資料

アルミニウム中の微量銅定量結果の統計的検討

藤沼 弘*・吉森 孝良**

Statistic treatments for the results of microdeterminations
of copper in aluminum

Hiroshi FUJINUMA* and Takayoshi YOSHIMORI**

1. 緒 言

軽金属協会分析委員会では、軽金属中の特殊な、または極めて微量な成分で、JIS 規格にはないようなものの分析方法の開発と、国内各国で得られる測定値についての信頼性を高めるために、1965年以降主としてアルミニウム中の微量成分の分析方法を検討してきた^{1),2)}。

実際には、ある対象成分について提案された数種の分析方法に関し、各委員が妨害成分、試薬濃度、液性などの影響や、空試験値、再現性、適用範囲などを実験検討し、これらを持ち寄ってその方法の原案を修正する。この手順を何回か繰り返して成案とした後、数種の共通試料を用いた共同実験を行ない、その結果の解析から十分な合意が得られた場合、その分析方法を軽金属協会規格 (LIS) 法として制定してきた。

以上のような共同実験のうち、特に入念に検討されたアルミニウム中の銅定量方法に関し、得られた分析結果の統計処理を行ない、方法間の差や定量下限等を検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 検討参加分析機関

共同実験に参加して分析結果を提出した分析機関†の数は13であり、それらによる分析結果を解析し考察した。

2.2 共通試料の作製

共通試料の作製を委託された事業所が、次の方法で作製した。すなわち、市販の高純度アルミニウム (99.99

%以上) 約2kgを人造黒鉛るつぽに入れ、電気炉中約760℃で融解する。これに金属銅 (99.9%) の一定量を加え、アルミナ系材料でコーティングした鋼製かくはん棒でかき混ぜ、六塩化エタン系フラックス5gを3回に分けて溶湯中に押し込み脱ガスする。これを20分間静置後十分かき混ぜ、鑄鉄製丸棒鑄型 (空冷式) に鑄造する。この試料の表面2~3mmをシェーパーで削除した後旋盤で削り、その切片をさらに金切りはさみでできるだけ短く切り、よく混合する。これをエーテルで3回洗浄し、乾燥後再び混合した後ポリエチレン袋に小分けし、密封して郵送配布した。

2.3 実験方法

各試験室は配布された銅含有率の異なる5種の試料 (A~E) について、4つの分析方法[[I]~[IV]]により、同一日、同一人、同一装置の平行測定 (n=2) を行ない、有効数字2けた (JIS Z 8401³⁾ に従って丸める) の測定値をそれぞれ2つずつ報告することにした。

なお、室間許容差等の算出には、本来再現測定を行なうべきであるが、諸般の事情から実施困難であったため、平行測定でよいとし、JIS Z 8402⁴⁾ の4, 6, 2に従って結果を処理した。

4つの分析方法の概要は次のとおりである。

[I] DDTC、2-メチルオキシニ抽出分離原子吸光法⁵⁾ : 試料を塩酸と硝酸で分解し、銅をジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムクロロホルム溶液及び2-メチルオキシニクロロホルム溶液で抽出し、抽出液のクロロホルムを加熱除去後、残留物を硝酸と過塩素酸で分解して水で一定量とし、原子吸光法で銅を定量する。

* 東洋大学工学部 (川崎市)。Faculty of Engineering, Toyo University (Kawagoe)。

** 東京理科大学工学部 (東京都)。Faculty of Engineering, Science University of Tokyo (Tokyo)。

† (略称、順不同) 昭和アルミニウム(株)(堺)、住友アルミニウム製錬(株)(菊本)、住友軽金属工業(株)(技研)、スカイアルミニウム(株)(深谷)、昭和軽金属(株)(加工研)、古河電気工業(株)(中研)、(株)日本軽金属総合研究所、三菱軽金属工業(株)(研究所)、三菱アルミニウム(株)(技研)、古河アルミニウム工業(株)(小山)、(株)神戸製鋼所(長府)、藤倉電線(株)(研究所)、住友電気工業(株)(大阪)。

Table I-1 Analytical results by method [I] (Atomic absorptiometric method after separation with both diethyldithiocarbamate and 2-methyl oxinate-chloroform extractions). (Cu, ppm)

Laboratory \ Sample		A		B		C		D		E	
	L ₁	6.0	6.3	2.3	2.5	10	11	28	30	89	89
	L ₂	6.2	6.8	2.6	2.6	13	11	30	31	101	97
	L ₃	6.5	6.9	2.3	2.5	12	12	28	27	85	86
	L ₄	6.1	6.0	1.9	1.9	11	11	28	28	89	89
	L ₅	5.8	5.9	1.9	1.6	11	11	28	30	89	89
	L ₆	5.9	5.8	3.1	3.0	11	11	29	29	95	97
	L ₇	8.2	7.0*	—	—	10	14†	31	28	98	99
	L ₈	6.0	5.6	1.9	1.9	12	11	30	33	97	94
	L ₉	6.3	6.1	2.8	2.6	11	12	28	28	92	95
Overall mean ($\bar{x}$)		6.14	(6.30)	2.34	—	11.4	—	29.1	—	92.8	—
Mean value of range ($\bar{R}$)		0.28	(0.38)	0.12	—	1.0	—	1.3	—	1.6	—
Within laboratories	Sum of squares (S_E)	0.4200 (1.1400)		0.1100		11.500		14.000		20.000	
	Standard deviation (σ_{w1})	0.229 (0.356)		0.118		1.13		1.24		1.49	
	Permissible tolerance [$D_2(0.95)\sigma_{w1}$]	0.63 (0.99)		0.33		3.1		3.4		4.1	
	Coefficient of variation [CV(%)]	3.73 (5.65)		5.04		9.91		4.26		1.61	
Between laboratories	Sum of squares (S_L)	1.4775 (5.2800)		2.8880		1.780		25.778		371.111	
	Standard deviation ($\sigma_{\bar{x}}$)	0.325 (0.574)		0.454		0.548		1.27		4.82	
	Permissible tolerance [$D_2(0.95)\sigma_{\bar{x}}$]	0.90 (1.59)		1.26		1.5		3.5		13.4	
	Coefficient of variation [CV(%)]	5.29 (9.11)		19.4		4.81		4.36		5.19	

* Denote the outlying result decided by Grubbs' method.

† Denote the data exceeded upper control limits.

[II] DDTC 抽出原子吸光法⁹⁾: 試料を塩酸と硝酸で分解し、くえん酸を加えた後、pH 8.5~9.0 に調節する。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えて銅錯体を酢酸エチルで抽出し、原子吸光法で銅を定量する。

[III] APDTC 抽出原子吸光法⁷⁾: 試料を塩酸と硝酸で分酸し、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムを加える。銅錯体を MIBK で抽出し、原子吸光法で銅を定量する。

[IV] Zn-DBDC 抽出吸光度法⁸⁾: 試料を水酸化ナトリウム溶液で分解し、硫酸と硝酸を加えて酸性にする。ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛—四塩化炭素溶液で銅錯体を抽出し、吸光度法で銅を定量する。

3. 結果と解析

3.1 結果

各試験室で、方法 [I]~[IV] によって試料 A~E を分析した全測定値、及びそれから求めた統計量を Table I-1~I-4 に示す。

3.2 異常値の検討と分散分析

各試験室ごとの平均値 $\bar{x}$ と範囲 R から総平均 $\bar{\bar{x}}$ 及び範囲の平均 $\bar{R}$ を求めた。 $\bar{x}$ から大きく隔たつた $\bar{x}$ は、JIS⁴⁾

に従って Grubbs の方法または Pearson 及び Stephens の方法によって危険率 5% で検討した。 x が異常値 (*印) と判定された場合は、これらを含めた場合と含めない場合の両者について以後の解析を行なった。

R は上方管理限界 $D_4\bar{R}$ を超えるかどうかを調べてみたが、本共同実験は平行測定であるために $\bar{R}$ が非常に小さく、この判定はあまり意味を持たないと考えられたので、異常値とされた R (†印) も含めた解析を行なうことにした。

次に $\bar{x}$ の異常値を含む場合 [Table I-1, I-2, I-4, の () 内に示す] 及び含まない場合について一元配置の分散分析を行ない、室内及び室間の標準偏差 [$\sigma_{w1} = \sqrt{V_E}$ 及び $\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{V_L/n}$], 許容差 [$D_2(0.95)\sigma_{w1}$ 及び $D_2(0.95)\sigma_{\bar{x}}$], 変動係数 [$\sigma_{w1}/\bar{x} \cdot 100$ 及び $\sigma_{\bar{x}}/\bar{x} \cdot 100$] 等の推定値を求めた。これらの結果は Table I-1~I-4 に合わせて示した。これら及び今後の検討における各記号の定義は JIS⁴⁾ によつた。

3.3 標準偏差、許容差の銅含有率に対する回帰式

低含有率試料 (A~D) の室内・室間標準偏差と含有率との関係、及び室内・室間許容差と含有率との関係を表わす回帰式を、各方法ごとに最小二乗法によつて求めた結果を Table II に示した。

Table I-2 Analytical results by method [II] (Diethyl dithiocarbamate-ethyl acetate extraction-atomic absorptiometric method). (Cu, ppm)

Laboratory \ Sample		A	B	C	D	E
	L ₁	6.9 6.6	3.2 3.3	11 11	30 31	93 93
	L ₂	7.2 6.8	2.9 3.0	13 13	34 34	102 99
	L ₃	7.2 6.6	1.7 1.8	12 12	29 29	85 88
	L ₄	6.2 6.1	2.2 2.3	11 12	29 28	90 89
	L ₅	7.1 7.2	2.2 2.2	12 12	30 30	96 96
	L ₆	5.6 5.5	1.1 1.5	9.1 9.1*	27 26	87 93†
	L ₇	7.0 7.0	—	11 12	31 30	91 91
	L ₈	7.5 7.3	3.7 3.5	12 12	31 32	97 98
	L ₉	6.7 6.2	2.8 2.8	11 10	35 31†	91 90
	L ₁₀	6.8 7.6	2.8 2.6	12 10†	27 28	88 87
	L ₁₁	5.9 5.8	—	11 12	32 30	94 91
	L ₁₂	5.8 5.6	1.8 2.2	11 11	29 29	92 91
Overall mean ($\bar{x}$)		6.59	2.48	11.6 (11.3)	30.0	92.2
Mean value of range ($\bar{R}$)		0.28	0.16	0.5 (0.5)	1.0	1.7
Within laboratories	Sum of squares (S_E)	0.8136	0.2200	4.000 (4.000)	13.000	34.000
	Standard deviation ($\hat{\sigma}_{w1}$)	0.259	0.148	0.603 (0.574)	1.05	1.68
	Permissible tolerance [$D_2(0.95)\hat{\sigma}_{w1}$]	0.72	0.41	1.7 (1.6)	2.9	4.7
	Coefficient of variation [CV(%)]	3.93	5.97	5.22 (5.08)	3.50	1.82
Between laboratories	Sum of squares (S_L)	8.8683	9.0120	9.454 (20.420)	102.600	367.333
	Standard deviation ($\hat{\sigma}_x$)	0.635	0.708	0.688 (0.964)	2.16	4.09
	Permissible tolerance [$D_2(0.95)\hat{\sigma}_x$]	1.76	1.96	1.9 (2.7)	6.0	11.3
	Coefficient of variation [CV(%)]	9.64	28.5	5.95 (8.53)	7.20	4.43

* Denote the outlying result decided by Grubbs' method.

† Denote the data exceeded upper control limits.

これらの回帰式は、各方法で平行測定 ($n=2$) を行なったとき、室内及び室間の精度と許容差の目安として活用できるものとする。

3.4 各分析方法の精度の比較

各方法間の室内及び室間精度の違いの検討は、2方法ごとの組合せによる危険率5%及び1%のF検定で行なった。

まず、各方法における室内分散に差があるかどうかを、2方法ごとに $F_0 = V_{E1}/V_{E2}$ を求め、 $F(\phi_{E1}, \phi_{E2}; 0.025)$ と比較した。各方法の ϕ_E は $n=2$ であるから試験室数に等しい。 $F_0(\phi_{E1}, \phi_{E2})$ の値をTable IIIに示す。方法間の室内精度に有意差のある場合を*印 ($\alpha=0.05$) 及び**印 ($\alpha=0.01$) で示した。異常値を含む場合は、各組合せのうちその最小と最大の F_0 値を一つの欄の上下に示した。

分析方法 [I] による試料Cの場合、及び分析方法 [IV] による試料Eの場合は、いずれも他の3方法の母分散と有意な差があるという結果になった。

ただし、前者では $L_7(R=4)$ を除外すれば、他の3

方法と $\hat{\sigma}_{w1}$ がほぼ一致するし、本実験が平行測定であることを考慮すれば、方法 [I] に問題があるとしてよいかどうかには疑問がある。また、後者にあつては、高含有率試料Eの [IV] による $\hat{\sigma}_{w1}$ が他の方法におけるそれよりも極めて小さいことによるものである。

次に、各方法の室間分散に差があるかどうかを検討した。すなわち、 $F_0 = V_{L1}/n_1/V_{L2}/n_2$ を求め、 $F(\phi_{L1}, \phi_{L2}; 0.025)$ と比較した。ここで各方法の ϕ_L は共同実験に参加した試験室の数から1を引いた値である。その結果をTable IVに示す。

この結果から、分析方法 [IV] は室内精度の場合と同じく、他の方法と比較して明らかに差が認められた、これは高含有率試料の場合、他の3方法より精度が良好なためである。つまり、銅含有率10 ppm以上の試料では、原子吸光法よりも吸光光度法の方が室内・室間精度ともよく、信頼度が高くなる。また方法 [I] の試料Cに関連するTable IIIの有意差は、本表の室間の場合には認められなかった。したがって方法 [I] には問題はないとしてよいであろう。

Table I-3 Analytical results by method [III] (Pyrrolidinedithiocarbamate-methyl isobutyl ketone extraction-atomic absorptiometric method). (Cu, ppm)

Laboratory \ Sample		A	B	C	D	E
Within laboratories	L ₁	6.8 7.0	2.6 2.6	11 11	28 28	91 91
	L ₂	7.5 7.4	3.2 3.2	12 12	32 32	101 99
	L ₃	5.8 6.2	1.8 2.1	12 12	29 29	89 88
	L ₄	5.5 5.5	1.6 2.0	11 11	27 28	88 89
	L ₅	6.9 7.0	2.6 2.6	12 12	29 30	94 93
	L ₆	5.8 6.6†	2.1 2.4	9.7 12†	27 32†	87 90
	L ₇	7.1 7.2	2.7 3.1	11 11	32 32	100 100
	L ₈	7.3 7.3	3.4 2.9	11 11	29 31	96 97
	L ₉	6.4 6.4	2.6 2.5	11 11	30 31	96 97
	L ₁₀	7.3 7.2	2.7 2.5	11 11	29 28	90 92
	L ₁₁	—	3.2 2.9	12 13†	28 28	91 90
	L ₁₂	7.3 6.9	2.7 2.8	12 12	31 31	88 90
	L ₁₃	6.6 6.8	2.5 2.4	12 12	32 32	95 96
Overall mean ($\bar{x}$)		6.74	2.60	11.5	29.8	93.0
Mean value of range ($\bar{R}$)		0.20	0.21	0.3	0.8	1.2
Between laboratories	Sum of squares (S_E)	0.9600	0.4550	3.145	16.500	82.310
	Standard deviation (δ_{w1})	0.283	0.187	0.492	1.13	2.52
	Permissible tolerance [$D_2(0.95)\delta_{w1}$]	0.78	0.49	1.4	3.1	7.0
	Coefficient of variation [CV(%)]	4.20	7.19	4.28	3.78	2.71
Between laboratories	Sum of squares (S_L)	7.2083	4.3750	8.345	61.540	440.000
	Standard deviation ($\delta_{\bar{x}}$)	0.572	0.427	0.589	1.60	4.28
	Permissible tolerance [$D_2(0.95)\delta_{\bar{x}}$]	1.58	1.18	1.6	4.4	11.9
	Coefficient of variation [CV(%)]	8.49	16.4	5.12	5.37	4.60

† Denote the data exceeded upper control limits.

3.5 偏りの検討

各分析方法間の総平均値の差について t 検定し、結果に偏りがあるかどうかを調べた。2 方法ずつの組合せについて、室間精度間に有意差のない場合は JIS⁴⁾ 付属書 2, 3.1.1 を適用した。すなわち

$$t_0 = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\left(\frac{1}{l_1 n_1} + \frac{1}{l_2 n_2}\right) \frac{S_{L1} + S_{L2}}{\phi_{L1} + \phi_{L2}}}}$$

を求め、 t 分布表からの $t(\phi_{L1} + \phi_{L2}, 0.05)$ と比較した。

室間精度間に有意差のある場合は、同じく JIS⁴⁾ 付属書 2, 3.1.2 (Welch の方法) を適用した。求めた $t_0(\phi_{L1} + \phi_{L2})$ の値を **Table V** に示す。

分析方法 [I] - [III] の試料 A における平均値の偏りは、[I] の異常値を含まない場合の平均値が、含む場合よりやや低値となつたことによるものである。また、試料 A の [II] - [IV], [III] - [IV] の組合せでは、[IV] の平均値が低値を示したことによるものである。その他の試料では、各方法の平均値に偏りは認められなかつた。結局、方法 [IV] は銅含有率 10 ppm 以下の試料に適用し

たとき、結果に偏りを生ずるおそれがあることになる。

3.6 定量下限値の推定

化学分析においては、使用する方法及び試料の多様性から、分析方法の定量下限の定義及び算出の理論的考察をしても実情にそぐわない場合が多く、統一的方法が確立されていない。

ここでは同じ金属試料を扱い、かつ膨大な数の分析データについて検討された鉄鋼分析における岸高の方法⁹⁾を踏襲することにした。すなわち、定量下限とはある試料に対する定量結果として測定値 x が得られた場合に、同一試料について多数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測定値が、ある信頼率 $(1 - \alpha)$ で 0 より大きい値をとることを、異なる試験室間においてある危険率 (α) で保証することのできる、 x の最小の値である。という定義に従うこととした。

ただし、ここで使用したデータは最初に記したとおり平行 2 回の測定結果であることを重ねて断つておく。

3.6.1 室間変動係数—含有率の両対数間の回帰線を基礎とする方法

Table I-4 Analytical results by method [IV] (Dibenzylthiocarbamate-carbon tetrachloride extraction-absorptiometric method). (Cu, ppm)

Laboratory \ Sample		A		B		C		D		E	
	L ₁	5.6	5.9	—		11	11	29	28	91	91
	L ₂	6.2	6.3	—		11	12	29	29	93	93
	L ₃	8.2	8.1*	—		13	12	31	30	—	
	L ₄	5.0	5.0	—		10	10	29	28	89	89
	L ₅	6.6	6.4	—		11	11	30	30	93	93
	L ₆	6.3	6.3	—		11	11	29	29	91	91
	L ₇	5.0	5.0	1.9	2.0	11	11	29	29	89	91
	L ₈	5.6	5.5	—		—		—		—	
	L ₉	4.7	5.7†	—		11	10	30	31	89	91
	L ₁₀	6.5	6.0	2.5	2.1	11	12	30	30	92	93
	L ₁₁	6.5	6.3	2.1	2.3	11	12	29	30	90	90
	L ₁₂	6.5	6.2	—		12	12	31	31	92	91
Overall mean ($\bar{x}$)		5.87	(6.06)			11.2		29.6		91.1	
Mean value of range ($\bar{R}$)		0.25	(0.23)			0.5		0.5		0.6	
Within laboratories	Sum of squares (S_E)	0.7650 (0.7700)				2.500		5.100		5.000	
	Standard deviation ($\hat{\sigma}_{w1}$)	0.264 (0.253)				0.476		0.681		0.707	
	Permissible tolerance [$D_2(0.95)\hat{\sigma}_{w1}$]	0.73 (0.70)				1.3		1.9		2.0	
	Coefficient of variation [CV(%)]	4.49 (4.17)				4.25		2.30		0.78	
Between laboratories	Sum of squares (S_L)	6.9230 (16.468)				9.364		14.818		34.800	
	Standard deviation ($\hat{\sigma}_x$)	0.588 (0.865)				0.684		0.861		1.39	
	Permissible tolerance [$D_2(0.95)\hat{\sigma}_x$]	1.63 (2.40)				1.9		2.4		3.8	
	Coefficient of variation [CV(%)]	10.0 (14.3)				6.11		2.91		1.51	

* Denote the outlying result decided by Grubbs' method.

† Denote the data exceeded upper control limits.

Table II Linier regression equations between standard deviation and copper concentration, and between permissible tolerance and copper concentration. (ppm)

Analytical method	Standard deviation		Permissible tolerance	
	Within laboratories	Between laboratories	Within laboratories	Between laboratories
[I]	$0.20 + 0.04\bar{x}$	$0.33 + 0.03\bar{x}$	$0.62 + 0.11\bar{x}$	$0.92 + 0.09\bar{x}$
[II]	$0.10 + 0.03\bar{x}$	$0.41 + 0.06\bar{x}$	$0.27 + 0.09\bar{x}$	$0.88 + 0.16\bar{x}$
[III]	$0.08 + 0.04\bar{x}$	$0.24 + 0.04\bar{x}$	$0.29 + 0.10\bar{x}$	$0.66 + 0.12\bar{x}$
[IV]	$0.22 + 0.02\bar{x}$	$0.77 + 0.00_2\bar{x}$	$0.60 + 0.05\bar{x}$	$2.12 + 0.01\bar{x}$

鉄鋼分析⁹⁾では、信頼率99%を採用し正規分布の両側1%点 $u(0.01)=2.576$ の2倍に、成分含有率0~定量下限の区間における平均室間標準偏差 s を乗じたものを定量下限値 x_G としている。

$$x_G = 2 \times 2.576 \times s \quad (1)$$

この s の代わりに含有率 x_G における室間標準偏差 s_G を用いれば、 x_G の室間変動係数 $\{CV(\%)\}_G$ は、

$$\{CV(\%)\}_G = 100s_G/x_G = 100/2 \times 2.576 = 19.4\% \quad (2)$$

が得られるから $\{CV(\%)\}_G$ が20%になる含有率をその方法の定量下限と規定している。

上記方法⁹⁾に準じて室間変動係数と銅含有率の両対数間の回帰直線を求め(高含有率試料Eを除外して計算)、その結果をFig. 1に示した。

回帰直線と変動係数20%との交点は、分析方法[I]~

Table III Estimation of the precision within laboratories. [$F_0(\phi_{E1}, \phi_{E2})$]

Combination of analytical method \ Sample	A	B	C	D	E
[I]-[II]	1.28(12, 8) 1.89(9, 12)	1.57(10, 8)	3.52 (9, 11) 3.88* (9, 12)	1.41(9, 12)	1.27 (12, 9)
[I]-[III]	1.52(12, 8) 1.59(9, 12)	2.50(13, 8)	5.29**(9, 13)	1.23(9, 13)	2.85 (13, 9)
[I]-[IV]	1.22(12, 8) 1.98(9, 12)	—	5.64**(9, 11)	3.35(9, 11)	4.44* (9, 10)
[II]-[III]	1.19(12, 12)	1.59(13, 10)	1.36 (12, 13) 1.50 (11, 13)	1.15(13, 12)	2.24 (13, 12)
[II]-[IV]	1.04(11, 12) 1.05(12, 12)	—	1.45 (12, 11) 1.60 (11, 11)	2.37(12, 11)	5.67**(12, 10)
[III]-[IV]	1.14(12, 11) 1.25(12, 12)	—	1.07 (13, 11)	2.74(13, 11)	12.66**(13, 10)

Table IV Estimation of the precision between laboratories. [$F_0(\phi_{L1}, \phi_{L2})$]

Combination of analytical method \ Sample	A	B	C	D	E
[I]-[II]	1.22 (11, 8) 3.80 (11, 7)	2.42(9, 7)	1.59(10, 8) 3.10(11, 8)	2.89 (11, 8)	1.39 (8, 11)
[I]-[III]	1.01 (8, 11) 3.09 (11, 7)	1.13(7, 12)	1.16(12, 8)	1.59 (12, 8)	1.27 (8, 12)
[I]-[IV]	1.05 (10, 8) 7.07*(11, 7)	—	1.56(10, 8)	2.17 (8, 10)	12.00**(8, 9)
[II]-[III]	1.23 (11, 11)	2.74(9, 12)	1.37(10, 12) 2.68(11, 12)	1.81 (11, 12)	1.10 (12, 11)
[II]-[IV]	1.16 (11, 10) 1.86 (11, 11)	—	1.02(10, 10) 1.99(11, 10)	6.28**(11, 10)	8.64**(11, 9)
[III]-[IV]	1.05 (10, 11) 2.28 (11, 11)	—	1.35(12, 10)	3.46 (12, 10)	9.48**(12, 9)

Table V Estimation of the significant bias in the results. [$t_0(\phi_{L1} + \phi_{L2})$]

Combination of analytical method \ Sample	A	B	C	D	E
[I]-[II]	1.078 (19) 1.839 (18)	1.673 (16)	0.278 (19) 0.707 (18)	1.110 (19)	0.332 (19)
[I]-[III]	1.740 (19) 2.676* (18)	1.323 (19)	0.402 (20)	1.092 (20)	0.102 (20)
[I]-[IV]	0.981 (17) 1.642 (18)	—	0.710 (18)	1.047 (18)	1.021 (9.3)
[II]-[III]	0.608 (22)	0.505 (21)	0.384 (22) 0.631 (23)	0.264 (23)	0.509 (23)
[II]-[IV]	1.711 (22) 2.773* (21)	—	0.284 (21) 1.367 (20)	0.593 (14.7)	0.874 (14)
[III]-[IV]	2.271* (22) 3.592* (21)	—	1.154 (22)	0.370 (22)	1.500(15.2)

[IV] においてそれぞれ1.8, 3.0, 1.3及び3.7 ppm である。したがって試料 B は、分析方法 [II] と [IV] が適用できないことになる ([IV] による測定値は少数のため、統計処理していない)。

一般に分析化学においては危険率を考えると、5% すなわち信頼率95%とすることが多い。そこで、正規分

布の両側5%点をとると、 $u(0.05)=1.96$ となるから、岸高の方法⁹⁾に従えば

$$x_G = 2 \times 1.96 \times s \quad (3)$$

となり、

$$\{CV(\%)\}_G = 100/2 \times 1.96 = 25.5\% \quad (4)$$

となる。

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

定量下限における測定値の室間変動係数を25%と規定すれば、Fig. 1より分析方法 [I]～[IV]の定量下限値はそれぞれ1.3, 1.9, 0.8及び3.0 ppmが得られる。試料Bを分析できないのは方法 [IV]だけとなり、各試験室における経験的事実と一致し、妥当な結論と考えられる。ただし、本共同実験は平行測定の結果によっている、厳密な意味での結論はさしひかえる。

また、式(3)の s は含有率 $0 \sim x_0$ の区間の平均室間標準偏差である。いま、室間標準偏差 $\sigma_{\bar{x}}$ と含有率 $\bar{x}$ との関係を示す回帰式 (Table II) $Y = a + b\bar{x}$ の a を s の推定値とすれば、Table II第2欄の回帰式より方法 [I]～[IV]の定量下限は、それぞれ1.3, 1.6, 0.9及び3.0 ppmとなり、先の値にほぼ一致する。

3.6.2 室間許容差—含有率の回帰線を基礎とする方法

室間許容差とは、例えば任意の2試験室で、同一分析方法により、同一試料の分析を n 回それぞれ独立に行なったとき、疑わしいとみなす必要のない n 個の平均値の差の管理限界⁴⁾である。

室間許容差と含有率の間の関係を示す回帰線が、 y 軸と接する点 (Table II第4欄の回帰式 $Y = a + b\bar{x}$ の a)

は、含有率0の許容差の推定値であり、0と0でない有限の数値との管理限界であると考えられる。この考えによつて室間許容差—含有率の回帰式から、 y 軸との切片を求めると分析方法 [I]～[IV]において、それぞれ0.9, 0.9, 0.7及び2.1 ppmを得る。これは3.6.1の室間変動係数—含有率の両対数間の回帰線が変動係数36%と交わる点によつて求めた数値に近く、実情から見てやや低値である。

4. ま と め

軽金属協会規格 (LIS) 化学分析方法のうち、アルミニウム中の銅定量方法に関する4種の方法、すなわち [I] DDTC, 2-メチルオキシニ抽出分離原子吸光法, [II] DDTC 抽出原子吸光法, [III] APDTC抽出原子吸光法, 及び [IV] Zn-DBDC 抽出吸光光度法による共同実験を、銅含有率の異なる5種類の共通試料 (A～E) について平行測定 ($n=2$) を行なった。

得られたデータを統計処理し、次の結論を得た。

高含有率試料の分析方法 [IV] による室内・室間精度は、他の3方法より良好であつた。また、低含有率試料においてのみ方法 [I]～[III], [II]～[IV], [III]～[IV]の組合せで平均値間に偏りが認められた。

以上の結果より、吸光光度法 [IV] は10 ppm以上の試料に、原子吸光法 [I]～[III] は10 ppm以下の試料にそれぞれ適用すれば、十分な精度が得られ、それ以上のときはばらつきがやや大になることがわかつた。

定量下限値の推定については、室間変動係数と成分含有率の両対数間の関係を示す回帰線が、変動係数20%と交わる点を定量下限とする方法⁹⁾は、本報告のような銅含有率が低い場合、実情に合致しないと考えられ、むしろ変動係数25%との交点を採用するのが適当と思われた。

参 考 文 献

- 1) 軽金属協会分析委員会編：アルミニウム中の微量成分の分析方法，軽金属協会 (1978)。
- 2) 吉森：軽金属，**30** (1980), 273。
- 3) JIS Z 8401 (1961)，数値の丸め方。
- 4) JIS Z 8402 (1974)，分析・試験の許容差通則。
- 5) LIS AO 21 (1978)。
- 6) LIS AO 16-1 (1978)。
- 7) LIS AO 16-2 (1978)。
- 8) LIS AO 16-3 (1978)。
- 9) 岸高：鉄と鋼，**66** (1980), 1206。