

The Japan Society for Analytical Chemistry

公益社団法人 日本分析化学会

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0153汎用マグネシウム合金認証標準物質
MgAl9Zn1

本標準物質は、ベリリウム (Be), アルミニウム (Al), シリコン (Si), マンガン (Mn), 銅 (Cu), 亜鉛 (Zn), ガリウム (Ga), ランタン (La), セリウム (Ce) 及び 鉛 (Pb) の 10 成分の含有率を認証した汎用マグネシウム合金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。鉄 (Fe) 及び ニッケル (Ni) については、参考値として表 2 に示す。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 |
|----|---------------------------|---|------|-----------------------------------|--------|-------------------|-------------------------------|
| | 認証値 | ± | 不確かさ | | | | |
| Be | 7.6 | ± | 0.9 | 1.4 | µg/g | 11 | ①, ② |
| Al | 8.8 | ± | 0.2 | 0.3 | 質量分率 % | 18 | ①, ②, ③ |
| Si | 249 | ± | 18 | 33 | µg/g | 15 | ①, ②, ③ |
| Mn | 0.26 | ± | 0.01 | 0.02 | 質量分率 % | 17 | ①, ②, ③ |
| Cu | 11 | ± | 1 | 1 | µg/g | 18 | ①, ②, ③ |
| Zn | 0.73 | ± | 0.01 | 0.03 | 質量分率 % | 18 | ①, ②, ③ |
| Ga | 11 | ± | 1 | 1 | µg/g | 11 | ①, ② |
| La | 12 | ± | 1 | 1 | µg/g | 13 | ①, ②, ③ |
| Ce | 17 | ± | 1 | 2 | µg/g | 13 | ①, ②, ③ |
| Pb | 3.6 | ± | 0.5 | 0.6 | µg/g | 8 | 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 |
|----|-----|------|----------------|----------------------------|
| Fe | 4.3 | μg/g | 14 | ①, ②, ③ |
| Ni | 3.6 | μg/g | 12 | 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による | | |
| Zr | 0.0073 | 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 4203^{文献2)} / ISO 3116^{文献3)}に準拠した、Al を 9 % と Zn を 1 % 含むマグネシウム合金を金型鑄造で作製したビレット（直径 177 mm、長さ 400 mm）を購入し、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。さらに、中央部から採取した試料内の成分分布も調査した。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)

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 4203:2018, マグネシウム合金棒及び線
- 3) ISO 3116:2007, Magnesium and magnesium alloys – Wrought and magnesium alloys (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
- 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。

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

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 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 0.47 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。

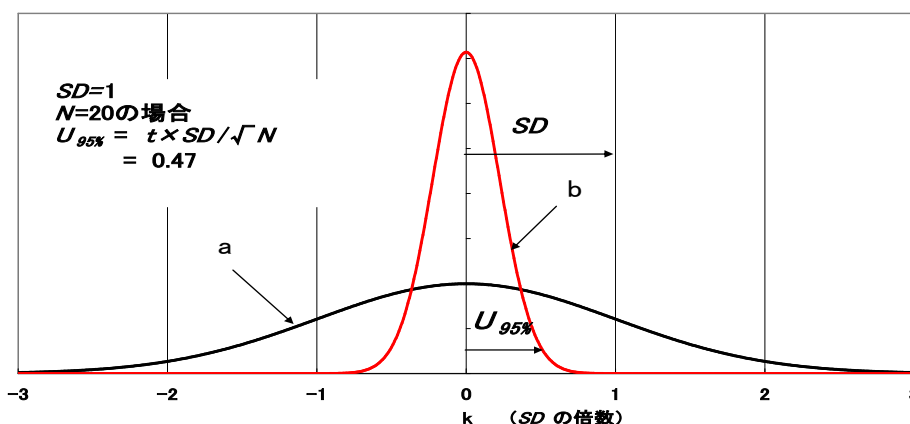


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ として描いた正規分布

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。

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。