

## 技 術 報 告

### 吸光光度分析方法の検量線の管理\*

津金不二夫\*\* 鎌倉 正孝\*\* 寺岡 英喜\*\*\*

#### Management of Calibration Curves in the Absorptometric Analysis

*Fujio TSUGANE, Masataka KAMAKURA, and Hideki TERAOKA*

**Synopsis:**

The principle of the absorptometric analysis depends on the fact that the optical characteristics of sample solution obeys the Lambert-Beer's law.

The gradient of calibration curve, according to the law is constant under the same analytical condition.

In the ordinary analysis, the average gradient of calibration curve, which was obtained with the empirically and theoretically reliable measures, was defined as the basic gradient, and the straight line drawn through the origin with the basic gradient was named as the basic calibration curve here.

The average blank value of each day, gained by the analysis of standard samples, was subtracted from absorbances of test samples and then the contents were read on the basic calibration curve.

By applying this method to the analyses of Si, P, Ni, Mo, W, Ti, Co, and Cu, the daily deviation of gradient was eliminated and the better analytical precision was obtained.

With a statistical treatment of data on standard samples it was easily capable of checking out the abnormal point on the daily process of analysis and ascertaining the stability of calibration curve during a long period.

(Received Aug. 4, 1970)

## 1. 緒 言

吸光光度法による化学分析では、一般に含有量既知の標準鋼または標準溶液によつて検量線を作成している。この場合、標準鋼などの吸光度の測定値が日間で変動し、検量線勾配に影響を与えることがあり、誤差の要因となる。一方、検量線勾配は、吸光光度法の成立する条件として同一分析操作条件の下では、ランバート・ベールの法則にしたがい一定値でなければならない。

この点について、従来各所でも各種の管理方法によつて日常分析の精度維持につとめているが、著者らも日常の測定値を統計的に処理して、一定の勾配を持ち原点を通る検量線を作成、これから分析値を求める基準検量線法を検討したので、その適用結果を報告する。すなわち、実際試料の測定結果から検量線勾配の平均値を求め、基準検量線を作成する。日々の標準鋼などの測定値から、平均ブランク値を求め、被検試料の吸光度から差し引いて、基準検量線から分析値を読みとる。また、平均ブランク値、勾配の変動などを管理図にプロットすることに

よつて日常分析の統計的管理を行なつた。この方法を鉄鋼中の Si, P, Ni, Mo, W, Co, Ti, Cu, N などに適用して、つぎのような結果が得られた。

- (1) 測定値のバラツキが少なくなり分析精度が向上。
- (2) ブランク値を管理することによつて、日々の分析操作の異常のチェック。
- (3) 長期間の検量線の変動の検出。
- (4) 標準試料、チェック試料の分析件数を減少。などの効果を上げることができた。

## 2. 基準検量線の作成と日常分析への適用

### 2.1 基準検量線の作成と使用方法

吸光光度法分析では一般に(1)式の検量線によつて分析値を求めている。ランバート・ベールの法則との対応

\* 昭和44年4月本会講演大会にて発表  
昭和45年8月4日受付

\*\* 特殊製鋼(株)

\*\*\* 日本鋼管(株)

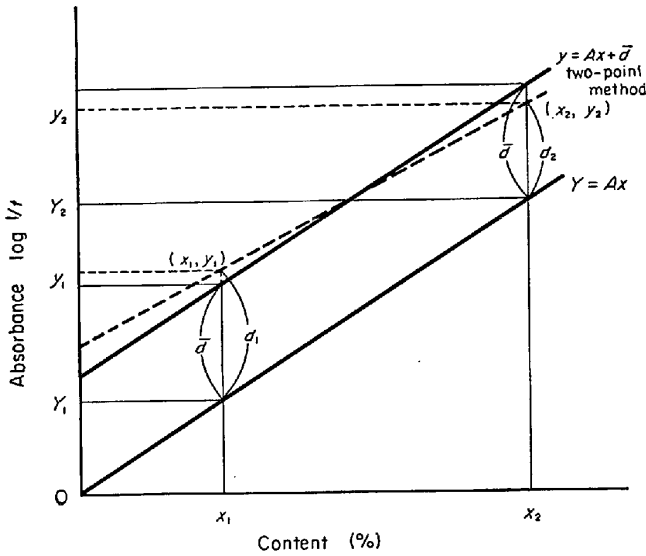


Fig. 1. Comparison of the basic and of the two-point calibration curve method.

を同時に示した。

ランバート・ベールの法則,  $I_t/I_0 = 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$

$I_0$ : 入射光の強さ.  $I_t$ : 濃度  $c$ , 厚さ  $l$  の溶液層を透過した後の光の強さ.  $\epsilon$ : 比例定数

ここで吸光度  $E$  を次のように定める.

$$E = \log I_0/I_t = -\log I_t/I_0 = \epsilon \cdot c \cdot l. \quad t = I_t/I_0 \text{ (透過率)}$$

一般の検量線式

$$y = ax + b \dots \dots \dots (1)$$

$y = E$  (吸光度)  $a = \epsilon \cdot l$  (検量線勾配で液層の厚さが一定なら一定値をとる.)  $x = c$  (溶液の濃度)

$b =$  ブランク値

実際分析においては, 光電分光光度計などが用いられ, 対照セルの透過光の強さ  $I_0$  と試料溶液についての  $I_t$  を比較して, 吸光度を読みとる方法によつている.

この場合, 対照セルの透過光  $I_0$  は, 対照液に蒸留水その他試料溶液組成と同一でないものが用いられたり, セルの光路長が厳密には多少異なつていたりするため, 対象元素濃度が 0 の場合でも試料溶液の透過光  $I_{t0}$  と一致しない場合が多い. この  $I_0$  と  $I_{t0}$  の差を吸光度で表わしたものが (1) 式のブランク値  $b$  に含まれることになる.

$$I_0 - I_{t0} = \Delta I_0 \quad \Delta E_0 = -\log \Delta I_0/I_0 = b$$

なお, このように対照液が試料溶液と異なる場合でも, 同一条件で使用される限り, 日常分析操作でほとんど問題ないことは周知のとおりである.

検量線勾配  $a$  は, 分析条件などが全く同一ならば一定値を示すはずである. しかし, 日常分析では, 標準鋼 (標準液) 使用による測定値はバラツキがとれない, 従来多く行なわれているように 2~3 種の標準鋼など (標準

液, 以下“標準鋼など”と記した場合は標準液を含むものとする.) を用いて日々の検量線を作成したのでは作成の都度勾配が変動するおそれがある. (この検量線作成方法を便宜上 2 点検量線法と表現することにする.) これを改善するため, 統計的方法を利用し, 2 本の標準鋼の過去の平均吸光度から, 勾配の平均値を求め, 基準勾配と定めた

2.1.1 基準勾配と基準吸光度

$$A = (\bar{y}_1 - \bar{y}_2) / (x_1 - x_2) \dots \dots \dots (2)$$

$A$ : 基準勾配 (勾配の平均値)

$\bar{y}_1, \bar{y}_2$ : 含有率  $x_1\%$ ,  $x_2\%$  の標準試料の平均吸光度 基準勾配は本来ランバート・ベールの法則の吸光係数に一致するものであるが, (液層の厚さ  $l$  が一定の場合) 後述するように実際試料では標準液による値と異なる場合もあり, ここでは多数の測定値についてトンプソンの棄却検定<sup>2)</sup>を行なつて異常値を除き平均値を求めた. 基準勾配  $A$  により  $x_1, x_2$  に対応する基準吸光度  $Y_1, Y_2$  を求める.

$$Y_1 = Ax_1 \dots \dots \dots (3)$$

$$Y_2 = Ax_2 \dots \dots \dots (4)$$

以上のように, 基準勾配を用いる方法を基準検量線法と名づけることとする.

2.1.2 基準検量線法と 2 点検量線法の勾配の関係

(1) 基準検量線法による勾配の算出 (3), (4) 式から

$$A = (Y_1 - Y_2) / (x_1 - x_2) \dots \dots \dots (5)$$

(2) 2 点標準線法による勾配の算出

$$a = (y_1 - y_2) / (x_1 - x_2) \dots \dots \dots (6)$$

$a$ : ある日の  $y_1, y_2$  吸光度による勾配  $y_1, y_2$ : 含有率  $x_1, x_2$  の標準鋼などのある日の吸光度

(3) 基準勾配と 2 点検量線勾配の差

$$a - A = \{ (y_1 - y_2) - (Y_1 - Y_2) \} / (x_1 - x_2) = \{ (y_1 - Y_1) - (y_2 - Y_2) \} / (x_1 - x_2) \dots \dots \dots (7)$$

ここで  $d_1 = y_1 - Y_1, d_2 = y_2 - Y_2$  とおくと,  $d_1, d_2$  はそれぞれ  $x_1, x_2$  についてのブランク値となつている. (7) 式はつぎのように書き換えられる.

$$a - A = (d_1 - d_2) / (x_1 - x_2) = d' / (x_1 - x_2) \quad d': d_1 - d_2 = \text{ブランク値の差}$$

したがつて, 基準勾配と 2 点検量線勾配の差は, ブランク値の差  $d' = d_1 - d_2$  で表わすことができる. 基準勾配を日常分析に応用した場合, その長期間の変動の有無をこのブランク値の差  $d'$  で把握することができる.

(4) 基準勾配の長期変動

吸光光度法の誤差の要因の中, 機器の感度変化, セルの汚損, 溶媒, 試薬の保存中の変質, 気温, 湿度の季節的

Table 1. Absorbance-content conversion table.

Absorbance range (-log T)									
0.181~0.240		0.241~0.300		0.301~0.360		0.361~0.420		0.421~0.480	
Absorbance	Content	Absorbance	Content	Absorbance	Content	Absorbance	Content	Absorbance	Content
$\times 10^{-3}$	%	$\times 10^{-3}$	%	$\times 10^{-3}$	%	$\times 10^{-3}$	%	$\times 10^{-3}$	%
181	2.083	241	2.774	301	3.465	361	4.155	421	4.846
182	2.095	242	2.785	302	}	}	}	}	
183	2.106	243	2.797	}					
184	2.118	244	}						
185	2.129	}							
186	}								
}									

\*% = 0.01151y Y<sub>1</sub> = 217 Y<sub>2</sub> = 433

(high. Co, 570 mμ)

変動などは基準勾配に変動を与えるものと考えられる。

基準勾配の長期変動は上記 d' (ブランク値の差) 録することによつて把握することができる。

$$\Delta A = \sum_{i=1}^n d'i/n(x_1 - x_2) \dots\dots\dots (8)$$

ΔA : 基準勾配の長期変動

基準勾配は、分析条件に大きな変化のない限り、変動するものでなく常に一定であるが (d' = 0), もし変動した場合には、d が正負いずれかにかたよる傾向を示すので (d' > 0 または d' < 0) 容易に検出して早期に誤差の原因を取り除くことができる。

2.1.3 基準検量線法による分析値の算出

上記、(2)(3)(4) 式によつて得られた標準鋼などの基準吸光度 Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> ならびに基準勾配 A を用いて計算する。

(1) 平均ブランク値 (吸光度) の算出

$$y_1 - Y_1 = d_1 \quad y_2 - Y_2 = d_2 \quad \bar{d} = (d_1 + d_2)/2 \dots (9)$$

3 点以上の標準鋼などを使用したときは

$$\bar{d} = (d_1 + d_2 + \dots + d_n)/n \text{ となる。}$$

(2) 実際試料の吸光度と含有率%の算出

$$y_i - \bar{d} = Y_i \dots\dots\dots (10)$$

$$Y_i = Axi \dots\dots\dots (11)$$

y<sub>i</sub> : i 番目の実際試料の吸光度

Y<sub>i</sub> : i 番目の実際試料の基準検量線による吸光度

x<sub>i</sub> : i 番目の実際試料の含有率%

実際試料の含有率算出には (11) 式による計算のほか Fig. 1 の検量線読み取りまたは吸光度 Y<sub>i</sub> に対応する x<sub>i</sub> % の換算表を用いることができる。(Table 1)

2.1.4 検量線の管理

基準検量線法の特徴は、日常分析に表われる誤差をできるだけ減少させるために、分析値算出ばかりでなく、検量線自体をも日常管理していくところにある。

すなわち (8) 式 (9) 式から求められる基準勾配の変動と平均ブランク値のバラツキを管理していくものである。

(8) 式から

$$\Delta A = A \sum_{i=1}^n d'i/n(x_1 - x_2) = \bar{d}'/(x_1 - x_2)$$

$$\therefore \bar{d}'i = \Delta A(x_1 - x_2) = \Delta A \cdot C \dots\dots\dots (12)$$

$$(x_1 - x_2) = \text{const}$$

(9) 式から

$$\bar{d} = \left\{ \sum_{i=1}^n (d_{1i} + d_{2i})/2 \right\} / n \dots\dots\dots (13)$$

$\bar{d}$  : 平均ブランク値の平均値

(12) 式から 基準勾配の長期変動 ΔA を求め、また d' の標準偏差を計算して許容限界を定め、日間の勾配の変動を一定値以内におさめることができる。

(13) 式からは同様にブランクの変動を管理し、両者によつて、日常の分析操作をチェックすることができ

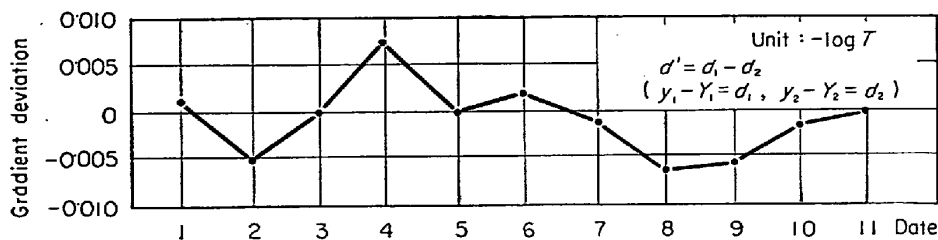


Fig. 2. Deviation of gradient by the basic calibration curve method.

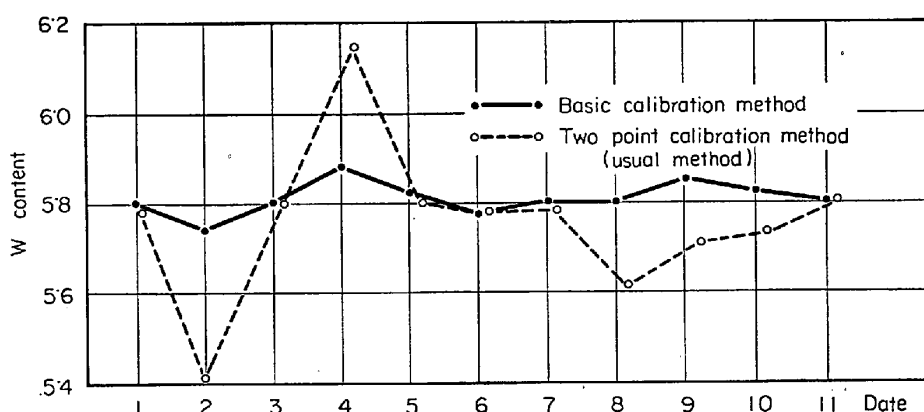


Fig. 3. Comparison of analytical results with different calibration curve methods. (ex. W Std. Sample)

Table 2. Comparison of analytical precision and deviation of calibration curve with different calibration method.

Element	Method	Standard value	Basic calibration method		Two point calibration method		Comparison of absorbance deviation with standard sample $\sigma$ *3	
			Average	Std.dev.	Average	Std. dev.	Past (n=70)	Present (n=11)
Cu	BCOD method (JIS-G1219)	0.41 %	0.40 %	0.007 %	0.40 %	0.013 %	0.0047	0.0071
Ti	Hydrogen peroxide method (JIS-G1223)	0.60	0.58	0.001	0.58	0.002	0.0050	0.0011
Mo	Direct method (JIS-G1218) (sulfuric-phosphoric acid)		0.39	0.009	0.39	0.012	0.0060	0.0052
Mo	ibid. (perchloric acid)	0.63	0.63	0.007	0.64	0.012	0.0083	0.0087
Ni	Dimethylglyoxime method (JIS-G1216)	0.51	0.49	0.012	0.49	0.028	0.0084	0.0081
P	Molybdenum Blue method (JIS-G1214)	0.026	0.026	0.0004	0.026	0.0012	0.0046	0.0044
S	Molybdenum Blue method (JIS-G1212)	0.54	0.54	0.007	0.54	0.012	0.0120	0.0127
Co	Nitroso-R salt method (JIS-G1222) (high. Co)		4.88	0.047	4.91	0.074	0.0083	0.0064
Co	ibid. (low Co)	0.58	0.58	0.007	0.58	0.008	0.0130	0.0134
W	Hydrequinon method (JIS-G1220)	1.31	1.31	0.002	1.31	0.004	0.0031	0.0031
W	ibid. (high. W)	5.80	5.81	0.039*	5.75	0.164*	0.0031**	0.0036**

\* As the outer insertion used on calibration, results were largely deviated.

\*\* Mean of gradient deviation= $|d'|$ .

\*3 unit:  $-\log T$ .

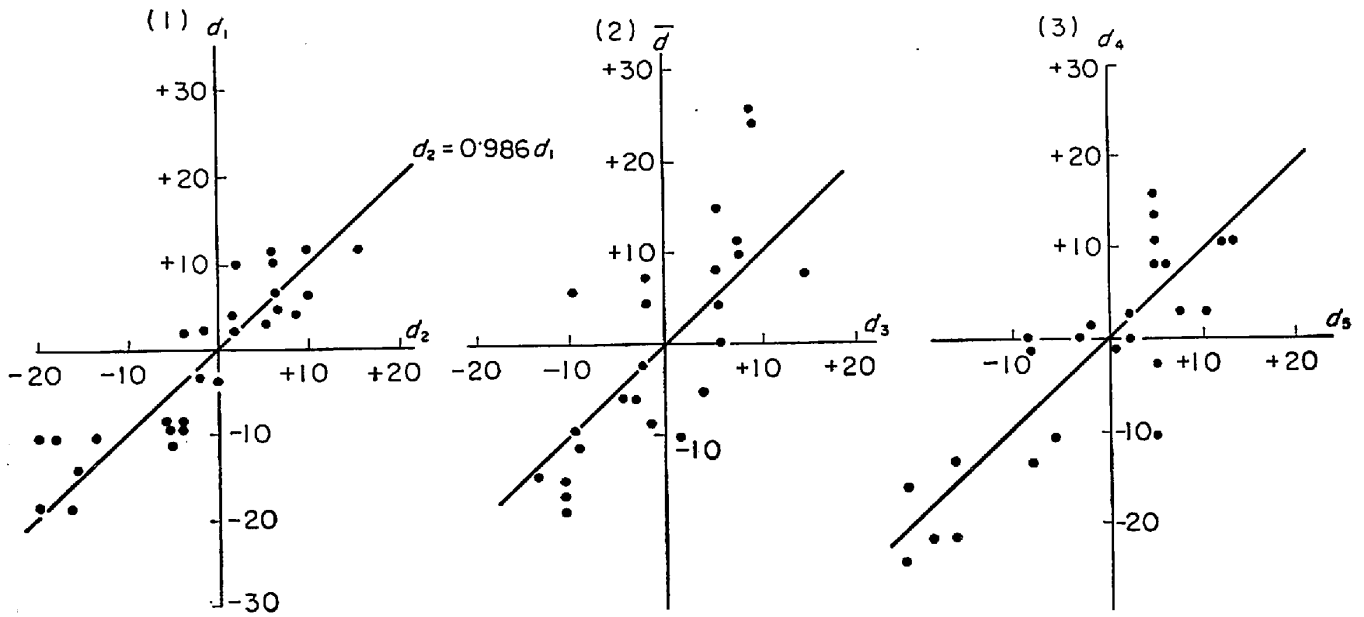
る。

### 2.2 日常分析への適用

実際試料を処理するために必要と考えられる問題について確認のため過去のデータの解析、および検討実験を行なった。

#### 2.2.1 勾配の不変性

日常分析の中で検量線の勾配が不変であることを検討するために、標準鋼を未知試料として定量し、分析値を2点検量線法と基準検量線法によつて読取り比較した。各元素について日を変えて11回分析し勾配のバラツキ

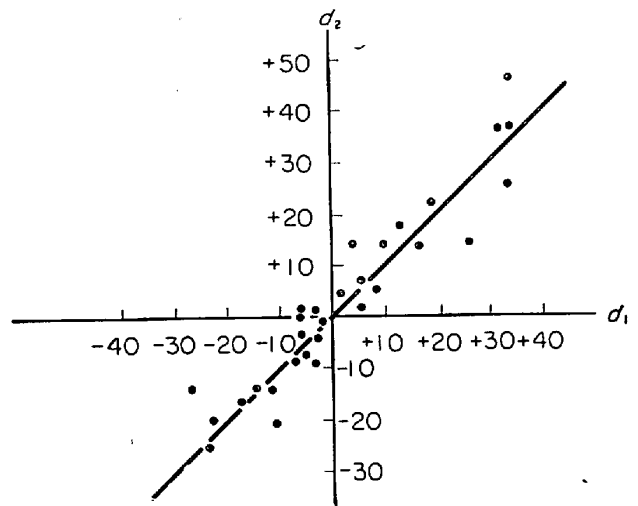


$d_1 = y_1 - Y_1$  (Std. Mo. 1) 0.186%,  $d_2 = y_2 - Y_2$  (Std. Mo. 2) 0.295%,  $d_3 = y_3 - Y_3$  (Std. 3) 1.02%,  
 $d_4 = y_4 - Y_4$  (Std. 4) 2.00%,  $d_5 = y_5 - Y_5$  (Std. 5) 5.50%,  $\bar{d} = (d_1 + d_2) / 2$  unit:  $-\log T \times 10^{-3}$   
 Fig. 4. Correlation of daily blank values of Std. samples (ex. Mo. Std. Sample).

および分析値の解析を行なった。一例としてWについて勾配の変動状態をFig. 2に分析値の日による変動状況をFig. 3に示した。各元素について同じ測定値から、両方法で分析値を算出して比較した結果をまとめてTable 2に記入した。Fig. 2から基準検量線法による勾配の変動  $d'$  はきわめて小さく、吸光度の読みで  $\pm 0.007$  の範囲内にある。Fig. 3では、基準検量線法による分析値が変動の少ない良好な結果を示している。またTable 2からは同じ測定値を用いた場合、基準検量線法による分析精度がよりすぐれていること、および平均値が標準値とよく一致していることが明らかになった。これらのことから検量線勾配は不変であるという基準検量線法の考え方の成立することが確かめられた。

2.2.2 日間変動傾向 (日間の意味は、厳密には同一操作条件で実施する一連の分析実験の組のことである。)

基準検量線法では、毎日のブランク値で吸光度測定値を補正して分析値を求めているが、これは日によるブランク値の増減がその日の全測定値についても同じような傾向をもつことを仮定している。この点を確認する意味で各元素について各標準鋼測定値の基準吸光度との差 (ブランク値) が、同じような傾向を示すかどうかを調査した。Mo についての結果を Fig. 4 に Si, W についてそれぞれ Fig. 5, Fig. 6 に示した。Fig. 4 には基準検量線補正用の標準鋼 Std. Mo 1, (SCM21 0.186%), Std. Mo 2 (SNCM23 0.295%) のほかに鋼種別チェック分析試料 Std. 3 (13Cr 1.02%), Std. 4 (Cr-Mo-Si 2.00%) Std. 5 (Cr-Mo-Si 5.5%) についても過去のデータ



unit:  $-\log T \times 10^{-3}$  ex. Si. Std. sample.  
 $d_1 \dots \dots 0.225\%$   
 $d_2 \dots \dots 0.390\%$

Fig. 5. Correlation of daily blank value of Std. samples.

から抽出整理した結果を記した。

Fig. 4 (1) は、基準検量線用標準鋼 Std. Mo 1 と Mo 2 のブランク値を記入したものであるが、回帰式は  $d_2 = 0.986 d_1$  となりほとんど  $d_2$  と  $d_1$  が同じ値になることを示している。また Fig. 4 (2) は基準検量線の平均ブランク値と鋼種別チェック試料のブランク値と比較したもので Fig. 4 (3) は、チェック試料同志のブランク値を比較したものである。

この結果、基準検量線用標準試料以外のチェック試料でも同一日には、同一ブランク値をとる傾向がきわめて

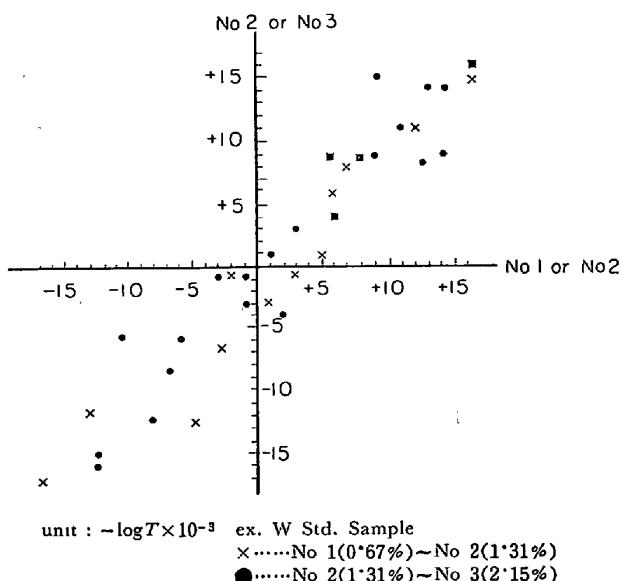


Fig. 6. Correlation of daily blank value of Std. samples.

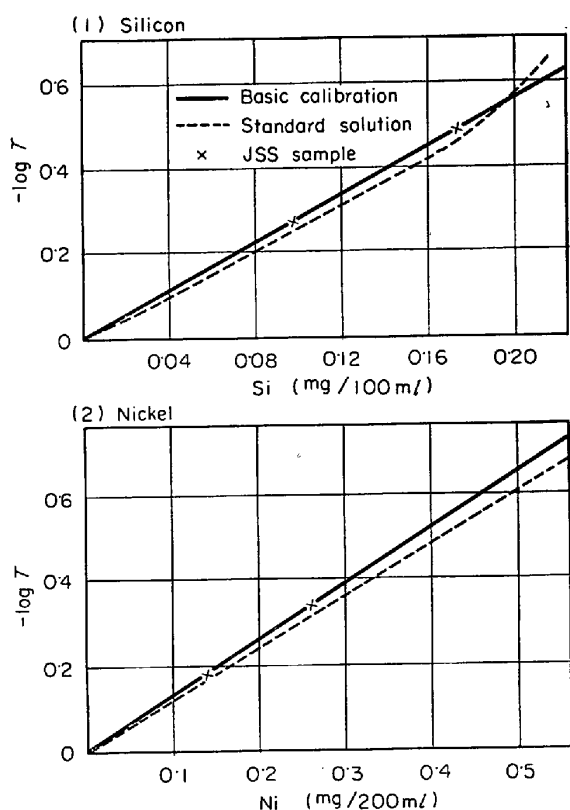


Fig. 7. Calibration curves with the standard solution and the basic calibration curve method.

強いことが明らかになった。Si, W についても同様な結果が得られており、全元素について標準試料の平均ブランク値で補正することの妥当性が明らかになった。

2.2.3 基準検量線と標準液検量線

基準検量線は、実際分析の測定値から、統計的に求め

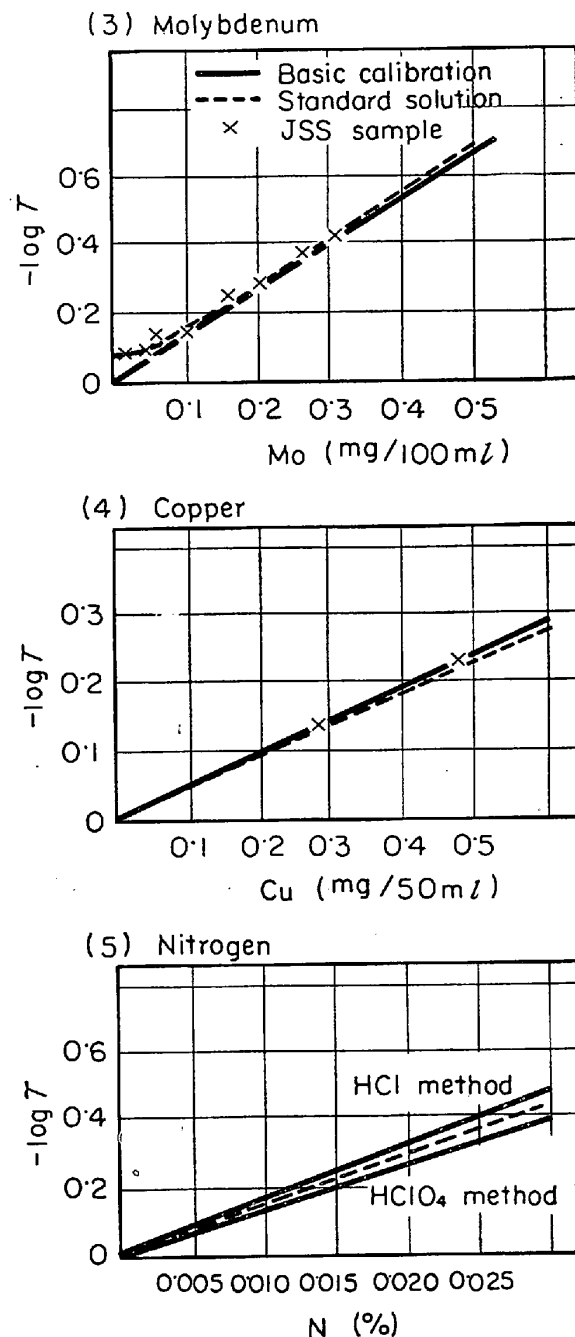


Fig. 8. Calibration curves with the standard solution and the basic calibration method. (Mo, Cu, N)

たものなので、標準溶液による検量線勾配と比較検討して勾配などが適切であるかどうかを調査した。Fig. 7にSi, Niの結果をFig. 8にMo, CuおよびNについての結果を示した。なお標準溶液は、純鉄溶液に各元素の所定量を添加したものを使用した。Ni以外の元素では基準検量線と標準溶液検量線とはよく一致することがわかった。このことは、基準検量線方式によつてある程度まで外挿値も利用できることを示唆している。ただしこ

Table 3. Basic calibration curve and precision.

Element	Method	Standard value			Basic absorbance $\times 10^{-3}$			Basic gradient $A \times 10^{-3}$	Dev. of Basic absorbance $\sigma \times 10^{-3}$
		No 1	No 2	No 3	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$		
Cu	BCOD method (JIS-G1219)	0.136 %	0.228 %	%	147	247		540.98	2.35
Ti	Hydrogen peroxide method (JIS-G1223)	0.100 mg	0.200 mg		147	294		1469.61	2.46
Mo	Direct method (JIS-G1218) (sulfuric-phosphoric acid)	0.186 %	0.295 %	%	251	398		1349.15	3.00
Mo	ibid. (perchloric acid)	0.186	0.295		275	437		1480.51	4.14
Ni	Dimethylglyoxime method (JIS-G1216)	0.151	0.250		200	331		1325.01	4.20
P	Molybdenum Blue method (JIS-G1214)	0.0104	0.0225		51	110		4895.87	2.30
P	Molybdenum Blue method (chloro form extraction)	0.164	0.226		201	277		1226.59	2.97
W	Hydroquinon method (JIS-G1220)	0.67	1.31	2.15 %	55	108	178	82.66	1.43
Si	(Hydrochloric acid)	0.215	0.430		237	474		1102.10	4.30
Si	(Sulfuric acid)	0.225	0.390		280	485		1244.00	5.99
Co	Nitroso-R salt method (JIS-G1222) low (530m $\mu$ )	0.100 mg	0.300 mg		180	540		1801.25	6.50
Co	ibid. high (570m $\mu$ )	0.500 mg	1.000 mg		217	434		4342.72	4.14
Al (non-metallic inclusion)	Aluminon method	0.020 mg	0.040 mg	0.060 mg	65	130	194	3238.30	3.10
Si (non-metallic inclusion)	Molybdenum Blue method	0.040 mg	0.060 mg	0.020 mg	101	152	201	2517.63	1.80

の場合標準溶液検量線では Si の上限 ( $>0.16\text{mg}/100\text{ml}$ ) Mo の下限 ( $<0.10\text{mg}/100\text{ml}$ ) などにみられるように直線性がなくなる現象があるので基準検量線の適用範囲を規制する必要があると考える。Ni については基準勾配算出に用いた標準鋼に Cr を含有するため勾配がわずかに異なるが標準溶液検量線が直線性を示す範囲では基準検量線を適用してもさしつかえないと考える。

#### 2.2.4 日常分析への適用

本報告では、基準検量線の基準勾配、基準吸光度を過去の標準鋼の分析結果から求めて日常分析に適用している。各元素の基準勾配、基準吸光度ならびにその変動を Table 3 に示した。

なお、基準勾配、基準吸光度の算出については、本報のように過去の長期間のデータの集積によらなくても、

信頼しうるデータが統計的計算に適用できるくり返し数だけ集まれば十分可能であると考えられる。

たとえばつぎのような方法によつても求めることができる。検量線を作成しようとする元素について標準試料をつぎの要領で準備する。なお標準溶液を使用する場合もこれに準ずるものとする。

(1) 標準試料の数は5個以上とする。

(2) 該当成分含有率は、日常の測定範囲内で段階的になるような選択する。

(3) 有害元素を共存しないこと。

上記の標準試料数種を同一日に分析し、その標準値( $X_i$ )に対応する吸光度( $y'_{ij}$ )を求める。

$y'_{ij}$ :  $i$  番目の標準試料の  $j$  回目の吸光度

$i = 1 \sim n$  (標準試料の数)  $j = 1 \sim m$  (分析回数)

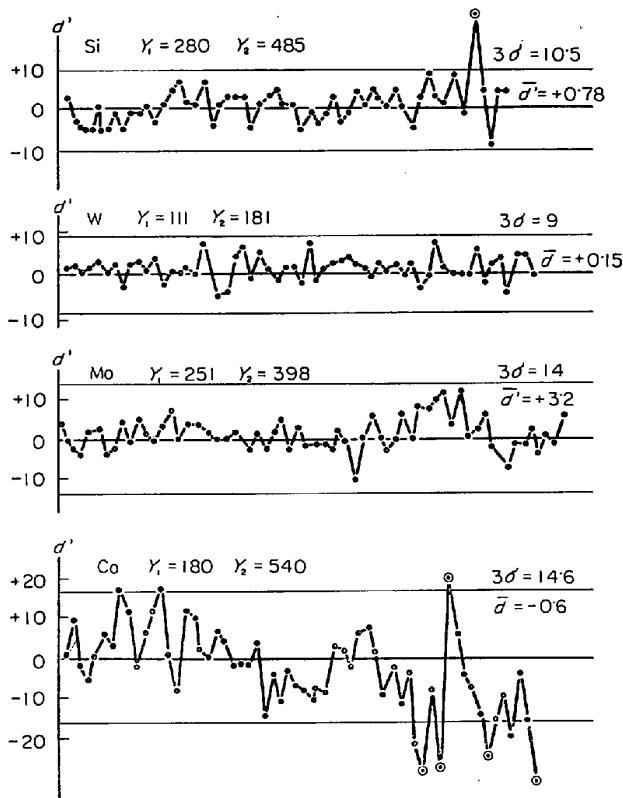


Fig. 9. Control of calibration (daily dispersion of  $d'$ ) unit:  $-\log T \times 10^{-3}$ .

同じ操作を独立3回以上くり返して、測定した吸光度の全データを(14)~(17)式で処理して、 $a'$   $b'$ を求める。

$$a'_j = \frac{\sum_{i=1}^n X_i y'_{ij} - \sum_{i=1}^n X_i \sum_{j=1}^m y'_{ij} / n}{\sum_{i=1}^n X_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n X_i \right)^2 / n} \dots\dots\dots (14)$$

$a'_i = j$  回目の分析結果から求めた勾配

$$a' = \sum_{j=1}^m a'_j / m \dots\dots\dots (15)$$

$a' = j$  回分の勾配の平均値

$$b'_j = \sum_{i=1}^n y'_{ij} / n - a'_j \sum_{i=1}^n X_i / n \dots\dots\dots (16)$$

$b'_j = j$  回目の分析結果から求めたブランク値

$$b' = \sum_{j=1}^m b'_j / m \dots\dots\dots (17)$$

$b' = j$  回分のブランク値の平均

これを(18)式に代入して直線式を求める。

$$y' = a'x + b' \dots\dots\dots (18)$$

(18)式の  $x$  に各標準値 ( $X_i$ ) をそれぞれ代入して、計算吸光度  $Z_i$  を(19)式より求める。

$$Z_i = a'X_i + b' \quad i = 1 \sim n \dots\dots\dots (19)$$

各標準試料に対する実際の吸光度  $y'_{ij}$  と計算吸光度  $Z_i$  の差  $f_{ij}$  を求める。

$$f_{ij} = Z_i - y'_{ij} \dots\dots\dots (20)$$

(20)式から求めた  $f_{ij}$  の中、とくに異常と考えられる値  $f'_{ij}$  について棄却検定を行なう。 $f'_{ij}$  が棄却された場合、もとの吸光度測定値  $y'_{ij}$  を棄却する。つぎに異常値を除いた後の全吸光度を用いて、上記と同様に(14) (15)式から勾配  $a$  を求め、これを基準勾配  $A$  とする。

$$a \text{ (異常値を除いた全吸光度 } y'_{ij} \text{ から求めた勾配)} = A \text{ (基準勾配)}$$

基準勾配,  $A$ , を用いて、日常の検量線用標準鋼 ( $x_1, x_2$ ) のブランクが0のときに対応する吸光度 ( $Y_1, Y_2$ ) を求め、基準吸光度とする。また、勾配 ( $A$ ) で、原点を通る直線を作成すれば、基準検量線となる。

### 3. 検量線管理の実施結果

#### 3.1 日常管理の方法

##### 3.1.1 ブランク値の管理

ブランク値の管理については、平均ブランク値または標準鋼などの吸光度によつて実施している。Table 3の数値を用いて  $Y_1 \pm 2\sigma$  の管理限界を設け(前述の平均ブランク値  $\bar{d}$  の標準偏差に該当する。)毎日の各標準鋼などの吸光度の管理を行ない、異常値発生にさいしては、分析操作過程の調査、再分析などを実施することができる。

##### 3.1.2 検量線の管理

検量線の勾配については、 $d' (=d_1 - d_2)$  を日常分析結果から求め、平均値 ( $=0$  に収斂する) と標準偏差  $\sigma$  から許容限界を設けて管理している。Fig. 9 に Si, W, Mo, Co についての管理図を示した。Co については43年4月以降管理限界を外れるものが多発したので、調査した結果、試薬のロットが変わつたため、検量線の勾配が変わつたことが明らかになった。このような場合は、基準勾配を変更する必要があると考えられる。

#### 3.2 基準検量線の検定

基準検量線は、基準勾配の変動の有無を調査することにより検定することができる。検量線勾配の日による変動は  $d' (=d_1 - d_2)$  によつて記録されているので、その平均値  $d'$  を求めることによつて長期間の基準勾配の動向が把握できる。すなわち、基準勾配  $A$  の長期変動  $\Delta A$  は前述の(8)式によつて示される。

$$\Delta A = \sum_{i=1}^n d_i / n(x_1 - x_2)$$

$\bar{d}$  を一定期間ごとに求めて、分析条件(試薬、装置誤差、器具類、操作手順など)に大きな変動のないことを確かめる。 $\bar{d}'$  が変動している場合 ( $|\bar{d}'| > 0.5 \times 10^{-3}$  吸光度) 分析条件に変動がないかどうかを調査し、基準勾



Table 4. Verification of basic calibration curve (1967, 11~1968, 7).

Element	Method	n	F-Test (0.05%)	t <sub>0</sub> -Test (0.05%)	$\bar{d}' = \sum_{i=1}^n d'/n$	Notice
W	Hydroquinon method (JIS-G1220) (low)	41	1.38	0.298	$\times 10^{-3}$ -0.12	
W	ibid. (high)	74	2.31*	0.372	+0.15	Worse analytical precision than last time
Cu	BCOD method (JIS-G1219)	105	0.86	2.193*	+0.43	Significant but impossible to correct. $\bar{d}' < 0.5 \times 10^{-3}$
P	Molybdenum Blue method (JIS-G1214) (low)	178	1.04	1.289	-0.33	
Ni	Dimethylglyoxime method (JIS-G1216)	82	1.38	0.703	-0.44	
T	Hydrogen peroxide (JIS-G1223)	80	0.18	0.073	+0.003	
Si	Sulfuric acid (JIS-G1212)	51	1.80	1.302	+0.78**	Not significant in spite of $\bar{d}' > 0.5 \times 10^{-3}$
Mo	Sulfuric-phosphoric acid (JIS-G1218)	124	0.85	2.265*	+0.94**	Corrected
Mo	Perchloric acid (JIS-G1218)	18	0.79	0.059	-0.05	

\* Significant. \*\* Large variation of gradient.

Table 5. Variation of gradient deviation with calibration curve (absorbance).

Element	Method (only remarks)	Standard dev. $-\log T \times 10^{-3}$	
		1967. 3~8	1967.9~1968.3
W	<1.3%	2.15	2.54
W	>1.3%	2.62	3.01
Mo	Sulfuric-phosphoric acid	6.90	4.62
Mo*	Perchloric acid	6.45	1.97
P	Molybdenum Blue method	4.36	3.32
Cu	BCOD method	4.31	1.96
Ti	Hydrogen peroxide method	2.33	0.42
Si	Sulfuric acid	8.23	3.50
Si*	Hydrochloric acid	7.77	5.90
Ni	Dimethylglyoxime method	6.00	5.36

\* Not reliable because of less data.

配修正の必要性を検討する。

基準勾配を修正する場合は、測定期間の  $d'$  について、基準勾配設定時のデータと分散分析、平均値の差の検定など統計的手法によつて修正の可否を検討した後、修正値を算出する。

昭和 42 年 11 月~43 年 7 月にかけて調査した基準

検量線の変動の検定結果を Table 4 に示す。

(1) W については、 $F$  検定により勾配の変動が大きくなつてきていることが明らかになつた。これは、分析者の交替に起因すると考えられる。

(2) Cu については、 $\bar{d}'$  に差があると検定されたが、変動の大きさが吸光度の読みで  $0.5 \times 10^{-3}$  以下の

ため基準勾配を  $+1 \times 10^{-3}$  修正することは、過剰修正することになるので実施しない。

(3) Si については  $\bar{d}' = +0.78 \times 10^{-3}$  であるが  $d'$  のバラツキが大きいので有意差有りとは検定されなかつたので修正はしない。

(4) Mo(硫磷酸法) については、 $\bar{d}' = +0.94 \times 10^{-3}$  が得られ、 $t_0$  検定でも有意差ありと判定されたので、基準勾配に  $+1 \times 10^{-3}$  の修正を行なつた。

### 3.3 日常管理による勾配のバラツキの変化

日常管理の結果を  $d'$  のバラツキで示すと Table 5 のようになる。W 以外は、第 2 期のほうが向上していることが明らかになつた。W については、前述のように担当者交替による影響と考えられる。

## 4. 総 括

吸光光度分析方法は、ランバート・ベールの法則に基づいた方法であることから、理論的には検量線の勾配は一定値をとることが考えられるので、この点について、検討実験を行ない、基準検量線、基準勾配の考え方を導入し、日常分析に適用して、つぎの結果が得られた。

(1) 吸光光度法の検量線の勾配は、ベールの法則にしたがう範囲内では一定であることが、日常分析のデータから確認された。

(2) ブランク値の日間変動に規則性があり、同一日のブランク値は、全試料について同一値をとる傾向のあることが明らかになつた。

(3) 標準溶液を用いた検量線と比較の結果、日常分析から統計的に求めた基準検量線の勾配はよく一致し、

その適用限界が明らかになるとともに、元素によつては使用した標準鋼などの含有率範囲外まで、外挿して適用範囲を拡大できることがわかつた。

(4) 平均ブランク値 (2 個のブランク値の平均) を使用するため、従来の 2 点検量線法に比較して、ブランク値補正の誤差が減少 (平均  $1/\sqrt{2}$  になる) する。また吸光度—分析値換算表を使用すれば、検量線読取りの誤差が少くなる。

(5) 基準勾配を使用するため、2 点検量線法による勾配の変動による分析誤差をなくすることができた。

(6) 平均ブランク値、基準勾配の変動を管理することによつて、日々の分析異常を容易に発見することができる。また長期間変動を把握、必要な処置をとることができる。

(7) 上記 (2)~(6) の効果があることから、チェック分析試料の数を減らすことができるようになった。

(8) 所要時間は 10~15 試料で 10~15 min 程度要する。

以上吸光光度法分析における検量線勾配、ブランク値の補正などについて従来の 2 点検量線法にかえて、基準検量線、基準勾配の方法を採用し一応の成果がみられたが、さらにすぐれた方法、簡便な方法などについてご教示いただければ幸甚に存じます。

## 文 献

- 1) JIS-KO 115, 吸光光度分析法通則 (1969)
- 2) 河田, 鍋谷, 丸山: 大学演習, 数理統計 p. 260 (1968) 裳華房版