

業界の発光分光分析装置の検量線を共通化することによる  
分析装置間の分析値差異改善の検討 II  
(Al-Si-Mg 系合金)

平成 18 年 11 月 10 日  
(社)日本アルミニウム合金協会  
技 術 委 員 会

当業界とその需要家でのアルミ合金材料の化学成分の管理は、発光分光分析法によることが一般的であり、日頃両者間で分析結果が若干相違することは珍しくない。この分析装置の違いによる分析結果の若干の不一致は、それぞれの分析装置に予め組み込まれた分析値検出用の検量線が、互いに少しずつ違っていることによるものが主原因とされている。

(説明)

- ① 発光分光分析法は、絶対値を求めるのではなく、分析の結果得られた発光強度を予め組み込まれた発光強度－分析値の関係を示す検量線に当てはめて、分析値を求める方法つまり、検量線を介して相対値を求めるやり方である。
- ② このため、異なった分析装置間の分析結果を比較する時、両装置の検量線が一致していることは大前提となるが、それぞれの検量線を作成する時に使用される標準試料が一般に同一でないために、両検量線が若干不一致となることが避けられないとされている。

このため当委員会では、メンバー会社で常用中の複数の発光分光分析装置について、共通の(同一)標準試料を使用して検量線を引き(検量線の共通化)、この検量線と各分析装置に既に組み込み済みの在来の検量線とを使い、任意の共通の手合せ用分析試料を各分析装置で分析して、各分析装置間の分析値の差異の様子を調べ、両検量線間の差異の違いを比較してみることにした。

既にAl-Si-Cu系合金について検討し、平成16年7月に取りまとめたのに続き、今般Al-Si-Mg系合金について調査した。

1. 調査方法

(1) 使用した発光分光分析装置

当委員会のメンバー会社7社で常用中の11台の分析装置  
－ 分析装置を便宜上A～Kとする。

(2) 使用した共通の標準試料

日本軽金属㈱及びアルコアで市販中のAl-Si-Mg系アルミ合金及び原点用のディスク型又はキノコ型の標準試料 12個\*

\*アルミ合金材 AC4A、AC4C、AC4CH、ADC3相当の化学成分をもった試料の分析用検量線を作成可能な物

(3) 7社11台の分析装置で比較する手合せ用分析試料

Al-Si-Mg系合金である当協会でも市販中のC4CSキノコ型標準試料及び手合せ用に準備したAC4A.1、AC4CH.2、ADC3.1キノコ型試料各1個ずつ計4個

#### (4) 分析作業要点

##### ① 共通標準試料を使った検量線（共通検量線）による物

- ・ 共通検量線の作成：上記 1 - (2) 項の標準試料を使い、試料毎に直交する面内 4 点を分析し、その時の発光強度の平均値を代表値とし、また試料の保証値を化学成分値として、化学成分毎に検量線を作成した。
- ・ 分析装置の標準化後のチェック用サンプルは、上記 1 - (2) 項の標準試料の中から特定した 1 個を使用した。
- ・ 手合せ用分析試料の分析も直交する面内 4 点を分析し、その化学成分値の平均を共通検量線による代表値とした。

##### ② 各分析装置に組み込み済みの在来の検量線による物

- ・ 分析装置の標準化とその後のチェックは各社のやり方によった。
- ・ 手合せ用分析試料の分析は、直交する面内 4 点を分析し、その化学成分値の平均を在来検量線による代表値とした。

## 2. 調査結果

Al-Si-Mg 系合金の手合せ用分析試料 C 4 C S、A C 4 C H. 2、A C 4 A. 1 及び A D C 3. 1 を 7 社 1 1 台の分析装置で、共通及び在来の検量線を使って分析した結果と分析装置間の化学成分毎の差異の様子を別紙に示す。

この結果から、次のことが判る。

(1) 両検量線による手合せ用分析試料の分析結果を見比べると、分析装置間の差異は、共通検量線による方が、在来検量線による物より、小さくなっている — 改善されていることが判る。

① 共通検量線による方が、変動係数(=標準偏差/平均値、%)は全般に小さく、分析装置間の差異が小さいことを示している。

- ・ 主要成分 (S i、Mg、F e 及び一部の M n、T i) の変動係数は、個々の結果を見比べると、共通検量線による方がすべて小さく (差異が小さい)、その傾向は、在来検量線では約 2 ~ 8 % であるのに対し、共通検量線では約 1 ~ 4 % と約半分になっている。
- ・ 主要成分以外でも、在来検量線による変動係数の方が小さいのは、微量不純物成分の N i、他の極く一部であり、全般に共通検量線による方が、変動係数は小さい (差異が小さい)。

② 最大値と最小値の範囲も、共通検量線による方が全般に小さい。

- ・ 不純物の C u、微量不在物の M n、N i の一部を除き、共通検量線による方が範囲は小さい (より揃っている)。
- ・ 範囲/平均値 × 1 0 0 (%) = 範囲係数とする時、この値は主要成分では共通検量線では約 3 ~ 1 5 %、在来検量線では約 5 ~ 2 5 % であり、共通検量線が①と同様に約半分になっている (約 2 倍揃っている)。

また、0. 0 1 0 % 以上の不純物成分では、両検量線共に約 1 0 ~ 5 0 % (一部に 1 0 0 % 超す物あり、検量線の引き直しがいる)、0. 0 1 0 % 未満の不純物成分では、共に 5 0 ~ 3 0 0 % であった。

結構範囲係数が大きな物があるが、平均値が微量なので化学成分の管理で実用上の支障はないと言えよう。

(2) 1 1 台の分析装置の共通及び在来の検量線による各分析結果の平均値は、ほぼ同一である。

### 3. まとめ

(1) 発光分光分析の仕組みを理解したスタッフが、共通標準試料を使って慎重に引いた検量線を準備して、お互いに発光分光分析を行うことで、当業界や関連業界の発光分析値が、より一致した物になることが判った —— Al-Si-Mg 系合金の場合、複数の分析装置間で主要成分の分析値の差異が、現状比、約半分になる。

(2) 分析装置間の分析値の差異が実用上解消された状態として、変動係数約 1 %、範囲係数約 5 %とする時、今回得られた主要成分の結果 —— 前者で約 1 ~ 4 %、後者で 3 ~ 15 %は、十分に満足いく物ではなかった。

検量線作成用の標準試料の一致の他に、分析装置間の分析結果が一致しない原因がありそうである。 —— 分析装置のメーカー差、使用波長差、スタッフの発想差、分析結果の較正差等であろう。

(3) 今回の在来検量線による手合せ分析結果では、主要成分の変動係数が約 2 ~ 8 %、また範囲係数が約 5 ~ 25 %となり、結構大きな物であった —— 当業界の現状

(4) 今回の共同調査により、当業界で Al-Si-Mg 系合金について発光分析による手合せ分析を行う時、分析装置間で発生するであろう差異の程度について上記(3)項を含めて一つの目安になる物、拠り所にする物が持てた。

(5) 今後の予定

Al-Si-Mg 系合金で、共通標準試料を使った検量線を使うことで、発光分析装置間の分析結果の差異が改善されることが判ったので、まずは当協会会員会社に、今回使用した標準試料 12 個を使った共通検量線を組み込むことを奨めたい —— なお、組み込んだ検量線については、今回使用した手合せ用分析試料 4 種類なりで結果の確認を行っておくとよい。

以 上

手合せ分析試料分析結果-1

(共通標準試料を使った検量線による物)

C4CS (No. )

Table with 11 columns (Cu, Si, Mg, Zn, Fe, Mn, Ni, Sn, Pb, Ti, Cr) and 15 rows of data points (A-K, 平均, 標準偏差, 変動係数, 最大値, 最小値, 範囲) for sample AC4CH.1.

手合せ分析試料分析結果-2

(在来検量線による物)

C4CS (No. )

Table with 11 columns (Cu, Si, Mg, Zn, Fe, Mn, Ni, Sn, Pb, Ti, Cr) and 15 rows of data points (A-K, 平均, 標準偏差, 変動係数, 最大値, 最小値, 範囲) for sample AC4CH.2.

AC4CH. 2

Table with 11 columns (Cu, Si, Mg, Zn, Fe, Mn, Ni, Sn, Pb, Ti, Cr) and 15 rows of data points (A-K, 平均, 標準偏差, 変動係数, 最大値, 最小値, 範囲) for sample AC4CH.2.

AC4CH. 2

Table with 11 columns (Cu, Si, Mg, Zn, Fe, Mn, Ni, Sn, Pb, Ti, Cr) and 15 rows of data points (A-K, 平均, 標準偏差, 変動係数, 最大値, 最小値, 範囲) for sample AC4CH.2.

手合せ分析試料分析結果-4  
(在来検量線による物)

AC4A. 1

参考値	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Sn	Pb	Ti	Cr
A	0.053	9.23	0.517	0.026	0.216	0.384	0.005	0.002	0.005	0.022	0.021
B	0.057	9.12	0.528	0.020	0.198	0.412	0.005	0.000	0.005	0.022	0.021
C	0.055	9.37	0.511	0.021	0.215	0.415	0.007	0.000	0.003	0.022	0.021
D	0.052	8.83	0.400	0.070	0.176	0.366	0.008	0.001	0.007	0.020	0.019
E	0.050	9.05	0.500	0.025	0.197	0.386	0.007	0.001	0.003	0.021	0.018
F	0.048	8.60	0.510	0.019	0.220	0.399	0.008	0.000	0.003	0.023	0.016
G	0.054	8.95	0.500	0.023	0.184	0.404	0.006	0.000	0.004	0.021	0.023
H	0.052	9.13	0.484	0.025	0.218	0.408	0.007	0.001	0.001	0.024	0.021
I	0.046	9.36	0.475	0.025	0.197	0.370	0.008	0.000	0.003	0.021	0.021
J	0.053	9.02	0.492	0.025	0.197	0.408	0.006	<0.001	0.003	0.022	0.021
K	0.051	8.81	0.477	0.022	0.202	0.423	0.005	0.000	0.005	0.025	0.022
平均値	0.052	9.042	0.490	0.027	0.202	0.398	0.007	0.001	0.004	0.022	0.020
標準偏差	0.0031	0.2362	0.0343	0.0143	0.0143	0.0187	0.0012	0.0007	0.0016	0.0014	0.002
変動係数	6	2.6123	6.9894	52.275	7.0909	4.6999	17.814	141.42	41.872	6.5457	9.6114
最大値	0.057	9.368	0.528	0.070	0.220	0.423	0.008	0.002	0.007	0.025	0.023
最小値	0.046	8.600	0.400	0.019	0.176	0.366	0.005	0.000	0.001	0.020	0.016
範囲	0.011	0.768	0.128	0.051	0.044	0.057	0.003	0.002	0.006	0.005	0.007
範囲/平均値(%)	21	8	26	189	22	14	43	200	150	23	35

ADC3. 1

参考値	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Sn	Pb	Ti	Cr
A	0.115	11.26	0.491	0.131	0.799	0.437	0.007	0.003	0.004	0.121	0.046
B	0.129	11.21	0.511	0.131	0.810	0.441	0.014	0.004	0.006	0.124	0.045
C	0.121	11.47	0.517	0.136	0.775	0.46	0.011	0.000	0.003	0.126	0.047
D	0.129	11.03	0.446	0.163	0.755	0.433	0.011	0.003	0.008	0.107	0.045
E	0.126	11.14	0.486	0.139	0.736	0.432	0.010	0.001	0.003	0.122	0.040
F	0.129	11.14	0.533	0.183	0.775	0.445	0.012	0.003	0.005	0.137	0.041
G	0.134	11.29	0.526	0.136	0.731	0.440	0.010	0.000	0.004	0.111	0.049
H	0.125	11.35	0.518	0.156	0.734	0.459	0.009	0.001	0.004	0.128	0.047
I	0.118	11.55	0.483	0.131	0.746	0.420	0.012	0.000	0.003	0.120	0.046
J	0.122	11.08	0.488	0.138	0.747	0.447	0.010	<0.001	0.003	0.122	0.047
K	0.129	11.16	0.517	0.161	0.863	0.474	0.009	0.003	0.006	0.121	0.052
平均値	0.125	11.244	0.503	0.146	0.770	0.444	0.010	0.002	0.004	0.122	0.046
標準偏差	0.0057	0.1621	0.0244	0.0172	0.0405	0.0152	0.0019	0.0015	0.0016	0.008	0.0033
変動係数	4.5163	1.442	4.8575	11.813	5.2656	3.4163	18.163	84.866	36.531	6.5318	7.2346
最大値	0.134	11.550	0.533	0.183	0.863	0.474	0.014	0.004	0.008	0.137	0.052
最小値	0.115	11.030	0.446	0.131	0.731	0.420	0.007	0.000	0.003	0.107	0.040
範囲	0.019	0.520	0.087	0.052	0.132	0.054	0.007	0.004	0.005	0.030	0.012
範囲/平均値(%)	15	5	17	36	17	12	70	200	125	25	26

手合せ分析試料分析結果-3  
(共通標準試料を使った検量線による物)

AC4A. 1

参考値	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Sn	Pb	Ti	Cr
A	0.049	9.15	0.495	0.021	0.206	0.400	0.004	0.000	0.002	0.021	0.020
B	0.052	9.10	0.501	0.022	0.201	0.405	0.004	0.001	0.002	0.021	0.020
C	0.051	9.07	0.496	0.015	0.202	0.387	0.005	0.000	0.002	0.021	0.021
D	0.051	8.91	0.520	0.025	0.205	0.374	0.006	0.000	0.003	0.021	0.021
E	0.049	9.00	0.489	0.020	0.199	0.403	0.006	0.002	0.003	0.020	0.018
F	0.056	9.03	0.483	0.027	0.184	0.395	0.006	0.000	0.005	0.021	0.021
G	0.052	9.00	0.475	0.024	0.204	0.388	0.005	0.001	0.005	0.022	0.021
H	0.052	9.07	0.479	0.027	0.195	0.423	0.004	0.001	0.004	0.021	0.022
I	0.048	9.09	0.496	0.018	0.202	0.392	0.004	0.001	0.003	0.020	0.021
J	0.052	9.01	0.482	0.022	0.200	0.388	0.004	0.002	0.004	0.022	0.021
K	0.052	8.95	0.479	0.026	0.208	0.397	0.006	0.000	0.002	0.021	0.018
平均値	0.051	9.034	0.490	0.022	0.201	0.397	0.005	0.001	0.003	0.021	0.020
標準偏差	0.0022	0.0695	0.013	0.0038	0.0065	0.0123	0.001	0.0008	0.0011	0.0006	0.0013
変動係数	4.2125	0.7695	2.6559	17.027	3.265	3.1118	19.891	110.1	35.337	3.0607	6.3822
最大値	0.056	9.147	0.520	0.027	0.208	0.423	0.006	0.002	0.005	0.022	0.022
最小値	0.048	8.910	0.475	0.015	0.184	0.374	0.004	0.000	0.002	0.020	0.018
範囲	0.008	0.237	0.045	0.012	0.024	0.049	0.002	0.002	0.003	0.002	0.004
範囲/平均値(%)	16	3	9	55	12	12	40	200	100	10	20

ADC3. 1

参考値	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Sn	Pb	Ti	Cr
A	0.124	11.23	0.496	0.129	0.786	0.458	0.010	0.000	0.002	0.122	0.045
B	0.134	11.20	0.522	0.121	0.753	0.432	0.010	0.003	0.003	0.121	0.047
C	0.106	11.21	0.509	0.126	0.774	0.439	0.009	0.001	0.002	0.119	0.045
D	0.124	11.16	0.567	0.139	0.808	0.430	0.010	0.001	0.004	0.119	0.047
E	0.125	11.20	0.484	0.134	0.775	0.443	0.009	0.002	0.003	0.118	0.043
F	0.122	11.49	0.522	0.136	0.784	0.449	0.010	0.003	0.007	0.122	0.048
G	0.123	11.23	0.492	0.132	0.758	0.434	0.009	0.001	0.005	0.117	0.046
H	0.123	11.55	0.519	0.134	0.801	0.458	0.007	0.001	0.006	0.122	0.047
I	0.124	11.16	0.506	0.131	0.791	0.448	0.009	0.001	0.003	0.122	0.047
J	0.121	11.22	0.500	0.129	0.783	0.431	0.008	0.002	0.004	0.120	0.046
K	0.128	11.35	0.506	0.136	0.792	0.439	0.010	0.002	0.003	0.120	0.047
平均値	0.123	11.272	0.511	0.132	0.782	0.442	0.009	0.002	0.004	0.120	0.046
標準偏差	0.0067	0.1318	0.0222	0.0051	0.0166	0.0102	0.001	0.0009	0.0016	0.0018	0.0014
変動係数	5.431	1.1691	4.3443	3.8965	2.1269	2.3132	10.972	60.779	41.731	1.48	2.9971
最大値	0.134	11.545	0.567	0.139	0.808	0.458	0.010	0.003	0.007	0.122	0.048
最小値	0.106	11.160	0.484	0.121	0.753	0.430	0.007	0.000	0.002	0.117	0.043
範囲	0.028	0.385	0.083	0.018	0.055	0.028	0.003	0.003	0.005	0.005	0.005
範囲/平均値(%)	23	3	16	14	7	6	33	150	125	4	11