技術報告

化学分析用アルミニウム標準試料の作製と表示値の決定

(社)軽金属協会・分析委員会 藤沼 弘*

Production and certification of certified reference materials for the analysis of aluminum

Japan Light Metal Association, Committee of Chemical Analysis

Hiroshi FUJINUMA*

(Received July 15, 1988)

1. はじめに

軽金属協会分析委員会(以下、当委員会と略記)では、1980年以来、アルミニウムおよびアルミニウム合金の分析用標準試料(JLMA CRM)の作製を進めてきた。

これは、1962～1978年に軽金属圧延工業会分析委員会で作製した各種標準試料(以下、CRMと略記)が当委員会に移管されたことによるものである。

CRMは分析所間の分析結果の偏差の修正、開発した分析方法の正確さの確認、正確な分析結果の伝達のほか、分析者の技術の向上、各種分析方法の検量線のチェック等にその使用目的がある¹⁾。CRMは均一で、その表示値が正確な値でなければならない。そして検量線の作成とチェックのためには、実際試料と組成が類似した多数のものが必要となる。

周知のとおり、金属は熔融状態から凝固する過程で偏析現象が起こり、铸塊においては合金成分および不純物は均一に分布し難い²⁾。したがってCRMの作製にあたって、この点に十分留意しなければならない。また、同時に作製したものは均一な素材であることを裏づける必要がある。

このようなCRMの表示値の決定は、通常多数の熟練した分析所(者)が参加する共同実験によって行われる。また、それに使用する分析方法は、それ自身が持つ可能性のある系統誤差を避けるため、重量法、滴定法および吸光度法をはじめとする各種のスペクトロスコピーなど、基本原理を異にする複数の方法によらなければならない^{1), 3), 4)}。

当委員会では、1980年から4年間にわたり、JIS 1000

系アルミニウムのCRM No. 5および5052系アルミニウム合金のCRM No. 52-A1を作製し、共同実験によって表示値を決定した。その経過について報告する。

2. CRMの作製

2.1 CRM No. 5

当委員会から委託を受けた事業所が、純度99.6%に相当する材料を融解してビレットを铸造し、表面を水酸化ナトリウム溶液で洗浄後、熱間押出法によって長さ約10 mの丸棒に成形した²⁾。さらに、丸棒の表面2～3 mmを切削して逆偏析のおそれのある部分を除去し、図1に示すように直径45 mmとした。

丸棒の両端30 mmを切断し、残りを10等分して10本の小丸棒とした。各小丸棒の両端30 mmずつを図1のように切り出し、計22個のディスクを作製し、押出しの頭部から順に、1～22番の刻印を付し、試験片とした。

2.2 CRM No. 52-A1

JISの5052材を用い、2.1と同じようにして長さ約5.5

図1 均一度試験用試料の例 (No. 5)

* 東洋大学工学部(川越市)。Faculty of Engineering, Toyo University (Kawagoe-shi, Saitama).

mの丸棒に成形し、表面を切削して直径を50 mmとした。その丸棒の両端約25 mmを切断除去し、残りを5等分した後、その1端（中央の丸棒は両端）25 mmずつを切り出し試験片を作製した。その合計6個のディスク状試験片に、押出し頭部から1〜6番の刻印を付した。

3. 均一度試験

CRMはどの部分をとっても、少なくとも分析誤差の範囲内で均一でなければならない。その均一度試験の方法は相対的な比較分析でよいと考えられるので、蛍光X線分析法あるいは発光分光分析法で検討した。

3.1 CRM No. 5

22個のディスク試料の表面を旋盤で平滑に仕上げ、試料の中央部にX線を照射し、発生した蛍光X線強度を測定した。同様に表面を仕上げた手持ちの標準試料を対照として各元素の含有率を求めた。けい素、鉄およびマグネシウムの分析結果のまとめを表1に示す。

蛍光X線分析では、多数の試料を連続して測定すると、定量元素によっては装置のドリフトが起りやすく、結果に影響を及ぼすことがある。また、定量感度が低いために見かけ上のばらつきを生ずることがある。

以上を勘案すれば、表1の結果から長さ方向の偏析があるとはいえない。

次に、ディスク状試料22個のうち、1, 6, 12, 17および22番の5個を抜き取り、それぞれ図2(a)の5か所を番号順に2点ずつ発光分光分析した結果の平均値が元素ごとに報告された。けい素、鉄およびマグネシウムの分析結果のまとめを表2に示す。

不純物や合金成分の偏析は、外周部と中心部に起りやすい²⁾。5個のディスク試料の周辺部4か所合計20の測定値と、中心部の5測定値について、ディスク内とディスク間の分散の違い(F検定)および偏り(t検定)の検討を行った(危険率5%)が、いずれも有意な差があるとはいえなかった。

ディスク内のばらつきは、ALCOA社のCRMの場合も表2の結果とはほぼ同じ傾向が認められた。したがって、そのばらつきは発光分光分析の測定条件によるものではないかと考えられる。すなわち、発光分光分析の場合、1か所に放電するとその周囲が蓄熱する。通常は十分冷却してから隣接部分の放電を行うが、冷却しないうちに放電すると、元素によっては高値（あるいは低値）を与えることがあるからである。

これとは別に、試みとして丸棒の押出し頭部および尾部、すなわち1番と22番の測定値を除き、測定数15で計算したところ、表2のかっこ内に示すように、けい素および鉄における標準偏差が、特にディスク内で若干改善された。

表1 蛍光X線分析によるCRM No. 5の均一度試験結果

(%)

元 素	Si	Fe	Mg
測定数	22	22	22
最大値	0.071	0.13	0.013
最小値	0.061	0.12	0.008
平均値	0.065	0.12 ₈	0.010 ₅
標準偏差	0.003	0.004	0.0012
相対標準偏差	4.6	3.1	11

表2 発光分光分析によるCRM No. 5の均一度試験結果

(%)

元 素	Si	Fe	Mg
測定数	25 (15)	25 (15)	25 (15)
平均値	0.065 (0.065)	0.124 ₃ (0.123 ₈)	0.009 ₈ (0.009 ₇)
範囲の平均, $\bar{R}$	0.006 (0.003)	0.004 ₆ (0.003 ₇)	0.001 ₈ (0.001 ₈)
ディスク内標準偏差 $\sqrt{V_E}$	0.003 (0.001)	0.002 ₂ (0.001 ₆)	0.000 ₇ (0.000 ₇)
ディスク間標準偏差 $\sqrt{V_L/n}$	0.001 (0.000 ₇)	0.001 ₃ (0.001 ₁)	0.001 ₃ (0.001 ₂)

かっこ内は1番および22番の試験片を除いて計算した。

図2 均一度試験の位置

当委員会ではこれについて協議を行い、1番と22番を除外した方がよいであろうと結論され、この二つを除くディスク試料を共同分析に供することにした。

3.2 CRM No. 52-A1

2.2で得た6個のディスク試料の両面を旋盤で仕上げ、発光分光分析を行った。発光の位置は図2(b)で示す5か所とし、合計30か所について乱数表を用いて1〜30の通し番号を付し、その順序で発光分光分析をした。分析結果は、元素ごとに6試料片の外周部と内周部を各2点ずつ、中心部を1点ずつにまとめて集計処理した。けい素、鉄およびマグネシウムの結果を表3に示す。

表3 発光分光分析による CRM No. 52-AI の均一度試験結果

(%)

元 素 測 定 位 置	Si			Fe			Mg		
	外側	内側	中心	外側	内側	中心	外側	内側	中心
測定数	12	12	6	12	12	6	12	12	6
最大値	0.110	0.112	0.111	0.192	0.195	0.192	2.36	2.35	2.35
最小値	0.102	0.108	0.109	0.177	0.187	0.187	2.28	2.25	2.28
平均値	0.108	0.110	0.110	0.188	0.190	0.190	2.34	2.31	2.30
ディスク内標準偏差 $\sqrt{V_E}$	0.0022	0.0016	—	0.0042	0.0024	—	0.028	0.025	—
ディスク間標準偏差 $\sqrt{V_L/n}$	0.00088	0.00024	0.00040	0.0016	0.00083	0.00080	0.0081	0.016	0.012

外周, 内周, 中心についてそれぞれ分散分析⁶⁾し, ディスク内とディスク間の F 検定および t 検定を行った。

けい素の外周と内周のディスク間精度は, 危険率 5% で違いがあるといえるが, 1% では違いがあるとはいえないという結果を得た。その他はいずれも 5% で有意な差は認められなかった。

当委員会の協議の結果は, これらのディスク試料が実用上問題になるような偏析はないと判定した。

4. 表示値決定のための共同実験

CRM No. 5は, 2~21番のディスク試料を1個ずつポリエチレン袋に封入した。CRM No. 52-AI は, 2.2で切断した5本の小丸棒を25mm ずつ輪切りにし, あらためて押し出し頭部から順に一連番号を付し, 表面を旋盤仕上げし, 1個ずつポリエチレン袋に封入した。

それぞれの試料をランダムに取り出し, 表示値決定のための共同実験用試料として各分析所に配布した。共同実験に参加した分析所は16機関*である。

いくつかの分析所では, 化学分析に先立ち, それぞれが所有するCRMを参照物質として発光分光分析を行った。これらの結果は5.2.2で述べる理由から別に取り扱い, 表示値の計算からは除外した。

配布されたディスク試料は各所で切削し, 十分洗浄²⁾した後, 指定された10元素(No. 5)あるいは11元素(No. 52-AI)について, 実施しうるいくつかの化学分析方法により, 平行測定($n=2$)を行い, 所定の有効数字³⁾に丸めた二つずつの測定値を報告した。同時に分析

方法, 装置, 測定条件, その他の特記事項を詳細に明示した。

5. 結果と解析

5.1 結果と棄却検定

各所より報告された元素ごとの測定値($n=2$)を集計し, 範囲(R_i)と平均値($\bar{x}_i$)を求めた。 R_i は上方管理限界 $D_4\bar{R}$ を超えるかどうかを一応調べたが, 本共同実験は平行測定のために $\bar{R}$ が非常に小さく, この判定はあまり意味をもたないと考えられた。したがって, ここでは異常値と判定できる測定値も含めて解析することにした。

所定のけた数に丸めた所内平均値(以下, 測定値という)を小さい順に並べ, 他のデータと著しく離れているときは, 疑わしい値を統計的に棄却検定した。

棄却検定方法は, JIS⁸⁾がDixon法, Grubbs法およびPearsonとStephens法を採用している。また, 鉄鋼標準試料⁷⁾では, $\bar{x}_i$ が $\bar{x} \pm 2\sigma_x$ の範囲にない測定値を棄却している。一方, 水中の微量元素の共同実験が国際原子力機関(IAEA)主催で行われ, その結果が報告された⁸⁾。これについては多田らの「入門講座」⁹⁾に詳しい。すなわち, IAEAではDixon法(D), Grubbs法(G), ゆがみ係数法(S)およびとがり係数法(K)の4つの検定方法を危険率5%で使い, 1組の測定値のなかで最もかけ離れた測定値1個を検定し, いずれかの方法で捨てられるならそれを捨て, 次に残りの測定値のなかで最も離れているものをさらに4方法で検定する。この手順を繰り返して, どの方法によっても捨てられる測定値がなくなるまで検定を行い, 残りの測定値から平均値を算出するのが最もよいと結論づけている。

当委員会は, このIAEAの検定方法を採用することにし, 元素ごとに各測定値を検定した。

CRM No. 5の銅, けい素, 鉄, マグネシウム, バナジウム, クロム, ガリウムの7元素およびCRM No. 52-AIの銅, マンガン, 亜鉛, チタン, バナジウム, ガ

* (略称, 順不同) (株)神戸製鋼所(長府), 昭和アルミニウム(株)(研究開発部), 昭和軽金属(株)(加工研), スカイアルミニウム(株)(深谷), 住友アルミニウム製錬(株)(菊本), 住友軽金属工業(株)(技研), 住友電気工業(株)(研究開発本部), (株)日本軽金属総合研究所, 日立金属(株)(熊谷), 藤倉電線(株)(研究所), 古河アルミニウム工業(株)(小山および福井), 古河電気工業(株)(中研), 三菱アルミニウム(株)(技研), (株)化成直江津(直江津), 東京理科大学(工)。

表4 4方法による棄却検定結果

CRM	元素	測定数	平均値 (%)	標準偏差 (%)	検定した値 (%)	検 定 結 果			
						D	G	S	K
No. 5	Mn	17	0.00152	0.00019	0.0020	+	+	-	+
		16	0.00149	0.00015	0.0011	+	+	-	+
		15	0.00151	0.00013	0.0018	-	+	-	+
		14	0.00149*	0.00008*					
	Zn	15	0.00321	0.00054	0.0050	+	+	+	+
		14	0.00309*	0.00023*					
	Ti	14	0.00328	0.00030	0.0040	+	-	-	-
		13	0.00322*	0.00022*					
No. 52-A1	Si	15	0.1123	0.0046	0.102	+	-	-	-
		14	0.1130*	0.0038*					
	Fe	20	0.1910	0.0053	0.206	+	+	+	+
		19	0.1902	0.0041	0.180	+	-	-	+
		18	0.1907	0.0033	0.200	+	+	+	+
		17	0.1902	0.0025	0.196	+	-	-	-
		16	0.1898*	0.0020*					
	Mg	22	2.348	0.054	2.49	-	+	+	-
		21	2.341*	0.045*					
	Cr	25	0.1974	0.0056	0.214	+	+	-	+
		24	0.1967	0.0045	0.184	+	+	-	+
		23	0.1972*	0.0036*					

D : Dixon 法, G : Grubbs 法, S : ゆがみ係数法, K : とがり係数法, - : 危険率 5 % で捨てられない, + : 捨てられる, * : 最終平均値および最終標準偏差

リウム、ニッケルの 7 元素は、それぞれ疑わしい測定値がなかったので、上記の 4 方法による検定は行わず、平均値を計算した。その他の元素の測定値を 4 方法で検定した過程を表 4 に示す。棄却検定の進行と共に、平均値および標準偏差がどのように変化するかがわかる。

表 4 の結果だけからすれば、S 法の棄却力が弱く、D 法の棄却力が強いようにみえる。しかし、No. 52-A1 のマグネシウムにおける疑わしい測定値 2.49 % は、D 法では捨てられず、S 法では棄却できた。もし、この 2.49 % が捨てられなくとすると、平均値は 2.348 %、標準偏差は 0.054 % となる。そのときは後述 (5.3) する理由によって、マグネシウムの表示値は 2.3 % にしなければならなくなる。すなわち、どちらの棄却力が大きいともいえない。

5.2 各種分析方法の比較

5.2.1 化学分析方法

5.1 の棄却検定で残った測定値を分析方法ごとにまとめ、方法間の相対的な測定精度および偏りを調べた。各元素は少なくとも 2 方法で分析されているが、3 以上の分析所で採用された方法による結果についてのみ検討し

た。

表 5 に CRM No. 5、表 6 に CRM No. 52-A1 の各種分析方法によって得た結果の平均値±標準誤差を示した。カッコ内の数字は測定値数 (l) である。標準誤差とは、平均値の分布の標準偏差 ($\sigma/\sqrt{l}$) である。分析結果は各方法間でかなりよく一致している。

各方法の不偏分散および平方和を求め、元素ごとに 2 方法ずつを組み合わせて分散の違い (F 検定) および平均値間の偏り (t 検定) を危険率 5 % で調べた。

F 検定では No. 52-A1 のけい素における重量法 (J-G1) と吸光光度法 (J-A2) の間に有意差が認められた。これは、J-G1 の測定数が 3 と少なく、しかもばらつきがあったためである。

t 検定では No. 52-A1 のマグネシウムにおける原子吸光法 (J-AA) と重量法 (J-G2) の間に偏りが認められた (危険率 1 % では、偏りがあるとはいえなかった)。棄却検定で残った測定値の数は 21 であり、その内訳は、滴定法 (J-T1) が 8、J-AA が 6、J-G2 が 5、ICP 法が 2 である。各分析方法のいろいろな組み合わせについて、表 7 に示すような試みの計算を行い、それぞれ仮の

表 5 化学分析方法の比較 (No. 5)
 平均値±標準誤差 (測定数)

元素	分析方法*	各方法による結果 (%)	全方法による結果 (%)
Cu	J-A1	0.00383±0.00026 (3)	0.00368±0.00008 (17)
	L-A1	0.00369±0.00013 (7)	
	J-AA	0.00356±0.00012 (5)	
Si	J-G1	0.0627±0.0009 (3)	0.0633±0.0006 (14)
	J-A2	0.0631±0.0008 (10)	
Fe	J-A3	0.1257±0.0014 (9)	0.1247±0.0008 (23)
	J-AA	0.1250±0.0014 (8)	
Mn	J-AA	0.00147±0.00004 (6)	0.00149±0.00002 (14)
	L-AA1	0.00152±0.00002 (6)	
Mg	J-AA	0.00842±0.00029 (13)	0.00845±0.00026 (15)
Zn	L-AA2	0.00310±0.00006 (3)	0.00309±0.00006 (14)
	L-AA3	0.00287±0.00007 (3)	
	J-AA	0.00318±0.00012 (6)	
Ti	J-A5	0.00326±0.00006 (11)	0.00322±0.00006 (13)
V	J-A6	0.00679±0.00008 (13)	0.00681±0.00008 (14)
Cr	J-A7	0.00110±0.00005 (8)	0.00105±0.00004 (14)
Ga	L-A2	0.01107±0.00007 (3)	0.01081±0.00017 (16)
	L-AA4	0.01071±0.00020 (9)	
	L-F	0.01080±0.00012 (6)	

* J-A1 : DDTC 抽出吸光光度法 (JIS H 1354-1972)
 J-A2 : モリブデン黄吸光光度法 (JIS H 1352-1972)
 J-A3 : 0-フェナントロリン吸光光度法 (JIS H 1353-1972)
 J-A4 : 過硫酸アンモニウム酸化吸光光度法 (JIS H 1355-1972)
 J-A5 : ジアンチピリルメタン吸光光度法 (JIS H 1359-1972)
 J-A6 : BPHA 吸光光度法 (JIS H 1362-1972)
 J-A7 : ジフェニルカルバジド吸光光度法 (JIS H 1358-1972)
 J-A8 : ジメチルグリオキシム吸光光度法 (JIS H 1360-1972)
 L-A1 : Zn-DBDC 抽出吸光光度法 (LIS A016-3-1978)
 L-A2 : ローダミン B 抽出吸光光度法 (LIS A05-4-1976)
 J-G1 : 重量法 (JIS H 1352-1972)
 J-G2 : りん酸マグネシウム重量法 (JIS H 1357-1972)
 J-T1 : EDTA 滴定法 (JIS H 1357-1972)
 J-T2 : 過硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法 (JIS H 1358-1972)
 J-AA : 原子吸光法 (JIS H 1306-1974)
 L-AA1 : DDTC 抽出原子吸光法 (LIS A017-1977)
 L-AA2 : トリ-n-オクチルアミン抽出原子吸光法 (LIS A019-2-1978)
 L-AA3 : 直接原子吸光法 (LIS A019-1-1978)
 L-AA4 : MIBK 抽出原子吸光法 (LIS A05-5-1983)
 L-F : MIBK 抽出炎光光度法 (LIS A05-2-1982)
 ICP : ICP 発光分光法

表示値を算出してみた。

No. 52-A1 のマグネシウムの表示値で最大は J-G2 の 2.4%, 最小は J-AA の 2.3% であり, これら 2 分析方法の結果を除く J-T1 と ICP ($l=10$) では 2.3% が得られている。当委員会では, 表 7 の結果を検討し, 真の値が

わからない以上, J-G2 および J-AA のどちらも捨てることはできないとの結論に達した。いわゆるテクニカルジャッジ⁹⁾を行い, 結局 21 の測定値全部を含めることにした。

5.2.2 発光分光分析法

表6 化学分析方法の比較 (No. 52-A1)
 平均値±標準誤差 (測定数)

元素	分析方法*	各方法による結果 (%)	全方法による結果 (%)
Cu	J-A1	0.0248±0.0004 (6)	0.0247±0.0002 (22)
	L-A1	0.0249±0.0004 (4)	
	J-AA	0.0249±0.0003 (8)	
	ICP	0.0238±0.0002 (3)	
Si	J-A2	0.1129±0.0008 (9)	0.1130±0.0010 (14)
	J-G1	0.1100±0.0032 (3)	
Fe	J-A3	0.1896±0.0009 (8)	0.1898±0.0005 (16)
	J-AA	0.1903±0.0007 (5)	
Mn	J-A4	0.0729±0.0009 (8)	0.0720±0.0006 (20)
	J-AA	0.0711±0.0007 (7)	
	ICP	0.0693±0.0020 (3)	
Mg	J-T1	2.344±0.014 (8)	2.341±0.010 (21)
	J-G2	2.368±0.025 (5)	
	J-AA	2.307±0.013 (6)	
Zn	J-AA	0.0179±0.0002 (12)	0.0178±0.0002 (15)
	ICP	0.0173±0.0003 (3)	
Ti	J-A5	0.0299±0.0003 (12)	0.0297±0.0002 (16)
	ICP	0.0292±0.0005 (4)	
V	J-A6	0.0109±0.0002 (12)	0.0108±0.0002 (15)
	ICP	0.0103±0.0003 (3)	
Cr	J-A7	0.1975±0.0019 (6)	0.1972±0.0008 (23)
	J-T2	0.1950±0.0011 (6)	
	J-AA	0.1984±0.0013 (8)	
	ICP	0.1980±0.0010 (3)	
Ga	L-A2	0.0140±0 (3)	0.0133±0.0002 (15)
	L-AA4	0.0130±0.0004 (6)	
	L-F	0.0133±0.0003 (3)	
	ICP	0.0133±0.0003 (3)	
Ni	J-A8	0.00543±0.00012 (3)	0.00509±0.00007 (17)
	J-AA	0.00508±0.00010 (6)	
	ICP	0.00495±0.00013 (4)	

* 表5に同じ。

発光分光分析は、固体試料の表面部分に放電し、各分析所で所有する固体CRMを参照物質として、分析値を得ている。しかも用いるCRMは各分析所でまちまちである。すなわち、この分析結果は、前節で取り扱った一般の化学分析法の結果とは基本的に異質のもので、使用したCRMにより変動する値である¹⁾。したがって、発光分光分析による分析値は現在のCRMの表示値の計算には用いず、参考値として扱うことにした。

各分析所が報告した平行測定 (n=2) の平均を測定値とし、Grubbs法⁶⁾だけで棄却検定を行った。その結果、

No. 5の亜鉛およびNo. 52-A1の銅の各1測定値が棄却された。残りの測定値について、平均値±標準誤差を算出した結果を表8に示す。かっこ内は測定値数である。この結果は、表5および表6の化学分析結果と比較して、一般にやや低値の傾向が認められないでもないが、概してよく一致している。

5.3 表示値の決定

化学分析結果を統計処理した結果を表9および表10にまとめて示す。相対標準偏差はNo. 5のクロムの14.3%を最高値として、いずれもそれ以下であった。母平均の

95%信頼区間は、 $t(t-1, 0.05) \times \text{標準誤差}$ によって求めた。 l が13～23であるから、信頼区間は標準誤差の2倍強の数値になる。

測定結果の有効数字は、分析方法の精度を標準偏差で表したとき、その3分の1の値のけた数にするのが一般的である¹⁰⁾。表9および表10の平均値は大体これに従っ

ている。CRMの表示値の有効数字は、上記の方法で計算した平均値より、さらに1桁厳しくするのが妥当と考えられる。

表8 発光分光分析結果*
平均値±標準誤差(測定数)

元素	CRM	JLMA No.5	JLMA No.52-A1
Cu		0.00336±0.00008(8)	0.0248±0.0002(6)
Si		0.0621±0.0010(8)	0.1117±0.0016(7)
Fe		0.1250±0.0020(8)	0.1874±0.0028(7)
Mn		0.00154±0.00009(8)	0.0676±0.0015(7)
Mg		0.00802±0.00044(8)	2.340±0.017(7)
Zn		0.00321±0.00011(7)	0.0176±0.0004(7)
Ti		0.00306±0.00007(8)	0.0297±0.0005(7)
V		0.00649±0.00021(8)	—
Cr		0.00104±0.00008(8)	0.1936±0.0020(7)
Ga		0.01080±0.00029(7)	—
Ni		—	0.00512±0.00025(4)

表7 No. 52-A1, マグネシウム分析結果の各種分析方法による表示値の比較

分析方法	測定数	平均値 %	標準偏差 %	表示値* %
J-T1	8	2.344	0.040	2.3 ₄
J-G2	5	2.368	0.055	2.4
J-AA	6	2.307	0.029	2.3 ₁
J-T1 と ICP	10	2.348	0.038	2.3 ₅
J-G2を除く	16	2.333	0.039	2.3 ₃
J-AAを除く	15	2.355	0.044	2.3 ₆
全部含める	21	2.341	0.045	2.3 ₄

* 5.3に従って算出した。

* これらの結果は表示値の計算には用いなかった。

表9 化学分析法の統計処理結果 (No. 5)

パラメーター	元 素									
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Ti	V	Cr	Ga
報告された測定値数	17	14	23	17	15	15	14	14	14	22
棄却検定後の測定値数	17	14	23	14	15	14	13	14	14	22
平均値, %*	0.00368	0.0633	0.125	0.00149	0.0084	0.00309	0.00322	0.00681	0.00105	0.0108
標準偏差	0.00032	0.0024	0.004	0.00008	0.0010	0.00023	0.00022	0.00029	0.00015	0.0006
相対標準偏差, %	8.7	3.8	3.3	5.4	12.0	7.4	6.8	4.3	14.3	5.4
標準誤差	0.00008	0.0006	0.001	0.00002	0.0003	0.00006	0.00006	0.00008	0.00004	0.0001
相対標準誤差, %	2.2	1.0	0.6	1.3	3.1	1.9	1.9	1.2	3.8	1.1
95%信頼区間, %	0.0002	0.0014	0.002	0.00005	0.0006	0.00013	0.00013	0.00017	0.00009	0.0003
表示値, %	0.003 ₇	0.063	0.12 ₅	0.0015	0.008	0.003 ₁	0.003 ₂	0.007	0.0010	0.011

* これらはIAEAの推奨法⁹⁾により、危険率5%で棄却検定後計算した値である。

表10 化学分析法の統計処理結果 (No. 52-A1)

パラメーター	元 素										
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Ti	V	Cr	Ga	Ni
報告された測定値数	22	15	20	20	22	15	16	15	25	15	17
棄却検定後の測定値数	22	14	16	20	21	15	16	15	23	15	17
平均値, %*	0.0247	0.1130	0.1898	0.0718	2.341	0.0178	0.0297	0.0108	0.1972	0.0133	0.00509
標準偏差	0.0009	0.0038	0.0020	0.0028	0.045	0.0007	0.0010	0.0008	0.0036	0.0007	0.00027
相対標準偏差, %	3.6	3.4	1.8	3.9	1.9	3.8	3.2	7.1	1.8	5.4	5.3
標準誤差	0.0002	0.0010	0.0005	0.0006	0.010	0.0002	0.0002	0.0002	0.0008	0.0002	0.00007
相対標準誤差, %	0.7	0.9	0.3	0.9	0.4	1.0	1.2	1.8	0.4	1.4	1.3
95%信頼区間, %	0.0003	0.0022	0.0011	0.0013	0.021	0.0004	0.0005	0.0004	0.0016	0.0004	0.00015
表示値, %	0.025	0.11 ₃	0.190	0.07 ₂	2.3 ₄	0.018	0.030	0.011	0.19 ₇	0.013	0.005 ₁

* 表9に同じ。

当委員会はこちらについて種々討議の上、次のように決めた。すなわち、標準偏差の2倍 (2σ) の最初の数字が5を超えない桁まで有効とするが、その最初の数字が5を超えたときは、その桁を下つき数字で示すこととする。これは、 $\sigma/3$ の最初の数字の1桁前までを有効とするが、最初の数字が1のときはその桁を下つき数字とし、9のときは前の桁を同じく下つき数字とするのとはほぼ同じになる。

なお、表9 No. 5の亜鉛の表示値は、当委員会で決定した上記の方法で計算すれば0.0031%となるが、相対標準偏差が銅のそれに近いことを考えて0.003₁%とした。チタンおよびバナジウムは、上記方法ではそれぞれ0.0032, 0.006₈%とすべきであるが、チタンの全測定値数13のうち11が、またバナジウムの全測定値数14のうち13が、同一分析方法を用いており、分析方法固有の偏差が完全に除去されているとはいえない。そこで、表示値はそれぞれ0.003₂および0.007%と厳しくすることにした。

6. ま と め

ビレットから押出し法により作製した一群のディスク状標準試料について、蛍光X線分析法あるいは発光分光分析法により均一度試験を行った。その結果、各ディスク内のばらつきがやや大きかったが、これは測定条件

の影響が無視できなかったためと考えられ、均一度試験方法については今後さらに検討すべき点が多い。

化学分析による共同実験の結果について、疑わしい分析値に対して、IAEA推奨の4検定方法^{9), 10)}による棄却検定を並行して行い、棄てられる値がなくなるまで検定を繰り返した。

表示値は、棄却検定で残った分析値の標準偏差の2倍の数字が5を超えない桁まで有効とし、5を超えたときはその桁を下つき数字で示すことにした。その結果、一応妥当と思われる値を得ることができた。

今後、CRMの作製に際しては、今回の経験を十分活用し、慎重に対処すべきであると考えている。

参 考 文 献

- 1) 吉森孝良：軽金属, **30** (1980), 273.
- 2) 服部只雄：分析化学, **14** (1965), 276.
- 3) 間宮真佐人：ぶんせき, 1983, 802.
- 4) 橋谷 博：同上, 1984, 121.
- 5) JIS Z8401.
- 6) JIS Z8402.
- 7) 日本鉄鋼協会鉄鋼標準試料委員会編：“日本鉄鋼標準試料の歩み”, p. 133, 日本鉄鋼協会 (1977).
- 8) R. Dybczyński, A. Tugsavul and O. Suschny: Analyst, **103** (1978), 733.
- 9) 多田格三, 橋谷 博：ぶんせき, 1982, 138.
- 10) 藤森利美：“分析技術者のための統計的方法”, p. 36, 日本環境測定分析協会 (1986).