

鉄及び鋼の発光分光分析法(JIS G 1253)の改正

小野 昭紘*

Revision of the Standard Method (JIS G 1253) for Spark Discharge
Atomic Emission Spectrometry of Iron and Steel

Akihiro ONO

Key words: iron and steel; optical emission spectrometry; standardization; cooperative test; tolerance; standard; JIS; quality control; reference material.

1. 緒言

「鉄及び鋼の発光分光分析方法」の日本工業規格(JIS G 1253)¹⁾は、1963年に制定された。その後、70年²⁾および83年³⁾に改正が行われ現規格の体系が形成された。しかし、その後の約10年間技術的な改正を行うことなく現在に至っている。

この約10年間には鉄鋼の精錬技術のめざましい進歩によって、鋼中の不純物成分の低減化が進められ、製造工程におけるより厳密な操業管理および製品の高品質化が図られるようになった。この製鋼分野の動向にともなって、工程管理、品質管理における成分含有率の把握を行う中心的存在である「発光分光分析方法」の定量下限の拡大および高精度化が厳しく要求されるようになってきた。また、これらの要求に応えるべく発光分光分析装置の性能にもめざましい進歩が認められる。

このような背景から、日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会機器分析分科会(主査:小野昭紘/新日鐵先端研,以下、機器分析分科会と略記)は、同部会に所属する委員会社(約50事業所)を対象にアンケート調査を実施した。その結果、定量下限の見直しなど改正に対しての多くの意見や要望が出された⁴⁾。

このため機器分析分科会では、1988年11月に「鉄および鋼の発光分光分析方法の規格改正ワーキンググループ」(表1)を設置し、委員会社による共同実験等を実施し、本規格の改正原案を作成し、通商産業省工業技術院に答申することになった。改正原案の作成作業は、1989年5月に開始し、機器分析分科会による共同実験およびその結果に基づいて案文した分析方法についての審議を行い、日本鉄鋼協会標準化委員会JE4(鉄鋼成分分析)分科会および同分科会の鉄鋼分析規格編集ワーキンググループでの審議を経て、1994

年1月に最終原案の作成を完了した。その後、日本鉄鋼協会鉄鋼分析JIS三者小委員会にて、使用者、中立者及び製造者間の承認を経て工業技術院に答申し、日本工業標準調査会の審議を経て制定されたので、近く発行される。

ここでは、新しく改正される予定のJIS G 1253₋₁₉₉₄「鉄及び鋼—スパーク放電発光分光分析方法」について、旧規格が改正されるに当たっての基本方針および主要改正点について紹介し、関係者の参考に供したい。

2. 改正原案作成の基本方針

本規格(1983年版 JIS G 1253)の改正に当たって、表1に示した規格改正ワーキンググループメンバーを対象に実施した改正内容アンケート結果⁵⁾をもとに、以下のような改正方針を決定した。

- (1) 現状の製鋼操業管理および品質管理に見合った定量範囲および定量精度に改める。
- (2) 現状の装置および分析技術の実情に見合った分析精度から求めた許容差を本文に明記する。
- (3) 共存元素補正や鉄量補正を含めた具体的な定量方法と検量線作成方法の記述が不十分なので修正する。
- (4) 共存元素の影響の補正係数を見直す。
- (5) 定量下限の見直しと許容差の決定および共存元素によ

表1. 発光分光分析JIS改正WG委員

リーダー	小野 昭紘	新日本製鐵(株) 先端技術研究所
幹事(元)	仁部 晴美	(元)新日本製鐵(株) 君津製鐵所
	満尾 勝	川鉄テクノリサーチ(株) 水島事業所
委員	山路 守	住友金属工業(株) 和歌山製鐵所
	斉藤 芳雄	日鋼検査サービス(株)
	岩田 堯一	愛知製鋼(株) 知多工場
	佐久間忠雄	日本冶金(株) 川崎製造所
	本司 明弘	日立金属(株) 安木工場
	千葉 光一	新日本製鐵(株) 先端技術研究所

平成7年6月5日受付 平成7年7月24日受理 (Received on June 5, 1995; Accepted on July 24, 1995). (依頼技術資料)

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

る影響補正係数の見直しのために共同実験を実施する。

- (6) 関連した規格のうち、現在使用されていない写真測光法のJIS G 1202(鉄鋼の発光分光分析方法通則)、JIS G 1251(銑鉄及び鋳鉄の発光分光分析方法)およびJIS G 1252(炭素鋼及び低合金鋼の発光分光分析方法)は、廃止してもよい旨を提案する。

3. 今回の主な改正点とその根拠

3.1 改正点のポイント

- (1) 規格の名称：名称を「鉄及び鋼—スパーク放電発光分光分析方法」に変更した。鉄鋼分析における固体発光分光分析では、光電測光法のうち発光光源は大部分がスパーク放電で、共同実験をスパーク放電だけで実施したこと、および改正中のJIS K 0116(発光分光分析通則)に記載された分析方法の種類にしたがったこと、ならびに鉄鋼分析全般の規格の名称の付け方に統一したことによる。
- (2) 用語の定義：本規格で用いる特別な用語については、その定義を新たに項目を設けて説明するようにした。
- (3) 定量下限：炭素、りん、硫黄、モリブデン、アルミニウム、ひ素、すず、ほう素、ジルコニウム、ニオブ、カルシウムおよびアンチモンの定量下限が従来よりも微量域に変更になった。これは、定量範囲を見直す共同実験結果に基づいて変更したものである(表2)。
- (4) 装置性能基準：発光分光分析方法は、装置を適正な分析条件に設定する必要があるため、併行分析精度などを満足する装置性能基準の規定を新たに設けた(表3)。また発光条件などの分析条件は、現在の装置に適した条件に改めた。
- (5) 標準物質のトレーサビリティ：定量結果の精確さを保証するために、標準物質のトレーサビリティの確保を重視し、そのための標準物質の選び方や使い方を明確にした。また精確さを保つために、検量線の作成方法と検定方法、および共存元素の補正方法を改正し、精確さを対標準物質許容差と室内再現許容差で確認する方法を新たに規定した(表4)。
- (6) 検量線：検量線の作成方法、校正方法および検定方法ならびに定量値の算出の記載は、あいまいな表現を避けて明確に規定した(図2)。

3.2 改正に当たっての共同実験内容

今回の改正に当たって機器分析分科会では、各委員会社の参画の基に1985年~1991年の期間に、以下に示す各項目を明らかにするための共同実験を実施した。鋼種としては低合金鋼、ステンレス鋼、銑鋳鉄を対象とし、各種の鉄鋼認証標準物質、鉄鋼標準物質および実際の生産鋼種などの多数の試料を各事業所間で持ち回りで実験を行った。

- (1) 定量下限の決定

- (2) 許容差などの決定

- (i) 併行精度：装置性能基準となる併行標準偏差許容値の算出
 (ii) 対標準物質許容差：検量線の検定、検量線の校正の要否および校正後の確認の基準値の算出
 (iii) 室内再現許容差：検量線の校正の要否および校正後の確認の基準値の算出

- (3) 共存成分の影響度合いの調査

- (i) スペクトル線の重なりの影響
 (ii) 相乗干渉補正：相乗干渉補正効果の検討

- (4) 鉄鋼認証標準物質の分析

- (i) 機器分析用鉄鋼認証標準物質の使い方の確認

3.3 主要改正内容の説明

3.3.1 定量範囲

定量下限を決定する共同実験は、以下の手順にしたがって実験および解析を行い、表2に示す結果を得た⁶⁾。

表2. 各成分の定量下限値

単位：%(m/m)

成分	微量域WG(*1)	JIS改E WG(*2)	JIS G 1253-1983	JIS改正原案採用
炭素	0.002	0.001	0.002	0.001
けい素		0.002	0.002	0.002
マンガン			0.003	0.003
りん	0.0005		0.0006	0.0005
硫黄	0.0002		0.0004	0.0002
ニッケル		(0.001)(*3)	0.002	0.002
クロム		(0.001)(*3)	0.002	0.002
モリブデン		0.001	0.002	0.001
銅		0.001	0.001	0.001
タングステン			0.01	0.01
バナジウム		0.0008	0.0006	0.001(*4)
コバルト		0.001	0.0005	0.001
チタン		0.0005	0.0005	0.0005
アルミニウム	0.001	0.0007	0.002	0.001
ひ素		0.001	0.002	0.001
すず		0.0006	0.001	0.0006
ほう素	0.00005	0.00015	0.0002	0.00005
鉛			0.001	0.001
ジルコニウム		0.0009	0.002	0.001(*4)
ニオブ		0.001	0.004	0.001
マグネシウム			0.001	0.001
カルシウム	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001
ランタン			0.002	0.002
セリウム			0.005	0.005
タンタル			0.02	0.02
アンチモン		0.008	0.01	0.008
セレン			0.003	0.003
テルル			0.003	0.003

(*1) 微量元素分析精度の確認WGの共同実験結果⁷⁾
 (*2) 発光JIS改正WGの共同実験結果⁶⁾
 (*3) 微量域の実験試料がなかったためによる参考値
 (*4) JIS化学分析の定量下限と一致させた値

- (1) 共同実験試料は、鉄鋼標準物質および鉄鋼認証標準物質から選択し、実験参加事業所間で持ち回りで使用する。
- (2) 検量線の作成および校正は、それぞれ参加事業所で所有する鉄鋼標準物質および校正用試料を用いて行う。
- (3) 検量線の校正を行った後、それぞれの実験試料の同一研磨面を2回発光させて定量し、各元素の含有率の平均値を定量値とする。この操作を繰り返す。
- (4) 2回の定量値の平均 \bar{x} 値と、2回の定量値の差 $r(|x_1 - x_2|)$ を求める。
- (5) 全事業所の r の平均値(\bar{x}_r)と r の標準偏差(σ_r)および全事業所の \bar{x}_r の総平均($\bar{\bar{x}}$)を求め、各事業所のデータから $\bar{\bar{x}} + 2.8\sigma_r$ を越えるデータを棄却する。
- (6) 棄却後のデータで全事業所の定量値の総平均値($\bar{\bar{X}}$)と $\bar{\bar{x}}$ を再計算し、 σ_r を $\bar{\bar{x}}/d_2$ ($d_2=1.128$)で求めて、相対標準偏差(RSD)を $RSD(\%) = 100\sigma_r/\bar{\bar{X}}$ として計算する。
- (7) RSDと $\bar{\bar{X}}$ の関係式を求め、 $RSD=30\%$ 付近の $\bar{\bar{X}}$ 含有率を定量下限とする。

なお、表2中のりん、硫黄、アルミニウム、ほう素およびカルシウムは、近年の鉄鋼製造の高清浄化指向に合わせて、微量成分の分析精度改善を目的に別途実施した共同実験結果⁷⁾を引用した。

また、本規格の適用成分は現行規格どおりとした。適用範囲の上限値は、鉄鋼JIS製品規格の上限値または適用実験調査の最高値⁸⁾によって決定した。共同実験が実施できなかった成分については、83年版どおりの定量範囲とした。

3.3.2 装置性能基準

最適分析条件は、使用するそれぞれの装置によって異なるために一律に数値をもって規定することは実際上困難である。しかし、ある定量精度を保証するためには装置の性能基準を規定しておく必要がある。

そこで、鋼の誘導結合プラズマ発光分光分析方法⁹⁾を参考にして、併行精度および感度による装置性能基準を新たに設けて、この基準を満たす装置の分析条件であれば本規格を適用できるようにした。装置性能基準は、主に共同実験から求めた併行精度で評価することにした。すなわち、認証標準物質を用いて連続繰り返し測定した定量値の併行標準偏差の回帰式を求め、その3倍を併行標準偏差許容値の上限値とした⁹⁾。ただし、併行標準偏差許容値の適用成分含有率範囲は、実験が認証標準物質に含まれる成分の含有率範囲に制限されるので、この含有率範囲において装置が調整されていれば、本規格の適用範囲に示した定量を行ってよいこととした。なお、装置感度については評価方法を決定するまでには至らなかったため、基準値は特に設けなかった。

装置性能基準を判定する場合の連続発光回数は、35mmφの試料の同一面内をスパーク発光できる最大数である6回を基準として、できればより大きい試料を用いて測定回数

を増やすこととした。

装置性能基準の調査は、期間を定めて定期的に行い、分析条件を変更した場合や修理、調整など装置の状態が変わる場合は必ず行うことにした。

3.3.3 併行精度

機器分析用鉄鋼認証標準物質を共通試料として用い、同一研磨面の2点発光による定量値の差 r を求め、これを2回実施した平均(\bar{r})から成分含有率に対する標準偏差を推定(r/d_2)して併行精度とした⁹⁾。

このときの定量値のばらつきは、試料の研磨や校正による影響よりも装置の繰り返し測定が主要因と考えられるので、装置性能基準に位置付けた。本規格での装置性能基準は、各事業所の装置の現状から決めることを基本的な考え方とし、実験参加事業所の全データから求めた標準偏差を3倍した数値にすることで、各成分ともほぼ現状を満足する結果が得られた。したがって、この併行標準偏差許容値を越える装置または分析条件では、対標準物質許容差を満足することは困難であると考えられる。

本規格の併行標準偏差許容値(鋼)の回帰式を表3に示したが、これは低合金鋼シリーズとステンレス鋼シリーズとをまとめて、直線回帰できる範囲で濃度を分割して回帰式を求めたものである。鋳鉄の場合は単独で回帰式を求めた。

得られた鋼の併行精度をISOの化学分析国際共同実験¹⁰⁾に

表3. 併行標準偏差許容値(鋼)

単位: % (m/m)

成分	成分含有率の範囲				併行標準偏差許容値 ⁽¹⁾
炭素	0.013	以上	0.14	未満	$3 \times (0.01308 \times C\% + 0.00045)$
	0.14	以上	0.49	以下	$3 \times (0.00198 \times C\% + 0.00201)$
けい素	0.10	以上	1.42	以下	$3 \times (0.0094 \times Si\% - 0.00038)$
マンガン	0.12	以上	1.79	以下	$3 \times (0.00508 \times Mn\% + 0.00011)$
りん	0.004	以上	0.038	以下	$3 \times (0.01275 \times P\% + 0.00009)$
硫黄	0.002	以上	0.041	以下	$3 \times (0.02630 \times S\% + 0.00006)$
ニッケル	0.015	以上	4.00	未満	$3 \times (0.00598 \times Ni\% + 0.00034)$
	4.00	以上	20.6	以下	$3 \times (0.00740 \times Ni\% - 0.00533)$
クロム	0.011	以上	3.3	未満	$3 \times (0.00413 \times Cr\% + 0.00043)$
	3.3	以上	15.0	未満	$3 \times (0.00148 \times Cr\% + 0.00920)$
	15.0	以上	25.6	以下	$3 \times (0.00820 \times Cr\% - 0.09160)$
モリブデン	0.010	以上	2.43	以下	$3 \times (0.00603 \times Mo\% + 0.00016)$
銅	0.024	以上	0.49	以下	$3 \times (0.00719 \times Cu\% + 0.00025)$
バナジウム	0.010	以上	0.40	以下	$3 \times (0.00413 \times V\% + 0.00009)$
コバルト	0.013	以上	0.27	以下	$3 \times (0.00244 \times Co\% + 0.00029)$
チタン	0.012	以上	0.10	以下	$3 \times (0.00927 \times Ti\% + 0.00001)$
ひ素	0.005	以上	0.046	以下	$3 \times (0.00474 \times As\% + 0.00024)$
すず	0.006	以上	0.066	以下	$3 \times (0.00875 \times Sn\% + 0.00008)$
ほう素	0.0014	以上	0.007	以下	$3 \times (0.00473 \times B\% + 0.00003)$
ジルコニウム	0.008	以上	0.039	以下	$3 \times (0.02045 \times Zr\% + 0.00006)$
ニオブ	0.010	以上	0.050	以下	$3 \times (0.00308 \times Nb\% + 0.00026)$
カルシウム	0.0006	以上	0.0029	以下	$3 \times (0.02223 \times Ca\% + 0.00002)$

注(1)各成分の元素記号%は、その各成分について併行精度を求める際に得られる定量値 [% (m/m)] の平均値を意味する。

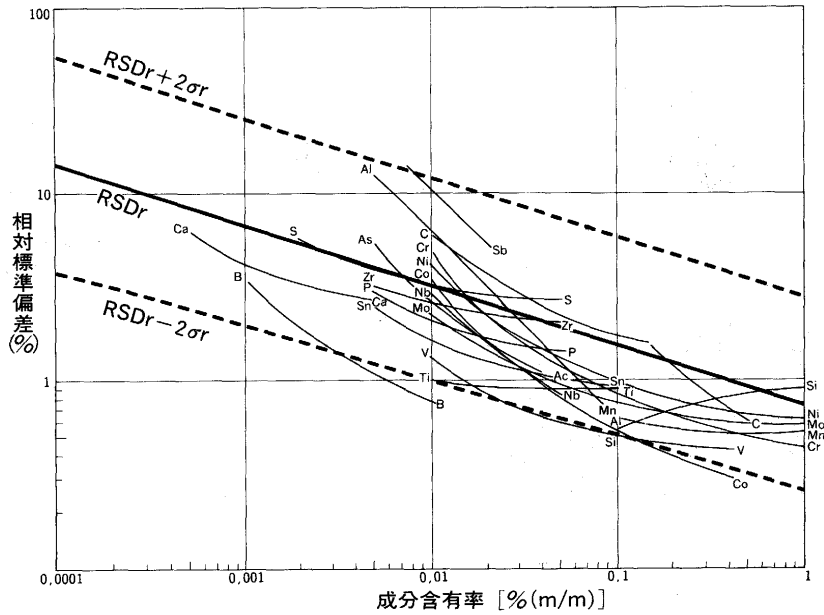


図1. 発光分光分析法における鋼中の各定量成分の併行精度とISO化学分析国際共同実験による併行精度との比較

による併行精度の相対標準偏差と比較して図1に示す。図中のRSD_rは、ISOでの共同実験で得られた成分含有率と併行精度の相対標準偏差の平均的な値との関係で、それぞれ+2σ_r、-2σ_rの範囲を破線で示している。これに対して発光分光分析で得られた各成分の併行精度は、いずれも破線の範囲(±2σ_r)内にあり、化学分析と遜色なくむしろ優れている成分が多いような併行精度である。

3.3.4 標準物質の使用方法和トレーサビリティ

標準物質の定義は、JIS制定原案「標準物質用語」に準拠した。標準物質や検量線校正用試料は、装置性能基準、検量線の作成や検定、校正および許容差を求めるために使用するものであり、JIS Z 2611での標準試料、標準化試料に相当する。化学分析用鉄鋼認証標準物質、機器分析用鉄鋼認証標準物質、機器分析用鉄鋼標準物質、検量線校正用試料のそれぞれの定義と用い方を明確に記述した。標準物質のトレーサビリティの確保については、JIS 9900 (ISO 9000) シリーズと関連づけ、認証標準物質の使用目的と使用方法とを明確に規定することにした。

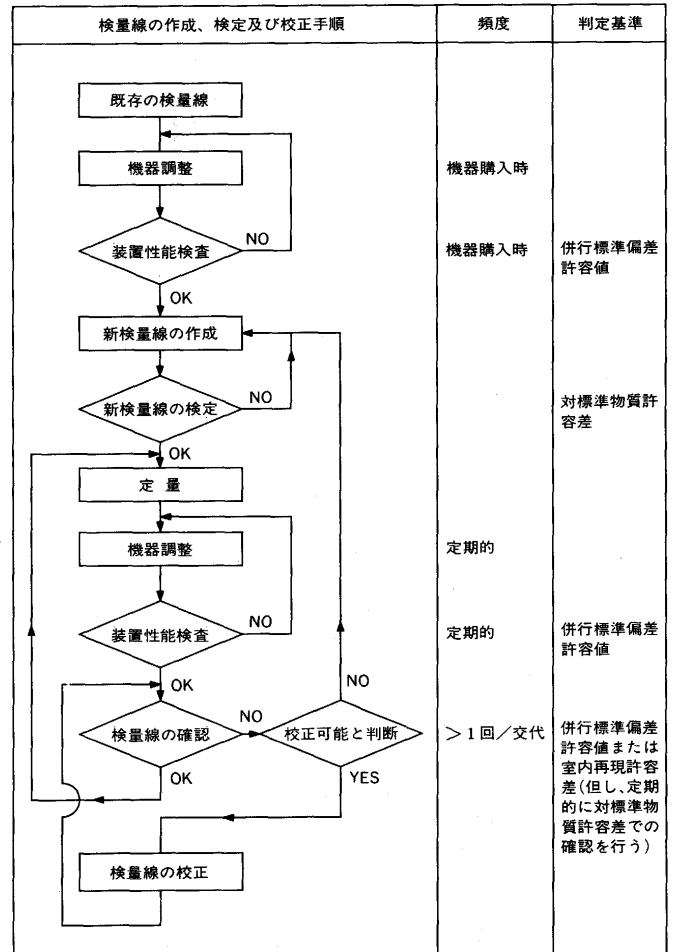
各事業所ごとに自社保有の鉄鋼標準物質で作成した検量線を用いて低合金鋼、ステンレス鋼および鋳鉄の鉄鋼認証標準物質を分析した⁸⁾。各成分の定量値の平均値は、対標準物質許容差内ではあるものの事業所間のばらつきはかなり大きく、明らかに偏りの見られる成分もあり、鉄鋼認証標準物質だけで実際試料を分析することは困難であることを示している。このように鉄鋼認証標準物質は、トレーサビリティを確保するための試料としては、必ずしも適切とは言えないために本規格ではその使用方法を制限した。

3.3.5 検量線の作成方法

鉄鋼製造工程における成分含有率を管理する工程分析では、一般に図2に示すフローで検量線の作成、検定、校正および確認を実施している。検量線の作成方法は、品種単

位に検量線を作成する品種別検量線と、分析成分の発光強度に対するマトリクス成分組成の変動の影響を補正し、組成の異なる品種でも一組みの検量線で定量する基準検量線、および両者の組み合わせによる品種別基準検量線の3種

図2. 発光分光分析法の検量線の作成、検定、校正および確認の手順(例)



類を規定した。

検量線の検定には、新たに作成した検量線の妥当性を対標準物質許容差で評価する規定を新たに設けた。対標準物質許容差の適用範囲は、本規格で定めた適用範囲の領域より狭いが、この検定方法で適用可と評価された場合は、すべて設定された検量線を用いて定量できることにした。

また検量線の校正の方法についても明確に規定した。装置の経時変動にともない検量線作成時の発光強度を再現しなくなることがある。そのために検量線の関係式が変わって誤差を生じることになるが、検量線の関係式を修正することによってその誤差を小さくすることができる。本来は検量線を再作成するのが望ましいが、多数の分析試料を連続して迅速かつ多元素同時定量する工程管理分析では実際的でない。そこで、検量線の上下限付近二点の試料の測定強度変化量より求めた強度補正係数(α , β)を用いて、分析試料の測定強度を検量線作成時の強度に補正することにより、検量線の関係式をそのまま使用できる簡便な校正方法を規定した。これは厳密には分析強度の補正であるが、検量線を再作成するのとはほぼ同一の効果がある。

校正の妥当性を評価するための確認方法として、①検量線の変動を対標準物質許容差で評価する方法、②検量線の変動を室内再現許容差で評価する方法を記載した。

①の方法は、真度のチェックで日常的な検量線の校正のほか、定期的に実施することを義務づけた。ただし、校正の頻度の多さとすべての分析試料に対して校正の効果を確認するには、鉄鋼標準物質の補充に難点があることから、校正用試料による室内再現条件での検量線の変動を管理する②の方法も併記した。

3.3.6 対標準物質許容差

発光分光分析法は、標準物質を用いる相対分析法であり、化学分析法とのトレーサビリティの確保を基本とする。したがって、対標準物質許容差が必要となる。しかし、発光分光分析値の精度の考え方ならびに対標準物質許容差の求め方には、技術的な種々の課題があり統一的概念がまだない。このために機器分析分科会では討論を重ね、発光分析法における定量値の誤差ならびに許容差を以下のように整理し、それを実験によって求めることを基本的な考え方として許容差を算出した。

鉄鋼標準物質の標準値は化学分析法によって正確に定量された数値であるが、室内再現許容差範囲でばらつきを含んだ数値である。このために発光分光分析法の検量線の回帰は、化学分析値のばらつきの影響(室内再現精度, σ_{CHEM})も受けることになり、単に発光分析法の室内再現精度(σ_{OES})から求めた範囲に必ずしも納まるとは限らない。そのほかに分析試料での同一サンプリング条件における熱履歴の微小な変動に起因すると考えられるものや、基準検量線法などにおける補正值の誤差の影響、あるいは同一試験室内における分析装置の型式が異なることによる分析条件のパラ

メーターの変動に起因する影響など実験で求めきれない要因(σ_x)が存在する。これらを考慮して発光分析法における誤差のモデルを(A)のように仮定し、実験で求めきれない要因を係数 α で修正する(A)'式に共同実験⁶⁾で求めた σ_{OES} (室内再現精度)と、1991年版のJIS化学分析法から引用した σ_{CHEM} を成分および含有率ごとに代入し、さらに含有率と精度との回帰式を計算し、係数 α には1.5を採用して対標準物質許容差を算出した。その結果は表4に示したが、7事業所の鉄鋼標準物質の標準値と発光分光分析法による定量値との偏りは、ほぼ95%の確率で許容された¹¹⁾。

$$\sigma_{\text{CT}} = \sqrt{\sigma_{\text{OES}}^2 + \sigma_{\text{CHEM}}^2 + \sigma_x^2} \dots\dots\dots (A)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{\sigma_{\text{OES}}^2 + \sigma_{\text{CHEM}}^2 + \sigma_x^2}}{\sqrt{\sigma_{\text{OES}}^2 + \sigma_{\text{CHEM}}^2}} \text{を係数として}$$

$$\sigma_{\text{CT}} = \alpha \sqrt{\sigma_{\text{OES}}^2 + \sigma_{\text{CHEM}}^2} \dots\dots\dots (A)'$$

σ_{CT} : 発光分光分析法の各要因の精度の和

σ_{OES} : 発光分光分析法の室内再現精度

σ_{CHEM} : 化学分析法の室内再現精度

σ_x : 発光分光分析法と化学分析法の室内再現精度の合成では説明されない誤差

この対標準物質許容差をISOの化学分析国際共同実験¹⁰⁾による許容差(r :室内再現許容差, R :室間再現許容差)から推定した対標準物質許容差($R', R' = \sqrt{R^2 + R_w^2}$, ただし, $R_w = (r + R)/2$ とした)の相対標準偏差($\text{RSD}_{R'}$)を比較して図3に示す。図中の $\text{RSD}_{R'}$ は、ISOでの共同実験で得られた成分含有率と推定した対標準物質許容差の平均的な値との関係で、それぞれ $+2\sigma_{R'}$, $-2\sigma_{R'}$ の範囲を破線で示している。これに対して発光分光分析法で得られた各成分の対標準物質許容差は、いずれも破線の範囲($\pm 2\sigma_{R'}$)内にあり、化学分析法と遜色ないことを示しているとともに、 $\alpha = 1.5$ が妥当な数値であることを示している。

3.3.7 室内再現許容差

工程管理分析に用いられる鉄鋼の発光分光分析法は、昼夜を問わず装置を連続して使用する。この間の装置構成の頻度も多く、基準検量線法で検量線を一元化した場合は、すべての鉄鋼標準物質を随時分析することが事実上困難な場合が多い。このような場合には適用な数の校正用試料を用いて、室内再現条件における装置の変動を管理する方法と組み合わせることが簡便かつ経済的である。これらを考慮し、本規格では室内再現許容差を規定することにした。

室内再現許容差を規定するための室内再現精度は、以下の手順にしたがい実験と解析を行い、各鋼種別の結果を得た⁶⁾。

(1) 実験試料は、鉄鋼認証標準物質から選択し、3.3.1で述べた定量下限を求める操作の(1)~(6)を行う。ただし、2回の定量値の差を R とする。

(2) 全事業所の R の平均値(\bar{X}_R)と R の標準偏差(σ_R)および全事業所の \bar{X}_R の総平均($\bar{\bar{X}}_R$)を求め、各事業所のデータから $\bar{\bar{X}}_R + 2.8\sigma_R$ を越えるデータを棄却する。

表4. 対標準物質許容差および室内再現許容差(鋼)

単位: %(m/m)

成分	成分含有率の範囲				対標準物質許容差 ⁽²⁾		室内再現許容差 ⁽²⁾	
炭素	0.013	以上	0.12	未満	2.0×	(0.03926 × C% + 0.00264)	2.0×	(0.02721 × C% + 0.00132)
	0.12	以上	0.49	以下	2.0×	(0.02567 × C% + 0.00426)	2.0×	(0.01609 × C% + 0.00263)
けい素	0.10	以上	1.42	以下	2.0×	(0.02598 × Si% + 0.00320)	2.0×	(0.01794 × Si% + 0.00031)
マンガン	0.12	以上	1.79	以下	2.0×	(0.01800 × Mn% + 0.00405)	2.0×	(0.01085 × Mn% + 0.00153)
りん	0.004	以上	0.038	以下	2.0×	(0.04148 × P% + 0.00030)	2.0×	(0.02581 × P% + 0.00017)
硫黄	0.002	以上	0.041	以下	2.0×	(0.06798 × S% + 0.00036)	2.0×	(0.04375 × S% + 0.00024)
ニッケル	0.015	以上	4.00	未満	2.0×	(0.01638 × Ni% + 0.00155)	2.0×	(0.01021 × Ni% + 0.00103)
	4.00	以上	20.6	以下	2.0×	(0.04713 × Ni% - 0.12144)	2.0×	(0.02997 × Ni% - 0.07802)
クロム	0.011	以上	1.02	未満	2.0×	(0.02064 × Cr% + 0.00309)	2.0×	(0.00800 × Cr% + 0.00215)
	1.02	以上	15.0	未満	2.0×	(0.01535 × Cr% + 0.00848)	2.0×	(0.01044 × Cr% - 0.00146)
	15.0	以上	25.6	以下	2.0×	(0.04139 × Cr% - 0.38213)	2.0×	(0.02766 × Cr% - 0.25990)
モリブデン	0.010	以上	2.43	以下	2.0×	(0.02250 × Mo% + 0.00381)	2.0×	(0.01255 × Mo% + 0.00101)
銅	0.024	以上	0.49	以下	2.0×	(0.02516 × Cu% + 0.00131)	2.0×	(0.01676 × Cu% + 0.00086)
バナジウム	0.010	以上	0.40	以下	2.0×	(0.01874 × V% + 0.00117)	2.0×	(0.00991 × V% + 0.00018)
コバルト	0.013	以上	0.27	以下	2.0×	(0.03477 × Co% + 0.00150)	2.0×	(0.01220 × Co% + 0.00086)
チタン	0.012	以上	0.05	未満	2.0×	(0.02304 × Ti% + 0.00116)	2.0×	(0.01555 × Ti% + 0.00016)
	0.05	以上	0.10	以下	2.0×	(0.01500 × Ti% + 0.00143)	2.0×	(0.00820 × Ti% + 0.00052)
アルミニウム	0.005	以上	0.073	以下	2.0×	(0.01769 × Al% + 0.00156)	2.0×	(0.00820 × Al% + 0.00085)
ひ素	0.005	以上	0.046	以下	2.0×	(0.02834 × As% + 0.00105)	2.0×	(0.00939 × As% + 0.00042)
すず	0.006	以上	0.066	以下	2.0×	(0.02383 × Sn% + 0.00039)	2.0×	(0.00779 × Sn% + 0.00021)
ほう素	0.0014	以上	0.007	以下	2.0×	(0.04928 × B% + 0.00009)	2.0×	(0.00879 × B% + 0.00005)
ジルコニウム	0.008	以上	0.039	以下	2.0×	(0.02340 × Zr% + 0.00257)	2.0×	(0.01452 × Zr% + 0.00021)
ニオブ	0.010	以上	0.050	以下	2.0×	(0.01500 × Nb% + 0.00171)	2.0×	(0.00713 × Nb% + 0.00055)
カルシウム	0.0006	以上	0.0029	以下	2.0×	(0.05357 × Ca% + 0.00014)	2.0×	(0.02138 × Ca% + 0.00008)
アンチモン	0.008	以上	0.019	以下	2.0×	(0.09167 × Sb% + 0.00390)	2.0×	(0.04650 × Sb% + 0.00263)
タングステン	0.001	以上	0.05	未満	2.0×	(0.21201 × X% + 0.00071)	2.0×	(0.00820 × X% + 0.00085)
鉛								
マグネシウム								
タングステン								
セレン	0.05	以上	1	未満	2.0×	(0.07364 × X% + 0.00763)	2.0×	(0.00713 × Nb% + 0.00055)
テルル								
ランタン	1	以上	25	以下	2.0×	(0.02473 × X% + 0.05619)	2.0×	(0.02138 × Ca% + 0.00008)
セリウム								

注 (2) 各成分の元素記号は、その成分の定量値 [% (m/m)] を意味する。

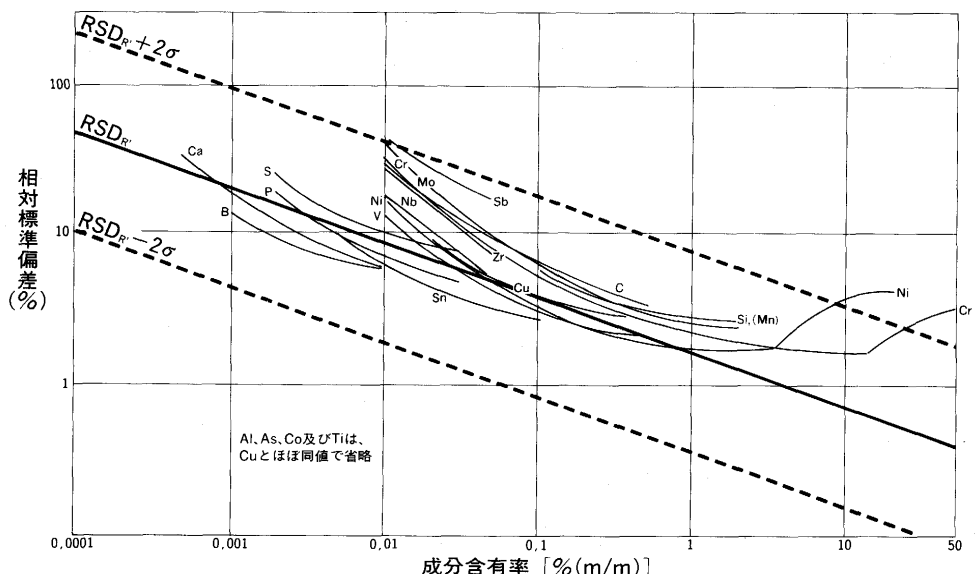


図3. 発光分光分析法における鋼中の各定量成分の対標準物質許容差とISO化学分析国際共同実験から推定した対標準物質許容差との比較

(3)棄却後のデータで全事業所の定量値の総平均値(\bar{X})と \bar{X}_R を再計算し、標準偏差の推定値(σ_{Rwm})を \bar{X}_R/d_2 で求め、さらに併行条件 $n=2$ を $n=1$ に換算するため、 $3 \cdot 3 \cdot 2$ 併行精度で求めた併行精度回帰式からの併行精度(σ_r)を用いて、次式より室内再現精度(σ_{Rw})を算出する。

$$\sigma_{Rw} = \sqrt{\sigma_{Rw}^2 + \sigma_r^2/2}$$

この X と σ_{Rw} の関係を直線回帰できる範囲で含有率を分割して回帰式を求めた。なお、併行精度と同様に低合金鋼とステンレス鋼をまとめて算出し、鋼の回帰式とし、その結果を表4に併記した。

室内再現許容差を決めるための室内再現精度の回帰式に対する係数は、本規格を含めて機器分析の装置管理などにX-R管理の統計手法が一般的に採用されていることを考慮し、JIS Z 8402(分析・試験の許容差通則)の表4に記載されている“D(n, 0.95)”ではなく“2.0”を用いた。“D(n, 0.95)”は、同一試料の二つ以上の定量結果を比較することに対し、“2.0”は決められた数値と定量結果を比較する場合の係数として用いるためである。装置管理を目的として決められた数値とは、化学分析法による定量値ではなく発光分光分析法による定量値である。したがって、校正用試料は、冶金履歴や化学組成の制約がなく、標準値がなくとも均一な試料であれば使用することができる。

3.3.8 スペクトル線の重なりの影響

分析装置の分光器出口スリットは、一般に10~100 μ m幅のものが用いられている。出口スリット幅における受光波長範囲を算出すると表5のようになる。分析線が出口スリットの中心にある場合は、受光波長範囲は[分析線波長±表中数値の1/2]になる。実際にはスペクトル線がある幅をもっているため、受光波長範囲から少し離れているスペクトル線でも、その強度が強い場合または出口スリット位置が中心よりずれている場合にはスペクトル線の重なりの影響を受ける可能性がある。

19事業所(23装置)でスペクトル線の重なりの影響を調査した⁹⁾。12元素のFe-j二元系試料(4~9個)について分析し、分析成分に対する影響量と共存成分濃度の関係においての相関係数 r が0.9以上の場合にj成分の影響があると判断した。さらに各事業所の平均値 \bar{X} と標準偏差 σ を求め、 $\bar{X} \pm 2.8\sigma$ を越えるデータを棄却した後に、再計算した平均値を補正係数 I_j とした。本実験で得られた個々の装置での数値は、装置固有の補正係数として用いることができる。ただし、実際に当っては日常分析で対象となる実際試料を用いて補正

表5. 出口スリット幅における受光波長範囲

回折格子の曲率半径 m	逆線分散 nm/mm	スリット幅と受光波長範囲 nm		
		25 μ m	50 μ m	100 μ m
0.75	0.50	0.0125	0.025	—
1.0	0.46	0.0115	0.023	0.046
2.0	0.42	0.0105	0.021	0.042

効果を確認しておく必要がある。

また、相乗干渉補正については、規格の草案段階で鉄鋼の蛍光X線分析法の規格で採用している補正法をモデルにして、硫黄に対する炭素、けい素およびマンガンの相乗干渉補正について検討した⁸⁾。しかし、適用例が特定成分に限定されたことや補正式を汎用的に用いるための技術的な規定が困難などの理由により、今回の改正では見送ることにした。

なお、金属組織および介在物の影響については、今回の改正では検討できなかった。

3.3.9 鉄鋼認証標準物質の分析

各事業所ごとに自社保有の鉄鋼標準物質で作成した検量線を用いて低合金鋼、ステンレス鋼および鋳鉄の鉄鋼認証標準物質を分析した⁸⁾。各成分の定量値の平均値は、対標準物質許容差内ではあるものの事業所間のばらつきはかなり大きく、明らかに偏りの見られる成分もあり、鉄鋼認証標準物質だけで実際試料を分析することは困難であることを示している。このように鉄鋼認証標準物質は、トレーサビリティを確保するための試料としては、必ずしも適切とは言えないために本規格ではその使用方法を制限した。

4. 懸案事項

(1)併行標準偏差許容値、室内再現許容差および対標準物質許容差のいずれもが、適用範囲に示した全適用成分と全定量範囲に適用できない。標準物質を整備して共同実験範囲を拡大することが今後の課題である。

(2)清浄鋼などの分析には一部の成分(炭素、アンチモンなど)の感度が不足しており、定量下限の向上のための研究開発が必要である。また、同様に亜鉛、ビスマスなどの規格化も必要である。

(3)トレーサビリティの観点から、ランタンおよびセリウムについては化学分析方法の公定分析法としての制定を急ぐ必要がある。

(4)装置感度の評価方法や相乗干渉補正法の確立が望まれる。

文 献

- 1) JIS G 1253-1963 「鉄及び鋼の光電測光式発光分光分析法」
- 2) JIS G 1253-1970 「鉄及び鋼の光電測光法による発光分光分析法」
- 3) JIS G 1253-1983 「鉄及び鋼の光電測光法による発光分光分析法」
- 4) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会機器分析分科会資料、機器分析分科会 IA-103 (以下同様に略記する) (1989)
- 5) 機器分析分科会 IA-254 (1994)
- 6) 機器分析分科会 IA-256 (1994)
- 7) 機器分析分科会 IA-70 (1988)
- 8) 機器分析分科会 IA-255 (1994)
- 9) JIS G 1258-1989 「鋼の誘導結合プラズマ発光分光分析法」
- 10) ISO/TC17/SC1 N938 「A survey of the precision of standard methods for the analysis of steel and iron, based on ISO, ECIS/EN and BSI statistics (1992)
- 11) 機器分析分科会 IA-257 (1994)