

## 石灰分析の不確かさに関する研究

谷口秀樹\*・本田さほ\*・久保崎範行\*・上野竜太\*

\*工業化学担当

Uncertainty of analysis of calcium oxide in the calcium carbonate

Hideki TANIGUCHI\*・Saho HONDA\*・Noriyuki KUBOSAKI\*・Ryota UENO\*

\*Industrial Chemistry Section

### 要 旨

石灰石紛中の酸化マグネシウム量分析に関する不確かさを求めた。酸分解前処理のばらつきの不確かさを分散分析から、また酸分解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、ビュレット等のガラス器具容積の不確かさ、標準原液の不確かさをそれぞれ求め合成した。試料間のばらつきの不確かさは小さく、添加回収率は良好な結果が得られた。これらの不確かさを合成した合成標準不確かさは、ビュレット目盛線不確かさが最も影響していた。

### 1. はじめに

#### 1.1 本県の石灰製造産業

多くの鉱物資源を輸入する我が国であるが、石灰石は自給可能な数少ない鉱物資源の一つであり、全国で産出される。石灰石の主な用途はセメント、コンクリート骨材、鉄鋼などである。生産量は143,493千トン(平成27年)であり、このうち大分県の生産量は25,664千トン(同年)で全国の約18%を占め、全国一であり、津久見市を中心に生石灰、消石灰、炭酸カルシウム、漆喰などの石灰製造産業・セメント産業が集積している。

#### 1.2 ISO17025 技術要求事項の不確かさの見積もり

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、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、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、これの技術的要求事項として、不確かさを見積もることが要求されている<sup>(1)</sup>。

化学分析の不確かさの見積もり方法については、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<sup>(2)</sup>。

#### 1.3 不確かさ見積もりと技術相談

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見積もることとして、これまで休廃止鉱山坑廃水のアルカリ処理後の処理水中の鉄および微量元素であるカドミウム分析について、固相抽出法などの不確かさ見積もりや難燃性マグネシウム合金中の微量不純物分析の不確かさを見積もった<sup>(3)</sup>。

分析操作や分析手法の妥当性の確認する方法として、添加回収試験の回収率を求める、各種機関が頒布する認証標準物質を用いた分析をする、各種分析技能試験に参加する、などがある。

このうち、平成26年度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した共同分析の分析対象項目は石灰石粉末のAl, Ca, Fe, Mg, 強熱減量であり、報告者らの報告値はいずれの項目もzスコア1以内の良好な結果であった。

そこで、本県の重要な産業の一つである石灰製造産業支援に不可欠な石灰石の化学分析について掘り下げを行い、分析精度向上を目指す目的で、石灰石中のCa分析に関する不確かさの見積もりを行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

津久見産の325メッシュ石灰石紛を分析対象とした。

#### 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 100mL ビーカーに 1g 秤量し、蒸留水 1mL を滴下し、スラリー状にした。これに塩酸(1+1) 20mL を少量ずつ添加し、反応が収まった後に過塩素酸(60%)を 15mL を添加し、ホットプレートで加熱した。放冷後、さらに 30%過酸化水素水 1mL 添加し、再びホットプレートで加熱し過塩素酸白煙発生後 15 分間保持した。放冷後、塩酸(1+1) 5mL、温水 50mL を加え 5B ろ紙でろ過し、ろ液を 250mL に定容し、滴定検液とした。

(2) 滴定

300mL コニカルフラスコに(1)の滴定検液を 10mL 分取し超純水を 180mL 添加。トリエタノール等の妨害元素マスク剤を添加し、水酸化カリウム溶液で pH=12.5~13 に調整。NN 指示薬を添加し評定した 2NaEDTA で滴定し、赤みが消えて鮮明な青色になったところを終点とした。

(3) 添加回収試験用検液調整

(1)にカルシウム標準液(998mg/L±0.5%(k=2))を 50mL 添加し、これ以外は(1)と同様に酸分解して滴定検液を調整した。以下は(2)と同じ操作をした。

2.3 不確かさの要因の列挙

- (1) 250mL 定容の不確かさ
- (2) 酸分解処理のばらつきの不確かさ
- (3) 酸分解処理の偏りの不確かさ
- (4) 滴定検体の 10mL 分取の不確かさ
- (5) ビュレット滴下量の不確かさ

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は、今回の不確かさ算出では取り上げなかった。

- (1) 試料 1g 秤量の不確かさ
- (2) 滴定液(EDTA)標定の不確かさ
- (3) 終点判断の不確かさ

3. 結果と考察

3.1 250mL 定容の不確かさ

3.1.1 ガラス体積計の目盛線の不確かさ

250mL 全量フラスコの許容差は JIS R3505「ガラス体積計」<sup>(4)</sup>より±0.15mL なので、三角分布(√6)と仮定して、目盛線の相対標準不確かさ(タイプ B)は Table 3-1-1 のとおり。

3.1.2 定容操作の繰り返しの不確かさ

定容の不確かさ(タイプ A)は 10 回の定容操作の繰り返しを質量測定して求めた。Table 3-1-2 に 10 回の繰り返し秤量結果を示す。10 回の繰り返し秤量結果から求めた 250mL 定容の相対標準不確かさは Table 3-1-3 のとおり。

Table 3-1-1 250mL 定容の繰り返しの不確かさ

種類	容量 (mL)	許容差 (mL)	相対標準不確かさ (mL)	相対標準不確かさ
全量フラスコ	250	±0.15	$0.15/\sqrt{6}=0.0612372$	0.00024495

√6 は三角分布を仮定

Table 3-1-2 250mL 定容の繰り返し (g)

x <sub>1</sub>	248.98
x <sub>2</sub>	248.99
x <sub>3</sub>	248.99
x <sub>4</sub>	249.01
x <sub>5</sub>	248.95
x <sub>6</sub>	248.97
x <sub>7</sub>	249.03
x <sub>8</sub>	249.01
x <sub>9</sub>	249.03
x <sub>10</sub>	249.00

Table 3-1-3 250mL 定容の繰り返しの不確かさ

種類	容量 (mL)	繰り返し実験の標準偏差 (mL)	相対標準不確かさ
全量フラスコ	250	0.025473298	0.000101893

3.1.3 試験室の温度変化による不確かさ

ガラス体積計は 20℃で校正されているために、試験室の温度変化による定容の不確かさは試験室の温度範囲を 20℃±5℃として求めた。

Table 3-1-4 試験室の温度変化による不確かさ

種類	容量 (mL)	温度範囲 (℃)	容量×温度変化×係数	相対標準不確かさ
全量フラスコ	250	20±5	$250 \times (5^\circ\text{C}/\sqrt{3}) \times (2.1 \times 10^{-4})$	0.00060622

3.1.4 合成相対標準不確かさ

これら 3 つの不確かさを合成すると、250mL 全量フラスコによる定容の相対標準不確かさは次のとおり。

$$\frac{u(f1)}{Vf1} = \sqrt{0.00024495^2 + 0.000101893^2 + 0.00060622^2} = 0.000661727$$

3.2 酸分解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 Table 3-2-1 のように求める<sup>(2), (4)</sup>。

Table 3-2-1 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	$\sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$h(n-1)$	$S/V$
計	$\sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x})^2$	$hn-1$	

滴定結果を Table 3-2-2 に示す。測定結果  $M_0=55.2845(\%)$  となった。この結果について一元配置分散分析を行った。結果を Table 3-2-3 に示す。

$$M_0 = 55.28345(\%)$$

Table 3-2-2 試料滴定結果

試料測定	No. 1	No. 2	No. 3	平均
試料秤量 (g)	1.0030	1.0026	1.0047	
滴定量 (mL)	1 回目	19.51	19.52	19.55
	2 回目	19.52	19.53	19.53
	3 回目	19.50	19.52	19.57
	平均	19.51	19.52	19.55
CaO (%)	55.23	55.27	55.34	55.2834
試料 1g 中 Ca (g)	0.3947	0.3951	0.3948	0.39491

Table 3-2-3 分散分析の結果

	変動 S	自由度 f	分散 V
前処理間 B	0.002489	2	0.001244
前処理内 e	0.001067	6	0.000178
合計	0.003556	8	

前処理のばらつき  $u_{TRE1}$  は次の式から求めた。

$$u_{TRE1} = \sqrt{\frac{(V_B - V_e)}{n}} \cdot \dots \text{式 1}$$

$V_B$  : 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

$n=3, N=3$  であるので、式 1 に代入し、 $u_{TRE1}=0.010887(\%)$  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。

$$\frac{u_{TRE1}}{M_0} = \frac{0.010887}{55.28345} = 0.000197$$

### 3.3 酸分解前処理の偏りの不確かさ

認証標準物質を添加し酸分解した滴定検液の滴定結果および添加量に対する回収率を Table 3-3-1 に示す。

Table 3-3-1 添加回収による滴定結果

試料測定	No. 1	No. 2	No. 3	平均
試料秤量 (g)	1.0001	1.0032	1.0014	
滴定量 (mL)	1 回目	21.90	21.98	21.96
	2 回目	21.91	21.96	21.98
	3 回目	21.88	21.97	21.97
	平均	21.90	21.97	21.97
CaO (%)	62.16	62.18	62.29	62.2171
試料 1g 中 Ca (g)	0.4443	0.4458	0.4458	0.44533
回収率 (%)	99.9	99.9	100.1	100.0

添加濃度  $M_{100}=0.0499\text{g}$ 、試料濃度  $M_{\text{smp}}=0.39491\text{g}$ 、添加回収試験測定値  $M_{\text{REC}}=0.44533\text{g}$  から回収率は 100.0% と得られ、全量回収できていることが示された。

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  $u_{TRE2}/M_{\text{MEA}}$  を求めた。

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

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

$$= \sqrt{\left(\frac{0.0499 - 0.44533}{0.44533}\right)^2 + \left(\frac{0.0499 \times 4.99 / 998}{0.44533}\right)^2} \dots \text{式 5}$$

$$= 0.0000403$$

### 3.4 10mL 分取とビュレット滴定量の不確かさ

3.1 と同様に 10mL 全量ピペットと 25mL ビュレットのガラス体積計について、許容差、10 回繰り返し操作、温度変化による相対標準不確かさを求めた。結果を Table 3-4 に示す。

Table 3-4 10mL 全量ピペットと 25mL ビュレットの相対標準不確かさ

種類	容量 (mL)	目盛線	繰り返し	温度変化
全量ピペット	10	0.0008165	0.0000935	0.0006062
ビュレット	25	0.0010206	0.0008317	0.0006062

### 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、酸分解前処理に起因する不確かさと滴定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 3-5にまとめた。

Table 3-5 バジレットシート

不確かさの要因	相対標準不確かさ	寄与率 (%)
合成標準不確かさ	0.00190317	100
酸分解前処理に起因する不確かさ	0.00069158	3
250mL 定容の不確かさ	0.000662	2
目盛線	0.0002449	
繰り返し	0.0001019	
温度変化	0.0006062	
ばらつきの不確かさ	0.0001969	1
偏りの不確かさ	0.0000403	0
滴定から得られた濃度の不確かさ	0.0017731	88
10mL 分取の不確かさ	0.001021	28
目盛線	0.0008165	
繰り返し	0.0000935	
温度変化	0.0006062	
ビュレット滴下量の不確かさ	0.001449	58
目盛線	0.0010206	
繰り返し	0.0008317	
温度変化	0.0006062	

### 3.6 結果の表示

合成標準相対不確かさ 0.00190317 を絶対値 (%) に戻す。

$$0.00190317 \times 55.28345 (\%) = 0.10521 (\%)$$

包含係数  $k=2$  としたときの拡張不確かさは、

$$0.10521 \times 2 = 0.2104 (\%)$$

となる。

よって、結果の報告は次のとおり。

$$\begin{aligned} & \text{石灰石紛中の酸化カルシウム濃度} \\ & 55.3\% \pm 0.2\% (k=2) \end{aligned}$$

## 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。

これまで化学分析の不確かさについて、休廃止鉱山中の微量カドミウム、ステンレス鋼中のマンガン分析、難燃

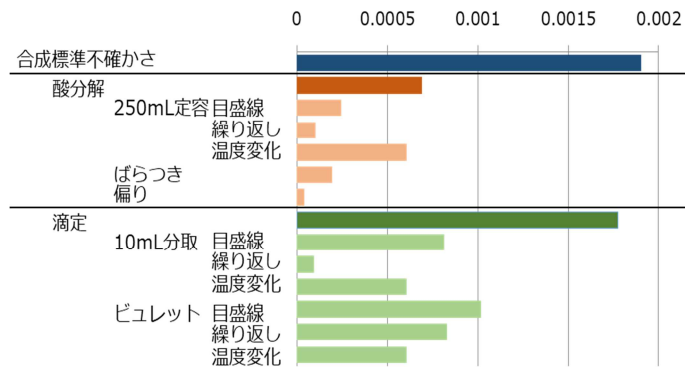


Fig. 1 石灰石紛中の酸化カルシウム濃度 (55.3%) 測定の要因ごとの相対標準不確かさと合成標準不確かさ

性マグネシウム合金中の不純物分析などを対象に見積もってきた。これらはICP発光やICP質量分析による機器分析によるものであった。

これまでの結果では、分析対象物や濃度、試料の均一性等によって、主たる不確かさ要因は異なり、検量線の不確かさであったり、ばらつきの不確かさであったりした。

今回はこれまでと異なり容量法による不確かさ見積もりであり、合成標準不確かさに最も寄与する不確かさはビュレット滴下量の不確かさであった。さらには細かくは目盛線の不確かさが最も寄与していることが示された。このことは、個々のビュレットを校正することによって不確かさは小さくでき、同様に実験室温を一定に使用するガラス器具の温度による変化を最小にすることによっても不確かさは小さくできることを示しているが、実用上実験操作において、どの程度、詰めていくべきかは、利用者がもとめる精度にもよると思われる。なお、酸分解前処理操作や試料の均一性は問題なかった。

今後も、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) ICP-MS による微量試料中の微量元素分析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, 2016 他
- (4) JIS R 3505:ガラス体積計, 日本規格協会, 1994