

開発成果報告書

無機成分分析用 河川水認証標準物質

JSAC 0301-4a

JSAC 0301-4b

JSAC 0301-4c

2019年 11月

公益社団法人 日本分析化学会

目次

	ページ
1. はじめに	1
2. 標準物質候補の作製	2
2.1 原水の採取	2
2.2 試料の調製	2
2.3 均質性確認	2
3. 共同実験	3
3.1 共同実験内容	3
3.2 共同実験参加試験機関	3
4. 分析結果及びその統計的評価（認証値の決定及び不確かさの計算）	4
4.1 報告データ	4
4.2 スミルノフ・グラブス法による異常値の棄却	4
4.3 採用された分析法	15
4.4 標準物質の認証値と不確かさの決定	15
4.5 含有率の値付けのための基礎データ	17
4.6 認証値の決定	19
4.7 認証値の利用の仕方	21
5. 認証書	24
6. おわりに	24

付 属 資 料

- 付属資料 1. 共同実験参加案内・回答書
- 付属資料 2. 共同実験試料送付状
- 付属資料 3. 共同実験実施要領
- 付属資料 4. 共同実験分析結果報告シート
- 付属資料 5. 認証書 JSAC 0301-4a
- 付属資料 6. 認証書 JSAC 0301-4b
- 付属資料 7. 認証書 JSAC 0301-4c

1. はじめに

日本分析化学会は、陸水中の金属成分などの分析時への適用を目的とした河川水標準物質 JAC 0031 及び JAC 0032 を 1995 年に、第 2 ロットである JSAC 0301-2 及び 0302-2 を 2004 年に、第 3 ロットである JSAC 0301-3 及び 0302-3 を 2008 年にそれぞれ開発し、頒布してきた。今回それを継承する第 4 次ロットとして JSAC 0301-4a, JSAC 0301-4b 及び JSAC 0301-4c の開発を行った。新ロットの河川水標準物質は、これまでと同様、水中の無機成分の分析における機器の校正及び分析結果のバリデーションに使用することを目的としたものである。

河川水標準物質作製委員会（表 1）は、開発手法について前回と同様の調製方法及び共同実験による認証値決定方法をとることとした。認証値は質の高い複数の試験所の参加による共同実験の結果を検討して決定することとし、目標成分数は第 3 ロットの河川水標準物質と同じく 21 とした。

表 1 河川水標準物質作製委員会

	氏 名	所 属
委員長	吉永 淳	東洋大学 生命科学部
委 員	赤羽 勤子	多摩化学工業(株) 川崎研究所
委 員	成川 知弘	(国研)産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物質計測標準研究部門
委 員	藤森 英治	環境省環境調査研修所
委 員	古川 真	(株)パーキンエルマージャパン
委 員	黒木 祥文	ヴェオリア・ジェネッツ(株) エルガ・ラボウォーター
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
事務局	大澤 隆雄	(公社)日本分析化学会

共同実験参加試験所は前回の河川水標準物質共同実験参加機関、及び 2017 年 6 月に実施した無機成分分析用河川水認証標準物質 JSAC 0301-3c の安定性試験に参加した機関のリストを参考に参加依頼を行い、17 機関を選定した。採水は 2015 年 12 月に行い、水質確認後、標準物質候補を 2017 年 9 月~2018 年 12 月に調製し、試験機関への試料送付は 2019 年 2 月に、データ回収は 2019 年 6 月末までに行った。集められたデータを統計処理したのち、2019 年 8 月の委員会で総合的に検討して認証値を決定し、無添加の河川水認証標準物質を JSAC 0301-4a,4b,4c として頒布することとした。JSAC 0301-4a,4b,4c は順次頒布とした。

2. 標準物質候補の作製

2.1 原水の採取

原水試料を採取するドラム容器は、予め次に示す操作によって洗浄を行ったものを用いた。

純水洗浄 2 回 → 高純度有機アルカリ洗浄剤を加えた純水で洗浄 → 純水洗浄 2 回 → 洗浄剤を加えた純水で洗浄 → 純水洗浄 2 回 → 硝酸を加えた純水で洗浄 → 純水洗浄 2 回 → 硝酸を加えた純水で洗浄 → 硝酸を加えた純水で満し、1 日放置 → 内容物の排出。

原水は道志川水系の河川水を採取した。取水場所は横浜市川井浄水場の浄水前の枝管部分とした。本管部分からの採水は、安全上の許可をうるのが困難であった。採水は 1 週間以上晴天が続いた 2015 年 12 月に行った。枝管部分は常時は使用していないので、採取前の夜間中放水し錆びの影響を防いだ。採取口から約 20 m の消防用ホースで 2 トントラックに搭載したドラム容器 (200 L) 6 本に注入した。金属やゴムの影響のないよう、6 本のドラム採水中はバルブの開閉はしなかった。

採取した原水は多容器摩化学工業(株)川崎事業所に搬送した。原水の調製、均質性試験用試料の採取、500 mL 瓶への充填、その保管までこの事業所で行った。

2.2 試料の調製

クリーンエリア内で次の操作を行った。ドラム内の河川水を 4 日間静置後、親水性 PTFE メンブランカートリッジフィルター (孔径 0.5 μm) を用いてろ過した。ろ過はあらかじめ酸及び純水によって洗浄を行った耐酸ポンプを用いる送水ろ過方式を採用した。次いで、水 200 L につき高純度硝酸 (濃度 68 %、各金属不純物 100 pg/mL 以下) 1 kg を 2 回に分けてドラム内液を攪拌しながら添加し、硝酸濃度を 0.1 mol/L とした。

3 週間静置後、メンブランカートリッジフィルター (孔径 0.2 μm) を用いて再度ろ過し、3 本のドラム (200 L) に受け、これを無添加用試料とした。

3 ドラム間の均質化を図るため、2017 年 10 月に新品のポリエチレン製 20 L 扁平缶を 30 個用意し、硝酸と水による洗浄を行った後、無添加用 3 ドラムについて、各ドラムから上中下に区分して扁平缶に移し、各ドラムの上中下が均等になるよう分配して 3 ドラムに戻し、これをドラム N1, N2, N3 とした。2018 年 7 月から 8 月にかけて、3 ドラムについて底の水 (2~3)L を残して、500 mL フッ素樹脂製容器に瓶詰めした。

2.3 均質性確認

上記 3 ドラムの抜き取り均質性試験を行ったが、結果として 3 ドラム間の均質化は難しかったので、別のロットとみなし、N1, N2, N3 ドラムから採取した瓶を共同試験に供した。N1 ドラムからは 315 本の瓶試料を採取し、19 本を均質性に供し、N2 ドラムからは 320 本の瓶試料を採取し、19 本を均質性に供し、N3 ドラムからは 314 本の瓶試料を採取し、18 本を均質性に供した。均質性試験の結果を表 2 及び図 1 に示す。均質性試験は誘導結合プラズマ質量分析法により行った。

統計検査手順は ISO 13528:2015 に準拠した。表 3 に分散分析結果 s_r , s_{b+r} 及び s_b を示す。瓶内標準偏差 s_r と s_{b+r} に含まれる標準偏差分はデータ数が少ない場合は等しいとは限らない。従って実際の瓶間標準偏差が小さいと s_b^2 がマイナスになる時がある。この時はその絶対値の平方根に符号を付けて s_b とする（黄色ハッティング）。

3. 共同実験

3.1 共同実験内容

委員会で検討した共同実験要領(付属資料 3 参照)は次の通りである。

- (1) 共同実験を行う試料は、無添加河川水標準物質候補河川水試料 500 mL（約 0.1 mol/L 硝酸酸性、フッ素樹脂製瓶入り）。3 ドラム N1, N2, N3 各 1 本
- (2) 分析種は、Pb, Cr(total), Cd, Se, As, Cu, Fe, Mn, Zn, B, Al, Ni, Be, Ba, Mo, U, Th, K, Na, Mg, Ca の 21 成分とする。
- (3) 分析方法は指定しない。
- (4) 共同実験参加試験所における分析方法選択の参考のために、分析種の概略濃度を添付する。
- (5) 1 試料について 2 個の分析を行う。2 個の分析は試料を同時に採取し、一連の分析作業を併行（並行）して行う。報告数値の桁数は、有効数字 5 桁目を四捨五入して 4 桁とする（統計処理上）。

3.2 共同実験参加試験機関

共同実験に参加した試験機関は次の 17 機関である。（五十音順）

- ・アジレント・テクノロジー 株式会社
- ・いであ 株式会社 大阪支社 環境化学部
- ・いであ 株式会社 環境創造研究所 環境化学部
- ・いであ 株式会社 環境測定事業部 環境化学部
- ・株式会社 環境管理センター
- ・環境省環境調査研修所
- ・株式会社 環境総合テクノス
- ・北千葉広域水道企業団
- ・クリタ分析センター 株式会社
- ・株式会社 島津製作所
- ・株式会社 住化分析センター
- ・株式会社 東レリサーチセンター
- ・株式会社 パーキンエルマージャパン
- ・株式会社 日立ハイテクサイエンス
- ・地方独立行政法人北海道立総合研究機構 工業試験場
- ・株式会社 山梨県環境科学検査センター
- ・横浜市衛生研究所

4. 分析結果及びその統計的評価（認証値の決定及び不確かさの計算）

4.1 報告データ

17 の共同実験参加試験機関から報告された分析結果を表 4、表 5 及び表 6 に示す。

N1 ドラムの結果は認証標準物質 JSAC 0301-4a に対応する。

N2 ドラムの結果は認証標準物質 JSAC 0301-4c に対応する。

N3 ドラムの結果は認証標準物質 JSAC 0301-4b に対応する。

4.2 スミルノフ・グラブス法による異常値の棄却

共同実験結果の評価においてはまず、異常値を見分け、それを除いたのち、平均値や標準偏差などを求める。この共同実験結果の統計計算においては、はじめに全データから平均値、中央値、不確かさ、標準偏差、*NIQR*などを求め、それらを用いて各機関報告値についてまず**スミルノフ・グラブス法による G-score**を計算し、95%信頼水準における外れ値を検定し、その絶対値が対応値以上になったものを異常値とみなし、さらに委員会で総合的に判断してそれらを除いてからあらためて同じ項目の統計計算を行った。

スミルノフ・グラブス法による G-scoreは各試験機関報告値の、全体の平均値からの隔たりを標準偏差で除した値であり、下式で表される。

$$G = (\text{試験機関の報告値} - \text{試験機関の報告値の平均値}) \div \text{標準偏差}$$

ここに算出された各試験機関報告値の G-score は表 4、表 5 及び表 6 の報告値の下欄に記入した。黄色ハッチングの値は 1 回目の**グラブス**検定での外れ値、茶色ハッチングの値は 2 回目の**グラブス**検定での外れ値を示す。表 7、表 8 及び表 9 では**グラブス**検定後、削除した値以外の数値を表に G-score を含めて示した。

判定に用いられた表の数値は ISO 5725-2:1994 8 Statistical tables (Table 5-Critical values of Grubbs test) から引用した。

表 2 均質性試験結果

サンプルID	B 11 (ug/L)			Na 23 Helium KED (mg/L)			Mg 24 Helium KED (mg/L)			K 39 Helium KED (mg/L)			Ca 44 Helium KED (mg/L)			Ni 27 (ug/L)			Cr-1 52 Helium KED (ug/L)			Mn-1 55 Helium KED (ug/L)			Fe-2 56 Helium KED (ug/L)		
	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3
N①-1	7.754	7.640	7.337	3.605	3.435	3.389	2.880	2.757	2.666	0.444	0.429	0.420	12.000	11.251	11.112	19.306	18.878	18.021	0.144	0.134	0.125	0.461	0.435	0.426	10.802	10.252	9.945
N①-10	7.744	7.638	7.578	3.437	3.396	3.344	2.706	2.678	2.630	0.423	0.415	0.410	11.322	10.877	10.784	18.874	18.258	18.179	0.136	0.135	0.131	0.441	0.440	0.412	10.208	10.117	9.954
N①-20	7.528	7.426	7.653	3.375	3.289	3.355	2.708	2.549	2.628	0.405	0.395	0.408	10.816	10.651	10.754	17.980	17.812	17.864	0.129	0.129	0.129	0.421	0.409	0.419	9.933	9.511	9.826
N①-30	7.668	7.659	7.923	3.656	3.460	3.546	2.969	2.856	2.871	0.465	0.452	0.451	12.055	11.660	11.592	19.687	18.828	19.412	0.141	0.140	0.140	0.476	0.477	0.481	11.644	11.316	11.127
N①-40	7.862	8.368	7.768	3.569	3.664	3.516	2.851	2.990	2.837	0.462	0.473	0.439	11.741	12.350	11.447	19.067	20.045	19.182	0.143	0.152	0.145	0.462	0.487	0.456	11.068	11.738	11.044
N①-60	7.864	7.802	7.597	3.454	3.527	3.444	2.837	2.862	2.821	0.444	0.455	0.451	11.511	11.761	11.479	19.100	19.275	18.835	0.143	0.143	0.138	0.454	0.476	0.456	11.038	11.176	11.019
N①-80	7.264	7.776	7.619	3.476	3.570	3.520	2.818	2.869	2.848	0.456	0.457	0.449	11.604	11.775	11.647	18.038	18.885	18.565	0.142	0.145	0.138	0.470	0.472	0.458	10.684	10.878	10.923
N①-100	7.633	7.642	7.556	3.505	3.426	3.387	2.910	2.799	2.740	0.456	0.444	0.428	11.952	11.587	11.103	18.954	18.188	17.762	0.141	0.136	0.137	0.456	0.456	0.453	10.853	10.458	10.307
N①-120	7.391	7.473	7.706	3.394	3.414	3.466	2.751	2.804	2.835	0.438	0.440	0.452	11.345	11.386	11.702	18.193	18.049	18.536	0.138	0.140	0.141	0.453	0.460	0.472	10.488	10.398	10.569
N①-140	7.056	7.337	7.871	3.635	3.554	3.855	3.004	2.908	3.088	0.465	0.449	0.475	12.525	12.198	12.823	18.599	18.660	19.669	0.138	0.140	0.145	0.465	0.444	0.474	10.862	10.692	11.375
N①-160	7.340	7.377	7.621	3.687	3.669	3.705	2.958	2.974	2.954	0.452	0.448	0.452	12.175	12.315	12.469	19.065	18.965	18.916	0.137	0.149	0.142	0.442	0.447	0.458	10.763	10.827	10.668
N①-180	7.186	7.342	7.247	3.511	3.631	3.583	2.878	2.953	2.854	0.442	0.451	0.438	11.633	12.212	12.217	17.889	18.526	18.169	0.134	0.139	0.140	0.441	0.444	0.444	10.589	10.688	10.456
N①-200	7.405	7.078	7.281	3.584	3.542	3.634	2.887	2.871	2.910	0.446	0.436	0.443	12.146	11.868	12.424	18.489	18.077	18.438	0.141	0.134	0.141	0.437	0.444	0.452	10.737	10.508	10.571
N①-220	7.336	7.211	6.780	3.547	3.567	3.426	2.891	2.876	2.770	0.440	0.449	0.449	12.050	11.718	11.666	18.106	18.552	17.124	0.136	0.138	0.132	0.445	0.442	0.419	10.293	10.445	10.097
N①-240	7.265	6.676	7.270	3.565	3.385	3.524	2.920	2.714	2.848	0.451	0.427	0.441	12.249	11.458	11.916	18.701	16.987	18.333	0.141	0.130	0.135	0.456	0.416	0.448	10.829	10.032	10.428
N①-260	7.303	7.043	7.214	3.588	3.538	3.546	2.916	2.835	2.903	0.451	0.439	0.440	12.201	11.921	12.014	18.402	18.091	18.292	0.137	0.130	0.134	0.440	0.430	0.433	10.707	10.308	10.581
N①-280	7.106	7.201	7.083	3.557	3.501	3.517	2.869	2.807	2.820	0.453	0.439	0.433	12.377	11.919	11.831	18.515	18.104	18.063	0.135	0.130	0.138	0.443	0.429	0.441	10.682	10.475	10.358
N①-300	6.715	7.041	7.003	3.344	3.483	3.467	2.690	2.816	2.822	0.424	0.436	0.439	11.478	11.798	11.811	17.505	17.952	18.142	0.124	0.130	0.137	0.413	0.435	0.437	10.140	10.569	10.679
N①-315	6.923	7.056	7.144	3.386	3.430	3.494	2.772	2.783	2.799	0.432	0.428	0.439	11.357	11.756	12.023	18.265	18.754	18.362	0.150	0.151	0.150	0.431	0.428	0.444	10.385	10.728	10.534
平均値			7.410			3.510			2.834			0.441			11.751			18.482			0.138			0.447			10.601
SD			0.332			0.107			0.102			0.016			0.477			0.596			0.006			0.019			0.431
N②-1	7.552	7.497	7.722	3.563	3.452	3.514	2.947	2.837	2.918	0.463	0.445	0.447	12.069	11.680	11.909	39.716	38.852	39.893	0.160	0.151	0.151	1.321	1.227	1.267	28.342	27.696	28.588
N②-10	7.462	7.688	7.628	3.384	3.468	3.475	2.756	2.834	2.867	0.448	0.448	0.448	11.856	11.777	12.036	39.529	40.320	39.702	0.153	0.153	0.154	1.263	1.265	1.235	27.477	28.772	28.488
N②-20	7.650	7.543	7.602	3.499	3.503	3.506	2.862	2.869	2.870	0.457	0.451	0.444	12.034	11.940	11.901	40.079	39.972	39.903	0.152	0.151	0.150	1.248	1.254	1.283	28.399	28.032	28.369
N②-30	7.577	7.112	7.591	3.573	3.262	3.418	2.872	2.694	2.795	0.444	0.415	0.446	12.411	11.561	12.085	40.574	38.126	39.585	0.167	0.149	0.156	1.351	1.252	1.329	29.374	27.419	28.776
N②-40	7.462	7.594	7.610	3.350	3.428	3.399	2.723	2.778	2.795	0.432	0.436	0.438	11.847	11.841	11.982	39.564	39.315	40.482	0.153	0.155	0.156	1.271	1.295	1.302	28.439	28.877	28.727
N②-60	7.638	7.545	7.985	3.380	3.459	3.518	2.757	2.772	2.833	0.431	0.440	0.445	12.050	11.971	12.372	39.912	39.279	41.689	0.156	0.157	0.157	1.291	1.284	1.360	28.730	28.988	28.873
N②-80	7.290	7.674	7.379	3.477	3.474	3.474	2.871	2.899	2.863	0.464	0.451	0.454	12.023	12.014	12.000	39.909	40.156	39.844	0.151	0.152	0.149	1.266	1.248	1.206	28.228	28.158	27.537
N②-100	7.658	7.321	7.344	3.468	3.315	3.354	2.823	2.769	2.822	0.450	0.429	0.435	11.748	11.560	11.544	39.745	38.270	38.712	0.151	0.145	0.147	1.218	1.181	1.200	28.152	26.194	26.629
N②-120	7.794	7.129	7.584	3.445	3.401	3.345	2.827	2.754	2.823	0.449	0.436	0.430	11.551	11.388	11.490	39.382	37.477	39.061	0.151	0.149	0.152	1.196	1.187	1.202	27.087	26.176	26.892
N②-140	7.407	7.543	7.579	3.516	3.632	3.521	2.825	2.856	2.850	0.446	0.451	0.450	11.836	11.957	11.839	38.264	39.383	39.110	0.151	0.158	0.158	1.287	1.304	1.316	27.562	28.248	27.779
N②-160	8.327	7.672	7.638	3.804	3.555	3.470	3.064	2.860	2.779	0.476	0.446	0.436	12.685	11.517	11.556	42.817	39.435	38.743	0.168	0.154	0.153	1.384	1.282	1.259	30.045	28.001	27.187
N②-180	7.537	7.811	7.604	3.529	3.539	3.504	2.810	2.824	2.798	0.446	0.447	0.441	11.486	11.719	11.332	39.664	39.380	39.280	0.154	0.155	0.151	1.269	1.286	1.264	27.809	27.394	27.518
N②-200	8.091	7.932	8.151	3.652	3.563	3.591	2.974	2.925	2.977	0.475	0.460	0.465	12.053	11.963	12.090	41.232	40.652	41.288	0.161	0.151	0.157	1.325	1.286	1.300	29.853	29.531	29.891
N②-220	7.961	8.049	7.645	3.518	3.610	3.550	2.796	2.903	2.885	0.458	0.465	0.455	11.817	11.838	11.335	40.871	40.547	39.058	0.154	0.152	0.148	1.305	1.308	1.258	28.453	29.374	29.151
N②-240	7.857	7.951	8.093	3.573	3.547	3.592	2.872	2.877	2.886	0.454	0.455	0.459	11.782	11.814	11.764	40.653	40.674	40.712	0.152	0.146	0.149	1.269	1.268	1.290	29.150	28.979	29.104
N②-260	7.785	7.961	7.649	3.588	3.578	3.557	2.920	2.877	2.956	0.466	0.456	0.466	12.180	12.127	12.320	41.170	41.988	40.599	0.153	0.151	0.154	1.264	1.287	1.280	29.092	29.217	29.549
N②-280	7.715	7.912	7.731	3.417	3.483	3.462	2.799	2.843	2.871	0.448	0.450	0.452	12.065	12.168	12.070	40.556	39.800	39.312	0.150	0.150	0.150	1.278	1.243	1.269	27.952	28.840	28.774
N②-300	7.726	7.818	7.835	3.498	3.439	3.554	2.868	2.810	2.891	0.454	0.451	0.458	11.925	11.833	12.003	40.536	40.265	39.627	0.151	0.155	0.149	1.258	1.247	1.264	27.994	28.323	28.485
N②-320	7.641	7.438	7.175	3.432	3.296	3.264	2.790	2.740	2.666	0.445	0.432	0.421	11.910	11.567	11.291	39.602	38.406	37.811	0.149	0.140	0.135	1.243	1.197	1.167	28.160	27.101	26.656
平均値			7.664			3.486			2.843			0.448			11.868			39.833			0.152			1.268			28.300
SD			0.249			0.099			0.072			0.012			0.280			1.012			0.005			0.044			0.886

Ni-60 Helium KED (ug/L)			Cu-65 Helium KED (ug/L)			Zn-66 Helium KED (ug/L)			As-75 Helium KED (ug/L)			Se 82 (ug/L)			Mo 98 (ug/L)			Cd 111 (ug/L)			Ba 138 (ug/L)			Pb 208 (ug/L)			U 238 (ug/L)			
測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	測定1	測定2	測定3	
1.835	1.757	1.701	0.329	0.309	0.303	0.697	0.640	0.618	0.194	0.199	0.191	0.0799	0.0904	0.0741	0.397	0.383	0.383	0.00121	0.00241	0.00193	1.636	1.603	1.557	0.009	0.010	0.010	0.002	0.002	0.002	
1.960	1.891	1.832	0.326	0.305	0.292	0.292	0.292	0.292	0.794	0.753	0.212	0.199	0.189	0.0748	0.0781	0.0864	0.395	0.395	0.383	0.00153	0.00201	0.00154	1.978	1.939	2.030	0.047	0.047	0.047		
1.899	1.893	1.909	0.302	0.290	0.294	0.760	0.739	0.742	0.187	0.190	0.187	0.0766	0.0725	0.0687	0.386	0.378	0.382	0.00181	0.00134	0.00218	1.924	1.935	1.941	0.009	0.010	0.010	0.002	0.003	0.002	
2.620	2.593	2.634	0.345	0.336	0.330	0.639	0.639	0.655	0.212	0.201	0.213	0.0707	0.0396	0.0889	0.394	0.381	0.393	0.00177	0.00173	0.00179	1.597	1.512	1.548	0.010	0.009	0.009	0.002	0.002	0.002	
2.775	2.870	2.789	0.327	0.338	0.327	0.692	0.731	0.658	0.202	0.212	0.186	0.0928	0.0474	0.0743	0.390	0.402	0.385	0.00182	0.00216	0.00240	1.586	1.724	1.616	0.009	0.010	0.009	0.002	0.003	0.002	
2.790	2.837	2.762	0.321	0.328	0.329	0.646	0.668	0.630	0.199	0.208	0.198	0.0916	0.1058	0.0904	0.383	0.391	0.381	0.00268	0.00234	0.00185	1.553	1.590	1.527	0.010	0.009	0.009	0.003	0.002	0.002	
2.145	2.140	2.118	0.329	0.340	0.330	0.695	0.718	0.672	0.207	0.210	0.204	0.0845	0.0837	0.0838	0.380	0.382	0.389	0.00176	0.00181	0.00212	1.719	1.686	1.671	0.009	0.009	0.009	0.003	0.002	0.002	
2.681	2.658	2.552	0.328	0.318	0.311	0.671	0.627	0.619	0.215	0.189	0.195	0.0924	0.0861	0.0620	0.385	0.381	0.373	0.00190	0.00203	0.00155	1.515	1.520	1.488	0.009	0.009	0.009	0.002	0.002	0.002	
2.462	2.532	2.527	0.310	0.319	0.324	0.626	0.630	0.644	0.200	0.202	0.195	0.0836	0.0909	0.0964	0.365	0.374	0.387	0.00153	0.00113	0.00210	1.415	1.471	1.464	0.008	0.009	0.009	0.003	0.002	0.002	
2.171	2.139	2.308	0.324	0.318	0.344	0.609	0.603	0.653	0.209	0.207	0.231	0.0450	0.0906	0.0996	0.368	0.371	0.405	0.00131	0.00101	0.00085	1.499	1.534	1.622	0.008	0.009	0.009	0.002	0.003	0.003	
2.151	2.174	2.167	0.315	0.318	0.315	0.939	0.958	0.960	0.193	0.212	0.215	0.0934	0.0967	0.0885	0.380	0.369	0.385	0.00084	0.00033	0.00251	2.410	2.439	2.530	0.008	0.008	0.009	0.002	0.002	0.003	
3.863	4.008	3.954	0.306	0.306	0.310	0.607	0.628	0.625	0.201	0.198	0.207	0.0460	0.0885	0.0805	0.365	0.377	0.374	0.00169	0.00146	0.00131	1.531	1.592	1.550	0.009	0.009	0.009	0.002	0.003	0.002	
3.499	3.442	3.521	0.320	0.311	0.310	0.626	0.626	0.634	0.199	0.193	0.210	0.0894	0.0848	0.0598	0.381	0.376	0.385	0.00144	0.00112	0.00197	1.575	1.629	1.658	0.009	0.009	0.009	0.002	0.002	0.002	
2.621	2.607	2.531	0.299	0.308	0.296	0.612	0.593	0.580	0.190	0.184	0.201	0.0954	0.0810	0.1041	0.377	0.369	0.348	0.00144	0.00151	0.00121	1.490	1.505	1.461	0.009	0.009	0.009	0.002	0.002	0.002	
2.414	2.258	2.384	0.315	0.296	0.303	0.652	0.604	0.638	0.205	0.179	0.192	0.0932	0.0754	0.0620	0.388	0.347	0.365	0.00145	0.00046	0.00123	1.692	1.545	1.663	0.009	0.008	0.008	0.004	0.002	0.003	
3.182	3.172	3.158	0.310	0.309	0.302	0.597	0.587	0.594	0.193	0.194	0.209	0.1026	0.0873	0.0723	0.381	0.365	0.376	0.00087	0.00161	0.00135	1.550	1.558	1.554	0.009	0.009	0.009	0.002	0.002	0.002	
2.242	2.227	2.242	0.311	0.302	0.304	0.600	0.608	0.587	0.207	0.198	0.193	0.1075	0.0656	0.1128	0.386	0.372	0.375	0.00108	0.00117	0.00157	1.520	1.537	1.502	0.009	0.009	0.009	0.002	0.002	0.002	
1.961	2.035	2.042	0.289	0.298	0.312	0.601	0.624	0.667	0.187	0.189	0.199	0.0834	0.0760	0.0592	0.358	0.371	0.368	0.00102	0.00071	0.00150	1.614	1.729	1.700	0.008	0.009	0.009	0.002	0.002	0.002	
13.984	14.347	14.539	0.303	0.311	0.312	0.766	0.784	0.802	0.186	0.185	0.208	0.0928	0.0605	0.0726	0.375	0.387	0.380	0.00054	0.00130	0.00182	2.374	2.388	2.442	0.009	0.009	0.010	0.002	0.002	0.002	
						0.314		0.678			0.199			0.0806			0.379				0.00155		1.704				0.011		0.0024	
						0.014		0.096			0.010			0.0156			0.012				0.00052		0.287				0.009		0.0001	

図1 均質性試験結果グラフ (左から N1,N2,N3 ドラムの試験結果)

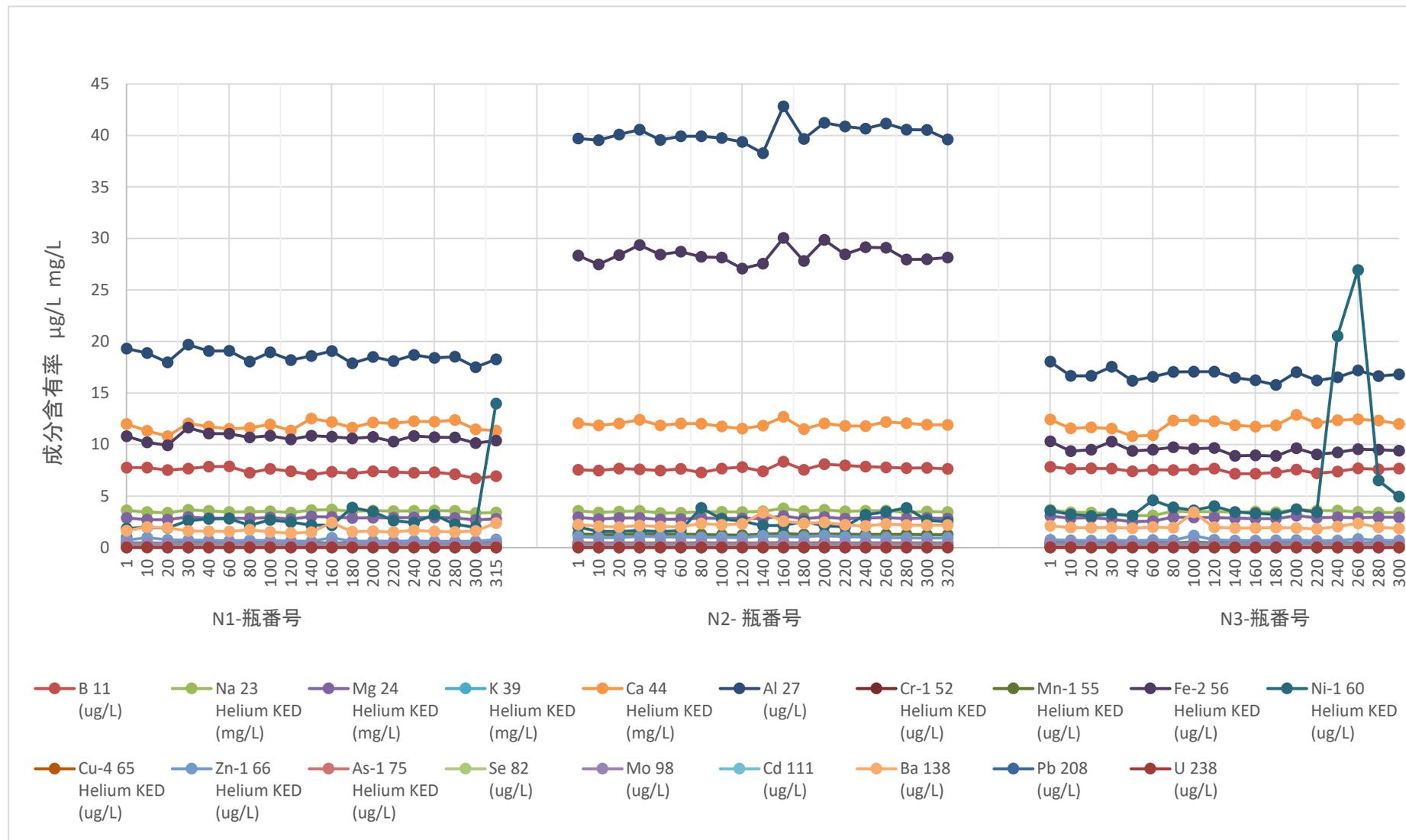


表3 均質性試験分散分析結果 (s_r, s_{b+r} 及び s_b の結果)

N1 ドラム

成分	B		Na		Mg		K		Ca		Al		Cr		Mn		Fe		Ni	
単位	μg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		μg/L									
平均値	7.41		3.51		2.83		0.44		11.75		18.5		0.14		0.45		10.60		3.13	
標準偏差	s	RSD(CV)																		
Sr	0.206	0.028	0.071	0.020	0.063	0.022	0.009	0.021	0.284	0.024	0.450	0.024	0.004	0.031	0.012	0.026	0.242	0.023	0.081	0.026
Sb+r	0.332	0.045	0.107	0.031	0.102	0.036	0.016	0.036	0.465	0.040	0.596	0.032	0.006	0.046	0.019	0.042	0.431	0.041	2.711	0.866
Sb	0.265	0.036	0.081	0.023	0.081	0.029	0.013	0.030	0.374	0.032	0.398	0.022	0.005	0.035	0.015	0.033	0.363	0.034	2.759	0.881

成分	Cu		Zn		As		Se		Mo		Cd		Ba		Pb		U	
単位	μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L	
平均値	0.314		0.678		0.199		0.081		0.379		0.0015		1.704		0.0110		0.0024	
標準偏差	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
Sr	0.009	0.028	0.035	0.051	0.009	0.046	0.016	0.201	0.010	0.026	0.00045	0.293	0.044	0.026	0.00036	0.033	0.00012	0.048
Sb+r	0.014	0.043	0.096	0.141	0.010	0.051	0.016	0.194	0.012	0.030	0.00052	0.335	0.287	0.168	0.00859	0.783	0.00011	0.044
Sb	0.011	0.034	0.091	0.134	0.004	0.022	-0.004	-0.052	0.006	0.016	0.00026	0.166	0.289	0.169	0.00874	0.796	-0.00004	-0.018

N2 ドラム

成分	B		Na		Mg		K		Ca		Al		Cr		Mn		Fe		Ni	
単位	μg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		μg/L									
平均値	7.66		3.49		2.84		0.45		11.87		39.8		0.15		1.27		28.30		2.38	
標準偏差	s	RSD(CV)																		
Sr	0.192	0.025	0.072	0.021	0.054	0.019	0.009	0.020	0.230	0.019	0.849	0.021	0.004	0.027	0.030	0.024	0.589	0.021	0.047	0.020
Sb+r	0.249	0.032	0.099	0.028	0.072	0.025	0.012	0.027	0.280	0.024	1.012	0.025	0.005	0.034	0.044	0.035	0.886	0.031	0.717	0.301
Sb	0.160	0.021	0.070	0.020	0.048	0.017	0.008	0.018	0.163	0.014	0.561	0.014	0.003	0.021	0.033	0.026	0.674	0.024	0.728	0.306

成分	Cu		Zn		As		Se		Mo		Cd		Ba		Pb		U	
単位	μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L	
平均値	0.425		1.003		0.205		0.075		0.378		0.0022		2.254		0.0186		0.0028	
標準偏差	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
Sr	0.013	0.032	0.031	0.031	0.007	0.035	0.017	0.230	0.010	0.027	0.00042	0.186	0.055	0.025	0.00056	0.030	0.00009	0.034
Sb+r	0.016	0.037	0.064	0.064	0.010	0.047	0.016	0.210	0.015	0.040	0.00044	0.198	0.315	0.140	0.00064	0.035	0.00011	0.039
Sb	0.008	0.019	0.057	0.056	0.007	0.032	-0.007	-0.093	0.011	0.030	0.00015	0.066	0.316	0.140	0.00032	0.017	0.00005	0.019

N3 ドラム

成分	B		Na		Mg		K		Ca		Al		Cr		Mn		Fe		Ni	
単位	μg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		μg/L									
平均値	7.52		3.43		2.85		0.45		11.95		16.7		0.15		0.43		9.41		6.01	
標準偏差	s	RSD(CV)																		
Sr	0.209	0.028	0.080	0.023	0.071	0.025	0.011	0.025	0.331	0.028	0.489	0.029	0.005	0.031	0.012	0.027	0.255	0.027	0.113	0.019
Sb+r	0.286	0.038	0.152	0.044	0.133	0.047	0.019	0.043	0.498	0.042	0.604	0.036	0.036	0.240	0.025	0.057	0.419	0.045	6.471	1.077
Sb	0.199	0.026	0.132	0.038	0.115	0.040	0.016	0.035	0.379	0.032	0.360	0.022	0.036	0.242	0.022	0.051	0.339	0.036	6.595	1.098

成分	Cu		Zn		As		Se		Mo		Cd		Ba		Pb		U	
単位	μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L									
平均値	0.309		0.732		0.197		0.071		0.375		0.0018		2.026		0.0068		0.0025	
標準偏差	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)								
Sr	0.009	0.030	0.021	0.029	0.008	0.041	0.016	0.229	0.012	0.031	0.00039	0.210	0.053	0.026	0.00036	0.054	0.00013	0.054
Sb+r	0.014	0.044	0.117	0.159	0.010	0.049	0.017	0.238	0.013	0.034	0.00041	0.220	0.352	0.174	0.00045	0.066	0.00015	0.063
Sb	0.010	0.033	0.117	0.160	0.005	0.028	0.005	0.064	0.005	0.014	0.00012	0.065	0.354	0.175	0.00027	0.040	0.00008	0.032

表4 N1ドラム (JSAC 0301-4a) 共同実験結果

試験機番号/分析方法	1/ETAAS	1/HG-AAS	1/FAAS	2/ICP-MS(QP)	3/ICP-MS(QP)	3/ICP-AES	4/ICP-MS(QP)	4/ICP-AES	5/ICP-MS(QP)	5/FAAS	6/ICP-MS(QP)	6/FAAS	7/ICP-MS(QP)	8/ICP-MS(OP)	9/ICP-MS(QP)	9/FAAS	10/ICP-MS(QP)	10/ICP-AES	11/ICP-MS(QP)	11/ICP-MS(ME)	11/ICP-MS(OP)	11/ICP-AES	12/ICP-MS(QP)	13/ICP-AES	13/FAAS	14/ICP-MS(QP)	14/IC	15/ICP-MS(OP)	15/FAAS	16/ICP-MS(OP)	17/ICP-MS(OP)	17/ICP-AES	
Pb				0.0086	0.00835		0.0102				0.0105		0.0110				0.0096		0.0088			0.0051				0.0102						0.0090	
G-score				-0.295	-0.463		0.641				0.813		1.127				0.261		-0.201			#			0.632						-0.098		
Cr(total)	0.1668			0.135	0.151		0.151		0.153		0.147		0.133	0.130	0.151		0.155		0.147				0.134			0.162						0.158	
G-score	1.650			-1.136	0.276		0.241		0.407		-0.105		-1.312	-1.645	0.272		0.570		-0.136				-1.218			1.241						0.897	
Cd				0.00126			0.00199				0.002		0.0014865										0.000215			0.00209						0.00147	
G-score				-0.376			0.753				0.764		-0.024													0.902						-0.046	
Se				0.0614			0.039				0.056		0.059				0.063		0.063				0.0580			0.0966						0.0589	
G-score				-0.0289			-1.566				-0.259		-0.188				0.050		0.096				-0.2576			2.3147						-0.1972	
As	0.186			0.197	0.224		0.180		0.194		0.201		0.221	0.194	0.259		0.209		0.219				0.094			0.234						0.203	
G-score	-0.399			-0.115	0.634		-0.573		-0.200		-0.012		0.532	-0.175	1.555		0.206		0.477				#			0.883						0.063	
Cu	0.377			0.338	0.350		0.349		0.390		0.295		0.356		0.325		0.383			0.363			0.350			0.366						0.320	
G-score	0.976			-0.497	-0.051		-0.070		1.472		-2.085		0.182		-0.964		1.208			0.454			-0.018			0.554						-1.160	
Fe	12.73			10.54	11.74	11.34	11.10		11.41		10.82			11.28	9.84		11.71			11.16			6.80	10.00		11.17		10.77		10.89		11.04	
G-score	1.534			-0.244	0.724	0.404	0.209		0.462		-0.022			0.355	-0.815		0.700			0.253			#	-0.683		0.265		-0.059		0.035		0.160	
Mn	0.449			0.442	0.434	0.576	0.500		0.522		0.461		0.208	0.449	0.442		0.482		0.474				0.466			0.461						0.448	
G-score	-0.069			-0.159	-0.260	1.313	0.600		0.886		0.093		-3.192	-0.060	-0.150		0.367		0.265				0.157			0.091						-0.048	
Zn	0.806			0.646	0.771	0.962	0.606		0.666		0.777		#	1.092	0.684		0.706			0.676			0.611			0.764						0.710	
G-score	0.425			-0.754	0.171	1.563	-1.056		-0.608		0.212			2.544	-0.479		-0.313			-0.534			-1.017			0.118						-0.284	
B				7.352	8.539	7.588	8.089				8.502		7.010	8.105	7.380		8.432			7.961			6.639			8.153		7.684		8.344		7.570	
G-score				-0.829	1.261	-0.414	0.468				1.196		-1.433	0.496	-0.781		1.073			0.242			-2.085			0.581		-0.245		0.917		-0.446	
Al	21.00			18.00	17.82	18.01	18.54				18.24		21.87	21.41	18.88		20.25		19.47			19.96	20.00		19.93		19.48		19.61		19.24		
G-score	1.24			-1.26	-1.41	-1.25	-0.81				-1.06		1.97	1.58	-0.53		0.62		-0.04			0.37	0.41		0.35		-0.03		0.08		-0.23		
Ni	1.74			2.01	3.37	2.99	10.20		2.11		2.69		5.65	2.15	1.95		25.58			3.94			3.46			65.69		2.35		10.44		12.05	
G-score	-0.48			-0.46	-0.38	-0.40	0.06		-0.46		-0.42		-0.23	-0.46	-0.47		1.03			-0.34			-0.37			3.58		-0.44		0.07		0.17	
Be				-0.0005			0.0024				0.0035												0.0012			#							
G-score				-1.2421			0.4617				1.0756												-0.2952										
Ba				1.495	1.952	2.016	1.739		1.518		1.568		1.550				1.811		1.537				1.544									1.849	
G-score				-1.016	1.381	1.713	0.261		-0.894		-0.635		-0.730				0.638		-0.796				-0.760									0.839	
Mo				0.371	0.390		0.340				0.3840		0.4223	0.3785	0.2774		0.3889		0.3658				0.4169			0.3769						0.3552	
G-score				-0.0397	0.4687		-0.8531				0.3130		1.3281	0.1673	-2.5134		0.4416		-0.1693				1.1836			0.1245						-0.4514	
U				0.0023	0.0025		0.0025		0.0030		0.0023		0.0023						0.00263				0.00254			0.0024						0.00241	
G-score				-1.185	0.348		0.0560				2.182		-0.869						0.499				0.119			-0.698						-0.452	
Th				6.54E-06			0				0.017												0.00005									0.00161	
G-score				-0.500			-0.501				1.781																						-0.285
K				0.487	0.464	0.488	0.485		0.454		0.464		0.518	0.456	0.492		0.443	0.497		0.481	0.428			0.500		0.454		0.459				0.490	
G-score				0.5670	-0.4386	0.5802	0.4425		-0.8624		-0.4318		1.8660	-0.7671	0.7390		-1.3052	0.9890		0.3069	-1.9597			1.0970		-0.8514		-0.6421				0.6708	
Na				3.964	3.921	4.119	3.747		3.578		3.986		4.338	3.693	3.914		3.884	4.056		3.994	3.877			3.800		3.953	3.940		3.687			4.028	
G-score				0.276	0.031	1.157	-0.958		-1.915		0.403		2.397	-1.265	-0.010		-0.178	0.796		0.447	-0.219			-0.655		0.214	0.137		-1.296			0.637	
Mg				2.982	3.059	3.135	3.129		3.340		2.907		3.244	2.857	3.089		3.054	3.165		3.020	3.017			3.000		2.857	2.973		2.857			3.036	
G-score				-0.437	0.144	0.724	0.672		2.271		-1.011		1.547	-1.390	0.372		0.107	0.948		-0.155	-0.174			-0.302		-1.385	-0.511		-1.390			-0.031	
Ca				12.67	12.95	13.12	12.43		13.74		12.51		13.02	11.89	12.60		10.66		12.71				12.66	12.15		13.90		12.58	11.87		12.62	12.87	
G-score				0.09	0.48	0.72	-0.25		1.58		-0.14		0.57	-1.01	-0.011		-2.724		0.143				0.073	-0.634		1.807		-0.040	-1.039		0.010	0.371	

表5 N2 ドラム (JSAC 0301-4c) 共同実験結果

試験機番号/分析方法	1/ETAAS	1/HG-AAS	1/FAAS	2/ICP-MS(QP)	3/ICP-MS(QP)	3/ICP-AES	4/ICP-MS(QP)	4/ICP-AES	5/ICP-MS(QP)	5/FAAS	6/ICP-MS(QP)	6/FAAS	7/ICP-MS(QP)	8/ICP-MS(QP)	8/ICP-AES	9/FAAS	10/ICP-MS(QP)	10/ICP-AES	11/ICP-MS(QP)	11/ICP-MS(MS)	11/ICP-MS(DP)	11/ICP-AES	12/ICP-MS(QP)	13/ICP-AES	13/FAAS	14/ICP-MS(QP)	14/IC	15/ICP-MS(QP)	15/FAAS	16/ICP-MS(QP)	17/ICP-MS(QP)	17/ICP-AES
Pb				0.0176	0.0170	0.0197				0.0205		0.0170			0.0239		0.0185					0.0171			0.0184						0.0183	
G-score				-0.5687	-0.8489	0.4110				0.7949		-0.8360			2.393		-0.136					-0.787			-0.192					-0.231		
Cr(total)	0.181			0.146	0.156	0.153	0.173	0.159	0.135	0.150	0.160	0.190	0.159	0.1473	0.156	0.151	0.159	0.1473	0.156	0.159	0.1473	0.156	0.159	0.1473	0.156	0.159	0.1473	0.156	0.159	0.1473	0.156	
G-score	1.609			-0.828	-0.112	-0.345	1.005	0.071	-1.553	-0.524	0.143	2.195	0.081	-0.7326	-0.5044	-0.505	-0.7326	-0.5044	-0.505	-0.7326	-0.5044	-0.505	-0.7326	-0.5044	-0.505	-0.7326	-0.5044	-0.505	-0.7326	-0.5044		
Cd				0.00151		0.00217				0.002		0.00185										0.0002			0.00234					0.0017		
G-score				-0.239		0.701				0.4538		0.2465										-2.0794			0.92789					-0.0105		
Se				0.0614		0.0469				0.067		0.06655			0.0625				0.06363			0.0572			0.07293					0.0656		
G-score				-0.1727		-2.1494				0.5964		0.5349			-0.0185				0.1359			-0.7393			1.40660					0.4061		
As	0.1889			0.1984	0.2215	0.1938	0.1982	0.2110	0.2095	0.2015	0.2138	0.2096	0.2310	0.2310	0.2096	0.2310	0.2310	0.2096	0.2310	0.2310	0.2096	0.2310	0.2310	0.2096	0.2310	0.2310	0.2096	0.2310	0.2310	0.2096		
G-score	-0.3503			-0.0560	0.6597	-0.1973	-0.0601	0.3344	0.2880	0.0392	0.4194	0.2896	0.9510	0.9510	0.2896	0.9510	0.9510	0.2896	0.9510	0.9510	0.2896	0.9510	0.9510	0.2896	0.9510	0.9510	0.2896	0.9510	0.9510	0.2896		
Cu	0.4960			0.4365	0.4603	0.4377	0.5518	0.4015	0.4744	0.4192	0.4856	0.4744	0.4192	0.4856	0.4744	0.4192	0.4856	0.4744	0.4192	0.4856	0.4744	0.4192	0.4856	0.4744	0.4192	0.4856	0.4744	0.4192	0.4856	0.4744		
G-score	0.8805			-0.5938	-0.0042	-0.5664	2.2665	-1.4633	0.3455	-1.0254	0.6234	0.4785	0.4460	0.4785	0.4460	0.4785	0.4460	0.4785	0.4460	0.4785	0.4460	0.4785	0.4460	0.4785	0.4460	0.4785	0.4460	0.4785	0.4460	0.4785		
Fe	33.80			27.88	31.27	29.14	28.02	29.81	28.67	29.71	26.89	30.07	29.71	26.89	30.07	29.71	26.89	30.07	29.71	26.89	30.07	29.71	26.89	30.07	29.71	26.89	30.07	29.71	26.89	30.07		
G-score	1.59			-0.26	0.80	0.13	-0.22	0.34	-0.02	0.31	-0.57	0.42	0.31	-0.57	0.42	0.31	-0.57	0.42	0.31	-0.57	0.42	0.31	-0.57	0.42	0.31	-0.57	0.42	0.31	-0.57	0.42		
Mn	1.23			1.24	1.33	1.61	1.37	1.35	1.30	1.03	1.25	1.26	1.41	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31		
G-score	-0.65			-0.62	0.21	2.61	0.57	0.38	-0.07	-2.39	-0.53	-0.42	0.89	0.02	-0.02	-0.33	0.12	0.73	-0.51	-0.02	-0.33	0.12	0.73	-0.51	-0.02	-0.33	0.12	0.73	-0.51			
Zn	1.176			0.953	0.980	1.081	0.973	1.194	1.022	1.296	1.122	2.051	1.296	1.122	2.051	1.296	1.122	2.051	1.296	1.122	2.051	1.296	1.122	2.051	1.296	1.122	2.051	1.296	1.122	2.051		
G-score	0.170			-0.609	-0.512	-0.162	-0.539	0.234	-0.367	0.589	-0.018	3.224	0.589	-0.018	3.224	0.589	-0.018	3.224	0.589	-0.018	3.224	0.589	-0.018	3.224	0.589	-0.018	3.224	0.589	-0.018	3.224		
B				7.555	8.514	8.118	7.917			8.272		6.911	8.289	7.596	8.606	7.706			6.549			7.963			8.090			8.831	7.062			
G-score				-0.479	1.003	0.390	0.080			0.628		-1.475	0.655	-0.416	1.145	-0.247			-2.036			0.151			0.348			1.493	-1.242			
Al	46.03			38.34	38.32	38.84	38.20			39.25		41.56	40.97	40.47	42.26	45.56			41.93			40.00			41.78			41.92	40.97			
G-score	2.14			-1.21	-1.22	-1.00	-1.28			-0.82		0.19	-0.07	-0.29	0.50	1.93			0.35			-0.49			0.29			0.34	0.70	-0.07		
Ni	1.56			1.56	1.71	1.84	1.60		5.18	3.06		2.74	2.41	1.79	133.10				2.25			3.31			3.48			2.93	2.60			
G-score	-0.27			-0.27	-0.27	-0.26	-0.27		-0.16	-0.23		-0.24	-0.25	-0.27	3.88				-0.25			-0.22			-0.22			-0.23	-0.24			
Be				-0.0003			0.0000			0.0020												0.0003										
G-score				-0.76			-0.49			1.46												-0.20										
Ba				1.967	2.097	2.119	2.002		2.395	2.235		2.068			7.594		2.229					2.076								2.005		
G-score				-0.393	-0.314	-0.301	-0.372		-0.134	-0.231		-0.332			3.008		-0.234					-0.327								-0.370		
Mo				0.366	0.454		0.333			0.377		0.404	0.370	0.275	0.389	0.376						0.421			0.375					0.365		
G-score				-0.217	1.776		-0.961			0.023		0.655	-0.117	-2.281	0.305	0.016						1.040			-0.010					-0.229		
U				0.003	0.003		0.003			0.003		0.003			0.003							0.003			0.003					0.003		
G-score				-0.440	1.137		1.636			-1.478		-0.819			-0.227							-0.227			-0.419					0.838		
Th				0.000			0.000			0.024												0.000								0.002		
G-score				-0.494			-0.493			1.782												-0.502								-0.293		
K				0.482	0.464	0.505	0.480		0.454	0.466		0.517	0.456	0.475	0.432	0.484			0.486	0.423		0.500			0.457			0.457		0.493		
G-score				0.398	-0.333	1.328	0.292		-0.745	-0.237		1.770	-0.666	0.094	-1.621	0.475			0.541	-1.962		1.108			-0.628			-0.632		0.817		
Na				3.936	3.942	4.270	3.706		3.584	3.910		4.248	3.668	3.868	3.805	4.063			3.991	3.842		3.800			4.001	3.963		3.705	4.041			
G-score				0.153	0.186	1.960	-1.090		-1.752	0.010		1.836	-1.298	-0.215	-0.555	0.839			0.447	-0.355		-0.582			0.504	0.296		-1.098	0.719			
Mg				2.988	3.052	3.218	3.059		3.350	2.837		3.236	2.875	3.073	3.038	3.189			3.019	2.980		3.050			2.886	2.985		2.917	3.039			
G-score				-0.415	0.062	1.296	0.110		2.280	-1.543		1.428	-1.257	0.214	-0.043	1.078			-0.184	-0.478		0.046			-1.171	-0.441		-0.944	-0.036			
Ca				12.67	13.06	13.46	12.49		13.81	12.16		13.19	11.96	12.43	11.21	12.81			12.63	11.90		14.05			12.64	11.88		12.72	12.87			
G-score				0.009	0.566	1.127	-0.242		1.615	-0.709		0.739	-0.998	-0.327	-2.057	0.210			-0.044	-1.076		1.961			-0.037	-1.104		0.076	0.292			

表6 N3ドラム (JSAC 0301-4b) 共同実験結果

試験機関番号/分析方法	1/ETAAS	1/HG-AAS	1/FAAS	2/ICP-MS(QP)	3/ICP-MS(QP)	3/ICP-AES	4/ICP-MS(QP)	4/ICP-AES	5/ICP-MS(QP)	5/FAAS	6/ICP-MS(QP)	6/FAAS	7/ICP-MS(QP)	8/ICP-MS(QP)	9/ICP-MS(QP)	9/FAAS	10/ICP-MS(QP)	10/ICP-AES	11/ICP-MS(QP)	11/ICP-MS(MS)	11/ICP-MEDP	11/ICP-AES	12/ICP-MS(QP)	13/ICP-AES	13/FAAS	14/ICP-MS(QP)	14/IC	15/ICP-MS(QP)	15/FAAS	16/ICP-MS(QP)	17/ICP-MS(QP)	17/ICP-AES	
Pb				0.00672	0.00469		0.02488				0.00800		0.00480				0.00714		0.00703				0.00484			0.00727					0.00692		
G-score				-0.253	-0.593		2.796				-0.038		-0.574				-0.182		-0.201				-0.568			-0.161					-0.21936		
Cr(total)	0.170			0.157	0.145		0.144		0.145		0.150		0.160	0.141	0.136		0.151		0.145				0.129			0.142					0.140		
G-score	2.241			0.942	-0.117		-0.298		-0.143		0.319		1.280	-0.580	-1.044		0.391		-0.126				-1.722			-0.480					-0.663		
Cd				0.00130			0.00211				0.0015		0.0014										0.000184			0.00208					0.00133		
G-score				-0.1612			1.0829				0.126		-0.030										-1.925			1.030					-0.102		
Se				0.0587			0.03990				0.067		0.054975				0.06362					0.0550			0.0708						0.0510		
G-score				0.107			-1.944				1.017		-0.297				0.648					0.0600			-0.2926		1.4308					-0.7296	
As		0.187		0.195	0.220		0.196		0.192		0.204		0.223	0.197	0.201		0.208		0.222					0.095		0.222					0.188		
G-score		-0.262		-0.059	0.729		-0.028		-0.130		0.238		0.833	0.025	0.145		0.368		0.812					-3.173		0.790						-0.268	
Cu	0.376			0.327	0.348		0.323		0.311		0.291		0.325		0.320		0.388		0.352		0.352		0.342			0.361					0.307		
G-score	1.420			-0.388	0.390		-0.530		-0.953		-1.695		-0.466		-0.623		1.849		0.540		0.540		0.152			0.872						-1.108	
Fe	11.76			9.50	10.77	12.49	9.49		10.36		9.71			10.32	8.72		10.53				10.12		5.99			9.53		9.57		9.99	9.48		
G-score	1.335			-0.287	0.629	1.856	-0.288		0.331		-0.131			0.303	-0.842		0.454				0.160		-2.793			-0.262		-0.231		0.070	-0.297		
Mn	0.435			0.426	0.451	0.432	0.463		0.462		0.460		0.177	0.432	0.424		0.467		0.455				0.443			0.440					0.420		
G-score	0.138			0.016	0.363	0.095	0.546		0.389		0.490		-3.534	0.096	-0.011		0.601		0.426				0.253			0.207						-0.075	
Zn	0.824			0.689	0.656	0.812	0.647		0.747		0.714			0.735	0.730		0.765				0.756		0.646			0.764				5.786	0.710		
G-score	-0.184			-0.288	-0.313	-0.194	-0.320		-0.244		-0.269			-0.253	-0.256		-0.230				-0.237		-0.320			-0.230				3.612	-0.272		
B				7.375	8.439	8.146	7.977				8.217		6.932	8.113	7.370		8.261		7.765				6.384			8.179		7.883		8.566	7.489		
G-score				-0.722	1.058	0.568	0.286				0.686		-1.463	0.513	-0.730		0.761		-0.069				-2.375			0.623		0.128		1.270	-0.531		
Al	19.95			16.31	17.22	16.87	15.95		16.37		16.37		16.90	18.78	17.33		18.72		17.85			17.68	20.00			17.75		17.72		18.33	17.41		
G-score	1.926			-1.208	-0.427	-0.730	-1.519		-1.161		-1.161		-0.704	0.917	-0.334		0.869		0.115			-0.029	1.973			0.031		0.007		0.533	-0.259		
Ni	3.164			3.122	3.341	3.151	5.320		4.098		3.661		4.227	3.650	3.214		3.720				4.317		3.897			11.821		6.333		54.470	5.405		
G-score	-0.350			-0.353	-0.336	-0.351	-0.175		-0.274		-0.310		-0.263	-0.310	-0.346		-0.305				-0.256		-0.290			0.354		-0.092		3.824	-0.168		
Be				-0.000782		0					0.0005												0.0011										
G-score				-1.238			-0.257				0.371												1.124										
Ba				1.827	1.914	2.004	1.971		1.909		1.884		1.918				2.003		1.930				1.904									1.919	
G-score				-1.889	-0.210	1.530	0.891		-0.316		-0.804		-0.184				1.501		0.094				-0.412									-0.203	
Mo				0.364	0.399		0.357				0.384		0.393	0.365	0.282		0.393						0.410			0.378					0.354		
G-score				-0.179	0.880		-0.408				0.402		0.675	-0.169	-2.666		0.699						1.212			0.230						-0.473	
U				0.00230	0.00266		0.00270				0.00300		0.00215										0.00245			0.00228		0.00244				0.00243	
G-score				-0.738	0.667		0.810				1.964		-1.317										-0.138			-0.801		-0.206				-0.241	
Th				1.02E-05			4.56E-04				2.05E-02												5.00E-05								1.09E-03		
G-score				-0.490			-0.441				1.781												-0.486									-0.370	
K		0.485		0.470	0.514	0.502		0.452		0.464		0.526	0.465	0.483		0.441	0.513				0.493	0.421		0.500		0.462		0.456			0.497		
G-score		0.224		-0.313	1.225	0.813		-0.951		-0.530		1.635	-0.510	0.154		-1.347	1.174					0.503	-2.030		0.734		-0.600		-0.821			0.640	
Na		4.010		3.905	4.293	3.730		3.560		3.986		4.085	3.669	3.907		3.925		4.078				4.003	3.821		3.800		4.031	3.970		3.706	4.087		
G-score		0.497		-0.086	2.066	-1.054		-1.999		0.366		0.914	-1.395	-0.073		0.027		0.875				0.459	-0.552		-0.666		0.612	0.274		-1.190	0.925		
Mg		3.027		3.047	3.314	3.046		3.338		2.907		3.482	2.848	3.124		3.055		3.201				3.063	2.958		3.000		2.924	3.003		2.876	3.076		
G-score		-0.263		-0.143	1.440	-0.152		1.581		-0.981		2.440	-1.332	0.312		-0.098		0.770				-0.054	-0.676		-0.425		-0.876	-0.407		-1.162	0.028		
Ca		12.83		13.13	13.63	12.51		13.72		12.51		13.88	12.05	12.65		10.98		13.03				12.88	11.82		14.10		12.75	12.04		12.87	13.05		
G-score		0.041		0.426	1.069	-0.380		1.177		-0.375		1.390	-0.966	-0.194		-2.350		0.296				0.096	-1.268		1.673		-0.068	-0.979		0.090	0.323		

表7 N1 ドラム (JSAC 0301-4a) 共同実験纏め Grubbs 検定後

試験機番号/分析方法	1/ETAAS	1/HG-AAS	1/FAAS	2/ICP-MS(QP)	3/ICP-MS(QP)	3/ICP-AES	4/ICP-MS(QP)	4/ICP-AES	5/ICP-MS(QP)	5/FAAS	6/ICP-MS(QP)	6/FAAS	7/ICP-MS(QP)	8/ICP-MS(QP)	9/ICP-MS(QP)	9/FAAS	10/ICP-MS(QP)	10/ICP-AES	11/ICP-MS(QP)	11/ICP-MS/MS	11/ICP-MS/MS	11/ICP-AES	12/ICP-MS(QP)	13/ICP-AES	13/FAAS	14/ICP-MS(QP)	14/IC	15/ICP-MS(QP)	15/FAAS	16/ICP-MS(QP)	17/ICP-MS(QP)	17/ICP-AES	
Pb				0.00864	0.00835		0.01021				0.01059		0.01103				0.00957		0.00879							0.01020						0.00897	
G-score				-1.005	-1.305		0.664				0.972		1.532				-0.014		-0.839							0.649						-0.654	
Cr(total)	0.167			0.139	0.151		0.151	0.153	0.147		0.133	0.130	0.151				0.155		0.147				0.134			0.162						0.158	
G-score	1.650			-1.136	0.276		0.241	0.407	-0.105		-1.312	-1.645	0.272				0.570		-0.136				-2.128			1.241						0.897	
Cd				0.00126			0.00199				0.00200		0.00149										0.000215			0.00209						0.00147	
G-score				-0.376			0.753				0.764		-0.024										-1.973			0.902						-0.046	
Se				0.0614							0.0580		0.0595				0.0626				0.0632		0.0580									0.0589	
G-score				0.539							-1.035		-0.342				1.082				1.390		-1.023									-0.611	
As		0.186		0.197	0.224		0.180	0.194	0.201		0.221	0.194	0.259				0.209		0.219							0.234						0.203	
G-score		-1.062		-0.576	0.707		-1.360	-0.721	-0.399		0.533	-0.679	2.284				-0.027		0.438							1.133						-0.271	
Cu	0.377			0.338	0.350		0.349	0.390	0.295		0.356		0.325				0.383				0.363		0.350			0.366						0.320	
G-score	0.976			-0.497	-0.051		-0.070	1.472	-2.085		0.182		-0.964				1.208				0.454		-0.018			0.554						-1.160	
Fe	12.73			10.54	11.74	11.34	11.10	11.41	10.82		11.28	9.84					11.71				11.16		10.00			11.17		10.77		10.89	11.04		
G-score	2.400			-0.811	0.939	0.359	0.007	0.464	-0.410		0.271	-1.843					0.894				0.088		-1.604			0.109		-0.476		-0.307	-0.081		
Mn	0.449			0.442	0.434		0.500	0.522	0.461		0.449	0.442					0.482						0.466			0.461						0.448	
G-score	-0.600			-0.875	-1.179		1.427	2.294	-0.110		-0.573	-0.847					0.723						0.084			-0.116						-0.641	
Zn	0.806			0.646	0.771		0.606	0.666	0.777		0.777						0.706				0.676		0.611			0.764						0.710	
G-score	1.570			-0.840	1.050		-1.456	-0.540	1.134								0.061				-0.390		-1.376			0.942						0.121	
B				7.352	8.539	7.588	8.089				8.502	7.010	8.105	7.380			8.432		7.961				6.639			8.153		7.684		8.344	7.570		
G-score				-0.829	1.261	-0.414	0.468				1.196		-1.433	0.496	-0.781		1.073						-2.085			0.581		-0.245		0.917	-0.446		
Al	21.00			18.00	17.82	18.01	18.54				18.24	21.87	21.41	18.88			20.25						19.96	20.00		19.93		19.48		19.61	19.24		
G-score	1.240			-1.262	-1.411	-1.253	-0.811				-1.061		1.965	1.585	-0.531		0.617						0.372	0.408		0.351		-0.026		0.083	-0.228		
Ni	1.739			2.015	3.375	2.990	10.20	2.110	2.689		5.649	2.153	1.954								3.943		3.456			2.354		10.44	12.05				
G-score	-0.784			-0.705	-0.315	-0.428	1.642	-0.678	-0.512		0.337	-0.665	-0.722								-0.152		-0.292			-0.608		1.709	2.171				
Be				-0.00047			0.00245				0.0035												0.00115										
G-score				-1.242			0.462				1.076												-0.295										
Ba				1.495	1.952	2.016	1.739		1.518		1.568						1.811		1.537				1.544									1.849	
G-score				-1.016	1.381	1.713	0.261		-0.894		-0.635						0.638		-0.796				-0.760									0.839	
Mo				0.371	0.390		0.340				0.384		0.422	0.379			0.389		0.366				0.417			0.377						0.355	
G-score				-0.418	0.375		-1.687				0.132		1.716	-0.095			0.332		-0.621				1.490			-0.162						-1.061	
U				0.0023	0.0026		0.0025				0.0030		0.0023										0.0025			0.0024						0.0024	
G-score				-1.185	0.348		0.056				2.182		-0.869										0.119			-0.696						-0.452	
Th				0.0000654			0.000																0.000050										
G-score				-0.453			-0.693																1.146										
K		0.487		0.464	0.488	0.485		0.454	0.464		0.518	0.456	0.492			0.443	0.497				0.481		0.428		0.500		0.454		0.459			0.490	
G-score		0.567		-0.439	0.580	0.442		-0.862	-0.432		1.866	-0.767	0.739			-1.305	0.989				0.307		-1.960		1.097		-0.851		-0.642			0.671	
Na		3.964	3.921	4.119	3.747		3.578	3.986	4.338	3.693	3.914		3.884	4.056							3.994	3.877		3.800		3.953	3.940		3.687		4.028		
G-score		0.276	0.031	1.157	-0.958		-1.915	0.403	2.397	-1.265	-0.010		-0.178	0.796							0.447	-0.219		-0.655		0.214	0.197		-1.296		0.637		
Mg		2.982	3.059	3.135	3.129		3.340	2.907	3.244	2.857	3.089	3.054		3.165							3.020	3.017		3.000		2.857	2.973		2.857		3.096		
G-score		-0.437	0.144	0.724	0.672		2.271	-1.011	1.547	-1.390	0.372		0.107	0.948							-0.155	-0.174		-0.302		-1.385	-0.511		-1.390		-0.031		
Ca		12.67	12.95	13.12	12.43		13.74	12.51	13.02	11.89	12.60						12.71				12.66	12.15		13.90		12.58	11.87		12.62		12.87		
G-score		-0.088	0.428	0.735	-0.541		1.874	-0.394	0.542	-1.549	-0.226						-0.023				-0.115	-1.050		2.179		-0.265	-1.586		-0.198		0.279		

表 8 N2 ドラム (JSAC 0301-4c) 共同実験纏め Grubbs 検定後

試験機番号/分析方法	1/ETAAS	1/HG-AAS	1/FAAS	2/ICP-MS(QP)	3/ICP-MS(QP)	3/ICP-AES	4/ICP-MS(QP)	4/ICP-AES	5/ICP-MS(QP)	5/FAAS	6/ICP-MS(QP)	6/FAAS	7/ICP-MS(QP)	8/ICP-MS(QP)	9/ICP-MS(QP)	9/FAAS	10/ICP-MS(QP)	10/ICP-AES	11/ICP-MS(QP)	11/ICP-MS/MS	11/ICP-MS(QP)	11/ICP-AES	12/ICP-MS(QP)	13/ICP-AES	13/FAAS	14/ICP-MS(QP)	14/IC	15/ICP-MS(QP)	15/FAAS	16/ICP-MS(QP)	17/ICP-MS(QP)	17/ICP-AES	
Pb				0.0176	0.0170		0.0197				0.0205		0.0170						0.0185					0.0171			0.0184					0.0183	
G-score				-0.528	-1.016		1.179				1.848		-0.993						0.227					-0.908		0.130					0.060		
Cr(total)	0.181			0.146	0.156		0.153		0.173		0.159		0.138	0.150	0.160				0.190					0.147			0.151					0.151	
G-score	1.609			-0.828	-0.112		-0.345		1.005		0.071		-1.55	-0.52	0.14				2.19					-0.73		-0.50						-0.51	
Cd				0.00151			0.00217				0.00200		0.00185													0.00234					0.00167		
G-score				-1.340			0.810				0.245		-0.229													1.330					-0.81693641		
Se				0.0614			0.0469				0.0670		0.0666				0.0625			0.0636			0.0572			0.0729					0.0656		
G-score				-0.173			-2.149				0.596		0.535				-0.019			0.136			-0.739			1.407					0.406082963		
As	0.189			0.198	0.222		0.194		0.198		0.211		0.210	0.201	0.214				0.210		0.231					0.227					0.203		
G-score	-1.520			-0.771	1.048		-1.131		-0.782		0.221		0.103	-0.529	0.437				0.107		1.789					1.472					-0.444		
Cu	0.496			0.437	0.460		0.438		0.552		0.402		0.474	0.419					0.486			0.478				0.463					0.412		
G-score	0.881			-0.594	-0.004		-0.566		2.266		-1.463		0.345	-1.025					0.623			0.446				0.053					-1.20520703		
Fe				27.88	31.27	29.14	28.02		29.81		28.67		29.71	26.89					30.07			30.10			30.00	28.50	29.21	29.05	28.39				
G-score				-1.119	1.962	0.025	-0.997		0.636		-0.407		0.542	-2.023					0.864			0.896			0.805	-0.553	0.088	-0.062	-0.658				
Mn	1.232			1.235	1.332	1.614	1.374		1.352		1.299		1.027	1.246	1.258				1.413		1.310			1.306		1.269	1.322	1.394	1.247				
G-score	-0.645			-0.615	0.208	2.608	0.566		0.383		-0.072		-2.390	-0.527	-0.421				0.894		0.017			-0.016		-0.331	0.120	0.732	-0.510				
Zn	1.176			0.953	0.980	1.081	0.973		1.194		1.022		1.296	1.122							1.043		0.928			0.990				0.971			
G-score	1.076			-0.929	-0.679	0.220	-0.750		1.241		-0.305		2.156	0.593							-0.117		-1.150			-0.592				-0.764			
B				7.555	8.514	8.118	7.917				8.272		6.911	8.289	7.596				8.606		7.706			6.548		7.963	8.090	8.831	7.062				
G-score				-0.479	1.003	0.390	0.080				0.628		-1.475	0.655	-0.416				1.145		-0.247			-2.036		0.151	0.346	1.493	-1.242				
Al	46.03			38.34	38.32	38.84	38.20		39.25		41.56		40.97	40.47					42.26		45.56			41.93	40.00	41.78	41.92	42.74	40.97				
G-score	2.139			-1.215	-1.221	-0.996	-1.275				-0.818		0.188	-0.067	-0.288				0.495		1.934			0.350	-0.490	0.285	0.345	0.702	-0.068				
Ni	1.562			1.559	1.708	1.838	1.604		3.059		2.735		2.405	1.791							2.245		2.250			3.314	3.482	2.935	2.599				
G-score	-1.179			-1.183	-0.958	-0.761	-1.115		1.092		0.601		0.100	-0.832							-0.143		-0.135			1.480	1.734	0.904	0.395				
Be				-0.00028			0.000				0.00200												0.00030										
G-score				-0.784			-0.494				1.460																						
Ba				1.967	2.097	2.119	2.002		2.395		2.235		2.068								2.229			2.076						2.005			
G-score				-1.156	-0.166	-0.001	-0.892		2.090		0.878587827		-0.38764807								0.830			-0.329						-0.868			
Mo				0.366	0.454		0.333				0.377		0.404	0.370	0.275				0.389		0.376			0.421		0.375			0.365				
G-score				-0.217	1.776		-0.961				0.023		0.655	-0.117	-2.281				0.305		0.016			1.040		-0.010			-0.229				
U				0.0027	0.0029		0.0030				0.003		0.003								0.0027			0.0027		0.0027			0.003				
G-score				-0.440	1.137		1.636				-1.478		-0.819								-0.227			-0.227		-0.419			0.838				
Th				0.000			0.000																	0.000									
G-score				0.477			0.672																										
K				0.482	0.464	0.505	0.480		0.454		0.466		0.517	0.456	0.475		0.432	0.484					0.486	0.423		0.500	0.457	0.457			0.493		
G-score				0.398	-0.333	1.328	0.292		-0.745		-0.237		1.776	-0.666	0.094		-1.621	0.475					0.541	-1.962		1.108	-0.628	-0.632			0.817		
Na				3.936	3.942	4.270	3.706		3.584		3.910		4.248	3.668	3.868		3.805	4.063					3.991	3.842		3.800	4.001	3.963	3.705	4.041			
G-score				0.153	0.186	1.980	-1.090		-1.752		0.010		1.836	-1.298	-0.215		-0.555	0.839					0.447	-0.355		-0.582	0.504	0.296	-1.098	0.719			
Mg				2.988	3.052	3.218	3.059		3.350		2.837		3.236	2.875	3.073		3.038	3.350				3.189	2.980		3.050	2.886	2.985	2.917	3.039				
G-score				-0.415	0.062	1.296	0.110		2.280		-1.543		1.428	-1.257	0.214		-0.043	1.078					-0.184	-0.478		0.046	-1.171	-0.441	-0.944	-0.036			
Ca				12.67	13.06	13.46	12.49		13.81		12.16		13.19	11.96	12.43		11.205						12.63	11.90		14.05	12.64	11.88	12.72	12.87			
G-score				0.008	0.566	1.127	-0.242		1.615		-0.709		0.739	-0.998	-0.327		-2.0569						-0.044	-1.076		1.961	-0.037	-1.104	0.076	0.292			

表9 N3 ドラム (JSAC 0301-4b) 共同実験纏め Grubbs 検定後

試験機番号/分析方法	1/ETAAS	1/HG-AAS	1/FAAS	2/ICP-MS(QP)	3/ICP-MS(QP)	3/ICP-AES	4/ICP-MS(QP)	4/ICP-AES	5/ICP-MS(QP)	5/FAAS	6/ICP-MS(QP)	6/FAAS	7/ICP-MS(QP)	8/ICP-MS(QP)	8/ICP-AES	9/ICP-MS(QP)	9/FAAS	10/ICP-MS(QP)	10/ICP-AES	11/ICP-MS(QP)	11/ICP-MS/MS	11/ICP-MS(QP)	11/ICP-AES	12/ICP-MS(QP)	13/ICP-AES	13/FAAS	14/ICP-MS(QP)	14/IC	15/ICP-MS(QP)	15/FAAS	16/ICP-MS(QP)	17/ICP-MS(QP)	17/ICP-AES
Pb				0.0067	0.0047					0.008	0.0048			0.0071	0.0070			0.0048					0.0048			0.0073						0.006918	
G-score				0.27	-1.35					1.30	-1.26			0.608	0.521			-1.23					-1.23			0.71						0.432047	
Cr(total)	0.170			0.157	0.145	0.144	0.145	0.150	0.160	0.141	0.136	0.151	0.145	0.129	0.142	0.13973										0.142						0.13973	
G-score	2.241			0.942	-0.117	-0.298	-0.143	0.32	1.28	-0.58	-1.04	0.391	-0.126		-1.72	-0.48										1.42						-0.66308	
Cd				0.00130		0.00211		0.0015	0.0014														0.000184			0.00208						0.001354	
G-score				-0.181		1.083		0.126	-0.030														-1.93			1.03						-0.10218	
Se				0.0587		0.0399		0.0670	0.0550									0.0636			0.0582			0.0550		0.0708						0.0510	
G-score				0.1076		-1.9438		1.0168	-0.2967								0.6476			0.0600			-0.293			1.431						-0.730	
As		0.187		0.195	0.220	0.196	0.192	0.204	0.223	0.197	0.201	0.208	0.222					0.208			0.222					0.222						0.188	
G-score		-1.253		-0.708	1.153	-0.650	-0.892	-0.016	1.400	-0.523	-0.236	0.293	1.352					0.293			1.352					1.300						-1.221	
Cu	0.376			0.327	0.348	0.323	0.311	0.291	0.325	0.320	0.320	0.388	0.352	0.352	0.342	0.307					0.352			0.342		0.361						0.307	
G-score	1.420			-0.388	0.390	-0.530	-0.953	-1.695	-0.466	-0.623	1.849	0.540	-1.540	0.152	0.872	-1.108					0.540			0.152		0.872						-1.108	
Fe	11.76			9.50	10.77	12.49	9.49	10.36	9.71	10.32	8.72	10.53	10.12	8.72	9.53	9.48					10.12			10.12		9.53		9.57		9.99	9.48		
G-score	1.668			-0.688	0.642	2.423	-0.690	0.210	-0.461	0.168	-1.494	0.389	-0.038		-0.651	-0.702					-0.038			-0.038		-0.651		-0.606		-0.170	-0.702		
Mn	0.435			0.426	0.451	0.432	0.463	0.452	0.460	0.432	0.424	0.467	0.455		0.443	0.440					0.455			0.443		0.440					0.420		
G-score	-0.524			-1.082	0.508	-0.720	1.343	0.625	1.086	-0.713	-1.205	1.593	0.793		0.001	-0.210					0.793			0.001		0.440		-0.210			-1.495		
Zn	0.824			0.689	0.656	0.812	0.647	0.747	0.714	0.735	0.730	0.765	0.756	0.646	0.764	0.710					0.756			0.646		0.764						0.710	
G-score	1.718			-0.704	-1.295	1.491	-1.458	0.333	-0.261	0.114	0.038	0.659	0.496	-1.459	0.649	-0.321					0.496			-1.459		0.649						-0.321	
B				7.375	8.439	8.146	7.977		8.217	6.932	8.113	7.370	8.261	7.765	6.884	7.883					7.765			6.884		8.179		7.883		8.566	7.489		
G-score				-0.722	1.058	0.568	0.286		0.686	-1.463	0.513	-0.730	0.761	-0.069	-2.379	0.128					-0.069			-2.379		8.179		7.883		1.270	-0.531		
Al	19.95			16.31	17.22	16.87	15.95		16.37	16.90	18.78	17.33	18.72	17.85	17.68	20.00					17.85			17.68	20.00	17.75		17.72		18.33	17.41		
G-score	1.926			-1.208	-0.427	-0.730	-1.519		-1.161	-0.704	0.917	-0.334	0.869	0.115	-0.029	1.973					0.115			-0.029	1.973	0.031		0.007		0.533	-0.259		
Ni	3.16			3.12	3.34	3.15	5.32	4.10	3.66	4.23	3.65	3.21	3.72	4.32	3.90	5.41					3.72			4.32	3.90	6.33					5.41		
G-score	-0.915			-0.959	-0.731	-0.929	1.334	0.059	-0.397	0.194	-0.409	-0.863	-0.335	0.288	-0.151	2.391					-0.335			0.288	-0.151	2.391					1.423		
Be				-0.000782		0			0.0005														0.0011										
G-score				-1.238		-0.257			0.371														0.0011										
Ba				1.827	1.914	2.004	1.971	1.909	1.884	1.916		2.003	1.930	1.904	1.915	1.915					1.930			1.904		1.915						1.915	
G-score				-1.889	-0.210	1.530	0.891	-0.316	-0.804	-0.184		1.501	0.094	-0.412	-0.203	-0.203					0.094			-0.412		1.915						-0.203	
Mo				0.364	0.399	0.357		0.384	0.393	0.365	0.393	0.363	0.410	0.378	0.354	0.354					0.363			0.410	0.378	0.378						0.354	
G-score				-0.740	1.118	-1.140		0.281	0.759	-0.722	0.802	-0.783	1.701	-0.021	-1.254	-1.254					-0.783			1.701	-0.021	0.378						-1.254	
U				0.00230	0.00266	0.0027		0.003	0.00215												0.00245			0.00228		0.00244						0.00243	
G-score				-0.738	0.667	0.810		1.96	-1.32												0.00245			-0.14		0.00244						-0.241	
Th				0.000010		0.000456																	0.00005									0.00109	
G-score				-0.780		0.107																	-0.701									1.374	
K				0.485	0.470	0.514	0.502	0.452	0.464	0.526	0.465	0.483	0.441	0.513	0.493	0.421	0.500	0.462	0.456	0.497	0.493	0.421	0.500	0.462	0.456	0.497						0.497	
G-score				0.224	-0.313	1.225	0.813	-0.951	-0.530	1.635	-0.510	0.154	-1.347	1.174	0.503	-2.030	0.734	-0.600	-0.821	0.640	0.503	0.421	0.500	0.462	0.456	0.497						0.640	
Na				4.010	3.905	4.293	3.730	3.560	3.986	4.085	3.669	3.907	3.925	4.078	4.003	3.821	3.800	4.031	3.970	4.087	3.925	4.078	4.003	3.821	3.800	4.031	3.970	3.706	4.087	4.087	4.087	4.087	
G-score				0.497	-0.086	2.066	-1.054	-1.999	0.366	0.914	-1.395	-0.073	0.027	0.875	0.459	-0.552	-0.666	0.612	0.274	0.925	0.459	0.459	-0.552	-0.666	0.612	0.274	3.706	4.087	4.087	4.087	4.087	0.925	
Mg				3.027	3.047	3.314	3.046	3.338	2.907	3.482	2.848	3.124	3.055	3.201	3.063	2.958	3.000	2.924	3.003	3.076	3.055	3.201	3.063	2.958	3.000	2.924	3.003	2.876	3.076	3.076	3.076	3.076	
G-score				-0.263	-0.143	1.440	-0.152	1.581	-0.981	2.440	-1.332	0.312	-0.098	0.770	-0.054	-0.676	-0.425	-0.876	-0.407	0.028	-0.098	0.770	-0.054	-0.676	-0.425	-0.876	-0.407	-1.162	3.076	3.076	3.076	0.028	
Ca				12.83	13.13	13.63	12.51	13.72	12.51	13.88	12.05	12.65	10.98	13.03	12.88	11.82	14.10	12.75	12.04	13.05	12.88	11.82	14.10	12.88	11.82	14.10	12.75	12.04	12.87	13.05	13.05	13.05	
G-score				0.041	0.426	1.069	-0.380	1.177	-0.375	1.390	-0.966	-0.194	-2.350	0.296	0.096	-1.268	1.673	-0.068	-0.979	0.323	0.096	0.096	-1.268	1.673	-0.068	-0.979	0.096	0.096	0.096	0.096	0.323		

4.3 採用された分析方法

この共同実験では多くの試験機関が複数の分析方法を採用し、成分の種類又は濃度に応じて使い分けていた。表 10 に成分別に採用された分析方法を示す。

表 10 使用した分析方法とその適用数

成分	標準物質候補(JSAC 0301-4a)				標準物質候補(JSAC 0301-4b)				標準物質候補(JSAC 0301-4c)			
	ICP-MS	ICP-AES	AAS	IC	ICP-MS	ICP-AES	AAS	IC	ICP-MS	ICP-AES	AAS	IC
Pb	9				9				9			
Cr	13		1		13		1		13		1	
Cd	7				7				6			
Se	7				9				9			
As	12		1		12		1		12		1	
Cu	12		1		13		1		12		1	
Fe	13	2	1		12	2	1		13	2		
Mn	12		1		12	1	1		15	1	1	
Zn	11		1		12	1	1		11	1	1	
B	14	1			14	1			14	1		
Al	14	2	1		14	2	1		14	2	1	
Ni	13	1	1		13	1	1		13	1	1	
Be	4				4				4			
Ba	10	1			10	1			9	1		
Mo	11				11				12			
U	9				9				9			
Th	3				4				3			
小計	174	7	8		178	9	8		178	9	7	
K	6	4	6	1	6	4	6	1	6	4	6	1
Na	7	5	5	1	7	5	5	1	7	5	5	1
Mg	7	5	5	1	7	5	5	1	7	5	5	1
Ca	7	5	4	1	7	5	5	1	7	5	5	1
小計	27	19	20	4	27	19	21	4	27	19	21	4
合計	201	26	28	4	205	28	29	4	205	28	28	4

注：1.ICP-MS には二重収束型、トリプル四重極型も含まれる。

2. AAS には電気加熱法、水素化物発生－原子吸光法も含まれる。

分析方法は誘導プラズマ質量分析(ICP-MS)が主力である。

ICP-AES はアルカリ・アルカリ土類元素への適用例が多かった。結局、高感度分析は ICP-MS に頼るという現実を示している。なお ICP-MS を主力にしている試験機関でも Fe や Al については AES を採用している例が目についた。

原子吸光法(AAS)は、水素化物発生法(HG-AAS)や電気加熱法(ETAAS)を含めても一般成分の分析への適用例は少なく、アルカリ成分分析専用に近い。

4.4 標準物質の認証値と不確かさの決定

認証標準物質の不確かさの要因はたとえば ISO Guide 35-1989 では次のような項目を挙げている。

- 1) 物質の不均一さによるもの
- 2) 測定誤差によるもの

3) 試験所、測定者や測定方法によるもの

4) 実験データや統計計算がなくても、経験や判断に基づくもの

認証標準物質の生産者は、常にあらゆる種類の使用者にも留意しなければならないため、ひとつの形式の記述事項だけを用いることは不適切で、潜在的使用者も含めて参考になる情報を含むことが必要であると記されている。

不確かさの記述の例としては

(1) 平均値の 95 %信頼区間

Laplace (ラプラス) の中心極限定理によると、いかなる分布でもその標本平均値は、標本数 N が大きくなるにつれて標準偏差 $(SD)/\sqrt{N}$ の正規分布に近づく。また、自由度 $(N - 1)$ により分布の形が変わる Student の t 分布の考えかたによると、不確かさは $t \times (SD)/\sqrt{N}$ で表される。 t は Student の t 分布の確率で、有意水準 5 % でデータ数が十分多い場合は $t = 1.96$ と正規分布と等しくなる。ISO Guide 34 では、認証値の不確かさとしてこの値を記述するよう推奨していた。ISO Guide 34 ではこの記述はないが、GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement) の 4.2.3 NOTE 1 は上式を使うことを推奨している。また、 SD は多数の試験所による共同実験のため、GUM に述べられた Type B の不確かさもすべて含んでいると考えた。

平均値の不確かさを表すために標準偏差に乗ずる係数(t 分布、95 %信頼区間)は表 11 による。

これで見れば N が 17 付近においては t の変化は小さいので本共同実験における信頼性は十分であることが分かる。分析値の不確かさは小数点以下 1 桁の表示とし、濃度値は不確かさの表示桁まで表示した。

表 11 t 分布表

自由度 n	N	t	\sqrt{N}	t/\sqrt{N}
1	2	12.706	1.414	8.9845
2	3	4.308	1.732	2.4872
3	4	3.182	2.000	1.5910
4	5	2.776	2.236	1.2415
5	6	2.571	2.449	1.0496
6	7	2.447	2.646	0.9249
7	8	2.365	2.828	0.8362
8	9	2.306	3.000	0.7687
9	10	2.262	3.162	0.7153
10	11	2.228	3.317	0.6718
11	12	2.201	3.464	0.6354
12	13	2.179	3.606	0.6043
13	14	2.160	3.742	0.5773
14	15	2.145	3.873	0.5538
15	16	2.131	4.000	0.5328
16	17	2.120	4.123	0.5093
17	18	2.110	4.243	0.4973
18	19	2.101	4.359	0.4820
19	20	2.093	4.472	0.4680

自由度 $n = N - 1$

(2) 試験所全体の標準偏差（所間又は室間標準偏差）

標準物質の使用者自身のニーズに基づいて別の不確かさが計算できるように試験所全体の標準偏差（所間又は室間標準偏差）も表示した。 $2 \times SD$ 、 $3 \times SD$ が必要な場合は、使用者が自らこの値から計算を行うことができる。濃度値の不確かさの桁までの表示を行った。

4.5 成分含有率の値付けのための基礎データ

異常値の削除を行った後、あらためて平均値、中央値、不確かさ、の計算及び室間（所間）標準偏差、*NIQR*等の計算を行った。その結果を表 12、表 13 及び表 14 に示す。平均値、不確かさ、標準偏差の計算は従来統計手法によった。

ここで用いた項目とその意味や計算方法などについて下記に述べる。

- (1) *N*: 不満足なデータを削除した後の、最終的な統計計算に使用したデータ数。試験機関によっては異なる分析方法を用いて複数のデータが報告されている場合があり、共同実験参加機関数 17 より大きい数字となることがある。
- (2) *Average*: 採用したデータの平均値。平均値の不確かさが示された有効桁までを成分含有率の値として採用した。
- (3) *Median*: 中央値。
- (4) $U_{95\%}$: 採用したデータの平均値の不確かさ。 $t \times (SD) / \sqrt{N}$ 、*t*は表 11 による。
- (5) *SD*: 採用したデータの平均値の標準偏差。Standard deviation.
- (6) *NIQR*: 正規化四分位範囲。正規分布の場合、*NIQR* は従来法の標準偏差に一致する。
- (7) $U_{95\%}CV\%$: $U_{95\%} / \text{average}$ を % 表示。
- (8) *RSD*: 相対標準偏差。 $SD / \text{average}$ を % 表示した。*CV%clas* に同じ。
- (9) $CV\%rob$: $NIQR / \text{median}$ を % 表示した。

表 12 河川水 (JSAC 0301-4a) 統計計算結果

単位(average~NIQR) : Pb~Th; µg/L, K~Ca; mg/L

	<i>N</i>	<i>average</i>	<i>Median</i>	<i>U_{95%}</i>	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	<i>U_{95%} CV%</i>	<i>CV%class</i>	<i>CV%rob</i>
Pb	9	0.0096	0.0096	0.0007	0.0009	0.0011	8	10	11
Cr(total)	14	0.148	0.151	0.007	0.011	0.012	4	8	8
Cd	7	0.0015	0.0015	0.0006	0.0007	0.0005	40	43	32
Se	7	0.060	0.059	0.002	0.002	0.003	3	4	4
As	13	0.209	0.203	0.013	0.022	0.019	6	10	10
Cu	13	0.351	0.350	0.016	0.027	0.021	5	8	6
Fe	16	11.095	11.128	0.364	0.683	0.411	3	6	4
Mn	13	0.464	0.461	0.015	0.025	0.020	3	5	4
Zn	12	0.702	0.695	0.042	0.066	0.078	6	9	11
B	15	7.823	7.961	0.314	0.568	0.573	4	7	7
Al	17	19.511	19.480	0.616	1.198	1.082	3	6	6
Ni	15	4.474	2.990	1.931	3.488	1.975	43	78	66
Be	4	0.002	0.002	0.003	0.002	0.001	165	104	81
Ba	11	1.689	1.568	0.128	0.191	0.215	8	11	14
Mo	11	0.381	0.379	0.016	0.024	0.016	4	6	4
U	9	0.0025	0.0025	0.0002	0.0002	0.0002	7	9	7
Th	3	0.00002	0.00001	0.00007	0.00003	0.00002	358	144	283
K	17	0.474	0.481	0.012	0.024	0.025	3	5	5
Na	18	3.915	3.930	0.088	0.176	0.128	2	4	3
Mg	18	3.040	3.028	0.066	0.132	0.107	2	4	4
Ca	17	12.722	12.660	0.278	0.541	0.329	2	4	3

表 13 河川水 (JSAC 0301-4b) 統計計算結果

単位(average~NIQR) : Pb~Th; µg/L, K~Ca; mg/L

	<i>N</i>	<i>average</i>	<i>Median</i>	<i>U_{95%}</i>	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	<i>U_{95%} CV%</i>	<i>CV%class</i>	<i>CV%rob</i>
Pb	9	0.018	0.018	0.001	0.001	0.001	5	7	6
Cr(total)	14	0.158	0.155	0.008	0.015	0.007	5	9	5
Cd	6	0.0019	0.0019	0.0003	0.0003	0.0003	17	16	16
Se	9	0.063	0.064	0.006	0.007	0.004	9	12	6
As	13	0.208	0.210	0.008	0.013	0.011	4	6	5
Cu	13	0.460	0.463	0.024	0.040	0.031	5	9	7
Fe	15	29.113	29.140	0.610	1.101	1.083	2	4	4
Mn	17	1.307	1.306	0.060	0.118	0.078	5	9	6
Zn	13	1.056	1.022	0.067	0.111	0.111	6	11	11
B	15	7.865	7.963	0.358	0.647	0.522	5	8	7
Al	17	41.125	40.970	1.179	2.293	1.984	3	6	5
Ni	15	2.339	2.250	0.365	0.659	0.805	16	28	36
Be	4	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	322	202	392
Ba	10	2.119	2.087	0.094	0.132	0.134	4	6	6
Mo	12	0.375	0.376	0.028	0.044	0.020	7	12	5
U	9	0.0028	0.0027	0.0001	0.0002	0.0002	5	6	6
Th	3	0.00004	0.00001	0.00014	0.00005	0.00004	370	149	346
K	17	0.472	0.475	0.013	0.025	0.022	3	5	5
Na	18	3.908	3.923	0.092	0.185	0.146	2	5	4
Mg	18	3.044	3.038	0.067	0.134	0.065	2	4	2
Ca	18	12.661	12.651	0.352	0.708	0.583	3	6	5

表 14 河川水 (JSAC 0301-4c) 統計計算結果

単位(*average~NIQR*) : Pb~Th; $\mu\text{g/L}$, K~Ca; mg/L

	<i>N</i>	<i>average</i>	<i>Median</i>	<i>U</i> _{95%}	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	<i>U</i> _{95%} <i>CV%</i>	<i>CV%class</i>	<i>CV%rob</i>
Pb	9	0.006	0.007	0.001	0.001	0.002	15	20	25
Cr(total)	14	0.147	0.145	0.006	0.010	0.007	4	7	5
Cd	7	0.0014	0.0014	0.0006	0.0006	0.0003	42	45	24
Se	9	0.058	0.058	0.007	0.009	0.006	12	16	11
As	13	0.204	0.201	0.008	0.013	0.019	4	7	9
Cu	14	0.337	0.334	0.016	0.027	0.023	5	8	7
Fe	15	10.157	9.994	0.532	0.961	0.690	5	9	7
Mn	14	0.443	0.441	0.009	0.015	0.017	2	3	4
Zn	14	0.728	0.732	0.032	0.056	0.051	4	8	7
B	15	7.806	7.977	0.331	0.598	0.568	4	8	7
Al	17	17.712	17.678	0.596	1.160	1.064	3	7	6
Ni	15	4.041	3.720	0.531	0.958	0.737	13	24	20
Be	4	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	620	390	251
Ba	11	1.925	1.915	0.035	0.052	0.033	2	3	2
Mo	11	0.378	0.378	0.013	0.019	0.022	3	5	6
U	9	0.0025	0.0024	0.0002	0.0003	0.0003	8	10	11
Th	4	0.0004	0.0003	0.0008	0.0005	0.0004	199	125	169
K	17	0.479	0.483	0.015	0.029	0.028	3	6	6
Na	18	3.920	3.947	0.090	0.180	0.163	2	5	4
Mg	18	3.072	3.047	0.084	0.168	0.107	3	5	3
Ca	18	12.800	12.851	0.386	0.777	0.449	3	6	3

4.6 認証値の決定

これらの結果の認証について標準物質作製委員会で検討を行った。共同実験方式をとる本会では、標準物質組成値の認証では原則的に、認証値は *average* をとり、その不確かさは *U*_{95%} とするが、不確かさが *average* の約 20 % を超えるものは認証値とせず、参考値とし、不確かさをつけずに表す。均質性試験においてばらつきが大きいとみられた Ba についても参考値とした。今回の認証値決定では、共同実験前に均質性試験を行い、均質性試験の不確かさが *average* の約 20 % を超えるものは認証値とせず、参考値とした。また不確かさが相当地に大きい場合は参考値にもしない、としている。それを適用した結果、以下のように決定した。すなわち、河川水 JSAC 0301-4a については、Pb, Cd, Se, Ba は参考値とし、Ni, Be, Th は削除する。河川水 JSAC 0301-4b については、Pb, Cr, Cd, Se, Ba は参考値とし、Ni, Be, Th は削除する。河川水 JSAC 0301-4c については、Cd, Se, Ba は参考値とし、Ni, Be, Th は削除する。また表示桁は、不確かさは有効数字一桁を目安とし、その終わりの桁に認証値の桁をそろえることとした。その結果の認証値を表 15, 表 16 及び表 17 に分析方法とともに示す。この新しい認証標準物質の記号番号を無添加河川水は JSAC 0301-4a、JSAC 0301-4b、JSAC 0301-4c とし、容量 500 mL の PFA (フッ素樹脂) 瓶に 500 mL を充填して低温庫に保管した。

表 15 河川水認証標準物質 JSAC 0301-4a 認証値表

元素	認証値±不確かさ μg/L	分析方法	元素	認証値±不確かさ mg/L	分析方法
Pb	(0.010)*	①	K	0.47 ± 0.01	①,④,⑤,⑧
Cr	0.15 ± 0.01	①,⑥	Na	3.92 ± 0.09	①,④,⑤,⑧
Cd	(0.002)*	①	Mg	3.04 ± 0.07	①,④,⑤,⑧
Se	(0.060)*	①,②	Ca	12.7 ± 0.3	①,④,⑤,⑧
As	0.21 ± 0.01	①,⑦			
Cu	0.35 ± 0.02	①,③,⑥			
Fe	11.1 ± 0.4	①,③,④,⑥			
Mn	0.46 ± 0.02	①,④,⑥			
Zn	0.70 ± 0.04	①,③,④,⑥			
B	7.8 ± 0.3	①,④			
Al	19.5 ± 0.6	①,④,⑥			
Ba	(1.7)*	①,④,⑥			
Mo	0.38 ± 0.02	①			
U	0.0025 ± 0.0002	①			

* : (数値) は参考値

分析方法

① : 誘導結合プラズマ質量分析 (四重極) 法 (ICP-MS(QP)), ② : 誘導結合プラズマ質量分析 (トリプル四重極) 法 (ICP-MS/MS), ③ : 誘導結合プラズマ質量分析 (二重収束) 法 (ICP-MS(DF)), ④ : 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES), ⑤ : フレーム原子吸光法 (FAAS), ⑥ : 電気加熱原子吸光法 (ETAAS), ⑦ : 水素化物発生-原子吸光法 (HG-AAS), ⑧ : イオンクロマトグラフィー (IC)

表 16 河川水認証標準物質 JSAC 0301-4b 認証値表

元素	認証値±不確かさ μg/L	分析方法	元素	認証値±不確かさ mg/L	分析方法
Pb	(0.006)*	①	K	0.48 ± 0.02	①,④,⑤,⑧
Cr	(0.15)*	①,⑥	Na	3.92 ± 0.09	①,④,⑤,⑧
Cd	(0.001)*	①	Mg	3.07 ± 0.08	①,④,⑤,⑧
Se	(0.058)*	①,②	Ca	12.8 ± 0.4	①,④,⑤,⑧
As	0.20 ± 0.01	①,⑦			
Cu	0.34 ± 0.03	①,③,⑥			
Fe	10.2 ± 0.5	①,③,④,⑥			
Mn	0.44 ± 0.01	①,④,⑥			
Zn	0.73 ± 0.03	①,③,④,⑥			
B	7.8 ± 0.3	①,④			
Al	17.7 ± 0.6	①,④,⑥			
Ba	(1.9)*	①,④,⑥			
Mo	0.38 ± 0.01	①			
U	0.0025 ± 0.0002	①			

* : (数値) は参考値

分析方法

① : 誘導結合プラズマ質量分析 (四重極) 法 (ICP-MS(QP)), ② : 誘導結合プラズマ質量分析 (トリプル四重極) 法 (ICP-MS/MS), ③ : 誘導結合プラズマ質量分析 (二重収束) 法 (ICP-MS(DF)), ④ : 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES), ⑤ : フレーム原子吸光法 (FAAS), ⑥ : 電気加熱原子吸光法 (ETAAS), ⑦ : 水素化物発生-原子吸光法 (HG-AAS), ⑧ : イオンクロマトグラフィー (IC)

表 17 河川水認証標準物質 JSAC 0301-4c 認証値表

元素	認証値±不確かさ μg/L	分析方法	元素	認証値±不確かさ mg/L	分析方法
Pb	0.018 ± 0.001	①	K	0.47 ± 0.01	①,④,⑤,⑧
Cr	0.16 ± 0.01	①,⑥	Na	3.91 ± 0.09	①,④,⑤,⑧
Cd	(0.002)*	①	Mg	3.04 ± 0.07	①,④,⑤,⑧
Se	(0.063)*	①,②	Ca	12.7 ± 0.4	①,④,⑤,⑧
As	0.21 ± 0.01	①,⑦			
Cu	0.46 ± 0.03	①,③,⑥			
Fe	29.1 ± 0.6	①,③,④,⑥			
Mn	1.31 ± 0.06	①,④,⑥			
Zn	1.06 ± 0.07	①,③,④,⑥			
B	7.9 ± 0.4	①,④			
Al	41.1 ± 1.2	①,④,⑥			
Ba	(2.1)*	①,④,⑥			
Mo	0.38 ± 0.03	①			
U	0.0028 ± 0.0001	①			

* : (数値) は参考値

分析方法

① : 誘導結合プラズマ質量分析 (四重極) 法 (ICP-MS(QP)), ② : 誘導結合プラズマ質量分析 (トリプル四重極) 法 (ICP-MS/MS), ③ : 誘導結合プラズマ質量分析 (二重収束) 法 (ICP-MS(DF)), ④ : 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES), ⑤ : フレーム原子吸光法 (FAAS), ⑥ : 電気加熱原子吸光法 (ETAAS), ⑦ : 水素化物発生-原子吸光法 (HG-AAS), ⑧ : イオンクロマトグラフィー (IC)

4.7 認証値の利用の仕方

4.7.1 認証値の不確かさと所間標準偏差の関係

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機関の測定値 (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% 信頼区間 ($U_{95\%}$) の値で、下記の式から求めたものである。

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

ここで

t : *t* 分布表による

SD : 所間標準偏差

N : データを採用した試験機関数

不確かさと所間標準偏差の違いを *N* が 20 の場合を例として図 2 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 0.470 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。

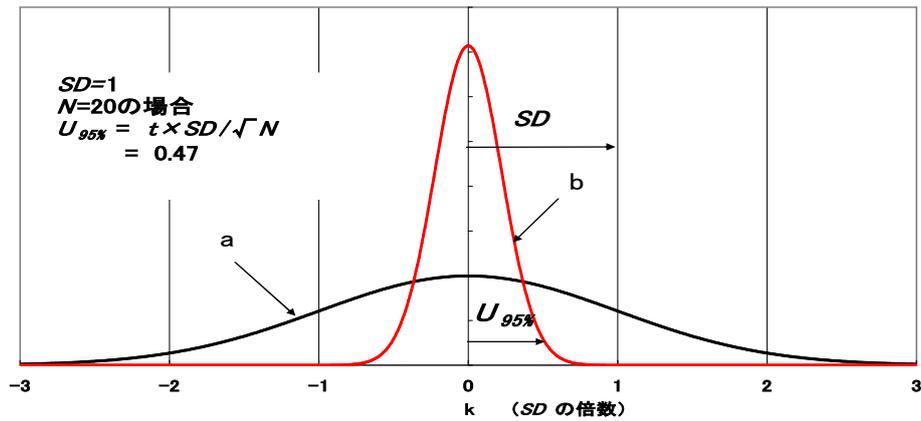


図2 SD と $U_{95\%}$ の $1/2$ を標準偏差 σ として描いた正規分布

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。

4.7.2 所間標準偏差を利用する場合

一般に、試験機関において標準物質を分析すると、認証値との差が所間標準偏差の2倍以内にあることが望ましい。これは、例えば技能試験で z スコアの絶対値が2以下になることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験機関の値} - \text{認証値}) / \text{所間標準偏差} \quad \dots \dots (2)$$

7 試験機関（A-G）が4回にわたり実施した共同実験結果の z スコアの例を図3、4に示す。図3はある類似の測定の4回にわたる共同実験において、結果が良好であった7試験機関（A～G）の測定値の z スコア値と試験回数との関係をそのままプロットしたものである。いずれの試験機関も z スコアの絶対値が2以下であるが、必ずしも付与値の不確かさの範囲内には入っていない。

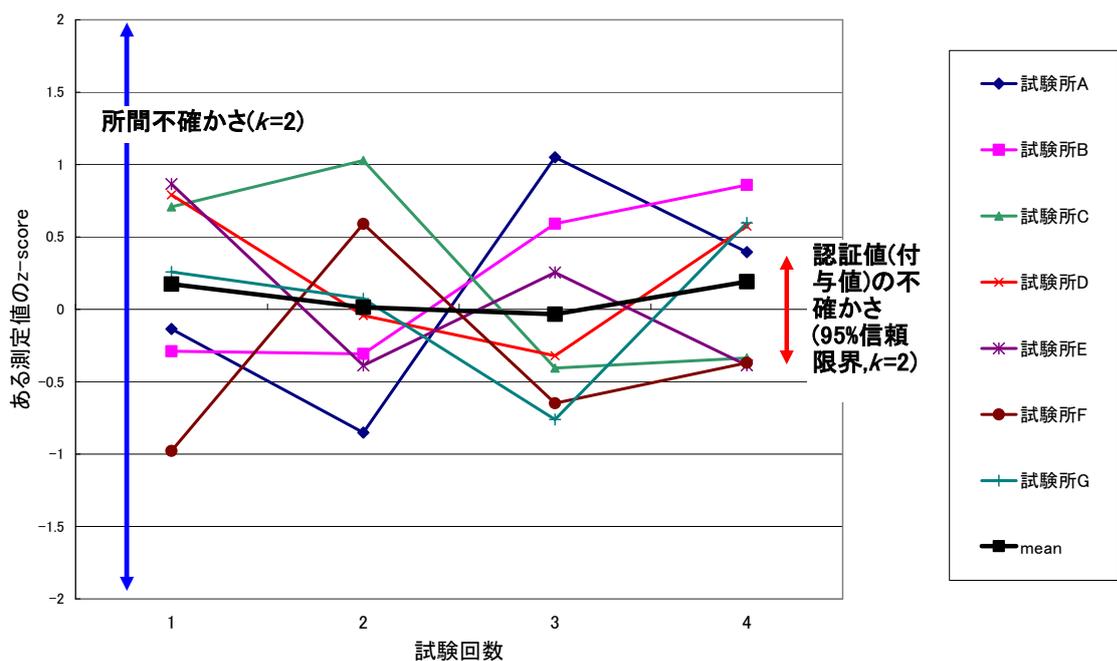


図 3 共同実験における各試験機関のある測定値の z スコアの例

4.7.3 認証値の不確かさを利用する場合

しかし、一つの試験機関で長期間にわたり、分析を行なった場合の累積平均値は認証値との差が所間標準偏差の 2 倍以内にあるだけでは不十分で、95 %信頼区間（不確かさ）内に入ることが望ましい。そうでない場合は、その試験機関はバイアスを持っていると考えるのが妥当である。これらに関して、試験機関における長期（月単位又は年単位）にわたる測定値の平均値と認証値を比較するには En 数を使用するのが便利である。

$$En = (x - X) / (U_x^2 + U_X^2)^{0.5} \dots \dots \dots (3)$$

- ここで
- x : 試験機関の値
 - X : 認証値
 - U_x : 試験機関の値の不確かさ
 - U_X : 認証値の不確かさ

試験機関の値の不確かさは、下記の式で求めることができる。

$$U_x = U_{x95\%} = t \times SD_{WR} / \sqrt{N} \dots \dots \dots (4)$$

- ここで
- t : t 分布表による
 - SD_{WR} : 所内標準偏差
 - N : 採用データ数

注：標準物質の分析は、定期的に行う必要があるとともに特に良好な条件のみを選ぶのではなく、通常の作業条件を網羅する各種条件を選んで実施する必要がある。

参考： N 、 t 、 \sqrt{N} 及び t/\sqrt{N} の関係については、表 11 の t 分布表を参照。

また認証値の不確かさは室間標準偏差を \sqrt{N} で除しているため、試料の不均質性に相当する不確かさより小さいこともあり得る。同一瓶内の非常に接近した試料を併行条件で分析したとき異なった値を示すが、この違いは試料の不均一性と分析そのもののばらつきによって生じるものであり、これを分別することはできない。従って、多くの試料を分析してその平均値と不確かさを求め、認証値とその不確かさとの比較から、分析の精確さを確かめることが必要である。

図 4 は図 3 と同じ試験機関の測定値の z スコア値と試験回数を示すが、試験回数ごとの z スコアの累積平均値をプロットしたものである。いずれの試験機関も 3～4 回以降の累積平均値は付与値の不確かさの範囲内にあり、これらの試験機関にはバイアスがないことがわかる。

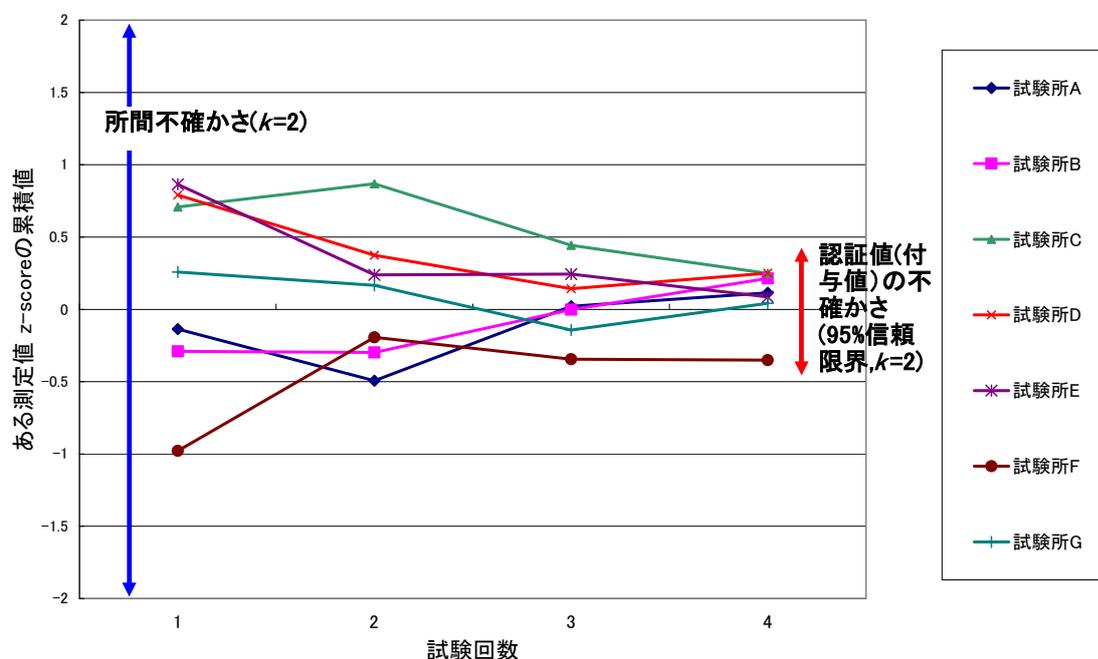


図 4 共同実験における各試験機関のある測定値の z スコア累積値の例

5. 認証書

以上の結果より、無機成分分析用河川水認証標準物質 JSAC 0301-4a, JSAC 0301-4b 及び JSAC 0301-4c の認証書を作成した。認証書は附属書として本報告の巻末に示した。

6. おわりに

ここに無機成分分析用河川水認証標準物質 JSAC 0301-4a, JSAC 0301-4b 及び JSAC 0301-4c を開発した。認証内容は JSAC 0301-4a, JSAC 0301-4b 及び JSAC 0301-4c で Pb, Cd, Cr など 18 成分である。なお、末尾の-4 は同一水源を採水源とする河川水標準物質の第 4 次ロットであることを意味する。1995 年に初ロットを頒布開始以来、使用者によ

く活用されている標準物質である。

認証値の決定には、水準の高い試験所群の参加による共同実験方式をとった。業務多端にも拘わらずご協力をたまわった参加試験機関関係諸氏に厚く感謝の意を表したい。

付 属 資 料

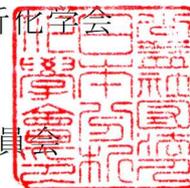
- 付属資料 1. 共同実験参加案内・回答書
- 付属資料 2. 共同実験試料送付状
- 付属資料 3. 共同実験実施要領
- 付属資料 4. 共同実験分析結果報告シート
- 付属資料 5. 認証書 JSAC 0301-4a
- 付属資料 6. 認証書 JSAC 0301-4b
- 付属資料 7. 認証書 JSAC 0301-4c

付属資料 1.

2018年11月22日

各試験機関 御中

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
河川水標準物質作製委員会
委員長 吉永 淳



無機成分分析用河川水標準物質の認証値決定 共同実験へ参加のご案内

拝啓

平素は当学会の事業にご賛助ご後援を賜わり、厚く御礼申し上げます。

当学会は、分析信頼性の確保のための、組成標準物質の開発を学会の重要な事業の一つとして努力して参りました。その成果としては河川水、土壌、底質、フライアッシュ、焼却灰、排水、プラスチック、金属類など多彩なものが得られております。その開発の方法論としては学会会員である試験機関の共同実験によることとしており、上述の成果は会員の皆様の絶大なるご協力の賜にほかなりません。

これらのうち、2008年に認証した微量成分分析用の河川水標準物質 JSAC 0301-3 及び 0302-3 は、頒布開始後好評のうちに完売いたしました。学会としては後継の河川水認証標準物質を以前から開発計画をし、準備をすすめてまいりましたが、この度新しい河川水試料の準備が整いましたので、認証のための共同実験を行い新しいロットの認証標準物質を頒布しく計画です。

このため認証値の決定は、これまでの標準物質開発のための共同実験や安定性試験あるいは本会主催の分析技術技能試験へのご参加で高い分析技術を示された、貴試験所を含む共同実験によることを予定しております。ご参加頂く試験機関に分析対象成分濃度の異なる河川水3ロット各1本を配付し、分析データをご提出頂きます。河川水標準物質作製委員会ではそれを検討・統計処理したのち、各成分の認証値を決定する手順となっております。

つきましては分析の経験豊かな貴機関の共同実験へのご参加をぜひご検討頂きたく、ここにご案内させて頂く次第であります。分析の費用については、標準物質の作製・管理のため、コスト低減にご協力をいただき、無料での参加をお願いしたいと考えております。なお、共同実験に用いた試料とは別に、認証標準物質をご提供します。

また、分析方法は規定しませんが、前処理方法及び分析機器（メーカー型式含む）を明記いただきますようお願い申し上げます。

ご回答は、2018年12月20日までに、添付の用紙にご記入の上、E-mailにてお送りいただきますようお願いいたします。

敬具

記

共同実験内容は以下のとおりです。

1. 配布試料：上水道の水源より採取した河川水、無添加 3 ロット各 1 本
2. 分析対象成分：Pb, Cr(total), Cd, Se, As, Cu, Fe, Mn, Zn, B, Al, Ni, Be, Ba, Mo, U, Th, K, Na, Mg, Ca
3. 試料の濃度水準：上記成分の濃度は 1 $\mu\text{g/L}$ レベル(一部これより低濃度)。
アルカリ・アルカリ土類金属は mg/L レベル。
4. 分析方法：規定しない。
5. 報告内容：上記成分の独立 2 回の分析値 (所内での分析回数は制限しません)。
6. 試料配布：2019 年 2 月頃
7. 希望報告期限：2019 年 4 月末日

問合せ先

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号

(公社)日本分析化学会 標準物質委員会事務局

E-mail : crmpt@ml.jsac.or.jp TEL : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572

送付先：e-mail：*****

ご回答期限：2018年12月20日

無機成分分析用
河川水認証標準物質認証値決定共同実験
参加可否回答書

1. 共同実験に ①参加する（無料）
 ②参加しません
 （いずれかに○）

機関名 _____

所属部課 _____

連絡者のお名前 _____

連絡先の住所 _____

Tel 番号 _____

Fax 番号 _____

E-mail アドレス _____

【分析方法】

*分析方法は規定しませんが、前処理方法及び分析機器（メーカー型式含む）を下記に明記してください。

前処理方法： _____

分析機器： _____

【コメント】

*その他、コメントがありましたら、下記にご記載ください。

2019年2月15日

試験分析機関 各位

(公社)日本分析化学会
標準物質委員会 委員長 上本 道久
河川水標準物質作製委員会 委員長 吉永 淳

無機成分分析用河川水標準物質の認証値決定
共同実験用試料送付

平素は当学会の事業にご賛助ご後援を賜わり、厚く御礼申し上げます。

2018年11月15日付で貴試験所に共同実験のお願いをご案内したところ快諾をいただきありがとうございます。共同実験用試料をお送りいたしますので、分析を頂きますようお願いいたします。標準物質委員会ではそれを統計処理・検討したのち、認証値を決定する手順となっております。

共同実験をお願いする段階では、“試料1瓶”という表現をいたしました。しかし、今までのロットでは試料を調整する3本のドラム間で差が生じ、結果的には3回の共同実験を行いました。今回も3本のドラム間で成分の差異が認められるため、3本のドラム試料を同時にお送りして、一緒に分析をお願いすることにしました。もし、スケジュール上で問題が生じましたら、ご連絡いただきますようお願いいたします。

共同実験実施要領を共に添付します。

敬具

記

共同実験内容は以下のとおりです。

1. 配布試料：上水道の水源より採取した河川水、無添加 3ドラム各1本
2. 分析対象成分：Pb, Cr(total), Cd, Se, As, Cu, Fe, Mn, Zn, B, Al, Ni, Be, Ba, Mo, U, Th, K, Na, Mg, Ca
3. 試料の濃度水準：上記成分の濃度は1 µg/L レベル(一部これより低濃度)。
アルカリ・アルカリ土類金属は mg/L レベル。
4. 分析方法：規定しない。
5. 報告内容：上記成分の独立2回の分析値。
6. 試料配布：2019年2月初旬
7. 希望報告期限：2019年5月末日 (期日に遅れる場合はご連絡ください。)

問合せ先

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304号

(公社)日本分析化学会 標準物質委員会事務局

E-mail : crmpt@ml.jsac.or.jp TEL : 03-3490-3352 FAX : 03-3490-3572

付属資料 3.

2019年2月15日

無機成分分析用河川水認証標準物質の認証値決定 共同実験実施要領

(公社)日本分析化学会

標準物質委員会 委員長 上本 道久

河川水標準物質作製委員会 委員長 吉永 淳

1. 分析試料

河川水試料 500 mL (約 0.1 mol/L 硝酸酸性、フッ素樹脂製瓶入り)
3 ドラム N1, N2, N3 各 1 本

2. 分析成分

Pb, Cr(total), Cd, Se, As, Cu, Fe, Mn, Zn, B, Al, Ni, Be, Ba, Mo, U, Th, K, Na, Mg,
Ca

但し、希望する元素のみでもよい。

参考に、成分の概略濃度を下表に示す。

成分	濃度レベル μg/L	成分	濃度レベル μg/L	成分	濃度レベル mg/L
Pb	0.001 ~ 1	B	1 ~ 10	K	0.1 ~ 1
Cr(total)	0.1 ~ 1	Al	1 ~ 50	Na	1 ~ 10
Cd	< 0.01	Ni	1 ~ 50	Mg	1 ~ 10
Se	0.01 ~ 0.1	Be	1 ~ 10	Ca	10 ~ 50
As	0.05 ~ 1	Ba	1 ~ 10	--	--
Cu	0.1 ~ 1	Mo	0.1 ~ 1	--	--
Fe	1 ~ 50	U	< 0.01	--	--
Mn	0.1 ~ 10	Th	< 0.01	--	--
Zn	0.1 ~ 5	--	--	--	--

3. 分析方法

指定しない。

4. 分析回数と報告桁数

- (1) 1 試料について 2 個の分析を行う。2 個の分析は試料を同時に採取し、一連の分析作業を併行(並行)して行う。所内で予備に行う分析回数は制限いたします。
- (2) 分析結果はブランク値及びブランクの補正を行ったものを報告してください。
- (3) 報告数値の桁数は、有効数字 5 桁目を四捨五入して 4 桁とします(統計処理上)。
- (4) 分析条件に関する事項を様式に従って報告してください。

5. 報告期日

分析結果は 2019 年 5 月末日(金)までに下記へ送付して下さい。

(公社)日本分析化学会 標準物質・技能試験委員会事務局

小島 勇夫、大澤 隆雄、柿田 和俊

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304

T E L : 03-3490-3352

F A X : 03-3490-3572

mailto: crmpt@ml.jsac.or.jp web site : http://www.jsac.jp

付属資料 4.

無機成分分析用河川水標準物質 共同実験分析結果報告シート 表紙	
試験所番号（事務局にて記載）	
試験機関名	
部課名	
担当者名	
TEL	
FAX	
E-mail	
試料受領年月日	年 月 日
分析開始年月日	年 月 日
報告年月日	年 月 日
配布試料 3種類	配布試料番号
ドラムN1	
ドラムN2	
ドラムN3	
コメント(試験方法の変更内容やその他お気づきの点をご記入下さい)	

分析結果報告シートNo1

試料 0

試験機関名	0						分析方法
	試験所番号	ブランク値		分析値 (ブランクを差し引いた値)			
	成分	1	2	1	2	平均値	
ドラムN1	Pb	μg/L					#DIV/0!
	Cr(total)	μg/L					#DIV/0!
	Cd	μg/L					#DIV/0!
	Se	μg/L					#DIV/0!
	As	μg/L					#DIV/0!
	Cu	μg/L					#DIV/0!
	Fe	μg/L					#DIV/0!
	Mn	μg/L					#DIV/0!
	Zn	μg/L					#DIV/0!
	B	μg/L					#DIV/0!
	Al	μg/L					#DIV/0!
	Ni	μg/L					#DIV/0!
	Be	μg/L					#DIV/0!
	Ba	μg/L					#DIV/0!
	Mo	μg/L					#DIV/0!
	U	μg/L					#DIV/0!
	Th	μg/L					#DIV/0!
	K	mg/L					#DIV/0!
	Na	mg/L					#DIV/0!
Mg	mg/L					#DIV/0!	
Ca	mg/L					#DIV/0!	

分析法略称

下記の略称を左の分析方法の欄に記載してください。

- ICP-MS(QP) ICP質量分析(四重極)
- ICP-MS(DF) ICP質量分析(二重収束)
- ID-ICP-MS(QP) 同位体希釈ICP質量分析(四重極)
- ID-ICP-MS(DF) 同位体希釈ICP質量分析(二重収束)
- ICP-AES ICP発光分光分析
- HG-ICP-AES 水素化物発生ICP発光分光分析
- FAAS フレーム原子吸光法
- HG-AAS 水素化物発生原子吸光法
- ETAAS 電気加熱原子吸光法
- IC イオンクロマトグラフィー
- HPLC 高速液体クロマトグラフィー

その他は名称をご記入下さい。

0	試料1分析日		試料2分析日			
	年	月	日	年	月	日
Pb	年	月	日	年	月	日
Cr(total)	年	月	日	年	月	日
Cd	年	月	日	年	月	日
Se	年	月	日	年	月	日
As	年	月	日	年	月	日
Cu	年	月	日	年	月	日
Fe	年	月	日	年	月	日
Mn	年	月	日	年	月	日
Zn	年	月	日	年	月	日
B	年	月	日	年	月	日
Al	年	月	日	年	月	日
Ni	年	月	日	年	月	日
Be	年	月	日	年	月	日
Ba	年	月	日	年	月	日
Mo	年	月	日	年	月	日
U	年	月	日	年	月	日
Th	年	月	日	年	月	日
K	年	月	日	年	月	日
Na	年	月	日	年	月	日
Mg	年	月	日	年	月	日
Ca	年	月	日	年	月	日

分析結果報告シートNo2

試料 0

試験機関名	0						分析方法
	試験所番号	ブランク値		分析値(ブランクを差し引いた値)			
	成分	1	2	1	2	平均値	
ドラムN2	Pb	μg/L					#DIV/0!
	Cr(total)	μg/L					#DIV/0!
	Cd	μg/L					#DIV/0!
	Se	μg/L					#DIV/0!
	As	μg/L					#DIV/0!
	Cu	μg/L					#DIV/0!
	Fe	μg/L					#DIV/0!
	Mn	μg/L					#DIV/0!
	Zn	μg/L					#DIV/0!
	B	μg/L					#DIV/0!
	Al	μg/L					#DIV/0!
	Ni	μg/L					#DIV/0!
	Be	μg/L					#DIV/0!
	Ba	μg/L					#DIV/0!
	Mo	μg/L					#DIV/0!
	U	μg/L					#DIV/0!
	Th	μg/L					#DIV/0!
	K	mg/L					#DIV/0!
	Na	mg/L					#DIV/0!
Mg	mg/L					#DIV/0!	
Ca	mg/L					#DIV/0!	

分析法略称

下記の略称を左の分析方法の欄に記載してください。

- ICP-MS(QP) ICP質量分析(四重極)
- ICP-MS(DF) ICP質量分析(二重収束)
- ID-ICP-MS(QP) 同位体希釈ICP質量分析(四重極)
- ID-ICP-MS(DF) 同位体希釈ICP質量分析(二重収束)
- ICP-AES ICP発光分光分析
- HG-ICP-AES 水素化物発生ICP発光分光分析
- FAAS フレーム原子吸光法
- HG-AAS 水素化物発生原子吸光法
- ETAAS 電気加熱原子吸光法
- IC イオンクロマトグラフィー
- HPLC 高速液体クロマトグラフィー

その他は名称をご記入下さい。

0	試料1分析日		試料2分析日			
	年	月	日	年	月	日
Pb	年	月	日	年	月	日
Cr(total)	年	月	日	年	月	日
Cd	年	月	日	年	月	日
Se	年	月	日	年	月	日
As	年	月	日	年	月	日
Cu	年	月	日	年	月	日
Fe	年	月	日	年	月	日
Mn	年	月	日	年	月	日
Zn	年	月	日	年	月	日
B	年	月	日	年	月	日
Al	年	月	日	年	月	日
Ni	年	月	日	年	月	日
Be	年	月	日	年	月	日
Ba	年	月	日	年	月	日
Mo	年	月	日	年	月	日
U	年	月	日	年	月	日
Th	年	月	日	年	月	日
K	年	月	日	年	月	日
Na	年	月	日	年	月	日
Mg	年	月	日	年	月	日
Ca	年	月	日	年	月	日

分析結果報告シートNo3

試料 0

試験機関名	0						分析方法
	試験所番号	ブランク値		分析値(ブランクを差し引いた値)			
		成分	1	2	1	2	
ドラムN3	Pb	μg/L					#DIV/0!
	Cr(total)	μg/L					#DIV/0!
	Cd	μg/L					#DIV/0!
	Se	μg/L					#DIV/0!
	As	μg/L					#DIV/0!
	Cu	μg/L					#DIV/0!
	Fe	μg/L					#DIV/0!
	Mn	μg/L					#DIV/0!
	Zn	μg/L					#DIV/0!
	B	μg/L					#DIV/0!
	Al	μg/L					#DIV/0!
	Ni	μg/L					#DIV/0!
	Be	μg/L					#DIV/0!
	Ba	μg/L					#DIV/0!
	Mo	μg/L					#DIV/0!
	U	μg/L					#DIV/0!
	Th	μg/L					#DIV/0!
	K	mg/L					#DIV/0!
	Na	mg/L					#DIV/0!
Mg	mg/L					#DIV/0!	
Ca	mg/L					#DIV/0!	

分析法略称

下記の略称を左の分析方法の欄に記載してください。

- ICP-MS(QP) ICP質量分析(四重極)
- ICP-MS(DF) ICP質量分析(二重収束)
- ID-ICP-MS(QP) 同位体希釈ICP質量分析(四重極)
- ID-ICP-MS(DF) 同位体希釈ICP質量分析(二重収束)
- ICP-AES ICP発光分光分析
- HG-ICP-AES 水素化物発生ICP発光分光分析
- FAAS フレーム原子吸光法
- HG-AAS 水素化物発生原子吸光法
- ETAAS 電気加熱原子吸光法
- IC イオンクロマトグラフィー
- HPLC 高速液体クロマトグラフィー

その他は名称をご記入下さい。

0	試料1分析日		試料2分析日			
	年	月	日	年	月	日
Pb	年	月	日	年	月	日
Cr(total)	年	月	日	年	月	日
Cd	年	月	日	年	月	日
Se	年	月	日	年	月	日
As	年	月	日	年	月	日
Cu	年	月	日	年	月	日
Fe	年	月	日	年	月	日
Mn	年	月	日	年	月	日
Zn	年	月	日	年	月	日
B	年	月	日	年	月	日
Al	年	月	日	年	月	日
Ni	年	月	日	年	月	日
Be	年	月	日	年	月	日
Ba	年	月	日	年	月	日
Mo	年	月	日	年	月	日
U	年	月	日	年	月	日
Th	年	月	日	年	月	日
K	年	月	日	年	月	日
Na	年	月	日	年	月	日
Mg	年	月	日	年	月	日
Ca	年	月	日	年	月	日

無機成分分析用河川水標準物質
共同実験分析結果報告シート

装置・分析条件など

試験機関名

欄にインプットして下さい。

成分	AAS					ICP-AES				ICP-MS			その他				
	装置名	測定波長 nm	検量線法 標準添加法 内標準元素	採用した方法(○を記入)			装置名	測定波長 nm	検量線法 標準添加法 内標準元素	水素化物法 (○を記入)	装置名	測定m/z数	検量線法 標準添加法 内標準元素	分析方法	装置名		
				フレイム法	水素化物法	電気加熱法											
Pb																	
Cr(total)																	
Cd																	
Se																	
As																	
Cu																	
Fe																	
Mn																	
Zn																	
B																	
Al																	
Ni																	
Be																	
Ba																	
Mo																	
U																	
Th																	
K																	
Na																	
Mg																	
Ca																	

このシートはAAS、ICP-AES及びICP-MSを対象としています。それ以外の方法を適用された場合は原理・装置形式等をその他にご記入下さい。

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0301-4a

河川水認証標準物質
無機成分分析用

本標準物質は、クロム (Cr), ひ素 (As), 銅 (Cu), 鉄 (Fe), マンガン (Mn), 亜鉛 (Zn), ほう素 (B), アルミニウム (Al), モリブデン (Mo), ウラン (U), カリウム (K), ナトリウム (Na), マグネシウム (Mg) 及びカルシウム (Ca) の 14 成分の含有率を認証した河川水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。鉛 (Pb), カドミウム (Cd), セレン (Se) 及びバリウム (Ba) については参考値として表 2 に示す。

本標準物質は、河川水またはそれと類似したマトリックスをもつ水中に含まれるこれらの無機成分の分析に当たり、本物質も併行して、分析して得られた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。本標準物質の荷姿は 500 mL 入りフッ素樹脂 (PFA) 製容器で、容器はプラスチックフィルムでシールされ、紙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				
Cr	0.15	±	0.01	0.01	µg / L	14	①, ⑥
As	0.21	±	0.01	0.02	µg / L	13	①, ⑦
Cu	0.35	±	0.02	0.03	µg / L	13	①, ③, ⑥
Fe	11.1	±	0.4	0.7	µg / L	16	①, ③, ④, ⑥
Mn	0.46	±	0.02	0.03	µg / L	13	①, ④, ⑥
Zn	0.70	±	0.04	0.07	µg / L	12	①, ③, ④, ⑥
B	7.8	±	0.3	0.6	µg / L	15	①, ④
Al	19.5	±	0.6	1.2	µg / L	17	①, ④, ⑥
Mo	0.38	±	0.02	0.02	µg / L	11	①
U	0.0025	±	0.0002	0.0002	µg / L	9	①
K	0.47	±	0.01	0.02	mg / L	17	①, ④, ⑤, ⑧
Na	3.92	±	0.09	0.18	mg / L	18	①, ④, ⑤, ⑧
Mg	3.04	±	0.07	0.13	mg / L	18	①, ④, ⑤, ⑧
Ca	12.7	±	0.3	0.5	mg / L	17	①, ④, ⑤, ⑧

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%信頼区間 ($U_{95\%}$) 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。

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
Pb	0.010	µg / L	9	①
Cd	0.002	µg / L	7	①
Se	0.060	µg / L	7	①, ②
Ba	1.7	µg / L	11	①, ④, ⑥

使用上の注意

1. 本標準物質の開栓は清浄な環境で行う。使用に当たっては、本標準物質の汚染を避けるため分取器具を直接挿入しないで、必要量を清浄な容器に取り出して使用するようにし、直ちに栓をする。
2. 本標準物質は、「労働安全衛生法」及び「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」における硝酸を添加し、約 0.1 mol/L に調製されているため、取り扱いに注意する。

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 2.4.1 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。

保管上の注意及び認証値の安定性

本標準物質は、清浄な冷暗所に保管する。容器外部からの汚染を防ぐためには、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。

安定性又は有効保存期限については、冷暗所で保存すれば認証値に変化は起こらないと考えられるが、今後定期的に安定性試験を実施し、結果が得られ次第本学会誌・ホームページ等で報告する。有効保存期限は未開封の状態、上記の条件下で保存した場合のものである。

標準物質の調製方法

この河川水標準物質は次のようにして採取して調製した。

1. 原水試料の採取

原水は道志川水系の河川水であり、採水は 1 週間以上晴天が続いた時に行った。横浜市川井浄水場の浄水前の採取口から消防用ホースを用いて、6 個のドラム容器 (200 L) に採水した。

2. 試料の調製

6 ドラムの 3 ドラムについて、採水した河川水は、クリーンエリア内で次の操作を行った。ドラム内の原水を 4 日間静置後、あらかじめ洗浄した親水性 PTFE メンブレンカートリッジフィルター (孔径 0.5 µm) を用いてろ過した。次いで、最終硝酸濃度が 0.1 mol/L となるよう高純度硝酸 (濃度 68 %, 各金属不純物 100 pg/mL 以下) を添加した。

3 週間静置後、洗浄したメンブレンフィルターカートリッジ (孔径 0.2 µm) を用いて再度ろ過し、均質にした後、500 mL ずつ PFA 容器に分注した。これを 315 本調製した。

均質性の確認

上記 3 ドラムを別ロットして均質性試験を行った。1 番ドラム (N1 と呼ぶ) を JSAC 0301-4a とし、PFA 容器 315 本に充てんした順でほぼ均等にサンプリングした 19 本を取り出し、誘導結合プラズマ質量分析法または誘導結合プラズマ発光分光分析法による元素の定量を行い、均質性を確認した。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献1)} に示した。

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的に処理して得られたものである。500 mL 充てんした試料をランダムに選んで各試験機関に配付した。分析方法は指定しなかった。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 1)}に示した。

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 に番号で表示した。

- ①: 誘導結合プラズマ質量分析 (四重極) 法 (ICP-MS(QP)) , ②: 誘導結合プラズマ質量分析 (トリプル四重極) 法 (ICP-MS/MS) , ③: 誘導結合プラズマ質量分析 (二重収束) 法 (ICP-MS(DF)) , ④: 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) , ⑤: フレーム原子吸光法 (FAAS) , ⑥: 電気加熱原子吸光法 (ETAAS) , ⑦: 水素化物発生-原子吸光法 (HG-AAS) , ⑧: イオンクロマトグラフィー (IC)

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2019 年 2 月から 2019 年 6 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 95 %信頼性水準のもと行った。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 %信頼区間であり、 $(t \times SD)/\sqrt{N}$ で計算して求めた (t : t 分布表による)。認証値は表 1 に、参考値を表 2 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 %を超える平均値は参考値とした。

認証日 2019 年 11 月 8 日

認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)

- ・アジレント・テクノロジー 株式会社
- ・いであ 株式会社 大阪支社 環境化学部
- ・いであ 株式会社 環境創造研究所 環境化学部
- ・いであ 株式会社 環境測定事業部 環境化学部
- ・株式会社 環境管理センター
- ・環境省環境調査研修所
- ・株式会社 環境総合テクノス
- ・北千葉広域水道企業団
- ・クリタ分析センター 株式会社
- ・株式会社 島津製作所
- ・株式会社 住化分析センター
- ・株式会社 東レリサーチセンター
- ・株式会社 パーキンエルマージャパン
- ・株式会社 日立ハイテクサイエンス
- ・地方独立行政法人北海道立総合研究機構 工業試験場
- ・株式会社 山梨県環境科学検査センター
- ・横浜市衛生研究所

(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

調製及び保管機関 多摩化学工業株式会社 川崎研究所 (川崎市川崎区塩浜 3-22-9)

均質性試験機関 株式会社 パーキンエルマージャパン
ディスカバリー・アナリティカル・ソリューションズ事業部
(横浜市保土ヶ谷区神戸町 134 横浜ビジネスパーク)

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	富士フイルム和光純薬(株)
委員	藤本 京子	JFE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： 河川水標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	吉永 淳	東洋大学 生命科学部
委員	赤羽 勤子	多摩化学工業(株) 川崎研究所
委員	成川 知弘	(国研)産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物質計測標準研究部門
委員	藤森 英治	環境省環境調査研修所
委員	古川 真	(株)パーキンエルマー・ジャパン ディスカバリー・アナリティカル・ソリューションズ事業部
委員	黒木 祥文	ヴェオリア・ジェネッツ(株) エルガ・ラボウォーター
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
事務局	大澤 隆雄	(公社)日本分析化学会

文献

- 1) 日本分析化学会編：開発成果報告書 「無機成分分析用河川水認証標準物質 JSAC 0301-4a, JSAC 0301-4b, JSAC 0301-4c」 2019年11月 (公社)日本分析化学会

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

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0301-4b

河川水認証標準物質
無機成分分析用

本標準物質は、砒素 (As)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、ほう素 (B)、アルミニウム (Al)、モリブデン (Mo)、ウラン (U)、カリウム (K)、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg) 及びカルシウム (Ca) の 13 成分の含有率を認証した河川水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。鉛 (Pb)、クロム (Cr)、カドミウム (Cd)、セレン (Se) 及びバリウム (Ba) については参考値として表 2 に示す。

本標準物質は、河川水またはそれと類似したマトリックスをもつ水中に含まれるこれらの無機成分の分析に当たり、本物質も併行して、分析して得られた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。本標準物質の荷姿は 500 mL 入りフッ素樹脂 (PFA) 製容器で、容器はプラスチックフィルムでシールされ、紙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
As	0.20	±	0.01	0.01	µg / L	13	①, ⑦
Cu	0.34	±	0.02	0.03	µg / L	14	①, ③, ⑥
Fe	10.2	±	0.5	1.0	µg / L	15	①, ③, ④, ⑥
Mn	0.44	±	0.01	0.02	µg / L	14	①, ④, ⑥
Zn	0.73	±	0.03	0.06	µg / L	14	①, ③, ④, ⑥
B	7.8	±	0.3	0.6	µg / L	15	①, ④
Al	17.7	±	0.6	1.2	µg / L	17	①, ④, ⑥
Mo	0.38	±	0.01	0.02	µg / L	11	①
U	0.0025	±	0.0002	0.0003	µg / L	9	①
K	0.48	±	0.02	0.03	mg / L	17	①, ④, ⑤, ⑧
Na	3.92	±	0.09	0.18	mg / L	18	①, ④, ⑤, ⑧
Mg	3.07	±	0.08	0.17	mg / L	18	①, ④, ⑤, ⑧
Ca	12.8	±	0.4	0.8	mg / L	18	①, ④, ⑤, ⑧

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 %信頼区間 ($U_{95\%}$) 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。

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
Pb	0.006	µg / L	9	①
Cr	0.15	µg / L	14	①, ⑥
Cd	0.001	µg / L	7	①
Se	0.058	µg / L	9	①, ②
Ba	1.9	µg / L	11	①, ④, ⑥

使用上の注意

1. 本標準物質の開栓は清浄な環境で行う。使用に当たっては、本標準物質の汚染を避けるため分取器具を直接挿入しないで、必要量を清浄な容器に取り出して使用するようにし、直ちに栓をする。
2. 本標準物質は、「労働安全衛生法」及び「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」における硝酸を添加し、約 0.1 mol/L に調製されているため、取り扱いに注意する。

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 2.4.1 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。

保管上の注意及び認証値の安定性

本標準物質は、清浄な冷暗所に保管する。容器外部からの汚染を防ぐためには、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。

安定性又は有効保存期限については、冷暗所で保存すれば認証値に変化は起こらないと考えられるが、今後定期的に安定性試験を実施し、結果が得られ次第本会会誌・ホームページ等で報告する。有効保存期限は未開封の状態、上記の条件下で保存した場合のものである。

標準物質の調製方法

この河川水標準物質は次のようにして採取して調製した。

1. 原水試料の採取

原水は道志川水系の河川水であり、採水は 1 週間以上晴天が続いた時に行った。横浜市川井浄水場の浄水前の採取口から消防用ホースを用いて、6 個のドラム容器 (200 L) に採水した。

2. 試料の調製

6 ドラムの 3 ドラムについて、採水した河川水は、クリーンエリア内で次の操作を行った。ドラム内の原水を 4 日間静置後、あらかじめ洗浄した親水性 PTFE メンブレンカートリッジフィルター (孔径 0.5 µm) を用いてろ過した。次いで、最終硝酸濃度が 0.1 mol/L となるよう高純度硝酸 (濃度 68 %, 各金属不純物 100 µg/mL 以下) を添加した。

3 週間静置後、洗浄したメンブレンフィルターカートリッジ (孔径 0.2 µm) を用いて再度ろ過し、均質にした後、500 mL ずつ PFA 容器に分注した。これを 314 本調製した。

均質性の確認

上記 3 ドラムを別ロットして均質性試験を行った。3 番ドラム (N3 と呼ぶ) を JSAC 0301-4b とし、PFA 容器 314 本に充てんした順でほぼ均等にサンプリングした 18 本を取り出し、誘導結合プラズマ質量分析法または誘導結合プラズマ発光分光分析法による元素の定量を行い、均質性を確認した。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献 1)} に示した。

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的に処理して得られたものである。500 mL 充てんした試料をランダムに選んで各試験機関に配付した。分析方法は指定しなかった。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 1)}に示した。

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 に番号で表示した。

- ①：誘導結合プラズマ質量分析（四重極）法（ICP-MS(QP)）、②：誘導結合プラズマ質量分析（トリプル四重極）法（ICP-MS/MS）、③：誘導結合プラズマ質量分析（二重収束）法（ICP-MS(DF)）、④：誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）、⑤：フレーム原子吸光法（FAAS）、⑥：電気加熱原子吸光法（ETAAS）、⑦：水素化物発生－原子吸光法（HG-AAS）、⑧：イオンクロマトグラフィー（IC）

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2019 年 2 月から 2019 年 6 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 95 %信頼性水準のもと行った。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 %信頼区間であり、 $(t \times SD)/\sqrt{N}$ で計算して求めた（ t : t 分布表による）。認証値は表 1 に、参考値を表 2 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 %を超える平均値は参考値とした。

認証日 2019 年 11 月 8 日

認証値決定に協力した試験機関（五十音順）

- ・アジレント・テクノロジー 株式会社
- ・いであ 株式会社 大阪支社 環境化学部
- ・いであ 株式会社 環境創造研究所 環境化学部
- ・いであ 株式会社 環境測定事業部 環境化学部
- ・株式会社 環境管理センター
- ・環境省環境調査研修所
- ・株式会社 環境総合テクノス
- ・北千葉広域水道企業団
- ・クリタ分析センター 株式会社
- ・株式会社 島津製作所
- ・株式会社 住化分析センター
- ・株式会社 東レリサーチセンター
- ・株式会社 パーキンエルマー ジャパン
- ・株式会社 日立ハイテクサイエンス
- ・地方独立行政法人北海道立総合研究機構 工業試験場
- ・株式会社 山梨県環境科学検査センター
- ・横浜市衛生研究所

（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

調製及び保管機関 多摩化学工業株式会社 川崎研究所（川崎市川崎区塩浜 3-22-9）

均質性試験機関 株式会社 パーキンエルマー ジャパン
ディスカバリー・アナリティカル・ソリューションズ事業部
（横浜市保土ヶ谷区神戸町 134 横浜ビジネスパーク）

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	JFE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： 河川水標準物質作製委員会

	氏 名	所 属
委員長	吉永 淳	東洋大学 生命科学部
委 員	赤羽 勤子	多摩化学工業(株) 川崎研究所
委 員	成川 知弘	(国研)産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物質計測標準研究部門
委 員	藤森 英治	環境省環境調査研修所
委 員	古川 真	(株)パーキンエルマー ジャパン ディスカバリー・アナリ ティカル・ソリューションズ事業部
委 員	黒木 祥文	ヴェオリア・ジェネッツ(株) エルガ・ラボウォーター
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
事務局	大澤 隆雄	(公社)日本分析化学会

文献

- 1) 日本分析化学会編：開発成果報告書 「無機成分分析用河川水認証標準物質 JSAC 0301-4a, JSAC 0301-4b, JSAC 0301-4c」 2019年11月 (公社)日本分析化学会

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

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0301-4c

河川水認証標準物質
無機成分分析用

本標準物質は、鉛 (Pb)、クロム (Cr)、ひ素 (As)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、ほう素 (B)、アルミニウム (Al)、モリブデン (Mo)、ウラン (U)、カリウム (K)、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg) 及びカルシウム (Ca) の 15 成分の含有率を認証した河川水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。カドミウム (Cd)、セレン (Se) 及びバリウム (Ba) については参考値として表 2 に示す。

本標準物質は、河川水またはそれと類似したマトリックスをもつ水中に含まれるこれらの無機成分の分析に当たり、本物質も併行して、分析して得られた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。本標準物質の荷姿は 500 mL 入りフッ素樹脂 (PFA) 製容器で、容器はプラスチックフィルムでシールされ、紙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
Pb	0.018 ± 0.001	0.001	µg / L	9	①
Cr	0.16 ± 0.01	0.02	µg / L	14	①, ⑥
As	0.21 ± 0.01	0.01	µg / L	13	①, ⑦
Cu	0.46 ± 0.02	0.04	µg / L	13	①, ③, ⑥
Fe	29.1 ± 0.6	1.1	µg / L	15	①, ③, ④, ⑥
Mn	1.31 ± 0.06	0.12	µg / L	17	①, ④, ⑥
Zn	1.06 ± 0.07	0.11	µg / L	13	①, ③, ④, ⑥
B	7.9 ± 0.4	0.6	µg / L	15	①, ④
Al	41.1 ± 1.2	2.3	µg / L	17	①, ④, ⑥
Mo	0.38 ± 0.03	0.04	µg / L	12	①
U	0.0028 ± 0.0001	0.0002	µg / L	9	①
K	0.47 ± 0.01	0.03	mg / L	17	①, ④, ⑤, ⑧
Na	3.91 ± 0.09	0.19	mg / L	18	①, ④, ⑤, ⑧
Mg	3.04 ± 0.07	0.13	mg / L	18	①, ④, ⑤, ⑧
Ca	12.7 ± 0.4	0.7	mg / L	18	①, ④, ⑤, ⑧

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%信頼区間 ($U_{95\%}$) 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。

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
Cd	0.002	µg / L	6	①
Se	0.063	µg / L	9	①, ②
Ba	2.1	µg / L	10	①, ④, ⑥

使用上の注意

1. 本標準物質の開栓は清浄な環境で行う。使用に当たっては、本標準物質の汚染を避けるため分取器具を直接挿入しないで、必要量を清浄な容器に取り出して使用するようにし、直ちに栓をする。
2. 本標準物質は、「労働安全衛生法」及び「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」における硝酸を添加し、約 0.1 mol/L に調製されているため、取り扱いに注意する。

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 2.4.1 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。

保管上の注意及び認証値の安定性

本標準物質は、清浄な冷暗所に保管する。容器外部からの汚染を防ぐためには、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。

安定性又は有効保存期限については、冷暗所で保存すれば認証値に変化は起こらないと考えられるが、今後定期的に安定性試験を実施し、結果が得られ次第本会会誌・ホームページ等で報告する。有効保存期限は未開封の状態、上記の条件下で保存した場合のものである。

標準物質の調製方法

この河川水標準物質は次のようにして採取して調製した。

1. 原水試料の採取

原水は道志川水系の河川水であり、採水は 1 週間以上晴天が続いた時に行った。横浜市川井浄水場の浄水前の採取口から消防用ホースを用いて、6 個のドラム容器 (200 L) に採水した。

2. 試料の調製

6 ドラムの 3 ドラムについて、採水した河川水は、クリーンエリア内で次の操作を行った。ドラム内の原水を 4 日間静置後、あらかじめ洗浄した親水性 PTFE メンブレンカートリッジフィルター (孔径 0.5 µm) を用いてろ過した。次いで、最終硝酸濃度が 0.1 mol/L となるよう高純度硝酸 (濃度 68 %, 各金属不純物 100 pg/mL 以下) を添加した。

3 週間静置後、洗浄したメンブレンフィルターカートリッジ (孔径 0.2 µm) を用いて再度ろ過し、均質にした後、500 mL ずつ PFA 容器に分注した。これを 320 本調製した。

均質性の確認

上記 3 ドラムを別ロットして均質性試験を行った。2 番ドラム (N2 と呼ぶ) を JSAC 0301-4c とし、PFA 容器 320 本に充てんした順でほぼ均等にサンプリングした 19 本を取り出し、誘導結合プラズマ質量分析法または誘導結合プラズマ発光分光分析法による元素の定量を行い、均質性を確認した。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献 1)} に示した。

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的に処理して得られたものである。500 mL 充てんした試料をランダムに選んで各試験機関に配付した。分析方法は指定しなかった。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 1)} に示した。

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 に番号で表示した。

- ①：誘導結合プラズマ質量分析（四重極）法（ICP-MS(QP)), ②：誘導結合プラズマ質量分析（トリプル四重極）法（ICP-MS/MS), ③：誘導結合プラズマ質量分析（二重収束）法（ICP-MS(DF)), ④：誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES), ⑤：フレイム原子吸光法（FAAS), ⑥：電気加熱原子吸光法（ETAAS), ⑦：水素化物発生－原子吸光法（HG-AAS), ⑧：イオンクロマトグラフィー（IC）

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2019 年 2 月から 2019 年 6 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 95 %信頼性水準のもと行った。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 %信頼区間であり、 $(t \times SD)/\sqrt{N}$ で計算して求めた（ t : t 分布表による）。認証値は表 1 に、参考値を表 2 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 %を超える平均値は参考値とした。

認証日 2019 年 11 月 8 日

認証値決定に協力した試験機関（五十音順）

- ・アジレント・テクノロジー 株式会社
- ・いであ 株式会社 大阪支社 環境化学部
- ・いであ 株式会社 環境創造研究所 環境化学部
- ・いであ 株式会社 環境測定事業部 環境化学部
- ・株式会社 環境管理センター
- ・環境省環境調査研修所
- ・株式会社 環境総合テクノス
- ・北千葉広域水道企業団
- ・クリタ分析センター 株式会社
- ・株式会社 島津製作所
- ・株式会社 住化分析センター
- ・株式会社 東レリサーチセンター
- ・株式会社 パーキンエルマージャパン
- ・株式会社 日立ハイテクサイエンス
- ・地方独立行政法人北海道立総合研究機構 工業試験場
- ・株式会社 山梨県環境科学検査センター
- ・横浜市衛生研究所

（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

調製及び保管機関 多摩化学工業株式会社 川崎研究所（川崎市川崎区塩浜 3-22-9）

均質性試験機関 株式会社 パーキンエルマージャパン
ディスカバリー・アナリティカル・ソリューションズ事業部
（横浜市保土ヶ谷区神戸町 134 横浜ビジネスパーク）

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	JFEテクノロジー(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： 河川水標準物質作製委員会

	氏 名	所 属
委員長	吉永 淳	東洋大学 生命科学部
委 員	赤羽 勤子	多摩化学工業(株) 川崎研究所
委 員	成川 知弘	(国研)産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物質計測標準研究部門
委 員	藤森 英治	環境省環境調査研修所
委 員	古川 真	(株)パーキンエルマージャパン ディスカバリー・アナリ ティカル・ソリューションズ事業部
委 員	黒木 祥文	ヴェオリア・ジェネッツ(株) エルガ・ラボワーター
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
事務局	大澤 隆雄	(公社)日本分析化学会

文献

- 1) 日本分析化学会編：開発成果報告書 「無機成分分析用河川水認証標準物質 JSAC 0301-4a, JSAC 0301-4b, JSAC 0301-4c」 2019年11月 (公社)日本分析化学会

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