に燃焼赤外線吸収法を適用している。燃焼赤外線吸収法が最も普及している理由は、①燃焼法であるため分析時間が約1分間と迅速であること、②Sの燃焼法の中で最も分析精度がよいこと、③種類の豊富な鉄鋼認証標準物質との比較法で、広い濃度範囲にわたって容易に検量線を作成できるため正確さが高いこと、④燃焼条件が鉄鋼の種類によって大きく変更する必要がないので熟練を必要としないこと、による。

現行のJIS燃焼赤外線吸収法の適用範囲と分析精度は、化学分析分科会で1970年代後期に実施した共同実験で決定したもので、当時は微量S定量の装置はほとんど普及していなかった。現在では微量S定量の高感度仕様の装置が広く普及し、実際にSがシングルppmの試料を日常的に分析している。

平成5年11月5日受付 平成6年1月14日受理 (Received on Nov. 5, 1993; Accepted on Jan. 14, 1994) (依頼技術資料)

* 新日本製鉄(株) 先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

* 2 (社) 日本鉄鋼協会 (The Iron and Steel Institute of Japan)

表1 公定分析法による硫黄定量方法

規格番号	定量方法	適用範囲	室内再現標準偏差	室間再現標準偏差
JIS G 1215	(1) 硫酸バリウム重量法	0.003% 以上*1	0.0146×S (%) + 0.0004	0.0336×S (%) + 0.0011
	(2) 燃焼中和滴定法	0.003% 以上	0.0096×S (%) + 0.0004	0.0163×S (%) + 0.0010
	(3) 燃焼よう素酸カリウム滴定法	0.005% 以上	0.0129×S (%) + 0.0003	0.0219×S (%) + 0.0010
	(4) 燃焼導電率法	0.005% 以上		
	(5) 燃焼電量法	0.005% 以上		
	(6) 燃焼赤外線吸収法	0.005% 以上	0.0141×S (%) + 0.00003	0.0109×S (%) + 0.00017
	(7) 還元蒸留メチレンブルー吸光光度法	0.05% 未満	0.0283×S (%) + 0.00003*2	0.0303×S (%) + 0.00006*2
JIS G 1253	発光分光分析法	0.0004%以上 0.50% 以下		0.0188×S (%) + 0.0008
JIS G 1256	蛍光X線分析法	0.001% 以上 0.50% 以下		
ISO 671 4934 4935 10701	燃焼中和滴定法	0.20% 以下		
	硫酸バリウム重量法	0.003% 以上*1		
	燃焼赤外線吸収法	0.002% 以上 0.10% 以下	0.00028(at 0.010% S)*3	0.00064(at 0.010% S)*3
	還元蒸留メチレンブルー吸光光度法	0.0003%以上 0.010%以下	0.00004(at 0.0003% S)*3	0.00006(at 0.0003% S)*3

*1 活性アルミナ分離法の場合 *2 S: 0.0003%~0.006%の場合
*3 それぞれの適用範囲内でS含有率と再現許容差との両対数関係で図示されている

表2 鉄鋼分析部会参加事業所の燃焼赤外線吸収法による鉄鋼中S定量の実態 (回答数41/対象数47)

装置稼動状況 (台)				定量濃度別の事業所数									
メーカー	分析値最小表示桁 (ppm)			鋼	定量下限値 (ppm)				定量上限値 (%)				
	0.01	0.1	1		1~5	10~20	30~50	400	0.1未満	0.1~0.2	0.3~0.5	0.6~1	5
メーカーA	9	23	13(6)*1	鋼	20	13	4	0	8	2	20	6	1
メーカーB	1(1)*2	14(1)*2	2	鉄	4	7	4	1	6	7	2	1	0

試料量 (g)	燃 焼 条 件				鋼種別燃焼条件設定数			備考*4	
	W(g)	助燃剤と添加量 W+Sn(g)	Fe(g)	Sn(g)	炭素鋼・低合金鋼	高合金鋼	鉄	鋼	鉄
0.2~0.3	1.5~2				1(1)*1		3(2)*1		
0.4~0.7	1 ~1.5				15(2)*1	1(1)*1	5	1(1)*1	
	2 ~2.5				4(1)*3	1	4(2)*1		
		1 ~1.5			13(3)*3	1	4	1	1
		2 ~2.5			1	1	5(1)*3		
0.8~1			0.5			1			
		0.8~1	0.5~1		1	4	2	1	
	1 ~1.5				12(1)*1, (1)*2, (3)*3	2(1)*3	1(1)*3	5(1)*2	1
	2				2(1)*1	1(1)*1			
2		1 ~1.5			16(1)*3	2		1	
		2		0.5	3	3	1		
	1.2			0.7	1(1)*2	1			
					2		1		
		1			1				

*1 循環法内数 *2 抵抗炉燃焼内数 *3 微量仕様内数 *4 定量下限1ppmの事業所数

この度のJIS G 1215の改正原案作成にあたっては、本法の適用範囲を実情にあった微量側並びに高濃度側に拡大すること、鉄鋼と鋼及び装置の計測方法(積分法と循環法)

別に分析許容差¹²⁾を決定することを目的として、化学分析分科会とJE 4の共同で共同実験を実施した。

3. 燃焼赤外線吸収法の分析許容差の決定

3.1 燃焼赤外線吸収法による硫黄定量の実態調査

化学分析分科会参加事業所から、燃焼赤外線吸収法による鉄鋼中のS定量の実態を調査した。対象となる47事業所から41事業所の回答を得た結果を、表2にまとめて示した。使用している装置のメーカーは2社で、装置の新旧の違いによって分析値最小表示桁が3段階に分かれた。0.1ppm表示の装置が最も多かったが、0.01ppm表示の高感度仕様タ

† 室内再現標準偏差: 同一分析室における同一試料の分析において、人・日時・装置の一部が異なる室内再現条件で分析した場合の精度を、標準偏差で表したもの。

室間再現標準偏差: 同一試料の分析において、分析室・人・日時・装置が異なる室間再現条件で分析した場合の精度を、標準偏差で表したものの。

†2 JIS¹²⁾では分析値の誤差に関する性能として、室内再現条件による室内再現許容差、室間再現条件による室間再現許容差、併行条件(人・日時・装置が同一とみなされる分析条件)による併行許容差及び標準物質を使用した分析値に関する対標準物質許容差を規定している。鉄鋼分析では、許容差を用いた正確さ及び精度の具体的検討方法を通則¹²⁾で規定している。

表3 共同実験試料及び検量線作成試料

単位：%

鉄鋼種別 濃度別 分類	炭素鋼・低合金鋼		高合金鋼（ステンレス鋼）		鋳 鉄		検量線作成用試料	
	試 料(種 類)	S 認証値 (参考値)	試 料(種 類)	S 認証値 (参考値)	試 料(種 類)	S 認証値 (参考値)	試 料	S 認証値
微 量 域	LSS-1(社内試料)	(0.0003)	LSS-6(社内試料)	(0.0004)	LSS-10(社内試料)	(0.0017)	JSS 003-1	0.0004
	LSS-2(社内試料)	(0.0016)	LSS-7(社内試料)	(0.0013)	LSS-11(EURO 481-1)	0.004	S-20	0.0015
	LSS-3(社内試料)	(0.0037)	LSS-8(社内試料)	(0.0050)	LSS-12(社内試料)	(0.0075)	S-21	0.0058
	LSS-4(CE 001)	0.0054	LSS-9(BCS 475)	0.008			030-6	0.0146
	LSS-5(JSS 505-4)	0.0086						
普 通 量 域	MSS-1(JSS 505-4)	0.0086	MSS-5(BCS 475)	0.008	MSS-8(社内試料)	(0.008)	JSS 030-6	0.0146
	MSS-2(JSS 504-5)	0.012	MSS-6(EURO 281-1)	0.016	MSS-9(JSS 110-9)	0.013	S-22	0.0213
	MSS-3(社内試料)	(0.025)	MSS-7(BCS 338)	0.027	MSS-10(JSS 113-1)	0.023	S-23	0.0293
	MSS-4(JSS 150-12)	0.034			MSS-11(JSS 111-10)	0.036		
高 濃 度 域	HSS-1(JSS 150-12)	0.034			HSS-5(JSS 111-10)	0.036	JSS S-23	0.0293
	HSS-2(JSS 245-2)	0.060			HSS-6(CM 1527)	0.055	S-24	0.060
	HSS-3(BCS 152-3)	0.282			HSS-7(BCS 234-4)	0.113	S-26	0.304
	HSS-4(JSS 243-4)	0.346			HSS-8(BCS 247-2)	0.187		

JSS：日本鉄鋼協会鉄鋼認証標準物質 BCS：英国鉄鋼認証標準物質 EURO：欧州鉄鋼認証標準物質 CE, CM：中国鉄鋼認証標準物質

表4 共同実験結果一覧表（微量域）

単位：%

試料	分析所	積 分 法										循 環 法				
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
LSS-1	D1-n1	0.0006	0.0003	0.0006	0.0004	0.0003	0.0005	0.0005	0.0006	0.0008	0.0004	0.0002	0.0006	0.0005	0.0004	0.0006
	n2	0.0006	0.0003	0.0005	0.0004	0.0003	0.0005	0.0003	0.0004	0.0006	0.0003	0.0002	0.0003	0.0008	0.0003	0.0005
	D2-n1	0.0004	0.0003	0.0006	0.0004	0.0003	0.0005	0.0003	0.0004	0.0007	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005	0.0002	0.0004
LSS-2	D1-n1	0.0018	0.0015	0.0016	0.0014	0.0015	0.0017	0.0017	0.0015	0.0017	0.0016	0.0015	0.0014	0.0015	0.0017	0.0012
	n2	0.0021	0.0016	0.0016	0.0014	0.0016	0.0018	0.0018	0.0016	0.0016	0.0016	0.0017	0.0014	0.0015	0.0017	0.0012
	D2-n1	0.0018	0.0014	0.0016	0.0014	0.0016	0.0017	0.0016	0.0017	0.0018	0.0015	0.0017	0.0018	0.0018	0.0018	0.0011
LSS-3	D1-n1	0.0036	0.0035	0.0036	0.0037	0.0037	0.0038	0.0037	0.0037	0.0036	0.0036	0.0035	0.0034	0.0036	0.0039	0.0035
	n2	0.0036	0.0036	0.0036	0.0037	0.0035	0.0038	0.0039	0.0038	0.0037	0.0036	0.0036	0.0036	0.0038	0.0036	0.0033
	D2-n1	0.0037	0.0034	0.0038	0.0035	0.0036	0.0037	0.0038	0.0037	0.0038	0.0034	0.0038	0.0035	0.0034	0.0036	0.0033
LSS-4	D1-n1	0.0047	0.0046	0.0048	0.0055	0.0048	0.0047	0.0046	0.0051	0.0046	0.0047	0.0049	0.0045	0.0042	0.0044	0.0055
	n2	0.0047	0.0048	0.0047	0.0054	0.0048	0.0046	0.0052	0.0051	0.0046	0.0046	0.0051	0.0047	0.0046	0.0039	0.0054
	D2-n1	0.0046	0.0045	0.0051	0.0056	0.0046	0.0046	0.0047	0.0051	0.0046	0.0046	0.0050	0.0049	0.0043	0.0039	0.0056
LSS-5	D1-n1	0.0078	0.0080	0.0075	0.0083	0.0079	0.0081	0.0082	0.0077	0.0080	0.0078	0.0084	0.0080	0.0089	0.0077	0.0079
	n2	0.0079	0.0078	0.0076	0.0084	0.0079	0.0081	0.0080	0.0080	0.0083	0.0079	0.0081	0.0082	0.0083	0.0075	0.0077
	D2-n1	0.0077	0.0079	0.0077	0.0085	0.0078	0.0080	0.0082	0.0078	0.0075	0.0073	0.0080	0.0079	0.0080	0.0079	0.0078
LSS-6	D1-n1	0.0005	0.0004	0.0007	0.0004	0.0004	0.0006	0.0006	0.0006	0.0008	0.0005	0.0004	0.0006	0.0007	0.0004	0.0007
	n2	0.0005	0.0004	0.0008	0.0005	0.0004	0.0006	0.0006	0.0005	0.0007	0.0004	0.0006	0.0007	0.0008	0.0005	0.0006
	D2-n1	0.0005	0.0004	0.0007	0.0005	0.0004	0.0006	0.0005	0.0007	0.0007	0.0004	0.0006	0.0006	0.0007	0.0003	0.0006
LSS-7	D1-n1	0.0013	0.0012	0.0013	0.0013	0.0013	0.0015	0.0016	0.0015	0.0016	0.0013	0.0013	0.0012	0.0016	0.0013	0.0012
	n2	0.0011	0.0012	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0015	0.0015	0.0012	0.0014	0.0014	0.0018	0.0013	0.0014
	D2-n1	0.0014	0.0013	0.0014	0.0014	0.0014	0.0015	0.0014	0.0015	0.0015	0.0012	0.0012	0.0015	0.0014	0.0012	0.0012
LSS-8	D1-n1	0.0049	0.0052	0.0056	0.0057	0.0062	0.0056	0.0057	0.0060	0.0057	0.0056	0.0053	0.0054	0.0062	0.0058	0.0061
	n2	0.0049	0.0052	0.0054	0.0056	0.0059	0.0057	0.0059	0.0058	0.0057	0.0051	0.0052	0.0053	0.0055	0.0054	0.0058
	D2-n1	0.0047	0.0053	0.0056	0.0057	0.0058	0.0056	0.0059	0.0057	0.0059	0.0050	0.0054	0.0060	0.0056	0.0058	0.0059
LSS-9	D1-n1	0.0076	0.0068	0.0076	0.0073	0.0080	0.0080	0.0079	0.0078	0.0080	0.0082	0.0072	0.0081	0.0084	0.0075	0.0076
	n2	0.0075	0.0067	0.0080	0.0074	0.0080	0.0079	0.0075	0.0081	0.0082	0.0079	0.0075	0.0081	0.0078	0.0073	0.0076
	D2-n1	0.0075	0.0070	0.0075	0.0075	0.0078	0.0080	0.0078	0.0081	0.0079	0.0077	0.0074	0.0079	0.0077	0.0077	0.0076
LSS-10	D1-n1	0.0009	0.0010	0.0012	0.0012	0.0012	0.0010	0.0006	0.0017	0.0020	0.0012	0.0010	0.0014	0.0010	0.0010	—
	n2	0.0008	0.0012	0.0014	0.0012	0.0012	0.0011	0.0004	0.0022	0.0019	0.0011	0.0010	0.0016	0.0010	0.0007	—
	D2-n1	0.0008	0.0010	0.0012	0.0013	0.0011	0.0010	0.0008	0.0017	0.0019	0.0012	0.0023	0.0017	0.0011	0.0009	—
LSS-11	D1-n1	0.0026	0.0022	0.0033	0.0016	0.0032	0.0025	0.0023	0.0044	0.0030	0.0029	0.0020	0.0028	0.0025	0.0024	0.0011
	n2	0.0027	0.0024	0.0030	0.0016	0.0028	0.0025	0.0024	0.0038	0.0035	0.0028	0.0028	0.0026	0.0027	0.0020	0.0012
	D2-n1	0.0025	0.0021	0.0033	0.0017	0.0028	0.0024	0.0024	0.0037	0.0032	0.0027	0.0038	0.0034	0.0022	0.0021	0.0013
LSS-12	D1-n1	0.0073	0.0068	0.0080	0.0072	0.0080	0.0078	0.0071	0.0079	0.0089	0.0080	0.0071	0.0075	0.0075	0.0072	0.0053
	n2	0.0075	0.0070	0.0077	0.0069	0.0077	0.0078	0.0063	0.0081	0.0080	0.0076	0.0084	0.0079	0.0071	0.0070	0.0063
	D2-n1	0.0073	0.0066	0.0076	0.0070	0.0078	0.0078	0.0078	0.0075	0.0088	0.0078	0.0090	0.0075	0.0072	0.0070	0.0055

イプも10事業所が設置していた。また、A社の循環法も5事業所、6台が現在も稼動していた。

S定量範囲は、鋼では半数の事業所がシングルppmを定量下限とし(10事業所が1 ppm)、定量上限は、0.3~0.5%と

表5 共同実験結果一覧表(普通量域)

単位: %

試料	分析所	積分法										循環法				
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
MSS-1	D1-n1	0.0077	0.0079	0.0078	0.0092	0.0079	0.0079	0.0091	0.0084	0.0090	0.0086	0.0085	0.0093	0.0085	0.0084	0.0095
	n2	0.0076	0.0079	0.0083	0.0092	0.0079	0.0079	0.0086	0.0082	0.0087	0.0088	0.0084	0.0093	0.0085	0.0090	0.0096
	D2-n1	0.0074	0.0082	0.0081	0.0086	0.0081	0.0080	0.0089	0.0082	0.0087	0.0087	0.0086	0.0087	0.0091	0.0092	0.0098
MSS-2	D1-n1	0.0114	0.0116	0.0122	0.0120	0.0114	0.0116	0.0121	0.0114	0.0122	0.0119	0.0114	0.0121	0.0106	0.0125	0.0124
	n2	0.0116	0.0120	0.0122	0.0122	0.0113	0.0114	0.0114	0.0118	0.0121	0.0116	0.0116	0.0119	0.0115	0.0118	0.0123
	D2-n1	0.0114	0.0116	0.0115	0.0119	0.0115	0.0116	0.0117	0.0115	0.0121	0.0115	0.0122	0.0117	0.0117	0.0121	0.0124
MSS-3	D1-n1	0.0240	0.0247	0.0243	0.0248	0.0245	0.0241	0.0245	0.0247	0.0234	0.0245	0.0247	0.0245	0.0236	0.0252	0.0251
	n2	0.0238	0.0242	0.0249	0.0252	0.0246	0.0245	0.0232	0.0244	0.0241	0.0242	0.0251	0.0245	0.0237	0.0244	0.0252
	D2-n1	0.0238	0.0247	0.0254	0.0251	0.0241	0.0245	0.0240	0.0255	0.0231	0.0241	0.0244	0.0246	0.0239	0.0249	0.0248
MSS-4	D1-n1	0.0355	0.0340	0.0377	0.0344	0.0357	0.0345	0.0333	0.0347	0.0352	0.0345	0.0329	0.0350	0.0346	0.0356	0.0347
	n2	0.0353	0.0339	0.0378	0.0345	0.0348	0.0343	0.0339	0.0341	0.0355	0.0343	0.0336	0.0348	0.0344	0.0354	0.0348
	D2-n1	0.0354	0.0336	0.0369	0.0341	0.0347	0.0345	0.0347	0.0360	0.0351	0.0342	0.0325	0.0354	0.0347	0.0350	0.0349
MSS-5	D1-n1	0.0077	0.0069	0.0079	0.0090	0.0081	0.0081	0.0087	0.0084	0.0098	0.0087	0.0086	0.0095	0.0077	0.0088	0.0091
	n2	0.0076	0.0069	0.0084	0.0091	0.0080	0.0081	0.0089	0.0079	0.0092	0.0085	0.0085	0.0093	0.0084	0.0081	0.0092
	D2-n1	0.0077	0.0071	0.0086	0.0085	0.0081	0.0081	0.0083	0.0077	0.0091	0.0084	0.0085	0.0090	0.0086	0.0087	0.0091
MSS-6	D1-n1	0.0169	0.0171	0.0174	0.0181	0.0173	0.0173	0.0175	0.0173	0.0183	0.0175	0.0166	0.0176	0.0174	0.0181	0.0173
	n2	0.0168	0.0168	0.0173	0.0184	0.0173	0.0173	0.0173	0.0171	0.0182	0.0173	0.0172	0.0179	0.0170	0.0183	0.0174
	D2-n1	0.0166	0.0173	0.0176	0.0181	0.0169	0.0173	0.0170	0.0172	0.0176	0.0175	0.0176	0.0176	0.0179	0.0182	0.0177
MSS-7	D1-n1	0.0288	0.0293	0.0311	0.0300	0.0311	0.0296	0.0287	0.0311	0.0303	0.0303	0.0293	0.0305	0.0304	0.0305	0.0293
	n2	0.0290	0.0289	0.0320	0.0303	0.0297	0.0297	0.0304	0.0305	0.0299	0.0304	0.0294	0.0308	0.0302	0.0315	0.0294
	D2-n1	0.0292	0.0287	0.0313	0.0301	0.0306	0.0298	0.0297	0.0307	0.0300	0.0299	0.0300	0.0316	0.0313	0.0313	0.0291
MSS-8	D1-n1	0.0075	0.0070	0.0080	0.0089	0.0081	0.0075	0.0074	0.0079	0.0095	0.0084	0.0108	0.0100	0.0072	0.0076	0.0089
	n2	0.0074	0.0068	0.0075	0.0088	0.0076	0.0075	0.0064	0.0070	0.0100	0.0084	0.0098	0.0091	0.0079	0.0073	0.0088
	D2-n1	0.0074	0.0067	0.0076	0.0074	0.0078	0.0076	0.0054	0.0082	0.0096	0.0082	0.0090	0.0090	0.0082	0.0071	0.0083
MSS-9	D1-n1	0.0117	0.0110	0.0122	0.0121	0.0124	0.0119	0.0102	0.0124	0.0140	0.0125	0.0146	0.0132	0.0120	0.0111	0.0115
	n2	0.0115	0.0112	0.0128	0.0126	0.0124	0.0119	0.0114	0.0116	0.0141	0.0126	0.0134	0.0130	0.0115	0.0109	0.0119
	D2-n1	0.0116	0.0109	0.0131	0.0120	0.0118	0.0119	0.0126	0.0125	0.0131	0.0122	0.0156	0.0130	0.0122	0.0109	0.0113
MSS-10	D1-n1	0.0213	0.0204	0.0215	0.0207	0.0209	0.0203	0.0211	0.0217	0.0226	0.0212	0.0222	0.0209	0.0203	0.0205	0.0175
	n2	0.0209	0.0207	0.0219	0.0209	0.0207	0.0206	0.0192	0.0216	0.0230	0.0209	0.0230	0.0209	0.0203	0.0205	0.0187
	D2-n1	0.0212	0.0204	0.0222	0.0212	0.0202	0.0207	0.0210	0.0214	0.0221	0.0210	0.0226	0.0216	0.0201	0.0203	0.0167
MSS-11	D1-n1	0.0343	0.0347	0.0365	0.0341	0.0355	0.0345	0.0341	0.0347	0.0364	0.0329	0.0316	0.0330	0.0339	0.0338	0.0271
	n2	0.0339	0.0350	0.0368	0.0345	0.0347	0.0346	0.0311	0.0354	0.0366	0.0325	0.0300	0.0337	0.0336	0.0336	0.0294
	D2-n1	0.0338	0.0349	0.0371	0.0342	0.0358	0.0347	0.0335	0.0352	0.0361	0.0330	0.0325	0.0342	0.0330	0.0334	0.0281

している事業所が半数を占めた。鉄鋼では、定量下限10~20 ppm, 定量上限0.1~0.2%が多く、定量下限の最小値は鋼と同じ1 ppm(2事業所)であった。

燃焼条件の調査では、各事業所で検討した結果に基づいて装置ごと、品種ごと、あるいは含有率ごとに様々に使い分けられ、試料量は0.2~2g, 助燃剤はW又はW+Snの1~2.5g, あるいはFeを添加するなど数十通りの組合せがあった。炭素鋼・低合金鋼では、試料0.5g又は1gにW 1~1.5g又はW+Sn 1~1.5gでの燃焼が多かった。鉄鋼は燃焼条件がかなり分散していたが、全体に鋼より試料量を減らし助燃剤の比率を高くしている傾向にあった。高合金鋼は、炭素鋼・低合金鋼と同一条件で燃焼させる事業所と、別条件で燃焼させる事業所に分かれたが、助燃剤にFeを添加するケースが目立った。装置メーカー・仕様の違いによる燃焼条件の差や、1 ppmを定量下限とする場合に、特殊な燃焼条件を選ぶなどの傾向はなかった。なお、検量線については、各事業所で所有する鉄鋼認証標準物質の違いが直接反映されているため、定量範囲ごとに検量線を作り分けている分割点は整理できなかった。

3・2 共同実験方法

実態調査結果から、燃焼赤外線吸収法による鉄鋼中S定量の許容差決定共同実験要領は、以下の方針で作成した。

(1) 装置の稼動状況から積分法と循環法に分けて実験する。積分法は、分析値最小表示値0.01ppmと0.1ppmの装置を保有する事業所の中から、A社製・B社製同数にして10事業所で実験する。循環法は全事業所で行う。

(2) 定量範囲の拡大並びに実情にあった許容差を決定するために、共同実験試料は、炭素鋼・低合金鋼、高合金鋼(ステンレス鋼)及び鉄鋼に層別する。

(3) 更に鋼及び鉄鋼は、微量域、普通量域及び高濃度域に分けて実験試料を3種類以上用意する。

(4) 燃焼条件(試料量、助燃剤の種類と添加量)の統一は困難なので、実験参加事業所の現行法で行う。

(5) 検量線作成用試料は統一し、共同実験試料の濃度域に合わせて3分割して作成する。燃焼条件は、共同実験試料の燃焼条件と一致させる。

(6) 分析回数はJIS規格とISO規格の整合の目的に沿って、従来から実施してきた「独立2回」に変えて、ISO/TC17/

表6 共同実験結果一覧表(高濃度域)

単位: %

試料	分析所	積分法										循環法				
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
HSS-1	D1-n1	0.034	0.033	0.035	0.034	0.036	0.034	0.033	0.033	0.036	0.035	0.035	0.035	0.033	0.036	0.035
	n2	0.034	0.033	0.035	0.034	0.035	0.034	0.034	0.035	0.035	0.035	0.034	0.035	0.034	0.035	0.036
	D2-n1	0.034	0.033	0.034	0.033	0.035	0.034	0.034	0.036	0.036	0.035	0.035	0.037	0.035	0.035	0.034
HSS-2	D1-n1	0.059	0.059	0.061	0.058	0.061	0.060	0.063	0.062	0.060	0.061	0.060	0.062	0.060	0.060	0.062
	n2	0.060	0.059	0.061	0.058	0.060	0.061	0.059	0.059	0.060	0.059	0.060	0.063	0.060	0.059	0.062
	D2-n1	0.060	0.060	0.059	0.057	0.061	0.061	0.061	0.058	0.060	0.061	0.060	0.061	0.060	0.061	0.061
HSS-3	D1-n1	0.280	0.282	0.283	0.277	0.294	0.283	0.277	0.281	0.278	0.285	0.279	0.289	0.290	0.276	0.279
	n2	0.279	0.284	0.280	0.278	0.291	0.284	0.275	0.285	0.286	0.278	0.289	0.283	0.283	0.268	0.281
	D2-n1	0.278	0.284	0.279	0.268	0.292	0.283	0.284	0.280	0.281	0.276	0.280	0.283	0.285	0.282	0.284
HSS-4	D1-n1	0.339	0.343	0.346	0.348	0.359	0.344	0.343	0.356	0.344	0.346	0.335	0.348	0.346	0.347	0.345
	n2	0.341	0.344	0.347	0.345	0.353	0.345	0.346	0.355	0.351	0.348	0.347	0.348	0.343	0.341	0.350
	D2-n1	0.338	0.344	0.350	0.343	0.354	0.345	0.359	0.345	0.349	0.344	0.348	0.345	0.348	0.361	0.349
HSS-5	D1-n1	0.034	0.036	0.037	0.035	0.034	0.034	0.032	0.038	0.039	0.034	0.036	0.035	0.032	0.034	0.033
	n2	0.034	0.035	0.036	0.035	0.035	0.034	0.032	0.035	0.037	0.034	0.034	0.035	0.032	0.035	0.032
	D2-n1	0.033	0.035	0.036	0.033	0.034	0.033	0.035	0.039	0.036	0.033	0.035	0.036	0.032	0.035	0.031
HSS-6	D1-n1	0.055	0.056	0.056	0.050	0.055	0.054	0.048	0.057	0.057	0.052	0.052	0.055	0.053	0.053	0.054
	n2	0.054	0.056	0.057	0.051	0.055	0.054	0.052	0.055	0.056	0.053	0.054	0.058	0.053	0.054	0.054
	D2-n1	0.054	0.055	0.056	0.052	0.055	0.054	0.053	0.058	0.056	0.053	0.054	0.056	0.053	0.053	0.052
HSS-7	D1-n1	0.109	0.122	0.115	0.103	0.119	0.117	0.104	0.109	0.114	0.112	0.117	0.116	0.112	0.109	0.123
	n2	0.112	0.121	0.116	0.104	0.118	0.117	0.107	0.112	0.114	0.110	0.116	0.116	0.111	0.107	0.118
	D2-n1	0.110	0.120	0.114	0.105	0.113	0.118	0.114	0.106	0.116	0.113	0.116	0.111	0.110	0.112	0.122
HSS-8	D1-n1	0.190	0.197	0.193	0.181	0.191	0.191	0.188	0.186	0.196	0.187	0.203	0.184	0.185	0.184	0.197
	n2	0.188	0.199	0.187	0.177	0.197	0.188	0.190	0.188	0.194	0.192	0.202	0.188	0.180	0.179	0.197
	D2-n1	0.189	0.200	0.187	0.176	0.193	0.191	0.193	0.186	0.192	0.185	0.199	0.182	0.186	0.186	0.204
燃焼条件																
LSS		1.0g	1.0g	0.7g	1.0g	1.0g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	1.0g	0.5g	1.0g	1.0g	0.7g
		W	W	W+Sn	W	W	W	W	W+Sn	W	W+Sn	W	W	W	W	W
		1.7g	1.0g	1.1g	1.0g	2.0g	1.6g	1.5g	1.8g	1.5g	1.7g	2.0g	1.8g	2.5g	2.0g	1.5g
		高合金鋼: W1.2+Sn0.3														
MSS		0.5g	1.0g	0.7g	1.0g	0.8g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	1.0g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g
		W	W	W+Sn	W	W	W	W	W+Sn	W	W+Sn	W	W	W	W	W
		1.7g	1.0g	1.1g	1.0g	2.0g	1.6g	1.5g	1.8g	1.5g	1.7g	2.0g	1.8g	2.0g	2.0g	1.5g
		高合金鋼: W1.2+Sn0.3														
HSS		0.5g	1.0g	0.7g	1.0g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.2g	0.5g
		W	W	W+Sn	W	W	W	W	W+Sn	W	W+Sn	W	W	W	W	W
		1.7g	1.0g	1.1g	1.0g	1.5g	1.6g	1.5g	1.8g	1.5g	1.7g	2.0g	1.8g	2.5g	2.0g	1.5g
		鉄鉄: 0.6+W1.2+Sn0.3			鉄鉄: 0.5+W1.5			鉄鉄: 0.2+W, Sn1.8			鉄鉄: 0.2+Fe0.5+W2			鉄鉄: 0.3+W2		

SC1 [国際標準化機構/第17技術委員会(鉄鋼)/第1分科会(分析)] (以下、SC1という)で実施している「第1日併行2回-第2日併行分析なし」で行う³⁾。また結果の解析もSC1に準拠して行う⁴⁾。

選択した共同実験試料と検量線作成試料を表3に示す。各濃度域の分割点では、2つの濃度域にわたって共通する試料を用意して、実験する濃度範囲に隙間ができないように配慮した。高合金鋼の高濃度域には適切な試料がなかった。検量線作成試料は、おもに(社)日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会の「硫黄定量用基準試料⁴⁾」(JSS S-20~24, 26)

†3 SC1の解析方法とJIS⁵⁾の解析方法は整合している。

†4 日本鉄鋼標準物質(JSS)のS認証値決定分析の際、燃焼法を適用した場合の検量線作成用の試料で、鉄鋼標準試料委員会が管理している。この試料のS含有率は、表1の硫酸バリウム重量法、還元蒸留メチレンブルー吸光度法など基準的な分析方法で求めている。

†5 各許容差の計算は、各測定条件の標準偏差をD(n, 0.95) [確率0.95での係数。n(分析回数)2では、併行、室内再現及び室間再現許容差では2.8]倍する。

を用いた。積分法の装置のうち、高感度仕様タイプは3事業所の参加とした。

3.3 共同実験結果の解析と考察

共同実験結果を表4(微量域)、表5(普通量域)、表6(高濃度域)に示す。また各事業所の燃焼条件は、表6の下段に一括して示す。表中のD1は、実験第1日目の併行分析データ(n1, n2)で、D2は、第2日目の分析データである。この結果をCochranの方法(室内精度の一様性の検定)とGrubbsの方法(各分析室間の平均値の検定)によって異常値検定¹⁾した後、試料ごとに装置の計測方式別及び両法合わせて第1日併行分析の平均値(m₁)、日間の平均値(m₂)、併行許容差(r)、室内再現許容差(R_w)及び室間再現許容差(R)を算出⁵⁾した。更に各試料の室間再現精度の相対標準偏差(RSD)(%)を求め(100σ_R/m₂=100R/2.8m₂)算出した。解析結果を表7に示す。

S含有率とRSDとの関係を鋼と鋳鉄に分けて図1及び2に示し、各濃度区分ごとに装置の計測方式別に回帰式を求

表7 共同実験結果の解析表

単位：%

項目 試料	併行分析平均値 (m ₁)			日間分析平均値 (m ₂)			併行分析許容差 (r)			室内再現許容差 (R _w)			室間再現許容差 (R)			相対標準偏差 (RSD)		
	積分法	循環法	両法	積分法	循環法	両法	積分法	循環法	両法	積分法	循環法	両法	積分法	循環法	両法	積分法	循環法	両法
LSS-1	0.00046	0.00044	0.00045	0.00046	0.00042	0.00045	0.00024	0.00040	0.00030	0.00023	0.00036	0.00028	0.00041	0.00057	0.00046	31.8	48.5	36.5
LSS-2	0.00164	0.00149	0.00159	0.00160	0.00156	0.00159	0.00024	0.00035	0.00028	0.00019	0.00044	0.00030	0.00046	0.00066	0.00052	10.3	15.1	11.7
LSS-3	0.00366	0.00358	0.00364	0.00364	0.00355	0.00361	0.00021	0.00042	0.00030	0.00029	0.00046	0.00036	0.00030	0.00050	0.00038	2.94	5.03	3.77
LSS-4	0.00482	0.00472	0.00479	0.00486	0.00472	0.00478	0.00019	0.00063	0.00050	0.00043	0.00059	0.00041	0.00080	0.00152	0.00105	5.88	11.5	7.98
LSS-5	0.00796	0.00807	0.00800	0.00788	0.00805	0.00794	0.00035	0.00068	0.00048	0.00050	0.00091	0.00067	0.00067	0.00120	0.00086	3.04	5.32	4.15
LSS-6	0.00054	0.00060	0.00056	0.00054	0.00056	0.00055	0.00014	0.00025	0.00019	0.00014	0.00022	0.00017	0.00038	0.00039	0.00038	25.1	24.9	24.7
LSS-7	0.00137	—*	0.00138	0.00140	—*	0.00137	0.00024	—*	0.00027	0.00021	—*	0.00026	0.00040	—*	0.00044	10.2	—*	28.6
LSS-8	0.00557	0.00560	0.00558	0.00557	0.00575	0.00563	0.00044	0.00078	0.00056	0.00054	0.00079	0.00064	0.00102	0.00102	0.00099	6.54	6.34	6.28
LSS-9	0.00772	0.00771	0.00772	0.00770	0.00771	0.00770	0.00048	0.00063	0.00053	0.00045	0.00070	0.00054	0.00122	0.00113	0.00116	5.66	5.23	5.38
LSS-10	0.00122	0.00108	0.00120	0.00120	0.00130	0.00120	0.00040	0.00036	0.00041	0.00018	0.00134	0.00024	0.00129	0.00084	0.00120	38.4	23.1	35.7
LSS-11	0.00278	0.00221	0.00260	0.00274	0.00236	0.00259	0.00061	0.00084	0.00058	0.00056	0.00175	0.00062	0.00195	0.00186	0.00206	25.4	28.1	28.4
LSS-12	0.00758	0.00698	0.00753	0.00765	0.00684	0.00757	0.00090	0.00117	0.00085	0.00063	0.00041	0.00058	0.00168	0.00247	0.00154	7.84	12.9	7.27
MSS-1	0.00833	0.00895	0.00852	0.00832	0.00900	0.00853	0.00052	0.00014	0.00053	0.00059	0.00091	0.00079	0.00154	0.00158	0.00166	6.61	5.27	6.95
MSS-2	0.0118	0.0118	0.0118	0.0117	0.0119	0.0118	0.00064	0.00106	0.00080	0.00058	0.00132	0.00090	0.00096	0.00167	0.00119	2.93	5.01	3.60
MSS-3	0.0243	0.0246	0.0244	0.0244	0.0246	0.0244	0.00116	0.00081	0.00105	0.00106	0.00054	0.00092	0.00138	0.00174	0.00150	2.02	2.53	2.20
MSS-4	0.0349	0.0346	0.0348	0.0349	0.0343	0.0348	0.00084	0.00070	0.00080	0.00150	0.00076	0.00130	0.00335	0.00240	0.00301	3.43	2.50	3.09
MSS-5	0.00830	0.00872	0.00844	0.00824	0.00876	0.00842	0.00062	0.00091	0.00073	0.00090	0.00093	0.00091	0.00212	0.00168	0.00202	9.19	6.85	8.51
MSS-6	0.0174	0.0175	0.0174	0.0174	0.0176	0.0175	0.00036	0.00073	0.00051	0.00066	0.00107	0.00082	0.00136	0.00152	0.00139	2.79	3.08	2.84
MSS-7	0.0301	0.0301	0.0301	0.0300	0.0303	0.0301	0.00161	0.00096	0.00143	0.00095	0.00160	0.00121	0.00252	0.00224	0.00236	3.00	2.64	2.80
MSS-8	0.00788	0.00874	0.00817	0.00780	0.00861	0.00807	0.00102	0.00139	0.00116	0.00164	0.00216	0.00183	0.00263	0.00365	0.00312	12.0	15.1	13.6
MSS-9	0.0123	0.0123	0.0123	0.0122	0.0125	0.0123	0.00078	0.00124	0.00097	0.00097	0.00096	0.00097	0.00238	0.00354	0.00272	6.97	10.1	7.90
MSS-10	0.0212	0.0205	0.0211	0.0212	0.0203	0.0211	0.00061	0.00129	0.00121	0.00089	0.00105	0.00085	0.00213	0.00465	0.00246	1.26	8.18	4.16
MSS-11	0.0349	0.0320	0.0341	0.0349	0.0321	0.0343	0.00090	0.00260	0.00200	0.00071	0.00184	0.00116	0.00347	0.00707	0.00456	3.55	7.87	4.75
HSS-1	0.0344	0.0348	0.0345	0.0344	0.0350	0.0346	0.00167	0.00179	0.00171	0.00228	0.00283	0.00248	0.00268	0.00268	0.00268	2.78	2.73	2.77
HSS-2	0.0600	0.0608	0.0603	0.0601	0.0607	0.0603	0.00358	0.00127	0.00301	0.00335	0.00155	0.00288	0.00368	0.00393	0.00381	2.19	2.31	2.26
HSS-3	0.2808	0.2817	0.2817	0.2799	0.2827	0.2817	0.00814	0.0142	0.0117	0.0104	0.00992	0.00996	0.00940	0.0197	0.0169	1.20	2.49	2.14
HSS-4	0.3472	0.3450	0.3464	0.3470	0.3472	0.3470	0.00679	0.0131	0.00937	0.0138	0.0178	0.0152	0.0152	0.0123	0.0142	1.56	1.27	1.46
HSS-5	0.0350	0.0338	0.0346	0.0350	0.0339	0.0346	0.00253	0.00219	0.00242	0.00335	0.00237	0.00306	0.00513	0.00436	0.00503	5.24	4.59	5.19
HSS-6	0.0546	0.0534	0.0544	0.0547	0.0530	0.0543	0.00200	0.00224	0.00256	0.00200	0.00283	0.00227	0.00591	0.00208	0.00543	3.86	1.40	3.57
HSS-7	0.1128	0.1145	0.1133	0.1126	0.1148	0.1134	0.00374	0.00498	0.00420	0.00803	0.00566	0.00732	0.01623	0.0141	0.0153	5.14	4.39	4.81
HSS-8	0.1900	0.1899	0.1900	0.1896	0.1910	0.1901	0.00754	0.00732	0.00747	0.00693	0.00770	0.00720	0.01549	0.0270	0.0191	2.92	5.05	3.59

* 2 データ Grubbs棄却

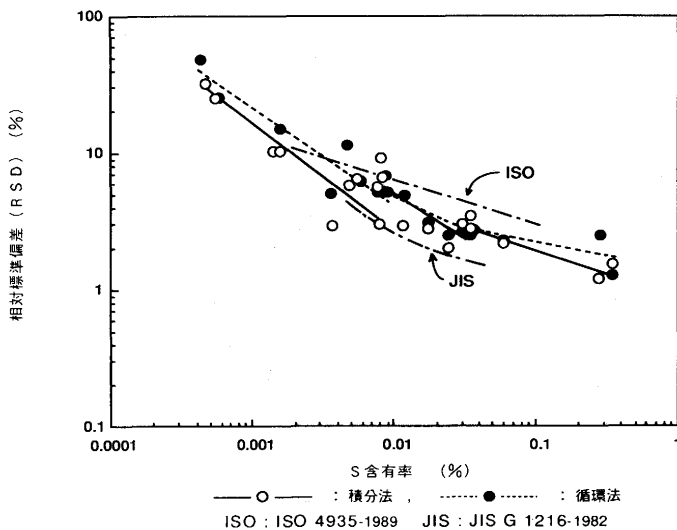


図1 S含有率と室間再現精度の相対標準偏差との関係(鋼)

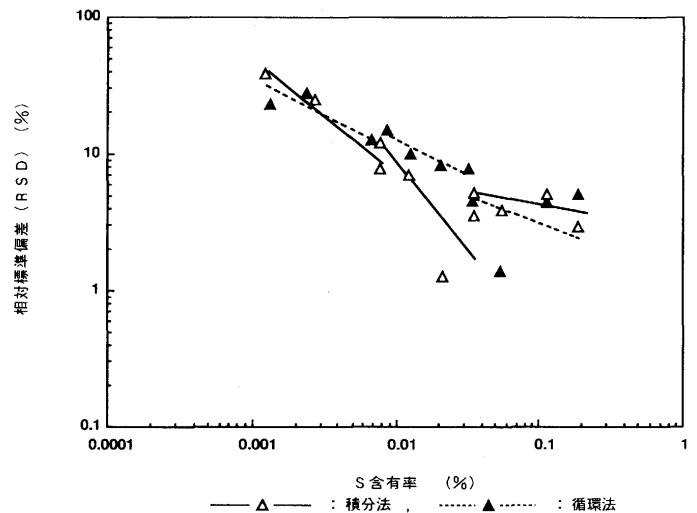


図2 S含有率と室間再現精度の相対標準偏差との関係(鉄鋳鉄)

め、図中に記入した。炭素鋼・低合金鋼は、結果的にほとんど分析精度には差がなかったので、鋼として一つにまとめた。図1には、現行のJIS法とISO法のRSDも示した。こ

の図から、許容差をJIS Z 8402の「分析値に対する回帰式」の形で表示するまとめ方」に従ってまとめる方針を考察して、以下のように決定した。

(1) 鋼と鉄鋳鉄は、明らかに分析精度が異なるので、それぞれ分けて許容差をまとめる。

(2) 許容差の適用範囲は、定量下限をRSD20~25%付近のS含有率とし、鋼(積分法):0.0005%, 鋼(循環法):0.0010%, 鉄鋳鉄(両法):0.0030%とする。上限は共同実験範囲の鋼:0.35%, 鉄鋳鉄:0.20%に止める。

(3) 鋼では許容差をSの全濃度範囲で一本化してまとめると、微量域の許容差が実験結果よりかなり小さくなるので分割する。特に微量域では循環法より積分法が精度が良い。従って微量域は、積分法と循環法を分けて許容差をまとめる。中・高濃度では、両法のデータを含めて許容差をまとめる。ただし、濃度の分割点である0.008%では、微量域と中濃度域で許容差に段差を生じるので、微量域0.008%の積分法データは、循環法に一致させる。

(4) 鉄鋳鉄では、極端にRSDの小さかった積分法、循環法の各一点を除くと、積分法、循環法を区別しないで、S:0.025%付近を境にした屈折する2直線でまとめる。

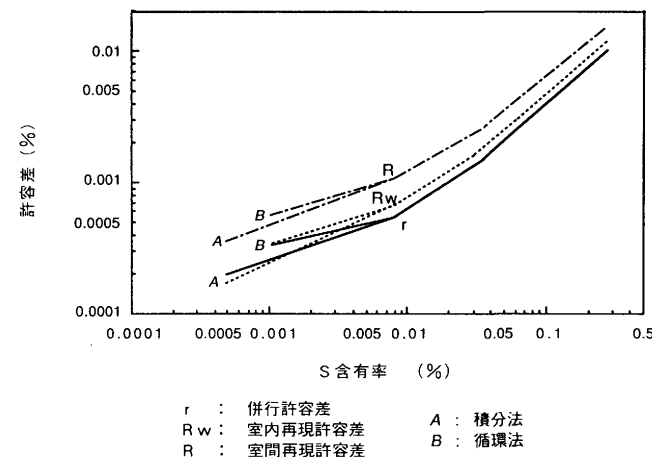


図3 燃焼-赤外線吸収法による硫黄定量の許容差(鋼)

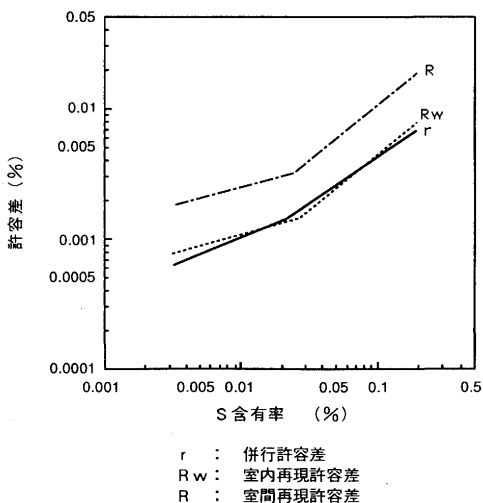


図4 燃焼-赤外線吸収法による硫黄定量の許容差(鉄鋳鉄)

3・4 許容差のまとめ

以上の解析結果と考察から、併行許容差、室内再現許容差及び室間再現許容差を、SC1に従って両対数の回帰式(ISO/TR 9769)としてまとめた。ただし、対数の回帰式よりも図示した方が利用しやすいので、JISの改正原案には図3(鋼)及び図4(鉄鋳鉄)に示すように掲載した。

3・5 正確さの考察

表3に示した共同実験試料の認証値(社内試料の参考値は、社内約10分析所で共同実験した平均値)と、表7に示した今回の共同実験結果の平均値の差の検定、及び積分法の平均値と循環法の平均値の差の検定を行った結果、いずれも有意差はなかった。従って積分法、循環法のいずれの分析値に正確さの問題はないと判断した。

4. 今後の課題

今回の共同実験で得られた燃焼赤外線吸収法の定量下限は、室間再現標準偏差のRSD20~25%付近のS含有率で求めると、3・3で述べたように鋼で0.0005%, 鉄鋳鉄で0.0030%である。実操業では既にS:0.0001~0.0003%が出鋼され、鉄鋳でもS:0.003%以下が出鋼されている。この現状に鑑みると、燃焼赤外線吸収法は優れた分析方法ではあるが、特に微量分析において操業面あるいは材料開発面からの要求を満足できる分析方法とはいえない。

最近A社から、分析値の最小表示値は現在の高感度仕様装置と同じ0.01ppmであるが、分析精度を向上させるために、より高感度の検出器で測定する燃焼赤外線吸収法装置が市販された。この装置での併行分析標準偏差(n=5)は社内試料(炭素鋼 S:0.0004%)で σ :0.00003%, JSS 654-10(高合金鋼 S:0.0007%)で σ :0.00005%, JSS 244-5(炭素鋼 S:0.0015%)で σ :0.000015%であった⁵⁾。この結果は、今回の共同実験結果と比較すると約1桁優れていて、共同実験の結果では、微量側の室間再現標準偏差は併行分析標準偏差の約2倍の値であったところから、室間再現標準偏差のRSD20%近傍のS含有率を推定すると0.0002%となる。将来、類似の装置が普及した場合、再度の共同実験の実施によって、定量下限が0.0002%あるいはそれ以下に到達することが期待できる。

一方で燃焼赤外線吸収法の正確さを保証する化学分析法においては、0.00001%レベルまでのより高感度の方法の開発が必須であり、その方法によって認証した認証標準物質の頒布も重要である。微量化学分析方法では現在、光導波長光路吸収管を用いる吸光光度法⁶⁾⁷⁾、エチレンブルー吸光光度法⁸⁾⁹⁾、反射光度測定法¹⁰⁾、S²⁻の紫外部吸光光度法¹¹⁾、定電位電量滴定法¹²⁾などが報告されているが、より汎用性のある分析方法の開発が望まれる。

共同実験参加事業所

東北大学金属材料研究所
 科学技術庁金属材料技術研究所
 川鉄テクノリサーチ(株)千葉事業所
 川鉄テクノリサーチ(株)阪神事業所
 (株)神戸製鋼所加古川製鉄所
 (株)コベルコ科研神戸事業所
 新日本製鉄(株)八幡製鉄所
 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所
 住友金属工業(株)鹿島製鉄所
 住友金属工業(株)小倉製鉄所
 大同特殊鋼(株)特殊鋼研究所
 日本鋼管(株)京浜製鉄所
 日本鋼管(株)福山製鉄所
 日本冶金工業(株)川崎製造所
 日立金属(株)安来工場

文 献

- 1) JIS Z 8402-1991: 分析・試験の許容差通則
- 2) JIS G 1201-1991: 鉄及び鋼の分析方法通則
- 3) ISO 5725: Precision of test methods-Determination of repeatability and reproducibility by interlaboratory tests
- 4) ISO/TR 9769: Steel and iron-Review of available methods of analysis
- 5) 望月 正: 筆者私信
- 6) 稲本 勇, 千葉光一, 井上 崇, 角田欣一, 赤岩英夫: 材料とプロセス, **6** (1993), p.1272
- 7) K. Chiba, I. Inamoto, K. Tunoda and H. Akaiwa: Analyst, **119** (1994), p.709
- 8) 遠藤 丈, 猪熊康夫, 日野谷重晴, 柘植信二: 材料とプロセス, **6** (1993), p.1268
- 9) 大槻 孝, 稲本 勇: 鉄と鋼, **66** (1980), S398
- 10) T. Tanaka, K. Kawahara, E. Tateo, A. Mizuike, Y. Hayakawa, A. Ono and M. Saeki: Analytical Sciences, **8** (1992), p.627
- 11) 小野昭紘, 大槻 孝: 鉄と鋼, **68** (1982), p.333
- 12) 吉森孝良, 久留須一彦: 分析化学, **34** (1985), p.325