

開発成果報告書

無機成分分析用 河川水認証標準物質

JSAC 0302-4a

JSAC 0302-4b

JSAC 0302-4c

2020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	3
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	4
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	17
4.4 標準物質の認証値と不確かさの決定	17
4.5 含有率の値付けのための基礎データ	19
4.6 認証値の決定	21
4.7 認証値の利用の仕方	23
5. 認証書	26
6. おわりに	26

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 0302-4a
- 付属資料 6. 認証書 JSAC 0302-4b
- 付属資料 7. 認証書 JSAC 0302-4c

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 次ロットとして無添加河川水標準物質 JSAC 0301-4 を 2019 年開発し、頒布開始しています。今回 JSAC 0302-4a, JSAC 0302-4b 及び JSAC 0302-4c 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・ジェネツ(株) エルガ・ラボウオーター
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無添加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~2020 年 2 月に調製し、試験機関への試料送付は 2020 年 3 月末に、データ回収は 2020 年 7 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、2020 年 8、9 月の委員会（書類審議）で総合的に検討して認証値を決定し、添加の河川水認証標準物質を JSAC 0302-4a,4b,4c として頒布することとした。JSAC 0302-4a,4b,4c は順次頒布とした。また、JSAC 0301-4 シリーズとセット頒布することとした。

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

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、内部をよく洗浄したポリエチレン製ドラム容器 (200 L) 6 個に採水した。

2. 試料の調製

採水した原水の 6 ドラムの 3 ドラムについてクリーンエリア内で次の操作を行った。

4 日間静置後、酸と純水で洗浄した親水性 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。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 %) を添加した。

3 週間静置後、酸と純水で洗浄した親水性 PTFE 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た。ろ過した原水を洗浄済みのポリエチレン製 20 L 扁平缶に量り取り、添加用元素標準液、Fe, B, Al は 50 $\mu\text{g} / \text{L}$, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn は 10 $\mu\text{g} / \text{L}$, Se, As, Mn は 5 $\mu\text{g} / \text{L}$, Cd, Be は 1 $\mu\text{g} / \text{L}$ を質量比混合法により添加し調製した。

なお、Ba, Mo, U, K, Na, Mg 及び Ca は原水の濃度である。

原水の 1 個のドラムから試料ドラム 1 個を調製し A1, A2, A3 とした。調製後、3 か月間以上静置し pH と添加元素濃度を測定後、各ドラムともドラムの底の試料 2 ~ 3 L を残し洗浄済みフッ素樹脂 (PFA) 製 500 mL ボトルに 500 mL ずつ充填した、1 ドラ

ムは、約 350 本であった。尚、ろ過及びボトルの充填は、予め酸と純水によって洗浄した耐酸ポンプを使用した。

添加成分は前述のように 13 成分で関東化学製の標準液を使用した（表 2）。

表 2 添加濃度と標準液

成分	添加濃度 $\mu\text{g} / \text{L}$	使用標準物質の名称	標準液認証値 mg / L
Fe	50	鉄認証標準液 (Fe 1000)	1004
B	50	ほう素標準液 (B 1000)	(1006)
Al	50	アルミニウム認証標準液(Al 1000)	1008
Pb	10	鉛認証標準液 (Pb 1000)	1001
Cr	10	クロム認証標準液 (Cr 1000)	1006
Cu	10	銅認証標準液 (Cu 1000)	1006
Ni	10	ニッケル認証標準液 (Ni 1000)	1000
Zn	10	亜鉛認証標準液 (Zn 1000)	1004
Se	5	セレン認証標準液 (Se 1000)	1014
As	5	ひ素認証標準液 (As 1000)	1006
Mn	5	マンガン認証標準液 (Mn 1000)	1002
Cd	1	カドミウム認証標準液(Cd 1000)	999
Be	1	ベリリウム標準液 (Be 1000)	(1006)

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、A1, A2, A3 ドラムから採取した瓶を共同試験に供した。A1 ドラムからは 348 本の瓶試料を採取し、21 本を均質性に供し、A2 ドラムからは 349 本の瓶試料を採取し、21 本を均質性に供し、A3 ドラムからは 351 本の瓶試料を採取し、21 本を均質性に供した。均質性試験の結果を表 3 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又は誘導結合プラズマ発光分光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 4 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、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 A1, A2, A3 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 神奈川環境研究所
- ・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 KANSO テクノス
- ・北千葉広域水道企業団
- ・株式会社 三計テクノス
- ・株式会社 島津製作所
- ・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 エネルギー・環境・地質研究所
- ・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 5、表 6 及び表 7 に示す。

A1 ドラムの結果は認証標準物質 JSAC 0302-4a に対応する。

A2 ドラムの結果は認証標準物質 JSAC 0302-4b に対応する。

A3 ドラムの結果は認証標準物質 JSAC 0302-4c 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 5，表 6 及び表 7 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，青色ハッチングの値は 3 回目の**グラブス**検定での外れ値を示す。表 8，表 9 及び表 10 では**グラブス**検定後，削除した値以外の数値を 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 3 均質性試験結果

A1 ドラム : ICP-MS 測定結果

サンプル ID	Be 9 (ppb)	B 11 (ppb)	Al 27 (ppb)	Cr 52 (ppb)	Ni 60 (ppb)	Mn 55 (ppb)	Cu 63 (ppb)	Zn 66 (ppb)	As 75 (ppb)	Fe 56 (ppb)	Se 82 (ppb)	Mo 98 (ppb)	Cd 111 (ppb)	Ba 138 (ppb)	Pb 208 (ppb)	Th 232 (ppb)	U 238 (ppb)
A1_1	1.01	58.60	80.13	9.98	16.80	5.71	9.71	10.24	5.14	67.29	5.51	0.40	1.00	0.91	10.01	0.00074	0.00288
A1_10	1.01	58.61	81.63	9.90	16.69	5.66	9.79	10.17	5.24	71.30	5.48	0.39	1.01	0.91	9.88	0.00047	0.00283
A1_20	1.02	59.22	81.66	9.92	16.67	5.68	9.62	10.15	5.21	66.77	5.55	0.40	1.03	0.94	9.98	0.00037	0.00292
A1_30	0.98	57.32	83.59	10.08	16.92	5.72	9.82	10.31	5.27	67.70	5.44	0.39	1.02	0.93	9.83	0.00023	0.00297
A1_40	0.94	56.71	78.52	9.97	16.95	5.70	9.84	10.21	5.19	66.37	5.10	0.39	0.97	0.89	9.75	0.00026	0.00294
A1_60	0.94	56.62	78.30	9.95	16.98	5.69	9.91	10.21	5.19	66.57	5.02	0.38	0.98	0.86	9.75	0.00009	0.00271
A1_80	0.95	56.42	78.07	9.92	17.01	5.72	9.93	10.10	5.24	66.73	5.05	0.39	0.99	0.88	9.80	0.00001	0.00273
A1_100	0.94	56.49	79.37	9.93	17.07	5.73	9.78	10.12	5.19	67.00	5.10	0.38	1.00	0.87	9.76	-0.00006	0.00279
A1_120	0.93	56.28	79.04	9.92	16.93	5.68	9.81	10.24	5.11	66.81	4.95	0.37	0.99	0.86	9.76	-0.00008	0.00267
A1_140	0.95	56.84	79.88	10.00	17.20	5.78	9.88	10.13	5.22	66.52	4.99	0.38	1.01	0.88	9.77	-0.00009	0.00280
A1_160	0.92	55.43	78.46	9.73	16.80	5.60	9.65	10.04	5.14	66.34	4.96	0.37	0.99	0.86	9.73	-0.00009	0.00284
A1_180	0.94	55.47	79.33	9.90	16.78	5.64	9.75	10.03	5.18	66.62	4.97	0.38	1.00	0.87	9.81	-0.00011	0.00288
A1_200	0.92	55.04	79.47	9.79	16.87	5.62	9.67	9.98	5.10	67.20	4.93	0.38	1.01	0.87	9.73	-0.00013	0.00277
A1_220	0.93	55.15	79.27	9.83	16.80	5.67	9.75	10.07	5.11	67.46	4.92	0.37	1.00	0.86	9.81	-0.00017	0.00277
A1_240	0.90	53.63	80.53	9.93	17.10	5.68	9.95	10.18	5.30	66.51	4.96	0.37	1.01	0.87	9.76	-0.00018	0.00260
A1_260	0.90	54.06	79.82	9.85	16.81	5.65	9.81	10.19	5.22	66.11	4.89	0.37	1.00	0.88	9.87	-0.00017	0.00287
A1_280	0.96	57.00	79.16	9.65	16.75	5.61	9.65	10.25	5.16	66.41	5.18	0.39	0.96	0.87	9.88	0.00091	0.00303
A1_300	0.93	56.44	78.01	9.56	16.51	5.54	9.53	10.11	5.07	65.89	5.09	0.38	0.96	0.86	9.77	0.00049	0.00263
A1_320	0.92	55.53	78.75	9.54	16.58	5.62	9.57	10.15	5.14	65.63	5.11	0.37	0.95	0.85	9.82	0.00030	0.00274
A1_340	0.92	55.17	78.14	9.49	16.33	5.49	9.52	10.05	5.02	65.54	5.16	0.38	0.97	0.87	9.96	0.00018	0.00262
A1_348	0.91	53.66	78.18	9.50	16.60	5.56	9.57	10.14	5.16	65.64	5.02	0.37	0.96	0.84	9.79	0.00013	0.00263

A1 ドラム : ICP-AES 測定結果

サンプル ID	Al 396.153 (µg/L)	Cr 205.560 (µg/L)	Ni 231.604 (µg/L)	Mn 257.610 (µg/L)	Cu 324.752 (µg/L)	Zn 206.200 (µg/L)	Fe 238.204 (µg/L)	Cd 228.802 (µg/L)	Ba 455.403 (µg/L)	Pb 220.353 (µg/L)	Na 588.995 (µg/L)	Mg 285.213 (µg/L)	K 766.490 (µg/L)	Ca 317.933 (µg/L)
A1_1	80.08	10.12	17.39	6.51	9.56	10.05	70.05	1.06	0.91	11.43	3888.79	3163.92	418.34	12898.89
A1_10	79.76	10.00	17.31	6.49	9.50	9.84	70.00	0.92	0.90	11.41	3914.97	3163.03	419.07	12892.52
A1_20	80.35	10.03	17.10	6.53	9.51	9.86	70.55	0.92	0.91	11.16	3947.13	3184.62	422.19	12968.14
A1_30	79.90	9.97	17.66	6.56	9.56	9.97	70.11	0.94	0.91	11.07	3937.09	3184.08	420.28	12987.23
A1_40	80.42	10.09	17.24	6.52	9.80	9.85	70.53	0.79	0.94	11.11	3924.02	3178.84	420.67	12953.85
A1_60	80.04	10.08	17.60	6.50	9.49	9.81	69.91	1.00	0.91	10.94	3938.86	3165.46	418.71	12900.96
A1_80	79.82	9.85	17.06	6.48	9.67	9.68	70.28	1.03	0.92	11.03	3952.00	3168.07	418.61	12900.59
A1_100	79.91	10.11	17.58	6.55	9.54	9.88	70.44	0.97	0.90	10.77	3956.42	3179.90	419.53	12966.08
A1_120	79.34	9.99	17.16	6.47	9.54	9.61	69.79	0.91	0.90	10.60	3899.74	3129.25	412.14	12770.10
A1_140	79.71	9.96	17.06	6.47	9.56	9.66	70.07	0.94	0.91	10.46	3924.14	3153.84	416.80	12855.59
A1_160	79.73	10.06	17.25	6.51	9.45	9.65	70.21	1.18	0.89	10.49	3881.40	3154.95	415.63	12861.82
A1_180	79.61	9.88	17.03	6.42	9.33	9.49	69.95	1.03	0.88	10.75	3858.69	3149.11	413.49	12839.61
A1_200	79.33	9.92	17.18	6.45	9.35	9.45	69.61	0.98	0.88	9.96	3908.59	3140.47	415.73	12786.94
A1_220	80.07	10.08	17.17	6.50	9.38	9.62	69.73	1.04	0.90	11.02	3941.20	3169.24	417.94	12909.94
A1_240	79.67	10.18	17.19	6.50	9.47	9.55	70.22	0.96	0.89	10.33	3944.31	3172.50	416.86	12925.73
A1_260	79.92	10.17	17.40	6.50	9.39	9.56	70.40	0.91	0.90	12.62	3894.36	3178.04	415.38	12964.82
A1_280	79.93	9.99	17.17	6.47	9.29	9.47	70.35	0.96	0.88	11.23	3870.82	3167.70	416.63	12892.58
A1_300	79.65	9.83	17.44	6.50	9.85	9.50	70.24	0.90	0.90	11.43	3910.80	3162.74	414.94	12895.74
A1_320	79.92	9.86	17.24	6.49	9.68	9.43	69.78	1.04	0.91	11.49	3903.84	3166.06	416.19	12925.44
A1_340	79.90	10.19	17.05	6.50	9.27	9.33	70.32	1.02	0.89	11.09	3891.05	3160.44	416.53	12902.17
A1_348	79.89	9.74	17.43	6.47	9.23	9.07	70.10	0.91	0.89	10.55	3956.62	3160.70	418.18	12886.60

A2 ドラム : ICP-MS 測定結果

サンプル ID	Be 9 (ppb)	B 11 (ppb)	Al 27 (ppb)	Cr 52 (ppb)	Ni 60 (ppb)	Mn 55 (ppb)	Cu 63 (ppb)	Zn 66 (ppb)	As 75 (ppb)	Fe 56 (ppb)	Se 82 (ppb)	Mo 98 (ppb)	Cd 111 (ppb)	Ba 138 (ppb)	Pb 208 (ppb)	Th 232 (ppb)	U 238 (ppb)
A2_1	0.90	54.52	84.47	9.62	10.32	5.72	9.62	10.24	5.25	70.56	5.16	0.37	0.97	0.78	10.05	0.00012	0.00257
A2_10	0.89	53.09	84.84	9.62	10.21	5.69	9.66	10.18	5.22	70.45	5.13	0.37	0.98	0.75	9.98	0.00009	0.00258
A2_20	0.89	53.74	84.20	9.53	10.16	5.68	9.57	10.27	5.22	69.76	5.17	0.36	0.98	0.76	10.08	0.00007	0.00257
A2_30	0.88	52.26	83.75	9.61	10.13	5.68	9.56	10.24	5.24	68.75	5.22	0.36	1.00	0.77	9.98	0.00003	0.00260
A2_40	0.87	51.83	84.28	9.51	10.25	5.70	9.64	10.23	5.20	69.19	5.11	0.36	0.98	0.75	9.99	0.00006	0.00254
A2_60	0.86	51.18	83.86	9.51	10.12	5.67	9.56	10.23	5.18	69.68	5.14	0.37	1.00	0.75	9.98	0.00003	0.00260
A2_80	0.85	51.33	84.26	9.59	10.22	5.67	9.65	10.20	5.30	69.02	5.15	0.37	0.99	0.75	10.12	0.00005	0.00263
A2_100	0.94	59.01	85.09	9.86	10.53	5.73	9.92	10.31	5.28	71.14	5.22	0.40	0.98	0.77	9.94	0.00135	0.00281
A2_120	0.95	58.32	83.87	9.85	10.43	5.66	9.99	10.27	5.24	71.30	5.17	0.39	0.98	0.77	9.92	0.00032	0.00250
A2_140	0.95	58.11	84.56	9.76	10.46	5.64	9.91	10.24	5.26	71.12	5.26	0.39	0.99	0.78	9.93	0.00011	0.00256
A2_160	0.93	56.99	85.75	9.85	10.50	5.74	9.96	10.33	5.34	71.12	5.16	0.38	0.97	0.76	9.78	-0.00004	0.00242
A2_180	0.93	57.63	85.08	9.88	10.48	5.73	9.99	10.26	5.31	70.65	5.20	0.39	0.98	0.78	9.91	-0.00003	0.00240
A2_200	0.91	56.44	84.74	9.75	10.39	5.62	9.89	10.18	5.26	70.68	5.17	0.38	0.97	0.77	9.95	-0.00002	0.00249
A2_220	0.92	56.72	83.38	9.64	10.28	5.58	9.86	10.24	5.16	71.84	5.28	0.38	0.99	0.80	9.85	-0.00002	0.00235
A2_240	0.92	56.59	83.76	9.72	10.46	5.67	9.97	10.20	5.36	72.98	5.21	0.38	0.98	0.76	9.92	-0.00001	0.00256
A2_260	0.92	56.99	85.06	9.76	10.57	5.72	10.01	10.37	5.36	73.07	5.23	0.38	0.98	0.77	9.96	-0.00005	0.00240
A2_280	0.91	56.86	85.17	9.78	10.47	5.68	10.03	10.38	5.37	71.13	5.23	0.38	1.00	0.78	10.02	-0.00007	0.00247
A2_300	0.90	55.70	83.39	9.71	10.38	5.60	9.85	10.25	5.22	70.59	5.24	0.38	0.99	0.77	9.96	-0.00009	0.00243
A2_320	0.92	55.71	85.15	9.88	10.60	5.74	9.97	10.30	5.34	70.80	5.29	0.39	1.00	0.78	10.04	-0.00004	0.00248
A2_340	0.97	59.07	84.75	9.75	10.27	5.68	9.72	10.06	5.21	70.81	4.97	0.39	0.96	0.77	9.66	0.00049	0.00226
A2_349	0.97	57.41	84.56	9.72	10.24	5.66	9.68	10.02	5.25	69.95	4.91	0.38	0.96	0.77	9.55	-0.00038	0.00213

A2 ドラム : ICP-AES 測定結果

サンプル ID	Al 396.153 (µg/L)	Cr 205.560 (µg/L)	Ni 231.604 (µg/L)	Mn 257.610 (µg/L)	Cu 324.752 (µg/L)	Zn 206.200 (µg/L)	Fe 238.204 (µg/L)	Cd 228.802 (µg/L)	Ba 455.403 (µg/L)	Pb 220.353 (µg/L)	Na 588.995 (µg/L)	Mg 285.213 (µg/L)	K 766.490 (µg/L)	Ca 317.933 (µg/L)
サンプル ID	Al (µg/L)	Cr (µg/L)	Ni (µg/L)	Mn (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Fe (µg/L)	Cd (µg/L)	Ba (µg/L)	Pb (µg/L)	Na (µg/L)	Mg (µg/L)	K (µg/L)	Ca (µg/L)
A2_1	86.51	10.08	10.25	6.64	9.54	9.16	75.26	1.01	0.82	10.88	3900.72	3180.40	417.70	12988.50
A2_10	86.83	10.08	10.25	6.61	9.46	9.05	75.56	0.97	0.80	11.71	3937.67	3171.28	416.19	12955.05
A2_20	86.32	10.03	10.35	6.64	9.40	9.07	75.31	1.01	0.81	10.34	3927.57	3172.21	417.81	12951.55
A2_30	86.13	10.08	10.20	6.60	9.48	8.94	75.31	0.78	0.82	11.14	3951.47	3178.03	416.78	12970.86
A2_40	86.55	10.17	10.42	6.69	9.25	9.06	75.84	0.96	0.82	10.79	3956.00	3196.07	420.46	13036.70
A2_60	86.76	10.17	10.70	6.68	9.30	9.08	75.50	0.89	0.80	12.67	3956.24	3189.75	419.11	13022.43
A2_80	86.74	9.94	10.82	6.64	9.49	9.10	75.81	0.95	0.80	11.31	3929.33	3187.16	418.18	13018.48
A2_100	86.96	10.36	10.80	6.70	9.43	9.12	75.76	0.97	0.81	10.63	3948.57	3201.13	418.52	13083.26
A2_120	87.16	10.08	10.33	6.66	9.54	8.90	75.73	0.88	0.83	10.95	3974.62	3176.17	419.68	12948.60
A2_140	87.98	10.18	10.79	6.73	9.45	9.10	76.24	0.97	0.83	12.29	4016.97	3225.78	425.87	13156.56
A2_160	86.41	10.30	10.46	6.82	9.44	9.25	76.29	1.16	0.86	11.73	3953.28	3216.08	423.66	13139.20
A2_180	86.81	10.21	10.38	6.63	9.50	8.90	75.48	0.88	0.82	11.14	3922.03	3170.15	417.12	12948.97
A2_200	86.19	10.20	10.52	6.63	9.51	8.96	75.25	0.83	0.81	10.08	3923.67	3180.57	418.86	12971.37
A2_220	87.36	10.19	10.87	6.71	9.67	9.22	76.02	1.05	0.84	11.38	3995.04	3214.94	423.76	13130.66
A2_240	86.30	10.24	10.81	6.65	9.32	9.10	75.58	1.02	0.81	10.98	3933.79	3184.48	417.37	13014.23
A2_260	86.75	10.16	10.46	6.66	9.74	9.07	75.45	0.95	0.81	12.06	3901.18	3176.82	418.37	12967.63
A2_280	86.20	10.01	10.48	6.63	9.50	9.05	75.61	0.86	0.81	10.34	3959.57	3170.14	418.67	12918.55
A2_300	85.86	9.86	10.19	6.63	9.18	8.92	75.25	0.97	0.81	11.41	3929.10	3170.92	418.39	12940.29
A2_320	86.10	9.89	10.45	6.61	9.07	9.00	75.03	0.93	0.81	10.26	3943.75	3154.53	415.94	12869.96
A2_340	87.21	10.19	10.44	6.61	9.38	9.04	75.05	0.97	0.84	10.81	3940.87	3197.76	418.93	13061.54
A2_349	86.05	10.09	10.44	6.57	9.33	8.94	75.06	0.88	0.83	10.33	3865.92	3158.15	411.97	12918.66

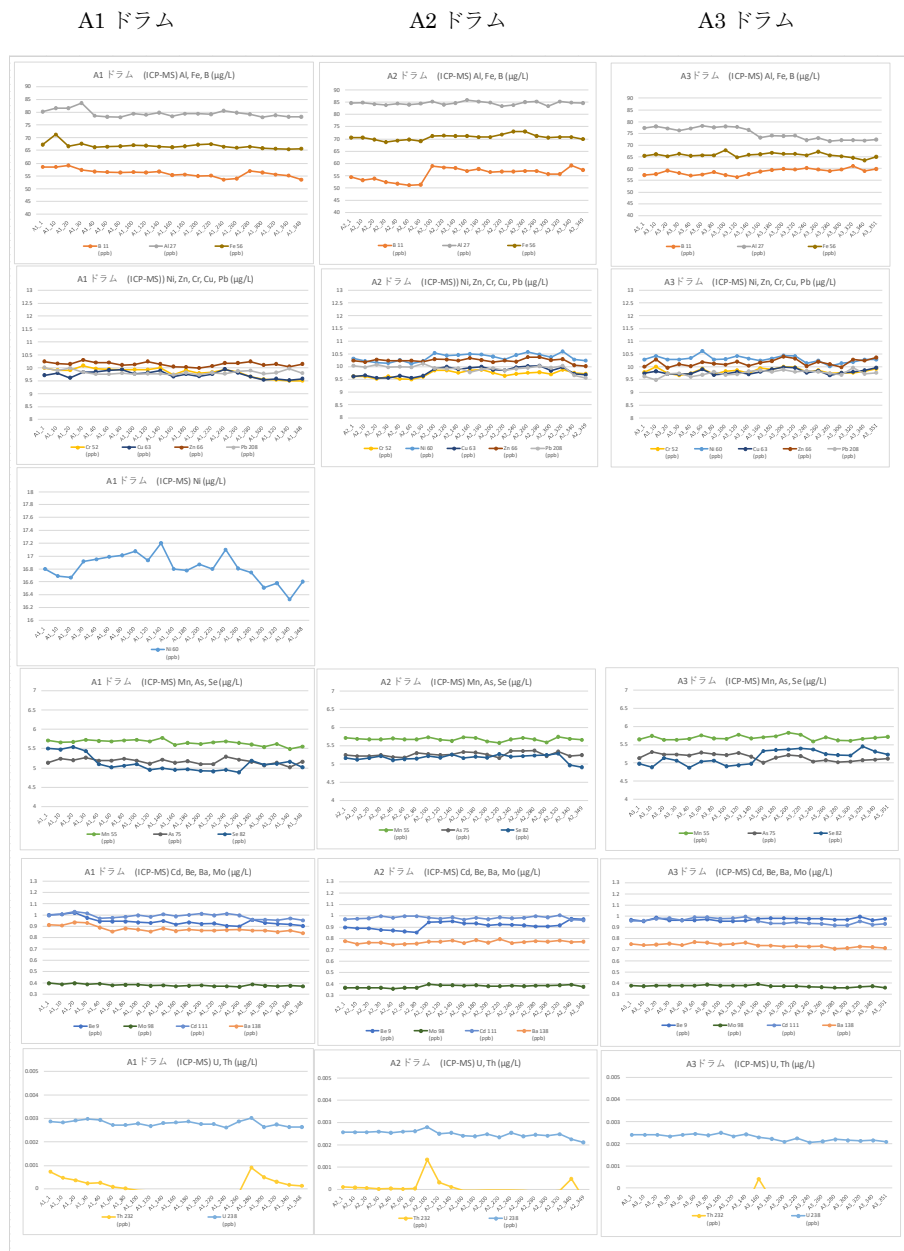
A3 ドラム : ICP-MS 測定結果

サンプル ID	Be 9 (ppb)	B 11 (ppb)	Al 27 (ppb)	Cr 52 (ppb)	Ni 60 (ppb)	Mn 55 (ppb)	Cu 63 (ppb)	Zn 66 (ppb)	As 75 (ppb)	Fe 56 (ppb)	Se 82 (ppb)	Mo 98 (ppb)	Cd 111 (ppb)	Ba 138 (ppb)	Pb 208 (ppb)	Th 232 (ppb)	U 238 (ppb)
A3_1	0.97	57.17	77.34	9.79	10.29	5.65	9.74	10.01	5.13	65.36	4.99	0.38	0.96	0.75	9.62	-0.00060	0.00241
A3_10	0.95	57.69	78.02	10.01	10.42	5.74	9.83	10.27	5.30	66.05	4.88	0.37	0.96	0.74	9.48	-0.00074	0.00241
A3_20	0.99	59.28	77.07	9.74	10.28	5.64	9.73	9.97	5.24	65.31	5.13	0.38	0.98	0.75	9.72	-0.00070	0.00241
A3_30	0.96	58.22	76.22	9.67	10.27	5.64	9.71	10.10	5.23	66.26	5.06	0.38	0.98	0.75	9.75	-0.00074	0.00234
A3_40	0.97	57.07	77.17	9.75	10.33	5.66	9.73	10.02	5.20	65.55	4.87	0.37	0.97	0.74	9.62	-0.00076	0.00242
A3_60	0.96	57.36	78.30	9.92	10.62	5.76	9.90	10.18	5.29	65.73	5.03	0.38	0.99	0.77	9.70	-0.00079	0.00245
A3_80	0.97	58.57	77.50	9.71	10.29	5.67	9.69	10.12	5.25	65.68	5.06	0.38	0.99	0.77	9.80	-0.00073	0.00239
A3_100	0.96	57.24	77.90	9.83	10.30	5.67	9.73	10.08	5.22	67.81	4.92	0.38	0.98	0.75	9.68	-0.00086	0.00251
A3_120	0.96	56.47	77.82	9.87	10.42	5.78	9.81	10.21	5.27	64.86	4.94	0.38	0.98	0.75	9.71	-0.00079	0.00235
A3_140	0.96	57.58	76.43	9.74	10.33	5.68	9.71	10.05	5.18	65.82	4.98	0.37	1.00	0.77	9.82	-0.00081	0.00245
A3_160	0.98	58.75	73.17	9.94	10.25	5.70	9.81	10.16	5.01	66.15	5.33	0.39	0.96	0.74	9.87	0.00043	0.00230
A3_180	0.98	59.44	74.18	9.90	10.33	5.73	9.90	10.21	5.14	66.72	5.35	0.37	0.94	0.74	9.80	-0.00055	0.00223
A3_200	0.98	59.90	73.91	10.00	10.44	5.84	9.98	10.41	5.22	66.32	5.38	0.37	0.94	0.73	9.88	-0.00099	0.00209
A3_220	0.98	59.57	74.17	9.99	10.42	5.78	9.96	10.33	5.19	66.34	5.40	0.37	0.95	0.73	9.81	-0.00093	0.00225
A3_240	0.98	60.19	72.13	9.80	10.14	5.60	9.76	10.03	5.03	65.69	5.38	0.37	0.94	0.73	9.85	-0.00124	0.00208
A3_260	0.98	59.54	72.97	9.86	10.25	5.70	9.85	10.20	5.08	67.20	5.24	0.37	0.93	0.73	9.81	-0.00138	0.00211
A3_280	0.97	58.93	71.69	9.74	10.03	5.61	9.67	10.11	5.02	65.73	5.21	0.36	0.92	0.71	9.75	-0.00135	0.00221
A3_300	0.97	59.68	72.10	9.76	10.14	5.61	9.77	9.99	5.03	65.14	5.20	0.36	0.92	0.71	9.69	-0.00140	0.00216
A3_320	0.99	61.11	72.14	9.77	10.19	5.66	9.81	10.28	5.07	64.52	5.46	0.37	0.95	0.73	9.96	-0.00141	0.00214
A3_340	0.97	59.08	71.98	9.82	10.29	5.70	9.87	10.25	5.09	63.43	5.32	0.37	0.92	0.72	9.73	-0.00139	0.00217
A3_351	0.98	59.79	72.42	9.92	10.29	5.72	9.96	10.37	5.11	64.98	5.24	0.36	0.93	0.72	9.76	-0.00137	0.00209

A3 ドラム : ICP-AES 測定結果

サンプル ID	Al 396.153 (μg/L)	Cr 205.560 (μg/L)	Ni 231.604 (μg/L)	Mn 257.610 (μg/L)	Cu 324.752 (μg/L)	Zn 206.200 (μg/L)	Fe 238.204 (μg/L)	Cd 228.802 (μg/L)	Ba 455.403 (μg/L)	Pb 220.353 (μg/L)	Na 588.995 (μg/L)	Mg 285.213 (μg/L)	K 766.490 (μg/L)	Ca 317.933 (μg/L)
サンプル ID	Al (μg/L)	Cr (μg/L)	Ni (μg/L)	Mn (μg/L)	Cu (μg/L)	Zn (μg/L)	Fe (μg/L)	Cd (μg/L)	Ba (μg/L)	Pb (μg/L)	Na (μg/L)	Mg (μg/L)	K (μg/L)	Ca (μg/L)
A3_1	77.55	9.87	10.74	6.59	11.03	10.03	69.25	0.88	0.80	9.67	3931.48	3211.73	422.75	13067.10
A3_10	77.50	9.89	10.33	6.54	10.75	9.90	69.57	1.08	0.79	10.55	3924.82	3212.94	422.73	13070.26
A3_20	77.08	9.85	10.46	6.47	10.74	9.85	68.99	0.91	0.79	9.93	3934.83	3186.35	418.65	12969.48
A3_30	77.72	9.96	10.90	6.60	11.03	10.06	69.98	1.08	0.81	10.70	3960.16	3241.23	427.21	13183.86
A3_40	78.21	9.99	10.79	6.61	10.98	10.01	70.11	1.06	0.80	10.95	3956.02	3229.75	425.83	13127.32
A3_60	78.04	10.07	10.97	6.54	11.04	10.00	69.31	1.18	0.81	9.35	3941.71	3210.24	422.36	13043.11
A3_80	77.90	10.10	10.85	6.55	10.77	10.00	69.77	1.15	0.80	9.60	3921.74	3228.67	425.23	13115.08
A3_100	77.76	9.82	10.46	6.50	10.83	9.91	69.33	1.04	0.79	10.37	3897.20	3203.01	421.37	13003.23
A3_120	78.20	9.97	10.65	6.54	10.90	9.92	69.90	1.11	0.79	9.71	3929.64	3224.43	423.69	13099.22
A3_140	78.34	9.98	10.86	6.56	10.83	10.00	69.78	1.11	0.79	8.81	3898.55	3235.08	426.03	13144.86
A3_160	77.74	10.06	10.72	6.51	10.86	9.96	69.43	1.07	0.77	10.83	3855.24	3207.41	418.17	13055.19
A3_180	77.95	10.23	10.60	6.54	11.10	9.91	69.85	1.11	0.79	10.17	3880.43	3245.92	421.60	13220.67
A3_200	78.39	10.15	11.09	6.59	11.03	10.04	70.11	1.13	0.79	10.59	3904.34	3252.98	424.13	13227.56
A3_220	78.54	10.04	10.85	6.58	11.19	10.02	70.24	1.05	0.80	10.38	3922.00	3242.64	425.43	13171.75
A3_240	78.37	10.08	10.72	6.59	10.93	9.99	70.17	1.09	0.79	11.10	3939.73	3241.38	425.84	13156.44
A3_260	78.98	9.96	11.03	6.57	10.88	9.91	70.03	1.06	0.81	10.27	3929.23	3231.26	424.84	13116.18
A3_280	78.52	10.01	10.54	6.61	11.08	10.07	70.41	1.18	0.78	10.23	3932.07	3243.09	425.00	13160.52
A3_300	78.32	10.16	10.71	6.59	11.06	9.99	70.15	1.11	0.78	10.39	3882.31	3240.71	422.67	13167.08
A3_320	78.55	10.18	11.23	6.59	11.25	10.00	70.01	0.95	0.80	10.75	3909.51	3256.69	424.21	13226.86
A3_340	78.78	10.26	11.08	6.54	10.94	9.95	70.07	1.02	0.79	10.49	3904.53	3248.57	425.09	13175.75
A3_351	78.39	10.16	10.52	6.63	10.91	10.11	70.20	1.19	0.79	10.69	3928.41	3241.26	425.66	13146.62

図1 均質性試験結果グラフ (左から A1,A2,A3 ドラムの試験結果)
ICP-MS 試験結果



ICP-AES 試験結果

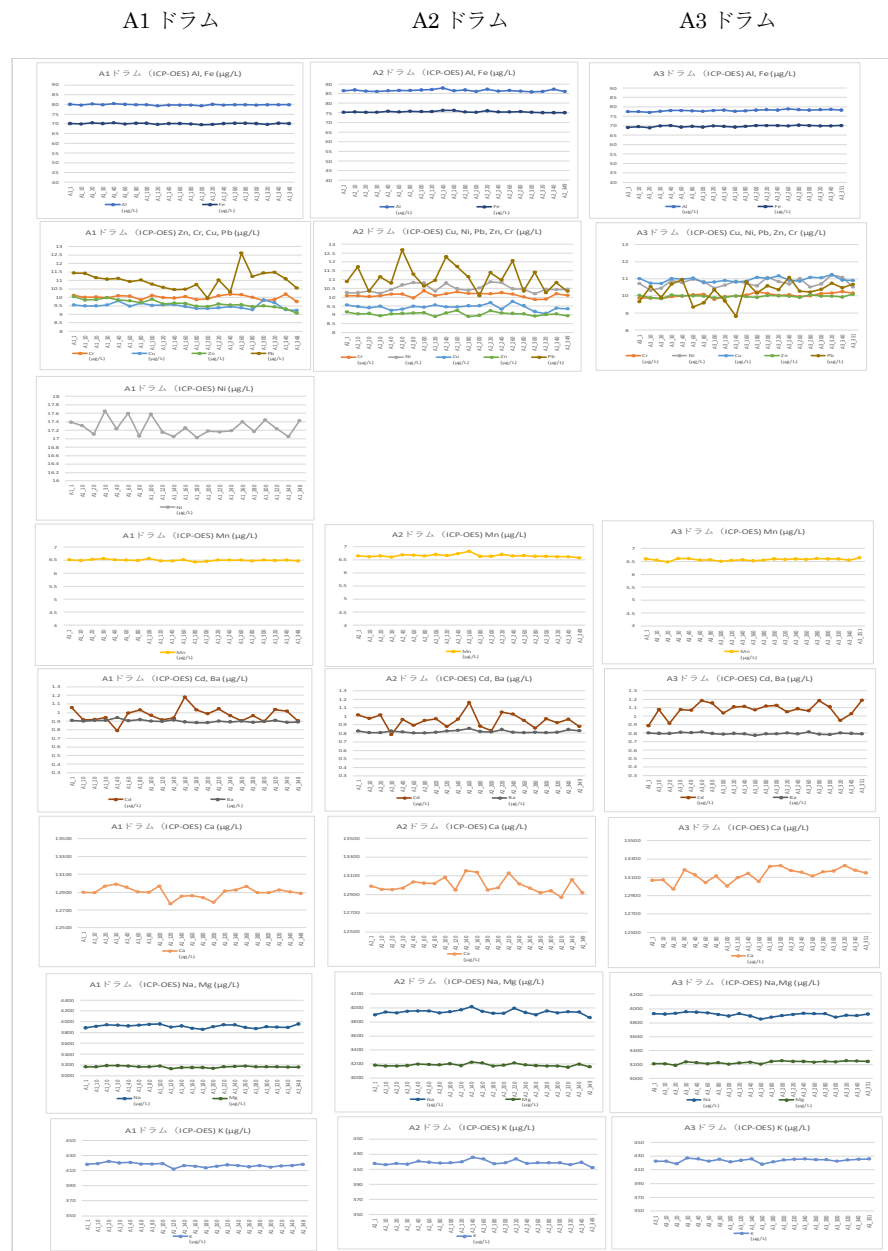


表 4 均質性試験分散分析結果 (s_r, s_{b+r} 及び s_b の結果)

A1 ドラム (上: ICP-MS 試験, 下: ICP-AES 試験)

成分	Be		B		Al		Cr		Ni		Mn		Cu		Zn		As		Fe		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		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L	
平均値	0.94		56.18		79.49		9.83		16.82		5.66		9.74		10.15		5.17		66.78		5.113		0.381		0.990		0.877		9.819		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)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
Sr	0.016	0.017	0.858	0.015	1.156	0.015	0.133	0.014	0.186	0.011	0.078	0.014	0.124	0.013	0.132	0.013	0.090	0.017	1.743	0.026	0.088	0.017	0.007	0.019	0.019	0.020	0.018	0.020	0.123	0.013	0.00014	0.048
Sb+r	0.036	0.038	1.656	0.029	1.684	0.021	0.206	0.021	0.257	0.015	0.093	0.016	0.165	0.017	0.136	0.013	0.099	0.019	1.852	0.028	0.215	0.042	0.011	0.028	0.027	0.027	0.029	0.033	0.130	0.013	0.00016	0.058
Sb	0.032	0.034	1.440	0.026	1.245	0.016	0.160	0.016	0.181	0.011	0.051	0.009	0.110	0.011	0.033	0.003	0.042	0.008	0.638	0.010	0.200	0.039	0.008	0.022	0.019	0.019	0.023	0.027	0.042	0.004	0.00009	0.033

成分	Al		Cr		Ni		Mn		Cu		Zn		Fe		Cd		Bs		Pb		Na		Mg		K		Ca			
単位	μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
平均値	79.90		10.00		17.27		6.49		9.50		9.6		70.13		0.97		0.90		11.00		3.92		3.16		0.417		12.90			
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)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
Sr	0.780	0.010	0.200	0.020	0.371	0.021	0.070	0.011	0.275	0.029	0.165	0.017	0.593	0.008	0.187	0.193	0.016	0.017	0.893	0.081	0.043	0.011	0.028	0.009	0.0036	0.009	0.119	0.009		
Sb+r	0.695	0.009	0.205	0.020	0.357	0.021	0.065	0.010	0.278	0.029	0.267	0.028	0.554	0.008	0.173	0.179	0.019	0.021	0.925	0.084	0.045	0.012	0.027	0.008	0.0038	0.009	0.113	0.009		
Sb	-0.361	-0.005	0.047	0.005	-0.098	-0.006	-0.026	-0.004	0.040	0.004	0.213	0.022	-0.215	-0.003	-0.072	-0.074	0.011	0.012	0.246	0.022	0.015	0.004	-0.009	-0.003	0.0012	0.003	-0.041	-0.003		

A2 ドラム (上: ICP-MS 試験, 下: ICP-AES 試験)

成分	Be		B		Al		Cr		Ni		Mn		Cu		Zn		As		Fe		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		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L	
平均値	0.91		55.69		84.47		9.71		10.36		5.68		9.81		10.24		5.27		70.70		5.172		0.378		0.982		0.769		9.932		0.0025	
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)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
Sr	0.014	0.015	0.752	0.014	1.133	0.013	0.108	0.011	0.121	0.012	0.065	0.011	0.124	0.013	0.141	0.014	0.100	0.019	1.442	0.020	0.087	0.017	0.007	0.018	0.012	0.012	0.011	0.015	0.105	0.011	0.00013	0.053
Sb+r	0.034	0.037	2.556	0.046	1.127	0.013	0.148	0.015	0.176	0.017	0.068	0.012	0.196	0.020	0.143	0.014	0.103	0.020	1.613	0.023	0.115	0.022	0.012	0.032	0.015	0.016	0.015	0.020	0.156	0.016	0.00018	0.072
Sb	0.032	0.035	2.483	0.045	-0.119	-0.001	0.103	0.011	0.130	0.013	0.021	0.004	0.155	0.016	0.028	0.003	0.022	0.004	0.736	0.010	0.076	0.015	0.010	0.027	0.010	0.010	0.010	0.013	0.117	0.012	0.00012	0.048

成分	Al		Cr		Ni		Mn		Cu		Zn		Fe		Cd		Bs		Pb		Na		Mg		K		Ca			
単位	μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
平均値	86.63		10.12		10.50		6.65		9.43		9.05		75.54		0.95		0.82		11.11		3.94		3.18		0.419		13.00			
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)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
Sr	0.669	0.008	0.161	0.016	0.248	0.024	0.058	0.009	0.260	0.028	0.103	0.011	0.484	0.006	0.151	0.159	0.021	0.025	0.999	0.090	0.033	0.008	0.023	0.007	0.0030	0.007	0.097	0.007		
Sb+r	0.748	0.009	0.181	0.018	0.296	0.028	0.071	0.011	0.262	0.028	0.128	0.014	0.535	0.007	0.149	0.157	0.022	0.027	1.073	0.097	0.042	0.011	0.026	0.008	0.0038	0.009	0.110	0.008		
Sb	0.339	0.004	0.084	0.008	0.164	0.016	0.043	0.006	0.030	0.003	0.077	0.009	0.231	0.003	-0.027	-0.028	0.008	0.010	0.398	0.036	0.026	0.007	0.013	0.004	0.0024	0.006	0.054	0.004		

A3 ドラム (上: ICP-MS 試験, 下: ICP-AES 試験)

成分	Be		B		Al		Cr		Ni		Mn		Cu		Zn		As		Fe		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		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L	
平均値	0.97		40.40		74.98		9.83		10.30		5.69		9.81		10.16		5.16		65.74		5.160		0.373		0.956		0.738		9.753		0.0023	
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)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
Sr	0.021	0.022	1.128	0.028	1.194	0.016	0.157	0.016	0.164	0.016	0.099	0.017	0.178	0.018	0.198	0.019	0.103	0.020	1.241	0.019	0.103	0.020	0.008	0.022	0.004	0.005	0.017	0.023	0.138	0.014	0.00010	0.043
Sb+r	0.020	0.021	1.531	0.038	2.622	0.035	0.163	0.017	0.182	0.018	0.102	0.018	0.173	0.018	0.206	0.020	0.125	0.024	1.375	0.021	0.204	0.040	0.010	0.027	0.010	0.011	0.022	0.029	0.154	0.016	0.00016	0.070
Sb	-0.006	-0.006	1.052	0.026	2.373	0.032	0.045	0.005	0.080	0.008	0.025	0.004	-0.040	-0.004	0.057	0.006	0.072	0.014	0.602	0.009	0.179	0.035	0.006	0.016	0.009	0.010	0.014	0.018	0.069	0.007	0.00013	0.056

成分	Al		Cr		Ni		Mn		Cu		Zn		Fe		Cd		Ba		Pb		Na		Mg		K		Ca			
単位	μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		μg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L		mg/L	
平均値	78.14		10.04		10.77		6.56		10.96		10.0		69.84		1.07		0.79		10.26		3.92		3.23		0.424		13.13			
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)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)	s	RSD(CV)
Sr	0.691	0.009	0.193	0.019	0.298	0.028	0.059	0.009	0.272	0.025	0.108	0.011	0.517	0.007	0.138	0.128	0.016	0.020	0.893	0.087	0.031	0.008	0.025	0.008	0.0035	0.008	0.105	0.008		
Sb+r	0.730	0.009	0.201	0.020	0.338	0.031	0.062	0.009	0.262	0.024	0.109	0.011	0.569	0.008	0.139	0.129	0.016	0.020	0.925	0.090	0.036	0.009	0.028	0.009	0.0037	0.009	0.111	0.008		
Sb	0.239	0.003	0.056	0.006	0.162	0.015	0.019	0.003	-0.072	-0.007	0.014	0.001	0.242	0.003	0.018	0.016	0.003	0.004	0.246	0.024	0.018	0.005	0.012	0.004	0.0012	0.003	0.037	0.003		

瓶内標準偏差 s_r と s_{b+r} に含まれる標準偏差分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_b² 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。

表5 A1ドラム (JSAC 0302-4a) 共同実験結果

分析機番号	1-1	1-2	2	3-1	3-2	3-3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Pb			9.57302	9.560178	9.535624	9.676	9.545	9.782	9.814	9.505	9.505	9.7915	9.3255	9.590414	9.52541	9.938	9.33	9.8552	10.19	10.2755
G-score			-0.42623	-0.47543	-0.56948	-0.03178	-0.53356	0.374242	-0.496815	-0.68678	-0.68678	0.410631	-1.37434	-0.35961	-0.6086	0.971785	-1.3571	0.654627	1.937046	2.264546
Cr(total)	11.2132	9	9.785724	9.779647	10.05241	10.474	10.0915	10.145	10.15	9.908	9.908	10.215	10.11	9.859495	9.65973	9.802	9.43	9.690286	10.225	7.2225
G-score	1.83132	-1.11182	-0.06696	-0.07504	0.287691	0.848322	0.339668	0.410813	0.417462	0.095647	0.095647	0.5039	0.364269	0.031144	-0.23451	-0.04531	-0.54	-0.19387	0.517198	-3.47557
Cd	0.99885		0.935021	0.954691	0.991918	0.95405	0.98725	0.99055	0.9817	0.97805	0.97805	0.99255	0.98105	1.008084	0.94401	0.98455	0.925	0.96114	1.0345	1.0025
G-score	0.771117		-1.59859	-0.86834	0.513777	-0.89213	0.340456	0.462971	0.134407	-0.0011	-0.0011	0.537223	0.110275	1.113938	-1.26487	0.240216	-1.97064	-0.6289	2.094658	0.906627
Se	5.10735		4.737106	4.988033	5.272696	4.7555	4.69	5.2675	4.972	4.5445	4.5445	4.9165	5.1335	4.775775	5.301335	5.2065	4.525	4.867927	5.5295	5.6525
G-score	0.359759		-0.76407	-0.00241	0.861646	-0.70823	-0.90705	0.845873	-0.05108	-1.3487	-1.3487	-0.21954	0.439134	-0.64669	0.948575	0.660716	-1.40789	-0.36698	1.64114	2.01449
As	5.584885		5.147357	5.175241	5.074979	5.368	5.164	5.4	5.367	5.1165	5.1165	5.203	5.0055	4.748687	5.38862	5.258	4.635	5.107403	5.5175	4.956
G-score	1.706757		-0.11725	-0.00101	-0.41899	0.802585	-0.04787	0.93599	0.798416	-0.24589	-0.24589	0.114717	-0.70864	-1.77927	0.888548	0.344006	-2.25322	-0.28382	1.425836	-0.915
Cu	10.17455	10.5	10.21087	9.910449	9.972569	9.831	10.195	10.89	10.27	10.1045	10.1045	10.145	9.9465	10.68693	10.04743	10.745	8.935	9.798832	10.9955	10.96
G-score	-0.09637	0.576188	-0.0213	-0.64214	-0.51377	-0.80632	-0.05411	1.382136	0.100885	-0.24113	-0.24113	-0.15743	-0.56744	0.962491	-0.35906	1.082489	-2.65794	-0.8728	1.600156	1.526794
Fe	67.64865	63.5	67.68901	66.84016	69.59029	69.2	67.255	68.45	66.735	65.645	65.645	69.30500	66.605	68.20561	67.32934	67.84	62.87	67.04678	70.2185	71.54
G-score	0.091698	-1.90283	0.11101	-0.297	1.025174	0.837534	-0.09756	0.47696	-0.34755	-0.87159	-0.87159	0.888015	-0.41005	0.359466	-0.06182	0.183693	-2.20571	-0.19766	1.327194	1.962526
Mn	5.4438	5.5	5.72315	5.572638	5.800614	5.2715	6.27	5.887	5.8025	5.722	5.722	5.8785	5.4845	5.748456	5.911075	5.900	5.505	5.677823	5.92	3.005
G-score	-0.22183	-0.13494	0.21007	-0.02263	0.329837	-0.48822	1.055549	0.463397	0.332753	0.208292	0.208292	0.450255	-0.1589	0.249196	0.500619	0.483496	-0.12721	0.139991	0.514418	-3.99243
Zn	10.4596	8.5	10.00095	10.06714	9.81463	9.942	10.23	11.645	10.775	10.7	10.7	10.535	10.0205	10.44786	11.00205	10.67	10.26	10.99801	8.94	19.925
G-score	-0.14234	-1.00847	-0.34506	-0.3158	-0.42741	-0.37111	-0.24382	0.381601	-0.00293	-0.03608	-0.03608	-0.10901	-0.33642	-0.14753	0.097421	-0.04934	-0.23056	0.095635	-0.81399	4.041312
B		53.5	59.94075	55.39005	58.32835		57.325	54.715	55.675	55.005	55.005	51.18	58.615	60.56705	56.73358	54.745	52.08	58.64	59.7945	66.47
G-score		-0.94022	0.855275	-0.41333	0.405784		0.126078	-0.60152	-0.3339	-0.52067	-0.52067	-1.58697	0.485693	1.029869	-0.03879	-0.59315	-1.33608	0.492661	0.814504	2.675443
Al	79.80925	71.5	82.53623	78.62906	82.75465	80.385		79.96	80.22	77.54	77.54	79.325	72.58	74.7111	81.23862	79.005	74.965	75.8544	88.4975	
G-score	0.27106	-1.80632	0.952828	-0.024	1.007434	0.415002		0.308749	0.373751	-0.29627	-0.29627	0.149994	-1.53631	-1.00352	0.628414	0.069991	-0.94004	-0.71768	2.443194	
Ni	16.25255	17	16.11318	16.90374	17.03311	16.24	16.585	17.78	17.145	17.02	17.02	17.295	16.86	4.455853	16.69916	17.5	15.63	16.61179	19.02	8.8895
G-score	0.105651	0.33137	0.063563	0.3023	0.341367	0.101861	0.206046	0.566918	0.375158	0.33741	0.33741	0.420456	0.289092	-3.45677	0.240521	0.482363	-0.08235	0.214136	0.94138	-2.11788
Be	0.976765		0.948661	0.90192			1.1465	0.99985	0.9457	0.95795	0.95795		0.9753			0.91675		1.008589	1.051	1.1145
G-score	-0.25818		-0.65721	-1.32085			2.151775	0.069588	-0.69925	-0.52532	-0.52532		-0.27898	0.467128		-1.11029		0.193661	0.795833	1.697428
Ba		1	0.83976	0.90792	0.933678				0.99615	0.8654	0.8654	0.9077	0.8477	0.872277				0.789381		1.678
G-score		0.176279	-0.50624	-0.21592	-0.10621				0.159881	-0.39703	-0.39703	-0.21686	-0.47242	-0.36774				-0.72083		3.064128
Mo			0.371486	0.394981					0.3682	0.384	0.384	0.39955	0.3805	0.377898	0.38345			0.372803	0.47	
G-score			-0.6453	0.186412					-0.76161	-0.20231	-0.20231	0.348135	-0.32621	-0.41831	-0.22178			-0.59868	2.84196	
U			0.002674	0.002731				0.001377		0.002792	0.002435	0.002435		0.002836	0.002338	0.002777		0.00265		
G-score			0.392289	0.524498				-2.61191		0.666893	-0.16155	-0.16155		0.767697	-0.38606	0.632249		0.337449		
Th			4.13E-05						0.00226									0.000973		
G-score			-0.94258						1.048924									-0.10635		
K	0.48125	0.4485	0.459482	0.479013	0.473682	0.46845	0.48435	0.52185	0.4811	0.45385	0.45385	0.4843	0.4832	0.46668	0.48345	0.4785		0.457928	0.605	0.7394
G-score	-0.20025	-0.67935	-0.5187	-0.23298	-0.31097	-0.3875	-0.1549	0.393687	-0.20245	-0.60109	-0.60109	-0.15563	-0.17172	-0.4134	-0.16807	-0.24048		-0.54143	1.610089	3.576227
Na	3.91295	3.591	3.832419	3.872073	4.057343	4.125	3.974	4.15	3.934	3.895	3.895	4.0795	4.1895	3.786005	3.95685	3.967	3.435	4.068818	4.219088	3.8655
G-score	-0.14262	-1.82292	-0.56293	-0.35597	0.610981	0.964089	0.176003	1.094567	-0.03276	-0.23631	-0.23631	0.726619	1.300722	-0.80516	0.086495	0.13686	-2.6371	0.670867	1.455142	-0.39027
Mg	3.01169	3.072	2.918609	2.96422	3.145293	3.0995	3.0085	3.29	3.107	3.0365	3.0365	3.1375	3.1075	3.013731	3.03965	2.989	2.705	3.085596	3.2635	3.353
G-score	-0.41365	0.020031	-1.08298	-0.755	0.547068	0.217779	-0.43659	1.587636	0.27171	-0.23524	-0.23524	0.491031	0.275306	-0.39897	-0.21259	-0.57681	-2.61901	0.117796	1.397078	2.040659
Ca	12.6358	12.121	12.02389	12.50266	12.97853	12.97	12.025	12.76	13.02	12.465	12.465	12.87	12.745	12.64628	12.54365	12.830	14.12	12.20041	14.4495	11.15
G-score	-0.05712	-0.78704	-0.92474	-0.2459	0.428833	0.416734	-0.92316	0.11898	0.487628	-0.29929	-0.29929	0.274947	0.097712	-0.04226	-0.18778	0.218231	2.047295	-0.67445	2.514487	-2.16381

表6 A2ドラム (JSAC 0302-4b) 共同実験結果

分析機関番号	1-1	1-2	2	3-1	3-2	3-3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
Pb	11.10643		9.742639	9.5767	9.381759	9.815	9.5365	9.96	9.9615	9.6355	9.6355	9.88	9.656	9.832417	9.62012	10.07	9.735	9.994731	10.5525	8.147	
G-score	2.381004		-0.06894	-0.3670	-0.71724	0.061048	-0.43926	0.321529	0.324224	-0.26141	-0.26141	0.177815	-0.22458	0.092336	-0.28904	0.519136	-0.08267	0.383922	1.385911	-2.93539	
Cr(total)	11.44992	10	10.00851	9.9046	10.14851	10.524	10.54	10.38	10.235	9.908	9.908	10.36	9.893	9.997901	9.82927	10.05	9.58	9.970845	10.6055	7.361	
G-score	1.899582	-0.04383	-0.03243	-0.1717	0.155218	0.658516	0.679962	0.465504	0.271152	-0.16715	-0.16715	0.438697	-0.18725	-0.04665	-0.27267	0.023186	-0.60678	-0.08291	0.767755	-3.58104	
Cd	1.018		0.956815	0.9564	0.96822	0.96465	0.9963	1.022	1.009	0.976	0.976	1.00835	1.0141	1.029551	0.947705	1.004	0.935	0.961179	1.0705	0.8365	
G-score	0.745164		-0.50709	-0.5164	-0.27367	-0.34673	0.30104	0.82703	0.560965	-0.11443	-0.11443	0.547662	0.665344	0.981573	-0.69353	0.458632	-0.95356	-0.41777	1.819657	-2.96951	
Se	5.186855		4.787784	5.1012	5.255169	4.8815	4.647	5.357	5.0335	4.5985	4.5985	4.931	5.52	4.896054	5.34861	5.296	4.58	4.949477	5.7205	6.0335	
G-score	0.241791		-0.7611	0.0266	0.413469	-0.52558	-1.1149	0.669376	-0.1436	-1.23678	-1.23678	-0.40119	1.079005	-0.48901	0.648292	0.51608	-1.28327	-0.35475	1.582874	2.369462	
As	5.64637		5.250933	5.1424	5.08602	5.4265	5.1455	5.4615	5.4945	5.1005	5.1005	5.2185	5.1975	4.872279	5.453095	5.355	4.75	5.237007	5.5645	5.4365	
G-score	1.666707		-0.0389	-0.5071	-0.7502	0.71836	-0.49365	0.869322	1.011658	-0.68775	-0.68775	-0.17879	-0.26937	-1.67212	0.83307	0.409964	-2.19953	-0.09896	1.313584	0.761492	
Cu	10.34975	10.5	10.39078	9.9008	10.22396	10.16	10.24	10.925	10.235	10.315	10.315	10.295	10.405	10.96824	10.09459	10.775	9.1	10.07502	10.493	11.535	
G-score	-0.03154	0.283235	0.054426	-0.9722	-0.29508	-0.42907	-0.26147	1.17362	-0.27195	-0.10434	-0.10434	-0.14625	0.084208	1.264201	-0.56611	0.859367	-2.6498	-0.6071	0.26857	2.451585	
Fe	73.77145	70	71.08357	72.2682	75.25521	74.03	71.34	72.89	73.18	71.305	71.305	74.56500	72.345	73.60481	73.07898	74.29	68.49	72.80054	75.9335	74.035	
G-score	0.547498	-1.53216	-0.93466	-0.2814	1.365675	0.690068	-0.79325	0.061448	0.22136	-0.81255	-0.81255	0.985078	-0.23908	0.455611	0.165653	0.833438	-2.3648	0.012119	1.739698	0.692825	
Mn	5.4886	5	5.876861	5.7285	5.943392	5.2365	6.466	5.945	5.7185	5.897	5.897	5.971	5.7185	5.887449	6.04732	6.013	5.665	5.841248	6.08	3.261	
G-score	-0.30123	-1.0541	0.29703	0.0684	0.399545	-0.68969	1.204821	0.402024	0.053015	0.328062	0.328062	0.442087	0.053015	0.313345	0.559686	0.506803	-0.02942	0.242156	0.610042	-3.73369	
Zn	10.59825	9	10.11543	10.0282	9.864211	10.1915	10.256	11.385	10.095	10.49	10.49	10.58	10.485	10.64261	11.05868	10.785	10.01	10.48495	11.411	21.2	
G-score	-0.14587	-0.79295	-0.34135	-0.3766	-0.44306	-0.31055	-0.28444	0.172658	-0.34962	-0.1897	-0.1897	-0.15326	-0.19172	-0.12791	0.04054	-0.07026	-0.38403	-0.19174	0.183185	4.146434	
B		53.5	61.55596	55.9875	58.43404		58.08	56.56	54.445	55.25	55.25	51.25	59.06	62.09355	57.25392	56.055	52.95	61.02398	61.2905	59.825	
G-score		-1.16627	1.362991	-0.3853	0.382828		0.271674	-0.20555	-0.86957	-0.61684	-0.61684	-1.87268	0.579355	1.531772	0.012315	-0.3641	-1.33895	1.195968	1.279645	0.819535	
Al	86.251	73.5	88.95051	85.9409	89.85486	89.695		86.1	87.315	85.17	85.17	86.155	82.42	80.97929	88.10437	85.99	82.4	84.86504	96.1205		
G-score	0.091586	-2.69758	0.682078	0.0238	0.879898	0.84493		0.058556	0.324327	-0.14487	-0.14487	0.070587	-0.74641	-1.06155	0.496993	0.034495	-0.75078	-0.21158	2.250449		
Ni	10.0631	11	10.06666	10.3884	11.01772	10.09	10.515	11.165	10.74	10.71	10.71	10.675	10.655	2.764536	10.36886	10.925	9.925	10.4451	12.897	5.2115	
G-score	0.021212	0.44901	0.022837	0.1698	0.457103	0.033495	0.227554	0.524351	0.330291	0.316593	0.316593	0.300612	0.291479	-3.31139	0.160823	0.414764	-0.04185	0.195638	1.315199	-2.19408	
Be	0.98263		0.989719	0.9233			1.222	1.00345	0.93265	1.00435	1.00435		1.0149	1.052619		0.9483		1.010682	0.9735	1.0865	
G-score	-0.37501		-0.28011	-1.1689			2.829602	-0.09628	-1.04412	-0.08423	-0.08423		0.057013	0.561983		-0.83461		0.000549	-0.49724	1.015571	
Ba		1	0.752938	0.7576	0.735113				0.8057	0.7913	0.7913	0.8384	0.8033	0.806543				0.751583		1.309	
G-score		0.958476	-0.57158	-0.5426	-0.68197				-0.24482	-0.334	-0.334	-0.04231	-0.25969	-0.2396				-0.57997		2.872111	
Mo			0.373936	0.3816					0.3702	0.3843	0.3843	0.404	0.38855	0.384341	0.3827			0.379593	0.4325		
G-score			-0.81103	-0.3624					-1.02926	-0.20569	-0.20569	0.94498	0.042555	-0.20332	-0.29914			-0.48063	2.609648		
U			0.002616	0.0026			0.001942		0.002749	0.002312	0.002312		0.002734	0.002276	0.002674			0.002622			
G-score			0.497862	0.5102			-2.07224		1.002737	-0.6624	-0.6624		0.945581	-0.79685	0.718292			0.519214			
Th			2.03E-05															0.00066			
G-score			-0.70711															0.707107			
K	0.48485	0.4565	0.466189	0.4803	0.470138	0.4695	0.49015	0.52605	0.4769	0.4554	0.4554	0.4883	0.4869	0.468113	0.48845	0.4803		0.459085	0.611	0.70995	
G-score	-0.17785	-0.63125	-0.4763	-0.2511	-0.41314	-0.42334	-0.09309	0.48105	-0.30499	-0.64884	-0.64884	-0.12268	-0.14507	-0.44553	-0.12028	-0.25062		-0.58991	1.839635	3.422118	
Na	3.93405	3.6795	3.937673	3.9543	4.058818	4.1245	4.067	4.009	3.8735	3.9475	3.9475	4.0945	4.21	3.794806		4	3.942	3.505	4.115684	4.272798	3.926
G-score	-0.20453	-1.66579	-0.18373	-0.0885	0.511705	0.888753	0.558671	0.22572	-0.55212	-0.12732	-0.12732	0.716536	1.379569	-1.00387	0.174055	-0.16177	-2.66752	0.838143	1.740061	-0.25075	
Mg	3.03375	3.095	3.008974	3.0072	3.150835	3.064	2.9955	3.2525	3.219	3.0815	3.0815	3.167	3.12	3.017618	3.08285	3.028	2.765	3.057265	3.371	2.992	
G-score	-0.37566	0.126977	-0.57899	-0.5932	0.585181	-0.12742	-0.68956	1.419478	1.144565	0.016191	0.016191	0.717835	0.332136	-0.50805	0.02727	-0.42285	-2.58112	-0.18269	2.391931	-0.71828	
Ca	12.75115	12.2345	12.05136	12.5597	13.06142	13.105	12.44	12.305	13.165	12.62	12.62	12.95	12.995	12.64189	12.72115	13.185	14.465	12.29196	14.3675	12.285	
G-score	-0.14141	-0.9565	-1.24543	-0.4434	0.348081	0.416841	-0.63229	-0.84528	0.5115	-0.34832	-0.34832	0.172306	0.2433	-0.31379	-0.18874	0.543053	2.56244	-0.86584	2.408619	-0.87683	

表7 A3ドラム (JSAC 0302-4c) 共同実験結果

分析機関番号																						
Pb	10.88907		9.741053	9.654816	10.29265	9.943	9.571	9.96	9.92	9.645	9.645	9.905	9.6485	9.765417	9.61562	10.035	9.635	9.721888	10.3095		8.444	
G-score	2.332902		-0.1432	-0.32921	1.046507	0.292368	-0.50999	0.329035	0.24276	-0.35038	-0.35038	0.210407	-0.34283	-0.09065	-0.41375	0.4908	-0.37195	-0.18454	1.082859		-2.94077	
Cr(total)	11.49814	10	9.999734	10.06407	10.32135	10.491	10.645	10.36	10.195	10.019	10.019	10.4	10.3	9.936473	9.78789	9.9775	9.435	9.602283	10.574		7.0575	
G-score	1.775445	-0.04141	-0.04173	0.036294	0.348305	0.554044	0.740806	0.395175	0.195073	-0.01837	-0.01837	0.443685	0.322411	-0.11845	-0.29865	-0.0687	-0.72661	-0.52374	0.654702		-3.6099	
Cd	1.01365		0.950852	0.95831	0.98355	0.9416	0.9901	1.022	1.00155	0.9864	0.9864	1.0155	0.9809	1.044221	0.95396	1.0095	0.94	0.929669	1.0425		0.9015	
G-score	0.818597		-0.78999	-0.59895	0.047562	-1.02699	0.215355	1.032486	0.508651	0.120578	0.120578	0.865986	-0.02031	1.601686	-0.71039	0.712294	-1.06798	-1.3326	1.557602		-2.05417	
Se	5.134985		4.841456	5.100274	5.228145	4.974	4.74	5.3245	5.1795	4.694	4.694	4.9475	5.3205	4.923076	5.35665	5.2985	4.55	5.001766	5.65		5.915	
G-score	0.106362		-0.75226	0.004827	0.378871	-0.36454	-1.04903	0.660724	0.236576	-1.18359	-1.18359	-0.44206	0.649024	-0.51351	0.754768	0.58467	-1.60481	-0.28332	1.612864		2.388032	
As	5.65545		5.242221	5.243334	5.095872	5.4015	5.194	5.456	5.525	5.207	5.207	5.1825	4.9325	4.859441	5.440325	5.342	4.71	5.08824	5.5575		5.475	
G-score	1.625271		-0.04525	-0.04075	-0.63688	0.59865	-0.24019	0.818973	1.097913	-0.18764	-0.18764	-0.28668	-1.29733	-1.59268	0.755605	0.358115	-2.19681	-0.66774	1.229297		0.895782	
Cu	10.3624	11	10.42773	10.05914	10.15106	10.15	10.52	10.87	10.575	10.085	10.085	10.35	10.37	11.00294	10.09025	10.69	9.035	9.750945	11.317		11.085	
G-score	-0.06956	1.148184	0.055206	-0.64875	-0.47321	-0.47523	0.231435	0.899897	0.336479	-0.59937	-0.59937	-0.09325	-0.050505	1.153793	-0.58934	0.556117	-2.60476	-1.23738	1.75362		1.310524	
Fe	68.88355	65.5	67.87137	67.87314	70.48761	69.795	67.32	70.615	69.545	66.655	66.655	69.69000	68.125	68.89664	67.61479	68.155	63.75	65.35474	72.5115		65.065	
G-score	0.402915	-1.17244	-0.06835	-0.06752	1.149751	0.827278	-0.32506	1.209062	0.71088	-0.63468	-0.63468	0.778391	0.049741	0.409007	-0.18781	0.063708	-1.98722	-1.24007	2.092056		-1.37497	
Mn	5.42195	5.5	5.84784	5.742787	5.930235	5.285	6.5875	5.9855	6.176	5.8335	5.8335	5.936	5.761	5.874251	6.025355	5.981	5.585	5.672625	6.19		2.7005	
G-score	-0.35649	-0.25402	0.202666	0.06474	0.310844	-0.5363	1.17378	0.383402	0.633513	0.183839	0.183839	0.318413	0.088652	0.237341	0.435729	0.377494	-0.14242	-0.02738	0.651894		-3.92954	
Zn	10.506	9	10.13524	10.14726	10.05314	10.265	10.425	11.32	10.365	10.855	10.855	10.63	10.345	10.96596	11.0562	10.67	9.82	10.02005	9.1475		22.54	
G-score	-0.16146	-0.70173	-0.29447	-0.29016	-0.32392	-0.24792	-0.19052	0.13056	-0.21204	-0.03626	-0.03626	-0.11698	-0.21922	0.00355	0.035922	-0.10263	-0.40756	-0.3358	-0.64882		4.155703	
B		54.5	62.10901	56.7464	58.97493		58.895	56.635	54.8	55.585	55.585	51.92	59.345	60.9397	57.08496	55.815	53.555	58.81264	59.7355		62.42	
G-score		-0.9943	1.60171	-0.22789	0.532437		0.505166	-0.26589	-0.89195	-0.62413	-0.62413	-1.87454	0.658696	1.20277	-0.11238	-0.54566	-1.31672	0.477067	0.791925		1.707814	
Al	78.2846	68.5	83.17167	79.07222	82.40469	75.21		81.89	76.37	78.73	78.73	79.245	75.235	74.14601	80.81226	78.43	74.84	74.0283	88.64			
G-score	0.017319	-2.18816	1.11888	0.194851	0.946001	-0.67571		0.829988	-0.41424	0.117714	0.117714	0.233797	-0.67007	-0.91553	0.587062	0.050093	-0.7591	-0.94207	2.351461			
Ni	10.0298	10.5	10.14586	10.62058	10.98979	10.195	10.825	11.18	11.26	10.88	10.88	10.835	10.905	2.802024	10.41242	10.965	9.735	10.14579	12.831		5.3625	
G-score	-0.02067	0.194404	0.032418	0.249559	0.418436	0.054894	0.343061	0.505441	0.542033	0.368218	0.368218	0.347635	0.379654	-3.32671	0.154341	0.407098	-0.15551	0.032387	1.26062		-2.15553	
Be	0.976765		0.96198	0.927196			1.207	0.9806	0.93385	1.0044	1.0044		1.0185	1.035569		0.9455		1.030098	0.938		1.143	
G-score	-0.38426		-0.56832	-1.00133			2.481872	-0.33652	-0.9185	-0.04024	-0.04024		0.135284	0.347772		-0.77347		0.27966	-0.86684		1.685153	
Ba		1	0.728318	0.733893	0.737322							0.7789	0.77045	0.77045	0.8119	0.77795	0.774208		0.700479		1.0185	
G-score		1.957789	-0.70432	-0.6497	-0.61609							-0.20869	-0.29148	-0.29148	0.114669	-0.21799	-0.25467		-0.97711		2.139064	
Mo			0.373729	0.379186								0.35465	0.38685	0.38685	0.4006	0.3895	0.395647	0.378385			0.367566	
G-score			-0.65005	-0.30912								-1.84216	0.169765	0.169765	1.028895	0.335342	0.719421	-0.35915			1.772434	
U			0.002769	0.002906			0.002071		0.002958	0.002535	0.002535		0.003088	0.002682	0.002764				0.002733			
G-score			0.230597	0.71588			-2.23811		0.897289	-0.59879	-0.59879		1.357078	-0.07872	0.211321				0.102245			
Th			3.28E-05																		0.000384	
G-score			-0.70711																		0.707107	
K	0.4853	0.4795	0.46563	0.485647	0.463011	0.4656	0.48395	0.5226	0.4872	0.4476	0.4476	0.4895	0.48695	0.465707	0.4755	0.47505			0.456471		0.605	
G-score	-0.12157	-0.23311	-0.49983	-0.11491	-0.55021	-0.50041	-0.14753	0.595725	-0.08503	-0.84656	-0.84656	-0.0408	-0.08984	-0.49837	-0.31003	-0.31869			-0.67597		2.180318	
Na	3.93215	3.677	3.917849	4.011883	4.062727	4.123	4.0605	4.1	3.7715	3.8985	3.8985	4.1155	4.207	3.803394	3.97925	3.952	3.54	4.112044	4.137163		3.659	
G-score	-0.08704	-1.49497	-0.16595	0.352936	0.633495	0.966083	0.621205	0.839167	-0.97351	-0.27272	-0.27272	0.924697	1.429598	-0.79752	0.172863	0.019738	-2.25094	0.905629	1.044235		-1.59429	
Mg	3.039	3.144	3.005654	3.05005	3.161044	3.0695	3.065	3.237	3.142	3.05	3.05	3.1725	3.1325	3.027521	3.05805	3.011	2.755	3.048311	3.3365		2.9075	
G-score	-0.28614	0.594777	-0.56591	-0.19344	0.737769	-0.03026	-0.06801	1.375022	0.577997	-0.19386	-0.19386	0.833884	0.498295	-0.38245	-0.12632	-0.52106	-2.66883	-0.20803	2.209799		-1.38939	
Ca	12.7241	12.219	12.04907	12.73905	13.04724	13.18	12.455	12.785	13.27	12.475	12.475	12.965	12.875	12.57913	12.63925	12.990	14.28	12.12944	14.3125		11.94	
G-score	-0.13125	-0.93637	-1.20725	-0.10742	0.383837	0.595454	-0.56019	-0.03417	0.738913	-0.52831	-0.52831	0.252746	0.109286	-0.36232	-0.2665	0.292595	2.348846	-1.07914	2.40065		-1.3811	

表8 A1ドラム (JSAC 0302-4a) 共同実験纏め Grubbs 検定後

分析機関番号	1-1	1-2	2	3-1	3-2	3-3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Pb			9.57302	9.560178	9.535624	9.676	9.545	9.782	9.814	9.505	9.505	9.7915	9.3255	9.590414	9.52541	9.938	9.33	9.8552	10.19	10.2755
G-score			-0.42623	-0.47543	-0.56948	-0.03178	-0.53356	0.374242	0.496815	-0.68678	-0.68678	0.410631	-1.37434	-0.35961	-0.6086	0.971785	-1.3571	0.654627	1.937046	2.264546
Cr(total)			9.785724	9.779647	10.05241	10.474	10.0915	10.145	10.15	9.908	9.908	10.215	10.11	9.859495	9.65973	9.802	9.43	9.690286	10.225	
G-score			-0.66763	-0.69118	0.365959	1.999867	0.517442	0.724788	0.744166	-0.19373	-0.19373	0.996081	0.589141	-0.38172	-1.15594	-0.60455	-2.04628	-1.03751	1.034837	
Cd	0.99885		0.935021	0.954691	0.991918	0.95405	0.98725	0.99055	0.9817	0.97805	0.97805	0.99255	0.98105	1.008084	0.94401	0.98455	0.925	0.96114	1.0345	1.0025
G-score	0.771117		-1.59859	-0.86834	0.513777	-0.89213	0.340456	0.462971	0.134407	-0.0011	-0.0011	0.537223	0.110275	1.113938	-1.26487	0.240216	-1.97064	-0.6289	2.094658	0.906627
Se	5.10735		4.737106	4.988033	5.272696	4.7555	4.69	5.2675	4.972	4.5445	4.5445	4.9165	5.1335	4.775775	5.301335	5.2065	4.525	4.867927	5.5295	5.6525
G-score	0.359759		-0.76407	-0.00241	0.861646	-0.70823	-0.90705	0.845873	-0.05108	-1.3487	-1.3487	-0.21954	0.439134	-0.64669	0.948575	0.660716	-1.40789	-0.36698	1.64114	2.01449
As	5.584885		5.147357	5.175241	5.074979	5.368	5.164	5.4	5.367	5.1165	5.1165	5.203	5.0055	4.748687	5.38862	5.258	4.635	5.107403	5.5175	4.956
G-score	1.706757		-0.11725	-0.00101	-0.41899	0.802585	-0.04787	0.93599	0.798416	-0.24589	-0.24589	0.114717	-0.70864	-1.77927	0.888548	0.344006	-2.25322	-0.28382	1.425836	-0.915
Cu	10.17455	10.5	10.21087	9.910449	9.972569	9.831	10.195	10.89	10.27	10.1045	10.1045	10.145	9.9465	10.68693	10.04743	10.745	8.935	9.798832	10.9955	10.96
G-score	-0.09637	0.576188	-0.0213	-0.64214	-0.51377	-0.80632	-0.05411	1.382136	0.100885	-0.24113	-0.24113	-0.15743	-0.56764	0.962491	-0.35906	1.082489	-2.65794	-0.8728	1.600156	1.526794
Fe	67.64865	63.5	67.68901	66.84016	69.59029	69.2	67.255	68.45	66.735	65.645	65.645	69.30500	66.605	68.20561	67.32934	67.84	62.87	67.04678	70.2185	71.54
G-score	0.091698	-1.90283	0.111101	-0.297	1.025174	0.837534	-0.09756	0.47696	-0.34755	-0.87159	-0.87159	0.888015	-0.41005	0.359466	-0.06182	0.183693	-2.20571	-0.19766	1.327194	1.962526
Mn	5.4438	5.5	5.72315	5.572638	5.800614	5.2715	6.27	5.887	5.8025	5.722	5.722	5.8785	5.4845	5.748456	5.911075	5.900	5.505	5.677823	5.92	
G-score	-1.22955	-0.98222	-0.00016	-0.66255	0.340748	-1.98782	2.406459	0.720921	0.349046	-0.00522	-0.00522	0.683514	-1.05043	0.111205	0.826872	0.778133	-0.96022	-0.19964	0.86615	
Zn	10.4596	8.5	10.00095	10.06714	9.81463	9.942	10.23	11.645	10.775	10.7	10.7	10.535	10.0205	10.44786	11.00205	10.67	10.26	10.99801	8.94	
G-score	0.222	-2.51073	-0.4176	-0.3253	-0.67743	-0.49981	-0.09819	1.875079	0.661835	0.557245	0.557245	0.327147	-0.39034	0.205625	0.978464	0.515409	-0.05635	0.972828	-1.89713	
B		53.5	59.94075	55.39005	58.32835		57.325	54.715	55.675	55.005	55.005	51.18	58.615	60.56705	56.73358	54.745	52.08	58.64	59.7945	
G-score		-1.02021	1.319696	-0.33356	0.733917		0.369402	-0.5788	-0.23004	-0.47345	-0.47345	-1.86305	0.838055	1.547228	0.154542	-0.5679	-1.53609	0.847135	1.266563	
Al	79.80925	71.5	82.53623	78.62906	82.75465	80.385		79.96	80.22	77.54	77.54	79.325	72.58	74.7111	81.23862	79.005	74.965	75.8544	88.4975	
G-score	0.27106	-1.80632	0.952828	-0.024	1.007434	0.415002		0.308749	0.373751	-0.29627	-0.29627	0.149994	-1.53631	-1.00352	0.628414	0.069991	-0.94004	-0.71768	2.443194	
Ni	16.25255	17	16.11318	16.90374	17.03311	16.24	16.585	17.78	17.145	17.02	17.02	17.295	16.86		16.69916	17.5	15.63	16.61179		
G-score	-1.03463	0.364671	-1.29554	0.18446	0.426648	-1.05812	-0.41225	1.824908	0.636126	0.402113	0.402113	0.91694	0.102577		-0.19853	1.30072	-2.2001	-0.3621		
Be	0.976765		0.948661	0.90192			1.1465	0.99985	0.9457	0.95795	0.95795		0.9753	1.027849		0.91675		1.008589	1.051	1.1145
G-score	-0.25818		-0.65721	-1.32085			2.151775	0.069588	-0.69925	-0.52532	-0.52532		-0.27898	0.467128		-1.11029		0.193661	0.795833	1.697428
Ba		1	0.83976	0.90792	0.933678				0.99615	0.8654	0.8654	0.9077	0.8477	0.872277					0.789381	
G-score		1.652489	-0.82722	0.227553	0.626162				1.59291	-0.43043	-0.43043	0.224154	-0.70434	-0.32401					-1.60683	
Mo			0.371486	0.394981					0.3682	0.384	0.384	0.39955	0.3805	0.377898	0.38345				0.372803	
G-score			-1.02565	1.336685					-1.35601	0.232578	0.232578	1.796031	-0.11932	-0.38094	0.177279				-0.89323	
U			0.002674	0.002731					0.002792	0.002435	0.002435		0.002836	0.002338	0.002777				0.00265	
G-score			0.242291	0.556104					0.894096	-1.07232	-1.07232		1.133366	-1.6052	0.811864				0.112122	
Th			4.13E-05				0.00226												0.000973	
G-score			-0.94258				1.048924												-0.10635	
K	0.48125	0.4485	0.459482	0.479013	0.473682	0.46845	0.48435		0.4811	0.45385	0.45385	0.4843	0.4832	0.46668	0.48345	0.4785			0.457928	
G-score	0.799727	-1.78041	-0.91524	0.623453	0.203471	-0.20869	1.043953		0.787909	-1.35892	-1.35892	1.040014	0.953353	-0.34814	0.973049	0.583074			-1.03768	
Na	3.91295	3.591	3.832419	3.872073	4.057343	4.125	3.974	4.15	3.934	3.895	3.895	4.0795	4.1895	3.786005	3.95685	3.967	3.435	4.068818	4.219088	3.8655
G-score	-0.14262	-1.82292	-0.56293	-0.35597	0.610981	0.964089	0.176003	1.094567	-0.03276	-0.23631	-0.23631	0.726619	1.300722	-0.80516	0.086495	0.13686	-2.6371	0.670867	1.455142	-0.39027
Mg	3.01169	3.072	2.918609	2.96422	3.145293	3.0995	3.0085	3.29	3.107	3.0365	3.0365	3.1375	3.1075	3.013731	3.03965	2.989			3.085596	3.2635
G-score	-0.68172	-0.14563	-1.50911	-1.10368	0.50586	0.098813	-0.71008	1.792148	0.165479	-0.46119	-0.46119	0.436591	0.169924	-0.66358	-0.43319	-0.88341			-0.02478	1.556592
Ca	12.6358	12.121	12.02389	12.50266	12.97853	12.97	12.025	12.76	13.02	12.465	12.465	12.87	12.745	12.64628	12.54365	12.830	14.12	12.20041	14.4495	11.15
G-score	-0.05712	-0.78704	-0.92474	-0.2459	0.428833	0.416734	-0.92316	0.11898	0.487628	-0.29929	-0.29929	0.274947	0.097712	-0.04226	-0.18778	0.218231	2.047295	-0.67445	2.514487	-2.16381

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 11 に成分別に採用された分析方法を示す。

表 11 使用した分析方法とその適用数

成分	標準物質候補(JSAC 0302-4a)				標準物質候補(JSAC 0302-4b)				標準物質候補(JSAC 0302-4c)			
	ICP-MS	ICP-AES	AAS	IC	ICP-MS	ICP-AES	AAS	IC	ICP-MS	ICP-AES	AAS	IC
Pb	15	2	2		14	1	1		15	1	1	
Cr	15	1	1		15	2	1		15	2	1	
Cd	15	2	2		15	1	2		15	2	2	
Se	15	1	3		15	1	3		15	1	3	
As	15	1	3		15	1	4		15	1	3	
Cu	15	3	2		15	3	2		15	3	2	
Fe	14	4	2		14	4	2		14	4	2	
Mn	15	2	2		15	2	2		15	2	2	
Zn	15	2	2		15	2	2		15	2	2	
B	14	3			14	4			14	4		
Al	13	3	2		12	2	2		13	3	2	
Ni	14	1	2		14	1	2		13	2	2	
Be	12	1	1		11	1	1		12	1	1	
Ba	9	2			9	1			9	3		
Mo	10				10				11			
U	9				10				10			
Th	3				2				2			
小計	218	28	24		215	26	23		218	31	23	
K	8	3	4	1	8	3	4	1	8	3	5	1
Na	10	5	4	1	10	5	4	1	10	5	4	1
Mg	8	6	4	1	9	7	3	1	9	6	4	1
Ca	9	6	4	1	9	6	4	1	9	6	4	1
小計	35	20	16	4	36	21	15	4	36	20	17	4
合計	253	48	40	4	251	47	38	4	254	51	40	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.ICP-AESには水素化物発生－誘導結合プラズマ発光分光分析法も含まれる

3. 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 12 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 12 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 13，表 14 及び表 15 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 12 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 13 河川水 (JSAC 0302-4a) 統計計算結果

成分	単位	N	average	median	U95%*	SD	NIQR	J95%*CV%	CV%clas	CV%rob
Pb	µg/L	19	9.74	9.59	0.16	0.34	0.23	1.7	3.5	2.3
Cr	µg/L	17	9.96	9.91	0.13	0.26	0.27	1.3	2.6	2.7
Cd	µg/L	19	0.98	0.98	0.01	0.03	0.03	1.3	2.8	2.6
Se	µg/L	19	4.99	4.97	0.16	0.33	0.36	3.2	6.6	7.3
As	µg/L	19	5.18	5.16	0.12	0.24	0.20	2.2	4.6	4.0
Cu	µg/L	20	10.22	10.16	0.23	0.48	0.43	2.2	4.7	4.2
Fe	µg/L	20	67.46	67.49	0.97	2.08	1.43	1.4	3.1	2.1
Mn	µg/L	19	5.72	5.72	0.11	0.23	0.25	1.9	4.0	4.5
Zn	µg/L	19	10.30	10.45	0.35	0.72	0.51	3.4	7.0	5.0
B	µg/L	17	56.31	55.68	1.42	2.75	2.87	2.5	4.9	5.1
Al	µg/L	18	78.73	79.17	1.99	4.00	3.02	2.5	5.1	3.8
Ni	µg/L	17	16.81	16.90	0.27	0.53	0.33	1.6	3.2	2.0
Be	µg/L	14	0.99	0.98	0.04	0.07	0.05	4.1	7.1	5.4
Ba	µg/L	11	0.89	0.87	0.04	0.06	0.05	4.9	7.2	5.3
Mo	µg/L	10	0.38	0.38	0.01	0.01	0.01	1.9	2.6	1.9
U	µg/L	9	0.0026	0.0027	0.0001	0.0002	0.0003	5.3	6.9	9.7
Th	µg/L	3	0.00109	0.00097	0.003	0.001	0.001	253.6	102.1	75.4
K	mg/L	16	0.47	0.48	0.01	0.01	0.02	1.4	2.7	3.6
Na	mg/L	20	3.94	3.95	0.09	0.19	0.15	2.3	4.9	3.8
Mg	mg/L	19	3.09	3.07	0.05	0.11	0.08	1.8	3.6	2.6
Ca	mg/L	20	12.68	12.64	0.33	0.71	0.37	2.6	5.6	2.9

表 14 河川水 (JSAC 0302-4b) 統計計算結果

成分	単位	N	average	median	U95%*	SD	NIQR	J95%*CV%	CV%clas	CV%rob
Pb	µg/L	16	9.75	9.74	0.10	0.19	0.20	1.0	1.9	2.0
Cr	µg/L	18	10.10	10.00	0.14	0.28	0.31	1.4	2.8	3.1
Cd	µg/L	18	0.99	0.99	0.02	0.03	0.04	1.8	3.5	3.8
Se	µg/L	19	5.09	5.03	0.19	0.40	0.36	3.8	7.8	7.1
As	µg/L	19	5.26	5.24	0.11	0.23	0.24	2.1	4.4	4.6
Cu	µg/L	20	10.36	10.32	0.22	0.48	0.21	2.2	4.6	2.1
Fe	µg/L	20	72.78	72.98	0.85	1.81	2.00	1.2	2.5	2.8
Mn	µg/L	19	5.81	5.89	0.15	0.32	0.18	2.6	5.5	3.1
Zn	µg/L	19	10.42	10.49	0.27	0.55	0.38	2.6	5.3	3.7
B	µg/L	18	57.21	56.91	1.58	3.19	3.25	2.8	5.6	5.7
Al	µg/L	16	85.96	86.05	1.36	2.54	1.79	1.6	3.0	2.1
Ni	µg/L	17	10.56	10.66	0.19	0.37	0.28	1.8	3.5	2.6
Be	µg/L	13	0.99	1.00	0.03	0.05	0.03	2.7	4.5	2.8
Ba	µg/L	10	0.78	0.79	0.02	0.03	0.04	3.0	4.2	4.8
Mo	µg/L	10	0.38	0.38	0.01	0.01	0.00	1.7	2.4	0.8
U	µg/L	10	0.0025	0.0026	0.0002	0.0003	0.0003	7.6	10.6	10.4
Th	µg/L	2	0.0003	0.0003	0.0041	0.0005	0.0002	1195.0	133.0	69.7
K	mg/L	16	0.47	0.47	0.01	0.01	0.02	1.4	2.7	3.3
Na	mg/L	20	3.97	3.95	0.08	0.17	0.11	2.1	4.4	2.6
Mg	mg/L	20	3.08	3.07	0.06	0.12	0.08	1.9	4.0	2.7
Ca	mg/L	20	12.84	12.68	0.30	0.63	0.49	2.3	4.9	3.8

表 15 河川水 (JSAC 0302-4c) 統計計算結果

成分	単位	N	average	median	U95%*	SD	NIQR	U95%*CV%	CV%clas	CV%rob
Pb	µg/L	17	9.82	9.74	0.12	0.23	0.22	1.2	2.3	2.2
Cr	µg/L	18	10.12	10.04	0.16	0.32	0.27	1.6	3.2	2.7
Cd	µg/L	19	0.98	0.99	0.02	0.04	0.04	1.9	4.0	4.5
Se	µg/L	19	5.10	5.10	0.16	0.34	0.32	3.2	6.7	6.2
As	µg/L	19	5.25	5.24	0.12	0.25	0.23	2.3	4.7	4.4
Cu	µg/L	20	10.40	10.37	0.25	0.52	0.48	2.4	5.0	4.6
Fe	µg/L	20	68.02	68.00	1.01	2.15	2.17	1.5	3.2	3.2
Mn	µg/L	19	5.85	5.85	0.14	0.30	0.20	2.5	5.1	3.5
Zn	µg/L	19	10.35	10.37	0.29	0.60	0.50	2.8	5.8	4.8
B	µg/L	18	57.41	56.92	1.46	2.93	2.72	2.5	5.1	4.7
Al	µg/L	18	78.21	78.58	2.21	4.44	3.86	2.8	5.7	4.9
Ni	µg/L	17	10.62	10.83	0.23	0.44	0.53	2.1	4.1	5.0
Be	µg/L	14	1.01	0.99	0.05	0.08	0.06	4.6	8.0	5.7
Ba	µg/L	12	0.80	0.77	0.06	0.10	0.04	8.1	12.8	4.7
Mo	µg/L	11	0.38	0.39	0.01	0.02	0.01	2.8	4.2	3.2
U	µg/L	10	0.0027	0.0027	0.0002	0.0003	0.0002	7.5	10.5	8.2
Th	µg/L	2	0.00021	0.00021	0.002	0.000	0.000	1070.8	119.2	62.5
K	mg/L	17	0.48	0.48	0.01	0.02	0.01	2.0	3.8	3.1
Na	mg/L	20	3.95	3.97	0.08	0.18	0.17	2.1	4.6	4.3
Mg	mg/L	20	3.07	3.05	0.06	0.12	0.08	1.8	3.9	2.6
Ca	mg/L	20	12.81	12.73	0.29	0.63	0.40	2.3	4.9	3.1

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。また不確かさが相当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。表示桁について、認証値は有効数字二桁を基準とし、その終わりの桁に不確かさの桁をそろえることとした。その結果、不確かさが 0 となる場合には認証値の有効数字は三桁とした。その結果の認証値表を表 16、表 17 及び表 18 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添加河川水は JSAC 0302-4a, JSAC 0302-4b, JSAC 0302-4c とした。

表 16 河川水認証標準物質 JSAC 0302-4a 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	9.7 ± 0.2	①,④,⑦	K	0.47 ± 0.01	①,④,⑥,⑨
Cr	9.96 ± 0.13	①,④,⑦	Na	3.9 ± 0.1	①,④,⑥,⑨
Cd	0.98 ± 0.01	①,④,⑦	Mg	3.1 ± 0.1	①,④,⑥,⑨
Se	5.0 ± 0.2	①,②,⑤,⑦,⑧	Ca	12.7 ± 0.3	①,④,⑥,⑨
As	5.2 ± 0.1	①,⑤,⑦,⑧			
Cu	10.2 ± 0.2	①,④,⑦			
Fe	67 ± 1	①,③,④,⑦			
Mn	5.7 ± 0.1	①,④,⑦			
Zn	10.3 ± 0.3	①,④,⑦			

B	56 ± 1	①,④			
Al	79 ± 2	①,④,⑦			
Ni	16.8 ± 0.3	①,④,⑦			
Be	0.99 ± 0.04	①,④,⑦			
Ba	0.89 ± 0.04	①,④			
Mo	0.38 ± 0.01	①			
U	0.0026 ± 0.0001	①			

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：水素化物発生－誘導結合プラズマ発光分光分析法（HG-ICP-AES), ⑥：フレイム原子吸光法（FAAS), ⑦：電気加熱原子吸光法（ETAAS), ⑧：水素化物発生－原子吸光法（HG-AAS), ⑨：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 0302-4b 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	9.8 ± 0.1	①,④,⑦	K	0.47 ± 0.01	①,④,⑥,⑨
Cr	10.1 ± 0.1	①,④,⑦	Na	4.0 ± 0.1	①,④,⑥,⑨
Cd	0.99 ± 0.02	①,④,⑦	Mg	3.1 ± 0.1	①,④,⑥,⑨
Se	5.1 ± 0.2	①,②,⑤,⑦,⑧	Ca	12.8 ± 0.3	①,④,⑥,⑨
As	5.3 ± 0.1	①,⑤,⑦,⑧			
Cu	10.4 ± 0.2	①,④,⑦			
Fe	73 ± 1	①,③,④,⑦			
Mn	5.8 ± 0.2	①,④,⑦			
Zn	10.4 ± 0.3	①,④,⑦			
B	57 ± 2	①,④			
Al	86 ± 1	①,④,⑦			
Ni	10.6 ± 0.2	①,④,⑦			
Be	0.99 ± 0.03	①,④,⑦			
Ba	0.78 ± 0.02	①,④			
Mo	0.38 ± 0.01	①			
U	0.0025 ± 0.0002	①			

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：水素化物発生－誘導結合プラズマ発光分光分析法（HG-ICP-AES), ⑥：フレイム原子吸光法（FAAS), ⑦：電気加熱原子吸光法（ETAAS), ⑧：水素化物発生－原子吸光法（HG-AAS), ⑨：イオンクロマトグラフィー（IC）

表 18 河川水認証標準物質 JSAC 0302-4c 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	9.8 ± 0.1	①,④,⑦	K	0.48 ± 0.01	①,④,⑥,⑨
Cr	10.1 ± 0.2	①,④,⑦	Na	3.9 ± 0.1	①,④,⑥,⑨
Cd	0.98 ± 0.02	①,④,⑦	Mg	3.1 ± 0.1	①,④,⑥,⑨
Se	5.1 ± 0.2	①,②,⑤,⑦,⑧	Ca	12.8 ± 0.3	①,④,⑥,⑨
As	5.3 ± 0.1	①,⑤,⑦,⑧			
Cu	10.4 ± 0.2	①,④,⑦			
Fe	68 ± 1	①,③,④,⑦			
Mn	5.9 ± 0.1	①,④,⑦			

Zn	10.3 ± 0.3	①,④,⑦			
B	57 ± 1	①,④			
Al	78 ± 2	①,④,⑦			
Ni	10.6 ± 0.2	①,④,⑦			
Be	1.01 ± 0.05	①,④,⑦			
Ba	0.80 ± 0.06	①,④			
Mo	0.38 ± 0.01	①			
U	0.0075 ± 0.0002	①			

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：水素化物発生－誘導結合プラズマ発光分光分析法（HG-ICP-AES），⑥：フレイム原子吸光法（FAAS），⑦：電気加熱原子吸光法（ETAAS），⑧：水素化物発生－原子吸光法（HG-AAS），⑨：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、その SD を σ とし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。

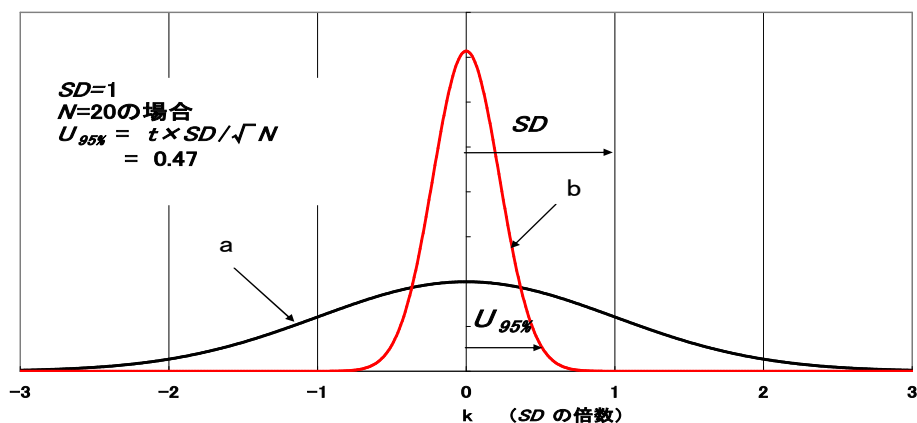


図2 SD と $U_{95\%}$ の $1/2$ を標準偏差 σ として描いた正規分布

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 of 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。

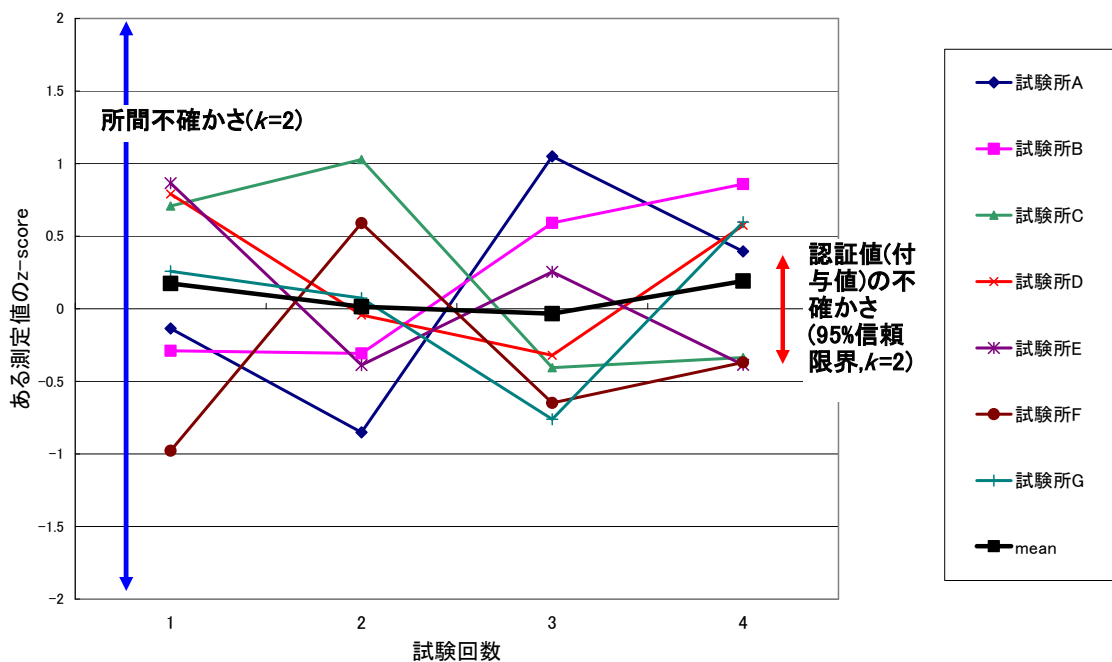


図 3 共同実験における各試験機関のある測定値の z スコアの例

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 12 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。

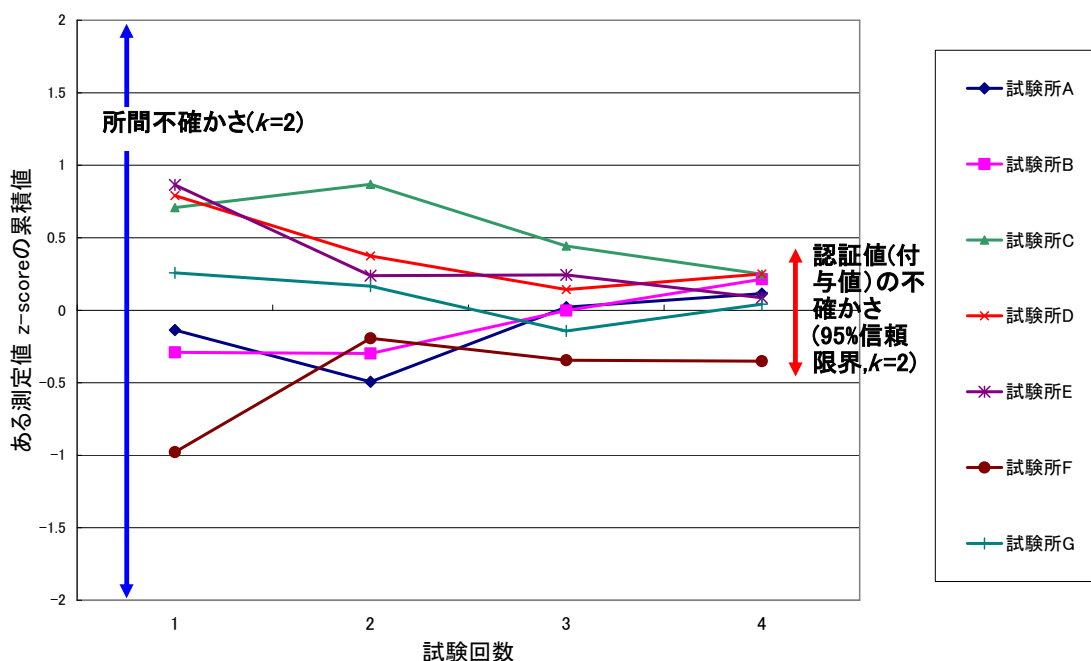


図 4 共同実験における各試験機関のある測定値の z スコア累積値の例

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 0302-4a, JSAC 0302-4b 及び JSAC 0302-4c 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 0302-4a, JSAC 0302-4b 及び JSAC 0302-4c を開発した。認証内容は JSAC 0302-4a, JSAC 0302-4b 及び JSAC 0302-4c で Pb, Cd, Cr など 20 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 0302-4a
- 付属資料 6. 認証書 JSAC 0302-4b
- 付属資料 7. 認証書 JSAC 0302-4c

付属資料 1.

2019年12月4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 日本 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（添加）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したため、新ロットの開発を行いました。今回は無添加試料の共同実験に参加していただき、大変感謝しております。

この度、添加河川水試料の準備が整い、認証のための共同実験を行いたく、貴試験所に前回同様、ご協力をお願いをする次第でございます。ご承諾いただいた場合、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、分析データのご提出をお願いいたします。分析方法は規定しません。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。

当試験の実施にかかる費用につきましては、貴試験所にご負担をお願いしている所では御座いますが、意義ある学術的データの構築に、ご協力賜りたくお願い申し上げます。なお、共同実験にご協力頂きました試験所には、当試験用試料とは別に、新たな認証標準物質をご提供させていただきます。

また、無添加試料と同じように、本試料も本学会が行う技能試験の試験試料として利用し、共同実験の結果も加えて技能試験結果の評価を行いたいと思っております。貴試験所結果を技能試験結果の解析に適用することについてもご承諾をお願いする次第です。ご都合の悪い場合は、回答書のコメント欄にご記入いただければと思います。

また、ご回答は、2020年1月10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に Pb, Cr, Cd, Se, As, Cu, Fe, Mn, Zn, B, Al 及び Ni を一定量添加したもの、3 ロット各 1 本（計 3 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 ~ 100 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（所内での分析回数は制限しません）。前処理、装置についてご記載願います。
6. 試料配布：2020 年 2 月末頃
7. 希望報告期限：2020 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 : 03-3490-3352 FAX : 03-3490-3572

送付先 : e-mail : crmpt@ml.jsac.or.jp

ご回答期限 : 2020 年 1 月 10 日

(公社) 日本分析化学会 標準物質・技能試験委員会事務局 宛 2020 年 月 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**

(回答は 2020 年 1 月 10 日までに、E-mail でお願いします)

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。

付属資料 2.

2020年3月23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（添加）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。
2019年12月4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。

今回、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。

当試験の実施にかかる費用につきましては、貴試験所にご負担をお願いしている所では御座いますが、意義ある学術的データの構築に、ご協力賜りたくお願い申し上げます。なお、共同実験にご協力頂きました試験所様には、当試験用試料とは別に、新たな認証標準物質をご提供させていただきます。

また、無添加試料と同じように、本試料も本学会が行う技能試験の試験試料として利用し、共同実験の結果も加えて技能試験結果の評価を行いたいと思います。貴試験所結果を技能試験結果の解析に適用することについてもご承諾をお願いする次第です。ご都合の悪い場合は、報告書のコメント欄にご記入いただければと思います。

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、Pb, Cr, Cd, Se, As, Cu, Fe, Mn, Zn, B, Al, Ni, Be を添加した河川水 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1~100 µg/L レベル（一部は1 µg/L 未満）。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：2020年3月下旬
7. 希望報告期限：2020年6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

無機成分分析用河川水認証標準物質（添加）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

河川水添加試料 500 mL (フッ素樹脂製瓶入り)
3 ドラム A1, A2, A3 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	1 ~ 50	B	10 ~ 100	K	0.1 ~ 5
Cr(total)	1 ~ 50	Al	10 ~ 100	Na	1 ~ 10
Cd	0.1 ~ 10	Ni	1 ~ 50	Mg	1 ~ 10
Se	1 ~ 50	Be	0.1 ~ 10	Ca	10 ~ 50
As	1 ~ 50	Ba	0.1 ~ 10	--	--
Cu	1 ~ 50	Mo	0.1 ~ 10	--	--
Fe	10 ~ 100	U	< 0.01	--	--
Mn	1 ~ 50	Th	< 0.01	--	--
Zn	1 ~ 50	--	--	--	--

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。
- (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 2020 年 6 月末日（火）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

TEL : 03-3490-3352

FAX : 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(添加) 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A1	
ドラムA2	
ドラムA3	
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													
試験所番号	0	ブランク値		分析値 (ブランクを差し引いた値)		分析方法		分析法略称							
成分		1	2	1	2	平均値									
ドラムA1	Pb	μg/L					#DIV/0!		•ICP-MS(QP)	ICP質量分析(四重極)					
	Cr(total)	μg/L					#DIV/0!		•ICP-MS(DF)	ICP質量分析(二重収束)					
	Cd	μg/L					#DIV/0!		•ID-ICP-MS(QP)	同位体希釈ICP質量分析(四重極)					
	Se	μg/L					#DIV/0!		•ID-ICP-MS(DF)	同位体希釈ICP質量分析(二重収束)					
	As	μg/L					#DIV/0!		•ICP-AES	ICP発光分光分析					
	Cu	μg/L					#DIV/0!		•HG-ICP-AES	水素化物発生ICP発光分光分析					
	Fe	μg/L					#DIV/0!		•FAAS	フレイム原子吸光法					
	Mn	μg/L					#DIV/0!		•HG-AAS	水素化物発生原子吸光法					
	Zn	μg/L					#DIV/0!		•ETAAS	電気加熱原子吸光法					
	B	μg/L					#DIV/0!		•IC	イオンクロマトグラフィー					
	Al	μg/L					#DIV/0!		•HPLC	高速液体クロマトグラフィー					
	Ni	μg/L					#DIV/0!		その他は名称をご記入下さい。						
	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!									

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	0	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A2	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!	

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

分析方略称	
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。	

分析結果報告シートNo3		試料		0													
試験機関名		0						分析方法	分析略称 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。								
試験所番号	0	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A3	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!											

0		試料1分析日		試料2分析日	
		年月日	年月日	年月日	年月日
	Pb	年月日	年月日	年月日	年月日
	Cr(total)	年月日	年月日	年月日	年月日
	Cd	年月日	年月日	年月日	年月日
	Se	年月日	年月日	年月日	年月日
	As	年月日	年月日	年月日	年月日
	Cu	年月日	年月日	年月日	年月日
	Fe	年月日	年月日	年月日	年月日
	Mn	年月日	年月日	年月日	年月日
	Zn	年月日	年月日	年月日	年月日
	B	年月日	年月日	年月日	年月日
	Al	年月日	年月日	年月日	年月日
	Ni	年月日	年月日	年月日	年月日
	Be	年月日	年月日	年月日	年月日
	Ba	年月日	年月日	年月日	年月日
	Mo	年月日	年月日	年月日	年月日
	U	年月日	年月日	年月日	年月日
	Th	年月日	年月日	年月日	年月日
	K	年月日	年月日	年月日	年月日
	Na	年月日	年月日	年月日	年月日
	Mg	年月日	年月日	年月日	年月日
	Ca	年月日	年月日	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 0302-4a

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)、カドミウム (Cd)、セレン (Se)、ヒ素 (As)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、ほう素 (B)、アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、ベリリウム (Be)、バリウム (Ba)、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 20 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。

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				
Pb	9.7	±	0.2	0.3	µg / L	19	①,④,⑦
Cr	9.96	±	0.13	0.26	µg / L	17	①,④,⑦
Cd	0.98	±	0.01	0.03	µg / L	19	①,④,⑦
Se	5.0	±	0.2	0.3	µg / L	19	①,②,⑤,⑦,⑧
As	5.2	±	0.1	0.2	µg / L	19	①,⑤,⑦,⑧
Cu	10.2	±	0.2	0.5	µg / L	20	①,④,⑦
Fe	67	±	1	2	µg / L	20	①,③,④,⑦
Mn	5.7	±	0.1	0.2	µg / L	19	①,④,⑦
Zn	10.3	±	0.3	0.7	µg / L	19	①,④,⑦
B	56	±	1	3	µg / L	17	①,④
Al	79	±	2	4	µg / L	18	①,④,⑦
Ni	16.8	±	0.3	0.5	µg / L	17	①,④,⑦
Be	0.99	±	0.04	0.07	µg / L	14	①,④,⑦
Ba	0.89	±	0.04	0.06	µg / L	11	①,④
Mo	0.38	±	0.01	0.01	µg / L	10	①
U	0.0026	±	0.0001	0.0002	µg / L	9	①

K	0.47	±	0.01	0.01	mg / L	16	①,④,⑥,⑨
Na	3.9	±	0.1	0.2	mg / L	20	①,④,⑥,⑨
Mg	3.1	±	0.1	0.1	mg / L	19	①,④,⑥,⑨
Ca	12.7	±	0.3	0.7	mg / L	20	①,④,⑥,⑨

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 : スチューデントの t)。

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 (本認証書付録参照)。

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、Cd, Se, As の各化合物を添加しており、また、硝酸を添加し、約 0.1 mol/L に調製されているため、「労働安全衛生法」、「毒物及び劇物取扱法」及び「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」に従って、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^{文献1)} 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、容器を箱又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。

未開封の場合の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で、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、内部をよく洗浄したポリエチレン製ドラム容器 (200 L) 6 個に採水した。

2. 試料の調製

採水した原水の 6 ドラムの 3 ドラムについてクリーンエリア内で次の操作を行った。

4 日間静置後、酸と純水で洗浄した親水性 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%) を添加した。

3 週間静置後、酸と純水で洗浄した親水性 PTFE メンブレンカートリッジフィルター (孔径 0.2 μm) を用いて再度ろ過した。ろ過した原水を洗浄済みのポリエチレン製 20 L 扁平缶に量り取

り、添加用元素標準液、Fe, B, Al は 50 µg/L, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn は 10 µg/L, Se, As, Mn は 5 µg/L, Cd, Be は 1 µg/L を質量比混合法により添加し調製した。

なお、Ba, Mo, U, K, Na, Mg 及び Ca は原水の濃度である。

原水の 1 個のドラムから試料ドラム 1 個を調製し A1, A2, A3 とした。調製後、3 か月間以上静置し pH と添加元素濃度を測定後、各ドラムともドラムの底の試料 2 ~3 L を残し洗浄済みフッ素樹脂 (PFA) 製 500 mL 容ボトルに 500 mL ずつ充填した、1 ドラムは、約 350 本であった。なお、ろ過及びボトルの充填は、予め酸と純水によって洗浄した耐酸ポンプを使用した。

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 (A1 と呼ぶ) を JSAC 0302-4a とし、PFA 容器 348 本に充填した順で 21 本をほぼ均等にサンプリングし、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 2)} に示した。

認証値の決定方法

認証値は、後述する 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 2)} 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 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：水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分光分析法 (HG-ICP-AES)、⑥：フレイム原子吸光法 (FAAS)、⑦：電気加熱原子吸光法 (ETAAS)、⑧：水素化物発生-原子吸光法 (HG-AAS)、⑨：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 2020 年 3 月から 2020 年 7 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 : スチューデントの t)。認証値は表 1 に示した。

認証日 2020 年 10 月 5 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 神奈川環境研究所
- ・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 KANSO テクノス
- ・北千葉広域水道企業団
- ・株式会社 三計テクノス
- ・株式会社 島津製作所
- ・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 エネルギー・環境・地質研究所
- ・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
(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	山川 茜	(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
委員	黒木 祥文	ヴェオリア・ジェネッツ(株) エルガ・ラボウオーター
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) ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)
- 2) 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 0302-4a, JSAC 0302-4b, JSAC 0302-4c」 2020年11月 (公社)日本分析化学会

* 現在、準備中です。

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

付録： 認証値の不確かさと所間標準偏差について

－その利用上の注意－

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

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

ここで t : スチューデントの t

SD : 所間標準偏差

N : データを採用した試験所数

不確かさと所間標準偏差の違いを N が 20 の場合を例として下図に示す。図中で曲線 a は、平均値を 0 の位置とし、 SD を 1 とし、その SD を σ とし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 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$ の 1/2 を σ とし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。

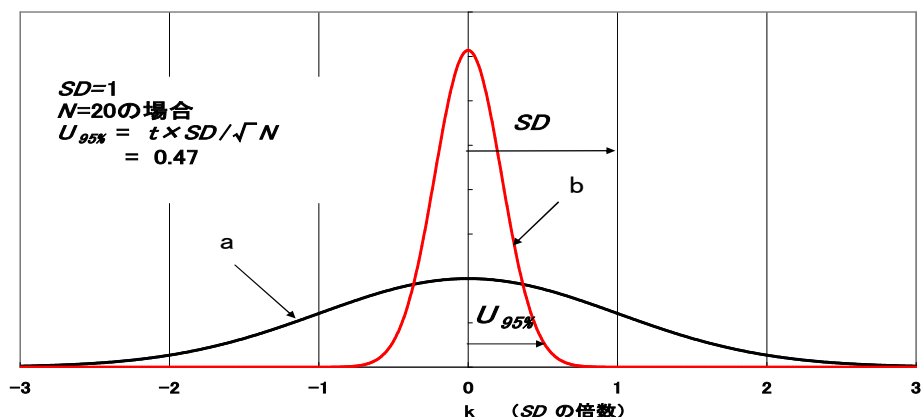


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

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。

一般に、試験所において標準物質を分析したとき、その結果と認証値との差は所間標準偏差の 2 倍（ $2SD$ ）以内にあることが望ましい。これは技能試験において次の(2)式で求める z スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の得た値} - \text{認証値}) / SD \dots \dots \dots (2)$$

しかしながら、試験所において長期間にわたり繰り返し分析を行った場合の累積平均値と認証値との差（バイアス）は $U_{95\%}$ （不確かさ）以内であることが望ましい。

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0302-4b

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)、カドミウム (Cd)、セレン (Se)、ヒ素 (As)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、ほう素 (B)、アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、ベリリウム (Be)、バリウム (Ba)、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 20 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。

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				
Pb	9.8	±	0.1	0.2	µg / L	16	①,④,⑦
Cr	10.1	±	0.1	0.3	µg / L	18	①,④,⑦
Cd	0.99	±	0.02	0.03	µg / L	18	①,④,⑦
Se	5.1	±	0.2	0.4	µg / L	19	①,②,⑤,⑦,⑧
As	5.3	±	0.1	0.2	µg / L	19	①,⑤,⑦,⑧
Cu	10.4	±	0.2	0.5	µg / L	20	①,④,⑦
Fe	73	±	1	2	µg / L	20	①,③,④,⑦
Mn	5.8	±	0.2	0.3	µg / L	19	①,④,⑦
Zn	10.4	±	0.3	0.6	µg / L	19	①,④,⑦
B	57	±	2	3	µg / L	18	①,④
Al	86	±	1	3	µg / L	16	①,④,⑦
Ni	10.6	±	0.2	0.4	µg / L	17	①,④,⑦
Be	0.99	±	0.03	0.05	µg / L	13	①,④,⑦
Ba	0.78	±	0.02	0.03	µg / L	10	①,④
Mo	0.38	±	0.01	0.01	µg / L	10	①
U	0.0025	±	0.0002	0.0003	µg / L	10	①

K	0.47	±	0.01	0.01	mg / L	16	①,④,⑥,⑨
Na	4.0	±	0.1	0.2	mg / L	20	①,④,⑥,⑨
Mg	3.1	±	0.1	0.1	mg / L	20	①,④,⑥,⑨
Ca	12.8	±	0.3	0.6	mg / L	20	①,④,⑥,⑨

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 : スチューデントの t)。

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 (本認証書付録参照)。

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、Cd, Se, As の各化合物を添加しており、また、硝酸を添加し、約 0.1 mol/L に調製されているため、「労働安全衛生法」、「毒物及び劇物取扱法」及び「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」に従って、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^{文献1)} 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、容器を箱又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。

未開封の場合の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、内部をよく洗浄したポリエチレン製ドラム容器 (200 L) 6 個に採水した。

2. 試料の調製

採水した原水の 6 ドラムの 3 ドラムについてクリーンエリア内で次の操作を行った。

4 日間静置後、酸と純水で洗浄した親水性 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%) を添加した。

3 週間静置後、酸と純水で洗浄した親水性 PTFE メンブレンカートリッジフィルター (孔径 0.2 μm) を用いて再度ろ過した。ろ過した原水を洗浄済みのポリエチレン製 20 L 扁平缶に量り取

り、添加用元素標準液、Fe, B, Al は 50 µg/L, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn は 10 µg/L, Se, As, Mn は 5 µg/L, Cd, Be は 1 µg/L を質量比混合法により添加し調製した。

なお、Ba, Mo, U, K, Na, Mg 及び Ca は原水の濃度である。

原水の 1 個のドラムから試料ドラム 1 個を調製し A1, A2, A3 とした。調製後、3 か月間以上静置し pH と添加元素濃度を測定後、各ドラムともドラムの底の試料 2 ~3 L を残し洗浄済みフッ素樹脂 (PFA) 製 500 mL 容ボトルに 500 mL ずつ充填した、1 ドラムは、約 350 本であった。なお、ろ過及びボトルの充填は、予め酸と純水によって洗浄した耐酸ポンプを使用した。

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 (A2 と呼ぶ) を JSAC 0302-4b とし、PFA 容器 348 本に充填した順で 21 本をほぼ均等にサンプリングし、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2)}に示した。

認証値の決定方法

認証値は、後述する 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2)}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 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(DP)) , ④：誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) , ⑤：水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分光分析法 (HG-ICP-AES) , ⑥：フレイム原子吸光法 (FAAS) , ⑦：電気加熱原子吸光法 (ETAAS) , ⑧：水素化物発生-原子吸光法 (HG-AAS) , ⑨：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 2020 年 3 月から 2020 年 7 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 : スチューデントの t)。認証値は表 1 に示した。

認証日 2020 年 10 月 5 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 神奈川環境研究所
- ・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 KANSO テクノス
- ・北千葉広域水道企業団
- ・株式会社 三計テクノス
- ・株式会社 島津製作所
- ・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 エネルギー・環境・地質研究所
- ・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
(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	山川 茜	(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
委員	黒木 祥文	ヴェオリア・ジェネッツ(株) エルガ・ラボウオーター
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) ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM)
- 2) 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 0302-4a, JSAC 0302-4b, JSAC 0302-4c」 2020年11月 (公社)日本分析化学会

* 現在、準備中です。

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

付録： 認証値の不確かさと所間標準偏差について

－その利用上の注意－

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

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

ここで t : スチューデントの t

SD : 所間標準偏差

N : データを採用した試験所数

不確かさと所間標準偏差の違いを N が 20 の場合を例として下図に示す。図中で曲線 a は、平均値を 0 の位置とし、 SD を 1 とし、その SD を σ とし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 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$ の 1/2 を σ とし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。

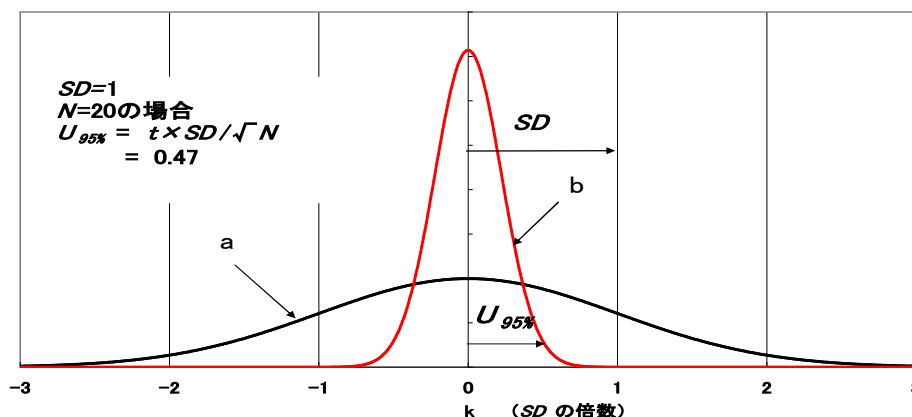


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

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。

一般に、試験所において標準物質を分析したとき、その結果と認証値との差は所間標準偏差の 2 倍（ $2SD$ ）以内にあることが望ましい。これは技能試験において次の(2)式で求める z スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の得た値} - \text{認証値}) / SD \dots \dots \dots (2)$$

しかしながら、試験所において長期間にわたり繰り返し分析を行った場合の累積平均値と認証値との差（バイアス）は $U_{95\%}$ （不確かさ）以内であることが望ましい。

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0302-4c

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)、カドミウム (Cd)、セレン (Se)、ヒ素 (As)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、ほう素 (B)、アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、ベリリウム (Be)、バリウム (Ba)、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 20 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。

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				
Pb	9.8	±	0.1	0.2	µg / L	17	①,④,⑦
Cr	10.1	±	0.2	0.3	µg / L	18	①,④,⑦
Cd	0.98	±	0.02	0.04	µg / L	19	①,④,⑦
Se	5.1	±	0.2	0.3	µg / L	19	①,②,⑤,⑦,⑧
As	5.3	±	0.1	0.2	µg / L	19	①,⑤,⑦,⑧
Cu	10.4	±	0.2	0.5	µg / L	20	①,④,⑦
Fe	68	±	1	2	µg / L	20	①,③,④,⑦
Mn	5.9	±	0.1	0.3	µg / L	19	①,④,⑦
Zn	10.3	±	0.3	0.6	µg / L	19	①,④,⑦
B	57	±	1	3	µg / L	18	①,④
Al	78	±	2	4	µg / L	18	①,④,⑦
Ni	10.6	±	0.2	0.4	µg / L	17	①,④,⑦
Be	1.01	±	0.05	0.08	µg / L	14	①,④,⑦
Ba	0.80	±	0.06	0.10	µg / L	12	①,④
Mo	0.38	±	0.01	0.02	µg / L	11	①
U	0.0027	±	0.0002	0.0003	µg / L	10	①

K	0.48	±	0.01	0.02	mg / L	17	①,④,⑥,⑨
Na	3.9	±	0.1	0.2	mg / L	20	①,④,⑥,⑨
Mg	3.1	±	0.1	0.1	mg / L	20	①,④,⑥,⑨
Ca	12.8	±	0.3	0.6	mg / L	20	①,④,⑥,⑨

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 : スチューデントの t)。

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 (本認証書付録参照)。

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、Cd, Se, As の各化合物を添加しており、また、硝酸を添加し、約 0.1 mol/L に調製されているため、「労働安全衛生法」、「毒物及び劇物取扱法」及び「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」に従って、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 ^{文献 1)} 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、容器を箱又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。

未開封の場合の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、内部をよく洗浄したポリエチレン製ドラム容器 (200 L) 6 個に採水した。

2. 試料の調製

採水した原水の 6 ドラムの 3 ドラムについてクリーンエリア内で次の操作を行った。

4 日間静置後、酸と純水で洗浄した親水性 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 %) を添加した。

3 週間静置後、酸と純水で洗浄した親水性 PTFE メンブレンカートリッジフィルター (孔径 0.2 μm) を用いて再度ろ過した。ろ過した原水を洗浄済みのポリエチレン製 20 L 扁平缶に量り取

り、添加用元素標準液、Fe, B, Al は 50 µg/L, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn は 10 µg/L, Se, As, Mn は 5 µg/L, Cd, Be は 1 µg/L を質量比混合法により添加し調製した。

なお、Ba, Mo, U, K, Na, Mg 及び Ca は原水の濃度である。

原水の 1 個のドラムから試料ドラム 1 個を調製し A1, A2, A3 とした。調製後、3 か月間以上静置し pH と添加元素濃度を測定後、各ドラムともドラムの底の試料 2 ~ 3 L を残し洗浄済みフッ素樹脂 (PFA) 製 500 mL 容ボトルに 500 mL ずつ充填した、1 ドラムは、約 350 本であった。なお、ろ過及びボトルの充填は、予め酸と純水によって洗浄した耐酸ポンプを使用した。

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 (A3 と呼ぶ) を JSAC 0302-4c とし、PFA 容器 351 本に充填した順で 21 本をはば均等にサンプリングし、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 2)} に示した。

認証値の決定方法

認証値は、後述する 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 2)} 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 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(DP))、④：誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)、⑤：水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分光分析法 (HG-ICP-AES)、⑥：フレイム原子吸光法 (FAAS)、⑦：電気加熱原子吸光法 (ETAAS)、⑧：水素化物発生-原子吸光法 (HG-AAS)、⑨：イオンクロマトグラフィ- (IC)

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2020 年 3 月から 2020 年 7 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 : スチューデントの t)。認証値は表 1 に示した。

認証日 2020 年 10 月 5 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 神奈川環境研究所
- ・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 KANSO テクノス
- ・北千葉広域水道企業団
- ・株式会社 三計テクノス
- ・株式会社 島津製作所
- ・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 エネルギー・環境・地質研究所
- ・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
(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	山川 茜	(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	J F E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
委員	黒木 祥文	ヴェオリア・ジェネッツ(株) エルガ・ラボウオーター
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) ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM)
- 2) 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 0302-4a, JSAC 0302-4b, JSAC 0302-4c」 2020年11月 (公社)日本分析化学会

* 現在、準備中です。

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

付録： 認証値の不確かさと所間標準偏差について

－その利用上の注意－

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

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

ここで t : スチューデントの t

SD : 所間標準偏差

N : データを採用した試験所数

不確かさと所間標準偏差の違いを N が 20 の場合を例として下図に示す。図中で曲線 a は、平均値を 0 の位置とし、 SD を 1 とし、その SD を σ とし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 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$ の 1/2 を σ とし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。

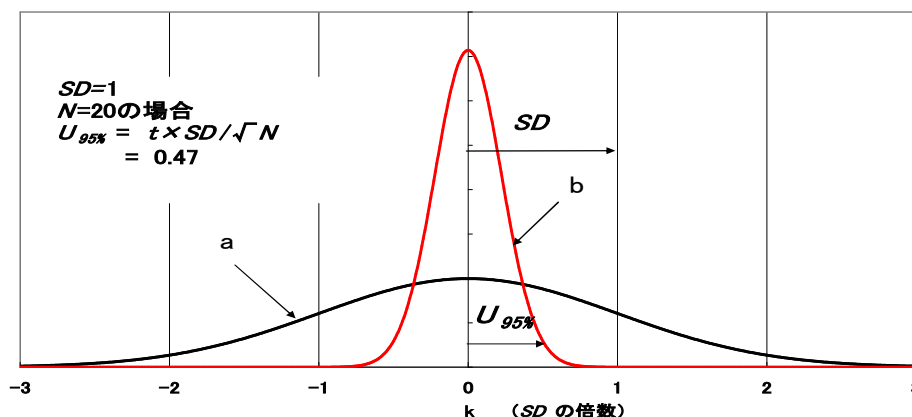


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

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。

一般に、試験所において標準物質を分析したとき、その結果と認証値との差は所間標準偏差の 2 倍（ $2SD$ ）以内にあることが望ましい。これは技能試験において次の(2)式で求める z スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等である。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の得た値} - \text{認証値}) / SD \dots \dots \dots (2)$$

しかしながら、試験所において長期間にわたり繰り返し分析を行った場合の累積平均値と認証値との差（バイアス）は $U_{95\%}$ （不確かさ）以内であることが望ましい。