

委員会報告

UDC 543.2 : 669.14

鉄鋼化学分析方法の精度と定量下限*

岸 高 壽*

Precision and Lower Limit of Determination in
the Chemical Analysis of Iron and Steel

Hisashi KISHITAKA

1. 緒 言

当協会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会においては、昭和46年より鉄鋼の化学分析方法のJIS(G 1201~1233-1969)の見直し作業を行つて来た。その際、これまでJIS G 1201(鉄及び鋼の分析方法通則)の解説に記載されていた各定量方法の精度を、それぞれの定量方法の本文に記載することにした。一部の定量方法については、その精度を表わす標準偏差を求めるために、当分科会に参加している、Table 1に示した、大学及び鉄鋼各社の事業所の中から、成分及び方法ごとに、それぞれ約10ヶ所の事業所を選び共同実験を行つた。

本報告においては、それらの結果から得られた、標準偏差の低含有率領域における値について紹介するとともに、それらの値を各定量方法の定量下限決定に用いる場合の考え方について述べる。

2. 標準偏差の求め方

数種類の共通の切粉試料を選ばれた約10ヶ所の事業所の分析室に配布し、それぞれの分析室で、それらの試料について、対象とする成分を指定された方法によつて定量した。得られた結果を解析して各定量方法の標準偏差を求めた。

2.1 実験方法

実験及びその結果報告の方法について、共同実験の際に、規定された共通事項は次のとおりである。

(1) 試料、実験に使用する試料としては、その被定量成分の予想含有率が、各定量方法の適用範囲内に入るものを、また、試量はかりとり量、分液率などによつて適用含有率の範囲が区分されている場合はその区分に入るものを作成し、それを少なくとも3種類ずつ選んで使用する。

(2) 定量操作、配布された試料を用い、指定された

定量方法の操作手順にしたがつて、独立に2回の定量を行い、その成分の含有率を求める。ここで独立という意味は、分析者、分析日、装置、試薬などを、すべて変えて実験を行うことであり、標準溶液の調製、検量線の作成なども改めて行うものとする。

(3) 報告、得られた定量結果を、分析値として表示されるべき桁の2桁下の位まで計算し、その最下位の値をJIS Z 8401(数値の丸め方)にしたがつて切上げ、あるいは切捨てて得られた値を報告する。

(4) その他、配布された試料を定量方法の習熟のために用いてはならない。

2.2 実験結果の解析

各定量方法について、試料の種類ごとに、各事業所より報告された2個ずつのデータを、次の方法で処理した。

(1) データの一様性の検討及び総平均値の計算、各事業所ごとの2個のデータの平均値を求め、さらに試料の種類ごとに、すべての事業所についてのデータの総平均値を求める。次に、この総平均値から大きく隔たつてある事業所の平均値があつた場合は、その値をDixonの方法(JIS Z 8402付属書4, 3.1), あるいはその他の統計的方法、によつて検定する。もし異常値であると判定された場合は、その事業所からのその試料についてのデータを捨てるか、又は、再分析によつて得られた新たな値に入れ替え、改めて総平均値を求める。最終的に得られた総平均値を、その試料中のその成分の含有率の推定値とする。

(2) 室内及び室間標準偏差の計算、(1)の手続きによつて最終的に採択されたデータを用い、JIS Z 8402, 4.5の手順3にしたがつて、一元配置の分散分析を行い、室内及び室間の標準偏差の推定値を求める。

実験結果及び計算の例をTable 2及び3に示す。

(3) 標準偏差の含有率に対する回帰式の計算、各定量方法ごとに、同一操作条件のもとで得られたデータを

* 昭和54年11月2日受付(Received Nov. 2, 1979)

** 本会共同研究会鉄鋼分析部会化学分析分科会主査

川崎製鉄(株)技術研究所(Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

Table 1. Co-operating laboratories.

1. The Research Institute for Iron, Steel and other Metals, Tohoku University
2. Yawata Works, Nippon Steel Corp.
3. Hirohata Works, Nippon Steel Corp.
4. Hikari Works, Nippon Steel Corp.
5. Sakai Works, Nippon Steel Corp.
6. Nagoya Works, Nippon Steel Corp.
7. Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.
8. Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.
9. Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.
10. Muroran Works, Nippon Steel Corp.
11. Kamaishi Works, Nippon Steel Corp.
12. Oita Works, Nippon Steel Corp.
13. Fukuyama Works, Nippon Kokan K.K.
14. Keihin Works, Nippon Kokan K.K.
15. Technical Research Center, Nippon Kokan K.K.
16. Steel Tube Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
17. Osaka Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
18. Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
19. Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
20. Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
21. Kokura Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.
22. Takasago Works, Kobe Steel, Ltd.
23. Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.
24. Kobe Works, Kobe Steel, Ltd.
25. Amagasaki Works, Kobe Steel, Ltd.
26. Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.
27. Mizushima Works, Kawasaki Steel Corp.
28. Chiba Works, Kawasaki Steel Corp.
29. Hanshin Works, Kawasaki Steel Corp.
30. Chita Works, Kawasaki Steel Corp.
31. Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.
32. Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.
33. Yasuki Works, Hitachi Metals Ltd.
34. Muroran Works, The Japan Steel Works, Ltd.
35. Sanyo special Steel Co., Ltd.
36. Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.
37. Tohoku Steel Co., Ltd.

用いて、(2) の手続きによつて得られた、すべての試料の結果から、室内及び室間標準偏差と被定量成分の含有率との間の関係を表す回帰式を最小二乗法によつて求める。

低含有率領域について、共同実験の結果から得られた回帰式を、Table 4 の第4及び第5らんに示す。

3. 定量下限

ここでは、室間標準偏差の値から定量下限を決定するための方法について述べる。

定量下限の定義、あるいは、標準偏差の値からそれを決定するための方法については、いくつかの報告¹⁾²⁾もあるがいまだ定説はない。そこで、ここでは一つの考え方について説明することにする。

ここで、定量下限 (x_G) を次のように規定する。すなわちある試料に対する定量の結果として、分析値 x が得られた場合に、その後、仮に同じ試料について、多回の定量を独立に繰り返した結果、得られると予想される分析値が、99.5% 以上の確率で 0 より大きい値をとることを異なる分析室間において 0.5% の危険率で保証することのできる、 x の最小の値 x_G を定量下限であるとする。そのためには、 x_G がこれらの分析値の集まりの信頼率 99% の信頼区間の幅に等しくなければならないから、この集まりのばらつきが正規分布で表されるものとすれば、(1)式が成り立つはずである。

ここに s : この定量方法についての、成分含有率 $0 \sim x_G$ の区間における、分析値の平均室間標準偏差である。

しかし、一般に分析値の標準偏差は含有率とともに増大するので、安全側の値としてこの s の代りに近似的に、含有率 x_G における室間標準偏差の値 s_G が用いられる。

このように s_G を用いて求められた定量下限における室間変動係数 $\{CV(\%)_G\}$ は (2) 式で与えられる。

このように、定量下限は分析値の室間変動係数によつて規定できる。そこで、鉄鋼中の各成分の低含有率領域(0.1%以下)における、分析値(ここでは二回の定量結果の平均値)の室間変動係数及び含有率について、それらの対数の間の関係を表わす回帰直線を、今回の共同実験の結果の中の一部のデータから求めてみた。その結果を Fig. 1, (1)~(26) に示す。

これらの図から定量下限を求めるには次のようにすればよい。たとえば、定量下限における分析値の室間変動係数が 20% であると規定された場合、それぞれの図の縦軸の室間変動係数が 20% に相当するところを通る、横軸に平行な直線と回帰直線との交点を求め、その点に対応する含有率の値を読みとれば、それが定量下限を与える。

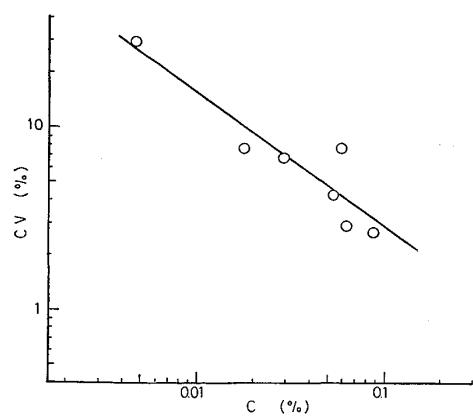
Table 2. Calculation of standard deviations from analytical results for carbon in steel by IR absorptiometry (%).

| Sample Laboratory | C-1 Carbon steel | C-10 High alloy steel | C-2 Carbon steel | C-6 Low alloy steel | C-3 Carbon steel | C-7 Low alloy steel | C-8 Low alloy steel | C-4 Carbon steel | C-5 Carbon steel | C-9 Low alloy steel |
|---|------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|
| L 1 | 0.008 0.007 | 0.019 0.020 | 0.057 0.055 | 0.061 0.062 | 0.215 0.218 | 0.327 0.330 | 0.567 0.569 | 0.642 0.641 | 0.811 0.810 | 0.987 0.990 |
| L 2 | 0.004 0.006 | 0.019 0.019 | 0.054 0.058 | 0.058 0.059 | 0.212 0.217 | 0.326 0.322 | 0.566 0.568 | 0.636 0.650 | 0.810 0.809 | 0.967 0.977 |
| L 3 | 0.002 0.003 | 0.015 0.017 | 0.053 0.052 | 0.053 0.056 | 0.217 0.213 | 0.323 0.325 | 0.560 0.518 | 0.640 0.644 | 0.813 0.811 | 0.965 0.968 |
| L 4 | 0.004 0.003 | 0.021 0.019 | 0.055 0.056 | 0.055 0.057 | 0.205 0.210 | 0.318 0.313 | 0.560 0.565 | 0.642 0.638 | 0.810 0.807 | 0.983 0.968 |
| L 5 | 0.004 0.004 | 0.019 0.019 | 0.052 0.053 | 0.059 0.059 | 0.208 0.209 | 0.312 0.316 | 0.549 0.554 | 0.624 0.628 | 0.782 0.793 | 0.974 0.976 |
| L 6 | 0.004 0.005 | 0.018 0.018 | 0.056 0.056 | 0.060 0.060 | 0.206 0.205 | 0.315 0.315 | 0.563 0.563 | 0.625 0.632 | 0.796 0.796 | 0.975 0.976 |
| L 7 | 0.005 0.005 | 0.020 0.021 | 0.054 0.055 | 0.061 0.059 | 0.218 0.220 | 0.328 0.325 | 0.564 0.562 | 0.644 0.642 | 0.806 0.813 | 0.965 0.972 |
| L 8 | 0.005 0.006 | 0.020 0.021 | 0.054 0.052 | 0.058 0.060 | 0.207 0.216 | 0.314 0.308 | 0.537 0.541 | 0.619 0.627 | 0.793 0.788 | 0.961 0.954 |
| L 9 | 0.004 0.003 | 0.019 0.017 | 0.050 0.051 | 0.068 0.063 | 0.219 0.218 | 0.330 0.328 | 0.564 0.562 | 0.647 0.542 | 0.816 0.808 | 0.988 0.972 |
| L 10 | 0.006 0.008 | 0.015 0.019 | 0.061 0.054 | 0.068 0.062 | 0.212 0.213 | 0.326 0.324 | 0.545 0.566 | 0.631 0.640 | 0.790 0.807 | 0.957 0.968 |
| L 11 | 0.007 0.006 | 0.019 0.019 | 0.059 0.056 | 0.061 0.060 | 0.213 0.216 | 0.326 0.324 | 0.566 0.567 | 0.645 0.645 | 0.819 0.813 | 0.944 0.936 |
| L 12 | 0.004 0.002 | 0.017 0.018 | 0.052 0.053 | 0.055 0.056 | 0.221 0.219 | 0.326 0.322 | 0.572 0.569 | 0.652 0.651 | 0.816 0.815 | 0.966 0.956 |
| L 13 | 0.006 0.005 | 0.016 0.016 | 0.052 0.048 | 0.052 0.055 | 0.208 0.204 | 0.314 0.316 | 0.560 0.566 | 0.636 0.649 | 0.818 0.815 | 1.000 0.987 |
| L 14 | 0.004 0.004 | 0.019 0.018 | 0.052 0.054 | 0.062 0.068 | 0.216 0.218 | 0.327 0.326 | 0.557 0.553 | 0.639 0.642 | 0.807 0.814 | 0.973 0.967 |
| L 15 | 0.005 0.006 | 0.019 0.019 | 0.054 0.053 | 0.063 0.059 | 0.214 0.210 | 0.321 0.325 | 0.560 0.555 | 0.640 0.635 | 0.809 0.813 | 0.971 0.968 |
| Average | 0.0047 | 0.018 | 0.054 | 0.059 | 0.213 | 0.322 | 0.561 | 0.639 | 0.807 | 0.970 |
| Range | 0.006 | 0.006 | 0.013 | 0.016 | 0.017 | 0.025 | 0.035 | 0.033 | 0.037 | 0.064 |
| Standard deviation within a laboratory | 0.0008 | 0.0011 | 0.0019 | 0.0020 | 0.0022 | 0.0026 | 0.0049 | 0.0047 | 0.0047 | 0.0063 |
| Standard deviation between laboratories | 0.0014 | 0.0014 | 0.0023 | 0.0046 | 0.0048 | 0.0064 | 0.0106 | 0.0077 | 0.0092 | 0.0128 |

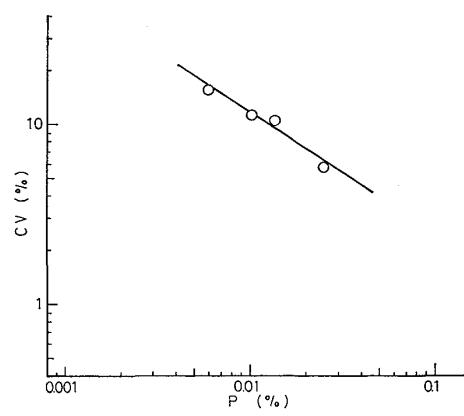
Table 3. Calculation of standard deviations from analytical results for silicon in steel by molybdenum blue absorptiometry (%).

| Laboratory \ Sample | Si-9 JSS 430-1 | Si-10 JSS 430-2 | Si-11 GK 11 | Si-12 JSS 420-3 | Si-13 JSS 421-3 |
|---|-------------------|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| L1 | 0.086 0.087 | 0.062 0.063 | 0.033 0.033 | 0.021 0.021 | 0.010 0.010 |
| L2 | 0.094 0.093 | 0.070 0.070 | 0.038 0.037 | 0.023 0.023 | 0.011 0.011 |
| L3 | 0.095 0.092 | 0.070 0.068 | 0.038 0.036 | 0.024 0.023 | 0.011 0.011 |
| L4 | 0.088 0.090 | 0.068 0.065 | 0.033 0.036 | 0.019 0.024 | 0.009 0.010 |
| L5 | 0.096 0.095 | 0.071 0.076 | 0.042 0.042 | 0.018 0.022 | 0.013 0.018* |
| L6 | 0.162 0.159* | 0.122 0.112* | 0.053 0.051* | 0.038 0.038* | 0.018 0.018* |
| L7 | 0.093 0.095 | 0.071 0.071 | 0.038 0.040 | 0.024 0.024 | 0.012 0.012 |
| L8 | 0.094 0.095 | 0.069 0.067 | 0.038 0.038 | 0.023 0.022 | 0.012 0.012 |
| L9 | 0.092 0.093 | 0.069 0.070 | 0.039 0.039 | 0.026 0.024 | 0.012 0.012 |
| L10 | 0.088 0.092 | 0.069 0.070 | 0.039 0.039 | 0.026 0.025 | 0.013 0.013 |
| L11 | 0.099 0.103 | 0.066 0.067 | 0.033 0.033 | 0.021 0.023 | 0.010 0.010 |
| L12 | 0.097 0.098 | 0.069 0.070 | 0.039 0.038 | 0.025 0.023 | 0.013 0.012 |
| L13 | 0.093 0.094 | 0.068 0.070 | 0.036 0.036 | 0.023 0.024 | 0.012 0.011 |
| L14 | 0.088 0.088 | 0.068 0.066 | 0.035 0.036 | 0.022 0.022 | 0.010 0.010 |
| Average | 0.0930 | 0.0686 | 0.0372 | 0.0229 | 0.0112 |
| Range | 0.017 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.004 |
| Standard deviation within a laboratory | 0.0015 | 0.0015 | 0.0011 | 0.0015 | 0.0004 |
| Standard deviation between laboratories | 0.0039 | 0.0026 | 0.0024 | 0.0016 | 0.0011 |

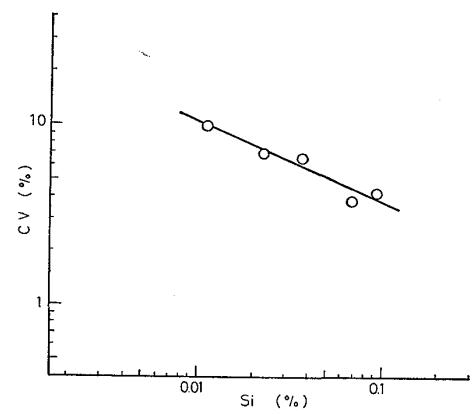
* Denote the data rejected by Dixon's test



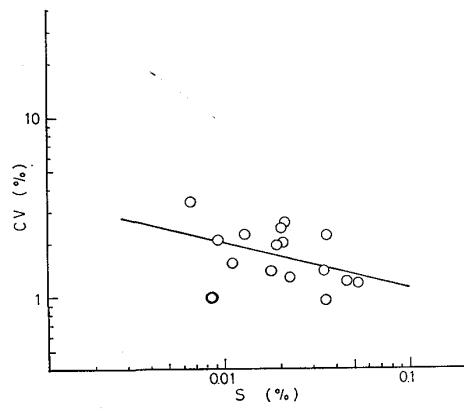
(1) C : IR absorptiometry



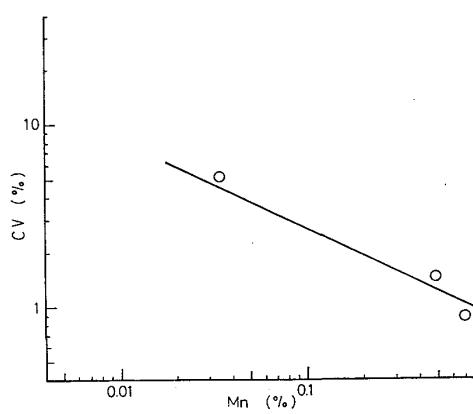
(5) P : Vanado-molybdophosphoric acid extraction absorptiometry



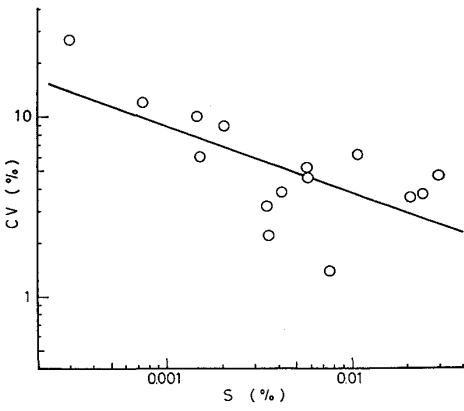
(2) Si : Molybdenum blue absorptiometry



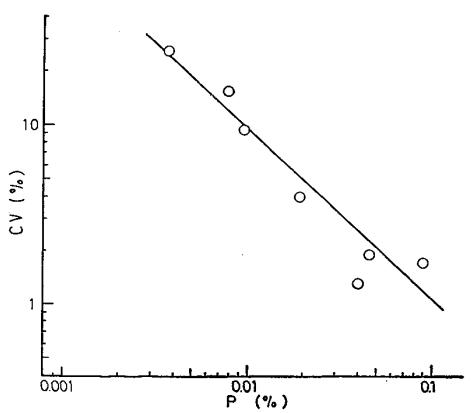
(6) S : IR absorptiometry



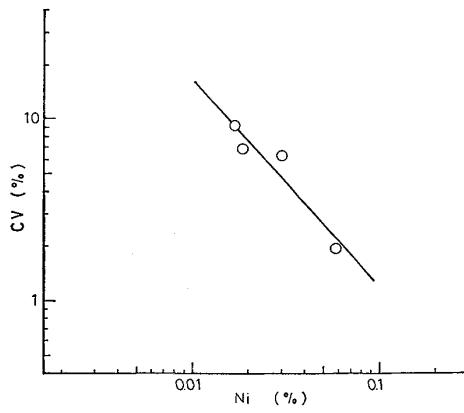
(3) Mn : Sodium periodate oxidation absorptiometry



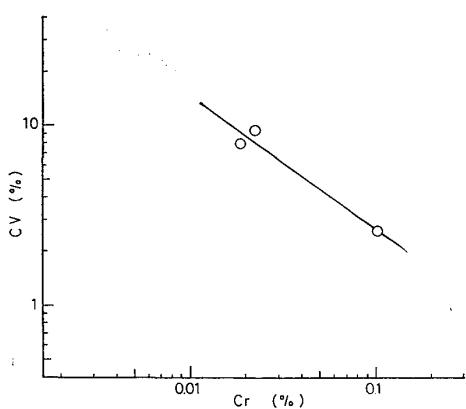
(7) S : Methylene blue absorptiometry after reduction and distillation



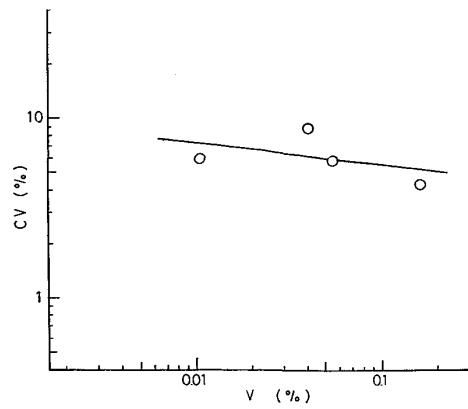
(4) P : Molybdenum blue absorptiometry



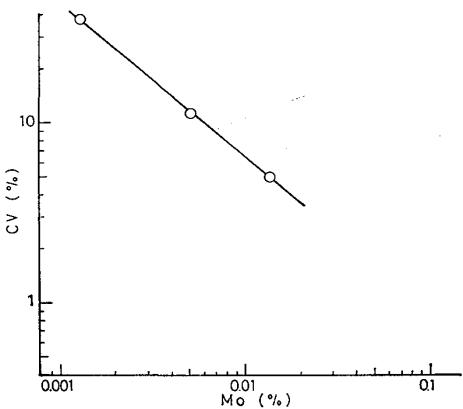
(8) Ni : Dimethylglyoxim absorptiometry after iron hydroxide separation



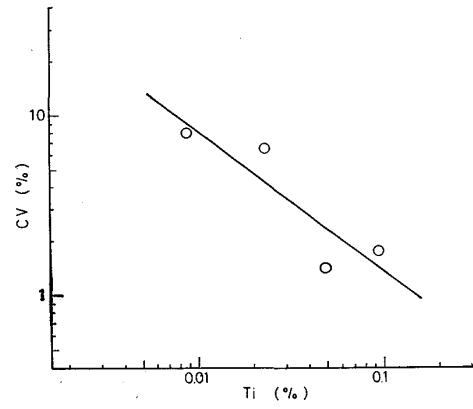
(9) Cr : Diphenylcarbazide absorptiometry



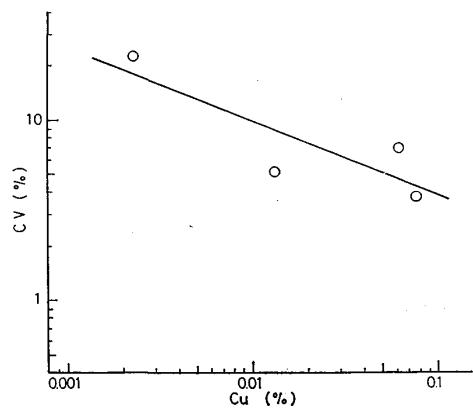
(13) V : N-BPHA extraction absorptiometry



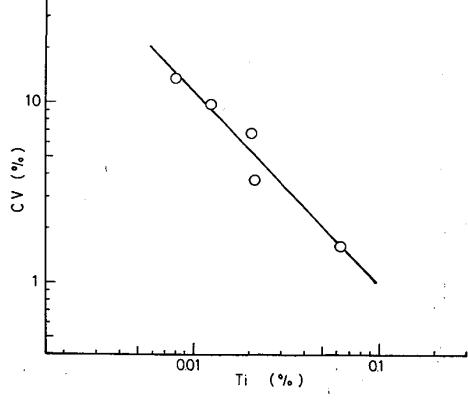
(10) Mo : Thiocyanate extraction absorptiometry



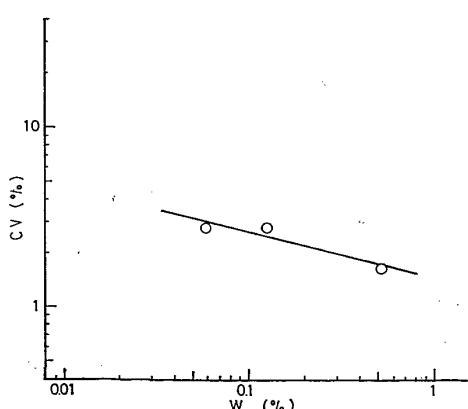
(14) Ti : Thiocyanate TOPO extraction absorptiometry



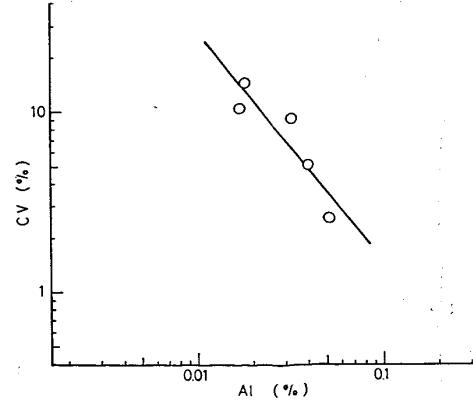
(11) Cu : Neocuproin extraction absorptiometry



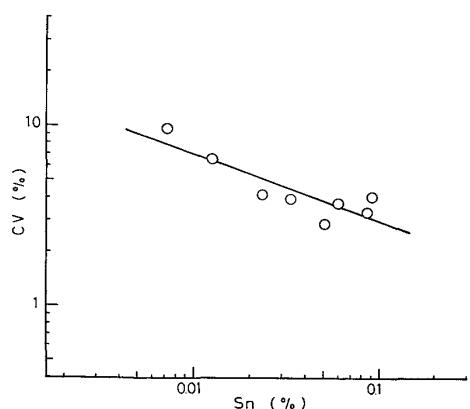
(15) Ti : Diantipyrylmethane absorptiometry



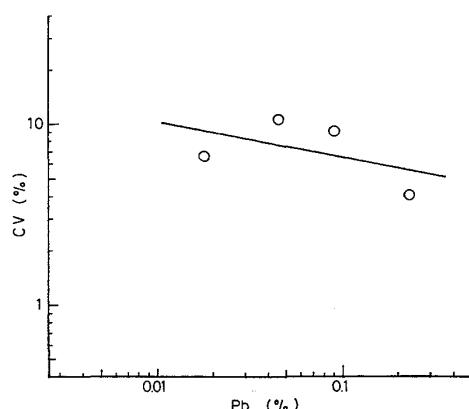
(12) W : TPAC potassium thiocyanate extraction absorptiometry



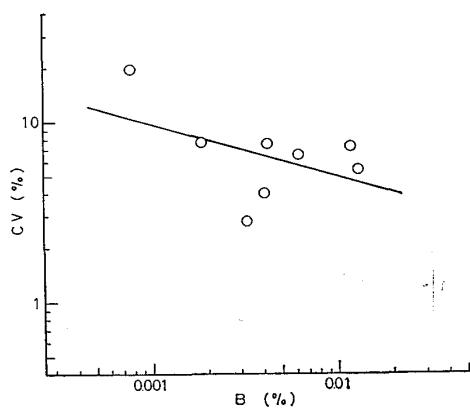
(16) Al : EDTA titration after mercury cathode electrolytic separation



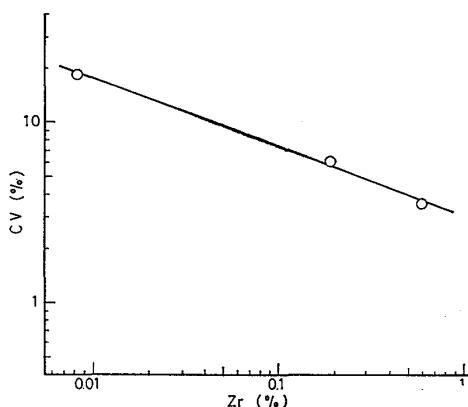
(17) Sn : Phenylfluorone absorptiometry after tin iodide extraction



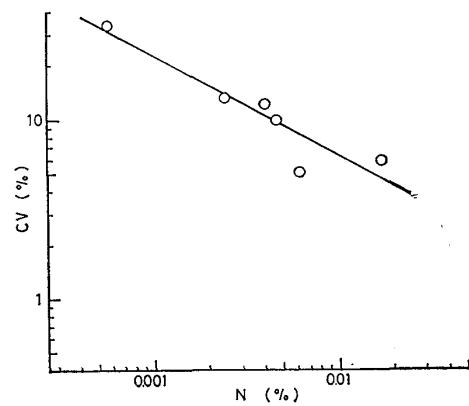
(21) Pb : Dithizone extraction absorptiometry



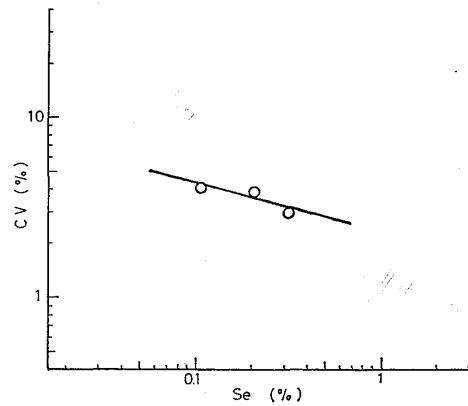
(18) B : Methylene blue extraction absorptiometry



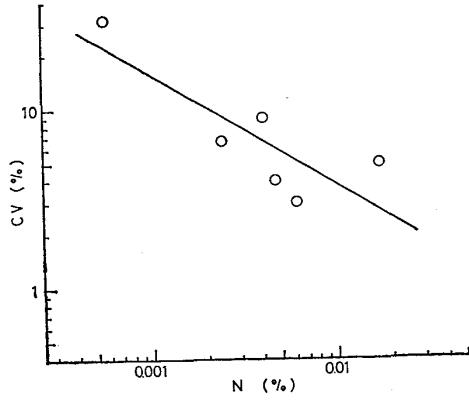
(22) Zr : Xylenol orange absorptiometry after fluoride coprecipitation



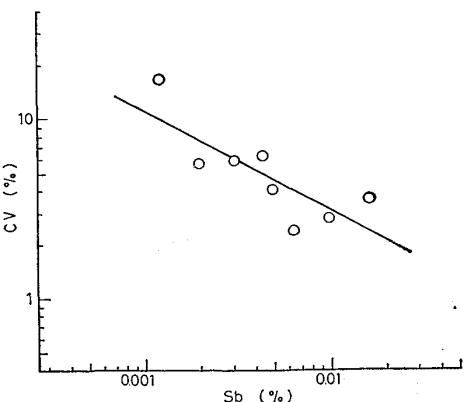
(19) N : Bispyrazolone absorptiometry after distillation



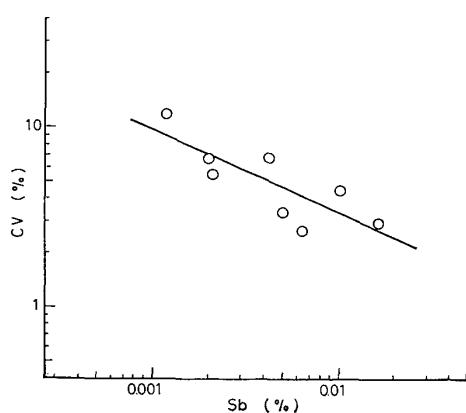
(23) Se : Diaminonaphthalene extraction absorptiometry



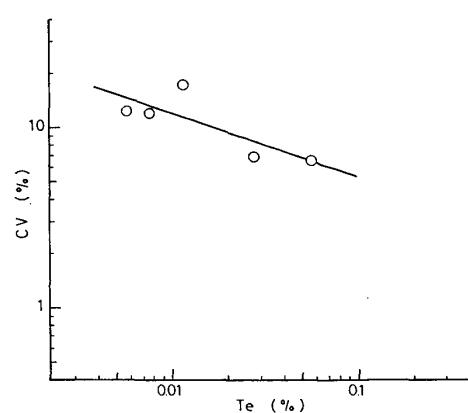
(20) N : Indophenol absorptiometry after distillation



(2a) Sb : Rhodamine B extraction absorptiometry



(25) Sb : Brilliant green extraction absorptiometry



(26) Te : Bismuthiol II extraction absorptiometry

Fig. 1. Relation between interlaboratory coefficient of variation vs. concentration.

Table 4. Linier regression functions between standard deviation and concentration, and the lower limit of determination (%).

| Element | Method | Concentration range | Standard deviation within laboratory | Standard deviation between laboratories | Lower limit of determination |
|---------|---|---------------------|--------------------------------------|---|------------------------------|
| C | IR absorptiometry | 0.005~4.80 | $0.0065 \times \{C(\%) \} + 0.0008$ | $0.0094 \times \{C(\%) \} + 0.0021$ | 0.0070 |
| Si | Molybdenum blue absorptiometry | 0.011~0.10 | $0.0094 \times \{Si(\%) \} + 0.0008$ | $0.0306 \times \{Si(\%) \} + 0.0009$ | 0.0023 |
| Mn | Sodium periodate oxidation absorptiometry | 0.022~2.0 | $0.0044 \times \{Mn(\%) \} + 0.0025$ | $0.0139 \times \{Mn(\%) \} + 0.0002$ | 0.0016 |
| P | Molybdenum blue absorptiometry | 0.004~0.092 | $0.0019 \times \{P(\%) \} + 0.0004$ | $0.0059 \times \{P(\%) \} + 0.0009$ | 0.0045 |
| P | Vanado-molybdo-phosphoric acid extraction absorptiometry | 0.005~0.100 | $0.010 \times \{P(\%) \} + 0.0004$ | $0.048 \times \{P(\%) \} + 0.0006$ | 0.0044 |
| S | IR absorptiometry | 0.005~0.053 | $0.0141 \times \{S(\%) \} + 0.00003$ | $0.0109 \times \{S(\%) \} + 0.00017$ | 0.0000010 |
| S | Methylene blue absorptiometry after reduction and distillation | 0.0003~0.006 | $0.0283 \times \{S(\%) \} + 0.00003$ | $0.0303 \times \{S(\%) \} + 0.00006$ | 0.000112 |
| Ni | Dimethylglyoxime absorptiometry after iron hydroxide separation | 0.017~0.2 | $0.0027 \times \{Ni(\%) \} + 0.0005$ | $0.0060 \times \{Ni(\%) \} + 0.0013$ | 0.0083 |
| Cr | Diphenylcarbazide absorptiometry | 0.019~0.50 | $0.0057 \times \{Cr(\%) \} + 0.0015$ | $0.0108 \times \{Cr(\%) \} + 0.0020$ | 0.0066 |
| Mo | Thiocyanate extraction absorptiometry | 0.002~0.03 | $0.0093 \times \{Mo(\%) \} + 0.0001$ | $0.0155 \times \{Mo(\%) \} + 0.0005$ | 0.0027 |
| Cu | Neocuproin extraction absorptiometry | 0.002~1.0 | $0.0095 \times \{Cu(\%) \} + 0.0007$ | $0.0263 \times \{Cu(\%) \} + 0.0004$ | 0.0018 |
| W | TPAC potassium thiocyanate extraction absorptiometry | 0.01~1.0 | $0.0064 \times \{W(\%) \} + 0.0009$ | $0.0209 \times \{W(\%) \} - 0.0001$ | 0.000035 |
| V | N-BEHA extraction absorptiometry | 0.01~0.1 | $0.0162 \times \{V(\%) \} + 0.0007$ | $0.0380 \times \{V(\%) \} + 0.0011$ | 0.0000027 |
| Ti | Thiocyanate TOPO extraction absorptiometry | 0.009~0.10 | $0.0169 \times \{Ti(\%) \} + 0.0001$ | $0.0068 \times \{Ti(\%) \} + 0.0008$ | 0.0031 |

| | | | | | |
|----|--|---------------|--|--|----------|
| Ti | Diantipyrylmethane absorptiometry | 0.005~2.0 | $0.0061 \times \{\text{Ti}(\%) \}$ +0.0008 | $0.0101 \times \{\text{Ti}(\%) \}$ +0.0003 | 0.0059 |
| Al | EDTA titration after mercury cathode electrolytic separation | 0.01~0.52 | $0.0002 \times \{\text{Al}(\%) \}$ +0.0012 | $-0.0298 \times \{\text{Al}(\%) \}$ +0.0029 | 0.0129 |
| As | Molybdenum blue absorptiometry after arsenic iodide extraction | 0.005~0.1 | $0.0326 \times \{\text{As}(\%) \}$ +0.0003 | $0.0279 \times \{\text{As}(\%) \}$ +0.0002 | |
| Sn | Phenylfluorone absorptiometry after tin iodide extraction | 0.007~0.10 | $0.0109 \times \{\text{Sn}(\%) \}$ +0.0004 | $0.0332 \times \{\text{Sn}(\%) \}$ +0.0003 | 0.0013 |
| B | Methylene blue extraction absorptiometry | 0.0001~0.015 | $0.0335 \times \{\text{B}(\%) \}$ +0.00003 | $0.0607 \times \{\text{B}(\%) \}$ +0.00001 | 0.000088 |
| N | Bispyrazolone absorptiometry after distillation | 0.0006~0.017 | $0.0254 \times \{\text{N}(\%) \}$ +0.00007 | $0.0465 \times \{\text{N}(\%) \}$ +0.00019 | 0.0012 |
| N | Indophenol absorptiometry after distillation | 0.0005~0.017 | $0.0353 \times \{\text{N}(\%) \}$ +0.00005 | $0.0413 \times \{\text{N}(\%) \}$ +0.00008 | 0.00067 |
| Pb | Dithizone extraction absorptiometry | 0.01~0.23 | $0.0212 \times \{\text{Pb}(\%) \}$ +0.0007 | $0.0287 \times \{\text{Pb}(\%) \}$ +0.0028 | 0.00035 |
| Pb | Dithizone extraction absorptiometry after iron separation | 0.0005~0.0062 | $0.0428 \times \{\text{Pb}(\%) \}$ +0.00008 | $0.1352 \times \{\text{Pb}(\%) \}$ -0.00008 | |
| Nb | Sulfochlorophenol S extraction absorptiometry | 0.04~0.5 | $0.0072 \times \{\text{Nb}(\%) \}$ +0.0010 | $0.0248 \times \{\text{Nb}(\%) \}$ +0.0002 | |
| Zr | Xylenol orange absorptiometry after fluoride coprecipitation | 0.008~0.60 | $0.0126 \times \{\text{Zr}(\%) \}$ +0.0017 | $0.0321 \times \{\text{Zr}(\%) \}$ +0.0029 | 0.0071 |
| Se | Diaminonaphthalene extraction absorptiometry | 0.105~0.312 | $0.0174 \times \{\text{Se}(\%) \}$ +0.0004 | $0.0213 \times \{\text{Se}(\%) \}$ +0.0037 | 0.00033 |
| Sb | Rhodamine B extraction absorptiometry | 0.0012~0.02 | $0.0164 \times \{\text{Sb}(\%) \}$ +0.0001 | $0.0271 \times \{\text{Sb}(\%) \}$ +0.0001 | 0.00034 |
| Sb | Brilliant green extraction absorptiometry | 0.0012~0.02 | $0.0195 \times \{\text{Sb}(\%) \}$ +0.0001 | $-0.0163 \times \{\text{Sb}(\%) \}$ +0.0005 | 0.00020 |
| Te | Bismuthiol II extraction absorptiometry | 0.001~0.06 | $0.0460 \times \{\text{Te}(\%) \}$ +0.0006 | $0.0537 \times \{\text{Te}(\%) \}$ +0.0007 | 0.0022 |

Table 4 の最右欄に、このようにして求められた、その室間変動係数を 20% とした場合の定量下限の値を示す。

4. 結 言

本報告においては、鉄鋼 JIS 化学分析方法の見直しの際行つた、共同実験の結果から、各成分の定量方法の精度を表す、分析値の標準偏差を求め(その低含有率領域における結果を示した。さらにその結果から求められた、各定量方法の定量下限について述べた。

しかし、これらの標準偏差及び定量下限の値は、通常の含有率領域を対象とする、鉄鋼の JIS 化学分析方法に関するものであり、それらと同じ原理に基づく定量方法

であつても、特に微量成分を対象として、そのために操作内容を改めた方法に関しては、さらに小さい標準偏差の値及び低い定量下限が得られる可能性もあることを考慮すべきである。

最後に、前述の共同実験に参加され、また、その結果の審議に協力された、当協会鉄鋼分析部会化学分析分科会の各位に深く謝意を表する次第である。

文 献

- 1) L. A. CURRIE : Anal. Chem., 40 (1968) 3,
p. 586
- 2) G. GOTTSCHALK : Z. Anal. Chem., 276 (1975)
2, p. 81