

The Japan Society for Analytical Chemistry

社団法人 日本分析化学会

認 証 書 改 訂 第 1 版

Certified Reference Material
JSAC 0121-B高純度アルミニウム認証標準物質
微量金属成分分析用

本標準物質は、その中に含まれる微量不純物成分としての、けい素 (Si)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、マンガン (Mn)、マグネシウム (Mg)、亜鉛 (Zn)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、ジルコニウム (Zr)及びほう素 (B) の 10 成分の含有率が認証された高純度アルミニウムである。その認証値を表 1 に示す。精密な工業材料としての高純度アルミニウムの材質を評価するにあたり、本標準物質を併行して分析し、その値と認証値とを比較することによって、試料中の上記不純物成分の定量値が妥当であるかどうかを判断するときなどに有用である。

本標準物質 1 個は、辺長 25 mm × 25 mm、厚さ 15 mm のブロックであり、透明プラスチック容器に収納されている。

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)}	採用データ数 (N)
	μg/g	(SD) μg/g	
Si	11.0 ± 0.6	1.1	16
Fe	9.4 ± 0.3	0.7	23
Cu	3.48 ± 0.11	0.25	23
Mn	1.73 ± 0.06	0.15	24
Mg	2.82 ± 0.13	0.30	23
Zn	2.03 ± 0.15	0.34	22
Ti	1.96 ± 0.07	0.14	20
Cr	1.13 ± 0.06	0.14	22
Zr	2.02 ± 0.13	0.27	20
B	1.98 ± 0.11	0.22	17

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、 $(t \times SD) \div N$ 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)。

使用上の注意

標準物質は、その上面を表面研磨後、発光分析や放射化分析などの固体試料分析が可能な分析方法に直接適用できる。これを切断・研磨するなどの加工を行うときは、工具からの汚染を防ぐため、工具を純水、次いでアセトンであらかじめ洗うこと。また素手での取扱いは避ける。加工後の試料は適切な洗浄を行ってから使用すること。使用後は速やかに容器中に収納する。

保管上の注意及び認証値の安定性

本標準物質は、密封して、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。できればクリーンルームで保管することが望ましい。

安定性又は有効期限については、冷暗所で保存すれば認証値に変化は起こらないと考えられるが、今後定期的に安定性試験を実施し、結果が得られ次第、本会誌・ホームページなどで報告する。

標準物質の製造方法及び均質性の確認

本標準物質の原料は三菱化学(株)直江津事業所で 99.998%高純度アルミニウム溶湯に目的金属成分を添加して製造された。径 185 mm、長さ 1400 mm の円柱ビレットとして得られた素材について、中央 900 mm を厚さ 30 mm で切断し、ディスク 30 枚を作製、そのうち 5 枚を抜き取ってグロー放電質量分析法を用い均質性確認を行なった。目的金属成分の相対標準偏差 (RSD) は 1.6%から 9.6%であった。

均質性試験及び共同実験に用いた残りのディスクについて、表皮約 2 mm を旋盤で削り取り、ブロック 17 個を切り出し、フライス盤でそれぞれを辺長 25 mm×25 mm、厚さ 15 mm に加工してブロック状標準物質とした。

認証値の決定方法

1. 認証値の決定のための分析は金属の分析に熟達した 13 の試験機関の参加による共同実験によった。
2. 均質性試験に用いた以外のディスク 1 枚について、表皮約 2 mm を旋盤で削り取り、ついでフライス盤でチップ状に加工したものを共同実験試料として試験機関に配布した。
3. 分析方法は、誘導結合プラズマ-質量分析法 (ICP-MS 法) を中心に、中性子放射化分析、グロー放電-質量分析法、誘導結合プラズマ-発光分光分析法 (ICP-AES 法)、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法などが適用され、また一部の成分には吸光光度法も適用された。

ICP-MS 法のためには、「JIS H 1307 アルミニウム及びアルミニウム合金の ICP-AES 法」に準拠した分析試料調製法 (過酸化水素添加-塩酸分解法)と、参考法として Cu、Ni、Zn、Mn のための溶媒抽出法 (Al マトリックス軽減) について簡単な分析マニュアルを参加試験機関に配付したが、その他の方法については各試験機関の任意の方法によった。

4. 共同実験は 2000 年から 2001 年の間に実施された。
5. 認証値の決定

報告された分析値についてロバスト法による z スコアを計算し、その絶対値が 3 以上の報告値を異常値として棄却した。その後、通常の統計手法によって得た平均値を認証値とし、95%信頼限界をその不確かさとした。

認証日付 2004 年 3 月 18 日

認証値決定に協力した分析機関 (五十音順)

財団法人 神奈川高度技術支援財団
鋼管計測株式会社 (現 JFE テクノリサーチ (株))
株式会社 コベルコ科研
昭和電工株式会社
真空冶金株式会社
住友化学工業株式会社
住友金属テクノロジー株式会社
大同製鋼株式会社

株式会社 日軽分析センター
 株式会社 日鐵テクノロジーサーチ
 三菱化学株式会社 直江津事業所
 三菱マテリアル株式会社
 武蔵工業大学 工学部

以上 13 試験機関

生産及び頒布機関 社団法人 日本分析化学会

素材製造機関 三菱化学株式会社 直江津事業所

試料調製機関 株式会社 上越テクノセンター

認証責任者 社団法人 日本分析化学会
 分析信頼性委員会
 委員長 高田 芳矩

作業委員会：高純度アルミニウム認証標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	倉橋 正保	独立行政法人 産業技術総合研究所 計測標準研究部門
委員	平井 昭司	武蔵工業大学 工学部
委員	石橋 耀一	日本鋼管テクノロジーサービス株式会社 (現 JFE テクノロジーサーチ(株))
委員	岩崎 廉	神奈川県産業技術総合研究所
委員	牛木 豊広	株式会社 上越テクノセンター
委員	小野 昭紘	社団法人 日本分析化学会
事務局	川戸 則隆	同上
事務局	坂田 衛	同上
事務局	柿田 和俊	同上

問合せ先

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)3351 FAX 03(3490)3572

発行日：2004 年 4 月 18 日

改訂日：2008 年 7 月 30 日 改訂 第 1 版

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。

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

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 として、その SD を $U_{95\%}$ 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、 $U_{95\%} (= 2.093)$ が 約 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$ の 1/2 を SD 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。

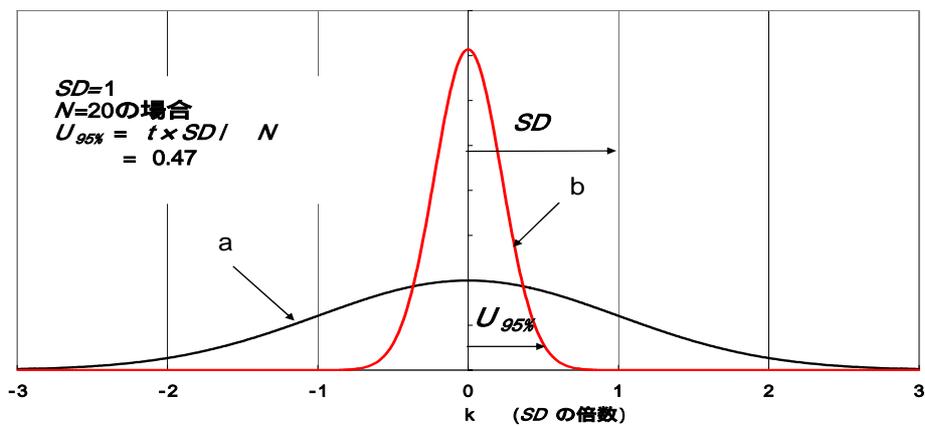


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差として描いた正規分布

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。

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。

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

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。

附属書

技術報告書

この技術報告書はチップ状高純度アルミニウム標準物質 JSAC 0121-B の作製の原材料として用いた金属元素スパイク高純度アルミニウムの均質性を検討するために行った試験に関するものである。附属書として認証書に添付する。

高純度アルミニウム標準物質作製小委員会
委員長 倉橋 正保

1. 均質性試験結果

ピレットからの均質試験試料の採取位置を図 - 1 に示す。採取した試料のうち 5 個について試料作製工場におけるが実施したグロー放電質量分析法による分析結果を表 1 に、成分含有率と相対標準偏差との関係を図 2 に示す。相対標準偏差値の高いものが見られるが、成分含有量との相関が見られるため、それはその成分の均質性の問題によるのではなく、分析法自身のばらつきによると思われる。

表 - 1 均質性調査結果

分析方法:GD-MS
単位:μg/g

ピレットからの採取位置	1		8		15		23		30		平均	標準偏差	相対標準偏差 (%)	
	繰返し	1	2	1	2	1	2	1	2	1				2
成分	Si	11.0	11.2	11.5	11.3	11.5	11.2	11.1	11.3	11.0	11.3	11.24	0.18	1.6
	Fe	12.8	12.5	12.7	12.8	12.9	12.4	12.4	12.6	12.8	12.3	12.62	0.21	1.7
	Cu	4.0	3.8	3.9	3.8	3.6	3.6	3.9	3.7	3.6	3.6	3.75	0.15	4.0
	Mn	2.2	2.0	2.0	2.0	1.9	2.1	2.1	2.0	1.9	2.0	2.02	0.09	4.5
	Mg	3.4	3.5	3.5	3.5	3.3	3.6	3.4	3.4	3.4	3.6	3.46	0.10	2.8
	Zn	2.9	2.8	2.7	2.7	2.7	2.8	2.8	2.8	2.7	2.7	2.76	0.07	2.5
	Ti	2.4	1.9	2.0	2.2	2.1	1.9	2.2	2.0	1.7	2.0	2.04	0.20	9.6
	Cr	1.3	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2	1.3	1.2	1.1	1.1	1.19	0.07	6.2
	Zr	2.4	2.1	2.3	2.5	2.3	2.0	2.3	2.4	2.3	2.2	2.28	0.15	6.5
	B	2.2	2.4	2.5	2.4	2.5	2.3	2.3	2.4	2.4	2.6	2.4	0.12	4.8
	Ni	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8	1.7	1.72	0.04	2.5
V	2.0	1.8	1.9	2.0	1.9	1.8	2.0	1.9	1.6	1.8	1.87	0.13	6.7	

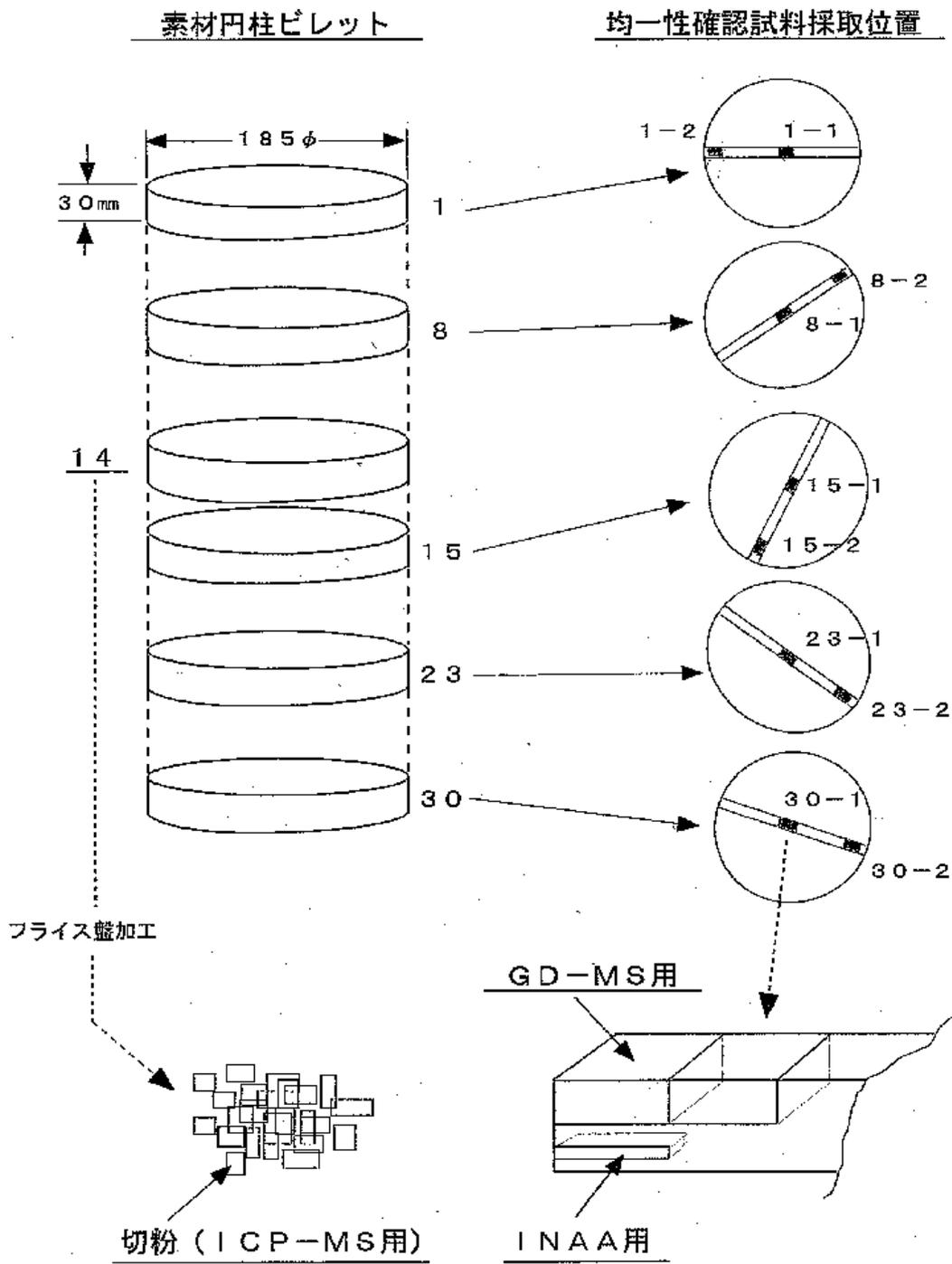
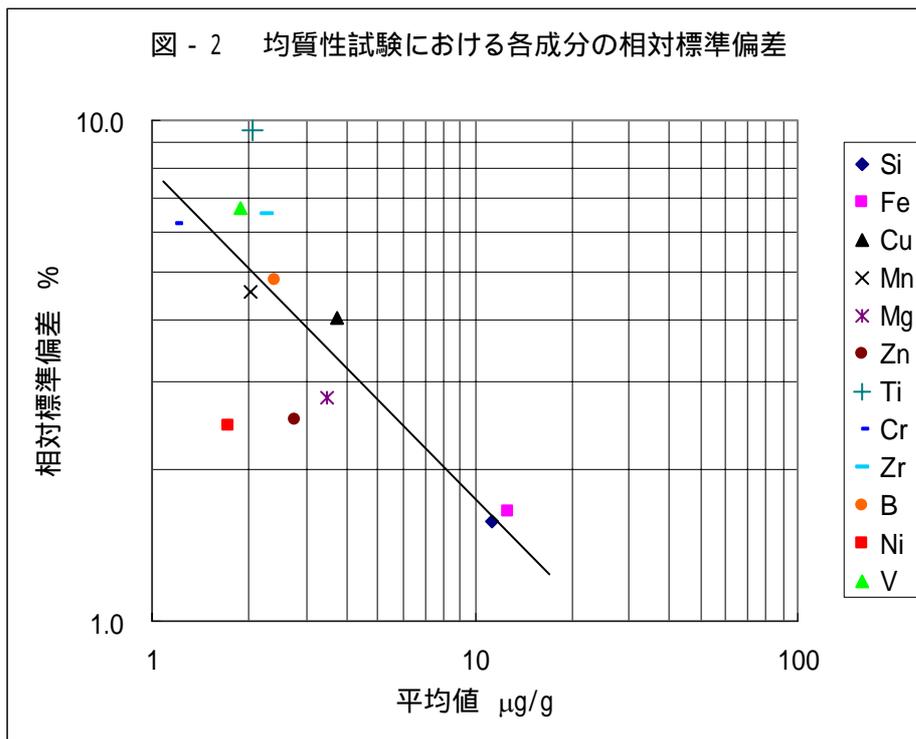


図 - 1 均質性試験用試料採取位置



2. 共同実験による分析結果

13 試験機関の参加による共同実験で得られた試験所ごとの分析結果を表 3 に、その統計処理の結果を表 4 に示す。この Average を有効数字 3 桁にまとめて認証値とし、U95%の小数点以下の位取りを認証値のそれに合わせて不確かさとした。

表3 高純度アルミ標準物質 JSAC 0121及びJSAC 0122 の値付け 共同実験結果

	ICP-MS 1	ICP-MS 2	ICP-MS 3	ICP-MS 4	ICP-MS 5	ICP-MS 6	ICP-MS 7	ICP-MS 8	ICP-MS 9	ICP-MS 10	ICP-MS 11	ICP-MS 12	ICP-MS 13
Si	11.267	10.633				12.233						11.033	9.433
z-score	0.255	-0.390				1.239						0.017	-1.612
Fe	9.110	9.177		9.037		9.533	9.327	9.470	4.020	10.050	8.610	8.663	8.933
z-score	-0.367	-0.255		-0.491		0.345	-0.003	0.238	-8.932	1.214	-1.209	-1.119	-0.665
Cu	3.303	3.557	3.380	3.390	3.400	3.653	3.733	4.000	3.653	3.520	3.567	3.483	3.333
z-score	-0.818	0.333	-0.470	-0.424	-0.379	0.773	1.137	2.349	0.773	0.167	0.379	0.000	-0.682
Mn	1.830	1.837	1.367	1.810	1.600	1.733	1.727	1.727	2.223	1.907	1.683	1.657	1.633
z-score	0.709	0.755	-2.469	0.572	-0.869	0.046	0.000	0.000	3.407	1.235	-0.297	-0.480	-0.640
Mg	2.973	2.687	3.540	2.823	2.567	2.843	2.783	3.077	3.407	3.587	2.550	2.800	3.167
z-score	0.721	-0.417	2.969	0.126	-0.893	0.205	-0.033	1.131	2.440	3.154	-0.959	0.033	1.488
Zn	2.160	2.210		1.960	1.967	2.013			2.740	6.687	2.073	1.867	1.433
z-score	0.583	0.782		-0.212	-0.186	0.000			2.890	18.587	0.239	-0.583	-2.307
Ti	1.810	2.050	1.740	1.810	1.900	2.040			2.697	2.013	1.993	1.927	2.133
z-score	-1.707	0.488	-2.347	-1.707	-0.884	0.396			6.402	0.152	-0.030	-0.640	1.250
Cr	1.040	1.023		0.857	1.200	1.157	1.180	1.020	0.853	1.430	1.147	1.063	1.027
z-score	-0.980	-1.130		-2.638	0.467	0.075	0.286	-1.161	-2.668	2.547	-0.015	-0.769	-1.100
Zr	2.237	1.963	2.020	2.010	2.133	2.197			1.947	1.413	1.920	1.793	0.773
z-score	0.927	-0.191	0.041	0.000	0.504	0.763			-0.259	-2.439	-0.368	-0.886	-5.055
B	2.207	1.930			1.867	1.970			2.110	2.207	2.017	1.893	
z-score	0.949	-0.236			-0.507	-0.064			0.535	0.949	0.136	-0.393	

ICP-MS 14	ICP-MS 15	ICP-MS 16	ICP-MS 17	GD-MS 1	GD-MS 2	GD-MS 3	GD-MS 4	GD-MS 5	NAA	ICP-AES	ETAAS	FAAS	MAS
12.000	11.000	10.300	10.450	10.788	8.460	12.250	11.650	11.570		10.050			12.150
1.001	-0.017	-0.730	-0.577	-0.233	-2.603	1.256	0.645	0.563		-0.984			1.154
9.067	8.733	10.200	9.550	9.403	8.400	10.800	10.750	10.280	9.660	8.000	9.330		9.760
-0.440	-1.001	1.467	0.373	0.125	-1.562	2.476	2.392	1.601	0.558	-2.235	0.003		0.726
3.233	3.033	3.600	3.500	3.157	2.910	3.680	3.790	0.000		2.000	3.450		3.600
-1.137	-2.046	0.530	0.076	-1.484	-2.607	0.894	1.394	-15.8		-6.745	-0.152		0.530
1.633	1.600	1.800	1.700	1.610	1.620	1.795	1.895	2.140		#	#		
-0.640	-0.869	0.503	-0.183	-0.804	-0.732	0.469	1.155	2.835		1.600	1.830	1.800	
2.333	2.667	2.900	3.050	2.570	2.860	2.695	2.765	2.300		2.610	2.780		
-1.818	-0.496	0.430	1.025	-0.881	0.271	-0.384	-0.106	-1.951		-0.721	-0.046		
1.800	1.933	2.700	2.100	1.709	1.700	2.085	2.185	1.630	2.100	2.000	1.630		2.700
-0.848	-0.318	2.731	0.345	-1.210	-1.246	0.285	0.683	-1.525	0.345	-0.053	-1.525		2.731
1.767	1.933	2.000	2.050	1.978	1.670	2.145	2.230	3.100		1.910			2.000
-2.103	-0.579	0.030	0.488	-0.175	-2.988	1.357	2.134	10.091		-0.793			0.030
1.167	1.133			1.072	1.130	1.205	1.250	1.360	1.150	1.150	1.220		
0.166	-0.136			-0.690	-0.166	0.512	0.919	1.914	0.015	0.015	0.648		
1.700	1.900	2.200	2.100	2.620	1.700	2.170	2.150	1.840		2.480			
-1.267	-0.450	0.777	0.368	2.492	-1.267	0.654	0.572	-0.695		1.921			
2.133	1.650	1.800	2.706	2.270	2.350	1.935	1.600			2.000			1.650
0.635	-1.435	-0.792	3.086	1.221	1.563	-0.214	-1.649			0.064			-1.435
			#										

表 4

Z-scoreの絶対値 > 3を棄却後の統計計算値

(不確かさ有効数字二桁表示)

	N	Average	SD	t/n ^{0.5}	U95%	認証値		不確かさ	CV%	CVU95%
Si	16	10.954	1.064	0.517	0.550	10.95	±	0.55	10	5
Fe	23	9.384	0.708	0.445	0.315	9.38	±	0.32	8	3
Cu	23	3.475	0.247	0.435	0.107	3.48	±	0.11	7	3
Mn	24	1.731	0.150	0.424	0.064	1.731	±	0.064	9	4
Mg	23	2.815	0.298	0.435	0.129	2.82	±	0.13	11	5
Zn	22	2.032	0.343	0.445	0.153	2.03	±	0.15	17	8
Ti	20	1.955	0.143	0.471	0.067	1.955	±	0.067	7	3
Cr	22	1.129	0.135	0.445	0.060	1.129	±	0.060	12	5
Zr	20	2.025	0.274	0.471	0.129	2.02	±	0.13	14	6
B	17	1.976	0.222	0.517	0.115	1.98	±	0.11	11	6