

開発成果報告書

微量元素分析用 高純度マグネシウム認証標準物質

JSAC 0141
JSAC 0142
JSAC 0143

2020年 8月

公益社団法人 日本分析化学会

目次

| | ページ |
|-----------------------------------|-----|
| 1. はじめに | 1 |
| 2. 標準物質候補の作製 | 2 |
| 2.1 試料の調製 | 2 |
| 2.2 均質性試験 | 2 |
| 3. 共同実験 | 2 |
| 3.1 共同実験内容 | 2 |
| 3.2 共同実験参加試験機関 | 3 |
| 4. 分析結果及びその統計的評価（認証値の決定及び不確かさの計算） | 3 |
| 4.1 報告データ | 3 |
| 4.2 スミルノフ・グラブス法による異常値の棄却 | 3 |
| 4.3 採用された分析法 | 17 |
| 4.4 標準物質の認証値と不確かさの決定 | 17 |
| 4.5 含有率の値付けのための基礎データ | 18 |
| 4.6 認証値の決定 | 21 |
| 4.7 認証値の利用の仕方 | 23 |
| 5. 認証書 | 26 |
| 6. おわりに | 26 |

付 属 資 料

- 付属資料 1. 共同実験参加案内・回答書
- 付属資料 2. 共同実験試料送付状
- 付属資料 3. 共同実験実施要領
- 付属資料 4. 共同実験分析結果報告シート
- 付属資料 5. 認証書 JSAC 0141
- 付属資料 6. 認証書 JSAC 0142
- 付属資料 7. 認証書 JSAC 0143

1. はじめに

マグネシウムおよびその合金は、軽量化ニーズの高い自動車をはじめとする輸送分野や電子機器分野において使用されている実用金属中で最軽量の金属材料である。

特に、自動車、鉄道車両、航空機といった輸送分野では、低環境負荷への意識の高まりや、省エネルギー化へ向けた燃費改善という大きな課題があり、その対策の一つとして軽量化へのニーズが高まっている。軽量化への対応として、マルチマテリアル化など様々な手段が検討される中、マグネシウムの適用が考えられることは当然のことであり、最近では高強度合金、高耐熱合金、難燃性合金といった材料開発が活発に進められている。一方で、マグネシウムは低耐食性という面もあるが、人体必須元素であることから生体吸収材料として医療分野においても注目されており、製品開発へ向けた研究開発が活発し始めている。

このように幅広い分野で注目されているマグネシウムであるが、需要量の関係もあり、世界的に見ても鉄鋼やアルミニウムに比べ標準物質の整備は遅れている。各分野への適用へ向けた開発が活発に行われ、添加元素や不純物のコントロールが益々重要となるマグネシウムにおいて、我が国において認証標準物質が整備されることが重要である。

日本分析化学会は、高純度マグネシウムの微量成分などの分析時への適用を目的とした高純度マグネシウム標準物質 JSAC 0141, JSAC 0142 及び JSAC 0143 を開発した。高純度マグネシウム中の成分分析における機器の校正及び分析結果のバリデーションに使用することを目的としたものである。

マグネシウム標準物質作製委員会（表 1）を組織し、標準物質候補試料を作製後、均質性試験及び共同実験を行い、分析結果について十分精査して共同実験の結果を統計処理し、認証値を決定した。目標成分数は 18 とした。

表 1 マグネシウム標準物質作製委員会

| | 氏 名 | 所 属 |
|-----|-------|------------------|
| 委員長 | 上本 道久 | 明星大学 |
| 委 員 | 菊池 鉄男 | 中央工産(株) |
| 委 員 | 佐々木美波 | 不二ライトメタル(株) |
| 委 員 | 駒井 浩 | (一社) 日本マグネシウム協会 |
| 委 員 | 中村 利廣 | 明治大学 名誉教授 |
| 委 員 | 川田 哲 | (国研) 物質・材料研究機構 |
| 委 員 | 野呂 純二 | (株)日産アーク |
| 委 員 | 藤本 京子 | J F E テクノリサーチ(株) |
| 委 員 | 板橋 大輔 | 日本製鉄(株) |
| 委 員 | 小沢 洋 | 三菱マテリアル(株) |
| 事務局 | 柿田 和俊 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 小島 勇夫 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 大澤 隆雄 | (公社)日本分析化学会 |

共同実験参加試験所は過去の共同実験や技能試験における実績及び分析業務の専門的な

どを考慮して標準物質作製委員会でリストを作成し、参加案内状を送付する形で選定した。参加した試験機関は 17 機関である。

2. 標準物質候補の作製

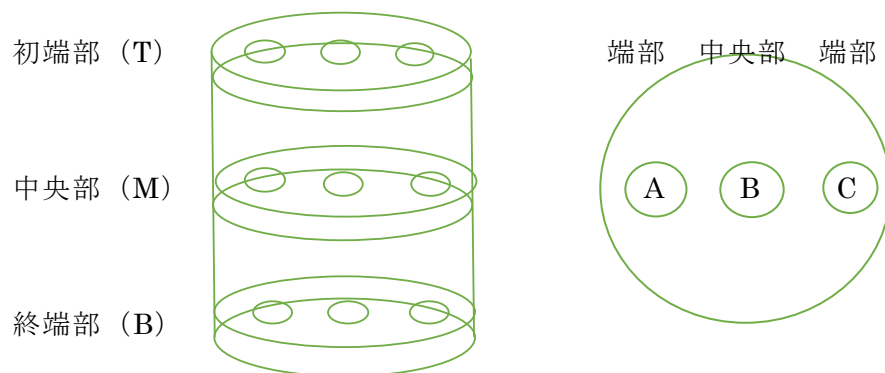
2.1 試料の作製

不二ライトメタル（株）にて、JIS H 2150 ^{文献 1)} / ISO 8287 ^{文献 2)} に準拠した Mg9990A、Mg9999A のインゴットを購入した。JSAC 0141 用には Mg9990A のインゴットから、JSAC 0143 用には Mg9999A のインゴットから直径 177 mm 長さ 400 mm のビレットを作製した。JSAC 0142 用には Mg9990A 及び Mg9999A のインゴットを同率で熔融混合した後、直径 177 mm 長さ 400 mm のビレットを作製した。これらのビレットを押し出し加工によりそれぞれ直径 50 mm ，長さ 5000 mm の丸棒にした。JSAC 0141 用、JSAC 0142 用及び JSAC 0143 用に直径 50 mm ，厚さ 20 mm の製品を各々、240 個切り出した。共同実験用には、チップング加工のため、ディスク面に直角にボーリングした。その際、あらかじめドリル（直径 10 mm 以下）をエタノールなどで清浄にしておいて、微粉末切粉は発火性があるので注意し、切粉が酸化しない程度の力を与えてボーリングを行った。

2.2 均質性確認

作製した製品のうち、下図のように、押し出し加工の初端部（T）、中央部（M）及び終端部（B）から 3 試料を取り出した。

（押し出し加工の長手方向分析位置） （ディスク内分析位置）



ディスクの中央部と端部 2 か所をドリル（直径 10 mm 以下）でチップングし加工し、真空封入後、均質性試験機関へ送付した。極力高温・高湿を防ぎ（室温 30℃、湿度 70% を超えないことを目標とする）、製品の品質に影響を及ぼさないよう空調室に保管した。均質性確認機関において、誘導結合プラズマ発光分光分析法で試料を 2 回分析し、均質性を確認した。その結果を表 2 に示した。図 1 に均質性試験結果のグラフを示した。

統計検査手順は ISO 13528:2015 ^{文献 4)} に準拠した。瓶内標準偏差 s_r ，瓶間標準偏差 s_b 及び合成標準偏差 s_{b+r} は、ISO 13528:2015 ではそれぞれ s_w ， s_s 及び $s_{s,w}$ に相当する。表 3 に分散分析結果 s_r ， s_{b+r} 及び s_b を示す。瓶内標準偏差 s_r と s_{b+r} に含まれる標準偏差分はデータ数が少ない場合は等しいとは限らない。従って実際の瓶間標準偏差が小さいと s_b^2 がマイナスになる時がある。この時はその絶対値の平方根に符号を付け s_b とする（黄色シャドー）。表 3 において、試料番号（T, M, B）では各々の部位内で

の均質性分散分析を示し、TMB 平均では 2 回分析の平均値を用いた T, M, B 間の均質性分散分析を示す(表 3 下部の図参照)。分散分析の結果は、黄色シャドーを施した s_b^2 がマイナスになるものが多く、分散分析ができないほどばらつきは小さいといえる。一方、Si, Mn, Ni, Zn, Pb などは図 1 のグラフ及び表 1 の s_b の値から長手方向に有意差が見られる。

中央部からは ISO/TS 15338:2009 文献³⁾に記載の報告形式にしたがい、グロー放電質量分析法による 77 元素の定量を行い、微量元素の有無と差分法により純度を確認した。GD-MS によるデータは本報告書には掲載しないが、詳細なデータは事務局にて保存している。

3. 共同実験

3.1 共同実験内容

委員会で検討した共同実験要領(付属資料 3 参照)は次の通りである。

(1) 共同実験を行う試料は、マグネシウムチップング試料各 10 g である。

内訳：純マグネシウム 3 種

純度 99.9 %、99.95 %、99.99 %

(2) 分析種は、Li, Be, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Zr, Pd, La, Ce 及び Pb の 18 成分とする。

(3) 分析方法は指定しない。

*参考として、誘導結合プラズマ発光分光分析法については JIS K 0116 文献⁵⁾に準拠し、サンプリングや試料処理については、JIS H 1331 文献⁶⁾及びその引用規格に準拠するとした。

(4) 共同実験参加試験所における分析方法選択の参考のために、分析種の概略濃度を添付する。

(5) 1 試料について 2 個の分析を行う。2 個の分析は試料を同時に採取し、一連の分析作業を併行(並行)して行う。報告数値の桁数は、有効数字 5 桁目を四捨五入して 4 桁とする(統計処理上)。

3.2 共同実験参加試験機関

共同実験に参加した試験機関は次の 17 機関である。(五十音順)

- ・イビデンエンジニアリング株式会社
- ・地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所
- ・権田金属工業株式会社
- ・三協立山株式会社 三協マテリアル社
- ・JFEテクノロジー株式会社
- ・株式会社島津テクノロジー
- ・中央工産株式会社
- ・TDK株式会社
- ・株式会社戸畑製作所
- ・名古屋市工業研究所 材料技術部 環境技術研究室
- ・名古屋市工業研究所 材料技術部 金属表面技術研究室

- ・日産アーク株式会社
- ・一般社団法人日本海事検定協会
- ・日本金属株式会社
- ・不二ライトメタル株式会社
- ・ミツミ電機株式会社
- ・株式会社リガク

4. 分析結果及びその統計的評価（認証値の決定及び不確かさの計算）

4.1 報告データ

共同実験参加試験機関に均質性試験機関を含めた 18 機関から報告された分析結果を表 4、表 5 及び表 6 に示す。

高純度マグネシウム 99.9%の結果は認証標準物質 JSAC 0141 に対応する。

高純度マグネシウム 99.95%の結果は認証標準物質 JSAC 0142 に対応する。

高純度マグネシウム 99.99%の結果は認証標準物質 JSAC 0143 に対応する。

4.2 スミルノフ・グラブス法による異常値の棄却

共同実験結果の評価においてはまず、異常値を見分け、それを除いたのち、平均値や標準偏差などを求める。この共同実験結果の統計計算においては、はじめに全データから平均値、中央値、不確かさ、標準偏差、*NIQR*などを求め、それらを用いて各機関報告値についてまず**スミルノフ・グラブス法による G-score**を計算し、99%信頼の水準における外れ値を検定し、その絶対値が対応値以上になったものを異常値とみなし、さらに委員会で総合的に判断してそれらを除いてからあらためて同じ項目の統計計算を行った。

スミルノフ・グラブス法による G-scoreは各試験機関報告値の、全体の平均値からの隔たりを標準偏差で除した値であり、下式で表される。

$$G = (\text{試験機関の報告値} - \text{試験機関の報告値の平均値}) \div \text{標準偏差}$$

ここに算出された各試験機関報告値の G-score は表 7、表 8 及び表 9 の報告値の下欄に記入した。黄色シャドーの値は 1 回目の**グラブス**検定での外れ値、茶色シャドーの値は 2 回目の**グラブス**検定での外れ値を示す。

判定に用いられた表の数値は ISO 5725-2:1994 文献 7) 8 Statistical tables (Table 5-Critical values of Grubbs test) から引用した。

表 2 均質性試験結果 (2 回の分析)

| Mg 9990 | 成分名 | Al | | Si | | Mn | | Fe | | Ni | | Cu | | Zn | | Ca | | Pb | |
|---------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-----|-----|------|------|
| ・長手方向 | 単位 | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | |
| T:トップ | 試料位置一面 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| M:中央 | T-A | 140.0 | 140.6 | 240.2 | 238.6 | 217.5 | 219.3 | 15.0 | 15.5 | 0.341 | 0.332 | 9.60 | 9.73 | 25.47 | 25.66 | 124 | 125 | 4.59 | 4.67 |
| B:ボトム | T-B | 139.9 | 140.3 | 237.7 | 236.3 | 219.3 | 218.5 | 14.9 | 14.7 | 0.309 | 0.265 | 9.71 | 9.70 | 25.74 | 25.60 | 125 | 124 | 4.59 | 4.61 |
| ・面内 | T-C | 139.6 | 139.6 | 235.5 | 239.5 | 217.0 | 217.0 | 18.4 | 15.9 | 0.427 | 0.282 | 9.67 | 9.67 | 25.34 | 25.20 | 123 | 124 | 4.39 | 4.57 |
| A:端 1 | M-A | 140.7 | 143.0 | 241.1 | 245.7 | 218.2 | 221.1 | 17.3 | 16.6 | 0.298 | 0.220 | 9.68 | 9.88 | 25.16 | 25.55 | 125 | 127 | 4.66 | 4.64 |
| B:中心 | M-B | 141.6 | 140.9 | 238.7 | 237.1 | 217.0 | 217.9 | 15.1 | 16.8 | 0.382 | 0.338 | 9.75 | 9.72 | 24.91 | 24.92 | 125 | 125 | 4.56 | 4.49 |
| C:端 2 | M-C | 141.2 | 141.7 | 238.3 | 238.9 | 216.8 | 218.0 | 16.3 | 16.9 | 0.290 | 0.227 | 9.77 | 10.01 | 24.40 | 24.55 | 125 | 126 | 4.44 | 4.42 |
| | B-A | 143.4 | 142.5 | 243.5 | 239.9 | 218.0 | 217.6 | 16.3 | 16.1 | 0.273 | 0.400 | 9.87 | 9.89 | 24.15 | 24.09 | 127 | 127 | 4.55 | 4.12 |
| | B-B | 143.5 | 143.1 | 233.9 | 233.9 | 216.7 | 215.2 | 16.1 | 16.4 | 0.275 | 0.282 | 9.91 | 9.82 | 23.75 | 23.45 | 128 | 127 | 4.45 | 4.54 |
| | B-C | 142.8 | 145.0 | 235.3 | 236.7 | 216.0 | 216.5 | 14.3 | 14.8 | 0.275 | 0.282 | 9.91 | 9.98 | 23.26 | 23.23 | 126 | 128 | 4.35 | 4.22 |

| Mg 9995 | 成分名 | Al | | Si | | Mn | | Fe | | Ni | | Cu | | Zn | | Ca | | Ge | | Ce | |
|---------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|------|------|------|------|------|------|
| ・長手方向 | 単位 | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | |
| T:トップ | 試料位置一面 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| M:中央 | T-A | 57.78 | 65.21 | 51.12 | 77.42 | 56.94 | 98.13 | 3.17 | 8.20 | 0.140 | 0.477 | 1.241 | 1.507 | 6.455 | 17.869 | 30.8 | 35.9 | 0.77 | 0.87 | 0.16 | 0.42 |
| B:ボトム | T-B | 66.16 | 64.32 | 77.58 | 73.21 | 99.48 | 92.41 | 6.58 | 8.63 | 0.448 | 0.450 | 1.457 | 1.397 | 18.051 | 15.976 | 36.2 | 35.9 | 1.13 | 0.81 | 0.37 | 0.35 |
| ・面内 | T-C | 66.48 | 64.53 | 76.63 | 71.27 | 96.26 | 89.36 | 5.84 | 5.08 | 0.495 | 0.446 | 1.446 | 1.416 | 16.652 | 14.969 | 35.9 | 35.9 | 1.03 | 0.86 | 0.35 | 0.31 |
| A:端 1 | M-A | 61.23 | 66.22 | 66.06 | 64.84 | 82.40 | 86.01 | 5.13 | 6.04 | 0.301 | 0.394 | 1.374 | 1.274 | 13.463 | 13.786 | 35.3 | 35.0 | 0.91 | 1.07 | 0.28 | 0.36 |
| B:中心 | M-B | 64.58 | 61.25 | 72.07 | 55.90 | 94.53 | 69.00 | 6.15 | 3.91 | 0.464 | 0.204 | 1.404 | 1.329 | 16.119 | 8.834 | 35.7 | 33.1 | 0.51 | 0.59 | 0.33 | 0.25 |
| C:端 2 | M-C | 61.54 | 64.67 | 56.92 | 60.94 | 71.11 | 76.40 | 3.97 | 4.55 | 0.172 | 0.245 | 1.346 | 1.368 | 9.103 | 10.131 | 33.2 | 35.3 | 0.66 | 0.62 | 0.20 | 0.27 |
| | B-A | 69.76 | 68.10 | 65.62 | 62.92 | 80.24 | 77.24 | 7.95 | 7.82 | 0.323 | 0.261 | 1.446 | 1.399 | 11.295 | 10.265 | 38.2 | 37.4 | 0.21 | 1.01 | 0.23 | 0.20 |
| | B-B | 66.42 | 63.61 | 63.27 | 60.60 | 76.98 | 74.18 | 4.33 | 4.07 | 0.265 | 0.287 | 1.397 | 1.412 | 10.341 | 9.694 | 36.5 | 35.3 | 0.41 | 0.77 | 0.23 | 0.23 |
| | B-C | 58.89 | 60.21 | 54.73 | 53.31 | 68.19 | 64.65 | 4.40 | 6.08 | 0.224 | 0.121 | 1.281 | 1.291 | 8.773 | 7.931 | 31.4 | 32.6 | 0.88 | 0.89 | 0.22 | 0.19 |

| Mg 9999 | 成分名 | Al | | Si | | Mn | | Fe | | Ni | | Zn | | Be | | Ge | | Ce | | Pb | |
|---------|--------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| ・長手方向 | 単位 | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | |
| T:トップ | 試料位置一面 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| M:中央 | T-A | 3.61 | 3.42 | 21.78 | 21.33 | 18.98 | 18.58 | 10.97 | 10.44 | 0.685 | 0.692 | 15.08 | 14.33 | 0.047 | 0.054 | 0.70 | 1.09 | 0.31 | 0.41 | 2.84 | 2.26 |
| B:ボトム | T-B | 3.66 | 3.36 | 20.84 | 21.08 | 18.43 | 18.54 | 6.90 | 6.85 | 0.665 | 0.621 | 14.11 | 14.10 | 0.046 | 0.030 | 0.85 | 0.97 | 0.30 | 0.36 | 2.42 | 2.48 |
| ・面内 | T-C | 2.76 | 3.13 | 20.34 | 20.02 | 18.65 | 18.15 | 6.99 | 6.84 | 0.709 | 0.573 | 14.12 | 13.79 | 0.040 | 0.045 | 0.92 | 0.66 | 0.31 | 0.29 | 2.25 | 2.32 |
| A:端 1 | M-A | 3.52 | 3.72 | 20.55 | 20.74 | 18.26 | 17.98 | 7.37 | 7.61 | 0.570 | 0.550 | 13.49 | 13.14 | 0.042 | 0.036 | 1.09 | 0.16 | 0.26 | 0.35 | 2.21 | 2.22 |
| B:中心 | M-B | 3.41 | 2.89 | 20.84 | 19.87 | 17.86 | 17.54 | 7.01 | 6.85 | 0.466 | 0.567 | 12.85 | 12.53 | 0.042 | 0.032 | 0.99 | 1.14 | 0.28 | 0.29 | 1.98 | 2.00 |
| C:端 2 | M-C | 3.96 | 3.88 | 20.25 | 19.36 | 16.87 | 16.74 | 13.38 | 6.48 | 0.523 | 0.509 | 11.73 | 11.04 | 0.045 | 0.034 | 1.11 | 1.09 | 0.21 | 0.22 | 1.57 | 1.70 |
| | B-A | 3.79 | 3.78 | 19.72 | 18.96 | 16.27 | 15.37 | 7.14 | 6.83 | 0.486 | 0.384 | 10.41 | 9.37 | 0.039 | 0.033 | 1.00 | 1.03 | 0.16 | 0.21 | 1.39 | 1.00 |
| | B-B | 2.76 | 3.45 | 17.67 | 16.89 | 15.46 | 14.53 | 5.62 | 5.52 | 0.361 | 0.411 | 9.36 | 8.39 | 0.032 | 0.031 | 0.30 | 0.49 | 0.18 | 0.20 | 1.07 | 0.58 |
| | B-C | 2.93 | 5.47 | 19.70 | 20.84 | 16.97 | 17.15 | 7.88 | 7.09 | 0.513 | 0.536 | 12.02 | 12.14 | 0.033 | 0.040 | 0.72 | 1.28 | 0.21 | 0.29 | 1.89 | 1.88 |

●丸棒から切り出したディスク面内分析位置

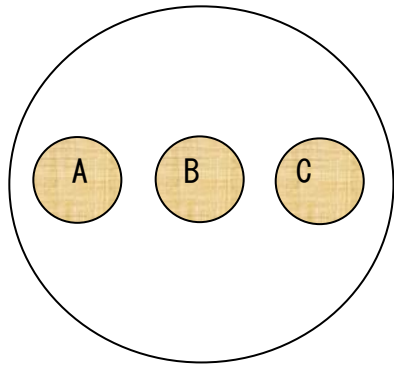
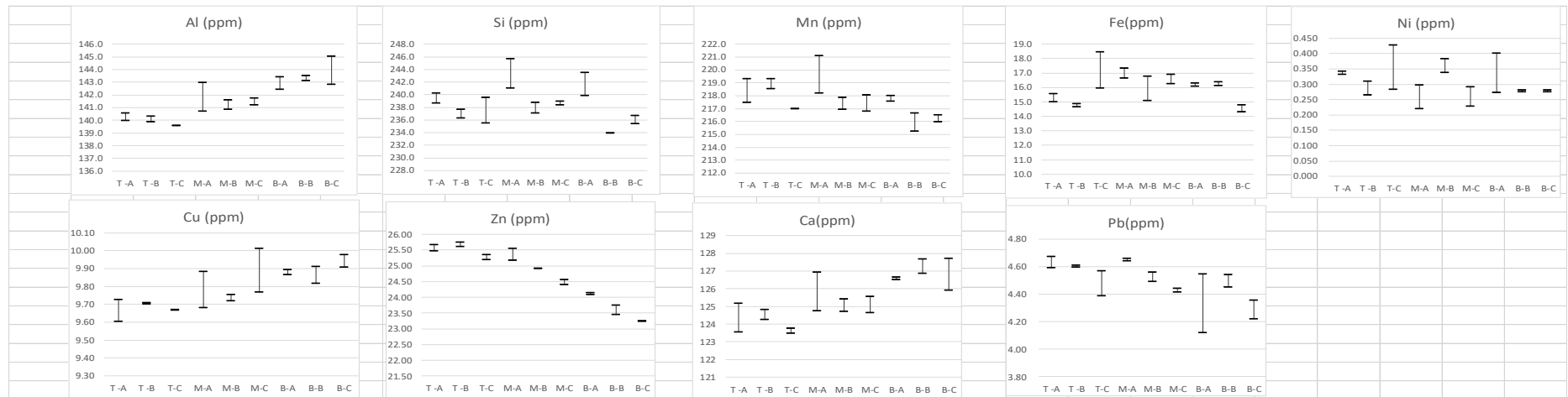
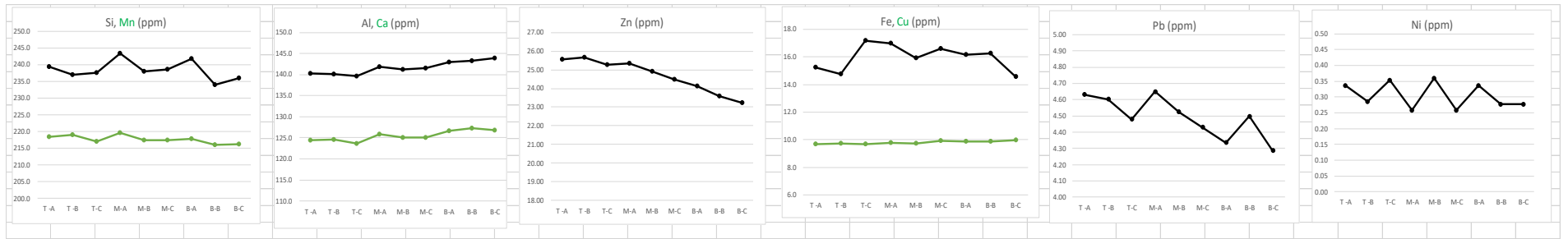


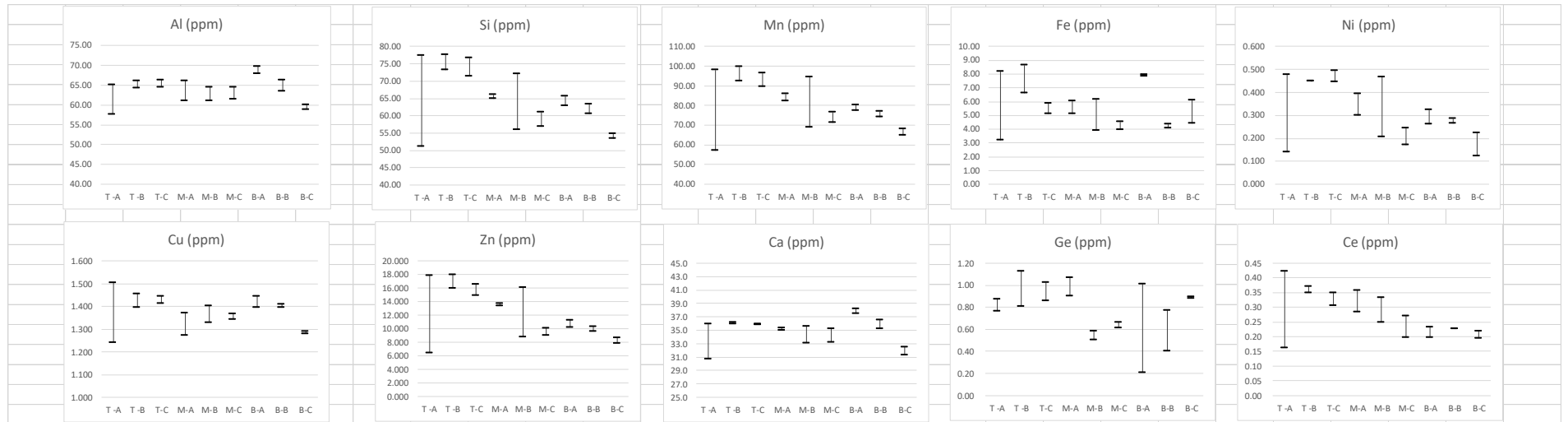
図1 均質性試験結果グラフ
高純度 Mg99.9% (JSAC 0141)



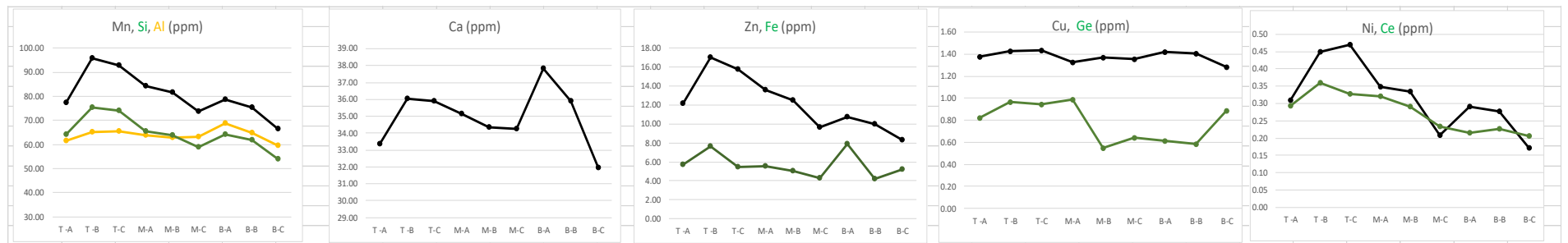
* 下図は 2 回分析の平均を示している。



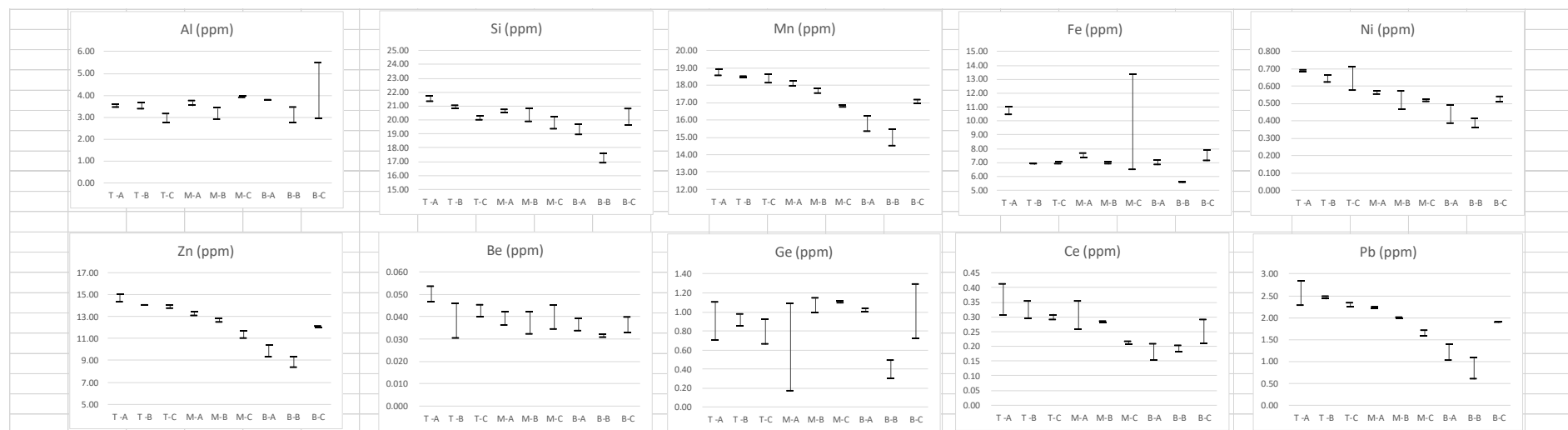
高純度 Mg99.95% (JSAC 0142)



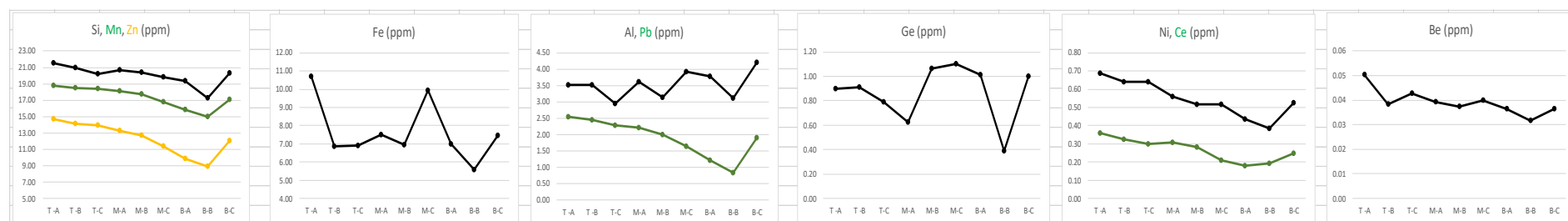
* 下図は 2 回分析の平均を示している。



高純度 Mg99.99% (JSAC 0143)



* 下図は 2 回分析の平均を示している。



高純度マグネシウム 99.99% (JSAC 0143)

| 試料番号 | 成分名 | Al | | Si | | Mn | | Fe | | Ni | | Zn | | Be | | Ge | | Ce | | Pb | |
|---------|------|-----------|-------|----------|-------|----------|------|----------|--------|--------|--------|----------|-------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| | 単位 | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | | ppm | |
| | | 標準偏差 | RSD | 標準偏差 | RSD | 標準偏差 | RSD | 標準偏差 | RSD | 標準偏差 | RSD | 標準偏差 | RSD | 標準偏差 | RSD | 標準偏差 | RSD | 標準偏差 | RSD | 標準偏差 | RSD |
| T (001) | 平均値 | 3.32328 | | 20.8975 | | 18.5546 | | 8.16443 | | 0.657 | | 14.2546 | | 0.0437 | | 0.865 | | 0.329 | | 2.43 | |
| | Sr | 0.209767 | 6.3% | 0.243823 | 1.2% | 0.267058 | 1.4% | 0.225624 | 2.8% | 0.058 | 8.89% | 0.334336 | 2.35% | 0.0073 | 16.6% | 0.20 | 23.0% | 0.049 | 14.9% | 0.24 | 9.8% |
| | Sb+r | 0.357898 | 10.8% | 0.708714 | 3.4% | 0.273043 | 1.5% | 2.205911 | 27.0% | 0.049 | 7.48% | 0.464113 | 3.26% | 0.0079 | 18.1% | 0.16 | 18.0% | 0.046 | 13.9% | 0.22 | 8.9% |
| | Sb | 0.289981 | 8.7% | 0.665452 | 3.2% | 0.056851 | 0.3% | 2.194342 | 26.9% | -0.032 | -4.80% | 0.321901 | 2.26% | 0.0032 | 7.3% | -0.12 | -14.4% | -0.017 | -5.2% | -0.10 | -4.2% |
| M (122) | 平均値 | 3.56106 | | 20.2672 | | 17.5433 | | 8.11781 | | 0.531 | | 12.4621 | | 0.0388 | | 0.930 | | 0.267 | | 1.95 | |
| | Sr | 0.231118 | 6.5% | 0.542677 | 2.68% | 0.182324 | 1.0% | 2.82186 | 34.8% | 0.043 | 8.03% | 0.345029 | 2.77% | 0.0065 | 16.8% | 0.38 | 41.2% | 0.039 | 14.5% | 0.05 | 2.7% |
| | Sb+r | 0.420385 | 11.8% | 0.572369 | 2.82% | 0.682346 | 3.9% | 2.55493 | 31.5% | 0.039 | 7.40% | 1.015423 | 8.15% | 0.0048 | 12.4% | 0.38 | 40.7% | 0.057 | 21.3% | 0.30 | 15.2% |
| | Sb | 0.351152 | 9.9% | 0.181953 | 0.90% | 0.657537 | 3.7% | -1.19800 | -14.8% | -0.016 | -3.09% | 0.955007 | 7.66% | -0.0044 | -11.4% | -0.060 | -6.5% | 0.042 | 15.6% | 0.29 | 15.0% |
| B (240) | 平均値 | 3.69449 | | 18.9631 | | 15.9578 | | 6.67916 | | 0.448 | | 10.2820 | | 0.0348 | | 0.802 | | 0.208 | | 1.30 | |
| | Sr | 1.073987 | 29% | 0.64112 | 3.4% | 0.53349 | 3.3% | 0.34820 | 5.2% | 0.047 | 10.5% | 0.58344 | 5.7% | 0.0036 | 10.4% | 0.24 | 30.5% | 0.040 | 19.4% | 0.26 | 19.7% |
| | Sb+r | 0.939693 | 25% | 1.59612 | 8.4% | 1.10971 | 7.0% | 1.02255 | 15.3% | 0.078 | 17.3% | 1.68876 | 16.4% | 0.0038 | 10.9% | 0.39 | 49.2% | 0.046 | 22.2% | 0.57 | 43.5% |
| | Sb | -0.520023 | -14% | 1.46170 | 7.7% | 0.97305 | 6.1% | 0.96144 | 14.4% | 0.062 | 13.7% | 1.58478 | 15.4% | 0.0011 | 3.2% | 0.31 | 38.7% | 0.022 | 10.8% | 0.51 | 38.8% |
| TMB平均 | 平均値 | 3.52628 | | 20.0426 | | 17.3519 | | 7.65380 | | 0.546 | | 12.3329 | | 0.0391 | | 0.866 | | 0.268 | | 1.89 | |
| | Sr | 0.432976 | 12% | 0.99916 | 5.0% | 0.72503 | 4.2% | 1.67051 | 21.8% | 0.046 | 8.4% | 1.12736 | 9.1% | 0.0039 | 10.0% | 0.26 | 29.8% | 0.040 | 14.8% | 0.36 | 19.1% |
| | Sb+r | 0.400420 | 11% | 1.28019 | 6.4% | 1.43658 | 8.3% | 1.60418 | 21.0% | 0.112 | 20.5% | 2.19211 | 17.8% | 0.0055 | 14.1% | 0.22 | 25.5% | 0.068 | 25.5% | 0.64 | 33.6% |
| | Sb | -0.164718 | -5% | 0.80034 | 4.0% | 1.24019 | 7.1% | -0.46606 | -6.1% | 0.102 | 18.7% | 1.88000 | 15.2% | 0.0039 | 9.9% | -0.13 | -15.5% | 0.056 | 20.8% | 0.52 | 27.7% |

| | | | T (トップ) 面、M (ミドル) 面、B (ボトム) 面 | | | | | |
|--------|------|--------------------------|-------------------------------|--|--|--|--|--|
| | | 説明 | | | | | | |
| T面 | Sr | 1, 2間の標準偏差 | | | | | | |
| | Sb+r | 上記と下記の合成標準偏差 | | | | | | |
| | Sb | A, B, C間の標準偏差 | | | | | | |
| M面 | Sr | 1, 2間の標準偏差 | | | | | | |
| | Sb+r | 上記と下記の合成標準偏差 | | | | | | |
| | Sb | A, B, C間の標準偏差 | | | | | | |
| B面 | Sr | 1, 2間の標準偏差 | | | | | | |
| | Sb+r | 上記と下記の合成標準偏差 | | | | | | |
| | Sb | A, B, C間の標準偏差 | | | | | | |
| TMB 平均 | Sr | 1,2の平均値を使ったA, B, C間の標準偏差 | | | | | | |
| | Sb+r | 上記と下記の合成標準偏差 | | | | | | |
| | Sb | T,M,B間の標準偏差 | | | | | | |

表 4 高純度 Mg99.9%試料 (JSAC 0141) 共同実験結果

| 分析機関番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---------|----------|----------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Li | 0.398035 | | | | 0.1965 | | | 0.26445 | | 0.3176 | | 0.27457 | | 0.307937 | | | | 0.096582 |
| G-score | 1.382762 | | | | -0.7135 | | | -0.00672 | | 0.546117 | | 0.098541 | | 0.445608 | | | | -1.7528 |
| Be | | | | | | | | | | 0.00053 | | | | | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al | 0.01286 | 0.013655 | | 0.01343 | 0.0121 | 0.0143 | 0.01372 | 0.01465 | 0.012567 | 0.013655 | 0.014948 | 0.01417 | 0.01369 | 0.0135 | 0.01325 | 0.012 | 0.015533 | 0.014185 |
| G-score | -0.84371 | -0.00474 | | -0.24218 | -1.64574 | 0.675933 | 0.064013 | 1.04529 | -1.15326 | -0.00474 | 1.359606 | 0.538215 | 0.031754 | -0.16831 | -0.43214 | -1.75127 | 1.977125 | 0.554163 |
| Si | 0.02041 | 0.01859 | | 0.021015 | 0.02115 | 0.02365 | | 0.024015 | 0.018967 | 0.02007 | 0.019817 | 0.022942 | 0.019638 | 0.02285 | 0.02175 | 0.021 | 0.025455 | 0.024336 |
| G-score | -0.58026 | -1.46517 | | -0.2861 | -0.22046 | 0.995081 | | 1.17255 | -1.28203 | -0.74557 | -0.86852 | 0.65084 | -0.95557 | 0.606108 | 0.07127 | -0.29339 | 1.872702 | 1.328529 |
| Ca | 98.035 | | | 121.25 | 100.65 | 130.9 | | 121.6 | 116.8608 | 124.4 | 139.8642 | 132.225 | 113.2738 | 87.06699 | 146.5 | | 130.22 | 125.8369 |
| G-score | -1.37287 | | | 0.038284 | -1.21392 | 0.624873 | | 0.059559 | -0.22852 | 0.229761 | 1.169775 | 0.705415 | -0.44656 | -2.03958 | 1.573141 | | 0.583538 | 0.317104 |
| Mn | 0.02059 | 0.014425 | | 0.021105 | 0.019235 | 0.02195 | 0.022842 | 0.022325 | 0.022367 | 0.02076 | 0.023922 | 0.020942 | 0.022336 | 0.01965 | 0.02035 | 0.0175 | 0.021951 | 0.021966 |
| G-score | -0.10958 | -2.85469 | | 0.119734 | -0.71293 | 0.49599 | 0.89295 | 0.662967 | 0.68152 | -0.03389 | 1.373967 | 0.046932 | 0.667705 | -0.52814 | -0.21645 | -1.48547 | 0.496212 | 0.503164 |
| Fe | 0.001792 | 0.002899 | | 0.001352 | 0.001775 | 0.0017 | 0.001823 | 0.001754 | 0.00220 | 0.001496 | 0.002218 | 0.002158 | 0.001885 | 0.0015 | 0.0013 | | 0.001948 | 0.001698 |
| G-score | -0.13203 | 2.680156 | | -1.24802 | -0.17393 | -0.36437 | -0.05331 | -0.22852 | 0.905241 | -0.88364 | 0.951185 | 0.797705 | 0.106094 | -0.87221 | -1.38006 | | 0.264342 | -0.36864 |
| Ni | | | | | | | | 2.44E-05 | | 5.83E-05 | | | | 0.0001 | | | 2.53E-05 | 2.59E-05 |
| G-score | | | | | | | | -0.67744 | | 0.34895 | | | | 1.611318 | | | -0.64974 | -0.63308 |
| Cu | 0.00092 | 0.000568 | | 0.000838 | 0.000855 | 0.00085 | | 0.00095 | 0.001 | 0.000982 | 0.000991 | 0.000987 | 0.000996 | 0.0007 | 0.0009 | | 0.000809 | 0.000978 |
| G-score | 0.253621 | -2.58137 | | -0.40162 | -0.27114 | -0.30741 | | 0.497864 | 0.901712 | 0.752587 | 0.826144 | 0.796196 | 0.868392 | -1.51654 | 0.095629 | | -0.63976 | 0.725705 |
| Zn | 0.002411 | 0.000525 | | 0.002487 | 0.002235 | 0.0024 | | 0.002643 | 0.0026 | 0.002809 | 0.002884 | | 0.002502 | 0.00085 | 0.0027 | | 0.002603 | 0.002536 |
| G-score | 0.158969 | -2.51458 | | 0.266687 | -0.09049 | 0.143378 | | 0.487794 | 0.426848 | 0.722366 | 0.829771 | | 0.287639 | -2.05352 | 0.568583 | | 0.430817 | 0.335732 |
| Ga | | | | | 1.18 | 1.3305 | 1.148364 | 1.2865 | | 1.0845 | | 1.229225 | | 1.741 | | | 1.1351 | |
| G-score | | | | | -0.41777 | 0.305768 | -0.56986 | 0.094235 | | -0.8769 | | -0.18112 | | 2.279278 | | | -0.63363 | |
| Ge | | | | | | | | | | 0.009937 | | | | 1.7015 | | | 0.009651 | |
| G-score | | | | | | | | | | -0.5772 | | | | 1.154701 | | | -0.5775 | |
| Se | | | | | | | | | | 0.007038 | | 0.19566 | | | | | | 0.012821 |
| G-score | | | | | | | | | | -0.6041 | | 1.154281 | | | | | | -0.55019 |
| Zr | | | | | | | | | | 0.00632 | | 0.216875 | | 0.1305 | | | | 0.023621 |
| G-score | | | | | | | | | | -0.89404 | | 1.244885 | | 0.367444 | | | | -0.71829 |
| Pd | | | | | | | | | | 0.031745 | | 0.289235 | | 0.0403 | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | -0.60635 | | 1.154207 | | -0.54786 | | | | |
| La | | | | | | | | 0.0258 | | 0.0375 | | 0.081856 | | 0.2309 | | | | 0.022136 |
| G-score | | | | | | | | -0.61289 | | -0.4797 | | 0.025246 | | 1.721949 | | | | -0.65461 |
| Ce | | | | | | | | 0.06586 | | 0.067275 | | 0.25812 | | 0.4768 | | | | 0.05347 |
| G-score | | | | | | | | -0.64272 | | -0.63505 | | 0.400546 | | 1.587181 | | | | -0.70996 |
| Pb | | | | | | 3.9175 | | 3.8735 | 2.967667 | 3.72 | | 3.40725 | | 0.2759 | | | 3.1874 | 4.648613 |
| G-score | | | | | | 0.510765 | | 0.47711 | -0.21574 | 0.359701 | | 0.120485 | | -2.27462 | | | -0.04767 | 1.069979 |

表 5 高純度 Mg99.95%試料 (JSAC 0142) 共同実験結果

| 分析機関番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---------|----------|----------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Li | 0.8434 | | | | | | | 0.0584 | | 0.094195 | | 0.05075 | | 0.006725 | | | | |
| G-score | 1.781974 | | | | | | | -0.42893 | | -0.32811 | | -0.45047 | | -0.57446 | | | | |
| Be | # | | | | | | | | | 0.001851 | | | | | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al | 0.005785 | 0.00662 | | 0.006456 | 0.00558 | 0.00695 | 0.006328 | 0.007087 | 0.0071 | 0.007058 | 0.007033 | 0.007423 | 0.006472 | 0.00685 | 0.00635 | 0.005 | 0.007525 | 0.006372 |
| G-score | -1.20564 | 0.047949 | | -0.19766 | -1.51359 | 0.544425 | -0.38994 | 0.750226 | 0.769754 | 0.706662 | 0.669491 | 1.255264 | -0.17388 | 0.394205 | -0.35689 | -2.38486 | 1.407813 | -0.32333 |
| Si | 0.006458 | 0.005651 | | 0.006955 | 0.00623 | 0.0073 | | 0.007805 | 0.006867 | 0.006175 | 0.007094 | 0.008684 | 0.006583 | 0.0107 | 0.0084 | 0.0055 | 0.008641 | 0.006545 |
| G-score | -0.5697 | -1.16938 | | -0.20001 | -0.73876 | 0.056354 | | 0.431618 | -0.26565 | -0.78 | -0.09677 | 1.085134 | -0.47628 | 2.582882 | 0.873761 | -1.28122 | 1.052995 | -0.50496 |
| Ca | 8.894 | | | 36.66 | 25.9 | 41.15 | | 34.66 | 34.8394 | 36.44 | 43.2175 | 38.674 | 21.95689 | 28.03755 | 59.5 | | 41.5925 | 35.16663 |
| G-score | -2.22985 | | | 0.163475 | -0.764 | 0.550497 | | -0.00892 | 0.006546 | 0.144512 | 0.728708 | 0.337074 | -1.10388 | -0.57975 | 2.132201 | | 0.588639 | 0.034752 |
| Mn | 0.010365 | 0.005012 | | 0.01041 | 0.009415 | 0.01095 | 0.009713 | 0.011105 | 0.0106 | 0.01026 | 0.011558 | 0.010031 | 0.010776 | 0.01045 | 0.00985 | 0.0075 | 0.010784 | 0.008421 |
| G-score | 0.333779 | -3.03877 | | 0.36213 | -0.26475 | 0.702346 | -0.077 | 0.800001 | 0.481836 | 0.267311 | 1.085387 | 0.123506 | 0.592598 | 0.387331 | 0.009314 | -1.47126 | 0.597446 | -0.89121 |
| Fe | 0.001851 | 0.000808 | | 0.000674 | 0.00111 | 0.001 | | 0.001531 | 0.0008 | 0.000704 | 0.000891 | 0.000851 | 0.001048 | 0.0013 | 0.0008 | | 0.001555 | 0.000558 |
| G-score | 2.197917 | -0.60199 | | -0.96175 | 0.207858 | -0.08602 | | 1.339091 | -0.62279 | -0.88057 | -0.37869 | -0.48529 | 0.042343 | 0.719127 | -0.62279 | | 1.404711 | -1.27116 |
| Ni | | 5.83E-05 | | | | 0.0001 | | 6.65E-05 | | 8.91E-05 | | 3.64E-05 | 5.7E-05 | 0.0001 | | | 7.51E-05 | 3.48E-05 |
| G-score | | -0.41695 | | | | 1.275076 | | -0.0824 | | 0.831174 | | -1.30447 | -0.47151 | 1.275076 | | | 0.265928 | -1.37193 |
| Cu | 6.93E-05 | 0.000504 | | | | 0.0001 | | 0.000178 | 0.0001 | 0.000172 | | 0.00015 | 0.000163 | 0.0002 | 0.00015 | | 0.000135 | 0.000132 |
| G-score | -0.91517 | 2.994838 | | | | -0.63904 | | 0.058931 | -0.63904 | 0.004479 | | -0.18822 | -0.07287 | 0.260989 | -0.18903 | | -0.32849 | -0.34737 |
| Zn | 0.001991 | 0.002114 | | 0.00209 | 0.00182 | 0.002 | | 0.002225 | 0.0022 | 0.002428 | 0.002396 | | 0.002398 | 0.0014 | 0.0023 | | 0.002204 | 0.001362 |
| G-score | -0.22318 | 0.141478 | | 0.070324 | -0.73015 | -0.1965 | | 0.46908 | 0.396444 | 1.072401 | 0.977775 | | 0.984317 | -1.97533 | 0.692916 | | 0.406969 | -2.08653 |
| Ga | | | | | 1.17 | 1.282 | 1.10324 | 1.329 | | 1.039 | | 0.953035 | | 2.794 | | | 1.1023 | |
| G-score | | | | | -0.29552 | -0.10807 | -0.40725 | -0.02941 | | -0.51476 | | -0.65864 | | 2.422468 | | | -0.40882 | |
| Ge | | | | | | | | | | 0.005079 | | | | 0.98125 | | | 0.024625 | 0.989061 |
| G-score | | | | | | | | | | -0.88337 | | | | 0.858953 | | | -0.84848 | 0.872894 |
| Se | | | | | | | | | | 0.004159 | | 0.123538 | | | | | | 0.002266 |
| G-score | | | | | | | | | | -0.56367 | | 1.154593 | | | | | | -0.59092 |
| Zr | | | | | | | | | | 0.001389 | | 0.181815 | | 0.58845 | | | | 0.029347 |
| G-score | | | | | | | | | | -0.73469 | | -0.06811 | | 1.434199 | | | | -0.6314 |
| Pd | | | | | | | | | | 0.02355 | | | | | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| La | | | | | | | 0.111675 | 0.11465 | | 0.10159 | | 0.071601 | | 0.2019 | | | 0.091339 | |
| G-score | | | | | | | -0.08384 | -0.01793 | | -0.3073 | | -0.97176 | | 1.915272 | | | -0.53444 | |
| Ce | | | | | | 0.36385 | 0.383063 | 0.38695 | | 0.32235 | | 0.164593 | | 0.17375 | | | 0.349175 | 0.320591 |
| G-score | | | | | | 0.626015 | 0.841521 | 0.885126 | | 0.160512 | | -1.60904 | | -1.50632 | | | 0.461407 | 0.140782 |
| Pb | | | | | | 4.4385 | | 4.3555 | 3.120033 | 4.2215 | | 3.3818 | | 2.601 | | | | 3.3233 |
| G-score | | | | | | 1.136182 | | 1.018887 | -0.72707 | 0.829518 | | -0.35714 | | -1.46056 | | | -0.43981 | |

表 6 高純度 Mg99.99%試料 (JSAC 0143) 共同実験結果

| 分析機関番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---------|----------|----------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Li | 0.4923 | | | | | | | | | 0.02735 | | | | | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Be | | | | | | | | | | 0.000999 | | | | | | | | 0.039222 |
| G-score | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al | | 0.000116 | | 0.000282 | | 0.00035 | | | 0.00065 | 0.001096 | | 0.000397 | 0.00025 | 0.00105 | 0.00035 | | 0.000371 | 0.000362 |
| G-score | | -1.13626 | | -0.6178 | | -0.40413 | | | 0.532994 | 1.92619 | | -0.25861 | -0.71694 | 1.782497 | -0.40413 | | -0.337 | -0.36679 |
| Si | 0.001416 | 0.002425 | | 0.001779 | 0.001075 | 0.00205 | | 0.002027 | 0.0017 | 0.001446 | 0.001891 | 0.002945 | 0.001924 | 0.0084 | 0.0044 | | 0.002451 | 0.002064 |
| G-score | -0.62013 | -0.05986 | | -0.41884 | -0.80947 | -0.26808 | | -0.28113 | -0.46243 | -0.60374 | -0.35638 | 0.228717 | -0.33779 | 3.257885 | 1.036802 | | -0.04539 | -0.26016 |
| Ca | | | | 1.1305 | | | | | | | | | | # | | | | |
| G-score | | | | -0.56467 | | | | | | | | | | -0.32107 | 1.488288 | | -0.08261 | |
| Mn | 0.00156 | 0.00195 | | 0.001678 | 0.00146 | 0.0017 | | 0.001812 | 0.0013 | 0.001719 | 0.001668 | 0.000984 | 0.001702 | 0.0016 | 0.0015 | | 0.001735 | 0.001812 |
| G-score | -0.22298 | 1.436164 | | 0.281142 | -0.64628 | 0.374735 | | 0.851208 | -1.32696 | 0.453438 | 0.238771 | -2.66987 | 0.383883 | -0.05069 | -0.47611 | | 0.521719 | 0.85182 |
| Fe | 0.001155 | 0.001466 | | 0.000765 | 0.001085 | 0.001 | | 0.001039 | 0.000733 | 0.000764 | 0.000859 | 0.000862 | 0.000871 | 0.00125 | 0.00065 | | 0.001106 | 0.000749 |
| G-score | 0.87263 | 2.247183 | | -0.84893 | 0.565115 | 0.190097 | | 0.362164 | -0.98643 | -0.85135 | -0.4326 | -0.41898 | -0.37773 | 1.293092 | -1.3541 | | 0.656884 | -0.91705 |
| Ni | | | | | | 0.0001 | | 7.23E-05 | | 0.000101 | | 4.23E-05 | 6.1E-05 | 0.0001 | | | 7.1E-05 | 5.6E-05 |
| G-score | | | | | | 1.087508 | | -0.14152 | | 1.128697 | | -1.46755 | -0.63931 | 1.087508 | | | -0.19496 | -0.86038 |
| Cu | | 0.000208 | | | | 0.0001 | | 0.000108 | 0.0001 | 0.000078 | | 8.93E-05 | 9.47E-05 | 0.00015 | 0.0001 | | 8.23E-05 | |
| G-score | | 2.463486 | | | | -0.28106 | | -0.07053 | -0.28106 | -0.8391 | | -0.55192 | -0.41591 | 0.987215 | -0.28106 | | -0.73007 | |
| Zn | 0.001272 | 0.001402 | | 0.001405 | 0.001195 | 0.00135 | | 0.001485 | 0.0015 | 0.00161 | 0.001648 | | | 0.001212 | 0.0015 | 0.0016 | 0.001514 | 0.001332 |
| G-score | -1.09092 | -0.1945 | | -0.17726 | -1.62188 | -0.55307 | | 0.374382 | 0.481263 | 1.236325 | 1.49916 | | | -1.50249 | 0.481263 | 1.170818 | 0.577456 | -0.68055 |
| Ga | | | | | 1.175 | 1.2265 | 1.067469 | 1.303 | | 1.02 | | 1.1218 | | | 2.164 | | 1.1585 | |
| G-score | | | | | -0.28399 | -0.14408 | -0.57612 | 0.063752 | | -0.70508 | | -0.42852 | | | 2.402857 | | -0.32882 | |
| Ge | | | | | | | | | | 0.005042 | | | | 1.2215 | | | 0.036105 | 0.625993 |
| G-score | | | | | | | | | | -0.81171 | | | | 1.302122 | | | -0.75773 | 0.267315 |
| Se | | | | | | | | | | 0.003624 | | 0.28355 | | | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | -1.34898 | | 1.348982 | | | | | | |
| Zr | | | | | | | | | | 0.001999 | | 0.193235 | | 0.2977 | | | 0.044071 | |
| G-score | | | | | | | | | | -0.96957 | | 0.432422 | | 1.198274 | | | -0.66113 | |
| Pd | | | | | | | | | | 0.036755 | | 0.153563 | | | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| La | | | | | | | | 0.060975 | | 0.0684 | | 0.063158 | | 0.2257 | | | 0.049307 | |
| G-score | | | | | | | | -0.43829 | | -0.33826 | | -0.40889 | | 1.780924 | | | -0.59549 | |
| Ce | | | | | | | 0.202251 | 0.20825 | | 0.20425 | | | | # | 0.2302 | | 0.19565 | 0.306983 |
| G-score | | | | | | | -0.53153 | -0.38884 | | -0.48398 | | | | 0.133266 | | | -0.68855 | 1.959638 |
| Pb | | | | | | 4.7455 | | 4.7125 | 2.984033 | 4.566 | | 3.4071 | | 3.63 | | | 3.5699 | 2.217661 |
| G-score | | | | | | 1.128456 | | 1.091818 | -0.82718 | 0.929169 | | -0.35748 | | -0.11001 | | | -0.17673 | -1.67804 |

表 7 高純度 Mg99.9%試料 (JSAC 0141) Grubbs 検定後

| 分析機関番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---------|----------|----------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Li | 0.398035 | | | | 0.1965 | | | 0.26445 | | 0.3176 | | 0.27457 | | 0.307937 | | | | 0.096582 |
| G-score | 1.382762 | | | | -0.7135 | | | -0.00672 | | 0.546117 | | 0.098541 | | 0.445608 | | | | -1.7528 |
| Be | | | | | | | | | | 0.00053 | | | | | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al | 0.01286 | 0.013655 | | 0.01343 | 0.0121 | 0.0143 | 0.01372 | 0.01465 | 0.012567 | 0.013655 | 0.014948 | 0.01417 | 0.01369 | 0.0135 | 0.01325 | 0.012 | 0.015533 | 0.014185 |
| G-score | -0.84371 | -0.00474 | | -0.24218 | -1.64574 | 0.675933 | 0.064013 | 1.04529 | -1.15326 | -0.00474 | 1.359606 | 0.538215 | 0.031754 | -0.16831 | -0.43214 | -1.75127 | 1.977125 | 0.554163 |
| Si | 0.02041 | 0.01859 | | 0.021015 | 0.02115 | 0.02365 | | 0.024015 | 0.018967 | 0.02007 | 0.019817 | 0.022942 | 0.019638 | 0.02285 | 0.02175 | 0.021 | 0.025455 | 0.024336 |
| G-score | -0.58026 | -1.46517 | | -0.2861 | -0.22046 | 0.995081 | | 1.17255 | -1.28203 | -0.74557 | -0.86852 | 0.65084 | -0.95557 | 0.606108 | 0.07127 | -0.29339 | 1.872702 | 1.328529 |
| Ca | 98.035 | | | 121.25 | 100.65 | 130.9 | | 121.6 | 116.8608 | 124.4 | 139.8642 | 132.225 | 113.2738 | 87.06699 | 146.5 | | 130.22 | 125.8369 |
| G-score | -1.37287 | | | 0.038284 | -1.21392 | 0.624873 | | 0.059559 | -0.22852 | 0.229761 | 1.169775 | 0.705415 | -0.44656 | -2.03958 | 1.573141 | | 0.583538 | 0.317104 |
| Mn | 0.02059 | 0.014425 | | 0.021105 | 0.019235 | 0.02195 | 0.022842 | 0.022325 | 0.022367 | 0.02076 | 0.023922 | 0.020942 | 0.022336 | 0.01965 | 0.02035 | 0.0175 | 0.021951 | 0.021966 |
| G-score | -0.10958 | -2.85469 | | 0.119734 | -0.71293 | 0.49599 | 0.89295 | 0.662967 | 0.68152 | -0.03389 | 1.373967 | 0.046932 | 0.667705 | -0.52814 | -0.21645 | -1.48547 | 0.496212 | 0.503164 |
| Fe | 0.001792 | 0.002899 | | 0.001352 | 0.001775 | 0.0017 | 0.001823 | 0.001754 | 0.00220 | 0.001496 | 0.002218 | 0.002158 | 0.001885 | 0.0015 | 0.0013 | | 0.001948 | 0.001698 |
| G-score | -0.13203 | 2.680156 | | -1.24802 | -0.17393 | -0.36437 | -0.05331 | -0.22852 | 0.905241 | -0.88364 | 0.951185 | 0.797705 | 0.106094 | -0.87221 | -1.38006 | | 0.264342 | -0.36864 |
| Ni | | | | | | | | 2.44E-05 | | 5.83E-05 | | | | 0.0001 | | | 2.53E-05 | 2.59E-05 |
| G-score | | | | | | | | -0.67744 | | 0.34895 | | | | 1.611318 | | | -0.64974 | -0.63308 |
| Cu | 0.00092 | 0.000568 | | 0.000838 | 0.000855 | 0.00085 | | 0.00095 | 0.001 | 0.000982 | 0.000991 | 0.000987 | 0.000996 | 0.0007 | 0.0009 | | 0.000809 | 0.000978 |
| G-score | 0.253621 | -2.58137 | | -0.40162 | -0.27114 | -0.30741 | | 0.497864 | 0.901712 | 0.752587 | 0.826144 | 0.796196 | 0.868392 | -1.51654 | 0.095629 | | -0.63976 | 0.725705 |
| Zn | 0.002411 | 0.000525 | | 0.002487 | 0.002235 | 0.0024 | | 0.002643 | 0.0026 | 0.002809 | 0.002884 | | 0.002502 | 0.00085 | 0.0027 | | 0.002603 | 0.002536 |
| G-score | 0.158969 | -2.51458 | | 0.266687 | -0.09049 | 0.143378 | | 0.487794 | 0.426848 | 0.722366 | 0.829771 | | 0.287639 | -2.05352 | 0.568583 | | 0.430817 | 0.335732 |
| Ga | | | | | 1.18 | 1.3305 | 1.148364 | 1.2865 | | 1.0845 | | 1.229225 | | 1.741 | | | 1.1351 | |
| G-score | | | | | -0.41777 | 0.305768 | -0.56986 | 0.094235 | | -0.8769 | | -0.18112 | | 2.279278 | | | -0.63363 | |
| Ge | | | | | | | | | | 0.009937 | | | | 1.7015 | | | 0.009651 | |
| G-score | | | | | | | | | | -0.5772 | | | | 1.154701 | | | -0.5775 | |
| Se | | | | | | | | | | 0.007038 | | 0.19566 | | | | | 0.012821 | |
| G-score | | | | | | | | | | -0.6041 | | 1.154281 | | | | | -0.55019 | |
| Zr | | | | | | | | | | 0.00632 | | 0.216875 | | 0.1305 | | | 0.023621 | |
| G-score | | | | | | | | | | -0.89404 | | 1.244885 | | 0.367444 | | | -0.71829 | |
| Pd | | | | | | | | | | 0.031745 | | 0.289235 | | 0.0403 | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | -0.60635 | | 1.154207 | | -0.54786 | | | | |
| La | | | | | | | | 0.0258 | | 0.0375 | | 0.081856 | | 0.2309 | | | 0.022136 | |
| G-score | | | | | | | | -0.61289 | | -0.4797 | | 0.025246 | | 1.721949 | | | -0.65461 | |
| Ce | | | | | | | | 0.06586 | | 0.067275 | | 0.25812 | | 0.4768 | | | 0.05347 | |
| G-score | | | | | | | | -0.64272 | | -0.63505 | | 0.400546 | | 1.587181 | | | -0.70996 | |
| Pb | | | | | | 3.9175 | | 3.8735 | 2.967667 | 3.72 | | 3.40725 | | 0.2759 | | | 3.1874 | 4.648613 |
| G-score | | | | | | 0.510765 | | 0.47711 | -0.21574 | 0.359701 | | 0.120485 | | -2.27462 | | | -0.04767 | 1.069979 |

表 8 高純度 Mg99.95%試料 (JSAC 0142) Grubbs 検定後

| 分析機関番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---------|----------|----------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Li | | | | | | | | 0.0584 | | 0.094195 | | 0.05075 | | 0.006725 | | | | |
| G-score | | | | | | | | 0.163746 | | 1.160144 | | -0.0492 | | -1.27469 | | | | |
| Be | | | | | | | | | | 0.001851 | | | | | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al | 0.005785 | 0.00662 | | 0.006456 | 0.00558 | 0.00695 | 0.006328 | 0.007087 | 0.0071 | 0.007058 | 0.007033 | 0.007423 | 0.006472 | 0.00685 | 0.00635 | 0.005 | 0.007525 | 0.006372 |
| G-score | -1.20564 | 0.047949 | | -0.19766 | -1.51359 | 0.544425 | -0.38994 | 0.750226 | 0.769754 | 0.706662 | 0.669491 | 1.255264 | -0.17388 | 0.394205 | -0.35689 | -2.38486 | 1.407813 | -0.32333 |
| Si | 0.006458 | 0.005651 | | 0.006955 | 0.00623 | 0.0073 | | 0.007805 | 0.006867 | 0.006175 | 0.007094 | 0.008684 | 0.006583 | 0.0107 | 0.0084 | 0.0055 | 0.008641 | 0.006545 |
| G-score | -0.5697 | -1.16938 | | -0.20001 | -0.73876 | 0.056354 | | 0.431618 | -0.26565 | -0.78 | -0.09677 | 1.085134 | -0.47628 | 2.582882 | 0.873761 | -1.28122 | 1.052995 | -0.50496 |
| Ca | 8.894 | | | 36.66 | 25.9 | 41.15 | | 34.66 | 34.8394 | 36.44 | 43.2175 | 38.674 | 21.95689 | 28.03755 | 59.5 | | 41.5925 | 35.16663 |
| G-score | -2.22985 | | | 0.163475 | -0.764 | 0.550497 | | -0.00892 | 0.006546 | 0.144512 | 0.728708 | 0.337074 | -1.10388 | -0.57975 | 2.132201 | | 0.588639 | 0.034752 |
| Mn | 0.010365 | | | 0.01041 | 0.009415 | 0.01095 | 0.009713 | 0.011105 | 0.0106 | 0.01026 | 0.011558 | 0.010031 | 0.010776 | 0.01045 | 0.00985 | 0.0075 | 0.010784 | 0.008421 |
| G-score | 0.223961 | | | 0.268099 | -0.70785 | 0.797762 | -0.41556 | 0.949794 | 0.454462 | 0.12048 | 1.394096 | -0.1034 | 0.6269 | 0.307333 | -0.28118 | -2.58619 | 0.634449 | -1.68315 |
| Fe | 0.001851 | 0.000808 | | 0.000674 | 0.00111 | 0.001 | | 0.001531 | 0.0008 | 0.000704 | 0.000891 | 0.000851 | 0.001048 | 0.0013 | 0.0008 | | 0.001555 | 0.000558 |
| G-score | 2.197917 | -0.60199 | | -0.96175 | 0.207858 | -0.08602 | | 1.339091 | -0.62279 | -0.88057 | -0.37869 | -0.48529 | 0.042343 | 0.719127 | -0.62279 | | 1.404711 | -1.27116 |
| Ni | | 5.83E-05 | | | | 0.0001 | | 6.65E-05 | | 8.91E-05 | | 3.64E-05 | 5.7E-05 | 0.0001 | | | 7.51E-05 | 3.48E-05 |
| G-score | | -0.41695 | | | | 1.275076 | | -0.0824 | | 0.831174 | | -1.30447 | -0.47151 | 1.275076 | | | 0.265928 | -1.37193 |
| Cu | 6.93E-05 | | | | | 0.0001 | | 0.000178 | 0.0001 | 0.000172 | | 0.00015 | 0.000163 | 0.0002 | 0.00015 | | 0.000135 | 0.000132 |
| G-score | -1.84401 | | | | | -1.05201 | | 0.949915 | -1.05201 | 0.793736 | | 0.241044 | 0.571886 | 1.529455 | 0.23872 | | -0.16128 | -0.21544 |
| Zn | 0.001991 | 0.002114 | | 0.00209 | 0.00182 | 0.002 | | 0.002225 | 0.0022 | 0.002428 | 0.002396 | | 0.002398 | 0.0014 | 0.0023 | | 0.002204 | 0.001362 |
| G-score | -0.22318 | 0.141478 | | 0.070324 | -0.73015 | -0.1965 | | 0.46908 | 0.396444 | 1.072401 | 0.977775 | | 0.984317 | -1.97533 | 0.692916 | | 0.406969 | -2.08653 |
| Ga | | | | | 1.17 | 1.282 | 1.10324 | 1.329 | | 1.039 | | 0.953035 | | | | | 1.1023 | |
| G-score | | | | | 0.228629 | 1.076424 | -0.27672 | 1.432195 | | -0.76299 | | -1.41371 | | | | | -0.28383 | |
| Ge | | | | | | | | | | 0.005079 | | | | 0.98125 | | | 0.024625 | 0.989061 |
| G-score | | | | | | | | | | -0.88337 | | | | 0.858953 | | | -0.84848 | 0.872894 |
| Se | | | | | | | | | | 0.004159 | | 0.123538 | | | | | 0.002266 | |
| G-score | | | | | | | | | | -0.56367 | | 1.154593 | | | | | -0.59092 | |
| Zr | | | | | | | | | | 0.001389 | | 0.181815 | | 0.58845 | | | 0.029347 | |
| G-score | | | | | | | | | | -0.73469 | | -0.06811 | | 1.434199 | | | -0.6314 | |
| Pd | | | | | | | | | | 0.02355 | | | | | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| La | | | | | | | 0.111675 | 0.11465 | | 0.10159 | | 0.071601 | | 0.2019 | | | 0.091339 | |
| G-score | | | | | | | -0.08384 | -0.01793 | | -0.3073 | | -0.97176 | | 1.915272 | | | -0.53444 | |
| Ce | | | | | 0.36385 | 0.383063 | 0.38695 | | 0.32235 | | 0.164593 | | 0.17375 | | | | 0.349175 | 0.320591 |
| G-score | | | | | 0.626015 | 0.841521 | 0.885126 | | 0.160512 | | -1.60904 | | -1.50632 | | | | 0.461407 | 0.140782 |
| Pb | | | | | 4.4385 | | | 4.3555 | 3.120033 | 4.2215 | | 3.3818 | | 2.601 | | | 3.3233 | |
| G-score | | | | | 1.136182 | | | 1.018887 | -0.72707 | 0.829518 | | -0.35714 | | -1.46056 | | | -0.43981 | |

表 9 高純度 Mg99.99%試料 (JSAC 0143) 共同実験纏め Grubbs 検定後

| 分析機関番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---------|----------|----------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----|----------|----------|
| Li | 0.4923 | | | | | | | | | 0.02735 | | | | | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Be | | | | | | | | | | 0.000999 | | | | | | | | 0.039222 |
| G-score | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al | | 0.000116 | | 0.000282 | | 0.00035 | | | 0.00065 | 0.001096 | | 0.000397 | 0.00025 | 0.00105 | 0.00035 | | 0.000371 | 0.000362 |
| G-score | | -1.13626 | | -0.6178 | | -0.40413 | | | 0.532994 | 1.92619 | | -0.25861 | -0.71694 | 1.782497 | -0.40413 | | -0.337 | -0.36679 |
| Si | 0.001416 | 0.002425 | | 0.001779 | 0.001075 | 0.00205 | | 0.002027 | 0.0017 | 0.001446 | 0.001891 | 0.002945 | 0.001924 | | | | 0.002451 | 0.002064 |
| G-score | -1.06255 | 0.99192 | | -0.32445 | -1.75687 | 0.228366 | | 0.180517 | -0.48428 | -1.00248 | -0.09541 | 2.050103 | -0.02724 | | | | 1.044961 | 0.257414 |
| Ca | | | | 1.1305 | | | | | | | | | | 4.318745 | 28 | | 0.63482 | |
| G-score | | | | -0.56467 | | | | | | | | | | -0.32107 | 1.488288 | | -0.60254 | |
| Mn | 0.00156 | 0.00195 | | 0.001678 | 0.00146 | 0.0017 | | 0.001812 | 0.0013 | 0.001719 | 0.001668 | 0.000984 | 0.001702 | 0.0016 | 0.0015 | | 0.001735 | 0.001812 |
| G-score | -0.22298 | 1.436164 | | 0.281142 | -0.64628 | 0.374735 | | 0.851208 | -1.32696 | 0.453438 | 0.238771 | -2.66987 | 0.383883 | -0.05069 | -0.47611 | | 0.521719 | 0.85182 |
| Fe | 0.001155 | 0.001466 | | 0.000765 | 0.001085 | 0.001 | | 0.001039 | 0.000733 | 0.000764 | 0.000859 | 0.000862 | 0.000871 | 0.00125 | 0.00065 | | 0.001106 | 0.000749 |
| G-score | 0.87263 | 2.247183 | | -0.84893 | 0.565115 | 0.190097 | | 0.362164 | -0.98643 | -0.85135 | -0.4326 | -0.41898 | -0.37773 | 1.293092 | -1.3541 | | 0.656884 | -0.91705 |
| Ni | | | | | | 0.0001 | | 7.23E-05 | | 0.000101 | | 4.23E-05 | 6.1E-05 | 0.0001 | | | 7.1E-05 | 5.6E-05 |
| G-score | | | | | | 1.087508 | | -0.14152 | | 1.128697 | | -1.46755 | -0.63931 | 1.087508 | | | -0.19496 | -0.86038 |
| Cu | | 0.000208 | | | | 0.0001 | | 0.000108 | 0.0001 | 0.000078 | | 8.93E-05 | 9.47E-05 | 0.00015 | 0.0001 | | 8.23E-05 | |
| G-score | | 2.463486 | | | | -0.28106 | | -0.07053 | -0.28106 | -0.8391 | | -0.55192 | -0.41591 | 0.987215 | -0.28106 | | -0.73007 | |
| Zn | 0.001272 | 0.001402 | | 0.001405 | 0.001195 | 0.00135 | | 0.001485 | 0.0015 | 0.00161 | 0.001648 | | 0.001212 | 0.0015 | 0.0016 | | 0.001514 | 0.001332 |
| G-score | -1.09092 | -0.1945 | | -0.17726 | -1.62188 | -0.55307 | | 0.374382 | 0.481263 | 1.236325 | 1.49916 | | -1.50249 | 0.481263 | 1.170818 | | 0.577456 | -0.68055 |
| Ga | | | | | 1.175 | 1.2265 | 1.067469 | 1.303 | | 1.02 | | 1.1218 | | | | | 1.1585 | |
| G-score | | | | | 0.229154 | 0.770041 | -0.90021 | 1.573494 | | -1.39876 | | -0.32959 | | | | | 0.055861 | |
| Ge | | | | | | | | | | 0.005042 | | | | 1.2215 | | | 0.036105 | 0.625993 |
| G-score | | | | | | | | | | -0.81171 | | | | 1.302122 | | | -0.75773 | 0.267315 |
| Se | | | | | | | | | | 0.003624 | | 0.28355 | | | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | -1.34898 | | 1.348982 | | | | | | |
| Zr | | | | | | | | | | 0.001999 | | 0.193235 | | 0.2977 | | | 0.044071 | |
| G-score | | | | | | | | | | -0.96957 | | 0.432422 | | 1.198274 | | | -0.66113 | |
| Pd | | | | | | | | | | 0.036755 | | 0.153563 | | | | | | |
| G-score | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| La | | | | | | | | 0.060975 | | 0.0684 | | 0.063158 | | | | | 0.049307 | |
| G-score | | | | | | | | 0.063898 | | 0.984915 | | 0.334621 | | | | | -1.38343 | |
| Ce | | | | | | | | 0.202251 | 0.20825 | 0.20425 | | | | 0.2302 | | | 0.19565 | 0.306983 |
| G-score | | | | | | | | -0.53153 | -0.38884 | -0.48398 | | | | 0.133266 | | | -0.68855 | 1.959638 |
| Pb | | | | | | 4.7455 | | 4.7125 | 2.984033 | 4.566 | | 3.4071 | | 3.63 | | | 3.5699 | 2.217661 |
| G-score | | | | | | 1.128456 | | 1.091818 | -0.82718 | 0.929169 | | -0.35748 | | -0.11001 | | | -0.17673 | -1.67804 |

4.3 採用された分析方法

この共同実験では多くの試験機関が複数の分析方法を採用し、成分の種類又は濃度に応じて使い分けていた。表 10 に成分別に採用された分析方法を示す。

表 10 使用した分析方法とその適用数

| 成分 | 標準物質 (JSAC 0141) | | | | 標準物質 (JSAC 0142) | | | | 標準物質 (JSAC 0143) | | | |
|----|------------------|---------|-----|------|------------------|---------|-----|------|------------------|---------|-----|------|
| | ICP-QMS | ICP-AES | XRF | FAAS | ICP-QMS | ICP-AES | XRF | FAAS | ICP-QMS | ICP-AES | XRF | FAAS |
| Li | 3 | 4 | | | 1 | 3 | | | 1 | 1 | | |
| Be | 1 | | | | 1 | | | | 1 | 1 | | |
| Al | 4 | 11 | 1 | 1 | 4 | 11 | 1 | 1 | 2 | 7 | 1 | 1 |
| Si | 3 | 12 | 1 | | 3 | 12 | 1 | | 3 | 9 | 1 | |
| Ca | 3 | 10 | 1 | | 3 | 10 | 1 | | 1 | 3 | | |
| Mn | 4 | 12 | 1 | | 5 | 10 | 1 | | 4 | 10 | 1 | |
| Fe | 5 | 10 | 1 | | 4 | 10 | 1 | | 4 | 10 | 1 | |
| Ni | 3 | 2 | | | 4 | 5 | | | 4 | 4 | | |
| Cu | 3 | 11 | 1 | | 3 | 7 | 1 | | 3 | 6 | 1 | |
| Zn | 3 | 10 | 1 | | 3 | 10 | 1 | | 3 | 10 | 1 | |
| Ga | 5 | 3 | | | 5 | 2 | | | 5 | 2 | | |
| Ge | 2 | 1 | | | 2 | 2 | | | 2 | 2 | | |
| Se | 2 | 1 | | | 2 | 1 | | | 1 | 1 | | |
| Zr | 2 | 2 | | | 2 | 2 | | | 2 | 2 | | |
| Pd | 1 | 2 | | | 1 | | | | 1 | 1 | | |
| La | 3 | 2 | | | 4 | 2 | | | 3 | 1 | | |
| Ce | 3 | 2 | | | 5 | 3 | | | 4 | 2 | | |
| Pb | 4 | 3 | 1 | | 4 | 2 | 1 | | 4 | 3 | 1 | |
| 合計 | 54 | 96 | 8 | 1 | 56 | 92 | 8 | 1 | 48 | 75 | 7 | 1 |

注：ICP-QMS として四重極型質量分析装置が使用されている。

分析方法は誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)が主力である。高感度分析は ICP-QMS に頼るという現実も示している。Ge, Se, Zr, Pd, La, Ce 分析にはこの傾向が顕著である。

4.4 標準物質の認証値と不確かさの決定

認証標準物質の不確かさの要因はたとえば ISO Guide 35:2016 文献⁸⁾では次のような項目を挙げている。

- 1) 物質の不均一さによるもの
- 2) 測定誤差によるもの
- 3) 試験所、測定者や測定方法によるもの
- 4) 実験データや統計計算がなくても、経験や判断に基づくもの

認証標準物質の生産者は、常にあらゆる種類の使用者にも留意しなければならないため、ひとつの形式の記述事項だけを用いることは不適切で、潜在的使用者も含めて参考になる情報を含むことが必要であると記されている。

不確かさの記述の例としては

- (1) 平均値の 95 %信頼区間

Laplace (ラプラス) の中心極限定理によると、いかなる分布でもその標本平均値は、標本数 N が大きくなるにつれて標準偏差 $(SD)/\sqrt{N}$ の正規分布に近づく。また、自由度 $(N - 1)$ により分布の形が変わる Student の t 分布の考えかたによると、不確かさは

$t \times (SD)/\sqrt{N}$ で表される。 t は Student の t 分布の確率で、有意水準 5 %でデータ数が十分多い場合は $t = 1.96$ と正規分布と等しくなる。ISO Guide 34 では、認証値の不確かさとしてこの値を記述するよう推奨していた。ISO Guide 34 ではこの記述はないが、GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement) の 4.2.3 NOTE 1 は上式を使うことを推奨している。また、 SD は多数の試験所による共同実験のため、GUM に述べられた Type B の不確かさもすべて含んでいると考えた。

平均値の不確かさを表すために標準偏差に乗ずる係数(t 分布、95 %信頼区間)は表 11 による。

これで見れば N が 17 付近においては t の変化は小さいので本共同実験における信頼性は十分であることが分かる。分析値の不確かさは小数点以下 1 桁の表示とし、濃度値は不確かさの表示桁まで表示した。

表 11 t 分布表

| 自由度 n | N | t | \sqrt{N} | t/\sqrt{N} |
|---------|-----|--------|------------|--------------|
| 1 | 2 | 12.706 | 1.414 | 8.9845 |
| 2 | 3 | 4.308 | 1.732 | 2.4872 |
| 3 | 4 | 3.182 | 2.000 | 1.5910 |
| 4 | 5 | 2.776 | 2.236 | 1.2415 |
| 5 | 6 | 2.571 | 2.449 | 1.0496 |
| 6 | 7 | 2.447 | 2.646 | 0.9249 |
| 7 | 8 | 2.365 | 2.828 | 0.8362 |
| 8 | 9 | 2.306 | 3.000 | 0.7687 |
| 9 | 10 | 2.262 | 3.162 | 0.7153 |
| 10 | 11 | 2.228 | 3.317 | 0.6718 |
| 11 | 12 | 2.201 | 3.464 | 0.6354 |
| 12 | 13 | 2.179 | 3.606 | 0.6043 |
| 13 | 14 | 2.160 | 3.742 | 0.5773 |
| 14 | 15 | 2.145 | 3.873 | 0.5538 |
| 15 | 16 | 2.131 | 4.000 | 0.5328 |
| 16 | 17 | 2.120 | 4.123 | 0.5093 |
| 17 | 18 | 2.110 | 4.243 | 0.4973 |
| 18 | 19 | 2.101 | 4.359 | 0.4820 |
| 19 | 20 | 2.093 | 4.472 | 0.4680 |

自由度 $n = N - 1$

(2) 試験所全体の標準偏差 (所間又は室間標準偏差)

標準物質の使用者自身のニーズに基づいて別の不確かさが計算できるように試験所全体の標準偏差 (所間又は室間標準偏差) も表示した。 $2 \times SD$ 、 $3 \times SD$ が必要な場合は、使用者が自らこの値から計算を行うことができる。濃度値の不確かさの桁までの表示を行った。

4.5 成分含有率の値付けのための基礎データ

異常値の削除を行った後、あらためて平均値、中央値、不確かさ、の計算及び室間 (所間) 標準偏差、 $NIQR$ 等の計算を行った。その結果を表 12、表 13 及び表 14 に示す。平均値、不確かさ、標準偏差の計算は従来 of 統計手法によった。

ここで用いた項目とその意味や計算方法などについて下記に述べる。

(1) N : 不満足なデータを削除した後の、最終的な統計計算に使用したデータ数。試験機関によっては異なる分析方法を用いて複数のデータが報告されている場合があり、共同

実験参加機関数 17 より大きい数字となることがある。

- (2) *Average* : 採用したデータの平均値。平均値の不確かさが示された有効桁までを成分含有率の値として採用した。
- (3) *Median* : 中央値。
- (4) $U_{95\%}$: 採用したデータの平均値の不確かさ。 $t \times (SD)/\sqrt{N}$ 、 t は表 11 による。
- (5) *SD* : 採用したデータの平均値の標準偏差。 Standard deviation.
- (6) *NIQR*
- (7) $U_{95\%}CV\%$: $U_{95\%}/\text{average}$ を % 表示。
- (8) *RSD* : 相対標準偏差。 $SD/\text{average}$ を % 表示した。 *CV%clas* に同じ。
- (9) *CV%rob* : $NIQR/\text{median}$ を % 表示した。

表 12 高純度マグネシウム 99.9% (JSAC 0141) 統計計算結果

| | 単位 | N | <i>average</i> | <i>Median</i> | $U_{95\%}$ | <i>SD</i> | <i>NIQR</i> | $U_{95\%} CV\%$ | <i>CV%class</i> | <i>CV%rob</i> |
|-----------|-----|----|----------------|---------------|------------|-----------|-------------|-----------------|-----------------|---------------|
| Li | ppm | 7 | 0.27 | 0.27 | 0.09 | 0.10 | 0.06 | 34 | 36 | 23 |
| Be | ppm | 1 | 0.001 | 0.001 | #NUM! | #DIV/0! | 0.000 | #NUM! | #DIV/0! | 0 |
| Al | ppm | 17 | 137 | 137 | 5 | 9 | 7 | 4 | 7 | 5 |
| Si | ppm | 16 | 216 | 211 | 11 | 21 | 23 | 5 | 10 | 11 |
| Ca | ppm | 14 | 121 | 123 | 9 | 16 | 12 | 8 | 14 | 10 |
| Mn | ppm | 17 | 208 | 211 | 12 | 22 | 15 | 6 | 11 | 7 |
| Fe | ppm | 16 | 18 | 18 | 2 | 4 | 3 | 11 | 21 | 14 |
| Ni | ppm | 5 | 0.47 | 0.26 | 0.41 | 0.33 | 0.24 | 88 | 71 | 52 |
| Cu | ppm | 15 | 8.9 | 9.2 | 0.7 | 1.2 | 1.0 | 8 | 14 | 12 |
| Zn | ppm | 14 | 23 | 25 | 4 | 7 | 2 | 18 | 31 | 7 |
| Ga | ppm | 8 | 1.3 | 1.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 14 | 16 | 9 |
| Ge | ppm | 3 | 0.57 | 0.01 | 2.43 | 0.98 | 0.63 | 423 | 170 | 109 |
| Se | ppm | 3 | 0.072 | 0.013 | 0.266 | 0.107 | 0.070 | 371 | 149 | 97 |
| Zr | ppm | 4 | 0.094 | 0.08 | 0.16 | 0.10 | 0.10 | 166 | 104 | 104 |
| Pd | ppm | 3 | 0.12 | 0.04 | 0.36 | 0.15 | 0.10 | 302 | 121 | 79 |
| La | ppm | 5 | 0.080 | 0.038 | 0.11 | 0.09 | 0.04 | 137 | 110 | 52 |
| Ce | ppm | 5 | 0.18 | 0.07 | 0.23 | 0.18 | 0.14 | 124 | 100 | 77 |
| Pb | ppm | 8 | 3.2 | 3.6 | 1.1 | 1.3 | 0.6 | 34 | 40 | 17 |

ICP-QMS のみ

| | 単位 | N | <i>average</i> | <i>Median</i> | $U_{95\%}$ | <i>SD</i> | <i>NIQR</i> | $U_{95\%} CV\%$ | <i>CV%class</i> | <i>CV%rob</i> |
|-----------|-----|---|----------------|---------------|------------|-----------|-------------|-----------------|-----------------|---------------|
| Ge | ppm | 2 | 0.0098 | 0.0098 | 0.0018 | 0.0002 | 0.0001 | 19 | 2 | 1 |
| Se | ppm | 2 | 0.0099 | 0.0099 | 0.0367 | 0.0041 | 0.0021 | 370 | 41 | 22 |
| Zr | ppm | 2 | 0.015 | 0.015 | 0.110 | 0.012 | 0.006 | 734 | 82 | 43 |
| Pd | ppm | 1 | 0.032 | 0.032 | #NUM! | #DIV/0! | 0.000 | #NUM! | #DIV/0! | 0 |
| La | ppm | 3 | 0.028 | 0.026 | 0.020 | 0.008 | 0.006 | 70 | 28 | 20 |
| Ce | ppm | 3 | 0.062 | 0.066 | 0.019 | 0.008 | 0.005 | 30 | 12 | 8 |

表 13 高純度マグネシウム 99.95% (JSAC 0142) 統計計算結果

| | 単位 | N | <i>average</i> | <i>Median</i> | <i>U_{95%}</i> | <i>SD</i> | <i>NIQR</i> | <i>U_{95%}, CV%</i> | <i>CV%class</i> | <i>CV%rob</i> |
|-----------|-----|----|----------------|---------------|------------------------|-----------|-------------|-----------------------------|-----------------|---------------|
| Li | ppm | 4 | 0.053 | 0.055 | 0.057 | 0.036 | 0.020 | 109 | 68 | 39 |
| Be | ppm | 1 | 0.002 | 0.002 | #NUM! | #DIV/0! | 0.000 | #NUM! | #DIV/0! | 0 |
| Al | ppm | 17 | 66 | 66 | 3 | 7 | 5 | 5 | 10 | 8 |
| Si | ppm | 16 | 72 | 69 | 7 | 13 | 12 | 10 | 19 | 17 |
| Ca | ppm | 14 | 35 | 36 | 7 | 12 | 9 | 19 | 33 | 27 |
| Mn | ppm | 16 | 101 | 104 | 5 | 10 | 6 | 5 | 10 | 6 |
| Fe | ppm | 15 | 10 | 9 | 2 | 4 | 3 | 20 | 36 | 29 |
| Ni | ppm | 9 | 0.69 | 0.67 | 0.19 | 0.25 | 0.23 | 28 | 36 | 34 |
| Cu | ppm | 11 | 1.4 | 1.5 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 18 | 28 | 31 |
| Zn | ppm | 14 | 21 | 22 | 2 | 3 | 2 | 9 | 16 | 10 |
| Ga | ppm | 7 | 1.1 | 1.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 11 | 12 | 10 |
| Ge | ppm | 4 | 0.50 | 0.50 | 0.89 | 0.56 | 0.71 | 178 | 112 | 142 |
| Se | ppm | 3 | 0.043 | 0.004 | 0.173 | 0.069 | 0.045 | 398 | 160 | 104 |
| Zr | ppm | 4 | 0.20 | 0.11 | 0.43 | 0.27 | 0.19 | 215 | 135 | 97 |
| Pd | ppm | 1 | 0.024 | 0.024 | #NUM! | #DIV/0! | 0.000 | #NUM! | #DIV/0! | 0 |
| La | ppm | 6 | 0.12 | 0.11 | 0.05 | 0.05 | 0.01 | 41 | 39 | 13 |
| Ce | ppm | 8 | 0.31 | 0.34 | 0.07 | 0.09 | 0.09 | 24 | 29 | 29 |
| Pb | ppm | 7 | 3.6 | 3.4 | 0.7 | 0.7 | 0.8 | 18 | 19 | 22 |

ICP-QMS のみ

| | 単位 | N | <i>average</i> | <i>Median</i> | <i>U_{95%}</i> | <i>SD</i> | <i>NIQR</i> | <i>U_{95%}, CV%</i> | <i>CV%class</i> | <i>CV%rob</i> |
|-----------|-----|---|----------------|---------------|------------------------|-----------|-------------|-----------------------------|-----------------|---------------|
| Ge | ppm | 2 | 0.015 | 0.015 | 0.124 | 0.014 | 0.007 | 836 | 93 | 49 |
| Se | ppm | 2 | 0.003 | 0.003 | 0.012 | 0.001 | 0.001 | 374 | 42 | 22 |
| Zr | ppm | 2 | 0.015 | 0.015 | 0.178 | 0.020 | 0.010 | 1156 | 129 | 67 |
| Pd | ppm | 1 | 0.024 | 0.024 | #NUM! | #DIV/0! | 0.000 | #NUM! | #DIV/0! | 0 |
| La | ppm | 4 | 0.10 | 0.11 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 16 | 10 | 9 |
| Ce | ppm | 5 | 0.36 | 0.36 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 9 | 7 | 7 |

表 14 高純度マグネシウム 99.99% (JSAC 0143) 統計計算結果

| | 単位 | N | average | Median | $U_{95\%}$ | SD | NIQR | $U_{95\%}$ CV% | CV%class | CV%rob |
|----|-----|----|---------|--------|------------|-------|-------|----------------|----------|--------|
| Li | ppm | 2 | 0.26 | 0.26 | 2.95 | 0.33 | 0.17 | 1137 | 127 | 66 |
| Be | ppm | 2 | 0.020 | 0.020 | 0.243 | 0.027 | 0.014 | 1208 | 134 | 70 |
| Al | ppm | 11 | 4.8 | 3.6 | 2.2 | 3.2 | 1.5 | 45 | 67 | 32 |
| Si | ppm | 13 | 19 | 19 | 3 | 5 | 3 | 15 | 25 | 14 |
| Ca | ppm | 4 | 8.5 | 2.7 | 21 | 13 | 7 | 244 | 154 | 80 |
| Mn | ppm | 15 | 16 | 17 | 1 | 2 | 1 | 8 | 15 | 9 |
| Fe | ppm | 15 | 9.6 | 8.7 | 1 | 2 | 2 | 13 | 24 | 26 |
| Ni | ppm | 8 | 0.8 | 0.7 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 25 | 30 | 40 |
| Cu | ppm | 10 | 1.1 | 1.0 | 0.3 | 0.4 | 0.1 | 25 | 35 | 10 |
| Zn | ppm | 14 | 14 | 14 | 1 | 1 | 1 | 6 | 10 | 9 |
| Ga | ppm | 7 | 1.2 | 1.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 8 | 8 | 7 |
| Ge | ppm | 4 | 0.47 | 0.33 | 0.92 | 0.58 | 0.55 | 194 | 122 | 117 |
| Se | ppm | 2 | 0.14 | 0.14 | 1.8 | 0.20 | 0.10 | 1239 | 138 | 72 |
| Zr | ppm | 4 | 0.13 | 0.12 | 0.22 | 0.14 | 0.14 | 162 | 102 | 103 |
| Pd | ppm | 2 | 0.10 | 0.10 | 0.74 | 0.08 | 0.04 | 780 | 87 | 45 |
| La | ppm | 4 | 0.06 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 21 | 13 | 8 |
| Ce | ppm | 6 | 0.22 | 0.21 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | 20 | 19 | 7 |
| Pb | ppm | 8 | 3.7 | 3.6 | 0.8 | 0.9 | 1.0 | 20 | 24 | 26 |

ICP-QMS のみ

| | 単位 | N | average | Median | $U_{95\%}$ | SD | NIQR | $U_{95\%}$ CV% | CV%class | CV%rob |
|----|-----|---|---------|--------|------------|---------|--------|----------------|----------|--------|
| Ge | ppm | 2 | 0.021 | 0.021 | 0.20 | 0.02 | 0.01 | 959 | 107 | 56 |
| Se | ppm | 1 | 0.0036 | 0.0036 | #NUM! | #DIV/0! | 0.0000 | #NUM! | #DIV/0! | 0 |
| Zr | ppm | 2 | 0.023 | 0.023 | 0.267 | 0.030 | 0.016 | 1160 | 129 | 68 |
| Pd | ppm | 1 | 0.037 | 0.037 | #DIV/0! | #DIV/0! | 0.000 | #DIV/0! | #DIV/0! | 0 |
| La | ppm | 3 | 0.060 | 0.061 | 0.024 | 0.010 | 0.007 | 40 | 16 | 12 |
| Ce | ppm | 4 | 0.20 | 0.20 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 4 | 3 | 2 |

4.6 認証値の決定

これらの結果の認証について標準物質作製委員会で検討を行った。共同実験方式をとる本会では、標準物質組成値の認証では原則的に、認証値は *average* をとり、その不確かさは $U_{95\%}$ とするが、不確かさが *average* の約 20 % を超えるもの（相対標準偏差）は認証値とせず、参考値とし、不確かさを付けずに表す。均質性評価及び共同実験において相対標準偏差が 20 % を超え、50 % 以下について、平均値は参考値とした。但し、高純度 99.99% マグネシウム認証標準物質 JSAC 0143 については、相対標準偏差が 67 % の Al は N 数も多いので、平均値を参考値とした。採用データ数が 3 から 6、相対標準偏差が 100 % 以下の元素について、平均値を参照値とした。ICP-QMS 測定のみでも相対標準偏差が 100 % 以下の元素について、平均値を参照値とした。表 15、表 16 及び表 17 に認証値をそれぞれ示した。

表 15 高純度 99.9% マグネシウム認証標準物質 JSAC 0141 認証値表

| 元素 | 認証値±不確かさ µg/g | 所間標準偏差 SD | 採用データ数 N | 分析方法 |
|----|------------------|--------------|-------------|------|
|----|------------------|--------------|-------------|------|

| | | | | |
|----|------------------------|-----|----|------------|
| Li | (0.27)* ¹ | — | 7 | ①, ② |
| Al | 137 ± 5 | 9 | 17 | ①, ②, ③, ④ |
| Si | 216 ± 21 | 23 | 16 | ①, ②, ③ |
| Ca | 121 ± 9 | 16 | 14 | ①, ②, ③ |
| Mn | 208 ± 12 | 22 | 17 | ①, ②, ③ |
| Fe | (18)* ¹ | — | 16 | ①, ②, ③ |
| Ni | (0.47)* ² | — | 5 | ①, ② |
| Cu | 8.9 ± 0.7 | 1.2 | 15 | ①, ②, ③ |
| Zn | (23)* ¹ | — | 14 | ①, ②, ③ |
| Ga | 1.3 ± 0.2 | 0.2 | 8 | ①, ② |
| Ge | (0.0098)* ² | — | 2 | ① |
| Se | (0.0099)* ² | — | 2 | ① |
| Zr | (0.015)* ² | — | 2 | ① |
| La | (0.028)* ² | — | 3 | ① |
| Ce | (0.062)* ² | — | 3 | ① |
| Pb | 3.2 ± 1.1 | 1.3 | 8 | ①, ②, ③ |

*1：(数値) は参考値, *2：(数値) は参照値,
分析方法

①：誘導結合プラズマ四重極型質量分析法 (ICP-QMS), ②：誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES),
③：蛍光 X 線分析法 (XRF), ④：フレーム原子吸光法 (FAAS)

表 16 高純度 99.95%マグネシウム認証標準物質 JSAC 0142 認証値表

| 元素 | 認証値±不確かさ μg/g | 所間標準偏差 SD | 採用データ数 N | 分析方法 |
|----|------------------------|--------------|-------------|------------|
| Li | (0.053)* ² | — | 4 | ①, ② |
| Al | 66 ± 3 | 7 | 17 | ①, ②, ③, ④ |
| Si | 72 ± 7 | 13 | 16 | ①, ②, ③ |
| Ca | (35)* ¹ | — | 14 | ①, ②, ③ |
| Mn | 101 ± 5 | 10 | 16 | ①, ②, ③ |
| Fe | (10)* ¹ | — | 15 | ①, ②, ③ |
| Ni | (0.69)* ¹ | — | 9 | ①, ② |
| Cu | (1.4)* ¹ | — | 11 | ①, ②, ③ |
| Zn | 21 ± 2 | 3 | 14 | ①, ②, ③ |
| Ga | 1.1 ± 0.1 | 0.1 | 7 | ①, ② |
| Ge | (0.0015)* ² | — | 2 | ① |
| Se | (0.0032)* ² | — | 2 | ① |
| La | (0.12)* ² | — | 6 | ①, ② |
| Ce | (0.31)* ¹ | — | 5 | ①, ② |
| Pb | 3.6 ± 0.7 | 0.7 | 7 | ①, ②, ③ |

*1：(数値) は参考値, *2：(数値) は参照値,
分析方法

①：誘導結合プラズマ四重極型質量分析法 (ICP-QMS), ②：誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES),
③：蛍光 X 線分析法 (XRF), ④：フレーム原子吸光法 (FAAS)

表 17 高純度 99.99%マグネシウム認証標準物質 JSAC 0143 認証値表

| 元素 | 認証値±不確かさ μg/g | 所間標準偏差 SD | 採用データ数 N | 分析方法 |
|----|----------------------|--------------|-------------|------------|
| Al | (4.8)* ¹ | — | 11 | ①, ②, ③, ④ |
| Si | (19)* ¹ | — | 13 | ①, ②, ③ |
| Mn | 16 ± 1 | 2 | 15 | ①, ②, ③ |
| Fe | (9.6)* ¹ | — | 15 | ①, ②, ③ |
| Ni | (0.75)* ¹ | — | 8 | ①, ② |

| | | | | |
|----|-----------------------|-----|----|---------|
| Cu | (10)* ₁ | — | 10 | ①, ②, ③ |
| Zn | 14 ± 1 | 1 | 14 | ①, ②, ③ |
| Ga | 1.2 ± 0.1 | 0.1 | 7 | ①, ② |
| Zr | (0.023)* ₂ | — | 2 | ① |
| La | (0.060)* ₂ | — | 3 | ① |
| Ce | (0.20)* ₂ | — | 4 | ① |
| Pb | (8)* ₁ | — | 8 | ①, ②, ③ |

*1 : (数値) は参考値, *2 : (数値) は参照値,
分析方法

①: 誘導結合プラズマ四重極型質量分析法 (ICP-QMS), ②: 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES),
③: 蛍光 X 線分析法 (XRF), ④: フレーム原子吸光法 (FAAS)

4.7 認証値の利用の仕方

4.7.1 認証値の不確かさと所間標準偏差の関係

この認証書には認証値の不確かさと所間 (室間) 標準偏差 (*SD*) とが示されている。所間標準偏差は認証値決定のために共同実験に参加した試験機関の測定値 (異常値を除いた後) の平均値を基準として求めた標準偏差である。

認証値の後に土を付けて記された不確かさは、平均値 (認証値) の 95% 信頼区間 ($U_{95\%}$) の値で、下記の式から求めたものである。

$$U_{95\%} = t \times (SD) / \sqrt{N} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで

t : *t* 分布表による

SD : 所間標準偏差

N : データを採用した試験機関数

不確かさと所間標準偏差の違いを *N* が 20 の場合を例として図 2 に示す。

図中で曲線 a は、平均値を 0 の位置とし、*SD* を 1 として、その *SD* を σ として求めた正規分布である。曲線 b は、*N* が 20 の場合に $t = 2.093$ であるため、 $U_{95\%} (= 2\sigma)$ が約 0.470 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$ の 1/2 を σ として描いた正規分布である。なお、図中の横軸は *SD* の倍数 *k* を目盛りとした。

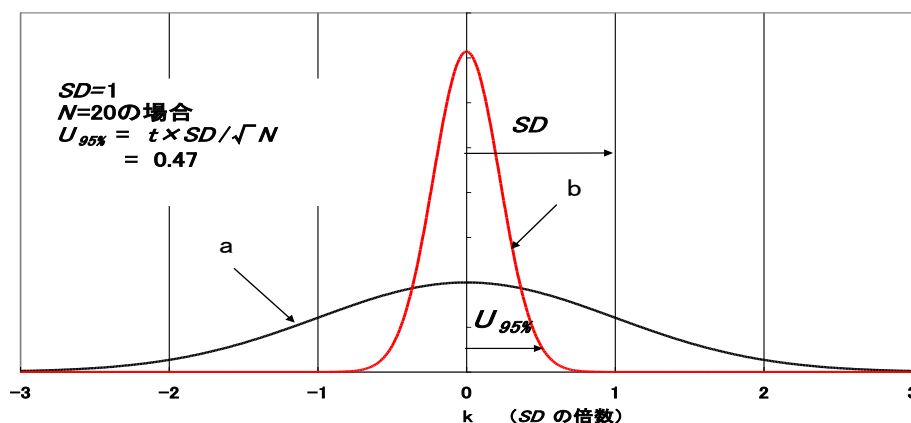


図 2 *SD* と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ として描いた正規分布

この図における $U_{95\%}$ の分布は、共同実験における平均値（認証値）の不確かさの分布であるので、この標準物質のユーザーがそれを分析した場合にその結果がこの不確かさの範囲に入ることを要求するものではない。

4.7.2 所間標準偏差を利用する場合

一般に、試験機関において標準物質を分析すると、認証値との差が所間標準偏差の 2 倍以内にあることが望ましい。これは、例えば技能試験で z スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験機関の値} - \text{認証値}) / \text{所間標準偏差} \quad \dots \dots \dots (2)$$

7 試験機関（A-G）が 4 回にわたり実施した共同実験結果の z スコアの例を図 3、4 に示す。図 3 はある類似の測定の 4 回にわたる共同実験において、結果が良好であった 7 試験機関(A~G)の測定値の z スコア値と試験回数との関係をもそのままプロットしたものである。いずれの試験機関も z スコアの絶対値が 2 以下であるが、必ずしも付与値の不確かさの範囲内には入っていない。

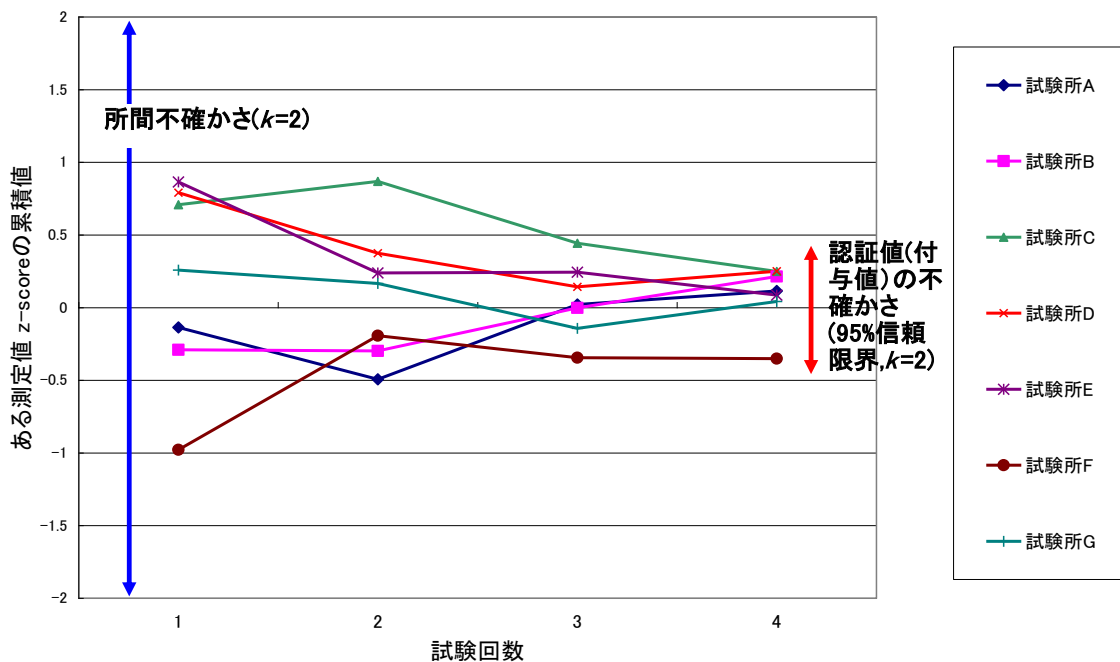


図 3 共同実験における各試験機関のある測定値の z スコアの例

4.7.3 認証値の不確かさを利用する場合

しかし、一つの試験機関で長期間にわたり、分析を行なった場合の累積平均値は認証値との差が所間標準偏差の 2 倍以内にあるだけでは不十分で、95 %信頼区間（不確かさ）内に入ることが望ましい。そうでない場合は、その試験機関はバイアスを持っていると考えるのが妥当である。これらに関して、試験機関における長期（月単位又は年単位）にわたる測定値の平均値と認証値を比較するには En 数を使用するのが便利である。

$$En = (x - \bar{X}) / (U_x^2 + U_{\bar{X}}^2)^{0.5} \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで x : 試験機関の値

X : 認証値
 U_x : 試験機関の値の不確かさ
 U_X : 認証値の不確かさ

試験機関の値の不確かさは、下記の式で求めることができる。

$$U_x = U_{x95\%} = t \times SD_{WR} / \sqrt{N} \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで t : t 分布表による
 SD_{WR} : 所内標準偏差
 N : 採用データ数

注：標準物質の分析は、定期的に行う必要があるとともに特に良好な条件のみを選ぶのではなく、通常の作業条件を網羅する各種条件を選んで実施する必要がある。

参考： N 、 t 、 \sqrt{N} 及び t/\sqrt{N} の関係については、表 11 の t 分布表を参照。

また認証値の不確かさは室間標準偏差を \sqrt{N} で除しているため、試料の不均質性に相当する不確かさより小さいこともあり得る。同一瓶内の非常に接近した試料を併行条件で分析したとき異なった値を示すが、この違いは試料の不均一性と分析そのもののばらつきによって生じるものであり、これを分別することはできない。従って、多くの試料を分析してその平均値と不確かさを求め、認証値とその不確かさとの比較から、分析の精確さを確かめることが必要である。

図 4 は図 3 と同じ試験機関の測定値の z スコア値と試験回数を示すが、試験回数ごとの z スコアの累積平均値をプロットしたものである。いずれの試験機関も 3～4 回以降の累積平均値は付与値の不確かさの範囲内にあり、これらの試験機関にはバイアスがないことがわかる。

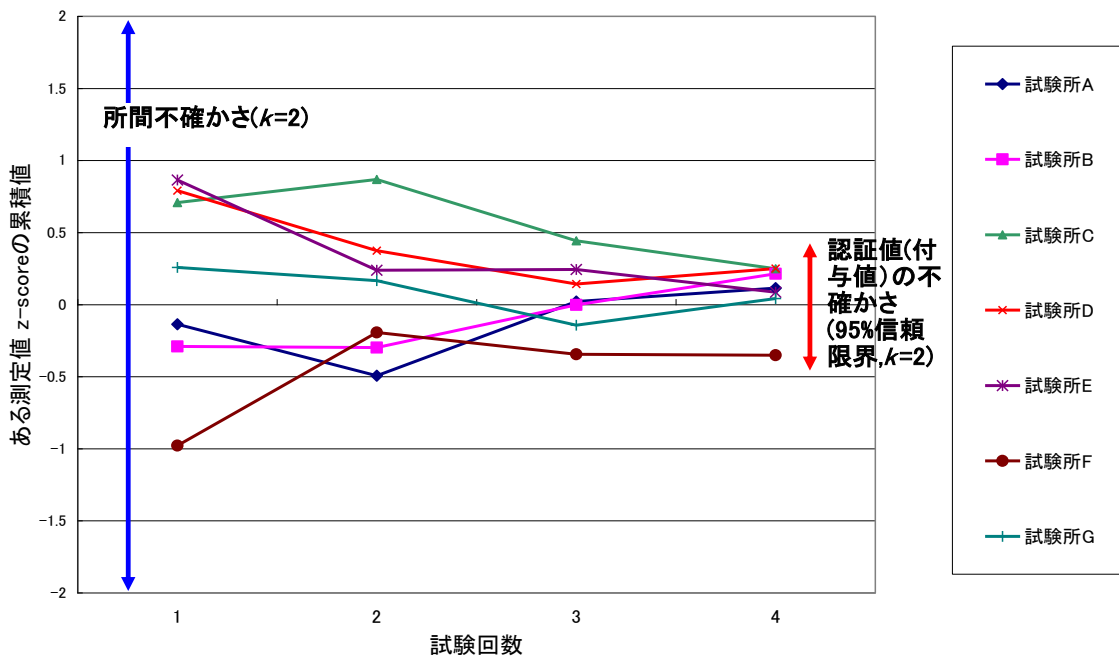


図 4 共同実験における各試験機関のある測定値の z スコア累積値の例

5. 認証書

以上の結果より、微量元素分析用高純度マグネシウム認証標準物質 JSAC 0141, JSAC 0142 及び JSAC 0143 の認証書を作成した。認証書は附属書として本報告の巻末に示した。

6. おわりに

ここに微量元素分析用高純度マグネシウム認証標準物質 JSAC 0141, JSAC 0142 及び JSAC 0143 を開発した。認証内容は参考値, 参照値を含め, Li, Be, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Zr, La, Ce 及び Pb の 17 成分である。

認証値の決定には, 水準の高い試験所群の参加による共同実験方式をとった。業務多端にも拘わらずご協力をたまわった参加試験機関関係諸氏に厚く感謝の意を表したい。

文献

- 1) JIS H 2150:2017, マグネシウム地金
- 2) ISO 8287:2011, Magnesium and magnesium alloys – Unalloyed magnesium – Chemical composition (MOD)
- 3) ISO/TS 15338:2009, Surface chemical analysis – Glow discharge mass spectrometry (GD-MS) – Introduce to use
- 4) ISO 13528:2015, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison
- 5) JIS K 0116:2014, 発光分光分析通則
- 6) JIS H 1331:2018, マグネシウム及びマグネシウム合金 — 分析用試料採取方法及び分析方法通則
- 7) ISO 5725 – 2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
- 8) ISO Guide 35:2016, Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability

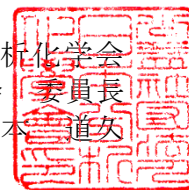
付 属 資 料

- 付属資料 1. 共同実験参加案内・回答書
- 付属資料 2. 共同実験試料送付状
- 付属資料 3. 共同実験実施要領
- 付属資料 4. 共同実験分析結果報告シート
- 付属資料 5. 認証書 JSAC 0141
- 付属資料 6. 認証書 JSAC 0142
- 付属資料 7. 認証書 JSAC 0143

付属資料 1.
試験所 各位

2018年10月26日

(公社)日本分析化学会
マグネシウム標準物質作製委員会 委員長
上本 道夫



マグネシウム標準物質認証のための共同実験参加のお願い

拝啓

時下益々ご清祥のこととお喜び申し上げます。
平素は(公社)日本分析化学会の事業にご協力をいただき、厚く御礼申し上げます。

(公社)日本分析化学会では、試験所における分析の信頼性向上や分析結果の精度管理支援のため、種々の認証標準物質の供給や関連分野の技能試験の提供を行ってまいりました。

この度、マグネシウム協会と協力して新たにマグネシウム金属及び合金中の無機元素分析用認証標準物質を開発することになりました。

つきましては、マグネシウム協会様よりご紹介をいただき、この分野での共同実験に参加され優秀な結果をおさめるなど、上記分析にすぐれた実績を持たれる貴機関にぜひ本共同実験へのご参加を賜りたくお願い申し上げます。参加された試験所には、協力機関として、認証書や報告書には貴試験所名を記載し、弊学会ウェブサイトに掲載いたします(但し、報告値と貴試験所名はリンクしないことを明記します)。

分析の費用については、標準物質の作製・管理のため、コスト低減にご協力をいただき、無料での参加をお願いしたいと考えております。なお、共同実験に用いた試料とは別に、認証標準物質1セットをご提供します。しかし、経済状況が厳しい折から、貴試験所の分析実費をご希望の場合はお見積書の添付のうえ回答書の該当欄に記載をお願いいたします。実際にお支払する費用については、ご相談を含め、試験実施前に改めてご連絡いたします。また、費用を含めての貴試験所に関する上記報告書以外の情報は学会の外部には公開いたしません。

ご回答は、2018年11月16日までに、添付の用紙にご記入の上、E-mailにてお送りいただきますようお願いいたします

敬具

記

1. 分析試料

マグネシウム候補標準物質

50mmφ x 20mm t ディスク状 7個(7種)

1-1. 純マグネシウム 3種

純度 99.9%、
99.95%、
99.99%

1-2. 汎用マグネシウム 4種

AZ31 (Al 3%, Zn1%)
AZ61 (Al 6%, Zn1%)
AZ91 (Al 9%, Zn1%)
AM60 (Al 6%, Mn<1%)

2. 分析方法

別紙 マグネシウム標準物質の共同実験実施要領による。但し、全元素が分析できなくても結構ですので、その旨コメント欄にご記入ください。

3. 試料送付

2018年12月中

4. 報告期限

2019年4月末

以上

(公社) 日本分析化学会 標準物質・技能試験委員会事務局

小島 勇夫、大澤 隆雄、柿田 和俊

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304

T E L : 03-3490-3351

F A X : 03-3490-3572

mailto: crmpt@ml.jsac.or.jp

web site : <http://www.jsac.jp>

送付先 : e-mail : crmpt@ml.jsac.or.jp

ご回答期限 : 2018 年 11 月 16 日

(公社) 日本分析化学会 標準物質・技能試験委員会事務局 宛

2018 年 年 日

マグネシウム認証標準物質 (ディスク状) 作製のための
共同実験

参加可否回答書

(回答は 2018 年 11 月 16 日までに、E-mail または Fax. でお願いします)

1. 共同実験に
- ①参加する (無料)
 - ②参加する (自社見積費用による)
 - ③参加しません
- (いずれかに○)
2. 分析費用
- ②の場合は、見積書の提出をお願いします。

機関名 _____

所属部課 _____

連絡者のお名前 _____

連絡先の住所 _____

Tel 番号 _____

Fax 番号 _____

E-mail アドレス _____

【コメント】

*実施要領に記載の元素・分析方法などその他について、コメントがありましたら、下記にご記載ください。

付属資料 2.

2019年6月24日

試験分析機関 各位

(公社)日本分析化学会 標準物質委員会
マグネシウム標準物質作製委員会
委員長 上本 道久

マグネシウム標準物質の認証値決定 共同実験用試料送付

平素は当学会の事業にご賛助ご後援を賜わり、厚く御礼申し上げます。

2018年9月に貴試験所に共同実験のお願いをご案内したところ、ご快諾をいただきありがとうございます。ご案内時の予定より、試料の送付が遅れたことお詫びいたします。

試料加工の影響を少なくするため、不二ライトメタル様で一括してチップ加工を行い、共同実験用試料としてお送りいたしました。

共同実験実施要領及び報告シートをお送りしますので、この要領に従って分析をお願いいたします。

下記手順で分析結果のご報告をいただき、標準物質委員会で分析結果を統計処理・検討したのち、認証値を決定する手順となっております。

敬具

記

共同実験内容は以下のとおりです。

1. 配布試料：マグネシウムチップング試料 7種 各 10グラム
内訳：純マグネシウム 3種，汎用マグネシウム 4種
2. 分析対象成分：Li, Be, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Zr, Pd, La, Ce, Pb
3. 試料の濃度水準：添付の共同実験実施要領に記載。
4. 分析方法：添付の共同実験実施要領に記載。
5. 報告内容：上記成分の併行条件下での独立2回の分析値と分析条件。
6. 希望報告期限：2019年9月末日（期日に遅れる場合はご連絡ください。）

問合せ先

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304号

(公社)日本分析化学会 標準物質委員会事務局

E-mail : crmpt@ml.jsac.or.jp TEL : 03-3490-3352 FAX : 03-3490-3572

付属資料 3.

2019年6月24日

マグネシウム認証標準物質の認証値決定
共同実験実施要領

(公社)日本分析化学会 標準物質委員会
マグネシウム標準物質作製委員会
委員長 上本 道久

1. 分析試料

マグネシウムチップング試料 10 グラム : 7 種

内訳：純マグネシウム 3 種

純度 99.9%、
99.95%、
99.99%

汎用マグネシウム 4 種

AZ31 (Al 3 %, Zn1 %)
AZ61 (Al 6 %, Zn1 %)
AZ91 (Al 9 %, Zn1 %)
AM60 (Al 6 %, Mn<1%)

2. 分析対象元素 (18 元素)

Li, Be, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Zr, Pd, La, Ce, Pb

(1) ハッチングされた値は JIS に記載された規格値を示す。

(2) その他の範囲は予備試験からの推定値を示す。

(3) Zr, Pd については、GD-MS では標記の範囲で検出されましたが、ICP-OES では検出されませんでした。

【 推定濃度範囲 】

| 元素 | 単位 | Mg 99.90% | Mg 99.95% | Mg 99.99% | MgAl3Zn1 | MgAl6Zn1 | MgAl9Zn1 | MgAl6Mn |
|----|-----|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|---------|
| Li | ppm | 0.05~1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.5~10 | <0.1 | <0.1 |
| Be | ppm | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | 1~50 | <0.005 |
| Al | % | <0.02 | <0.015 | <0.002 | 2.4~3.6 | 5.5~6.5 | 7.5~9.5 | 5.0~7.0 |
| Si | % | <0.03 | <0.015 | <0.003 | <0.10 | <0.10 | <0.1 | <0.1 |
| Ca | ppm | 10~200 | <30 | 0.05~1 | <400 | 0.05~1 | 0.05~1 | 0.05~1 |
| Mn | % | <0.03 | <0.015 | <0.002 | 0.05~1.0 | 0.15~0.40 | 0.05~1 | 0.05~1 |
| Fe | % | <0.04 | <0.005 | <0.002 | <0.05 | <0.005 | <0.005 | <0.005 |
| Ni | % | <0.001 | <0.001 | <0.0003 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.1 |
| Cu | % | <0.005 | <0.005 | <0.0003 | <0.05 | <0.05 | <0.005 | <0.005 |
| Zn | % | <0.05 | <0.01 | <0.003 | 0.50~1.5 | 0.50~1.5 | 0.05~1.5 | <0.005 |
| Ga | ppm | 0.1~5.0 | 0.1~5.0 | 0.1~5.0 | 1~10 | 5~30 | 5~30 | <0.1 |
| Ge | ppm | 1~10 | 1~10 | 1~10 | 1~10 | 1~10 | 1~10 | 5~30 |
| Se | ppm | <3 | <3 | 1~10 | <3 | <3 | 1~10 | 1~10 |
| Zr | ppm | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 5~30 | 5~30 | 5~30 | <3 |
| Pd | ppm | <0.2 | <0.2 | <0.2 | 10~50 | 10~50 | 10~50 | <0.1 |
| La | ppm | <0.1 | 0.05~1 | <0.1 | 0.05~1 | 0.05~1 | 5~30 | 0.05~1 |
| Ce | ppm | 0.05~1 | 0.05~1 | <0.1 | 0.05~1 | 0.05~1.5 | 5~30 | 0.05~1 |
| Pb | ppm | <100 | <50 | <20 | 1~10 | 1~10 | 1~10 | 5~30 |

3. 試料の前処理方法及び分析方法

下記 JIS のマグネシウム分析方法及びそれに準じた方法による。また貴試験機関で通常実施している分析方法でも差し支えありません。ICP-MS をお持ちの試験機関は優先していただきたく存じます。

分析方法と分析条件は添付報告シートに記載してください。

- JIS H 0301 非鉄金属地金のサンプリング、試料調製及び分析検査通則
 - JIS H 1332 マグネシウム及びマグネシウム合金中のアルミニウム定量方法
 - JIS H 1333 マグネシウム及びマグネシウム合金中の亜鉛定量方法
 - JIS H 1334 マグネシウム及びマグネシウム合金中のマンガン定量方法
 - JIS H 1335 マグネシウム及びマグネシウム合金中のけい素定量方法
 - JIS H 1336 マグネシウム及びマグネシウム合金中の銅定量方法
 - JIS H 1337 マグネシウム及びマグネシウム合金中のニッケル定量方法
 - JIS H 1338 マグネシウム及びマグネシウム合金中の鉄定量方法
 - JIS H 1339 マグネシウム及びマグネシウム合金中のベリリウム定量方法
 - JIS H 1340 マグネシウム及びマグネシウム合金中のジルコニウム定量方法
 - JIS H 1341 マグネシウム及びマグネシウム合金中のカルシウム定量方法
 - JIS H 1343 マグネシウム及びマグネシウム合金中の鉛定量方法
- 下記成分は対象外ですが、参考にして下さい。
- JIS H 1342 マグネシウム及びマグネシウム合金中のすず定量方法
 - JIS H 1344 マグネシウム及びマグネシウム合金中のカドミウム定量方法

4. 分析回数（報告データ数）

配布された試料から分析に必要な試料 2 点を分取し分析を行ない報告する。各々 2 個の分析は併行条件*で行う。

***注：**併行条件とは、同一と見なせるような測定試料について、同じ方法を用い、同じ試験室で、同じオペレータが、同じ装置を用いて、短時間のうちに独立な測定結果を得る測定の条件のことである（ISO 5725 JIS Z 8402）。

5. 分析結果の桁数、及び分析結果の報告先

(1) 報告数値の桁数は、有効数字 5 桁目を四捨五入して 4 桁とします（統計処理のため）。

(2) 分析結果は、添付する電子ファイルの分析結果報告シートに採用した分析方法とともに記入し、そのファイルをメールに添付して crmpt@ml.jsac.or.jp までお送りください。

6. 報告期限

2019 年 9 月末

(公社) 日本分析化学会 標準物質・技能試験委員会事務局
小島 勇夫、大澤 隆雄、柿田 和俊

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304

T E L : 03-3490-3352 F A X : 03-3490-3572

mail to: crmpt@ml.jsac.or.jp web site : <http://www.jsac.jp>

付属資料 4.

マグネシウム標準物質

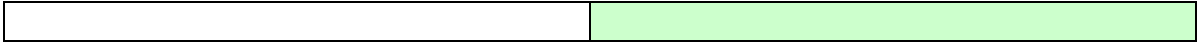
共同実験分析結果報告シート表紙

| | |
|----------------|--|
| 試験所番号（事務局にて記載） | |
| 試験機関名 | |
| 部課名 | |
| 担当者名 | |
| | |
| TEL | |
| FAX | |
| E-mail | |

| | |
|---------|-------|
| 試料受領年月日 | 年 月 日 |
| 分析開始年月日 | 年 月 日 |
| 報告年月日 | 年 月 日 |

| 配布試料 3 種類 | 配布試料番号 |
|----------------|--------|
| 純マグネシウム 99.9% | |
| 純マグネシウム 99.95% | |
| 純マグネシウム 99.99% | |
| 汎用マグネシウム AZ31 | |
| 汎用マグネシウム AZ61 | |
| 汎用マグネシウム AZ91 | |
| 汎用マグネシウム AM60 | |

| | |
|----------------------------------|--|
| コメント(試験方法の変更内容やその他お気づきの点をご記入下さい) | |
|----------------------------------|--|



分析結果報告シートNo1

試料

0

| 試験機関名 | | 0 | | | | | 分析方法 | 分析略称 |
|---------------|-----|-------|---|------------------|---|---------|---------|-----------------------------------|
| 試験所番号 | 0 | ブランク値 | | 分析値（ブランクを差し引いた値） | | 分析略称 | | |
| 成分 | | 1 | 2 | 1 | 2 | | | |
| 純マグネシウム 99.9% | Li | ppm | | | | | #DIV/0! | •ICP-MS(QP) ICP質量分析(四重極) |
| | Be | ppm | | | | | #DIV/0! | •ICP-MS(DF) ICP質量分析(二重収束) |
| | Al | % | | | | | #DIV/0! | •ID-ICP-MS(QP) 同位体希釈ICP質量分析(四重極) |
| | Si | % | | | | | #DIV/0! | •ID-ICP-MS(DF) 同位体希釈ICP質量分析(二重収束) |
| | Ca | ppm | | | | | #DIV/0! | •ICP-AES ICP発光分光分析 |
| | Mn | % | | | | | #DIV/0! | •HG-ICP-AES 水素化物発生ICP発光分光分析 |
| | Fe | % | | | | | #DIV/0! | •FAAS フレーム原子吸光法 |
| | Ni | % | | | | | #DIV/0! | •HG-AAS 水素化物発生原子吸光法 |
| | Cu | % | | | | | #DIV/0! | •ETAAS 電気加熱原子吸光法 |
| | Zn | % | | | | | #DIV/0! | その他は名称をご記入下さい。 |
| | Ga | ppm | | | | | #DIV/0! | |
| | Ge | ppm | | | | | #DIV/0! | |
| | Se | ppm | | | | | #DIV/0! | |
| | Zr | ppm | | | | | #DIV/0! | |
| | Pd | ppm | | | | | #DIV/0! | |
| La | ppm | | | | | #DIV/0! | | |
| Ce | ppm | | | | | #DIV/0! | | |
| Pb | ppm | | | | | #DIV/0! | | |

| 0 | 試料1分析日 | | 試料2分析日 | |
|----|--------|-----|--------|-----|
| | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Li | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Be | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Al | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Si | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Ca | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Mn | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Fe | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Ni | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Cu | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Zn | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Ga | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Ge | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Se | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Zr | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Pd | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| La | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Ce | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |
| Pb | 年 | 月 日 | 年 | 月 日 |

分析結果報告シートNo2

試料

0

| 試験機関名 | | 0 | | | | | 分析方法 |
|----------------|-----|-------|---|------------------|---|---------|---------|
| 試験所番号 | 0 | ブランク値 | | 分析値（ブランクを差し引いた値） | | | |
| 成分 | | 1 | 2 | 1 | 2 | 平均値 | |
| 純マグネシウム 99.95% | Li | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Be | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Al | % | | | | | #DIV/0! |
| | Si | % | | | | | #DIV/0! |
| | Ca | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Mn | % | | | | | #DIV/0! |
| | Fe | % | | | | | #DIV/0! |
| | Ni | % | | | | | #DIV/0! |
| | Cu | % | | | | | #DIV/0! |
| | Zn | % | | | | | #DIV/0! |
| | Ga | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Ge | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Se | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Zr | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Pd | ppm | | | | | #DIV/0! |
| La | ppm | | | | | #DIV/0! | |
| Ce | ppm | | | | | #DIV/0! | |
| Pb | ppm | | | | | #DIV/0! | |

分析法略称

下記の略称を左の分析方法の欄に記載してください。

- ICP-MS(QP) ICP質量分析(四重極)
- ICP-MS(DF) ICP質量分析(二重収束)
- ID-ICP-MS(QP) 同位体希釈ICP質量分析(四重極)
- ID-ICP-MS(DF) 同位体希釈ICP質量分析(二重収束)
- ICP-AES ICP発光分光分析
- HG-ICP-AES 水素化物発生ICP発光分光分析
- FAAS フレーム原子吸光法
- HG-AAS 水素化物発生原子吸光法
- ETAAS 電気加熱原子吸光法

その他は名称をご記入下さい。

| | 試料1分析日 | 試料2分析日 |
|----|--------|--------|
| 0 | Li | 年月日 |
| | Be | 年月日 |
| | Al | 年月日 |
| | Si | 年月日 |
| | Ca | 年月日 |
| | Mn | 年月日 |
| | Fe | 年月日 |
| | Ni | 年月日 |
| | Cu | 年月日 |
| | Zn | 年月日 |
| | Ga | 年月日 |
| | Ge | 年月日 |
| | Se | 年月日 |
| | Zr | 年月日 |
| | Pd | 年月日 |
| La | 年月日 | |
| Ce | 年月日 | |
| Pb | 年月日 | |

分析結果報告シートNo3

試料 0

| 試験機関名 | | 0 | | | | | 分析方法 |
|----------------|-----|-------|---|------------------|---|---------|---------|
| 試験所番号 | 0 | ブランク値 | | 分析値（ブランクを差し引いた値） | | | |
| 成分 | | 1 | 2 | 1 | 2 | 平均値 | |
| 純マグネシウム 99.99% | Li | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Be | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Al | % | | | | | #DIV/0! |
| | Si | % | | | | | #DIV/0! |
| | Ca | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Mn | % | | | | | #DIV/0! |
| | Fe | % | | | | | #DIV/0! |
| | Ni | % | | | | | #DIV/0! |
| | Cu | % | | | | | #DIV/0! |
| | Zn | % | | | | | #DIV/0! |
| | Ga | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Ge | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Se | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Zr | ppm | | | | | #DIV/0! |
| | Pd | ppm | | | | | #DIV/0! |
| La | ppm | | | | | #DIV/0! | |
| Ce | ppm | | | | | #DIV/0! | |
| Pb | ppm | | | | | #DIV/0! | |

- 分析略称
- 下記の略称を左の分析方法の欄に記載してください。
- ICP-MS(QP) ICP質量分析(四重極)
 - ICP-MS(DF) ICP質量分析(二重収束)
 - ID-ICP-MS(QP) 同位体希釈ICP質量分析(四重極)
 - ID-ICP-MS(DF) 同位体希釈ICP質量分析(二重収束)
 - ICP-AES ICP発光分光分析
 - HG-ICP-AES 水素化物発生ICP発光分光分析
 - FAAS フレーム原子吸光法
 - HG-AAS 水素化物発生原子吸光法
 - ETAAS 電気加熱原子吸光法
- その他は名称をご記入下さい。

| 0 | 試料1分析日 | | 試料2分析日 | | | |
|----|--------|---|--------|---|---|---|
| | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Li | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Be | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Al | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Si | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Ca | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Mn | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Fe | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Ni | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Cu | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Zn | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Ga | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Ge | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Se | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Zr | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Pd | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| La | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Ce | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |
| Pb | 年 | 月 | 日 | 年 | 月 | 日 |

マグネシウム標準物質
共同実験分析結果報告シート

装置・分析条件など

試験機関名

欄にインプットして下さい。

| 成分 | AAS | | | | | | ICP-AES | | | | ICP-MS | | | その他 | | | |
|----|-----|------------|------------------------|--------------|-------|-------|---------|------------|------------------------|-----------------|--------|--------|------------------------|------|-----|--|--|
| | 装置名 | 測定波長 nm | 検量線法 標準添加法 内標準元素 | 採用した方法(○を記入) | | | 装置名 | 測定波長 nm | 検量線法 標準添加法 内標準元素 | 水素化物法 (○を記入) | 装置名 | 測定m/z数 | 検量線法 標準添加法 内標準元素 | 分析方法 | 装置名 | | |
| | | | | フレイム法 | 水素化物法 | 電気加熱法 | | | | | | | | | | | |
| Li | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Be | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mn | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ni | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cu | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zn | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ga | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ge | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Se | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Zr | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pd | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| La | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ce | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pb | | | | | | | | | | | | | | | | | |

このシートはAAS, ICP-AES及びICP-MSを対象としています。それ以外の方法を適用された場合は原理・装置形式等をその他にご記入下さい。

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0141

高純度マグネシウム認証標準物質
微量元素分析用
Mg9990

本標準物質は、アルミニウム (Al)、シリコン (Si)、カルシウム (Ca)、マンガン (Mn)、銅 (Cu) 及び ガリウム (Ga) の 6 成分の含有率を認証したマグネシウム認証標準物質である。その認証値を不確かさとともに表 1 に示す。リチウム (Li)、鉄 (Fe)、亜鉛 (Zn) 及び 鉛 (Pb) については、参考値として表 2 に示す。ニッケル (Ni)、ゲルマニウム (Ge)、セレン (Se)、ジルコニウム (Zr)、ランタン(La) 及び セリウム (Ce) については、参照値として表 3 に示す。

本標準物質は、マグネシウム金属またはそれと類似したマトリックスをもつ金属試料に含まれるこれらの無機成分の分析に当たり、分析して得られた分析値を認証値と比較することによって分析結果が妥当であるかどうかを判断するのに有用である。試料形状は直径 50 mm、厚さ 20 mm のディスク状であり、アルミニウム袋に真空封入され、プラスチック製の箱に収納されている。

表 1 認証値 (成分含有率)

| 成分 | 認証値 ± 不確かさ ^{注1)} | | | 所間標準 偏差 ^{注2)} (SD) | 表示単位 | 採用 データ数 (N) | 分析方法 本文中 認証値の決定方法 1. 参照 |
|----|---------------------------|---|-----|-----------------------------------|------|-------------------|-------------------------------|
| Al | 137 | ± | 5 | 9 | µg/g | 17 | ①,②,③,④ |
| Si | 216 | ± | 11 | 21 | µg/g | 16 | ①,②,③ |
| Ca | 121 | ± | 9 | 16 | µg/g | 14 | ①,②,③ |
| Mn | 208 | ± | 12 | 22 | µg/g | 17 | ①,②,③ |
| Cu | 8.9 | ± | 0.7 | 1.2 | µg/g | 15 | ①,②,③ |
| Ga | 1.3 | ± | 0.2 | 0.2 | µg/g | 8 | ①,② |

注 1) 不確かさは認証値決定のための共同実験で得られた平均値の 95 % 信頼限界 ($U_{95\%}$) であり、 $(t \times SD) / \sqrt{N}$ で計算した (t : t 分布表による)。

注 2) 標準物質の使用者がその分析値を評価するとき、上記の不確かさのほか、SD を考慮するのが妥当である (本認証書付録参照)。

表 2 参考値 (成分含有率)

| 成分 | 参考値 | 表示単位 | 採用 データ数 (N) | 分析方法 本文中 認証値の決定方法 1. 参照 |
|----|------|------|----------------|----------------------------|
| Li | 0.27 | µg/g | 7 | ①, ② |

| | | | | |
|----|-----|------|----|---------|
| Fe | 18 | μg/g | 16 | ①, ②, ③ |
| Zn | 23 | μg/g | 14 | ①, ②, ③ |
| Pb | 3.2 | μg/g | 8 | ①, ②, ③ |

表 3 参照値 (成分含有率)

| 成分 | 参照値 | 表示単位 |
|----------------------------------|--------|------|
| 分析方法は、本文中 認証値の決定方法 1. 記載の①, ②による | | |
| Ni | 0.47 | μg/g |
| 分析方法は、本文中 認証値の決定方法 1. 記載の①による | | |
| Ge | 0.0098 | μg/g |
| Se | 0.0099 | μg/g |
| Zr | 0.015 | μg/g |
| La | 0.028 | μg/g |
| Ce | 0.062 | μg/g |

使用上の注意

1. 本標準物質をアルミニウム袋から取り出すときは、できるだけ清浄な環境で行う。直接手で触れないようにする。
2. 化学分析用に切片試料を採取する場合には、ディスク面に直角にボーリングする。その際、あらかじめドリル（直径 10 mm 以下）をエタノールなどで清浄にしておいて、切粉が酸化しない程度の力を与えてボーリングを行う。なお、ドリルに替えて他の切削工具類を用いてもよい。
微粉末切粉は発火性であるので注意する。
3. 切粉試料の大きさは 10 mm 以下とし、微細粉を除いて集めた後、よく混ぜ合わせてデシケーター中で放冷する。

保管上の注意

1. 本標準物質は、薬品を取り扱う部屋を避け、なるべく清浄な雰囲気常温の室内で保管する。容器外部からの汚染を防ぐために、容器を箱あるいはプラスチックフィルムバッグに入れておくのが安全である。できればクリーンルームで保管することが望ましい。
2. マグネシウムは他の金属との混ぜ合わせないよう注意する。終了後、アルミニウムに包んで保存する。

計量トレーサビリティ

本標準物質の認証値は、標準液を含む測定の手順について標準物質委員会により十分妥当性が確認された分析方法に従って得られた分析値に基づいており、ISO/IEC Guide 99^{文献1)} 2.41 項に述べられた「測定方法のトレーサビリティ」を確保している。

標準物質の作製方法

不二ライトメタル（株）にて、JIS H 2150^{文献2)} / ISO 8287^{文献3)}に準拠した Mg9990A のトインゴットを購入し、直径 177 mm、長さ 400 mm のビレットを作製した。この段階でトップ及びボトムの中心部及び周辺部からそれぞれ 5 g の試料を採取し、誘導結合プラズマ発光分光分析法で分析し、均質性を確認した。このビレットを押し出し加工により直径 50 mm、長さ

5000 mm の丸棒にした。これから、直径 50 mm、厚さ 20 mm の製品 240 個切り出した。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献4)}に示す。

均質性の確認

作製した製品のうち、押し出し加工の初端部、中央及び終端部から 3 試料を取り出し、ディスクの中央部と端部 2 か所をドリル(直径 10 mm 以下)でチップングし、誘導結合プラズマ発光分光分析法で試料を 2 回分析し、均質性を確認した。中央部からは ISO/TS 15338:2009^{文献5)}に記載の報告形式にしたがい、グロー放電質量分析法による 77 元素の定量を行い、微量元素の有無と差し引きの純度を確認した。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献4)}に示す。

認証値の決定方法

認証値は、下記の 17 試験機関の参加による共同実験結果を統計処理して得られたものである。ディスク試料の端周部 5 mm を除いてチップングし、採取した 10 g を共同実験試料とした。ランダムに選んだ試料(ディスク別)を各試験機関に配付した。誘導結合プラズマ発光分光分析法については JIS K 0116^{文献6)}に準拠し、サンプリングや試料処理については、JIS H 1331^{文献7)}及びその引用規格に準拠した。参加試験機関において適用された分析方法は以下のとおりである。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献4)}に示す。

1. 分析方法

認証値決定に使用された分析方法は下記のとおりで表 1、表 2、表 3 に番号で表示した。

①：誘導結合プラズマ四重極型質量分析法 (ICP-QMS)、②：誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)、③：蛍光 X 線分析法 (XRF)、④：フレイム原子吸光法 (FAAS)

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2019 年 6 月から 2019 年 12 月の間に行われた。

3. 認証値の決定

報告された 17 試験機関の分析値から Grubbs 検定によって外れ値を棄却した後の、平均値を認証値とした。Grubbs 検定は 99% 信頼の水準のもと行った。不確かさは、認証値を決定するための共同実験で得られた平均値の 95% 信頼限界であり、 $(t \times SD)/\sqrt{N}$ で計算して求めた (t : t 分布表による)。認証値を表 1 に、参考値を表 2 に、参照値を表 3 に示した。なお、均質性評価及び共同実験において相対標準偏差が 20% を超え、50% 以下について、平均値は参考値とした。採用データ数が 3 から 6、相対標準偏差が 100% 以下の元素について、平均値を参照値とした。ICP-QMS 測定のみでも相対標準偏差が 100% 以下の元素について、平均値を参照値とした。

認証日 2020 年 6 月 1 日

認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)

- ・イビデンエンジニアリング株式会社
- ・地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所
- ・権田金属工業株式会社
- ・三協立山株式会社 三協マテリアル社
- ・JFE テクノリサーチ株式会社
- ・株式会社島津テクノリサーチ

- ・中央工産株式会社
- ・TDK株式会社
- ・株式会社戸畑製作所
- ・名古屋市工業研究所 材料技術部 環境技術研究室
- ・名古屋市工業研究所 材料技術部 金属表面技術研究室
- ・日産アーク株式会社
- ・一般社団法人日本海事検定協会
- ・日本金属株式会社
- ・不二ライトメタル株式会社
- ・ミツミ電機株式会社
- ・株式会社リガク

(以上 17 試験機関)

生産及び頒布機関 公益社団法人 日本分析化学会

試料作製機関 不二ライトメタル株式会社

均質性試験機関 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

保管機関 環境テクノス株式会社

認証責任者 公益社団法人 日本分析化学会
標準物質委員会
委員長 上本 道久

標準物質委員会

| | 氏 名 | 所 属 |
|------|--------|---------------------|
| 委員長 | 上本 道久 | 明星大学 |
| 担当理事 | 宮野 博 | 味の素(株) |
| 委 員 | 平井 昭司 | 東京都市大学 名誉教授 |
| 委 員 | 中村 利廣 | 明治大学 名誉教授 |
| 委 員 | 松村 徹 | いであ(株) |
| 委 員 | 上野 博子 | (一財)化学物質評価研究機構 |
| 委 員 | 羽成 修康 | (国研)産業技術総合研究所 |
| 委 員 | 角田 欣一 | 東京大学大学院 |
| 委 員 | 佐野 友春 | (国研)国立環境研究所 |
| 委 員 | 三浦 正寛 | 富士フィルム和光純薬(株) |
| 委 員 | 藤本 京子 | J F Eテクノリサーチ(株) |
| 委 員 | 板橋 大輔 | 日本製鉄(株) |
| 委 員 | 進藤 久美子 | (国研)農業・食品産業技術総合研究機構 |
| 委 員 | 小沢 洋 | 三菱マテリアル(株) |

| | | |
|-----|-------|-------------|
| 事務局 | 大澤 隆雄 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 柿田 和俊 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 小島 勇夫 | (公社)日本分析化学会 |

作業委員会： マグネシウム標準物質作製委員会

| | 氏 名 | 所 属 |
|-----|-------|-----------------|
| 委員長 | 上本 道久 | 明星大学 |
| 委 員 | 菊池 鉄男 | 中央工産(株) |
| 委 員 | 佐々木美波 | 不二ライトメタル(株) |
| 委 員 | 駒井 浩 | (一社)日本マグネシウム協会 |
| 委 員 | 中村 利廣 | 明治大学 名誉教授 |
| 委 員 | 川田 哲 | (国研)物質・材料研究機構 |
| 委 員 | 野呂 純二 | (株)日産アーク |
| 委 員 | 藤本 京子 | J F Eテクノリサーチ(株) |
| 委 員 | 板橋 大輔 | 日本製鉄(株) |
| 委 員 | 小沢 洋 | 三菱マテリアル(株) |
| 事務局 | 小島 勇夫 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 大澤 隆雄 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 柿田 和俊 | (公社)日本分析化学会 |

文献

- 1) ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)
- 2) JIS H 2150:2017, マグネシウム地金
- 3) ISO 8287:2011, Magnesium and magnesium alloys — Unalloyed magnesium — Chemical composition (MOD)
- 4) 日本分析化学会編：開発成果報告書 「マグネシウム認証標準物質 JSAC 0141, JSAC 0142, JSAC 0143, JSAC 0151, JSAC 0152, JSAC 0153, JSAC 0154」 2020 年 (公社)日本分析化学会
*現在, 準備中です。
- 5) ISO/TS 15338:2009, Surface chemical analysis — Glow discharge mass spectrometry (GD-MS) — Introduce to use
- 6) JIS K 0116:2014, 発光分光分析通則
- 7) JIS H 1331:2018, マグネシウム及びマグネシウム合金 — 分析用試料採取方法及び分析方法通則

公益社団法人 日本分析化学会

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1 丁目 26-2 五反田サンハイツ 304 号

TEL : 03 (3490) 3352 FAX : 03 (3490) 3572

付録： 認証値の不確かさと所間標準偏差について

－その利用上の注意－

この認証書には認証値の不確かさと所間（室間）標準偏差（ SD ）とが示されている。所間標準偏差は認証値決定のために共同実験に参加した試験所の測定値（異常値を除いた後）の平均値を基準として求めた標準偏差である。

認証値の後に±を付けて記された不確かさは、平均値（認証値）の95%信頼限界（ $U_{95\%}$ ）の値で、下記の式から求めたものである。

$$U_{95\%} = t \times SD / \sqrt{N} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで t : スチューデントの t

SD : 所間標準偏差

N : データを採用した試験所数

不確かさと所間標準偏差の違いを N が 20 の場合を例として下図に示す。図中で曲線 a は、平均値を 0 の位置とし、 SD を 1 とし、その SD を σ とし求めた正規分布である。曲線 b は、 N が 20 の場合に $t = 2.093$ であるため、 $U_{95\%} (= 2\sigma)$ が 約 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$ の 1/2 を σ とし描いた正規分布である。なお、図中の横軸は SD の倍数 k を目盛りとした。

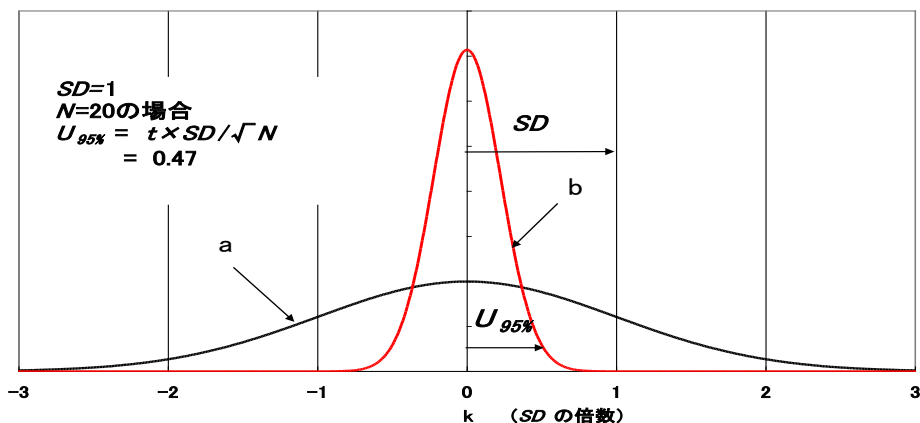


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

この図における $U_{95\%}$ の分布は、共同実験における平均値（認証値）の不確かさの分布であるので、この標準物質のユーザーがそれを分析した場合にその結果がこの不確かさの範囲に入ることを要求するものではない。

一般に、試験所において標準物質を分析したとき、その結果と認証値との差は所間標準偏差の 2 倍（ $2SD$ ）以内にあることが望ましい。これは技能試験において次の(2)式で求める z スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の得た値} - \text{認証値}) / SD \quad \dots \dots \dots (2)$$

しかしながら、試験所において長期間にわたり繰り返し分析を行った場合の累積平均値と認証値との差（バイアス）は $U_{95\%}$ （不確かさ）以内であることが望ましい。

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0142

高純度マグネシウム認証標準物質
微量元素分析用
Mg9995

本標準物質は、アルミニウム (Al)、シリコン (Si)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga) 及び 鉛 (Pb) の 6 成分の含有率を認証したマグネシウム認証標準物質である。その認証値を不確かさとともに表 1 に示す。カルシウム (Ca)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu) 及び セリウム (Ce) については、参考値として表 2 に示す。リチウム (Li)、ランタン(La)、ゲルマニウム (Ge) 及び セレン (Se) については、参照値として表 3 に示す。

本標準物質は、マグネシウム金属またはそれと類似したマトリックスをもつ金属試料に含まれるこれらの無機成分の分析に当たり、分析して得られた分析値を認証値と比較することによって分析結果が妥当であるかどうかを判断するのに有用である。試料形状は直径 50 mm、厚さ 20 mm のディスク状であり、アルミニウム袋に真空封入され、プラスチック製の箱に収納されている。

表 1 認証値 (成分含有率)

| 成分 | 認証値 ± 不確かさ ^{注1)} | | | 所間標準 偏差 ^{注2)} (SD) | 表示単位 | 採用 データ数 (N) | 分析方法 本文中 認証値の決定方法 1. 参照 |
|----|---------------------------|---|-----|-----------------------------------|------|-------------------|-------------------------------|
| Al | 66 | ± | 3 | 7 | µg/g | 17 | ①, ②, ③, ④ |
| Si | 72 | ± | 7 | 13 | µg/g | 16 | ①, ②, ③ |
| Mn | 101 | ± | 5 | 10 | µg/g | 16 | ①, ②, ③ |
| Zn | 21 | ± | 2 | 3 | µg/g | 14 | ①, ②, ③ |
| Ga | 1.1 | ± | 0.1 | 0.1 | µg/g | 7 | ①, ② |
| Pb | 3.6 | ± | 0.7 | 0.7 | µg/g | 7 | ①, ②, ③ |

注 1) 不確かさは認証値決定のための共同実験で得られた平均値の 95% 信頼限界 ($U_{95\%}$) であり、 $(t \times SD) / \sqrt{N}$ で計算した (t : t 分布表による)。

注 2) 標準物質の使用者がその分析値を評価するとき、上記の不確かさのほか、SD を考慮するのが妥当である (本認証書付録参照)。

表 2 参考値 (成分含有率)

| 成分 | 参考値 | 表示単位 | 採用 データ数 (N) | 分析方法 本文中 認証値の決定方法 1. 参照 |
|----|-----|------|----------------|----------------------------|
| Ca | 35 | µg/g | 14 | ①, ②, ③ |

| | | | | |
|----|------|------|----|---------|
| Fe | 10 | μg/g | 15 | ①, ②, ③ |
| Ni | 0.69 | μg/g | 9 | ①, ② |
| Cu | 1.4 | μg/g | 11 | ①, ②, ③ |
| Ce | 0.31 | μg/g | 8 | ①, ② |

表 3 参照値 (成分含有率)

| 成分 | 参照値 | 表示単位 |
|----------------------------------|--------|------|
| 分析方法は、本文中 認証値の決定方法 1. 記載の①, ②による | | |
| Li | 0.053 | μg/g |
| La | 0.12 | μg/g |
| 分析方法は、本文中 認証値の決定方法 1. 記載の①による | | |
| Ge | 0.015 | μg/g |
| Se | 0.0032 | μg/g |

使用上の注意

4. 本標準物質をアルミニウム袋から取り出すときは、できるだけ清浄な環境で行う。直接手で触れないようにする。
5. 化学分析用に切片試料を採取する場合には、ディスク面に直角にボーリングする。その際、あらかじめドリル（直径 10 mm 以下）をエタノールなどで清浄にしておいて、切粉が酸化しない程度の力を与えてボーリングを行う。なお、ドリルに替えて他の切削工具類を用いてもよい。
微粉末切粉は発火性であるので注意する。
6. 切粉試料の大きさは 10 mm 以下とし、微細粉を除いて集めた後、よく混ぜ合わせてデシケーター中で放冷する。

保管上の注意

1. 本標準物質は、薬品を取り扱う部屋を避け、なるべく清浄な雰囲気の中での室内で保管する。容器外部からの汚染を防ぐために、容器を箱あるいはプラスチックフィルムバッグに入れておくのが安全である。できればクリーンルームで保管することが望ましい。
2. マグネシウムは他の金属との混ぜ合わせないよう注意する。終了後、アルミニウムに包んで保存する。

計量トレーサビリティ

本標準物質の認証値は、標準液を含む測定の手順について標準物質委員会により十分妥当性が確認された分析方法に従って得られた分析値に基づいており、ISO/IEC Guide 99^{文献1)} 2.41 項に述べられた「測定方法のトレーサビリティ」を確保している。

標準物質の作製方法

不二ライトメタル（株）にて、JIS H 2150^{文献2)} / ISO 8287^{文献3)}に準拠した Mg9990A 及び Mg9999A のインゴットを購入し、同率で熔融混合した後、直径 177 mm、長さ 400 mm のピレットを作製した。この段階でトップ及びボトムを中心部及び周辺部からそれぞれ 5 g の試料を採取し、誘導結合プラズマ発光分光分析法で分析し、均質性を確認した。このピレットを押し出し加工により直径 50 mm、長さ 5000 mm の丸棒にした。これから、直径 50 mm、厚さ 20

mm の製品 240 個切り出した。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献 4)} に示す。

均質性の確認

作製した製品のうち、押し出し加工の初端部、中央及び終端部から 3 試料を取り出し、ディスクの中央部と端部 2 か所をドリル(直径 10 mm 以下)でチップングし、誘導結合プラズマ発光分光分析法で試料を 2 回分析し、均質性を確認した。中央部からは ISO/TS 15338:2009^{文献 5)}に記載の報告形式にしたがい、グロー放電質量分析法による 77 元素の定量を行い、微量元素の有無と差し引きの純度を確認した。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献 4)} に示す。

認証値の決定方法

認証値は、下記の 17 試験機関の参加による共同実験結果を統計処理して得られたものである。ディスク試料の端周部 5 mm を除いてチップングし、採取した 10 g を共同実験試料とした。ランダムに選んだ試料(ディスク別)を各試験機関に配付した。誘導結合プラズマ発光分光分析法については JIS K 0116^{文献 6)}に準拠し、サンプリングや試料処理については、JIS H 1331^{文献 7)}及びその引用規格に準拠した。参加試験機関において適用された分析方法は以下のとおりである。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献 4)} に示す。

1. 分析方法

認証値決定に使用された分析方法は下記のとおりで表 1、表 2、表 3 に番号で表示した。

①：誘導結合プラズマ四重極型質量分析法 (ICP-QMS)、②：誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)、③：蛍光 X 線分析法 (XRF)、④：フレイム原子吸光法 (FAAS)

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2019 年 6 月から 2019 年 12 月の間に行われた。

3. 認証値の決定

報告された 17 試験機関の分析値から Grubbs 検定によって外れ値を棄却した後の、平均値を認証値とした。Grubbs 検定は 99% 信頼の水準のもと行った。不確かさは、認証値を決定するための共同実験で得られた平均値の 95% 信頼限界であり、 $(t \times SD)/\sqrt{N}$ で計算して求めた (t : t 分布表による)。認証値を表 1 に、参考値を表 2 に、参照値を表 3 に示した。なお、均質性評価及び共同実験において相対標準偏差が 20% を超え、50% 以下について、平均値は参考値とした。採用データ数が 3 から 6、相対標準偏差が 100% 以下の元素について、平均値を参照値とした。ICP-QMS 測定のみでも相対標準偏差が 100% 以下の元素について、平均値を参照値とした。

認証日 2020 年 6 月 1 日

認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)

- ・イビデンエンジニアリング株式会社
- ・地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所
- ・権田金属工業株式会社
- ・三協立山株式会社 三協マテリアル社
- ・J F E テクノリサーチ株式会社
- ・株式会社島津テクノリサーチ
- ・中央工産株式会社

- ・TDK株式会社
- ・株式会社戸畑製作所
- ・名古屋市工業研究所 材料技術部 環境技術研究室
- ・名古屋市工業研究所 材料技術部 金属表面技術研究室
- ・日産アーク株式会社
- ・一般社団法人日本海事検定協会
- ・日本金属株式会社
- ・不二ライトメタル株式会社
- ・ミツミ電機株式会社
- ・株式会社リガク

(以上 17 試験機関)

生産及び頒布機関 公益社団法人 日本分析化学会

試料作製機関 不二ライトメタル株式会社

均質性試験機関 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

保管機関 環境テクノス株式会社

認証責任者 公益社団法人 日本分析化学会
標準物質委員会
委員長 上本 道久

標準物質委員会

| | 氏 名 | 所 属 |
|------|--------|---------------------|
| 委員長 | 上本 道久 | 明星大学 |
| 担当理事 | 宮野 博 | 味の素(株) |
| 委 員 | 平井 昭司 | 東京都市大学 名誉教授 |
| 委 員 | 中村 利廣 | 明治大学 名誉教授 |
| 委 員 | 松村 徹 | いであ(株) |
| 委 員 | 上野 博子 | (一財)化学物質評価研究機構 |
| 委 員 | 羽成 修康 | (国研)産業技術総合研究所 |
| 委 員 | 角田 欣一 | 東京大学大学院 |
| 委 員 | 佐野 友春 | (国研)国立環境研究所 |
| 委 員 | 三浦 正寛 | 富士フィルム和光純薬(株) |
| 委 員 | 藤本 京子 | JFEテクノリサーチ(株) |
| 委 員 | 板橋 大輔 | 日本製鉄(株) |
| 委 員 | 進藤 久美子 | (国研)農業・食品産業技術総合研究機構 |
| 委 員 | 小沢 洋 | 三菱マテリアル(株) |
| 事務局 | 大澤 隆雄 | (公社)日本分析化学会 |

| | | |
|-----|-------|-------------|
| 事務局 | 柿田 和俊 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 小島 勇夫 | (公社)日本分析化学会 |

作業委員会： マグネシウム標準物質作製委員会

| | 氏 名 | 所 属 |
|-----|-------|----------------|
| 委員長 | 上本 道久 | 明星大学 |
| 委 員 | 菊池 鉄男 | 中央工産(株) |
| 委 員 | 佐々木美波 | 不二ライトメタル(株) |
| 委 員 | 駒井 浩 | (一社)日本マグネシウム協会 |
| 委 員 | 中村 利廣 | 明治大学 名誉教授 |
| 委 員 | 川田 哲 | (国研)物質・材料研究機構 |
| 委 員 | 野呂 純二 | (株)日産アーク |
| 委 員 | 藤本 京子 | JFEテクノリサーチ(株) |
| 委 員 | 板橋 大輔 | 日本製鉄(株) |
| 委 員 | 小沢 洋 | 三菱マテリアル(株) |
| 事務局 | 小島 勇夫 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 大澤 隆雄 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 柿田 和俊 | (公社)日本分析化学会 |

文献

- 1) ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)
- 2) JIS H 2150:2017, マグネシウム地金
- 3) ISO 8287:2011, Magnesium and magnesium alloys — Unalloyed magnesium — Chemical composition (MOD)
- 4) 日本分析化学会編：開発成果報告書 「マグネシウム認証標準物質 JSAC 0141, JSAC 0142, JSAC 0143, JSAC 0151, JSAC 0152, JSAC 0153, JSAC 0154」 2020年(公社)日本分析化学会
*現在, 準備中です。
- 5) ISO/TS 15338:2009, Surface chemical analysis — Glow discharge mass spectrometry (GD-MS) — Introduce to use
- 6) JIS K 0116:2014, 発光分光分析通則
- 7) JIS H 1331:2018, マグネシウム及びマグネシウム合金 — 分析用試料採取方法及び分析方法通則

公益社団法人 日本分析化学会

〒141-0031 東京都品川区西五反田1丁目26-2 五反田サンハイツ 304号

TEL : 03 (3490) 3352 FAX : 03 (3490) 3572

付録： 認証値の不確かさと所間標準偏差について

－その利用上の注意－

この認証書には認証値の不確かさと所間（室間）標準偏差（ SD ）とが示されている。所間標準偏差は認証値決定のために共同実験に参加した試験所の測定値（異常値を除いた後）の平均値を基準として求めた標準偏差である。

認証値の後に±を付けて記された不確かさは、平均値（認証値）の95%信頼限界（ $U_{95\%}$ ）の値で、下記の式から求めたものである。

$$U_{95\%} = t \times SD / \sqrt{N} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで t : スチューデントの t

SD : 所間標準偏差

N : データを採用した試験所数

不確かさと所間標準偏差の違いを N が 20 の場合を例として下図に示す。図中で曲線 a は、平均値を 0 の位置とし、 SD を 1 とし、その SD を σ とし求めた正規分布である。曲線 b は、 N が 20 の場合に $t = 2.093$ であるため、 $U_{95\%} (= 2\sigma)$ が 約 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$ の 1/2 を σ とし描いた正規分布である。なお、図中の横軸は SD の倍数 k を目盛りとした。

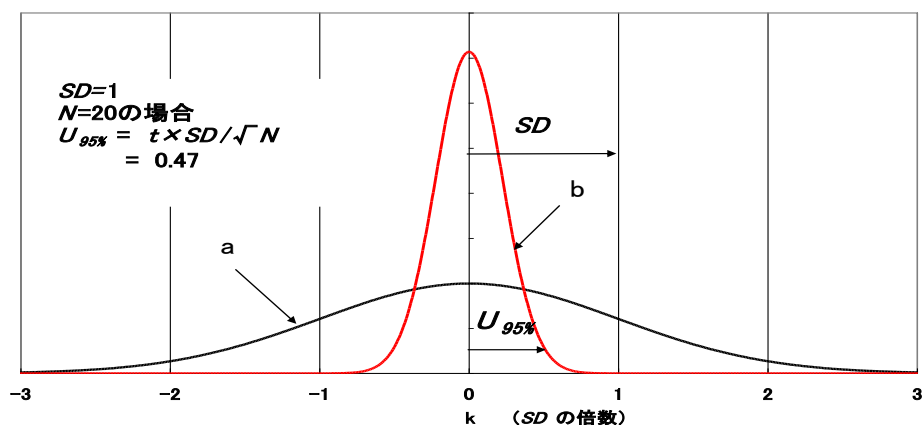


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

この図における $U_{95\%}$ の分布は、共同実験における平均値（認証値）の不確かさの分布であるので、この標準物質のユーザーがそれを分析した場合にその結果がこの不確かさの範囲に入ることを要求するものではない。

一般に、試験所において標準物質を分析したとき、その結果と認証値との差は所間標準偏差の 2 倍（ $2SD$ ）以内にあることが望ましい。これは技能試験において次の(2)式で求める z スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の得た値} - \text{認証値}) / SD \quad \dots \dots \dots (2)$$

しかしながら、試験所において長期間にわたり繰り返し分析を行った場合の累積平均値と認証値との差（バイアス）は $U_{95\%}$ （不確かさ）以内であることが望ましい。

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0143

高純度マグネシウム認証標準物質
微量元素分析用
Mg9999

本標準物質は、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn) 及び ガリウム (Ga) の 3 成分の含有率を認証したマグネシウム認証標準物質である。その認証値を不確かさとともに表 1 に示す。アルミニウム (Al)、シリコン (Si)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu) 及び 鉛 (Pb) については、参考値として表 2 に示す。ランタン(La)、セリウム (Ce) 及び ジルコニウム (Zr) については、参照値として表 3 に示す。

本標準物質は、マグネシウム金属またはそれと類似したマトリックスをもつ金属試料に含まれるこれらの無機成分の分析に当たり、分析して得られた分析値を認証値と比較することによって分析結果が妥当であるかどうかを判断するのに有用である。試料形状は直径 50 mm、厚さ 20 mm のディスク状であり、アルミニウム袋に真空封入され、プラスチック製の箱に収納されている。

表 1 認証値 (成分含有率)

| 成分 | 認証値 ± 不確かさ ^{注1)} | | | 所間標準 偏差 ^{注2)} (SD) | 表示単位 | 採用 データ数 (N) | 分析方法 本文中 認証値の決定方法 1. 参照 |
|----|---------------------------|---|-----|-----------------------------------|------|-------------------|-------------------------------|
| Mn | 16 | ± | 1 | 2 | µg/g | 15 | ①,②,③ |
| Zn | 14 | ± | 1 | 1 | µg/g | 14 | ①,②,③ |
| Ga | 1.2 | ± | 0.1 | 0.1 | µg/g | 7 | ①,② |

注 1) 不確かさは認証値決定のための共同実験で得られた平均値の 95% 信頼限界 ($U_{95\%}$) であり、 $(t \times SD) / \sqrt{N}$ で計算した (t : t 分布表による)。

注 2) 標準物質の使用者がその分析値を評価するとき、上記の不確かさのほか、SD を考慮するのが妥当である (本認証書付録参照)。

表 2 参考値 (成分含有率)

| 成分 | 参考値 | 表示単位 | 採用 データ数 (N) | 分析方法 本文中 認証値の決定方法 1. 参照 |
|----|------|------|----------------|----------------------------|
| Al | 4.8 | µg/g | 11 | ①, ②, ③, ④ |
| Si | 19 | µg/g | 13 | ①, ②, ③ |
| Fe | 9.6 | µg/g | 15 | ①, ②, ③ |
| Ni | 0.75 | µg/g | 8 | ①, ② |

| | | | | |
|----|-----|------|----|---------|
| Cu | 1.1 | μg/g | 10 | ①, ②, ③ |
| Pb | 3.7 | μg/g | 8 | ①, ②, ③ |

表3 参照値 (成分含有率)

| 成分 | 参照値 | 表示単位 |
|---------------------------------|-------|------|
| 分析方法は、本文中 認証値の決定方法1. 記載の①, ②による | | |
| La | 0.060 | μg/g |
| Ce | 0.22 | μg/g |
| 分析方法は、本文中 認証値の決定方法1. 記載の①による | | |
| Zr | 0.023 | μg/g |

使用上の注意

7. 本標準物質をアルミニウム袋から取り出すときは、できるだけ清浄な環境で行う。直接手で触れないようにする。
8. 化学分析用に切片試料を採取する場合には、ディスク面に直角にボーリングする。その際、あらかじめドリル（直径 10 mm 以下）をエタノールなどで清浄にしておいて、切粉が酸化しない程度の力を与えてボーリングを行う。なお、ドリルに替えて他の切削工具類を用いてもよい。
微粉末切粉は発火性であるので注意する。
9. 切粉試料の大きさは 10 mm 以下とし、微細粉を除いて集めた後、よく混ぜ合わせてデシケーター中で放冷する。

保管上の注意

1. 本標準物質は、薬品を取り扱う部屋を避け、なるべく清浄な雰囲気の中での室内で保管する。容器外部からの汚染を防ぐために、容器を箱あるいはプラスチックフィルムバッグに入れておくのが安全である。できればクリーンルームで保管することが望ましい。
2. マグネシウムは他の金属との混ぜ合わせないよう注意する。終了後、アルミニウムに包んで保存する。

計量トレーサビリティ

本標準物質の認証値は、標準液を含む測定の手順について標準物質委員会により十分妥当性が確認された分析方法に従って得られた分析値に基づいており、ISO/IEC Guide 99^{文献1)} 2.41 項に述べられた「測定方法のトレーサビリティ」を確保している。

標準物質の作製方法

不二ライトメタル（株）にて、JIS H 2150^{文献2)} / ISO 8287^{文献3)}に準拠した Mg9999A のトインゴットを購入し、直径 177 mm、長さ 400 mm のビレットを作製した。この段階でトップ及びボトムを中心部及び周辺部からそれぞれ 5 g の試料を採取し、誘導結合プラズマ発光分光分析法で分析し、均質性を確認した。このビレットを押し出し加工により直径 50 mm、長さ 5000 mm の丸棒にした。これから、直径 50 mm、厚さ 20 mm の製品 240 個切り出した。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献4)}に示す。

均質性の確認

作製した製品のうち、押し出し加工の初端部、中央及び終端部から3試料を取り出し、ディスクの中央部と端部2か所をドリル(直径10mm以下)でチップングし、誘導結合プラズマ発光分光分析法で試料を2回分析し、均質性を確認した。中央部からはISO/TS 15338:2009^{文献5)}に記載の報告形式にしたがい、グロー放電質量分析法による77元素の定量を行い、微量元素の有無と差し引きの純度を確認した。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献4)}に示す。

認証値の決定方法

認証値は、下記の17試験機関の参加による共同実験結果を統計処理して得られたものである。ディスク試料の端周部5mmを除いてチップングし、採取した10gを共同実験試料とした。ランダムに選んだ試料(ディスク別)を各試験機関に配付した。誘導結合プラズマ発光分光分析法についてはJIS K 0116^{文献6)}に準拠し、サンプリングや試料処理については、JIS H 1331^{文献7)}及びその引用規格に準拠した。参加試験機関において適用された分析方法は以下のとおりである。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献4)}に示す。

1. 分析方法

認証値決定に使用された分析方法は下記のとおりで表1、表2、表3に番号で表示した。

①：誘導結合プラズマ四重極型質量分析法(ICP-QMS)、②：誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)、③：蛍光X線分析法(XRF)、④：フレイム原子吸光法(FAAS)

2. 共同実験の実施期間

共同実験は2019年6月から2019年12月の間に行われた。

3. 認証値の決定

報告された17試験機関の分析値からGrubbs検定によって外れ値を棄却した後の、平均値を認証値とした。Grubbs検定は99%信頼の水準のもと行った。不確かさは、認証値を決定するための共同実験で得られた平均値の95%信頼限界であり、 $(t \times SD)/\sqrt{N}$ で計算して求めた(t : t 分布表による)。認証値を表1に、参考値を表2に、参照値を表3に示した。なお、均質性評価及び共同実験において相対標準偏差が20%を超え、70%以下について、平均値は参考値とした。採用データ数が3から6、相対標準偏差が100%以下の元素について、平均値を参照値とした。ICP-QMS測定のみでも相対標準偏差が100%以下の元素について、平均値を参照値とした。

認証日 2020年6月1日

認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)

- ・イビデンエンジニアリング株式会社
- ・地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所
- ・権田金属工業株式会社
- ・三協立山株式会社 三協マテリアル社
- ・JFEテクノリサーチ株式会社
- ・株式会社島津テクノリサーチ
- ・中央工産株式会社
- ・TDK株式会社
- ・株式会社戸畑製作所
- ・名古屋市工業研究所 材料技術部 環境技術研究室

- ・名古屋市工業研究所 材料技術部 金属表面技術研究室
- ・日産アーク株式会社
- ・一般社団法人日本海事検定協会
- ・日本金属株式会社
- ・不二ライトメタル株式会社
- ・ミツミ電機株式会社
- ・株式会社リガク

(以上 17 試験機関)

生産及び頒布機関 公益社団法人 日本分析化学会

試料作製機関 不二ライトメタル株式会社

均質性試験機関 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

保管機関 環境テクノス株式会社

認証責任者 公益社団法人 日本分析化学会
標準物質委員会
委員長 上本 道久

標準物質委員会

| | 氏 名 | 所 属 |
|------|--------|---------------------|
| 委員長 | 上本 道久 | 明星大学 |
| 担当理事 | 宮野 博 | 味の素(株) |
| 委 員 | 平井 昭司 | 東京都市大学 名誉教授 |
| 委 員 | 中村 利廣 | 明治大学 名誉教授 |
| 委 員 | 松村 徹 | いであ(株) |
| 委 員 | 上野 博子 | (一財)化学物質評価研究機構 |
| 委 員 | 羽成 修康 | (国研)産業技術総合研究所 |
| 委 員 | 角田 欣一 | 東京大学大学院 |
| 委 員 | 佐野 友春 | (国研)国立環境研究所 |
| 委 員 | 三浦 正寛 | 富士フィルム和光純薬(株) |
| 委 員 | 藤本 京子 | J F Eテクノリサーチ(株) |
| 委 員 | 板橋 大輔 | 日本製鉄(株) |
| 委 員 | 進藤 久美子 | (国研)農業・食品産業技術総合研究機構 |
| 委 員 | 小沢 洋 | 三菱マテリアル(株) |
| 事務局 | 大澤 隆雄 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 柿田 和俊 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 小島 勇夫 | (公社)日本分析化学会 |

作業委員会： マグネシウム標準物質作製委員会

| | 氏 名 | 所 属 |
|-----|-------|-----------------|
| 委員長 | 上本 道久 | 明星大学 |
| 委 員 | 菊池 鉄男 | 中央工産(株) |
| 委 員 | 佐々木美波 | 不二ライトメタル(株) |
| 委 員 | 駒井 浩 | (一社) 日本マグネシウム協会 |
| 委 員 | 中村 利廣 | 明治大学 名誉教授 |
| 委 員 | 川田 哲 | (国研) 物質・材料研究機構 |
| 委 員 | 野呂 純二 | (株)日産アーク |
| 委 員 | 藤本 京子 | J F Eテクノリサーチ(株) |
| 委 員 | 板橋 大輔 | 日本製鉄(株) |
| 委 員 | 小沢 洋 | 三菱マテリアル(株) |
| 事務局 | 小島 勇夫 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 大澤 隆雄 | (公社)日本分析化学会 |
| 事務局 | 柿田 和俊 | (公社)日本分析化学会 |

文献

- 1) ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM)
- 2) JIS H 2150:2017, マグネシウム地金
- 3) ISO 8287:2011, Magnesium and magnesium alloys – Unalloyed magnesium – Chemical composition (MOD)
- 4) 日本分析化学会編：開発成果報告書 「マグネシウム認証標準物質 JSAC 0141, JSAC 0142, JSAC 0143, JSAC 0151, JSAC 0152, JSAC 0153, JSAC 0154」 2020 年 (公社) 日本分析化学会
*現在, 準備中です。
- 5) ISO/TS 15338:2009, Surface chemical analysis – Glow discharge mass spectrometry (GD-MS) – Introduce to use
- 6) JIS K 0116:2014, 発光分光分析通則
- 7) JIS H 1331:2018, マグネシウム及びマグネシウム合金 — 分析用試料採取方法及び分析方法通則

公益社団法人 日本分析化学会

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1 丁目 26-2 五反田サンハイツ 304 号

TEL : 03 (3490) 3352 FAX : 03 (3490) 3572

付録： 認証値の不確かさと所間標準偏差について

－その利用上の注意－

この認証書には認証値の不確かさと所間（室間）標準偏差（ SD ）とが示されている。所間標準偏差は認証値決定のために共同実験に参加した試験所の測定値（異常値を除いた後）の平均値を基準として求めた標準偏差である。

認証値の後に±を付けて記された不確かさは、平均値（認証値）の95%信頼限界（ $U_{95\%}$ ）の値で、下記の式から求めたものである。

$$U_{95\%} = t \times SD / \sqrt{N} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで t : スチューデントの t
 SD : 所間標準偏差
 N : データを採用した試験所数

不確かさと所間標準偏差の違いを N が 20 の場合を例として下図に示す。図中で曲線 a は、平均値を 0 の位置とし、 SD を 1 とし、その SD を σ とし求めた正規分布である。曲線 b は、 N が 20 の場合に $t = 2.093$ であるため、 $U_{95\%} (= 2\sigma)$ が 約 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$ の 1/2 を σ とし描いた正規分布である。なお、図中の横軸は SD の倍数 k を目盛りとした。

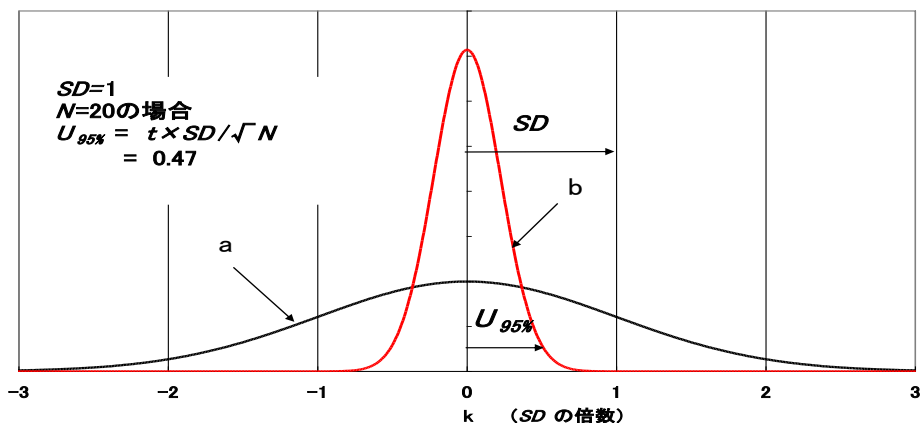


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

この図における $U_{95\%}$ の分布は、共同実験における平均値（認証値）の不確かさの分布であるので、この標準物質のユーザーがそれを分析した場合にその結果がこの不確かさの範囲に入ることを要求するものではない。

一般に、試験所において標準物質を分析したとき、その結果と認証値との差は所間標準偏差の 2 倍（ $2SD$ ）以内にあることが望ましい。これは技能試験において次の(2)式で求める z スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の得た値} - \text{認証値}) / SD \quad \dots \dots \dots (2)$$

しかしながら、試験所において長期間にわたり繰り返し分析を行った場合の累積平均値と認証値との差（バイアス）は $U_{95\%}$ （不確かさ）以内であることが望ましい。