

金属分析の不確かさに関する研究

谷口秀樹
工業化学担当

Study on the uncertainty of metal analysis

Hideki TANIGUCHI
Industrial Chemistry Section

要 旨

ステンレス材料中のマンガン含有量分析に関する不確かさを求めた。前処理のばらつきの不確かさを分散分析から、また前処理の偏りの不確かさを添加回収試験からそれぞれ求め、ガラス器具容積の不確かさ、標準原液や検量線標準液の不確かさ、検量線の不確かさをそれぞれ求め合成した。得られた合成標準不確かさには検量線から得られる濃度の不確かさが最も影響していた。報告値に対する不確かさ($k=2$)は、妥当な不確かさと考えられる。

1. はじめに

1.1 ISO17025 技術要求事項の不確かさの見積もりと化学分析の前処理

不確かさとは、測定の結果に付随した、合理的に測定値に結び付けられ得るばらつきを特徴づけるパラメータであり、1993年に発行された信頼性表現が計測における不確かさの表現ガイド(GUM)で定義されている。

品質マネジメントシステムのISO9001をベースに試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項であるISO/IEC17025が1999年に発行され、多くの分析機関が国際的に通用する認証を受けている(JISではJIS Q 17025)。ISO17025の技術的要求事項の中で、不確かさを見積もることが要求されている⁽¹⁾。

1.2 前処理

ここで、化学分析ではいわゆる前処理と呼ばれる試料の溶液化や分解などの操作を行った後に機器分析することが多い。この操作において、十分でない溶液化や分解不足、マトリックスの干渉などによって真値から外れていくため、前処理の妥当性確認は不可欠である。前処理の不確かさ評価については山澤が前処理操作や種類によらない不確かさ評価方法を提案している⁽²⁾。

1.3 水中金属分析の不確かさ

平成24年度の報告では、鉱山坑廃水のアルカリ処理後の処理水中の鉄について不確かさを求めた。試料秤量、

試料定容、試料希釈、検量線標準液、検量線の縦軸を要因としたとき、検量線の縦軸の不確かさが合成標準不確かさに最も影響していた。

平成25年度の報告では同様に鉱山坑廃水のアルカリ処理後の処理水中の微量元素であるカドミウムについて、固相抽出によるマトリックスの除去および目的元素の濃縮をする前処理について不確かさを求めた。その結果、合成標準不確かさに最も影響する要因は前処理のばらつきの相対標準不確かさであった。

1.4 不確かさ評価と技術相談

センターに寄せられる様々な企業からの要望・依頼・技術相談・共同研究などに、即応できる環境づくりを目的に分析手法・分析操作の妥当性確認のために不確かさを求めることとした。

分析操作や分析手法の妥当性の確認する方法として、①添加回収試験の回収率を求める、②(独)産業技術総合研究所計量標準総合センター(NMIJ)や(財)日本分析化学、(一社)鉄鋼連盟などが頒布する河川水や底質、鉄鋼などの認証標準物質を用いる、③NMIJが実施するバリデーションと不確かさ評価のための技能試験や環境省が実施する環境測定分析統一精度管理調査、産業技術連携推進会議知的(産技連)基盤部会分析分科会が実施する共同分析などの技能試験に参加する、などがある。

これらの方法に加えて、不確かさを求めることによって、分析の前処理や測定等の各操作の要因ごとの不確かさのうち、分析結果への影響が大きい要因がわかり、分

析手法・分析操作の妥当性や課題の洗い出しをすることができると考える。

そこで、本報告では分析対象を平成25年度産技連分析分科会共同分析の分析対象の課題にもなったステンレスを選び、含まれるマンガン分析の不確かさを求めた。

2. 実験方法

2.1 試料

金属分析における不確かさの算出として、ステンレス鋼304を検体として用いた。目的元素はマンガンとした。

2.2 操作手順の明確化

不確かさの算出のため、操作手順を、次のように決めた。

(1) 酸分解

試料を200mL コニカルビーカに500mg 秤量し、(1+1)硝酸を12mL 添加し、次に(1+1)塩酸を12mL 添加。ホットプレート上で加熱し、目視で透明になるまで分解して放冷した。その後、5Cろ紙でろ過し、(1+50)温塩酸で洗浄し、250mL に定容した。

(2) 検液調整

上出来得られた分解液を5mL 分取して、1000mg/L イットリウム標準液を希釈して得た100mg/L イットリウム溶液を内標準として5mL 添加し、50mL に定容した(10倍希釈)。

(3) 添加回収試験

1003mg/L のマンガン標準液10mL を試料に添加して(1)～(2)の操作を行う。

(4) 検量線

1003mg/L のマンガン標準液を希釈して100mg/L マンガン中間標準液を調整。中間原料標準液を希釈し、さらにマトリックスとして、純鉄500mg を(1)と同じ操作をして得た2000mg/L 溶液を添加、内標準としてイットリウム100mg/L 溶液を添加して、8mg/L～0.5mg/L の検量線標準液を調整。検量線標準液をICP-AESに導入し、検量線を作成。

(5) 測定

検液及び添加検液をICP-AESに導入し、内標準補正検量線法で測定試料中のマンガンの濃度を測定。ICP-AESはラジアル測光が2方向から同時に測定できるタイプの装置で、一方をマンガン、他方を内標準イットリウムとしてそれぞれ同時に測定した。

2.3 不確かさの要因の列挙

- (1) 検量線標準液の不確かさ
- (2) 検量線縦軸の不確かさ
- (3) 前処理のばらつきの不確かさ

- (4) 前処理のかたよりの不確かさ

2.4 取り上げなかった不確かさの要因

通常、小さいと思われる次の要因と測定の繰り返しの中に含まれると考えられる要因は、今回の不確かさ算出では取り上げなかった。

- (1) 試料500mg 秤量の不確かさ
- (2) 温度変化によるガラスの体積変化による不確かさ
- (3) 添加回収試験の添加操作の不確かさ
- (4) 濃縮後定容操作の不確かさ

3. 結果と考察

3.1 検量線標準液の濃度の不確かさ

3.1.1 原料標準液1000mg/Lの不確かさ

1000mg/L のカドミウム標準液の信頼性は、JCSS 証明書から値付け値1003mg/L、不確かさ0.5%($k=2$)であるため、ここでは矩形分布と仮定し、標準不確かさ $u(s_1)$ および相対標準不確かさ $\frac{u(s_1)}{C_{s1}}$ は次のようになる。

$$u(s_1) = \frac{1003\text{mg/L} \times 0.005}{\sqrt{3}} = 2.8954\text{mg/L}$$

$$\frac{u(s_1)}{C_{s1}} = \frac{2.8954\text{mg/L}}{1003\text{mg/L}} = 0.002886$$

3.1.2 原料標準液の希釈操作の不確かさ

原料標準原液から次の操作で検量線標準液を調整した(Table 3-1)。

Table 3-1 標準液希釈操作

希釈前濃度 (mg/L)	全量ピペット容量/ 全量フラスコ容量	希釈後濃度 (mg/L)
1000	5/50	100
100	5/50	10
100	2/25	8
100	3/50	6
100	2/50	4
10	10/50	2
10	5/50	1
10	2.5/50	0.5

希釈に用いた全量ピペットと全量フラスコの分取、メスアップの10回の繰り返し結果から求めた繰り返しの相対標準不確かさ、JIS R3505の許容差⁽³⁾から求めた目盛線の相対標準不確かさ、試験室の温度範囲を $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ として水の体膨張係数 2.1×10^{-4} から求めた温度変化による相対標準不確かさをTable 3-2に示す。

これらの検量線標準液の相対標準不確かさを原料標準液の不確かさ、使用した全量ピペット、全量フラスコの

目盛り線の不確かさ，温度変化の不確かさを合成して求めた (Table 3-3)

Table 3-2 標準原液希釈の相対標準不確かさ

種類	容量 (mL)	目盛り線	繰り返し	温度変化
全量 ピペット	2	0.0020412	0.0011754	0.000606
	2.5	0.0024494	0.0006906	0.000606
	3	0.0020412	0.0003777	0.000606
	5	0.0012247	0.0002814	0.000606
	10	0.0008165	0.0000935	0.000606
全量 フラスコ	25	0.0006532	0.0006384	0.000606
	50	0.0004899	0.0006650	0.000606

Table 3-3 検量線標準液の相対標準不確かさ

検量線標準液濃度 (mg/L)	相対標準不確かさ
8	0.004295
6	0.004129
4	0.004614
2	0.004052
1	0.004162
0.5	0.004713

0.5mg/L~8mg/L の検量線標準液の相対標準不確かさは，0.004713~0.004052 であるので，ここでは最も大きな 0.004713 を検量線標準液の相対標準不確かさとした。

3.1.3 検量線から求めた濃度 (x₀) の不確かさ

調整した検量線標準液と ICP-AES 発光強度の関係を Table 3-4 に示す。

Table 3-4 検量線データ (ICP-AES)

検量線標準濃度 (mg/L) x	0	0.5	1	2
ICP-AES 強度比 y	0.000406	0.24321	0.48560	0.96583
検量線標準濃度 (mg/L) x	4	6	8	
ICP-AES 強度比 y	0.199588	2.98157	3.98812	

この検量線データから測定試料濃度の不確かさ (試験試料からの機器信号の偶然誤差) は一般的に次の近似式より求まる⁽⁵⁾。

$$S_{x_0} = \frac{S_{y_0}}{b} \sqrt{\left\{ \frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}} \dots \text{式 1}$$

$$S_{y_0} = \sqrt{\left[\sum \{y_i - (bx_i + a)\}^2 \right] / (m - 2)} \dots \text{式 2}$$

S_{x0}: 測定濃度の不確かさ

S_{y0}: 縦軸の不確かさ (検量線縦軸測定値のばらつき)

b: 検量線の傾き

n: 測定試料の測定繰り返し

m: 検量線の濃度数×繰り返し

y₀: 測定試料の測定値 (機器出力)

y_i: 検量線の各測定値

\bar{y} : 検量線測定値の平均値

x_i: 検量線標準液の各濃度

\bar{x} : 検量線標準液の各濃度の平均値

式 1, 式 2 にそれぞれの値を入力して, S_{x0}, S_{y0} を求めた。

$$S_{x_0} = 0.0007406$$

$$S_{y_0} = 0.0123044$$

Table 3-1 から検量線の横軸 (標準液濃度) の分散 S_x², 縦軸の共分散 S_{xy} をそれぞれ求めた。

$$S_x^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{m} = 7.88775$$

$$S_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{m} = 3.93906$$

これらから傾き b および切片 a を求めた。

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = -0.01089$$

$$b = \frac{S_{xy}}{S_x^2} = 0.49939$$

なお，検量線の相関係数 r は

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_x^2 \cdot S_y^2}} = 0.99997$$

となる。

測定試料の ICP-AES 発光強度結果を Table 3-5 に示す。

検量線を用いて濃度に変換した値の平均値を ICP-AES 測定液の希釈倍率 10 倍および定容 250mL を乗じ，試料の秤量値 500mg の平均値で除した値が測定結果 M₀[%] となる (ここでは表示桁数は多めに表示している)。

Table 3-5 試料の測定結果

前処理	1回目	2回目	3回目	平均
ICP-AES 出力値	0.885516	0.892279	0.888717	
	0.886273	0.892970	0.888269	
	0.888385	0.891145	0.888552	
	0.888609	0.892132	0.885829	
	0.887863	0.892911	0.886069	
出力値 平均	0.887329	0.892287	0.887487	0.889035
濃度 (mg/L)	1.79863	1.80856	1.79895	1.80204

$$M_0 = 1.80204 \times 1000 \times 10 \times 0.25 / (0.5932 + 0.5053 + 0.5014) / 3 \times 100 = 0.89511(\%)$$

3.2 前処理のばらつきの不確かさ

前処理のばらつきの不確かさを算出するため、有意差検定を行った。2つ以上の試料がある場合の平均値間の有意差に対する一元配置分散は Table3-6 のように求める^{(2), (4)}。これに Table3-5 の ICP-AES 出力値を濃度に換算し、一元配置分散分析を行った。結果を Table 3-7 に示す。

Table 3-6 一元配置分散分析

変動要因	変動 S (平方和)	自由度 f	分散 V
試料間	$n \sum_i (x_i - \bar{x})^2$	$h-1$	S/V
試料内	$\sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$h(n-1)$	S/V
計	$\sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x})^2$	$hn-1$	

Table 3-7 分散分析の結果

	変動 S	自由度 f	分散 V
前処理間 B	0.000079419	2	0.000039709
前処理内 e	0.000017641	12	0.000001401
合計	0.000097061	14	

前処理のばらつき u_{TRE1} は次の式から求めた。

$$u_{TRE1} = \sqrt{\frac{(V_B - V_e)}{n}} \cdot \dots \text{式 3}$$

V_B : 前処理間の分散

V_e : 前処理内の分散

n : 測定回数

N : 前処理回数

$n=5, N=3$ であるので、式 3 に代入し、 $u_{TRE1}=0.002029(\%)$ となり、相対標準不確かさ (u_{TRE1}/M_0) は次のとおりとなった。

$$\frac{u_{TRE1}}{M_0} = \frac{0.002029}{0.89511} = 0.002267$$

3.3 前処理のかたよりの不確かさ

マンガン標準液 (1003mg/L \pm 0.5%($k=2$)) を試料に 10mL 添加して、同様に前処理を行い、ICP-AES 測定して検量線を用いて、添加量に対する回収率を求めた。結果を Table 3-8 に示す。

Table 3-8 添加回収試験の結果

前処理	1回目	2回目	3回目	平均
ICP-AES 出力値	2.897279	2.897910	2.899071	
	2.901496	2.900155	2.904597	
	2.894345	2.903356	2.899292	
	2.900132	2.902069	2.903189	
	2.893994	2.898686	2.902403	
出力値平均	2.897449	2.900435	2.901711	2.899864
濃度 (mg/L)	5.823788	5.829766	5.832321	5.828627
回収率 (%)	100.1	100.3	100.3	100.2

添加濃度 $M_{100}=4.012\text{mg/L}(=2.8879\%)$, 試料濃度 $M_{\text{smp}}=1.80242\text{mg/L}(=0.89512\%)$, 添加回収試験測定値 $M_{\text{REC}}=5.828\text{mg/L}(=2.8979\%)$ から回収率は 100.3%と得られ、回収率 100%との差はなかった。

かたよりの不確かさ u_{TRE2} は次の式から求めた。さらに $M_{\text{MEA}} (=M_{\text{REC}} - M_{\text{smp}})$ で除して相対標準不確かさ u_{TRE2}/M_{MEA} を求めた。

$$u_{TRE2} = \sqrt{(M_{100} - M_{\text{REC}})^2 + (M_{100} \times u_{\text{CRM}} / M_{\text{CRM}})^2} \cdot \dots \text{式 4}$$

$$\frac{u_{TRE2}}{M_{\text{MEA}}} = \sqrt{\left(\frac{M_{100} - M_{\text{REC}}}{M_{\text{MEA}}}\right)^2 + \left(\frac{M_{100} \times u_{\text{CRM}} / M_{\text{CRM}}}{M_{\text{MEA}}}\right)^2}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{2.8879 - 2.8979}{2.0028}\right)^2 + \left(\frac{2.8879 \times 0.0025}{2.0028}\right)^2} \cdot \dots \text{式 5}$$

$$= 0.0061588$$

3.5 不確かさの合成

ここまで検討したそれぞれの不確かさを、前処理に起因する不確かさと検量線から得られた濃度の不確かさに区分して、不確かさの伝播則によって合成した。結果を Table 3-9 にまとめた。

Table 3-9 バジェットシート

不確かさの要因	相対標準不確かさ	備考
合成標準不確かさ	0.010283053	
前処理に起因する不確かさ	0.00623667	
前処理のばらつき	0.000982	
前処理のかたより	0.006158	
検量線から得られた濃度の不確かさ	0.00817588	
検量線の濃度の不確かさ	0.004713	
標準液の縦軸の不確かさ	0.000668	

3.6 結果の表示

合成標準不確かさ 0.0102830 を絶対値(%)に戻す.

$$0.0102830 \times 0.89511975(\%) = 0.00920456(\%)$$

包含係数 $k=2$ としたときの拡張不確かさは,

$$0.00920456 \times 2 = 0.0184092(\%)$$

となる. よって, 結果の報告は次のとおり.

$$\text{SUS 中の Mn 濃度 } 0.90\% \pm 0.02\% (k=2)$$

4. 不確かさの要因とまとめ

前処理の不確かさと検量線から得られる濃度の不確かさを比較した結果を Fig.1 に示す.

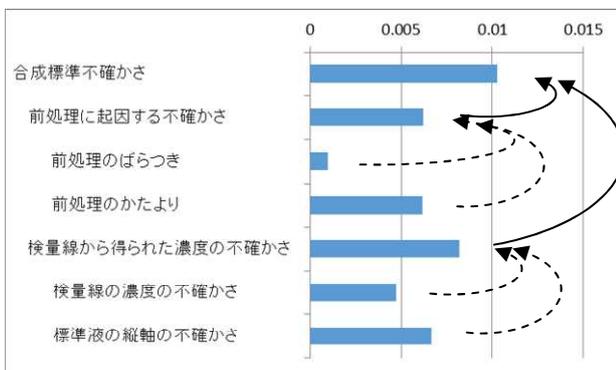


Fig.1 ステンレス中マンガン濃度 (0.90%) 測定の要因ごとの相対標準不確かさと合成標準不確かさ

平成 25 年度報告⁽⁵⁾では鉱山坑廃水のアルカリ処理後の処理水中の微量元素であるカドミウムについて, 不確かさを求め, 合成標準不確かさへの寄与は検量線から得られた濃度の不確かさよりも前処理に起因する不確かさの方が大きかった.

今回のステンレス中のマンガンについては合成標準不確かさへの寄与は前処理に起因する不確かさより検量線から得られた濃度の不確かさの方が大きかった.

平成 25 年度報告とは環境水と材料とで試料の性状が異なること, 測定濃度については 0.02mg/L の低濃度と 1.8mg/L の比較的測定しやすい濃度であること, 今回はイットリウムを内標準物質として補正していることなど条件が大きく異なるため, 比較は難しいが, 合成標準不確かさに影響が大きい要因は一概には言えず, 試料ごとや前処理ごとに確認しておくことが必要であることがわかった.

なお, 回収率については 100%が得られており, 分析条件は妥当なものと思われる.

平成 26 年度において誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS/MS) やマイクロ波分解試料前処理装置を平成 25 年度補正予算事業地域オープンイノベーション促進事業で設置した. より試料量が少量であっても, あるいは含まれている濃度が低くても測定可能な範囲が広がった.

この ICP-MS による微量分析についても, 不確かさの考察や測定事例検討をしていき, 県内企業からの技術相談や分析依頼, 企業との共同研究などに即応できる環境づくりをしていきたい.

参考文献

- (1) JIS Q 17025:試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項, 日本規格協会, 2005
- (2) 化学分析における前処理の不確かさ評価, JAIMA セミナー要旨集, P218, 2013
- (3) JIS R 3505:ガラス体積計, 日本規格協会, 1994
- (4) データのとり方とまとめ方, Miller, 共立出版, 2004
- (5) 水質分析における固相抽出前処理の不確かさに関する研究, 大分県産業科学技術センター研究報告, 2014