

P-FBX-2017

報告書番号-JSAC/PTP-54

ISO/IEC 17043 に基づく技能試験報告書

第 12 回
食品成分の分析
(粉乳)

実施期間 : 2017 年 1 月～3 月

最 終 報 告 書

2017 年 5 月 26 日

公益社団法人 日本分析化学会

報告書番号	JSAC/PTP 54
発行年月日	2017-05-26

ISO/IEC 17043 に基づく技能試験
第 12 回 食品成分の分析報告書

概 要

1. 実施期間:2017-01-20/03-17
2. 技能試験実施のための手順書：
QPC-301；2006-12-01 均質性試験実施手順書
第 11 回食品分析 技能試験実施要領；2016-01-20
3. 参加試験所数：39 試験所
4. 試験項目：粉乳中のたんぱく質、脂質、灰分、水分、カルシウム、鉄、ナトリウム、リン（8 成分）を分析した。
5. 評価結果
ロバストな指標による z スコアで評価した結果は下表のとおりであった。

項 目	参加試験所数	$ z \leq 2$		$2 < z < 3$		$ z \geq 3$	
		数	割合	数	割合	数	割合
たんぱく質①	36	34	94%	2	6%	0	0%
たんぱく質②	5	5	100%	0	0%	0	0%
脂質	35	34	97%	0	0%	1	3%
灰分	38	32	84%	4	11%	2	5%
水分	36	33	92%	3	8%	0	0%
カルシウム	27	20	74%	3	11%	4	15%
鉄	27	24	89%	3	11%	0	0%
ナトリウム	32	28	88%	3	9%	1	3%
リン	28	27	96%	1	4%	0	0%

但し、ISO/IEC 17043 による評価；

$|z| \leq 2$ ：満足

$2 < |z| < 3$ ：疑わしい（どちらともいえない）

$|z| \geq 3$ ：不満足

(公社)日本分析化学会
技能試験委員会

承 認	作 成
	

目 次

1	はじめに	1
2	技能試験の実施要領	1
2. 1	実施試験所	1
2. 2	試料と分析項目	1
2. 3	技能試験実施のための手順書	1
2. 4	実施日程	1
2. 5	試料の調達と均質性試験及び配付	1
3	評価指標の計算方法と用語の説明	2
4	参加試験所の報告値と評価	3
5	技能試験結果	3
6	考察	18
7	技能試験委員会	21
参考資料A	試料の調達と均質性試験	22
参考資料B	実施要領	25
参考資料C	参加試験所の分析条件	27
参考資料D	室間標準偏差の推定値について	53

第 12 回食品成分の分析 (粉乳) 技能試験結果

1. はじめに

試験所間比較・技能試験は ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043) に従って、通常下記のいずれか又はふたつを組み合わせた方法で行われることが多い。

- (1) 参照試験所が値付けをした、特性値が既知の機器や試料を試験所間に逐次回付して技能試験を行うもの。この時、その特性値は試験所には前もって知らされない。評価は En 数で行うことが多い。
- (2) 均質な試料を試験所間に同時に配付して技能試験を行うもの。特性値は未知で、評価は z スコアで行うことが多い。

今回の技能試験は、未知の均質な試料を使用する (2) の方式で実施した。

2. 技能試験の実施要領

2. 1 実施機関

主催者 (公社) 日本分析化学会

〒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

Tel : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572

協力者 均質性試験 : (一財) 日本食品分析センター

〒151-0062 東京都渋谷区元代々木町 52-1

試料瓶詰配付 : 環境テクノス(株)

〒804-0003 福岡県北九州市戸畑区中原新町 2 - 4

2. 2 試料と分析項目

試料 : 調製粉乳 50 g、褐色ガラス瓶入り 1 本

分析項目 : たんぱく質、脂質、灰分、水分、カルシウム、鉄、ナトリウム、リン (8 成分)。但し、たんぱく質は分析方法・条件をかえたものも含み、全 9 項目とした。

2. 3 技能試験実施のための手順書

- (1) 技能試験品質マニュアル QPC-301 ; 2006-12-01 均質性試験実施手順書
- (2) 第 12 回食品分析 技能試験実施要領 2017-01-20

2. 4 実施日程

受験申込締切 : 2016 年 12 月 16 日

技能試験用試料の配付 : 2017 年 1 月 20 日

分析結果の報告締切 : 2017 年 3 月 17 日

中間報告書の発行 : 2017 年 4 月 21 日

最終報告書の発行 : 2017 年 5 月 26 日

2. 5 試料の調達と均質性試験及び配付

市販の調製粉乳を (公社) 日本分析化学会が購入し、環境テクノス(株)にて瓶詰めして試料とした。均質性試験は (一財) 日本食品分析センターに委託し、その結果は良好であった。結果の詳細は参考資料 A に示す。試料は環境テクノス(株)より試験所に配付した。

3. 評価指標の計算方法と用語の説明

試験所間比較による技能試験結果の評価は、ISO/IEC 17043 を指針とした。

共同実験では、ISO 5725-2(JIS Z 8402-2)等に従い、一つの試験項目について繰り返し測定を行い、その結果から併行精度、室内精度及び室間精度を求めるのが一般的である。またその際には、外れ値の検出のために Cochran の検定や Grubbs の検定等が使用されてきた。一方、試験所間比較による技能試験に用いられる統計方法を定めた規格である ISO 13528 では、外れ値を除外せず、ロバスト法を使用することが推奨されている。ロバスト法では外れ値も計算に含めるが、その影響を受けにくい平均値及び標準偏差が推定される。以下に示す z スコアの計算に用いる平均値及び標準偏差は、ISO 13528:2015 に記載されているロバスト法のうちメディアン- $NIQR$ (又は $nIQR$)法により計算した。

3. 1 試験所名 (試験所番号)

各試験所に任意の番号を付した。番号と試験所名の対応は試験所に別々に知らされるのみで、一般には公表されない。各試験所は番号により自分の評価結果を把握できる。

(注) 試験所から提出されたデータに、桁の間違いなど、明らかな誤りなどがあり、試験所に確認後修正して掲載した場合は分析所番号の後に R を付した。また、締切日を過ぎてから提出されたデータは、統計計算には含まず、それまでに提出されたデータから得られた統計指標をもとに評価を行って掲載した (同じく分析所番号の後に R を付した)。

3. 2 報告値

各試験所の試料の 2 回の測定値を報告してもらいその平均値を報告値とした。平均値の計算結果は、Excel 表計算で得られる値を表示した。

3. 3 測定結果の z スコア

参加試験所の評価の指標である z スコアは下記の式で計算した。

$$z = (x - \bar{X}) / s$$

但し、 x : 参加試験所の報告値 (2 回測定の平均値)

\bar{X} : 参加試験所報告値のロバスト平均値 (メディアン)

s : 参加試験所報告値のロバスト標準偏差 ($NIQR$)

z スコアは、ISO/IEC 17043 において

$|z| \leq 2$: 満足

$2 < |z| < 3$: 疑わしい (どちらともいえない)

$|z| \geq 3$: 不満足

と評価される。

3. 4 ロバスト法

外れ値も計算に含めるが、その影響を受けにくい平均値及び標準偏差 (ロバスト平均値及びロバスト標準偏差) の計算方法

3. 5 表-2 の記号

3. 5. 1 参加試験所数 (N) : その項目のデータを報告した試験所の数

3. 5. 2 $|z| \geq 3$: z スコアの絶対値が 3 以上となった試験所の数及び全試験所数に占める%。

3. 5. 3 平均値 (*average*) : 全報告値の算術平均

3. 5. 4 ロバスト平均値 (*median*) : 全報告値の中央値。全体数が偶数の場合は二つの中央値の平均値。

3. 5. 5 ロバスト平均値の拡張不確かさ ($U95\%$) : ISO 13528:2015 の式 (6) に従って求めたロバスト平均値の標準不確かさに包含係数 2 を乗じてもので $2.5 \times NIQR / \sqrt{N}$ 。

3. 5. 6 標準偏差(SD) : 全報告値から求めた標準偏差
 3. 5. 7 ロバスト標準偏差($NIQR$; normalized interquartile range)

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

但し、 $IQR =$ 上四分位数と下四分位数の差 (四分位範囲)

3. 5. 8 Horwitz's SD

下記文献 2) の式により求められる試験所間標準偏差。AOAC International (米国) における共同実験結果から得られた種々の分析法・成分・マトリックスの平均的な室間標準偏差。技能試験結果の評価のための指標、分析法評価時の目標精度設定などに使用される。

文献 1) による計算式

$$s_R = 0.02 \times C^{0.8495}$$

文献 2) による計算式

$$s_R = 0.22 \times C \quad \text{但し} \quad C < 1.2 \times 10^{-7}$$

$$s_R = 0.02 \times C^{0.8495} \quad \text{但し} \quad 1.2 \times 10^{-7} \leq C \leq 0.138$$

$$s_R = 0.01 \times C^{0.5} \quad \text{但し} \quad C > 0.138$$

但し、 s_R : 共同実験における平均的な標準偏差

C : 共同実験における平均値

(いずれも無次元表示 ; 例えば g/100 g は 0.01)

1) : W. Horwitz, L. R. Kamps and K. W. Boyer, "Quality Assurance in the Analysis of Foods for Trace Constituents" *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1980, Vol. 63, No. 6 1344-1354

2) M. Thompson, "Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing", *Analyst*, 2000, 125, 385-386

3. 5. 9 ロバスト標準偏差と Horwitz's SD の比 分析法を統一した室間共同試験では、得られた室間精度と Horwitz's SD を比較し、その比が 2 以下であれば分析法の性能は妥当と考えられている。技能試験は厳密に分析法が統一されていないが、試験所間で得られた精度の評価の参考として、ロバスト標準偏差と Horwitz's SD の比を示した。

4. 参加試験所の報告値と評価

表-1 に、参加試験所の報告値及び z スコアを示した。

5. 技能試験結果

5. 1 試験項目毎の結果

表-2 に技能試験結果の統計指標をまとめた。

z スコアを昇順で配列して図-1-1 から図-1-9 に示した。

表-1

第12回 食品成分の分析 技能試験 結果 (粉乳)

試験所番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13R	14
たんぱく質①ケルダール法 g/100g	11.960	11.760	12.175	12.080	11.973	12.185	11.895	11.420		12.060		12.109	11.803	11.830
z-score	0.075	-0.930	1.157	0.679	0.138	1.207	-0.251	-2.640		0.578		0.826	-0.714	-0.578
たんぱく質②燃焼法 g/100g				12.400						12.560		12.150		
z-score				0.613						1.197		-0.299		
脂質 レーゼゴットリーブ法 g/100g	26.970	26.230	27.665	25.780	27.800	25.840	27.270	26.860	25.935	28.005	27.250	26.290	28.584	25.488
z-score	0.000	-0.881	0.828	-1.417	0.989	-1.346	0.357	-0.131	-1.233	1.233	0.334	-0.810	1.923	-1.766
灰分 550°C g/100g	2.347	2.340	2.286	2.339	2.372	2.392	2.289	2.362	2.230	2.310	2.400	2.327	2.300	2.424
z-score	0.196	0.013	-1.401	-0.013	0.851	1.362	-1.336	0.589	-2.868	-0.773	1.585	-0.341	-1.035	2.213
水分 100°C g/100g	2.539	2.825	2.912	2.877	2.942	2.752	2.431	2.815	2.652	2.605	3.200	2.852	2.915	2.420
z-score	-1.789	0.129	0.711	0.477	0.912	-0.363	-2.512	0.059	-1.033	-1.344	2.639	0.310	0.731	-2.586
カルシウム mg/100g	369.250	374.950	357.400	349.400	395.950	360.565	374.800	321.450		353.580	365.000	391.450	285.992	
z-score	0.343	0.778	-0.561	-1.172	2.381	-0.319	0.767	-3.305		-0.853	0.019	2.038	-6.011	
								#					#	
鉄 mg/100g	7.5190	7.5560	7.6055	8.0505	8.0945	7.8205	7.1415	7.4125		8.9700	7.6000	7.9555	7.7350	
z-score	-0.798	-0.715	-0.603	0.404	0.503	-0.116	-1.652	-1.039		2.483	-0.615	0.189	-0.310	
ナトリウム mg/100g	175.050	169.250	171.400	162.350	177.385	166.200	178.495	180.900	149.350	203.555	185.000	159.450	163.550	161.132
z-score	0.201	-0.342	-0.140	-0.988	0.420	-0.627	0.524	0.749	-2.205	2.870	1.133	-1.259	-0.875	-1.102
リン mg/100g	185.30	192.55	177.45	184.35	193.55	179.90	199.30	175.45		213.92		193.90	172.59	
z-score	-0.192	0.577	-1.024	-0.293	0.683	-0.764	1.292	-1.236		2.842		0.720	-1.539	

表-1

第12回 食品成分の分析 技能試験 結果 (粉乳)

試験所番号	15	16	17	18	19	20	21R	22	23	24	25	26	27	28
たんぱく質①ケルダール法 g/100g	11.980	12.075	12.025	11.882	12.070	11.715	12.085	11.750	11.600	11.665	11.880	12.000	12.315	11.805
z-score	0.176	0.654	0.402	-0.317	0.629	-1.157	0.704	-0.981	-1.735	-1.408	-0.327	0.277	1.861	-0.704
たんぱく質②燃焼法 g/100g					12.215									
z-score					-0.062									
脂質 レーゼゴットリーブ法 g/100g	27.005	27.085	26.880		25.365	26.670	27.025			26.185	27.575	27.200	27.480	26.805
z-score	0.042	0.137	-0.107		-1.912	-0.357	0.066			-0.935	0.721	0.274	0.607	-0.197
灰分 550°C g/100g	2.211	2.302	2.315		2.340	2.404	2.363	2.400	3.150	2.311	2.332	2.330	2.322	2.342
z-score	-3.366	-0.982	-0.642		0.013	1.676	0.602	1.585	21.230	-0.760	-0.196	-0.249	-0.458	0.052
	#								#					
水分 100°C g/100g	2.893	2.833	2.890		2.825	2.900	2.684			2.644	2.678	2.840	2.770	2.783
z-score	0.584	0.179	0.564		0.129	0.628	-0.815			-1.083	-0.855	0.229	-0.239	-0.152
カルシウム mg/100g		355.150	370.150		364.750		361.750			373.100	354.000		362.500	
z-score		-0.733	0.412		0.000		-0.229			0.637	-0.820		-0.172	
鉄 mg/100g		7.8720	7.6575		7.6450		7.6050			8.1160	8.0050		8.4790	
z-score		0.000	-0.485		-0.513		-0.604			0.552	0.301		1.373	
ナトリウム mg/100g		186.250	186.400		153.350		164.900			186.850	172.850		176.950	196.800
z-score		1.250	1.264		-1.830		-0.749			1.306	-0.005		0.379	2.238
リン mg/100g		190.90	188.00		187.95		190.40	198.20	171.60	185.20	179.70		186.80	
z-score		0.402	0.094		0.089		0.349	1.176	-1.644	-0.202	-0.786		-0.033	

表-1

第12回 食品成分の分析 技能試験 結果 (粉乳)

試験所番号	29	30	31	32	33R	34	35	36	37	38	39
たんぱく質①ケルダール法 g/100g	11.803	11.500		11.775	12.305	11.990	11.930	12.100	11.835	11.970	11.890
z-score	-0.714	-2.238		-0.855	1.810	0.226	-0.075	0.779	-0.553	0.126	-0.277
たんぱく質②燃焼法 g/100g			11.835								
z-score			-1.449								
脂質 レーゼゴットリーブ法 g/100g	26.395	27.355	26.970		27.430	27.595	27.680	26.365	25.670	22.580	27.245
z-score	-0.685	0.459	0.000		0.548	0.744	0.846	-0.721	-1.548	-5.229	0.328
										#	
灰分 550°C g/100g	2.359	2.267	2.316	2.339	2.352	2.248	2.401	2.349	2.252	2.349	2.361
z-score	0.511	-1.912	-0.616	-0.026	0.327	-2.410	1.611	0.249	-2.292	0.249	0.550
水分 100°C g/100g	2.786	2.661	2.882	2.530	2.698	2.797	2.878	2.911	2.758	2.716	2.896
z-score	-0.132	-0.972	0.510	-1.849	-0.725	-0.059	0.480	0.705	-0.323	-0.601	0.604
カルシウム mg/100g	382.150	397.200	405.400	358.350		366.900		311.150	370.700	359.150	
z-score	1.328	2.477	3.102	-0.488		0.164		-4.091	0.454	-0.427	
			#					#			
鉄 mg/100g	8.2800	8.3620	8.1180	7.4815		8.8880		8.7615	8.4005	7.3815	
z-score	0.923	1.108	0.556	-0.883		2.298		2.012	1.195	-1.109	
ナトリウム mg/100g	169.150	208.550	171.950	172.950	173.900	176.200		166.450	164.050	161.250	174.950
z-score	-0.351	3.338	-0.089	0.005	0.094	0.309		-0.604	-0.829	-1.091	0.192
		#									
リン mg/100g	187.42		196.55	178.05		181.25		193.90	185.45	182.60	196.40
z-score	0.033		1.001	-0.960		-0.621		0.720	-0.176	-0.478	0.985

表-1

試験所番号	13	13R-1	15R	21	22	23	32	33	38R
たんぱく質①ケルダール法 g/100g	11.803			12.085	11.750	11.600	11.775	12.305	
z-score	-0.714			0.704	-0.981	-1.735	-0.855	1.810	
たんぱく質②燃焼法 g/100g									
z-score									
脂質 レーゼゴットリーブ法 g/100g	28.584			27.025	1.850	2.000	1.425	18.930	26.240
z-score	1.923			0.066	-29.922	-29.743	-30.428	-9.577	-0.870
					#	#	#	#	
灰分 550°C g/100g	2.035		2.300	2.363	2.400	3.150	2.339	2.053	
z-score	-7.976		-1.035	0.602	1.585	21.230	-0.026	-7.505	
	#					#		#	
水分 100°C g/100g	2.915			2.684	4.000	4.100	2.530	2.698	
z-score	0.731			-0.815	7.995	8.665	-1.849	-0.725	
					#	#			
カルシウム mg/100g	285.992			361.750			358.350		
z-score	-6.011			-0.229			-0.488		
	#								
鉄 mg/100g	7.7350			3.8030			7.4815		
z-score	-0.310			-9.202			-0.883		
				#					
ナトリウム mg/100g	237.504	234.480		164.900			172.950	173.900	
z-score	6.048	5.765		-0.749			0.005	0.094	
	#	#							
リン mg/100g	172.59			51.32	198.20	171.60	178.05		
z-score	-1.539			-14.396	1.176	-1.644	-0.960		
				#					

表-2 第12回 食品成分の分析 技能試験 統計指標 (粉乳)

	<i>N</i>	$ z \geq 3$	<i>average</i>	<i>median</i>	<i>U95%</i>	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	Horwitz's <i>SD</i>	<i>HorRat</i>	<i>U95%*CV%</i>	<i>CV%clas</i>	<i>CV%rob</i>
たんぱく質①ケルダール法 g/100 g	36	0	11.922	11.9450	0.083	0.2022	0.1989	0.329	0.60	0.7	1.7	1.7
		0%										
たんぱく質②燃焼法 g/100 g	5	0	12.23		0.34	0.2741						
		0%										
脂質 g/100 g	35	1	26.76	26.9700	0.355	1.0492	0.8395	0.519	1.62	1.3	3.9	3.1
		3%										
灰分 g/100 g	38	2	2.353	2.3395	0.015	0.141	0.0382	0.082	0.46	0.7	6.0	1.6
		5%										
水分 g/100 g	36	0	2.777	2.8058	0.062	0.1549	0.1494	0.168	0.89	2.2	5.6	5.3
		0%										
カルシウム mg/100 g	27	4	363	364.75	6.30	25.28	13.1025	17.0	0.77	1.7	7.0	3.6
		15%										
鉄 mg/100 g	27	0	7.94	7.8720	0.21	0.4749	0.4422	0.7	0.68	2.7	6.0	5.6
		0%										
ナトリウム mg/100 g	32	1	174.0	172.90	4.72	13.26	10.681	9.0	1.19	2.7	7.6	6.2
		3%										
リン mg/100 g	28	0	187.5	187.1100	4.46	9.217	9.433	9.6	0.98	2.4	4.9	5.0
		0%										

図-1-1 Robust z-score bar chart

たんぱく質①ケルダール法 g/100g

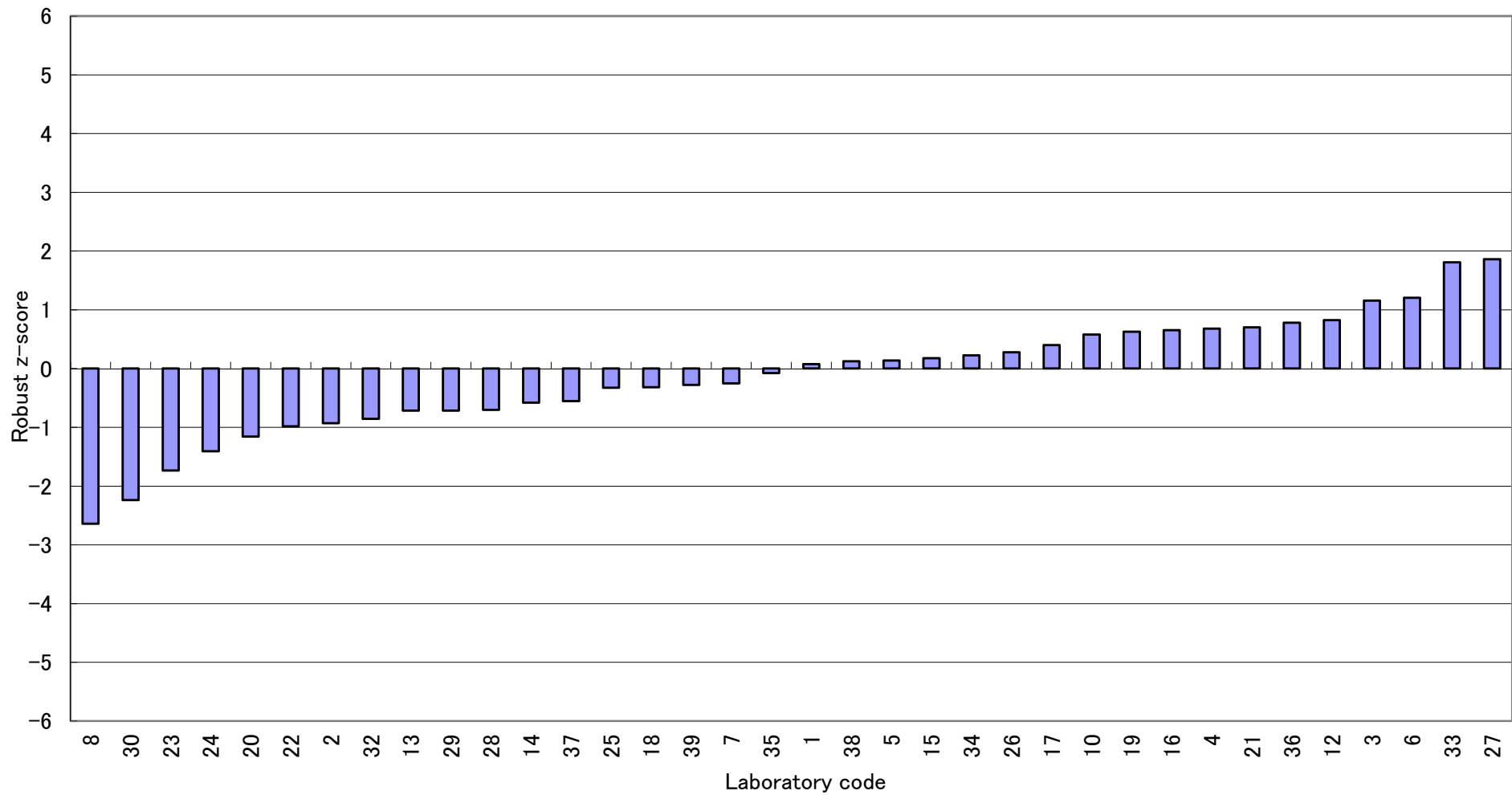


図-1-2 Robust z-score bar chart

たんぱく質②燃焼法 g/100g

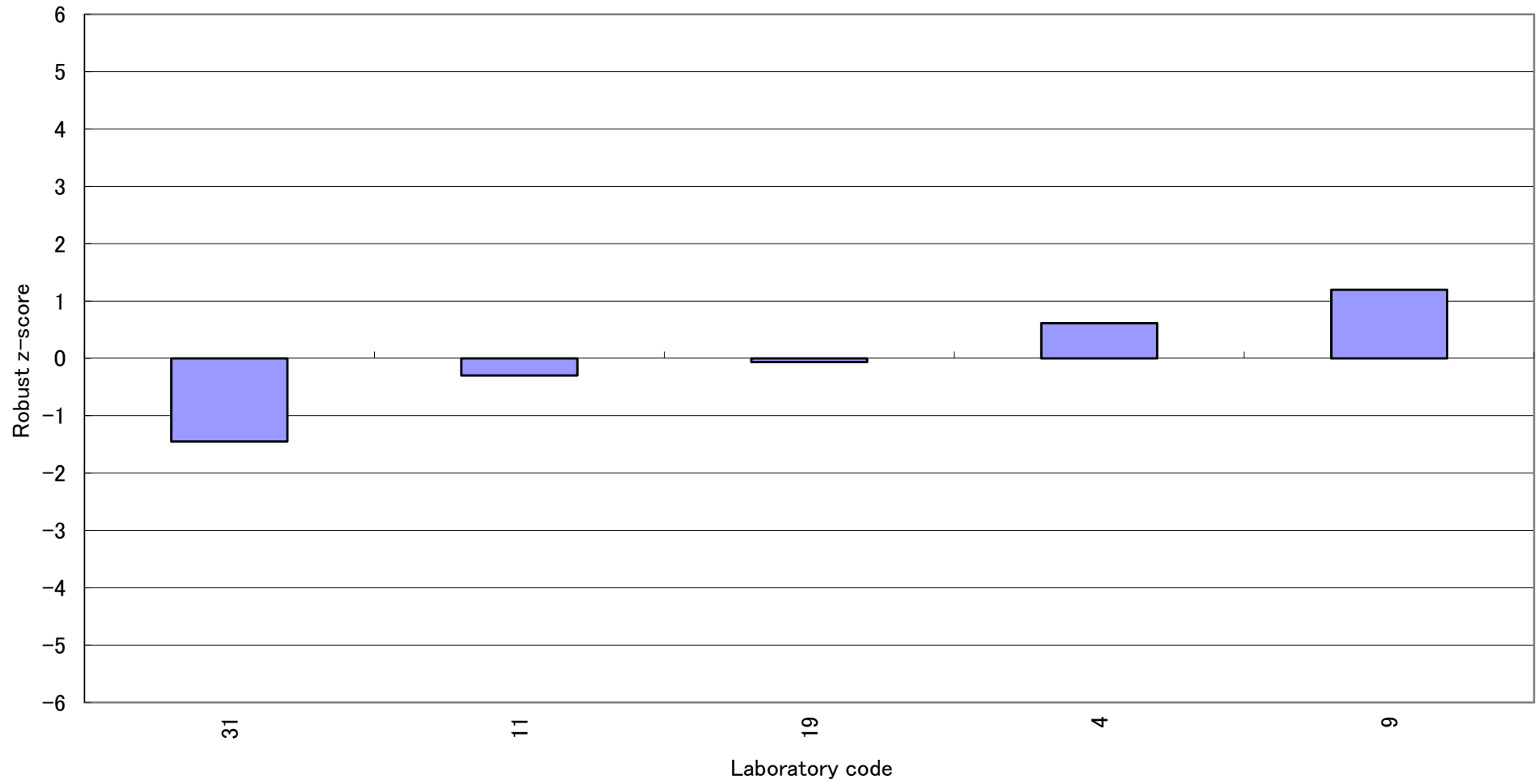


図-1-3 Robust z-score bar chart

■ 脂質 レーゼゴットリーブ法 g/100g

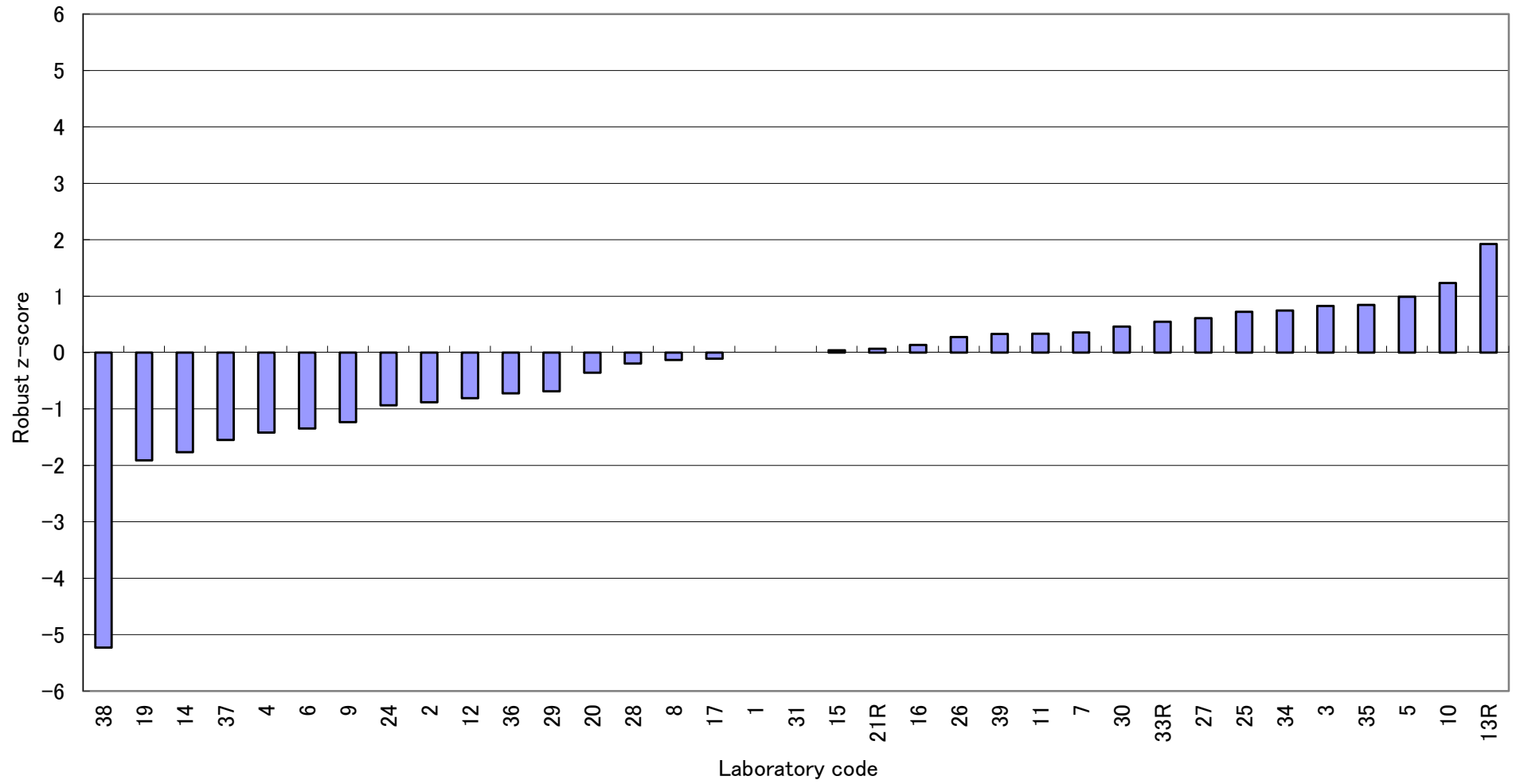
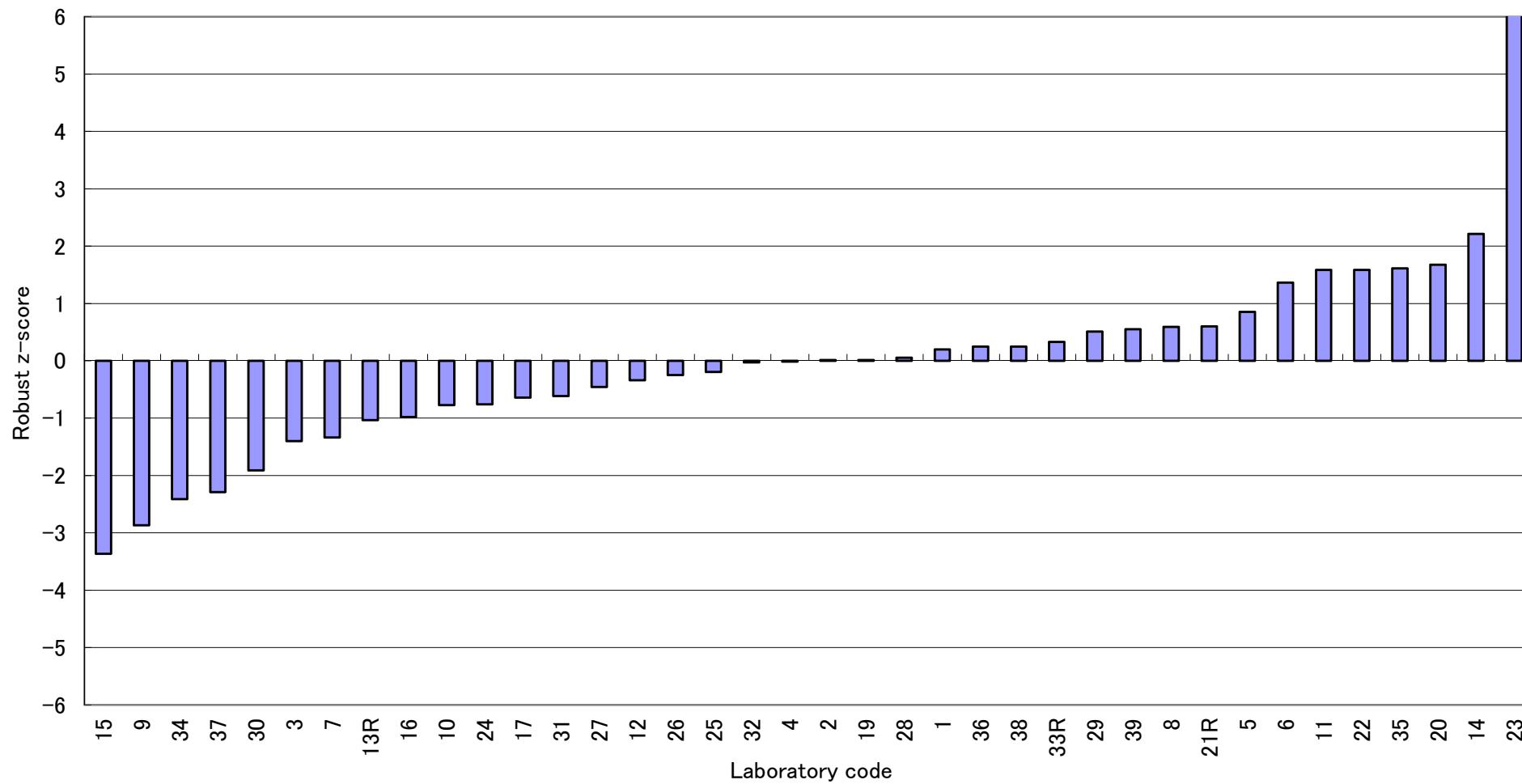


图-1-4 Robust z-score bar chart

■ 灰分 550°C g/100g



☒-1-5 Robust z-score bar chart

■水分 100°C g/100g

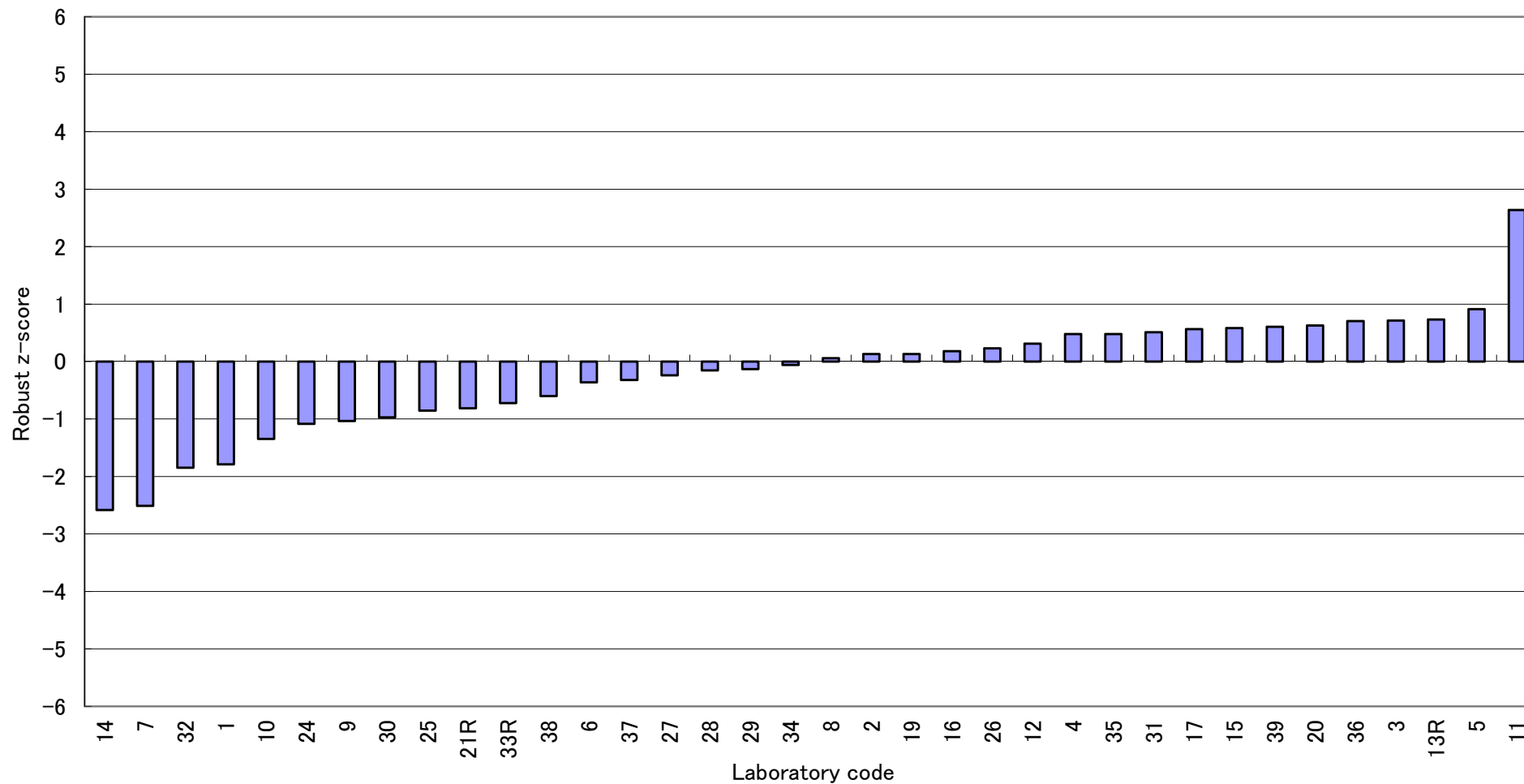


図-1-6 Robust z-score bar chart

■カルシウム mg/100g

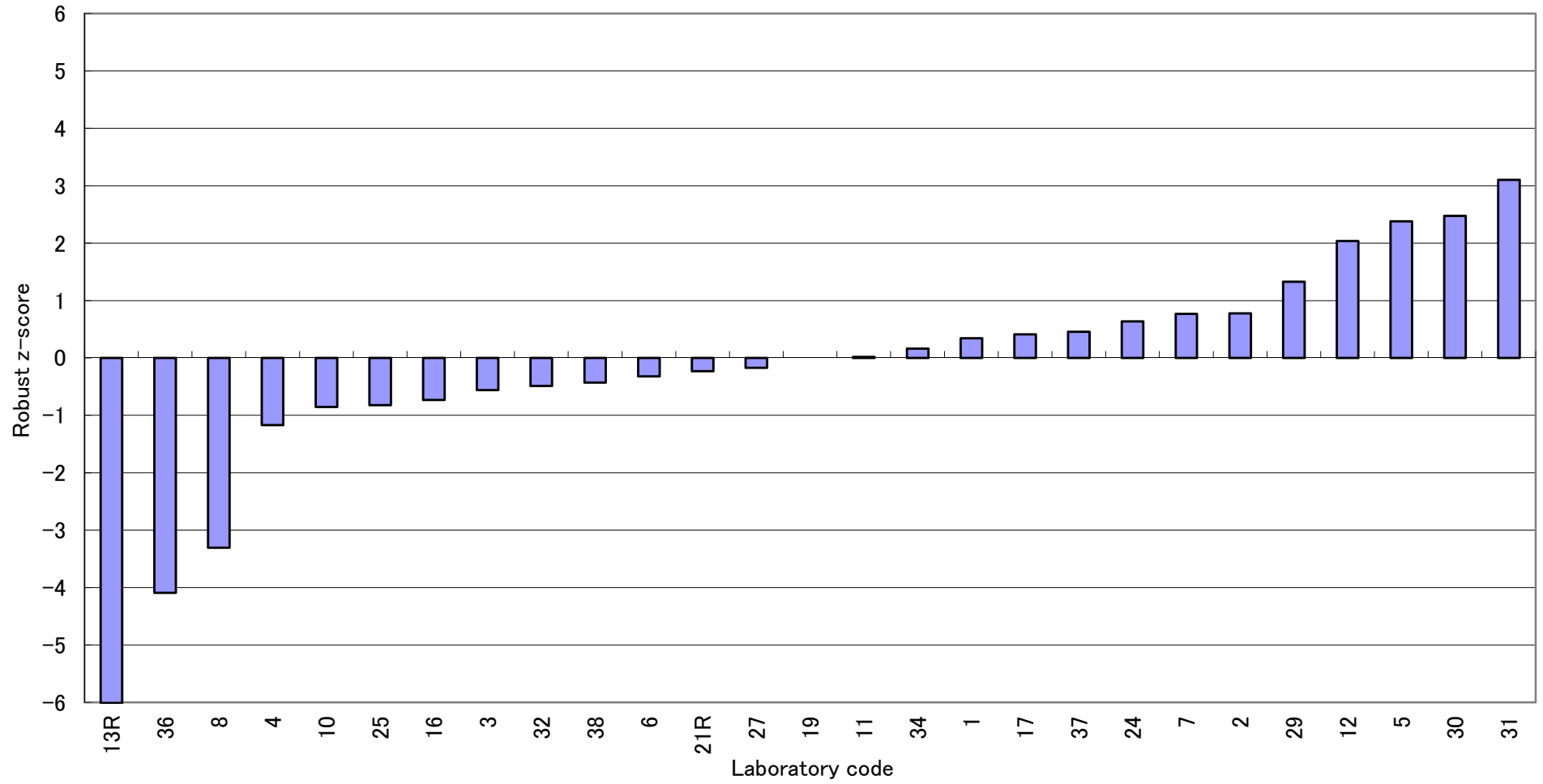


图-1-7 Robust z-score bar chart

■ 鉄 mg/100g

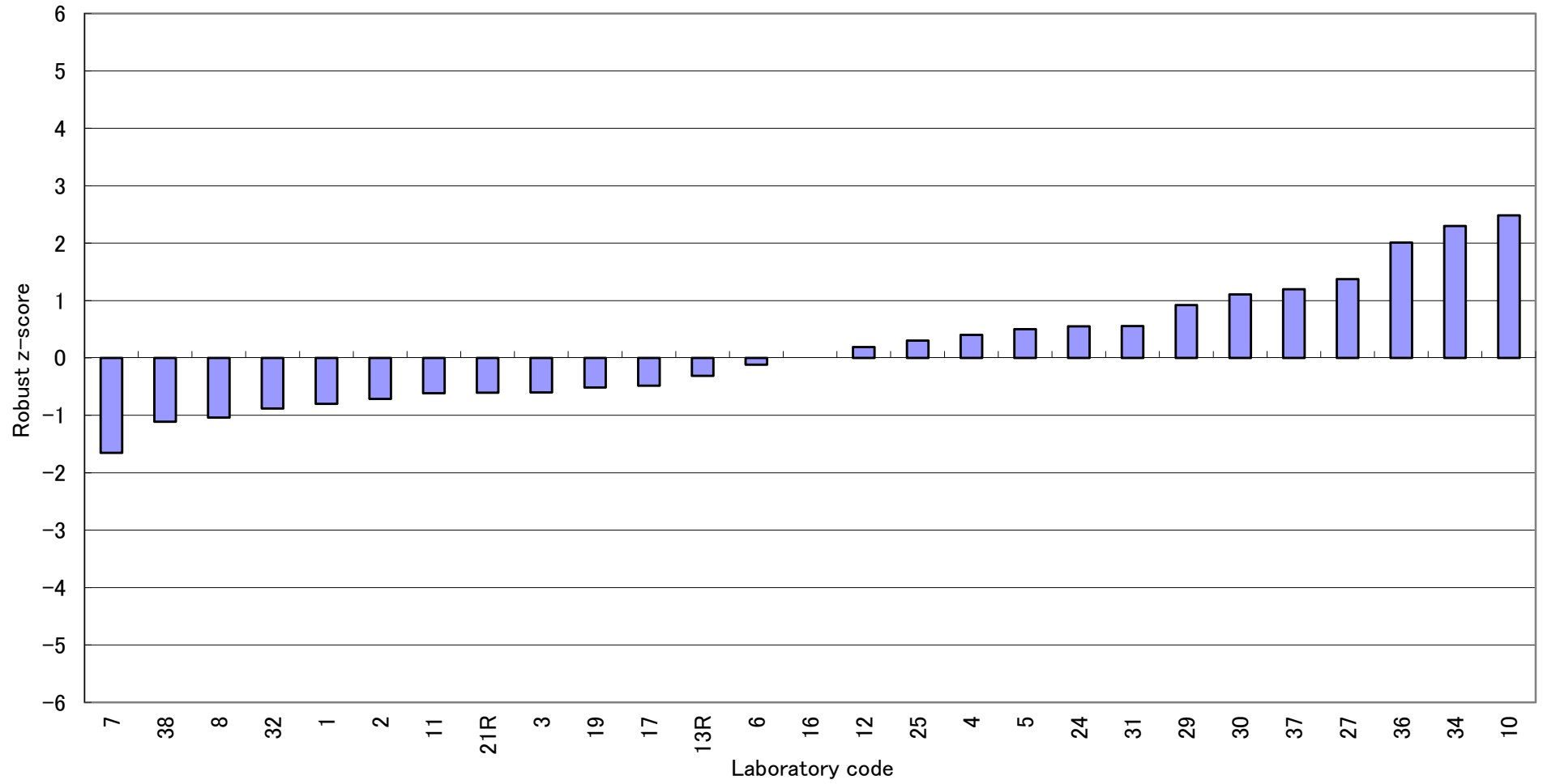
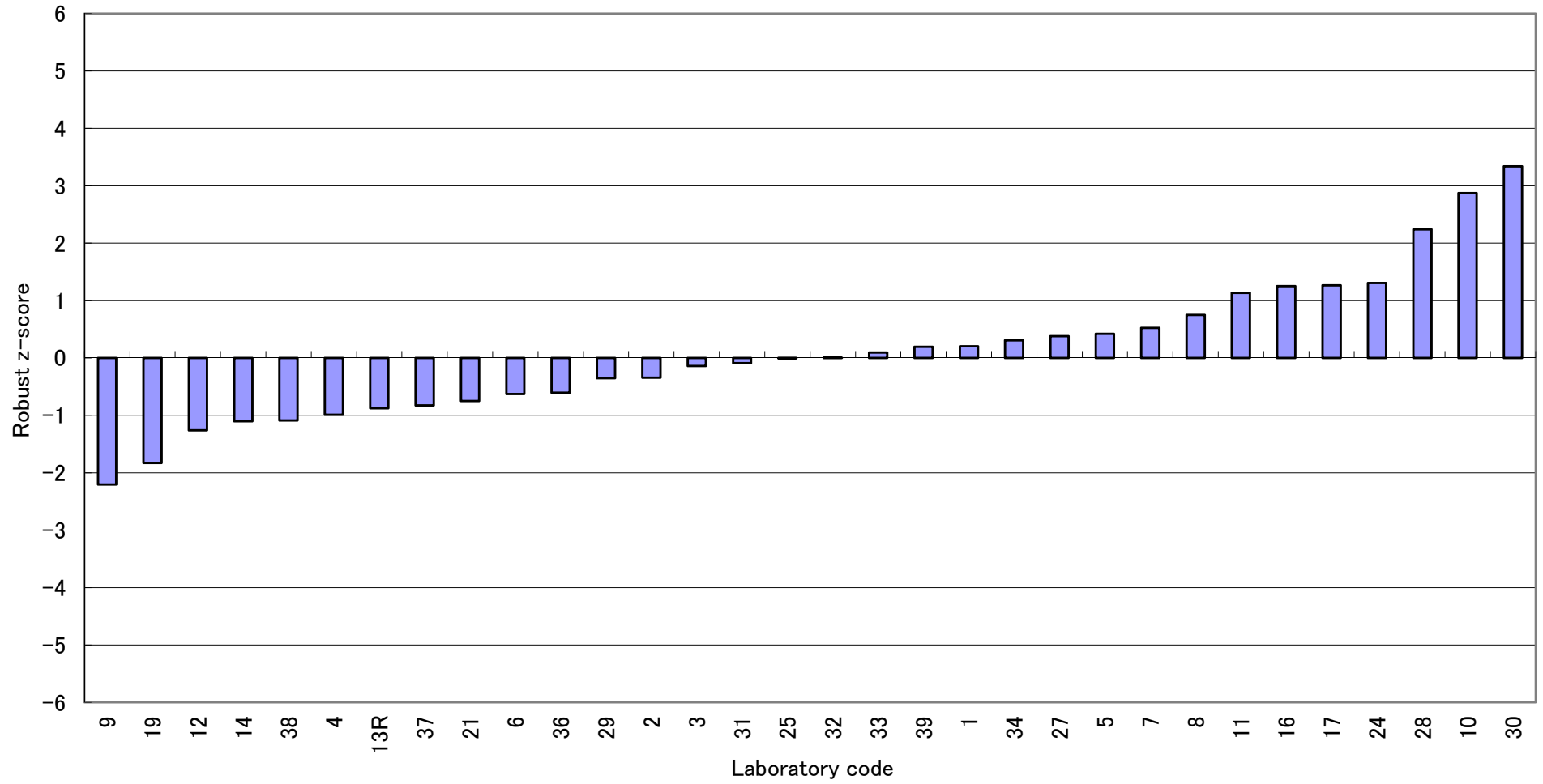


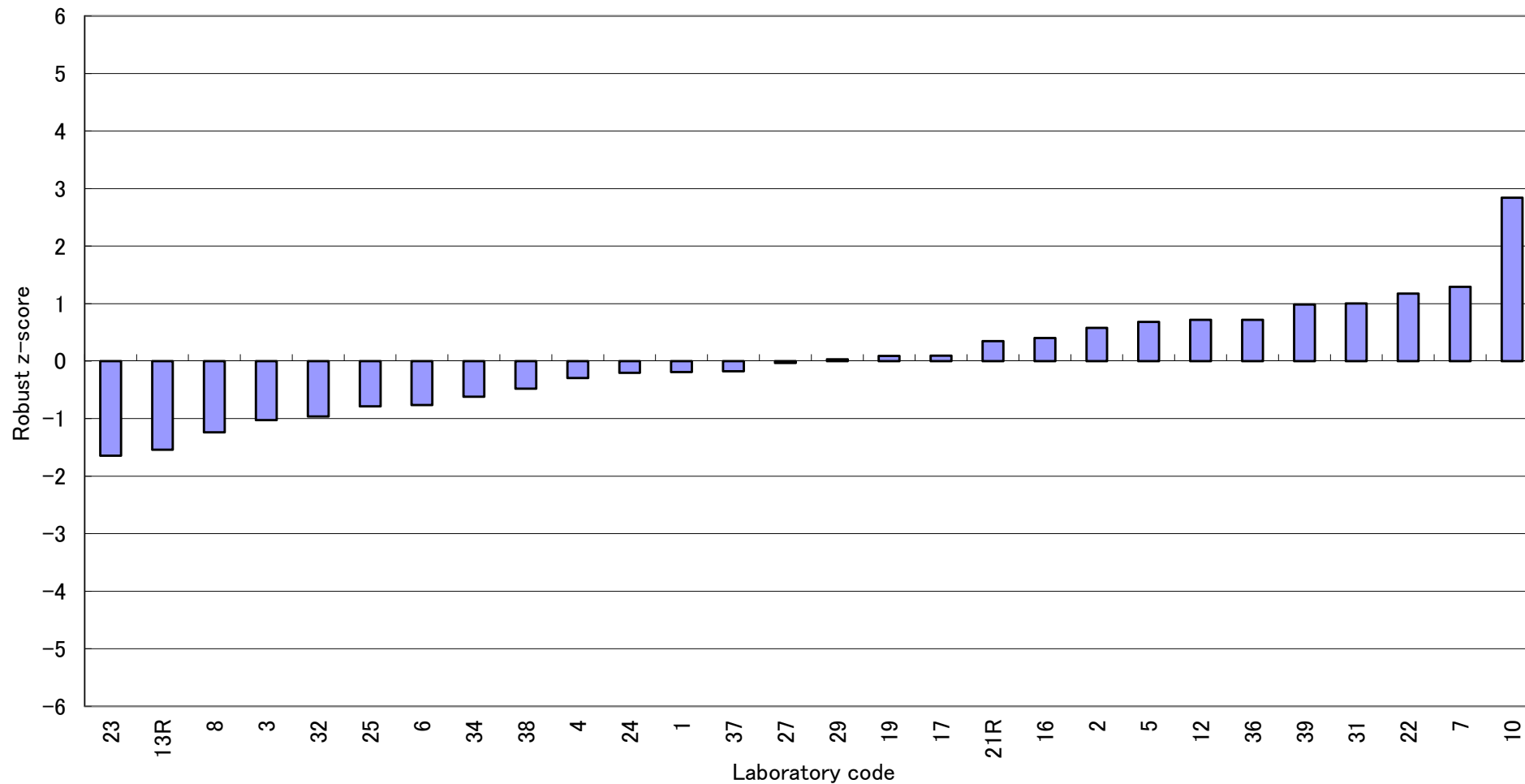
図-1-8 Robust z-score bar chart

■ナトリウム mg/100g



☒-1-9 Robust z-score bar chart

■リン mg/100g



5. 2 zスコアの分布

表-3 に各項目の z スコアの分布を示した。

表-3 分析項目ごとの z スコア別試験所の数

項 目	参加試験所数	z ≤2		2< z <3		z ≥3	
		数	割合	数	割合	数	割合
たんぱく質①	36	34	94%	2	6%	0	0%
たんぱく質②	5	5	100%	0	0%	0	0%
脂質	35	34	97%	0	0%	1	3%
灰分	38	32	84%	4	11%	2	5%
水分	36	33	92%	3	8%	0	0%
カルシウム	27	20	74%	3	11%	4	15%
鉄	27	24	89%	3	11%	0	0%
ナトリウム	32	28	88%	3	9%	1	3%
リン	28	27	96%	1	4%	0	0%

6. 考 察

6. 1 たんぱく質

表-2 に示すようにケルダール法の報告値 たんぱく質①では、通常のアVERAGEとロバストな平均値(robust average)とがよく一致しており、z スコアの絶対値も図 1-1 に示すように 3 を超える試験所がなく両サイドにバランスしている。標準偏差(SD)はロバストな標準偏差(NIQR)とほぼ一致しており、NIQRは Horwitz 式から推定される標準偏差との比が 0.6 で、全体として良好な室間精度の範囲にあると考えられる。

燃焼法による結果(たんぱく質②)を報告した試験所は 5 か所で、数が少ないため統計量の信頼性は低いですが、ケルダール法よりやや高めの値となっている。

6. 2 脂質

エーテル法を用いた 3 試験所(Lab 22, 23, 32)は極端に低い値を報告しており、統計計算から除外して欄外に掲載した。Lab 33 は試料を取り違えて報告されたため、正しい試料の値を再報告していただき、試験所コードは 33R として表示して統計計算を行った。当初の値は欄外に掲載した。

Lab 1, 35, 39 は酸分解法を使用し、Lab 12 は酸分解法に基づいた独自の前処理法のあとエーテル抽出法を適用したが、いずれもレーゼゴットリーブ法との差はみられない。

Lab 38 を除いて左右対称な分布をしており、ロバストな標準偏差(NIQR)は 0.84 g/100 g で、Horwitz 式から推定される標準偏差との比(HorRat)は 1.62 で脂質としては妥当な値である。Lab 38 はレーゼゴットリーブ法を適用している。中間報告書発行の後、アンモニア水とエタノールの洗液を抽出管に加える手順の改善を行って好結果が得られ、再試験値の報告がなされたので Lab 38R として欄外に掲載した。

6. 3 灰分

3 試験所(Lab 13, 23, 33)が z スコアの絶対値で極端に大きい値を報告したので、再検討を行ったところ、Lab 13, 33 から同じ条件での再実験値が報告された。再実験値を採用して統計計算をおこなった。最初に報告された値は、統計計算から除外して欄外に掲載した。また、中間報告書発行後 Lab 15 から再実験値が報告されたが、統計計算には含まず、欄外に掲載した。いずれも値が改善された理由は解明されていない。

定温での加熱時間と灰分との関係を図-2 に示すが、加熱時間が長くなるほど灰分は低くなる傾向がみられる。Lab 37 は加熱時間が長いこと低値を示した可能性がある。しかし、

Lab 9, 34 が他と比較して低値を示す理由は、報告された表 C-1 分析条件からだけでは解明しがたい。図-2 で Lab 9, 13, 33, 34, 37 (いずれも予熱を行っている) を除いて、予熱の有無で整理を行い図-3 に示す。大部分の試験所が予熱を行っており、予熱の有無は顕著ではない。

Lab 23 を除いて左右対称な分布をしており、ロバストな標準偏差 (*NIQR*) は 0.038 g/100 g で、Horwitz 式から推定される室間標準偏差との比 (*HorRat*) は 0.46 と低く妥当な値である。

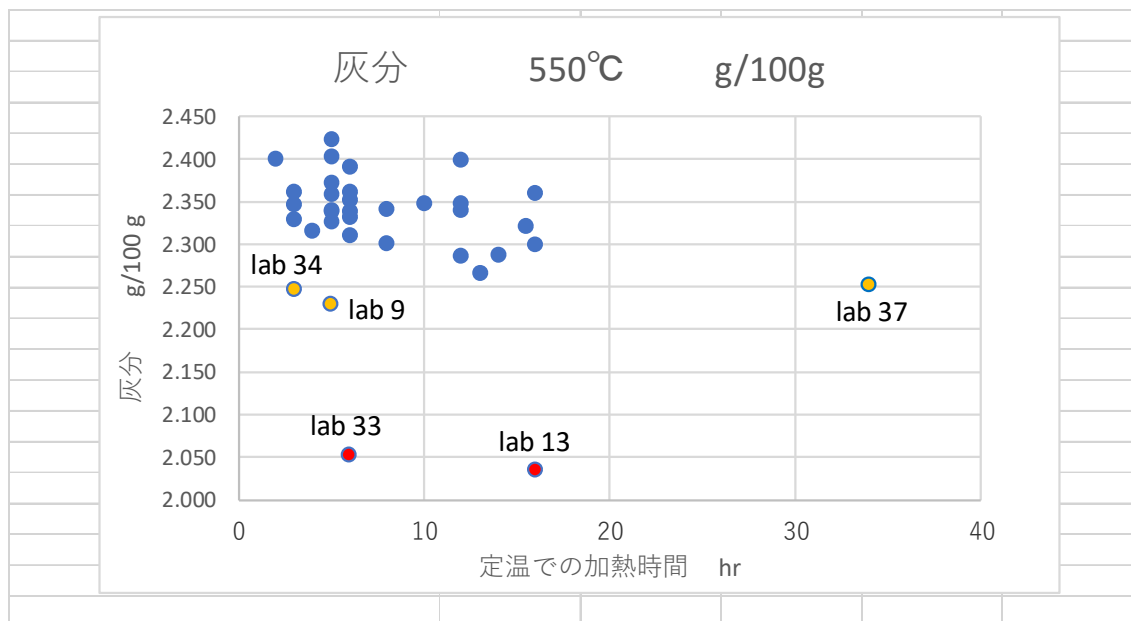


図-2 定温での加熱時間と灰分との関係

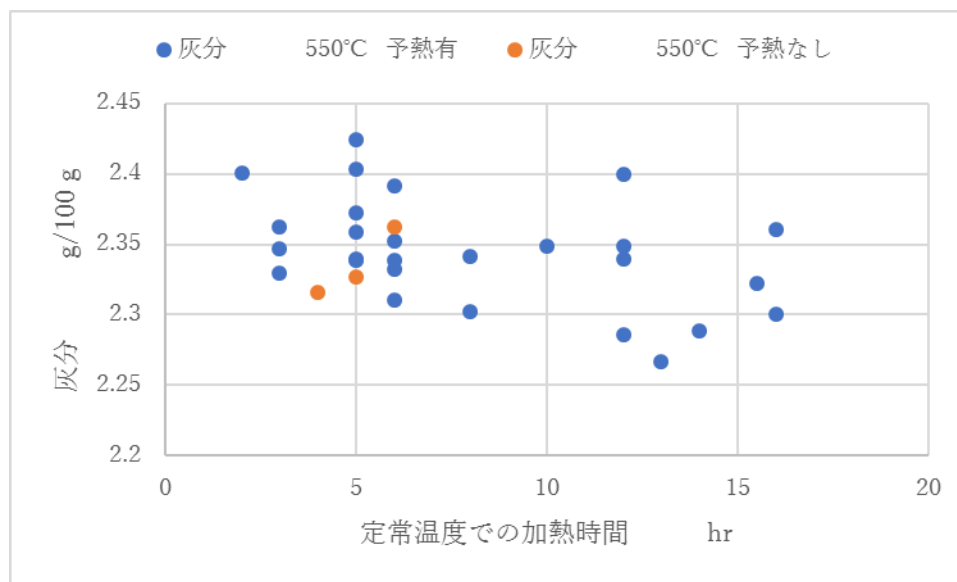


図-3 定温での加熱時間と灰分との関係 (予熱の有無)

6. 4 水分

2 試験所 (Lab 22, 23) が極端に高い値を報告しているが、指定の乾燥温度より高いためである (表 C-1 参照)。この 2 試験所は統計計算から除外して欄外に掲載した。

表-2 に示すように通常の平均値 (*average*) とロバストな平均値 (*robust average*) とがよく一致しており、*z* スコアの絶対値も図-1-5 に示すように 3 を超える試験所がない。標準偏差 (*SD*) はロバストな標準偏差 (*NIQR*) とほぼ一致しており、*NIQR* と Horwitz 式から推定さ

れる標準偏差との比(*HorRat*)が 0.89 で、全体として良好な室間精度の範囲にあると考えられる。

6.5 カルシウム

Lab 13 が極端に低い値を報告したため試験所に確認を行ったが、特に原因は究明できなかったため、そのまま評価を行った。この試験所を除いては、表-2 に示すように通常の平均値(*average*)とロバストな平均値(*robust average*)とはほぼ一致している。標準偏差(*SD*)はロバストな標準偏差(*NIQR*)のほぼ2倍で正規分布ではなくばらつきがやや大きいことを示唆している。*NIQR*と Horwitz 式から推定される標準偏差との比(*HorRat*)は 0.77 で、従来の傾向線より低い(参考資料 A, D 参照)が、*SD*で比較すると従来の傾向線なみである。

6.6 鉄

Lab 21 が極端に低い値を報告したため試験所に確認を行ったところ、希釈倍率をかけていなかったことが判明した。そのため正しく修正した値を採用して統計計算をおこなった。最初に報告された値は、統計計算から除外して欄外に掲載した。

表-2 に示すように通常の平均値(*average*)とロバストな平均値(*robust average*)とはほぼ一致している。また標準偏差(*SD*)はロバストな標準偏差(*NIQR*)とほぼ同等で、*NIQR*と Horwitz 式から推定される標準偏差との比(*HorRat*)が 0.68 で、全体としては良好な室間精度の範囲にあると考えられる。

今回からバックグラウンド値を報告していただき、表 C-1 に掲載した。今回の試料と比較すると、いずれの試験所のバックグラウンド値も十分低く、定量には影響していなかったと考えられる。

6.7 ナトリウム

Lab 13 が極端に高い値を報告し試験所に確認を行ったところ、トライアルとして前処理として灰分を測定したサンプルに塩酸溶液を加える方法で調製を行ったためであることが判明した。通常はマイクロウェーブ法を用いているため、その値を採用して統計計算をおこなった。最初に報告された値は、統計計算から除外して欄外に掲載した。

表-2 に示すように通常の平均値(*average*)はロバストな平均値(*robust average*)よりやや高く、また標準偏差(*SD*)はロバストな標準偏差(*NIQR*)よりもやや大きい。図-1-8 に見るように低い値の側より、高い値の側でばらつきが大きいことがわかる。*NIQR*と Horwitz 式から推定される標準偏差との比(*HorRat*)が 1.19 で、他の無機元素に比べて室間精度は大きい傾向にある(参考資料 A, D 参照)。

6.8 リン

Lab 21 が極端に低い値を報告し試験所に確認を行ったところ、手順書どおりの分析が行われていなかったため再分析値が報告され、その値を採用して統計計算をおこなった。最初に報告された値は、統計計算から除外して欄外に掲載した。

表-2 に示すように通常の平均値(*average*)はロバストな平均値(*robust average*)とほぼ等しく、また標準偏差(*SD*)はロバストな標準偏差(*NIQR*)と同等である。*z* スコアの絶対値も図 1-9 に示すように 3 を超える試験所がなく両サイドにバランスしている。*NIQR*と Horwitz 式から推定される標準偏差との比(*HorRat*)が 0.98 であり、また従来の傾向線と比較するとほぼ同等であった(参考資料 A, D 参照)。

7. 技能試験委員会

(公社)日本分析化学会では、技能試験の実施にあたり ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043)に従って、専門家及び試験の参加者等が委員として参加する技能試験全般についての諮問グループ(技能試験委員会)を設置し、技術上、統計手法等に関する意見を頂いている(委員名簿参照)。

参考：ISO/IEC 17043(JIS Q 17043)抜粋

“4.4.1.4 技能試験提供者は、関連する試験、校正、サンプリング又は検査、及び統計の分野に関して、必要な技術的専門知識及び経験を利用できなければならない。これは、必要ならば、諮問グループ（適切な名称のもの）を結成して達成してもよい。”

技 能 試 験 委 員 会 (順不同)

2017-04-17

	氏 名	所 属
委員長	松本 保輔	標準物質協議会
委 員	内山 一美	首都大学東京
	浅田 正三	元(独)製品評価技術基盤機構
	国村 伸裕	東京理科大学
	笹尾 照夫	(一社)日本環境測定分析協会
	平井 昭司	東京都市大学
	黒岩 貴芳	(国研)産業技術総合研究所
	四角目和広	(一財)化学物質評価研究機構
	山田 明子	(一財)日本食品分析センター
オブザーバー	須藤 和冬	元(株)三井化学分析センター
	保坂 守男	(公財)日本適合性認定協会
	磯 節子	(独)製品評価技術基盤機構
事務局	山澤 賢	(一財)化学物質評価研究機構
	三浦 隆志	(公社)日本分析化学会
	小島 勇夫	(公社)日本分析化学会
	大澤 隆雄	(公社)日本分析化学会
	柿田 和俊	(公社)日本分析化学会

参考資料 A 試料の調達と均質性試験

A.1 試料の調達と均質性試験の手順

市販の雪印びゅあ 1缶 820 g を 8 缶 (1 箱) 購入した。賞味期限が同日であること、作製時刻が秒単位で近接していることから、途中で「釜換え」などはなかったものと推察される。環境テクノス(株)にて 50 g 褐色ガラス瓶に入れ技能試験用試料とした。瓶詰の作業は (21~23) °C、相対湿度 (25~30) %の空調室で行った。

均質性試験については、ISO 13528:2015 に準拠し、(公社)日本分析化学会 技能試験品質マニュアルの「均質性試験実施手順書」(QPC-301)に従った。瓶詰の時刻をもとにほぼ等間隔に 2 瓶 1 組、計 10 組を採取し、番号を付して均質試験用試料とした。

8 項目の分析成分について均質性試験のための分析を行った。1 瓶の試料を十分混合した後二つに分割して 20 個の試料として分析した。20 個の試料の分析順序については乱数表を使ってランダムとした。

A.2 分析方法

- たんぱく質：窒素定量換算法 (係数 6.38)
- 脂肪：レーゼゴットリーブ法
- 灰分：直接灰化法 (550°C)
- 水分：常圧加熱乾燥法 (100°C)
- 鉄、カルシウム、リン：ICP-AES,
- ナトリウム：原子吸光光度法

A.3 均質性試験における統計計算手順

併行標準偏差 s_r は下記の式の s_r^2 から求めた。

$$s_r^2 = \frac{1}{2 \times 10} \sum_1^{10} (x_{i1} - x_{i2})^2 \quad (\text{A1})$$

ここで、 x_{i1} と x_{i2} はそれぞれ同一瓶内の試料を併行条件で求めた二つの値である。10 本の瓶で試験を行った。

瓶間標準偏差 (併行標準偏差を含む) s_{b+r} は下記の式の s_{b+r}^2 から求めた。

$$s_{b+r}^2 = \frac{1}{(10-1)} \sum_1^{10} \left(\bar{x}_i - \bar{x} \right)^2 + \frac{s_r^2}{2} \quad (\text{A2})$$

$$\begin{aligned} \text{ここで } \bar{x}_i &= \frac{(x_{i1} + x_{i2})}{2} \\ &= \sum_1^{10} \bar{x}_i \\ \bar{x} &= \frac{1}{10} \end{aligned}$$

瓶間標準偏差 (併行標準偏差を含まない実の瓶間標準偏差) s_b は下記の式の s_b^2 から求めた。

$$s_b^2 = s_{b+r}^2 - s_r^2 \quad (\text{A3})$$

データ数が少ない (N=10) 場合は、(A1) 式から求められる併行標準偏差 s_r と (A2) 式から求められる s_{b+r} に含まれる併行標準偏差分は等しいとは限らない。従って実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。その時はその絶対値の平方根に負号をつけて s_b とした。

A.4 均質性試験結果

均質性試験の結果を表-A1 及び図-A1 に示す。

瓶間標準偏差 s_b は、なかには負の値を示すものもあり、分析のばらつきの範囲で均質といえる。表-A1 には技能試験の室間（所間）標準偏差 $NIQR$ との比較を示す。均質性試験の段階では技能試験の $NIQR$ は参考資料 D の回帰式に従って推定計算し、技能試験用試料としての適合性を判定した。 $s_b/NIQR$ の値はいずれも 0.3 以下で瓶間の影響は少ないといえる。

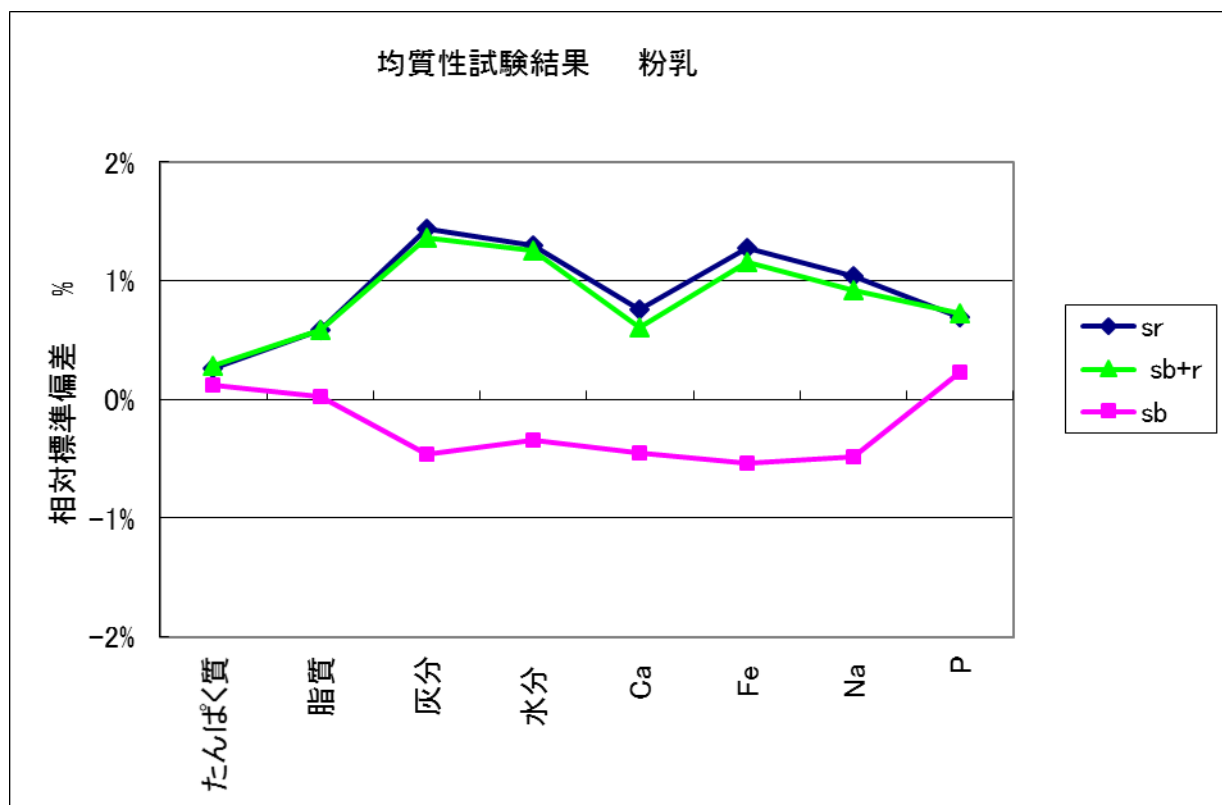


図-A1 均質性試験結果

表-A1 均質性試験結果

第12回食品分析技能試験 均質性試験結果 測定年月日:2016年11月16日 ~11月28日																
試料番号	たんぱく質		脂質		灰分		水分		Ca		Fe		Na		P	
	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2	測定1	測定2
1	11.982	11.989	28.335	28.694	2.254	2.284	2.722	2.753	373.3	370.3	7.388	7.259	169.1	172.1	183.6	185.1
2	12.012	11.990	28.548	28.687	2.285	2.285	2.738	2.717	373.9	367.5	7.437	7.223	171.0	173.8	184.2	183.8
3	11.996	12.040	28.216	28.363	2.297	2.194	2.706	2.737	369.1	372.0	7.264	7.373	172.6	169.8	185.5	187.9
4	11.956	11.967	28.457	28.530	2.306	2.282	2.690	2.664	367.8	372.8	7.182	7.374	171.5	167.0	183.7	183.1
5	12.001	11.888	28.396	28.457	2.265	2.282	2.644	2.769	368.0	371.3	7.383	7.252	169.7	171.9	182.1	185.6
6	11.984	12.021	28.228	28.471	2.309	2.271	2.680	2.748	368.7	371.4	7.169	7.317	171.4	170.3	183.6	184.4
7	11.998	11.987	28.406	28.622	2.269	2.328	2.718	2.706	368.4	371.6	7.319	7.422	171.3	171.8	184.7	185.3
8	12.023	12.013	28.277	28.385	2.216	2.261	2.674	2.710	372.9	371.5	7.251	7.310	170.4	171.5	184.0	182.3
9	12.012	12.047	28.871	28.411	2.284	2.240	2.703	2.702	367.2	373.8	7.283	7.248	169.8	169.8	184.0	184.7
10	11.996	11.968	28.546	28.344	2.264	2.251	2.764	2.753	368.4	368.6	7.138	7.227	171.3	168.1	185.2	182.5
Average	11.994		28.462		2.271		2.715		370.4		7.29		170.7		184.3	
	<i>s</i>	<i>RSD(CV)</i>	<i>s</i>	<i>RSD(CV)</i>	<i>s</i>	<i>RSD(CV)</i>	<i>s</i>	<i>RSD(CV)</i>	<i>s</i>	<i>RSD(CV)</i>	<i>s</i>	<i>RSD(CV)</i>	<i>s</i>	<i>RSD(CV)</i>	<i>s</i>	<i>RSD(CV)</i>
<i>s_r</i>	0.031	0.26%	0.166	0.58%	0.033	1.44%	0.035	1.30%	2.805	0.76%	0.0931	1.28%	1.770	1.04%	1.274	0.69%
<i>s_{b+r}</i>	0.034	0.29%	0.166	0.58%	0.031	1.36%	0.034	1.25%	2.241	0.60%	0.0846	1.16%	1.563	0.92%	1.344	0.73%
<i>s_b*</i>	0.015	0.12%	0.006	0.02%	-0.011	-0.46%	-0.009	-0.34%	-1.687	-0.46%	-0.0390	-0.53%	-0.832	-0.49%	0.429	0.23%
*注:(<i>s_b</i>) ² がマイナス値になる場合は、便宜的に、その絶対値の平方根に負号をつけて <i>s_b</i> とした。																
<i>NIQR**</i>	0.209		1.017		0.080		0.210		36.717		0.612		27.332		7.697	
<i>Median</i>	11.945		26.970		2.340		2.806		364.750		7.872		172.900		187.110	
<i>NIQR</i>	0.199		0.840		0.038		0.149		13.102		0.442		10.681		9.433	
<i>s_b/NIQR**</i>	0.07		0.01		-0.13		-0.04		-0.05		-0.06		-0.03		0.06	
<i>s_b/NIQR</i>	0.07		0.01		-0.28		-0.06		-0.13		-0.09		-0.08		0.05	
**注:均質性試験時点で推定した技能試験のNIQR(参考資料Dの回帰式より推定)																
	たんぱく質	脂質	灰分	水分	Ca	Fe	Na	P								
<i>s_r</i>	0.26%	0.58%	1.44%	1.30%	0.76%	1.28%	1.04%	0.69%								
<i>s_{b+r}</i>	0.29%	0.58%	1.36%	1.25%	0.60%	1.16%	0.92%	0.73%								
<i>s_b</i>	0.12%	0.02%	-0.46%	-0.34%	-0.46%	-0.53%	-0.49%	0.23%								

第12回 食品成分分析 技能試験実施要領

(公社)日本分析化学会
技能試験委員会
委員長 松本 保輔

1. 分析試料

調製粉乳 50g、褐色ガラス瓶入り 1本

2. 分析対象

たんぱく質、脂質、灰分、水分、カルシウム、鉄、ナトリウム、リン(計8成分)。

但し、たんぱく質の分析方法はケルダール法と燃焼法とし、実質9項目となる。

但し、分析成分は希望する項目のみ選択することも許される。

3. 分析方法

ガラス瓶を開封した後はなるべく短期間に全ての分析を行なう。

分析方法は、消費者庁食品表示法「食品表示基準について 別添 栄養成分等の分析方法等」(消食表第139号 平成27年3月30日)に示された方法による。

報告用紙の記入欄には、下記から選択して番号を記入する。これら以外の方法によった場合は、「その他」とし、分析方法名を記入する。必要な場合は、方法の概要や採用の理由を別紙で報告する。

たんぱく質

窒素定量換算法 1)ケルダール法 及び 2)燃焼法

脂質

1)レーゼゴットリーブ法

灰分

1)直接灰化法

水分

1)常圧加熱乾燥法

カルシウム

1)過マンガン酸カリウム容量法、2)原子吸光光度法、
3)誘導結合プラズマ発光分析法

鉄

1)オルトフェナントロリン吸光光度法、2)原子吸光光度法、
3)誘導結合プラズマ発光分析法

ナトリウム

1)原子吸光光度法(灰化法)、2)原子吸光光度法(塩酸抽出法)、
3)誘導結合プラズマ発光分析法

リン

1)バナドモリブデン酸吸光光度法、2)モリブデンブルー吸光光度法、
3)誘導結合プラズマ発光分析法

4. 分析回数と報告

(1) 配付された試料からそれぞれ分析試料2点を採取し、併行条件(試料を同時に採取し、一連の分析作業を併行して実施する)で分析を行う。

(2) 報告シート(1)に分析結果を記入する。分析結果の桁数は4桁とする。

(3) 分析条件などの調査事項を報告シート(2)に記入する。

Fe については、バックグラウンド値を報告する。詳細は、報告シートの（注）を参照下さい。

(4) 報告シートのダウンロードとアップロードの仕方

日本分析化学会ホームページ (<http://www.jsac.jp>) → 左上 Navigation 「技能試験」 → 「2-2 食品成分の分析」 → 「第 12 回食品分析技能試験」の結果報告シート Excel ファイルをダウンロードし、結果と分析条件など必要事項をご記入のうえ、同じ結果報告シート欄の「ここを」をクリックし記載された手順でアップロードしてください。

5. 技能試験結果の評価

- (1) 報告された 2 個の分析値の平均値を事務局で計算して評価の対象とする。
- (2) ISO/IEC 17043 に従い z スコアを計算して報告書に掲載する。

6. 報告期限

2017 年 3 月 17 日 (金)

7. 今後のスケジュール

中間報告書の発行送付：2017 年 4 月 21 日 (インプット数字と統計処理方法などについての試験所サイドでの確認をしていただきます。)

最終報告書の発行送付：2017 年 5 月 26 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 305 号

(公社)日本分析化学会 技能試験事務局

E-mail : shokuhin-pro.test@jsac.or.jp 又は crmpt@ml.jsac.or.jp

TEL : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572

参考資料 C 参加試験所の分析条件

参加試験所が採用した分析方法と主な分析条件

分析方法の番号は参考資料 B 「3. 分析方法」の番号（報告シートの注*に同じ）を参照。

前処理法の番号は下記の通りである。

カルシウム、鉄、リン	(1) 乾式灰化法 (2) 湿式灰化法 (3) マイクロ波灰化法
ナトリウム	(1) 塩酸抽出法 (2) 乾式灰化法 (3) 湿式灰化法 (4) マイクロ波灰化法

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	1	2	3	4	5	6	7
たんぱく質①ケルダール法	試料量 g	1.0776	1	0.4	1	0.5	0.5	0.5
	換算係数	6.38	6.25	6.38	6.38	6.25	6.38	6.38
	分解促進剤	あり(硫酸銅五水和物)	硫酸カリウム：硫酸銅(Ⅱ)五水和物 9:1	ケルタブ (4.5gK ₂ SO ₄ , 0.5gCuSO ₄ ·5H ₂ O)	ケルタブ	硫酸銅使用	ケルタブKPC 5g	ケルタブ1錠
	②燃焼法以外のその他の方法の場合は記入	1				-		
たんぱく質②燃焼法	試料量 g				0.2	-		
	換算係数				6.38	-		
	燃焼温度 °C				950	-		
	検量線作成用標準品名				EDTA	-		
脂質	分析方法(注*の番号を記入)	2 酸分解法	1	1)	1)	1)	1	1)
	試料量 g	2.5867	1	0.5	2	1 g	1.5	1

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	1	2	3	4	5	6	7
灰分 550 °C	分析方法（注*の番号を記入）	1	1	1)	1)	1	1	1)
	試料量 g	2.6246	2	1	3	3.5 g	2	3
	灰化温度 °C	550	550	550	550	550 °C	500	600
	予備加熱の有無	あり	有	有	有	有	有	有
	昇温速度		100°C/1hr	6°C/分	550°Cまで1時間	5°C/min	115°C/hr	30°C/min
	定温での加熱時間 hr	3	12	12	6	5 hr	6	14
水分 105 °C	分析方法（注*の番号を記入）	1	1	1)	1)	1)	1	1)
	試料量 g	2.6315	2	1	5	2 g	1.5	2
	乾燥温度 °C	100	105	100	100	100 °C	100	105
	乾燥時間 時間	4	2	5	4	4時間～（恒量に達するまで）	5	4
	乾燥助剤の名称	なし		無		使用なし	無	

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	1	2	3	4	5	6	7
カルシウム	分析方法（注*の番号を記入）	2	3	2)	2)	3)	3	4) 誘導結合 プラズマ質量 分析法
	試料量 g	8.1888	1	2.5	5	1 g	2	0.5
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	1	1	(2)	(1)	(2)	1	3)
鉄	分析方法（注*の番号を記入）	2	3	1)	2)	3)	3	4) 誘導結合 プラズマ質量 分析法
	試料量 g	8.1888	1	2.5	5	1 g	2	0.5
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	1	1	(2)	(1)	(2)	1	3)
	バックグラウンド値	0.12			0.0011	0.027	0.28	0.03406
ナトリウム	分析方法（注*の番号を記入）	1	1	2)	2)	2)	1	4) 誘導結合 プラズマ質量 分析法
	試料量 g	8.1888	1	0.3	1	0.5 g	2	0.5
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	2	2	(1)	(1)	(1)	2	4)

表C-1 参加試験所の分析条件

成 分	分析条件↓試験所番号→	1	2	3	4	5	6	7
リン	分析方法（注*の番号を記入）	2	3	1)	1)	3)	3	4) 誘導結合 プラズマ質量 分析法
	試料量 g	8.1888	1	2.5	5	1 g	2	0.5
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	1	1	(2)	(1)	(2)	1	3)

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	8	9	10	11	12	13	14
たんぱく質①ケルダール法	試料量 g	0.3		0.5g		0.4と0.6	0.2	0.500g
	換算係数	6.38		6.38		6.38	6.38	6.38
	分解促進剤	硫酸銅(Ⅱ) 五水和物		ケルタブC1 錠		KJELTABS-C	ケルタブC	ケルタブ CU4.5
	②燃焼法以外のその他の方法の場合は記入	-					-	
たんぱく質②燃焼法	試料量 g	-	①0.3163 ② 0.3292		0.15			-
	換算係数	-	6.38		6.38			-
	燃焼温度 °C	-	870		870			-
	検量線作成用標準品名	-	アスパラギン 酸ナトリウム		DL-アスパラ ギン酸			-
脂質	分析方法(注*の番号を記入)	1	1	1	1	2 酸分解前処理後エーテル抽出法	1	1
	試料量 g	1	①3.2567 ② 3.3067	1g	1	2.2	1	1.5000g

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	8	9	10	11	12	13	14
灰分 550 °C	分析方法（注*の番号を記入）	1	1	1	1	1	1	1
	試料量 g	3	①2.7096 ② 2.8396	2g	3	1.5	2	1.0000g
	灰化温度 °C	550	550	550°C	550	550	550	550°C
	予備加熱の有無	有	有	無	有	無	有	有
	昇温速度	-				30°C/分		-
	定温での加熱時間 hr	3	5		12	5	16	5hr
水分 105 °C	分析方法（注*の番号を記入）	1	1	1	1	1	1	1
	試料量 g	3	①3.002 ② 2.9937	3g	1~1.5	3	2	3.0000g
	乾燥温度 °C	100	105	100°C	105	105	100	100
	乾燥時間 時間	4	5	4時間	4	2	4	4
	乾燥助剤の名称	セライト	なし	ハイフロスーパーセル	無し	使用せず		なし

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	8	9	10	11	12	13	14
カルシウム	分析方法（注*の番号を記入）	3		2	2	3	2	-
	試料量 g	1		2g	0.5	0.5	0.2	-
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	2		2	1	3	3	-
鉄	分析方法（注*の番号を記入）	2		2	2	3	2	-
	試料量 g	1		2g	1	0.5	0.2	-
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	2		2	1	3	3	-
	バックグラウンド値	0.1432		0.01mg/100g		0.00031	0.8	-
ナトリウム	分析方法（注*の番号を記入）	2	2	2	2	3	1	2
	試料量 g	0.5	①1.4020 ②1.1243	2g	0.5	0.5	2	2.000g
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	1	1	1	1	4	2	1

表C-1 参加試験所の分析条件

成 分	分析条件↓試験所番号→	8	9	10	11	12	13	14
リン	分析方法（注*の番号を記入）	1		2		3	2	-
	試料量 g	1		2g		0.5	0.2	-
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	2		2		3	3	-

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	15	16	17	18	19	20	21
たんぱく質①ケルダール法	試料量 g	1g	1	0.2	1	1	0.2	0.90g
	換算係数	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.25	6.38
	分解促進剤	硫酸カリウム4.5gと硫酸銅(Ⅱ)0.5gを混合	ケルタブ使用	ケルタブ	ケルタブCu/4.5	K ₂ S ₂ O ₈ :TiO ₂ :CuSO ₄ ・5H ₂ O=5g:0.15g:0.15g	硫酸カリウム	ケルタブ1錠(K ₂ S ₂ O ₈ 4.5g/CUSO ₄ 0.5g)
	②燃焼法以外のその他の方法の場合は記入			自動化装置(ケルテック)				
たんぱく質②燃焼法	試料量 g					0.3		
	換算係数					6.38		
	燃焼温度 °C					1100		
	検量線作成用標準品名					EDTA		
脂質	分析方法(注*の番号を記入)	1)レーゼゴットリーブ法	1	1)		1	1	1)
	試料量 g	1g	1	1		2	2	1

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	15	16	17	18	19	20	21
灰分 550 °C	分析方法（注*の番号を記入）	1) 直接灰化法	1	1)		1	1	1)
	試料量 g	2g	3	2		5	2	4
	灰化温度 °C	550°C	550	550		550	550	550
	予備加熱の有無	有		有		有	有	無
	昇温速度			-		約14°C/min	100°C/h	7
	定温での加熱時間 hr		8	-		5	5	6
水分 105 °C	分析方法（注*の番号を記入）	1) 常圧加熱乾燥法	1	1)		1	1	1)
	試料量 g	2g	2	1		2	2	2
	乾燥温度 °C	105°C	100	100		100	105	100
	乾燥時間 時間	4時間	4	4		4	4	4
	乾燥助剤の名称		使用せず	無				

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	15	16	17	18	19	20	21
カルシウム	分析方法（注*の番号を記入）		2	2)		2		2)
	試料量 g		3	0.5		5		4
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）		1	-2		1		(1)
鉄	分析方法（注*の番号を記入）		2	2)		2		2)
	試料量 g		3	2		4		4
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）		1	-2		1		(1)
	バックグラウンド値		0.0017					
ナトリウム	分析方法（注*の番号を記入）		2	2)		1		1)
	試料量 g		1	1		2		4
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）		1	-1		2		(2)

表C-1 参加試験所の分析条件

成 分	分析条件↓試験所番号→	15	16	17	18	19	20	21
リン	分析方法（注*の番号を記入）		2	3)		1		1)
	試料量 g		3	1		5		2
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）		1	-2		1		(1)

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	22	23	24	25	26	27	28
たんぱく質①ケルダール法	試料量 g	1	1	0.5	3	0.5g	0.05	1.074、1.030
	換算係数	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38	6.38
	分解促進剤	ケルタブ	ケルダール	ケルタブCQ	ケルタブ	K ₂ S ₀ 4 (10%CuS ₀ 4・5H ₂ O)	ケルタブC	硫酸カリウムと硫酸銅(Ⅱ)五水和物(9:1)
	②燃焼法以外のその他の方法の場合は記入					-		-
たんぱく質②燃焼法	試料量 g					-		-
	換算係数					-		-
	燃焼温度 °C					-		-
	検量線作成用標準品名					-		-
脂質	分析方法(注*の番号を記入)	2(エーテル抽出法)	2(エーテル抽出法)	1	1	1	1	1)
	試料量 g	9	10	1	1	1g	1	2.0168、2.0111

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	22	23	24	25	26	27	28
灰分 550 °C	分析方法（注*の番号を記入）	1	1	1	1	1	1	1)
	試料量 g	3	3	3	5	5g	0.5	2.0120、 2.0158
	灰化温度 °C	550	550	550	550	550°C	550	550
	予備加熱の有無	無		有	有	有	有	有
	昇温速度			1.67°C/min		-	17°C~550°C 19分	-
	定温での加熱時間 hr			6	6	3hr	15.5	8
水分 105 °C	分析方法（注*の番号を記入）	1	1	1	1	1	1	1)
	試料量 g	3	5	3	2	2g	2	3.0070、 3.0079
	乾燥温度 °C	135	135	105	100	100°C	100	100
	乾燥時間 時間	2	2	4	4	4時間	3	4
	乾燥助剤の名称					-	なし	-

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	22	23	24	25	26	27	28
カルシウム	分析方法（注*の番号を記入）			2	2	-	2	-
	試料量 g			3	5	-	0.5	-
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）			1	1	-	1	-
鉄	分析方法（注*の番号を記入）			2	2	-	2	-
	試料量 g			1	5	-	0.5	-
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）			1	1	-	1	-
	バックグラウンド値					-	0.066	-
ナトリウム	分析方法（注*の番号を記入）			1	1	-	1	3)
	試料量 g			3	5	-	0.5	2.0095、 2.0192
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）			2	2	-	2	1

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	22	23	24	25	26	27	28
リン	分析方法（注*の番号を記入）	1	1	1	2	-	1	-
	試料量 g	3	3	1	5	-	0.5	-
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	1	1	1	1	-	1	-

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	29	30	31	32	33	34	35
たんぱく質①ケルダール法	試料量 g	0.5及び1	1.0011 g、 1.0091 g		2.264	1	0.2	0.5 g
	換算係数	6.25	6.25		6.38	6.38	6.38	6.25
	分解促進剤	ケルタブC	ケルタブ		硫酸カリウム：硫酸銅(Ⅱ)五水和物 =4：1	ケルタブC	kjeltabs Cu /4.5	KJELTABS-C
	②燃焼法以外のその他の方法の場合は記入		自動化装置(ケルテック)			-		
たんぱく質②燃焼法	試料量 g			0.25		-		
	換算係数			6.38		-		
	燃焼温度 °C			870		-		
	検量線作成用標準品名			アスパラギン酸		-		
脂質	分析方法(注*の番号を記入)	1)	1)	1	2 エーテル抽出法	1	1)	2)…酸分解法
	試料量 g	1.5及び2	1.3780 g、 1.6311 g	2	3.033	1	0.5	2 g

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	29	30	31	32	33	34	35
灰分 550 °C	分析方法 (注*の番号を記入)	1)	1)	1	1	1	1)	1)
	試料量 g	0.5及び1	1.0122 1.0097	2	3.005	1	1	2 g
	灰化温度 °C	550	550	550	550	550	550	550°C
	予備加熱の有無	有	有	無	有	有	有	有り
	昇温速度			100°C/1hr	—	-	18°C/min	
	定温での加熱時間 hr	5	13	4	5	6	3	2 h r
水分 105 °C	分析方法 (注*の番号を記入)	1)	2)減圧乾燥法	1	1	1	1)	1)
	試料量 g	2及び3	1.0164g、 1.0469g	2	3.005	2	2	2 g
	乾燥温度 °C	100	105	100	100	100	100	105°C
	乾燥時間 時間	4	1.5	7	4	4	4	4 時間
	乾燥助剤の名称		無	なし	—	海砂		

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	29	30	31	32	33	34	35
カルシウム	分析方法（注*の番号を記入）	2)	4)	3	2	-	2)	
	試料量 g	2	2.3932 2.3599	0.2	2.582	-	1	
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	(1)	1)	3	1	-	(1)	
鉄	分析方法（注*の番号を記入）	1)	4)	3	2	-	2)	
	試料量 g	2	2.1538 2.0980	0.2	2.582	-	1	
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	(1)	1)	3	1	-	(1)	
	バックグラウンド値	-	0.002	0.00027	0.001803	-	0.26	
ナトリウム	分析方法（注*の番号を記入）	3)	4)	3	1	1	2)	
	試料量 g	1	2.3932 2.3599	0.2	2.582	1	1	
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	(1)	2)	3	2	2	(1)	

表C-1 参加試験所の分析条件

成 分	分析条件↓試験所番号→	29	30	31	32	33	34	35
リン	分析方法（注*の番号を記入）	1)		3	2	-	2)	
	試料量 g	3		0.2	2.582	-	1	
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	(1)		3	1	-	(1)	

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	36	37	38	39
たんぱく質①ケルダール法	試料量 g	0.3	1	1	0.5g
	換算係数	6.38	6.38	6.38	6.25
	分解促進剤	ケルタブ	K ₂ S ₀₄ :CuS ₀₄ = 4.5:0.5	あり	ケルタブ (FOSSジャパン) 1錠当たり 5g (4.5g K ₂ S ₀₄ +0.5g CuS ₀₄ × 5H ₂ O)
	②燃焼法以外のその他の方法の場合は記入				
たんぱく質②燃焼法	試料量 g				
	換算係数				
	燃焼温度 °C				
	検量線作成用標準品名				
脂質	分析方法 (注*の番号を記入)	1)	1	1	2) 酸分解法
	試料量 g	1	1	1	1.5g

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	36	37	38	39
灰分 550 °C	分析方法（注*の番号を記入）	1)	1	1	1
	試料量 g	2	2	2gと3g	1.5g
	灰化温度 °C	550	550	550°C	530°C
	予備加熱の有無	有	有	あり	有り
	昇温速度	100°C/1h		100°C/時間	不明、ただし赤外線ランプ1hr+ガスコンロ4hr
	定温での加熱時間 hr	10	34	12	16hr
水分 105 °C	分析方法（注*の番号を記入）	1)	1	1	1
	試料量 g	2.5	3	2gと3g	3g
	乾燥温度 °C	100	100	100°C	105°C
	乾燥時間 時間	4	4	8時間	16hr
	乾燥助剤の名称			なし	なし

表C-1 参加試験所の分析条件

成分	分析条件↓試験所番号→	36	37	38	39
カルシウム	分析方法（注*の番号を記入）	2)	2	3	
	試料量 g	2	2	2	
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	1	1	1	
鉄	分析方法（注*の番号を記入）	2)	2	3	
	試料量 g	2	10	2	
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	1	1	1	
	バックグラウンド値	0.066			
ナトリウム	分析方法（注*の番号を記入）	1)	1	1	2
	試料量 g	2	2	1	2g
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	2	1	2	1

表C-1 参加試験所の分析条件

成 分	分析条件↓試験所番号→	36	37	38	39
リン	分析方法（注*の番号を記入）	2)	1	3	1
	試料量 g	0.5	2	2	1.5g
	前処理法（下記Noのいずれかを記入）	1	1	1	2

参考資料 D

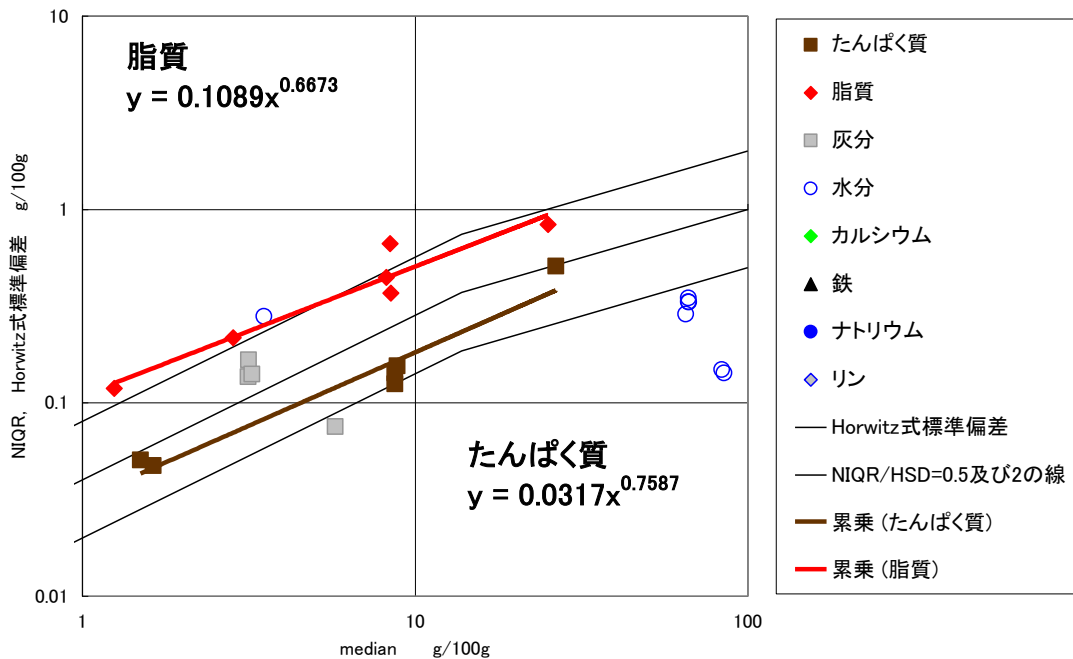
室間標準偏差の推定値について

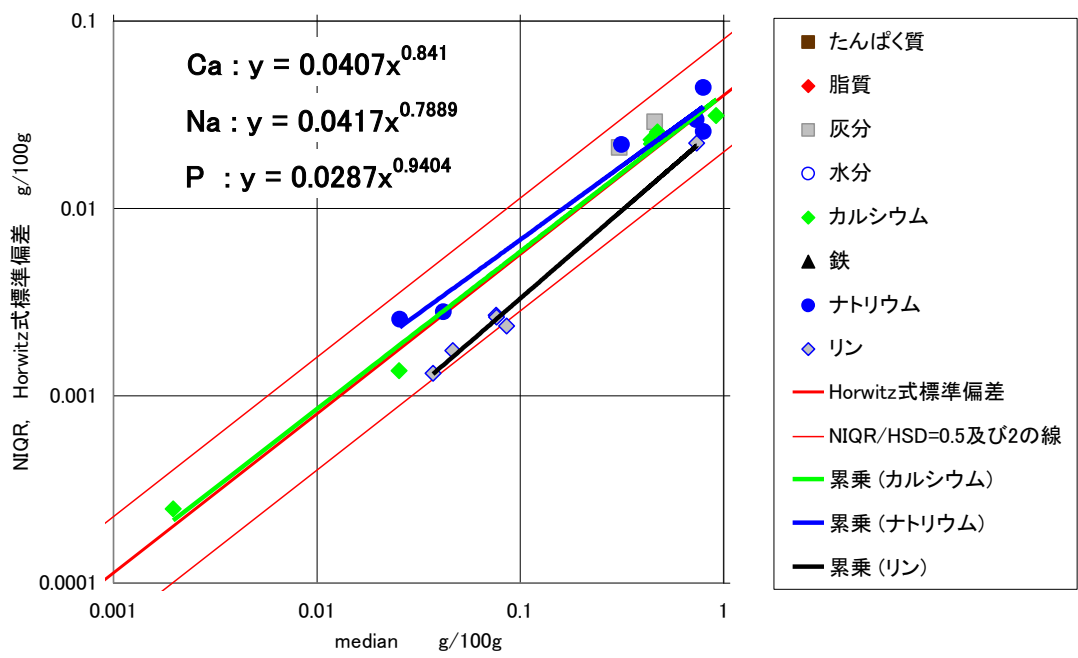
過去 5 回の技能試験の結果（メディアンと NIQR）に基づき、成分毎の室間標準偏差を推定・算出した。

- (1) たんぱく質、脂質、Ca, Na, P はメディアンと NIQR の回帰式とした。
- (2) 灰分はメディアンの変化分が少なく、Horwitz 式上下にランダムにばらついたため、Horwitz 式を採用した。
- (3) 水分はメディアンとの関係が見られないため、一定とした。
- (4) Fe の NIQR は技能試験の回を追う毎に向上し、最終的には Horwitz 式なみとなったため、Horwitz 式を採用した。

表-A2 室間標準偏差 NIQR の期待値 σ

	σ : g/100 g	
たんぱく質	$\sigma = 0.0317 \times c^{0.7587}$	c: g/100 g
脂質	$\sigma = 0.1089 \times c^{0.6673}$	c: g/100 g
灰分	$\sigma = 0.02 \times c^{0.8495}$	c: g/100 g
水分	$\sigma = 0.21$	
Ca	$\sigma = 0.0407 \times c^{0.841}$	c: g/100 g
Na	$\sigma = 0.0417 \times c^{0.7889}$	c: g/100 g
P	$\sigma = 0.0287 \times c^{0.9404}$	c: g/100 g
Fe	$\sigma = 0.02 \times c^{0.8495}$	c: g/100 g





ISO/IEC17043 に基づく技能試験報告書
第 12 回食品成分の分析（粉乳）
最終報告書
2017 年 5 月 26 日発行

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ
公益社団法人日本分析化学会
技能試験委員会
電話：03-3490-3351