

開発成果報告書

無機成分分析用 石炭灰認証標準物質

JSAC 0521

JSAC 0522

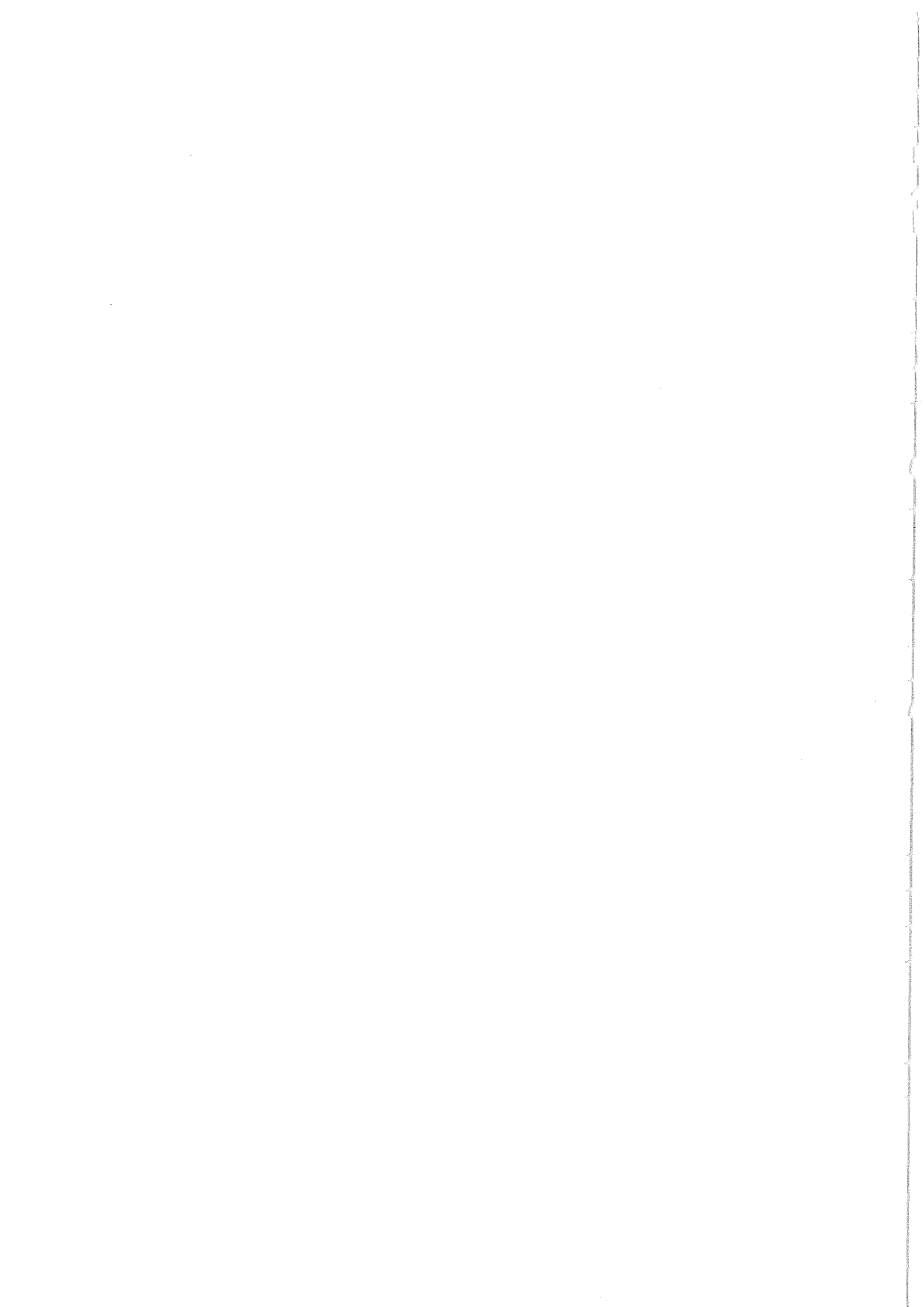
2009年4月

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と調製	2
2.1 原料	2
2.2 標準物質候補の調製	2
2.3 標準物質候補の均質性	2
3. 認証値決定のための共同実験	6
3.1 共同実験方法	6
3.2 分析方法	6
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）	15
4.1 分析結果	15
4.1.1 Cd の分析値について	20
4.1.2 F の分析値について	23
4.2 ロバスト法 z スコアによる外れ値の棄却	25
4.3 含有率の認証値決定のための基礎データ	25
4.4 不確かさ及び認証値の決定	32
4.4.1 不確かさの決定	32
4.4.2 認証値の決定	33
5. 認証書	36
6. おわりに	36
文献	36
付属資料リスト	37
1) 無機成分分析用石炭灰標準物質の認証値決定共同実験実施要領	
2) 共同実験結果報告シート	
3) 認証書 JSAC 0521、JSAC 0522 石炭灰認証標準物質 無機成分分析用	



1. はじめに

二度にわたるオイルショックによりエネルギー源の多様化が進んでいる。発電所の源燃料別を例にとると、2002年の実績は総発電能力約24,000万kWのうち、原子力19.6%、天然ガス25.4%、石油類21.1%、石炭14.5%、水力19.2%であったものから2013年度予想では総発電能力約26,000万kWのうち、原子力23.0%、天然ガス24.2%、石油類18.3%、石炭16.0%、水力18.4%となっている^{文献1)}。このようにエネルギー分野では、天然ガス、石油類の供給不安定要因があるため石炭火力発電が原子力発電とともに微増の傾向にあり、現在全国に33箇所を超える石炭火力発電所は今後ともなお増強されていくものと見られる。

石炭火力発電における大きな問題の一つは燃焼に伴って発生する大量な石炭灰の取り扱いである。日本フライアッシュ協会によれば、平成14年末で3,377万kWの石炭火力発電設備から排出された石炭灰は約920万トンで、これが平成19年度計画の3,922万kWに増強されれば石炭灰量は1000万トンに達するとされている。また、北海道など暖房用に使用される石炭の燃焼後に発生する灰もばかにならない量である。処理も資源循環の理念から現在でもその約8割が有効利用されているが、その他は灰捨て場に埋め立て処分されている。しかし、灰捨て場の確保は今後困難を加えるであろうし、また「資源の有効な利用の促進に関する法律（通称改正リサイクル法）」の制定もあり、石炭灰の有効利用はさらに促進されよう。

有効利用の最たるものでまた歴史の長いものはセメント・コンクリートの混和剤であり、つづいて建築・建設材料（例えば路盤材への混入）、農水産分野での応用（例えば土壌改良材）となっている。そのほか高分子材料の混和剤とか人工ゼオライトなどの研究も進んでいる。

石炭灰のこれら多用途への利用にあたって、重要な因子となるのはその化学性状をもたらす化学組成（主な成分及び微量成分）であり、また粒子形状・粒度分布などの物理的性状である。そしてこういった利用時における品質管理に関する情報のみでなく、セメント用や埋め立てなど、利用・処分後の石炭灰中の有害成分の溶出による環境影響には注意を払わなければならない。さらに、たとえばフライアッシュの大気中飛散による直接の環境影響評価のためにはその化学組成情報が欠かせない。

これらの観点から、石炭灰の組成分析には大きい需要があるものの、その分析信頼性を保証するために必要な標準物質の供給については質・量の面から現在は十分ではない状況にある。このため、(財)石炭エネルギーセンター、電力業界及びセメント業界など関係分野から、我が国の実情に対応できる石炭灰標準物質の開発について強く要請された。

以上から、本学会はこの要望に答えるべく、これまでの多様な標準物質開発の経験を生かして、東京理科大学工学部 田中龍彦 教授を委員長とする「石炭灰標準物質作製委員会」を組織し、2008年2月に第1回委員会を開催し、新規に石炭灰標準物質の開発の実施に入った。委員会名簿は表1のとおりである。開発にあたっての方針は、主に以下のような点が決められた。

- ① 主な成分含有率が異なる国内炭灰と外国炭灰を標準物質候補とする。
- ② 認証成分は、主要成分のケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、鉄(Fe)、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、リン(P)、ストロンチウム(Sr)、チタン(Ti)、炭素(C)、イオウ(S)の12成分並びに微量成分のヒ素(As)、ホウ素(B)、ベリリウム(Be)、カドミウム(Cd)、コバルト(Co)、クロム(Cr)、銅(Cu)、フッ素(F)、水銀(Hg)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、鉛(Pb)、セレン(Se)、バナジウム(V)、亜鉛(Zn)の15成分及び強熱減量(LOI)とする。
- ③ 認証値の決定方法は、本学会の「認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル」に従って分析技術レベルの高い試験機関の参加による共同実験方式とする。標準物質候補の調製は、環境テクノス(株)に委託する。

共同実験は選定された試験機関リストにもとづいて参加の勧誘を行い、これに応じた21機関の参加によって、2008年5月から2008年8月の間に実施し、最終的に12月末までに集められた結果について取りまとめを行い、分析結果の点検、統計処理と解析、委員会での検討が行われ、認証値を決定した。認証標準物質は2009年4月から供給を開始した。以下にその経過を報告する。

表1 無機成分分析用石炭灰標準物質作製委員会名簿

	氏名	所属
委員長	田中 龍彦	東京理科大学 工学部工業化学科
委員	井野場 誠治	(財)電力中央研究所 環境科学研究所
委員	川田 哲	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 分析応用技術部
委員	貴田 晶子	(独)国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター
委員	久留須 一彦	古河電気工業(株) 横浜研究所
委員	古崎 勝	環境テクノス(株) 開発部
委員	田野崎 隆雄	太平洋セメント(株) 中央研究所
委員	西田 紀彦	(社)日本海事検定協会 理化学分析センター
委員	丸田 俊久	(株)太平洋コンサルタント
委員	渡辺 芳史	(財)石炭エネルギーセンター 技術開発部
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会
事務局	坂田 衛	(社)日本分析化学会
事務局	柿田 和俊	(社)日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社)日本分析化学会

2. 標準物質候補の作製と調製

2.1 原料

原料に用いた石炭灰は、国内炭灰と外国炭灰の2種類を選定した。国内炭灰は燃焼排ガスに伴って排出された粒子を低温電気集じん装置で、外国炭灰は同排出粒子を高温電気集じん装置でそれぞれ捕集された灰から採取したものを原料とし、国内炭灰を標準物質候補 JSAC 0521、外国炭灰を同 JSAC 0522 とした。

2.2 標準物質候補の調製

入手した原料の石炭灰 18~20kg を篩分けして 106 μ m 以下を採取した後、攪拌羽根回転式パワーミキサーにより回転数 45~90rpm で 30min 混合を行い、ステンレス鋼製タンク(約 60 L)に保管した。同タンクよりランダムに試料を 50g ずつ褐色ガラス瓶に詰めて標準物質候補 JSAC 0521 : 335 本、同 JSAC 0522 : 389 本をそれぞれ作製した。なお、水分含有率は、JSAC 0521 が 0.12%、JSAC 0522 が 0.14%であった。平均粒径は、JSAC 0521 が 14 μ m、JSAC 0522 が 15 μ m であった。

2.3 標準物質候補の均質性

均質性試験は、JIS Z 8405-2008 (試験所間比較による技能試験のための統計的方法) 及び JIS Q 0034-2001 (標準物質生産者の能力に関する一般要求事項) / ISO Guide 34-2000 に準拠した本学会の認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル (JSAC CRM QM 002) に従って行った。すなわち、両標準物質候補を瓶詰め順に並べ、等間隔に 10 本抜き取り均質性試験用試料とした。均質性試験は、代表的な Si、Fe、Ca、Zn の 4 成分について波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いて定量した。均質性試験分析結果と統計計算した結果を表 2 と図 1 に示した。

均質性試験分析結果の評価は、下記の式によって瓶内標準偏差 (併行標準偏差)、瓶間標準偏差及びその合成標準偏差を求めた。

ここで、表 2 及び図 1 に示した s_r 、 s_b 、 s_{b+r} はつぎのように表記される。

s_r : 同一試料の 2 回繰り返し測定による併行標準偏差

s_b : $(s_{b+r}^2 \cdot s_r^2)^{0.5}$ 瓶間標準偏差

但し、 s_b^2 がマイナス値になる場合はその絶対値の平方根に負号をつけて s_b とした。

s_{b+r} : 合成標準偏差

瓶内標準偏差 s_r は下記の式によって求められる。

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

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。

合成標準偏差 s_{b+r} は下記の式によって求められる。

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

$$\text{ここで } \bar{x}_i = \frac{(x_{i1} + x_{i2})}{2}$$

$$= \frac{\sum_1^{10} \bar{x}_i}{10}$$

瓶間標準偏差 s_b は下記の式によって求められる。

$$s_b^2 = s_{b+r}^2 - s_r^2 \dots \dots \dots (3)$$

表2 均質性試験分析結果と統計計算結果

標準物質候補 JSAC 0521

瓶番号	Si		Fe		Ca		Zn	
	(μg/g)		(μg/g)		(μg/g)		(μg/g)	
	測定値1	測定値2	測定値1	測定値2	測定値1	測定値2	測定値1	測定値2
N1	266629.8	263853.6	30924.9	30981.4	11428.2	11418.9	121.8	122.6
N2	258813.8	264434.1	30914.4	30966.3	11397.7	11420.6	123.9	124.6
N3	271265.2	261980.8	31021.3	31013.0	11409.8	11423.3	122.4	122.5
N4	259426.2	264358.1	30918.9	30957.3	11394.1	11364.0	122.8	123.2
N5	261006.2	265056.1	30944.5	30952.8	11348.7	11390.8	123.4	122.9
N6	261124.5	259935.2	31051.4	30973.8	11398.4	11390.8	123.4	123.6
N7	261319.4	262996.7	30985.1	30952.8	11410.5	11423.0	122.0	121.0
N8	266142.6	262609.7	30979.1	30984.4	11416.6	11441.6	123.1	123.5
N9	256885.9	265450.0	30875.2	31008.5	11389.3	11426.2	122.7	122.1
N10	263386.5	255325.7	30985.1	30809.8	11406.7	11300.8	124.5	123.9
N	10	10	10	10	10	10	10	10
Average	262600.000		30960.000		11400.000		123.000	
s_r	4007.809		56.163		29.069		0.407	
s_b *注	-1740.670		-16.077		14.224		0.833	
s_{b+tr}	3610.069		53.813		32.363		0.927	
RSD_r	1.53%		0.18%		0.25%		0.33%	
RSD_b	-0.66%		-0.05%		0.12%		0.68%	
RSD_{b+tr}	1.37%		0.17%		0.28%		0.75%	

*注: $(s_b)^2$ がマイナス値になる場合はその絶対値の平方根に負号をつけて s_b とした。

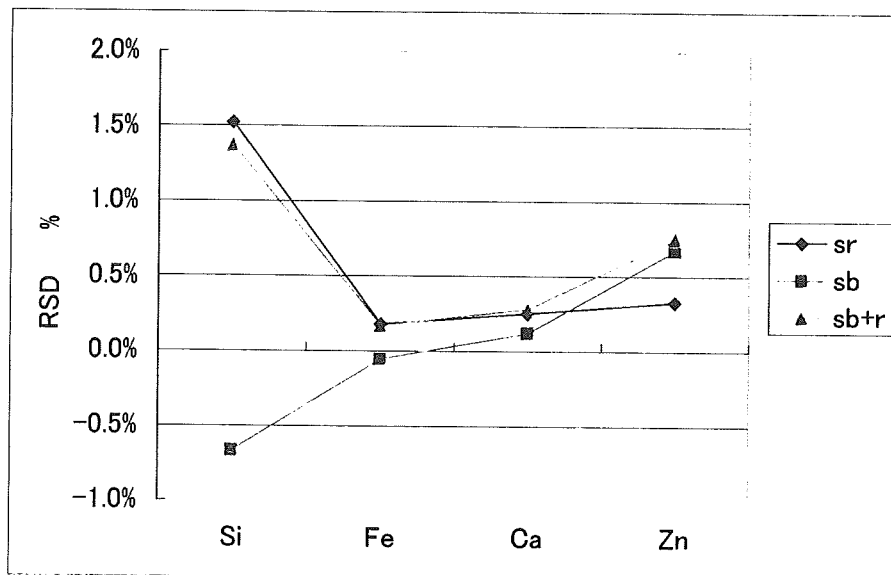


図1 均質性試験結果 (JSAC 0521)

表 2 の続き 均質性試験分析結果と統計計算結果

標準物質候補 JSAC 0522

瓶番号	Si		Fe		Ca		Zn	
	(μg/g)		(μg/g)		(μg/g)		(μg/g)	
	測定値1	測定値2	測定値1	測定値2	測定値1	測定値2	測定値1	測定値2
T1	261344.7	271031.6	31686.8	31679.7	9115.6	9159.7	300.7	300.8
T2	269098.0	273179.6	31653.1	31639.7	9179.3	9180.4	302.2	300.7
T3	271595.3	268167.5	31595.3	31642.9	9089.0	9183.0	299.7	299.5
T4	266085.8	263391.6	31194.1	31625.3	9036.3	9063.9	294.3	298.2
T5	269997.0	265295.9	31192.5	31556.4	9206.2	9111.7	298.6	299.2
T6	277035.7	271884.7	31799.2	31715.0	9208.2	9228.4	300.8	298.3
T7	272824.8	271412.4	31857.0	31271.5	9137.6	8989.7	302.4	300.7
T8	264502.9	266910.7	31710.9	31582.1	9136.0	9120.0	299.7	300.2
T9	277612.0	272608.3	31694.9	31633.3	9189.3	9196.6	300.4	300.8
T10	270903.8	277117.6	31616.2	31654.1	9202.6	9266.6	301.3	301.7
N	10	10	10	10	10	10	10	10
Average	270100.000		31600.000		9150.000		300.000	
s_r	3532.550		186.107		48.565		1.169	
s_b *注	2940.502		-53.596		49.755		1.379	
s_{b+tr}	4596.244		178.223		69.528		1.808	
RSD_r	1.31%		0.59%		0.53%		0.39%	
RSD_b	1.09%		-0.17%		0.54%		0.46%	
RSD_{b+tr}	1.70%		0.56%		0.76%		0.60%	

*注: $(s_b)^2$ がマイナス値になる場合はその絶対値の平方根に負号をつけて s_b とした。

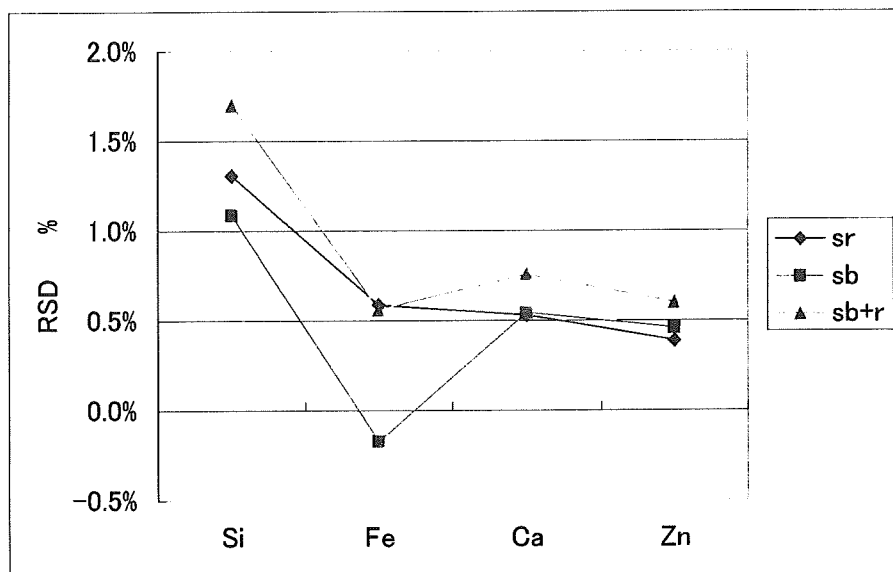


図 1 の続き 均質性試験結果 (JSAC 0522)

以上の結果から、JSAC 0521 の瓶内標準偏差と瓶間標準偏差を合わせた相対標準偏差 (RSD_{b+tr}) は、Si が 1.37%、Fe が 0.17%、Ca が 0.28%、Zn が 0.75% で、JSAC 0522 の同 RSD は、Si が 1.70%、Fe が 0.56%、Ca が 0.76%、Zn が 0.60% であり、その値が 1% 前後であったことから均質であることが確認された。

3. 認証値決定のための共同実験

3.1 共同実験方法

認証値の決定は共同実験方式によった。参加試験機関については過去の共同実験における実績及び分析業務の専門性などを考慮して標準物質作製委員会でリストを作成し、参加案内状を送付する方式で選定した。参加した試験機関はつぎの21試験機関（五十音順）である。

いであ(株) 環境コンサルタント事業部
出光興産(株) 販売部 石炭事業室
エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 分析応用技術部
(株)環境管理センター 分析センター
(株)環境総合テクノス 計測分析所
環境テクノス(株) ひびき研究所
(株)九州テクノリサーチ 技術サービス部
(株)コベルコ科研 応用化学事業部
(株)島津テクノリサーチ 品質保証部
JFE テクノリサーチ(株) 千葉事業所
(株)ジェイペック 環境・資源リサイクル事業部
(株)住化分析センター 大分事業所
(株)太平洋コンサルタント 分析事業部
太平洋セメント(株) 中央研究所
中外テクノス(株) 環境技術センター
(株)テルム 環境エンジニアリング事業部
東北緑化環境保全(株) 測定分析事業部
(株)ニッテクリサーチ 環境技術部
(社)日本海事検定協会 理化学分析センター
日本電工(株) 分析センター
古河電気工業(株) 研究開発本部 横浜研究所

3.2 分析方法

参加試験機関へ2.2で調製した瓶詰ままの2種類（JSAC 0521、JSAC 0522）を各1本ずつ配付し、同時に配付した共同実験実施要領（付属資料1）（共同実験結果報告シート（付属資料2））に従って、主要成分Si、Al、Ca、Mg、Fe、K、Na、P、Sr、Ti、C、Sの12成分並びに微量成分のAs、B、Be、Cd、Co、Cr、Cu、F、Hg、Mn、Ni、Pb、Se、V、Znの15成分及び強熱減量（LOI）をそれぞれ化学分析方法で分析する。分析方法は、実施要領で示したが、参加試験機関で通常実施している分析方法で行うことにした。なお、実施要領には、石炭灰及びセラミックスの分析方法^{文献②～④}を参考までに示した。各機関で実施した分析方法を表3に示した。また、主要成分及び微量成分について各機関で適用された分析方法の中で数が多かったものを主な分析方法として3種類（ただし、炭素：1種類、フッ素：2種類）をそれぞれ表4に示した。

表3-1 石灰灰標準物質共同実験で実施された試験機種の分析方法 JSAC 0521、JSAC 0522

試験機種番号 単位: 質量分率%	1		2		3	
	検出限界値(μg) JSAC0521	検出限界値(μg) JSAC0522	検出限界値(μg) JSAC0521	検出限界値(μg) JSAC0522	検出限界値(μg) JSAC0521	検出限界値(μg) JSAC0522
Si	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
Al	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
Ca	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.1500	0.1500
Mg	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.1500	0.1500
Fe	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
K	0.1000	0.1000	0.5000	0.5000	0.1500	0.1500
Ns	0.1000	0.1000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
P	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
Sr	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
Zn	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
単位: mg/kg						
B	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
Ba	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
Co	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
Cd	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
Cu	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
Mn	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
Ni	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
Pb	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
V	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.3000	0.3000
As	1.0000	1.0000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
Hg	0.0700	0.1500	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
Se	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
Cr (単位: 質量分率%)	0.1000	0.1000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
Sr (単位: 質量分率%)	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
LOD (単位: 質量分率%)	2.0000	2.0000	1025±25°C, 1時間	1025±25°C, 20分	1025°C × 60分(連続)	質量分析

表3-3 石炭灰継華物質共同実験で実施された試験機関の分析方法 JSAC 0521、JSAC 0522

試験機関番号	9			10			11					
	検出限界値(μg/g)	検出限界値(μg/g)	検出限界値(μg/g)	検出限界値(μg/g)	検出限界値(μg/g)	検出限界値(μg/g)	検出限界値(μg/g)	検出限界値(μg/g)	検出限界値(μg/g)			
Si	0.2636/0.2644	0.2636/0.2654	0.2636/0.2654	0.5	0.5	0.5	0.1228	0.1182	0.1182	ICP発光法	ICP発光法	炭酸Na
Al	0.2636/0.2644	0.2636/0.2654	0.2636/0.2654	0.25	0.25	0.25	0.1228	0.1182	0.1182	ICP発光法	ICP発光法	炭酸Na
Ca	0.2636/0.2644	0.2636/0.2654	0.2636/0.2654	0.25	0.25	0.25	0.1228	0.1182	0.1182	ICP発光法	ICP発光法	炭酸Na
Mg	0.2636/0.2644	0.2636/0.2654	0.2636/0.2654	0.25	0.25	0.25	0.1228	0.1182	0.1182	ICP発光法	ICP発光法	炭酸Na
Fe	0.2636/0.2644	0.2636/0.2654	0.2636/0.2654	0.25	0.25	0.25	0.1228	0.1182	0.1182	ICP発光法	ICP発光法	炭酸Na
K	0.3191/0.3038	0.3036/0.3104	0.3036/0.3104	0.25	0.25	0.25	0.3821	0.4621	0.4621	ICP発光法	ICP発光法	テフロロン-フ-使用
Na	0.3191/0.3038	0.3036/0.3104	0.3036/0.3104	0.25	0.25	0.25	0.3821	0.4621	0.4621	ICP発光法	ICP発光法	テフロロン-フ-使用
P	0.2636/0.2644	0.2636/0.2654	0.2636/0.2654	0.25	0.25	0.25	0.1228	0.1182	0.1182	ICP発光法	ICP発光法	炭酸Na
S	0.2636/0.2644	0.2636/0.2654	0.2636/0.2654	0.25	0.25	0.25	0.1228	0.1182	0.1182	ICP発光法	ICP発光法	炭酸Na
Ti	0.2636/0.2644	0.2636/0.2654	0.2636/0.2654	0.25	0.25	0.25	0.1228	0.1182	0.1182	ICP発光法	ICP発光法	炭酸Na
Zn	0.2078/0.2117	0.2121/0.2204	0.2121/0.2204	0.25	0.25	0.25	0.3821	0.4621	0.4621	ICP発光法	ICP発光法	炭酸Na
単位: mg/kg												
B	0.2397/0.2500	0.2397/0.2500	0.2397/0.2500	0.5	0.5	0.5	0.2821	0.2821	0.2821	ICP発光法	ICP発光法	百葉1-フ-使用
Ba	0.2397/0.2500	0.2397/0.2500	0.2397/0.2500	0.25	0.25	0.25	0.3821	0.4621	0.4621	ICP発光法	ICP発光法	テフロロン-フ-使用
Cd	0.1946/0.1918	0.2136/0.2194	0.2136/0.2194	0.25	0.25	0.25	0.3821	0.4621	0.4621	ICP発光法	ICP発光法	テフロロン-フ-使用
Co	0.2179/0.2272	0.2136/0.2194	0.2136/0.2194	0.25	0.25	0.25	0.3821	0.4621	0.4621	ICP発光法	ICP発光法	テフロロン-フ-使用
Cr	0.2397/0.2544	0.2397/0.2544	0.2397/0.2544	0.25	0.25	0.25	0.3821	0.4621	0.4621	ICP発光法	ICP発光法	テフロロン-フ-使用
Cu	0.2397/0.2544	0.2397/0.2544	0.2397/0.2544	0.25	0.25	0.25	0.3821	0.4621	0.4621	ICP発光法	ICP発光法	テフロロン-フ-使用
Mn	0.2117/0.2203	0.2397/0.2544	0.2397/0.2544	0.25	0.25	0.25	0.3821	0.4621	0.4621	ICP発光法	ICP発光法	テフロロン-フ-使用
Pb	0.2117/0.2203	0.2397/0.2544	0.2397/0.2544	0.25	0.25	0.25	0.3821	0.4621	0.4621	ICP発光法	ICP発光法	テフロロン-フ-使用
V	0.2397/0.2500	0.2397/0.2500	0.2397/0.2500	0.25	0.25	0.25	0.3821	0.4621	0.4621	ICP発光法	ICP発光法	炭酸Na
As	0.2844/0.2328	0.1970/0.1300	0.1970/0.1300	0.25	0.25	0.25	0.7298	0.4203	0.4203	ICP発光法	ICP発光法	水素化物発生-原子吸光法
Hg	1.4810/1.4707	1.7824/1.1885	1.7824/1.1885	0.05	0.05	0.05	0.7298	0.4203	0.4203	ICP発光法	ICP発光法	水素化物発生-原子吸光法
Sr	0.5172/0.5722	1.0897/1.0290	1.0897/1.0290	0.5	0.5	0.5	0.7298	0.4203	0.4203	ICP発光法	ICP発光法	水素化物発生-原子吸光法
F	0.025584/0.028784	0.025584/0.027114	0.025584/0.027114	0.2	0.2	0.2						
C (揮発性炭素分率)	0.4167/0.664 Jt K	0.710/0.712 Jt K	0.710/0.712 Jt K	0.05	0.05	0.05						
S (揮発性硫黄分率)	0.029394/0.029794	0.029394/0.029794	0.029394/0.029794	0.05	0.05	0.05						
LOI (揮発性炭素分率)	1.0297/1.0108	1.0297/1.0108	1.0297/1.0108	0.30	0.30	0.30						

表3-4 石灰炭酸化合物共同実験で実施された試験機関の分析手法

JSAC 0521、JSAC 0522

試験機関番号	12				18				その他特記事項	分析手法	試験機関番号	その他特記事項	分析手法	試験機関番号
	試験機関番号 JSAC0521	試験機関番号 JSAC0522	試験機関番号 JSAC0523	試験機関番号 JSAC0524	試験機関番号 JSAC0525	試験機関番号 JSAC0526	試験機関番号 JSAC0527	試験機関番号 JSAC0528						
単位: 質量分率%														
Si	0.1	0.5000	アルカリ溶解		0.20	0.20	アルカリ溶解法		重量法		0.2		アルカリ溶解法	重量分析
Al	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.2		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Ca	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.2		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Mg	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.2		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Fe	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.2		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
K	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.2		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Na	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.2		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Sr	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.2		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Ti	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.2		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Zn	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.2		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
単位: mg/kg														
B	0.15	0.0400	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.5		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Cl	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.5		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Co	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.5		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Cr	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.5		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Cu	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.5		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Mn	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.5		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Ni	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.5		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Pb	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.5		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
V	0.15	0.1500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.5		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
As	0.24	0.0500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.5		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Hg	1.9	3.0000	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.5		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
Sr	0.24	0.0500	融分(硝酸-過硫酸銀-フッ酸)		0.20	0.20	アルカリ溶解法		ICP発光分光法		0.5		アルカリ溶解法	ICP発光分光法
F	3.3	3.0000	水蒸気置換		0.20	0.20	アルカリ溶解法		重量法		0.2		アルカリ溶解法	重量分析
C(単位: 質量分率%)														
S(単位: 質量分率%)														
LOI(単位: 質量分率%)	1	1025°C、60分加熱			1.00	1.00	1025°C、1時間				1.5		1025°C、45分間	

表3-6 石炭灰標準物質共同実験で実施された試験機関の分析方法 JSAc 0521、JSAc 0522

試験機関番号	22		14		15		5	
	試験機関名 JSAc0521	試験機関名 JSAc0522	試験機関名 JSAc0521	試験機関名 JSAc0522	試験機関名 JSAc0521	試験機関名 JSAc0522	試験機関名 JSAc0521	試験機関名 JSAc0522
単位: 質量分率 %	0.4	0.4	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
Si	アルカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
Al	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
Ca	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
Co	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
Mg	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
Fe	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
K	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
N	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
Na	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
P	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
S	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
Se	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
Ti	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
Zn	Alカリ溶融法	重量法	0.25	0.25	0.2000	0.2000	0.25	0.25
単位: mg/kg	0.2001	0.2037	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
B	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
Br	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
Ca	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
Co	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
Cr	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
Cu	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
Mn	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
Ni	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
Pb	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
V	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
As	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
Hf	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
Fe	Alカリ溶融法	重量法	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
C(単位: 質量分率 %)	0.0501	0.0501	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
S(単位: 質量分率 %)	0.0501	0.0501	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
LOI(単位: 質量分率 %)	0.0501	0.0501	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000
LOI(単位: 質量分率 %)	0.0501	0.0501	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000	0.2000

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 分析結果

各試験機関から報告された JSAC 0521 と JSAC 0522 の分析値について、独立 2 回の分析値の平均値を求めて整理した結果を表 5（棄却前）に示した。統計計算を行いロバスト法による σ スコアが絶対値で 3 以上になった分析値には # を付与した。なお、分析値欄が空欄になっている所は報告を受けていない成分である。最初に各試験機関から報告を受け分析値を取りまとめた結果、極端に他機関と比較して異なる値を出した一部機関について作製委員会の決定により分析値の再確認の調査を行うことになり、必要に応じて再分析を行ってもらった結果を採用した。しかし、表 5 から分かるように、微量成分のとくに Cd、F のバラツキが大きくさらに詳細に調査することになり、その結果を以下の 4.1.1 と 4.1.2 に記述した。

表5 石炭灰標準物質共同実験結果 JSAC 0521 棄却前

試験機関番号 単位:質量分率, %	1	3	4	6	7	9	10	11	12	16
Si	27.6800	26.5600	26.7780	27.4900	27.6400	27.0900	26.1650	26.7450	24.3850	28.1629
z-score	0.4399	-1.2302	-0.9051	0.1566	0.3802	-0.4399	-1.8192	-0.9543	-4.4734	1.1599
Al	13.4700	13.4400	11.6030	13.3400	13.5900	13.4650	13.1450	14.2550	12.9850	12.7032
z-score	0.0111	-0.0553	-4.1177	-0.2764	0.2764	0.0000	-0.7077	1.7470	-1.0615	-1.6847
Ca	1.3150	1.3370	1.2471	1.3070	1.3095	1.3250	1.2675	1.2635	1.2665	1.3707
z-score	0.1119	0.5595	-1.2696	-0.0509	0.0000	0.3154	-0.8546	-0.9359	-0.8749	1.2452
Mg	0.8969	0.8496	0.8017	0.9386	0.8570	0.8590	0.8715	1.0925	0.7688	0.8982
z-score	0.6901	-0.5964	-1.8978	1.8217	-0.3940	-0.3410	0.0000	6.0045	-2.7917	0.7241
Fe	3.0075	3.0980	2.8514	3.0780	3.1160	2.9235	2.9940	2.9740	3.2110	3.0915
z-score	-0.5987	0.0463	-1.7113	-0.0962	0.1746	-1.1974	-0.6949	-0.8375	0.8517	0.0000
K	1.8875	1.9535	1.9593	1.9450	2.1355	1.5415	2.0205	0.5071	2.1005	2.3144
z-score	-0.3716	-0.0156	0.0156	-0.0615	0.9659	-2.2377	0.3457	-7.8164	0.7772	1.9305
Na	0.4803	0.4115	0.4525	0.4600	0.5175	0.5024	0.4880	0.2327	0.4914	0.5798
z-score	-0.2190	-2.1746	-1.0084	-0.7950	0.8405	0.4096	0.0000	-7.2605	0.0981	2.6112
P	0.4161	0.4121	0.3316	0.3790	0.4067	0.3921	0.3945	0.4903	0.3785	0.4215
z-score	1.0372	0.8387	-3.1538	-0.8040	0.5732	-0.1538	-0.0323	4.7220	-0.8263	1.3052
Sr	0.1163	0.1142	0.1067	0.1264	0.1089	0.1053	0.1113	0.1055	0.1060	0.1078
z-score	0.1791	-0.0675	-0.9483	1.3710	-0.6899	-1.1068	-0.4081	-1.0833	-1.0234	-0.8132
Ti	0.6668	0.6551	0.6052	0.6660	0.6512	0.6470	0.6419	0.6095	0.6954	0.6812
z-score	0.6324	0.0000	-2.7088	0.5890	-0.2144	-0.4397	-0.7166	-2.4781	2.1877	1.4168
Zn	0.0120	0.0145	0.0147	0.0157	0.0111	0.0142	0.0149	92.9450	0.0120	0.0135
z-score	-0.7949	0.6337	0.7210	1.2896	-1.2896	0.4808	0.8533	51658.8185	-0.7893	0.0445
単位:mg/kg										
B	127.2000		158.4290	165.2000	154.9500	150.8000	152.7500	105.3500	135.4300	170.6500
z-score	-1.1421		0.2038	0.4956	0.0539	-0.1250	-0.0409	-2.0838	-0.7874	0.7305
Be	3.3215	2.9060	2.2403	4.0000	3.6515	2.8820	1.9570	1.9795	2.4070	3.0650
z-score	0.4220	-0.3033	-1.4654	1.6065	0.9981	-0.3452	-1.9600	-1.9207	-1.1744	-0.0257
Cd	0.4692	0.7705	1.0288		0.1553	0.4550	0.4029	0.7291	0.4313	<1
z-score	0.0000	1.3210	2.4531		-1.3761	-0.0622	-0.2904	1.1393	-0.1659	
Co	25.9700	28.3050	38.9233	31.8000	23.6300	25.3100	22.9850	18.6750	40.4750	34.0100
z-score	-0.1590	0.1590	1.6047	0.6348	-0.4776	-0.2488	-0.5654	-1.1522	1.8160	0.9357
Cr	97.6450	112.7500	112.6452	109.0500	93.1350	92.5700	97.1750	76.9650	96.1450	105.2500
z-score	-0.4201	1.6168	1.6027	1.1179	-1.0282	-1.1044	-0.4834	-3.2087	-0.6223	0.6055
Cu	102.2000	95.3650	116.2100	99.9000		102.4000	112.0500	79.1550	102.1000	96.7150
z-score	0.0155	-1.0461	2.1916	-0.3417		0.0466	1.5455	-3.5639	0.0000	-0.8364
Mn	330.2000	296.3000	286.7434	318.8500	316.2500	321.1500	346.1500	223.0500	289.4000	336.6500
z-score	0.3995	-0.7730	-1.1035	0.0069	-0.0830	0.0865	0.9511	-3.3065	-1.0117	0.6226
Ni	61.8500	61.9900	64.9674	62.5750		61.1050	65.2200	46.1950	56.6700	64.6550
z-score	-0.1968	-0.1588	0.6494	0.0000		-0.3990	0.7179	-4.4459	-1.6028	0.5646
Pb	58.7500	53.9700	60.7650	61.0900	47.6900	56.6500	55.8250	37.7450	54.6750	48.4550
z-score	0.6168	0.0000	0.8767	0.9187	-0.8103	0.3458	0.2393	-2.0935	0.0910	-0.7116
V	229.0000	220.9500	224.6384	236.7500	212.3500	230.3000	233.1500	217.4000	205.6500	219.5500
z-score	0.3285	-0.2786	-0.0004	0.9130	-0.9272	0.4265	0.6415	-0.5463	-1.4324	-0.3842
As	18.5850	21.4700	19.0426	16.6000	16.5700	19.4650	20.1500	20.9200	21.8550	21.6200
z-score	-0.3260	0.7219	-0.1598	-1.0470	-1.0579	-0.0064	0.2425	0.5222	0.8618	0.7764
Hg	0.1496	0.1510	0.1453	0.1295	0.1262	0.1430	0.1144		0.1325	0.1683
z-score	0.4539	0.5459	0.1841	-0.8189	-1.0316	0.0381	-1.7775		-0.6316	1.6442
Se	1.0125	0.7230	0.8449	0.3850	0.8941	0.9144	0.8107	0.3806	0.6353	0.8448
z-score	1.8058	-0.3284	0.5705	-2.8192	0.9331	1.0824	0.3184	-2.8520	-0.9744	0.5697
F	76.2500		7.2824	158.0500	160.3500	151.7000	32.0950		80.4950	
z-score	-0.0710		-0.9995	1.0304	1.0613	0.9449	-0.6654		-0.0138	
C (単位:質量分率,%)	1.1925			1.2205	1.1775	1.1985	1.2630			1.2021
z-score	-0.3701			0.5213	-0.8476	-0.1791	1.8742			-0.0645
S (単位:質量分率,%)	0.0644		0.0555	0.0674	0.0807	0.0677	0.0746			0.0653
z-score	-0.1304		-1.8148	0.4406	2.9816	0.4977	1.8110			0.0409
LOI (単位:質量分率,%)	1.5835	1.3790	1.9515	1.5480	1.5345	1.5385	1.3925		1.3320	1.5127
z-score	0.7947	-1.5170	4.9545	0.3934	0.2408	0.2860	-1.3644		-2.0483	-0.0057
			#							

表5

: ロバスト法 z スコア 絶対値 3 以上

試験機関番号	18	19	20	21	22	14	15	5	8	17	13
単位:質量分率, %											
Si	27.6497	27.5250	27.3850	26.3437	26.8050	27.3950	27.8750	27.3100	25.7550	27.6500	29.8750
z-score	0.3946	0.2088	0.0000	-1.5527	-0.8649	0.0149	0.7307	-0.1118	-2.4306	0.3952	3.7130
											#
Al	13.2956	13.8400	14.4700	12.9255	13.1750	13.8250	13.7550	13.9650	12.7250	13.7100	13.5700
z-score	-0.3746	0.8293	2.2225	-1.1931	-0.6413	0.7961	0.6413	1.1057	-1.6365	0.5418	0.2322
Ca	1.3400	1.3500	1.2885	1.0511	1.3175	1.3410	1.2750	1.3300	1.2500	1.3050	1.3338
z-score	0.6206	0.8240	-0.4273	-5.2576	0.1628	0.6409	-0.7020	0.4171	-1.2106	-0.0916	0.4944
				#							
Mg	0.8578	0.9323	0.8833	0.8325	0.9148	0.8936	0.8485	0.8953	0.8288	0.9050	0.8327
z-score	-0.3729	1.6506	0.3192	-1.0598	1.1751	0.5991	-0.6249	0.6466	-1.1602	0.9102	-1.0542
Fe	2.9977	3.1300	3.1870	3.0276	3.1495	3.4835	2.9895	3.8485	3.6580	3.0550	3.2680
z-score	-0.6683	0.2744	0.6807	-0.4554	0.4134	2.7939	-0.7270	5.3954	4.0376	-0.2601	1.2580
								#			
K	1.9740	2.1145	1.8460	1.8440	1.9325	2.0315	2.3985	2.2165		1.8150	1.8565
z-score	0.0949	0.8527	-0.5954	-0.6064	-0.1289	0.4050	2.3843	1.4028		-0.7626	-0.5388
Na	0.5543	0.4638	0.4399	0.3947	0.4987	0.4838	0.5118			0.5050	0.5010
z-score	1.8873	-0.6869	-1.3682	-2.6521	0.3044	-0.1180	0.6784			0.4850	0.3712
P	0.3980	0.3823	0.3958	0.4533	0.3977	0.3942	0.3884	0.4075		0.3300	0.3753
z-score	0.1402	-0.6402	0.0323	2.8858	0.1265	-0.0471	-0.3350	0.6104		-3.2332	-0.9876
										#	
Sr	0.1223	0.1176	0.1247		0.1175	0.1187	0.0986			0.4050	0.1153
z-score	0.8942	0.3376	1.1655		0.3200	0.4668	-1.8994			34.0871	0.0675
										#	
Ti	0.6229	0.6552	0.6800	0.9675	0.6591	0.6512	0.6387	0.6614	0.6849	0.6450	0.6230
z-score	-1.7466	0.0027	1.3517	16.9559	0.2144	-0.2117	-0.8930	0.3420	1.6177	-0.5483	-1.7425
				#							
Zn	0.0153	0.0125	0.0132	0.0029	0.0124	0.0133	0.0128				0.0170
z-score	1.0728	-0.5142	-0.0834	-5.8034	-0.5336	-0.0445	-0.3224				2.0039
				#							
単位:mg/kg											
B	157.0000	153.7000	167.5000	167.5750	119.2935	166.7500				122.0000	133.9000
z-score	0.1422	0.0000	0.5948	0.5980	-1.4829	0.5624				-1.3662	-0.8533
Be	3.2000	3.0945	3.7700	0.7670	2.9605	3.6870	3.2295				3.1230
z-score	0.2099	0.0257	1.2050	-4.0373	-0.2082	1.0601	0.2614				0.0755
				#							
Cd	0.7800	0.4228	0.7405	0.1432	0.4945	0.6065	<1				0.4428
z-score	1.3627	-0.2032	1.1895	-1.4289	0.1111	0.6021					-0.1155
Co	21.4500	31.9400	34.7750	6.1035	25.0850	33.8850	33.0050				23.6000
z-score	-0.7744	0.6539	1.0399	-2.8639	-0.2795	0.8915	0.7989				-0.4817
Cr	96.0500	101.5050	106.8000	100.0200	101.5000	98.8800	82.7300		105.9000	119.0000	103.7000
z-score	-0.6351	0.1005	0.8145	-0.0998	0.0998	-0.2535	-2.4313		0.6931	2.4596	0.3965
Cu	98.8000	94.6100	104.2500	27.0650	108.2500	104.0500	82.0000				102.7500
z-score	-0.5126	-1.1634	0.3339	-11.6547	0.9552	0.3029	-3.1220				0.1010
				#							
Mn	286.1500	323.9500	354.7500	309.9050	318.6500	342.9000	323.4500		285.3000		280.6000
z-score	-1.1241	0.1833	1.2486	-0.3025	0.0000	0.8387	0.1660		-1.1535		-1.3160
Ni	60.2500	58.6600	63.9750	17.4700	69.4450	65.3400	84.9650				76.0500
z-score	-0.6311	-1.0626	0.3800	-12.2426	1.8647	0.7505	6.0772				3.6574
				#							#
Pb	41.3040	51.8750	77.1850	13.7550	59.6150	49.0000	49.3900			49.0000	59.8800
z-score	-1.6343	-0.2703	2.9954	-5.1888	0.7284	-0.6413	-0.5909			-0.6413	0.7626
				#							
V	208.1000	213.5500	246.5000	80.9950	234.8000	233.1000	227.6500				224.6500
z-score	-1.2477	-0.8367	1.6482	-10.8333	0.7659	0.6377	0.2267				0.0004
				#							
As	20.1650	17.8850	17.0500	17.5300	23.8650		26.1300			19.5000	16.3750
z-score	0.2479	-0.5803	-0.8836	-0.7092	1.5919		2.4146			0.0064	-1.1288
Hg	0.1170	0.1750	0.1000	0.1769	0.1486				<0.05	0.1400	0.1418
z-score	-1.6124	2.0663	-2.6916	2.1869	0.3936					-0.1524	-0.0381
Se	0.6500	0.9022	<1	0.7544	0.7675		<13		<0.1		0.7552
z-score	-0.8660	0.9928		-0.0969	0.0000						-0.0910
F	153.9000	152.8500	50.2750	55.1600	51.4350	82.5450					141.5500
z-score	0.9745	0.9603	-0.4207	-0.3549	-0.4050	0.0138					0.8082
C(単位:質量分率,%)	1.3090		1.2130	1.2960		1.2062			1.1715		1.1400
z-score	3.3386		0.2825	2.9248		0.0645			-1.0386		-2.0414
											#
S(単位:質量分率,%)	0.0612	0.0699	0.0699	0.0615	0.0648	0.0648					0.0535
z-score	-0.7394	0.9260	0.9165	-0.6728	-0.0409	-0.0447					-2.2021
LOI(単位:質量分率,%)	1.5480	1.4580	1.4795	1.4454	1.2600	1.4730	1.5137	1.5620	1.2895	1.5850	1.5630
z-score	0.3934	-0.6240	-0.3809	-0.7666	-2.8622	-0.4544	0.0057	0.5516	-2.5287	0.8116	0.5629

表5の続き 石炭灰標準物質共同実験結果 JSAC 0522 棄却前

試験機番 単位:質量分率%	1	3	4	6	7	9	10	11	12	16
Si	28.3050	27.2500	27.1800	27.9200	28.1200	27.8550	26.6350	24.1100	28.8000	28.6560
z-score	0.7517	-0.6644	-0.7584	0.2349	0.5034	0.1476	-1.4899	-4.8792	1.4161	1.2228
Al	15.2250	15.3150	13.2425	15.0600	15.3900	15.4950	14.7450	15.6350	15.3900	14.5735
z-score	-0.1380	0.0000	-3.1770	-0.3909	0.1150	0.2759	-0.8738	0.4905	0.1150	-1.1367
Ca	0.9422	0.9447	0.8718	0.9482	0.9089	0.9846	0.8874	0.8822	0.9379	0.9801
z-score	0.1377	0.2186	-2.1425	0.3336	-0.9409	1.5109	-1.6372	-1.8057	0.0000	1.3652
Mg	0.3691	0.3531	0.3260	0.3835	0.3546	0.3641	0.3515	0.4465	0.3682	0.3617
z-score	0.3972	-0.8019	-2.8366	1.4726	-0.6895	0.0225	-0.9256	6.1941	0.3260	-0.1611
Fe	2.8860	2.9605	2.7713	2.9260	3.0455	2.8905	2.7765	2.9075	2.9355	2.9695
z-score	-0.5429	0.2742	-1.8014	-0.1042	1.2064	-0.4935	-1.7438	-0.3071	0.0000	0.3729
K	0.2212	0.2370	0.2394	0.2452	0.2526	0.1894	0.2242	0.0543	0.2524	0.2547
z-score	-0.9701	-0.1722	-0.0507	0.2432	0.6205	-2.5835	-0.8181	-9.4272	0.6079	0.7269
Na	0.1257	0.1137	0.1243	0.1258	0.1254	0.1030	0.1464	0.0799	0.1739	0.1254
z-score	0.0000	-0.8907	-0.1035	0.0037	-0.0259	-1.6801	1.5301	-3.3891	3.5628	-0.0259
P	0.1462	0.1494	0.1225	0.1274	0.1505	0.1473	0.1419	0.2190	0.1268	0.1439
z-score	-0.0988	0.3623	-3.5751	-2.8506	0.5306	0.0549	-0.7355	10.5496	-2.9384	-0.4428
Sr	0.1251	0.1257	0.1133	0.1309	0.1165	0.1134	0.1180	0.1101	0.1244	0.1223
z-score	0.1835	0.2455	-1.0363	0.7830	-0.7107	-1.0259	-0.5504	-1.3722	0.1111	-0.1111
Ti	1.0555	1.0265	0.9800	1.0340	1.0345	1.0550	0.9782	0.9320	0.9627	1.0700
z-score	0.5152	-0.1797	-1.2951	0.0000	0.0120	0.5032	-1.3382	-2.4452	-1.7096	0.8626
Zn	0.0299	0.0311	0.0325	0.0357	0.0276	0.0248	0.0343	175.0500	0.0287	0.0299
z-score	-0.1198	0.2087	0.5908	1.4544	-0.7618	-1.5297	1.0875	47914.4171	-0.4620	-0.1198
単位:mg/kg										
B	63.6200		78.6695	93.6300	82.1900	82.2450	88.2250	66.8300	94.7000	98.4750
z-score	-2.1098		-0.6082	0.8845	-0.2569	-0.2514	0.3452	-1.7895	0.9913	1.3679
Be	10.7550	10.1850	10.0435	12.0000	11.8600	9.1330	7.3200	8.1175	9.3585	9.4740
z-score	0.3335	-0.1508	-0.2710	1.3914	1.2724	-1.0447	-2.5852	-1.9075	-0.8531	-0.7549
Cd	1.1553	1.1515	3.8264		0.7325	1.0955	0.9533	0.8457	0.8374	<1
z-score	0.5056	0.4892	12.0590		-1.3234	0.2470	-0.3683	-0.8335	-0.8696	
Co	45.4750	51.6150	60.3841	43.5500	42.6900	43.3800	41.3950	30.3900	69.4000	56.1400
z-score	0.0223	0.5867	1.3927	-0.1546	-0.2337	-0.1703	-0.3527	-1.3643	2.2214	1.0026
Cr	135.4500	154.3000	143.8480	147.9000	129.8500	140.1500	141.8500	95.5300	128.1500	117.9500
z-score	-0.4257	1.0201	0.2184	0.5292	-0.8552	-0.0652	0.0652	-3.4876	-0.9856	-1.7680
Cu	103.5500	107.8000	128.3800	116.9000		111.9500	117.9500	65.4450	115.0500	100.8650
z-score	-1.0773	-0.6792	1.2487	0.1733		-0.2904	0.2717	-4.6470	0.0000	-1.3288
Mn	248.1500	225.0500	222.4651	241.2500	236.4500	241.6000	260.6000	143.2000	219.4000	236.4000
z-score	0.5889	-1.0849	-1.2722	0.0889	-0.2589	0.1143	1.4910	-7.0156	-1.4943	-0.2625
Ni	95.1750	100.7700	103.1741	104.5500		102.5500	108.0500	61.4550	98.5400	100.9500
z-score	-0.7001	-0.1690	0.0592	0.1899		0.0000	0.5221	-3.9012	-0.3807	-0.1519
Pb	108.0500	96.2650	95.5813	103.1000	96.7050	99.3050	102.2500	67.2650	101.0000	87.0950
z-score	1.0740	-0.3733	-0.4573	0.4661	-0.3193	0.0000	0.3617	-3.9348	0.2082	-1.4995
V	127.3000	167.4000	137.2505	134.5000	117.3000	135.5000	134.4000	133.8500	112.9500	109.7500
z-score	-0.4305	2.5852	0.3178	0.1109	-1.1826	0.1861	0.1034	0.0620	-1.5097	-1.7504
As	57.6900	50.0400	54.1924	52.0500	45.1650	61.4800	58.4650	63.2050	50.0000	63.0050
z-score	0.5415	-0.6974	-0.0249	-0.3719	-1.4868	1.1553	0.6670	1.4346	-0.7038	1.4022
Hg	0.0025	0.0052	0.0016		0.0082	0.0028	0.0207		0.0016	<0.1
z-score	-0.1283	1.0320	-0.4975		2.2361	0.0000	7.4461		-0.5038	
Se	0.1539	0.3378	<0.1	0.0000	0.1031	0.1193	0.0611	0.0788	0.0009	<0.1
z-score	1.4361	4.5826		-1.1963	0.5669	0.8449	-0.1518	0.1518	-1.1809	
F	4.4390		3.2139	26.2050	27.9850	38.2950	31.0600		8.5275	
z-score	-0.8477		-0.9068	0.2039	0.2899	0.7879	0.4384		-0.6501	
C(単位:質量分率%)	1.0295			1.0635	1.0125	1.0420	1.0525			1.0446
z-score	-0.4059			1.0097	-1.1137	0.1145	0.5517			0.2227
S(単位:質量分率%)	0.0686		0.0636	0.0714	0.0734	0.0665	0.0739			0.0618
z-score	0.1649		-0.4629	0.5199	0.7799	-0.1015	0.8433			-0.6911
LOI(単位:質量分率%)	1.4295	1.3190	1.6445	1.4380	1.3970	1.4000	1.2705		1.1910	1.3825
z-score	0.5883	-0.7590	3.2098	0.6919	0.1920	0.2286	-1.3504		-2.3197	0.0152

表5の続き

: ロバスト法 z スコア 絶対値 3 以上

試験機関番号	18	19	20	21	22	14	15	5	8	17	13
Si 単位:質量分率,%	28.2366	28.0250	27.7350	26.7142	27.1950	27.7450	27.3550	27.7350	28.6750	28.2000	26.9150
z-score	0.6598	0.3758	-0.0134	-1.3836	-0.7382	0.0000	-0.5235	-0.0134	1.2483	0.6107	-1.1141
Al	15.1005	15.6850	16.2600	14.2917	14.9450	15.6250	15.8100	15.9250	14.1200	13.9450	15.4750
z-score	-0.3288	0.5672	1.4486	-1.5687	-0.5672	0.4752	0.7588	0.9351	-1.8319	-2.1001	0.2453
Ca	0.9400	0.9547	0.9125	0.7450	0.9310	0.9399	0.8980	0.9450	0.9034	0.9100	1.0252
z-score	0.0680	0.5441	-0.8227	-6.2477	-0.2235	0.0632	-1.2923	0.2300	-1.1190	-0.9036	2.8275
Mg	0.3648	0.3956	0.3579	0.3471	0.3795	0.3742	0.3509	0.3726	0.3619	0.3550	0.3638
z-score	0.0712	2.3832	-0.4422	-1.2493	1.1766	0.7794	-0.9668	0.6595	-0.1424	-0.6595	0.0000
Fe	2.8909	2.9880	3.0090	2.8630	2.9760	3.4385	2.8375	3.6615	3.7105	2.8400	3.1320
z-score	-0.4890	0.5758	0.8061	-0.7951	0.4442	5.5166	-1.0748	7.9623	8.4997	-1.0474	2.1551
K	0.2980	0.2704	0.2414	0.2275	0.2404	0.2318	0.3334	#	#	0.1950	0.2489
z-score	2.9203	1.5222	0.0532	-0.6514	0.0000	-0.4356	4.7111	#	#	-2.2973	0.4331
Na	0.1742	0.1248	0.1387	0.1082	0.1298	0.1286	0.1632			0.1550	0.1243
z-score	3.5824	-0.0665	0.9572	-1.2902	0.2994	0.2144	2.7719			2.1658	-0.1072
P	0.1512	0.1416	0.1389	0.1620	0.1465	0.1499	0.1412	0.1572		0.1600	0.1494
z-score	0.6338	-0.7794	-1.1673	2.2138	-0.0549	0.4355	-0.8307	1.5040		1.9211	0.3623
Sr	0.1307	0.1266	0.1360		0.1130	0.1302	0.1049			0.0400	0.1245
z-score	0.7587	0.3385	1.3102		-1.0673	0.7055	-1.9046			-8.6133	0.1163
Ti	1.0093	0.9992	1.1110	1.0474	1.0375	1.0290	1.0155	1.0590	1.6210	1.1450	0.9873
z-score	-0.5917	-0.8338	1.8450	0.3220	0.0839	-0.1198	-0.4433	0.5990	14.0649	2.6596	-1.1202
Zn	0.0234	0.0298	0.0344	0.0151	0.0303	0.0326	0.0304		#		0.0431
z-score	-1.9116	-0.1417	1.1026	-4.1715	-0.0034	0.6057	0.0034				3.4844
単位:mg/kg				#							#
B	92.0000	84.7650	84.5350	101.2550	59.5240	103.5000				100.0000	81.1800
z-score	0.7219	0.0000	-0.0229	1.6453	-2.5185	1.8693				1.5201	-0.3577
Be	10.9000	10.5400	12.9100	3.9785	10.0800	11.9550	11.0000				10.6600
z-score	0.4567	0.1508	2.1646	-5.4244	-0.2400	1.3531	0.5417				0.2528
Cd	0.6800	1.0384	1.1155	0.6649	1.1980	1.1624	<1				0.9937
z-score	-1.5502	0.0000	0.3335	-1.6155	0.6903	0.5363					-0.1933
Co	39.7000	54.8550	60.3100	16.3600	44.9900	56.4800	57.2000				39.3450
z-score	-0.5085	0.8845	1.3859	-2.6538	-0.0223	1.0338	1.1000				-0.5412
Cr	122.2500	143.1000	155.0500	143.1500	130.1500	146.7500	127.8500		145.3000	96.0000	151.0500
z-score	-1.4381	0.1611	1.0777	0.1649	-0.8322	0.4410	-1.0086		0.3298	-3.4516	0.7708
Cu	116.9500	109.0500	121.0000	54.1350	120.4000	118.3000	95.6350			#	116.9500
z-score	0.1780	-0.5621	0.5574	-5.7065	0.5012	0.3045	-1.8188				0.1780
Mn	225.4000	242.5000	274.6000	240.0230	241.8500	256.2000	242.2500		195.4500		218.8500
z-score	-1.0596	0.1795	2.5054	0.0000	0.1324	1.1722	0.1614		-3.2297		-1.5341
Ni	102.4000	98.5300	115.9000	41.8200	113.6500	112.7500	142.7500		#		125.0000
z-score	-0.0142	-0.3816	1.2673	-5.7652	1.0537	0.9683	3.8163		#		2.1312
Pb	93.0000	101.2500	137.9000	52.6350	109.3000	109.0500	95.6600			65.0000	107.4500
z-score	-0.7743	0.2389	4.7398	-5.7315	1.2275	1.1968	-0.4476			-4.2130	1.0003
V	116.1000	117.3500	145.1000	69.7750	139.3500	132.4000	133.6500				118.8500
z-score	-1.2728	-1.1788	0.9081	-4.7567	0.4757	-0.0470	0.0470				-1.0660
As	58.8200	53.8250	39.2000	53.2350	67.9900		59.4700			54.5000	50.6200
z-score	0.7245	-0.0844	-2.4528	-0.1800	2.2095		0.8298			0.0249	-0.6034
Hg	0.0020	0.0029	0.1000	<0.02	0.0021				<0.05	0.0029	0.0018
z-score	-0.3170	0.0374	40.3663		-0.2754					0.0359	-0.4000
Se	0.0600	0.1283	<1	0.0461	<0.4		<13		<0.1		0.0325
z-score	-0.1697	0.9980		-0.4076							-0.6403
F	17.7650	35.4300	3.6000	<10	<10	2.4780					54.9250
z-score	-0.2039	0.6495	-0.8882			-0.9424					1.5913
C(単位:質量分率,%)	1.1347		1.0365	1.1490		1.0263			1.0101		1.0000
z-score	3.9741		-0.1145	4.5695		-0.5392			-1.2157		-1.6342
S(単位:質量分率,%)	0.0677	0.0782	0.0750	0.0610	0.0553	0.0668					0.0586
z-score	0.0571	1.3886	0.9765	-0.7926	-1.5129	-0.0571					-1.1001
LOI(単位:質量分率,%)	1.4254	1.3685	1.3180	1.3690	1.1650	1.3090	1.4342	1.3800	1.2845	1.5000	1.4095
z-score	0.5377	-0.1555	-0.7712	-0.1494	-2.6367	-0.8809	0.6456	-0.0152	-1.1797	1.4479	0.3444

4.1.1 Cdの分析値について

4.1の分析結果について、作製委員会での検討結果から、Cdは誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)を適用する場合には、とくにFeとPtの波長が近くにあるため干渉により高値を示す恐れがあることが指摘された。すなわち、アルカリ融解法を用いたときには白金ルツボのPt及び標準物質候補内に含有するFeが、酸分解法では同じくFeがそれぞれ影響を与える可能性がある。MITの波長表^{文献4)}から、Cdの波長が214.438nm、226.496nm、228.798nmに存在するに対して、Feが214.445nm、226.505nm、228.867nmに、Ptが214.423nmにそれぞれある。

Cd標準溶液(0.02 µg/ml)及びアルカリ融解法により溶液にした試料(JSAC 0522)、ブランクと測定波長との関係について参加試験機関(No.20)で比較検討した結果を図2-1~図2-3に示した。まず、Feによる影響については、Cdの波長が214.438nm(標準溶液)に対して、Feの214.445nmが重なり、Cdの226.496nmがFeの226.505nmと同じく重なるが、Cdの228.798nmは影響を受けないことが分かった。Ptについては、Cdの214.438nmの近傍に214.423nmの大きなピークがあるが、Cdの226.496nm、228.798nmの近くには存在しないので影響がないことが分かった。このことから、バラツキが大きい原因は分析方法及び上記の分析条件に依存することが推測される。分析方法と分析値との関係をまとめた結果を表6に示した。

以上の結果から、共同実験では測定波長に依存しない誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)、原子吸光分析法とICP-AESの干渉を受けない波長228.798 nmで分析した試験機関とを合わせた11機関の分析値を採用することになった。

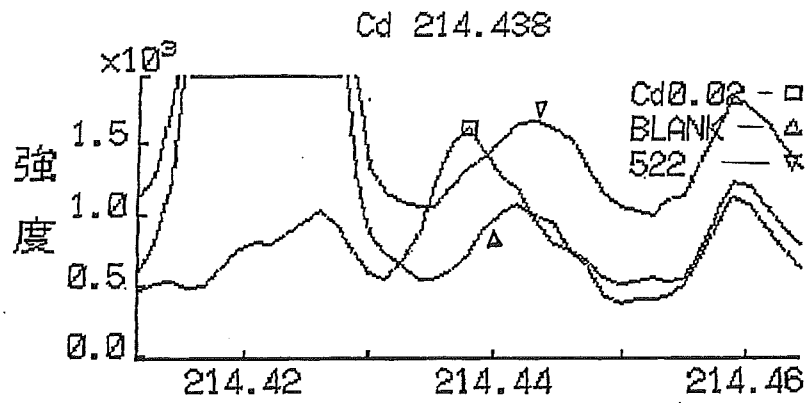


図 2-1 ICP-AES による測定波長 214.4 nm 付近の JSAC 0522・ブランク溶液 (アルカリ融解法) と Cd 標準溶液の波長プロファイル

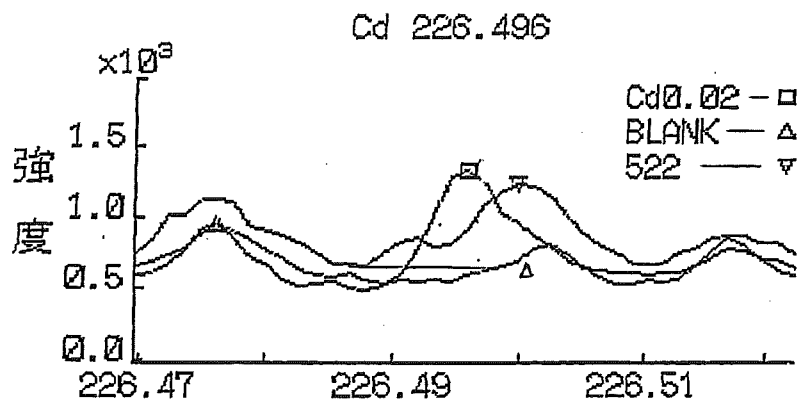


図 2-2 ICP-AES による測定波長 226.5 nm 付近の JSAC 0522・ブランク溶液 (アルカリ融解法) と Cd 標準溶液の波長プロファイル

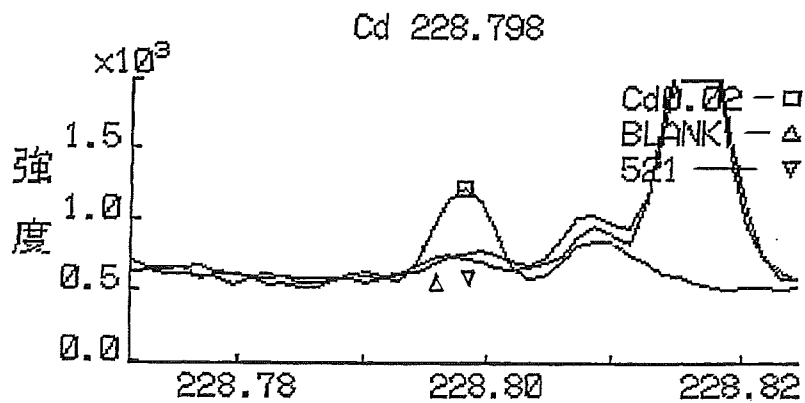


図 2-3 ICP-AES による測定波長 228.8 nm 付近の JSAC 0522・ブランク溶液 (アルカリ融解法) と Cd 標準溶液の波長プロファイル

表6 分析方法の違いによるCdの分析結果

試料	試験機関 番号	分析方法	測定波長 (nm)	Cd分析値 (mg/kg)	試料採取量 (g)
JSAC 0521	No.3	JIS M8853 に準ず DDTC 抽出 -ICP-AES	226.50	0.7705	5
	No.4	アルカリ融解 HCl 抽出 -ICP-AES	214.44	1.0288	0.2
	No.11	酸分解(HF) -ICP-AES	214.44	0.7291	0.4
	No.12	ふっ酸・硝酸・過塩素酸分解 -ICP-AES	214.44	0.4313	0.5
	No.14	ふっ酸・硝酸・過塩素酸分解 -ICP-AES	228.80	0.6065	0.5
	No.15	アルカリ融解 -ICP-OES	-	<1	0.2
	No.16	マイクロウェーブ酸分解 -ICP-AES	-	<1	0.2
	No.20	アルカリ融解 -ICP-AES	228.80	0.7405	-
	No.1	ふっ酸・硝酸・過塩素酸 -ICP-MS	-	0.4692	0.5
	No.7	アルカリ融解 -ICP-MS	-	0.1553	0.5
	No.9	マイクロウェーブ酸分解 -ICP-MS	-	0.4550	0.1
	No.10	ふっ酸・硝酸・過塩素酸分解 +残渣融解 -ICP-MS	-	0.4029	0.25
	No.19	ふっ酸・硝酸・過塩素酸分解 +残渣アルカリ融解 -ICP-MS	-	0.4228	0.5
	No.22	マイクロウェーブ酸分解 -ICP-MS	-	0.4945	0.2
	No.18	アルカリ融解 -電気加熱・AA	-	0.7800	0.5
	No.21	塩酸・硝酸・過塩素酸分解 -フレーム AA	-	0.1432	5
No.13	マイクロウェーブ酸分解 +ほう酸処理 -電気加熱・AA	-	0.4428	0.04	
JSAC 0522	No.3	JIS M8853 に準ず DDTC 抽出 -ICP-AES	226.50	1.1515	5
	No.4	アルカリ融解 HCl 抽出 -ICP-AES	214.44	3.8264	0.2
	No.11	酸分解(HF) -ICP-AES	214.44	0.8457	0.5
	No.12	ふっ酸・硝酸・過塩素酸分解 -ICP-AES	214.44	0.8374	0.5
	No.14	ふっ酸・硝酸・過塩素酸分解 -ICP-AES	228.80	1.1624	0.5
	No.15	アルカリ融解 -ICP-OES	-	<1	0.2
	No.16	マイクロウェーブ酸分解 -ICP-AES	-	<1	0.2
	No.20	アルカリ融解 -ICP-AES	228.80	1.1155	-
	No.1	ふっ酸・硝酸・過塩素酸 -ICP-MS	-	1.1553	0.5
	No.7	アルカリ融解 -ICP-MS	-	0.7325	0.5
	No.9	マイクロウェーブ酸分解 -ICP-MS	-	1.0955	0.25
	No.10	ふっ酸・硝酸・過塩素酸分解 +残渣融解 -ICP-MS	-	0.9533	0.25
	No.19	ふっ酸・硝酸・過塩素酸分解 +残渣アルカリ融解 -ICP-MS	-	1.0384	0.5
	No.22	マイクロウェーブ酸分解 -ICP-MS	-	1.1980	0.2
	No.18	アルカリ融解 -電気加熱・AA	-	0.6800	0.5
	No.21	塩酸・硝酸・過塩素酸分解 -フレーム AA	-	0.6649	2
No.13	マイクロウェーブ酸分解 +ほう酸処理 -電気加熱・AA	-	0.9937	0.04	

4.1.2 Fの分析値について

4.1の分析結果について、Cdと同様に作製委員会で検討した結果、F分析値は、低値と高値の二つのグループに分けられ、それは概略分析方法に依存することが分かった。すなわち、主に蒸留法は低値になり、熱加水分解法では高値が得られる。熱加水分解法は1000°Cを超える温度で処理するためほとんど全量抽出できていると考えられ、一方、蒸留法は未分解物として残存している可能性があるものと推測される。分析法の違いによるFの分析結果について表7に示した。熱加水分解法は1試験機関を除いて6機関が高値を示し、蒸留法はいずれも低値であった。

以上の結果から、共同実験では熱加水分解法による分析値を採用することになった。

表7 分析方法の違いによるFの分析結果

試料	試験機関	分析方法	F 分析値 (mg/kg)
JSAC 0521	No.6	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法	158.0500
	No.7	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法	160.3500
	No.9	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法	151.7000
	No.13	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法	141.5500
	No.18	熱加水分解-吸光光度法	153.9000
	No.19	熱加水分解-吸光光度法	152.9000
	No.20	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法	50.2750
	No.1	Na ₂ CO ₃ 融解-蒸留-吸光光度法	76.2500
	No.4	NaOH 融解-陽イオン交換分離・CO ₂ 脱気 -イオンクロマトグラフ法	7.2824
	No.10	Na ₂ CO ₃ 融解-陽イオン交換分離- イオンクロマトグラフ法	32.0950
	No.12	水蒸気蒸留-吸光光度法 (底質調査方法)	80.4950
	No.14	直接蒸留-吸光光度法 (環境測定分析法)	82.5450
	No.21	直接蒸留-吸光光度法 (環境測定分析法)	55.1600
	No.22	直接蒸留-吸光光度法	51.4350
JSAC 0522	No.6	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法	26.2050
	No.7	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法	27.9850
	No.9	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法	38.2950
	No.13	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法	54.9250
	No.18	熱加水分解-吸光光度法	17.7650
	No.19	熱加水分解-吸光光度法	35.4000
	No.20	熱加水分解-イオンクロマトグラフ法	3.6000
	No.1	Na ₂ CO ₃ 融解-蒸留-吸光光度法	4.4390
	No.4	NaOH 融解-陽イオン交換分離・CO ₂ 脱気 -イオンクロマトグラフ法	3.2139
	No.10	Na ₂ CO ₃ 融解-陽イオン交換分離 -イオンクロマトグラフ法	31.0600
	No.12	水蒸気蒸留-吸光光度法 (底質調査方法)	8.5275
	No.14	直接蒸留-吸光光度法 (環境測定分析法)	2.4780
	No.21	直接蒸留-吸光光度法 (環境測定分析法)	<10
	No.22	直接蒸留-吸光光度法	<10

4.2 ロバスト法 z スコアによる外れ値の棄却

共同実験結果の統計計算においては、外れ値を見分け、それを除外したうえで平均値や標準偏差を求めることが必要である。本学会では、標準物質作製時の共同実験結果の統計計算においてはロバスト法を採用している。まず、ロバスト法 z スコアを計算してその絶対値が3以上となったものを外れ値とみなし、作製委員会で総合的に判断してそれを除いたのち統計計算を行った。外れ値とみなされた値は z スコア欄に#マークを付与し、その値を除いて統計計算（棄却後）した結果を表8に示した。なお、分析値において不等号を付与している分析値は計算から除外した。

ロバスト法 z スコアは各試験機関の平均値の、全体の平均値からの隔たりを標準偏差に相当する $NIQR$ で除した値であり、下式で表される。

$$z = (\text{試験機関平均値} - \text{Median}) / NIQR \dots\dots\dots (4)$$

ここで

$Median$ (ロバスト法) : 中央値。全体のデータ数が偶数のときは二つの中央値の平均値。

$NIQR$: normalized interquartile range. 正規化四分位範囲。 $IQR \times 0.7413$ 。

IQR (interquartile range、四分位範囲)は上四分位数と下四分位数の差。

正規分布の場合、 $NIQR$ は従来法の標準偏差に一致する。

4.3 含有率の認証値決定のための基礎データ

表5に示した共同実験分析結果（棄却前）の外れ値の削除を行った後、平均値の計算及び不確かさ、室間（所間）標準偏差等の計算を行った結果を表9（棄却後）に示す。平均値、不確かさ、標準偏差の計算は従来法の統計手法による。なお、CdとFについては、4.1.1及び4.1.2で記載した条件での分析値を採用したので、#マークが付与されていなくても除外された分析値がある。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記した。

- (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。
- (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含有率の値として採用した。
- (3) $Median$: ロバスト法による中央値（メディアン）（従来法の平均値に相当）
- (4) $U_{95\%}$: 採用したデータの平均値の不確かさ。 $t \times SD / \sqrt{N}$
- (5) SD : 採用したデータの平均値の標準偏差。
- (6) $NIQR$: ロバスト法による正規化された四分位範囲（従来法の標準偏差に相当）。
- (7) $U_{95\%}CV\%$: $U_{95\%} / Average$ を%表示した。
- (8) $CV\%_{clas}$: $SD / Average$ を%表示した。相対標準偏差 RSD に同じ。
- (9) $CV\%_{rob}$: $NIQR / Median$ を%表示した。
- (10) ロバスト法 z スコア = (各試験機関の値 - $Median$) / $NIQR$ 。但し、外れ値を削除する前の値を使用した。

表8 石炭灰標準物質共同実験結果 JSAC 0521 棄却後

試験機関番号 単位:質量分率 %	1	3	4	6	7	9	10	11	12	16
Si	27.6800	26.5600	26.7780	27.4900	27.6400	27.0900	26.1650	26.7450		28.1629
z-score	0.4399	-1.2302	-0.9051	0.1566	0.3802	-0.4399	-1.8192	-0.9543	-4.4734	1.1599
Al	13.4700	13.4400		13.3400	13.5900	13.4650	13.1450	14.2550	12.9850	12.7032
z-score	0.0111	-0.0553	-4.1177	-0.2764	0.2764	0.0000	-0.7077	1.7470	-1.0615	-1.6847
Ca	1.3150	1.3370	1.2471	1.3070	1.3095	1.3250	1.2675	1.2635	1.2665	1.3707
z-score	0.1119	0.5595	-1.2696	-0.0509	0.0000	0.3154	-0.8546	-0.9359	-0.8749	1.2452
Mg	0.8969	0.8496	0.8017	0.9386	0.8570	0.8590	0.8715		0.7688	0.8982
z-score	0.6901	-0.5964	-1.8978	1.8217	-0.3940	-0.3410	0.0000	6.0045	-2.7917	0.7241
Fe	3.0075	3.0980	2.8514	3.0780	3.1160	2.9235	2.9940	2.9740	3.2110	3.0915
z-score	-0.5987	0.0463	-1.7113	-0.0962	0.1746	-1.1974	-0.6949	-0.8375	0.8517	0.0000
K	1.8875	1.9535	1.9593	1.9450	2.1355	1.5415	2.0205		2.1005	2.3144
z-score	-0.3716	-0.0156	0.0156	-0.0615	0.9659	-2.2377	0.3457	-7.8164	0.7772	1.9305
Na	0.4803	0.4115	0.4525	0.4600	0.5175	0.5024	0.4880		0.4914	0.5798
z-score	-0.2190	-2.1746	-1.0084	-0.7950	0.8405	0.4096	0.0000	-7.2605	0.0981	2.6112
P	0.4161	0.4121		0.3790	0.4067	0.3921	0.3945		0.3785	0.4215
z-score	1.0372	0.8387	-3.1538	-0.8040	0.5732	-0.1538	-0.0323	4.7220	-0.8263	1.3052
Sr	0.1163	0.1142	0.1067	0.1264	0.1089	0.1053	0.1113	0.1055	0.1060	0.1078
z-score	0.1791	-0.0675	-0.9483	1.3710	-0.6899	-1.1068	-0.4081	-1.0833	-1.0234	-0.8132
Ti	0.6668	0.6551	0.6052	0.6660	0.6512	0.6470	0.6419	0.6095	0.6954	0.6812
z-score	0.6324	0.0000	-2.7088	0.5890	-0.2144	-0.4397	-0.7166	-2.4781	2.1877	1.4168
Zn	0.0120	0.0145	0.0147	0.0157	0.0111	0.0142	0.0149		0.0120	0.0135
z-score	-0.7949	0.6337	0.7210	1.2896	-1.2896	0.4808	0.8533	51658.8185	-0.7893	0.0445
単位:mg/kg								#		
B	127.2000		158.4290	165.2000	154.9500	150.8000	152.7500	105.3500	135.4300	170.6500
z-score	-1.1421		0.2038	0.4956	0.0539	-0.1250	-0.0409	-2.0838	-0.7874	0.7305
Be	3.3215	2.9060	2.2403	4.0000	3.6515	2.8820	1.9570	1.9795	2.4070	3.0650
z-score	0.4220	-0.3033	-1.4654	1.6065	0.9981	-0.3452	-1.9600	-1.9207	-1.1744	-0.0257
Cd	0.4692				0.1553	0.4550	0.4029			
z-score	0.0000	1.3210	2.4531		-1.3761	-0.0622	-0.2904	1.1393	-0.1659	
Co	25.9700	28.3050	38.9233	31.8000	23.6300	25.3100	22.9850	18.6750	40.4750	34.0100
z-score	-0.1590	0.1590	1.6047	0.6348	-0.4776	-0.2488	-0.5654	-1.1522	1.8160	0.9357
Cr	97.6450	112.7500	112.6452	109.0500	93.1350	92.5700	97.1750		96.1450	105.2500
z-score	-0.4201	1.6168	1.6027	1.1179	-1.0282	-1.1044	-0.4834	-3.2087	-0.6223	0.6055
Cu	102.2000	95.3650	116.2100	99.9000		102.4000	112.0500		102.1000	96.7150
z-score	0.0155	-1.0461	2.1916	-0.3417		0.0466	1.5455	-3.5639	0.0000	-0.8364
Mn	330.2000	296.3000	286.7434	318.8500	316.2500	321.1500	346.1500		289.4000	336.6500
z-score	0.3995	-0.7730	-1.1035	0.0069	-0.0830	0.0865	0.9511	-3.3065	-1.0117	0.6226
Ni	61.8500	61.9900	64.9674	62.5750		61.1050	65.2200		56.6700	64.6550
z-score	-0.1968	-0.1588	0.6494	0.0000		-0.3990	0.7179	-4.4459	-1.6028	0.5646
Pb	58.7500	53.9700	60.7650	61.0900	47.6900	56.6500	55.8250	37.7450	54.6750	48.4550
z-score	0.6168	0.0000	0.8767	0.9187	-0.8103	0.3458	0.2393	-2.0935	0.0910	-0.7116
V	229.0000	220.9500	224.6384	236.7500	212.3500	230.3000	233.1500	217.4000	205.6500	219.5500
z-score	0.3285	-0.2786	-0.0004	0.9130	-0.9272	0.4265	0.6415	-0.5463	-1.4324	-0.3842
As	18.5850	21.4700	19.0426	16.6000	16.5700	19.4650	20.1500	20.9200	21.8550	21.6200
z-score	-0.3260	0.7219	-0.1598	-1.0470	-1.0579	-0.0064	0.2425	0.5222	0.8618	0.7764
Hg	0.1496	0.1510	0.1453	0.1295	0.1262	0.1430	0.1144		0.1325	0.1683
z-score	0.4539	0.5459	0.1841	-0.8189	-1.0316	0.0381	-1.7775		-0.6316	1.6442
Se	1.0125	0.7230	0.8449	0.3850	0.8941	0.9144	0.8107	0.3806	0.6353	0.8448
z-score	1.8058	-0.3284	0.5705	-2.8192	0.9331	1.0824	0.3184	-2.8520	-0.9744	0.5697
F(熱加水分解)				158.0500	160.3500	151.7000				
z-score				1.0304	1.0613	0.9449				
C(単位:質量分率%)	1.1925			1.2205	1.1775	1.1985	1.2630			1.2021
z-score	-0.3701			0.5213	-0.8476	-0.1791	1.8742			-0.0645
S(単位:質量分率%)	0.0644		0.0555	0.0674	0.0807	0.0677	0.0746			0.0653
z-score	-0.1304		-1.8148	0.4406	2.9816	0.4977	1.8110			0.0409
LOI(単位:質量分率%)	1.5835	1.3790		1.5480	1.5345	1.5385	1.3925		1.3320	1.5127
z-score	0.7947	-1.5170	4.9545	0.3934	0.2408	0.2860	-1.3644		-2.0483	-0.0057
			#							

表8

: ロバスト法 z スコア 絶対値 3 以上

試験機関番号 単位:質量分率, %	18	19	20	21	22	14	15	5	8	17	13
Si	27.6497	27.5250	27.3850	26.3437	26.8050	27.3950	27.8750	27.3100	25.7550	27.6500	
z-score	0.3946	0.2088	0.0000	-1.5527	-0.8649	0.0149	0.7307	-0.1118	-2.4306	0.3952	3.7130
											#
Al	13.2956	13.8400	14.4700	12.9255	13.1750	13.8250	13.7550	13.9650	12.7250	13.7100	13.5700
z-score	-0.3746	0.8293	2.2225	-1.1931	-0.6413	0.7961	0.6413	1.1057	-1.6365	0.5418	0.2322
Ca	1.3400	1.3500	1.2885		1.3175	1.3410	1.2750	1.3300	1.2500	1.3050	1.3338
z-score	0.6206	0.8240	-0.4273	-5.2576	0.1628	0.6409	-0.7020	0.4171	-1.2106	-0.0916	0.4944
				#							
Mg	0.8578	0.9323	0.8833	0.8325	0.9148	0.8936	0.8485	0.8953	0.8288	0.9050	0.8327
z-score	-0.3729	1.6506	0.3192	-1.0598	1.1751	0.5991	-0.6249	0.6466	-1.1602	0.9102	-1.0542
Fe	2.9977	3.1300	3.1870	3.0276	3.1495	3.4835	2.9895			3.0550	3.2680
z-score	-0.6683	0.2744	0.6807	-0.4554	0.4134	2.7939	-0.7270	5.3954	4.0376	-0.2601	1.2580
								#	#		
K	1.9740	2.1145	1.8460	1.8440	1.9325	2.0315	2.3985	2.2165		1.8150	1.8565
z-score	0.0949	0.8527	-0.5954	-0.6064	-0.1289	0.4050	2.3843	1.4028		-0.7626	-0.5388
Na	0.5543	0.4638	0.4399	0.3947	0.4987	0.4838	0.5118			0.5050	0.5010
z-score	1.8873	-0.6869	-1.3682	-2.6521	0.3044	-0.1180	0.6784			0.4850	0.3712
P	0.3980	0.3823	0.3958	0.4533	0.3977	0.3942	0.3884	0.4075			0.3753
z-score	0.1402	-0.6402	0.0323	2.8858	0.1265	-0.0471	-0.3350	0.6104		-3.2332	-0.9876
										#	
Sr	0.1223	0.1176	0.1247		0.1175	0.1187	0.0986				0.1153
z-score	0.8942	0.3376	1.1655		0.3200	0.4668	-1.8994			34.0871	0.0675
										#	
Ti	0.6229	0.6552	0.6800		0.6591	0.6512	0.6387	0.6614	0.6849	0.6450	0.6230
z-score	-1.7466	0.0027	1.3517	16.9559	0.2144	-0.2117	-0.8930	0.3420	1.6177	-0.5483	-1.7425
				#							
Zn	0.0153	0.0125	0.0132		0.0124	0.0133	0.0128				0.0170
z-score	1.0728	-0.5142	-0.0834	-5.8034	-0.5336	-0.0445	-0.3224				2.0039
				#							
単位:mg/kg											
B	157.0000	153.7000	167.5000	167.5750	119.2935	166.7500				122.0000	133.9000
z-score	0.1422	0.0000	0.5948	0.5980	-1.4829	0.5624				-1.3662	-0.8533
Be	3.2000	3.0945	3.7700		2.9605	3.6870	3.2295				3.1230
z-score	0.2099	0.0257	1.2050	-4.0373	-0.2082	1.0601	0.2614				0.0755
				#							
Cd	0.7800	0.4228	0.7405	0.1432	0.4945	0.6065					0.4428
z-score	1.3627	-0.2032	1.1895	-1.4289	0.1111	0.6021					-0.1155
Co	21.4500	31.9400	34.7750	6.1035	25.0850	33.6850	33.0050				23.6000
z-score	-0.7744	0.6539	1.0399	-2.8639	-0.2795	0.8915	0.7989				-0.4817
Cr	96.0500	101.5050	106.8000	100.0200	101.5000	98.8800	82.7300		105.9000	119.0000	103.7000
z-score	-0.6351	0.1005	0.8145	-0.0998	0.0998	-0.2535	-2.4313		0.6931	2.4596	0.3965
Cu	98.8000	94.6100	104.2500		108.2500	104.0500					102.7500
z-score	-0.5126	-1.1634	0.3339	-11.6547	0.9552	0.3029	-3.1220				0.1010
				#			#				
Mn	286.1500	323.9500	354.7500	309.9050	318.6500	342.9000	323.4500		285.3000		280.6000
z-score	-1.1241	0.1833	1.2486	-0.3025	0.0000	0.8387	0.1660		-1.1535		-1.3160
Ni	60.2500	58.6600	63.9750		69.4450	65.3400					
z-score	-0.6311	-1.0626	0.3800	-12.2426	1.8647	0.7505	6.0772				3.6574
				#			#				#
Pb	41.3040	51.8750	77.1850		59.6150	49.0000	49.3900			49.0000	59.8800
z-score	-1.6343	-0.2703	2.9954	-5.1888	0.7284	-0.6413	-0.5909			-0.6413	0.7626
				#							
V	208.1000	213.5500	246.5000		234.8000	233.1000	227.6500				224.6500
z-score	-1.2477	-0.8367	1.6482	-10.8333	0.7659	0.6377	0.2267				0.0004
				#							
As	20.1650	17.8850	17.0500	17.5300	23.8650		26.1300			19.5000	16.3750
z-score	0.2479	-0.5803	-0.8836	-0.7092	1.5919		2.4146			0.0064	-1.1288
Hg	0.1170	0.1750	0.1000	0.1769	0.1486					0.1400	0.1418
z-score	-1.6124	2.0663	-2.6916	2.1869	0.3936					-0.1524	-0.0381
Se	0.6500	0.9022		0.7544	0.7675						0.7552
z-score	-0.8660	0.9928		-0.0969	0.0000						-0.0910
F(熱加水分解)	153.9000	152.8500									141.5500
z-score	0.9745	0.9603	-0.4207								0.8082
C(単位:質量分率%)			1.2130	1.2960		1.2062			1.1715		1.1400
z-score			0.2825	2.9248		0.0645			-1.0386		-2.0414
S(単位:質量分率%)	0.0612	0.0699	0.0699	0.0615	0.0648	0.0648					0.0535
z-score	-0.7394	0.9260	0.9165	-0.6728	-0.0409	-0.0447					-2.2021
LOI(単位:質量分率%)	1.5480	1.4580	1.4795	1.4454	1.2600	1.4730	1.5137	1.5620	1.2895	1.5850	1.5630
z-score	0.3934	-0.6240	-0.3809	-0.7666	-2.8622	-0.4544	0.0057	0.5516	-2.5287	0.8116	0.5629

表8の続き 石炭灰標準物質共同実験結果 JSAC 0522 棄却後

試験機関番号	1	3	4	6	7	9	10	11	12	16
単位:mass %										
Si	28.3050	27.2500	27.1800	27.9200	28.1200	27.8550	26.6350		28.8000	28.6560
z-score	0.7517	(0.6644)	(0.7584)	0.2349	0.5034	0.1476	(1.4899)	(4.8792)	1.4161	1.2228
			#					#		
Al	15.2250	15.3150		15.0600	15.3900	15.4950	14.7450	15.6350	15.3900	14.5735
z-score	(0.1380)	0.0000	(3.1770)	(0.3909)	0.1150	0.2759	(0.8738)	0.4905	0.1150	(1.1367)
			#							
Ca	0.9422	0.9447	0.8718	0.9482	0.9089	0.9846	0.8874	0.8822	0.9379	0.9801
z-score	0.1377	0.2186	(2.1425)	0.3336	(0.9409)	1.5109	(1.6372)	(1.8057)	0.0000	1.3652
Mg	0.3691	0.3531	0.3260	0.3835	0.3546	0.3641	0.3515		0.3682	0.3617
z-score	0.3972	(0.8019)	(2.8366)	1.4726	(0.6895)	0.0225	(0.9256)	6.1941	0.3260	(0.1611)
			#					#		
Fe	2.8860	2.9605	2.7713	2.9260	3.0455	2.8905	2.7765	2.9075	2.9355	2.9695
z-score	(0.5429)	0.2742	(1.8014)	(0.1042)	1.2064	(0.4935)	(1.7438)	(0.3071)	0.0000	0.3729
K	0.2212	0.2370	0.2394	0.2452	0.2526	0.1894	0.2242		0.2524	0.2547
z-score	(0.9701)	(0.1722)	(0.0507)	0.2432	0.6205	(2.5835)	(0.8181)	(9.4272)	0.6079	0.7269
								#		
Na	0.1257	0.1137	0.1243	0.1258	0.1254	0.1030	0.1464			0.1254
z-score	0.0000	(0.8907)	(0.1035)	0.0037	(0.0259)	(1.6801)	1.5301	(3.3891)	3.5628	(0.0259)
								#	#	
P	0.1462	0.1494		0.1274	0.1505	0.1473	0.1419		0.1268	0.1439
z-score	(0.0988)	0.3623	(3.5751)	(2.8506)	0.5306	0.0549	(0.7355)	10.5496	(2.9384)	(0.4428)
			#					#		
Sr	0.1251	0.1257	0.1133	0.1309	0.1165	0.1134	0.1180	0.1101	0.1244	0.1223
z-score	0.1835	0.2455	(1.0363)	0.7830	(0.7107)	(1.0259)	(0.5504)	(1.3722)	0.1111	(0.1111)
Ti	1.0555	1.0265	0.9800	1.0340	1.0345	1.0550	0.9782	0.9320	0.9627	1.0700
z-score	0.5152	-0.1797	-1.2951	0.0000	0.0120	0.5032	-1.3382	-2.4452	-1.7096	0.8626
Zn	0.0299	0.0311	0.0325	0.0357	0.0276	0.0248	0.0343		0.0287	0.0299
z-score	-0.1198	0.2087	0.5908	1.4544	-0.7618	-1.5297	1.0875	47914.4171	-0.4620	-0.1198
								#		
単位:mg/kg										
B	63.6200		78.6695	93.6300	82.1900	82.2450	88.2250	66.8300	94.7000	98.4750
z-score	-2.1098		-0.6082	0.8845	-0.2569	-0.2514	0.3452	-1.7895	0.9913	1.3679
Be	10.7550	10.1850	10.0435	12.0000	11.8600	9.1330	7.3200	8.1175	9.3585	9.4740
z-score	0.3335	-0.1508	-0.2710	1.3914	1.2724	-1.0447	-2.5852	-1.9075	-0.8531	-0.7549
Cd	1.1553				0.7325	1.0955	0.9533			
z-score	0.5056	0.4892	12.0590		-1.3234	0.2470	-0.3683	-0.8335	-0.8696	
			#							
Co	45.4750	51.6150	60.3841	43.5500	42.6900	43.3800	41.3950	30.3900	69.4000	56.1400
z-score	0.0223	0.5867	1.3927	-0.1546	-0.2337	-0.1703	-0.3527	-1.3643	2.2214	1.0026
Cr	135.4500	154.3000	143.8480	147.9000	129.8500	140.1500	141.8500		128.1500	117.9500
z-score	-0.4257	1.0201	0.2184	0.5292	-0.8552	-0.0652	0.0652	-3.4876	-0.9856	-1.7680
								#		
Cu	103.5500	107.8000	128.3800	116.9000		111.9500	117.9500		115.0500	100.8650
z-score	-1.0773	-0.6792	1.2487	0.1733		-0.2904	0.2717	-4.6470	0.0000	-1.3288
								#		
Mn	248.1500	225.0500	222.4651	241.2500	236.4500	241.6000	260.6000		219.4000	236.4000
z-score	0.5889	-1.0849	-1.2722	0.0889	-0.2589	0.1143	1.4910	-7.0156	-1.4943	-0.2625
								#		
Ni	95.1750	100.7700	103.1741	104.5500		102.5500	108.0500		98.5400	100.9500
z-score	-0.7001	-0.1690	0.0592	0.1899		0.0000	0.5221	-3.9012	-0.3807	-0.1519
								#		
Pb	108.0500	96.2650	95.5813	103.1000	96.7050	99.3050	102.2500		101.0000	87.0950
z-score	1.0740	-0.3733	-0.4573	0.4661	-0.3193	0.0000	0.3617	-3.9348	0.2082	-1.4995
								#		
V	127.3000	167.4000	137.2505	134.5000	117.3000	135.5000	134.4000	133.8500	112.9500	109.7500
z-score	-0.4305	2.5852	0.3178	0.1109	-1.1826	0.1861	0.1034	0.0620	-1.5097	-1.7504
As	57.6900	50.0400	54.1924	52.0500	45.1650	61.4800	58.4650	63.2050	50.0000	63.0050
z-score	0.5415	-0.6974	-0.0249	-0.3719	-1.4868	1.1553	0.6670	1.4346	-0.7038	1.4022
Hg	0.0025	0.0052	0.0016		0.0082	0.0028			0.0016	
z-score	-0.1283	1.0320	-0.4975		2.2361	0.0000	7.4461		-0.5038	
							#			
Se	0.1539			0.0000	0.1031	0.1193	0.0611	0.0788	0.0009	
z-score	1.4361	4.5826		-1.1963	0.5669	0.8449	-0.1518	0.1518	-1.1809	
		#								
F(熱加水分解)				26.2050	27.9850	38.2950				
z-score				0.2039	0.2899	0.7879				
C(単位:mass%)	1.0295			1.0635	1.0125	1.0420	1.0525			1.0446
z-score	-0.4059			1.0097	-1.1137	0.1145	0.5517			0.2227
S(単位:mass%)	0.0686		0.0636	0.0714	0.0734	0.0665	0.0739			0.0618
z-score	0.1649		-0.4629	0.5199	0.7799	-0.1015	0.8433			-0.6911
LOI(単位:mass%)	1.4295	1.3190		1.4380	1.3970	1.4000	1.2705		1.1910	1.3825
z-score	0.5883	-0.7590	3.2098	0.6919	0.1920	0.2286	-1.3504		-2.3197	0.0152
			#							

表8の続き

: ロバスト法 zスコア 絶対値 3 以上

試験機関番号	18	19	20	21	22	14	15	5	8	17	13
単位:mass %											
Si	28.2366	28.0250	27.7350	26.7142	27.1950	27.7450	27.3550	27.7350	28.6750	28.2000	26.9150
z-score	0.6598	0.3758	(0.0134)	(1.3836)	(0.7382)	0.0000	(0.5235)	(0.0134)	1.2483	0.6107	(1.1141)
Al	15.1005	15.6850	16.2600	14.2917	14.9450	15.6250	15.8100	15.9250	14.1200	13.9450	15.4750
z-score	(0.3288)	0.5672	1.4486	(1.5687)	(0.5672)	0.4752	0.7588	0.9351	(1.8319)	(2.1001)	0.2453
Ca	0.9400	0.9547	0.9125		0.9310	0.9399	0.8980	0.9450	0.9034	0.9100	1.0252
z-score	0.0680	0.5441	(0.8227)	(6.2477)	(0.2235)	0.0632	(1.2923)	0.2300	(1.1190)	(0.9036)	2.8275
Mg	0.3648	0.3956	0.3579	0.3471	0.3795	0.3742	0.3509	0.3726	0.3619	0.3550	0.3638
z-score	0.0712	2.3832	(0.4422)	(1.2493)	1.1766	0.7794	(0.9668)	0.6595	(0.1424)	(0.6595)	0.0000
Fe	2.8909	2.9880	3.0090	2.8630	2.9760		2.8375			2.8400	3.1320
z-score	(0.4890)	0.5758	0.8061	(0.7951)	0.4442	5.5166	(1.0748)	7.9623	8.4997	(1.0474)	2.1551
K	0.2980	0.2704	0.2414	0.2275	0.2404	0.2318				0.1950	0.2489
z-score	2.9203	1.5222	0.0532	(0.6514)	0.0000	(0.4356)	4.7111			(2.2973)	0.4331
Na		0.1248	0.1387	0.1082	0.1298	0.1286	0.1632			0.1550	0.1243
z-score	3.5824	(0.0665)	0.9572	(1.2902)	0.2994	0.2144	2.7719			2.1658	(0.1072)
P	0.1512	0.1416	0.1389	0.1620	0.1465	0.1499	0.1412	0.1572		0.1600	0.1494
z-score	0.6338	(0.7794)	(1.1673)	2.2138	(0.0549)	0.4355	(0.8307)	1.5040		1.9211	0.3623
Sr	0.1307	0.1266	0.1360		0.1130	0.1302	0.1049				0.1245
z-score	0.7587	0.3385	1.3102		(1.0673)	0.7055	(1.9046)			(8.6133)	0.1163
Ti	1.0093	0.9992	1.1110	1.0474	1.0375	1.0290	1.0155	1.0590		1.1450	0.9873
z-score	-0.5917	-0.8338	1.8450	0.3220	0.0839	-0.1198	-0.4433	0.5990	14.0649	2.6596	-1.1202
Zn	0.0234	0.0298	0.0344		0.0303	0.0326	0.0304				
z-score	-1.9116	-0.1417	1.1026	-4.1715	-0.0034	0.6057	0.0034				3.4844
単位:mg/kg				#							#
B	92.0000	84.7650	84.5350	101.2550	59.5240	103.5000				100.0000	81.1800
z-score	0.7219	0.0000	-0.0229	1.6453	-2.5185	1.8693				1.5201	-0.3577
Be	10.9000	10.5400	12.9100		10.0800	11.9550	11.0000				10.6600
z-score	0.4567	0.1508	2.1646	-5.4244	-0.2400	1.3531	0.5417				0.2528
Cd	0.6800	1.0384	1.1155	0.6649	1.1980	1.1624					0.9937
z-score	-1.5502	0.0000	0.3335	-1.6155	0.6903	0.5363					-0.1933
Co	39.7000	54.8550	60.3100	16.3600	44.9900	56.4800	57.2000				39.3450
z-score	-0.5085	0.8845	1.3859	-2.6538	-0.0223	1.0338	1.1000				-0.5412
Cr	122.2500	143.1000	155.0500	143.1500	130.1500	146.7500	127.8500		145.3000		151.0500
z-score	-1.4381	0.1611	1.0777	0.1649	-0.8322	0.4410	-1.0086		0.3298	-3.4516	0.7708
Cu	116.9500	109.0500	121.0000		120.4000	118.3000	95.6350				116.9500
z-score	0.1780	-0.5621	0.5574	-5.7065	0.5012	0.3045	-1.8188				0.1780
Mn	225.4000	242.5000	274.6000	240.0230	241.8500	256.2000	242.2500				218.8500
z-score	-1.0596	0.1795	2.5054	0.0000	0.1324	1.1722	0.1614		-3.2297		-1.5341
Ni	102.4000	98.5300	115.9000		113.6500	112.7500					125.0000
z-score	-0.0142	-0.3816	1.2673	-5.7652	1.0537	0.9683	3.8163				2.1312
Pb	93.0000	101.2500			109.3000	109.0500	95.6600			65.0000	107.4500
z-score	-0.7743	0.2389	4.7398	-5.7315	1.2275	1.1968	-0.4476			-4.2130	1.0003
V	116.1000	117.3500	145.1000		139.3500	132.4000	133.6500				118.8500
z-score	-1.2728	-1.1788	0.9081	-4.7567	0.4757	-0.0470	0.0470				-1.0660
As	58.8200	53.8250	39.2000	53.2350	67.9900		59.4700			54.5000	50.6200
z-score	0.7245	-0.0844	-2.4528	-0.1800	2.2095		0.8298			0.0249	-0.6034
Hg	0.0020	0.0029			0.0021					0.0029	0.0018
z-score	-0.3170	0.0374	40.3663		-0.2754					0.0359	-0.4000
Se	0.0600	0.1283		0.0461							0.0325
z-score	-0.1697	0.9980		-0.4076							-0.6403
F(熱加水分解)	17.7650	35.4300									54.9250
z-score	-0.2039	0.6495	-0.8882								1.5913
C(単位:mass%)			1.0365			1.0263			1.0101		1.0000
z-score	3.9741		-0.1145	4.5695		-0.5392			-1.2157		-1.6342
S(単位:mass%)	0.0677	0.0782	0.0750	0.0610	0.0553	0.0668					0.0586
z-score	0.0571	1.3886	0.9765	-0.7926	-1.5129	-0.0571					-1.1001
LOI(単位:mass%)	1.4254	1.3685	1.3180	1.3690	1.1650	1.3090	1.4342	1.3800	1.2845	1.5000	1.4095
z-score	0.5377	-0.1555	-0.7712	-0.1494	-2.6367	-0.8809	0.6456	-0.0152	-1.1797	1.4479	0.3444

表9 石炭灰標準物質候補の共同実験結果の統計計算結果 (JSAC 0521)

試験機関番号	N	z \geq 3	average	median	U95%	SD	NIQR	U95%*CV%	CV%clas	CV%rob	付与値	不確かさ
単位:質量分率 %												
Si	19	2	27.15812	27.385	0.307549	0.637156	0.654813	1.1324403	2.346098	2.391136	27.15812 ±	0.307549
z-score		0.105263										
Al	20	1	13.48247	13.4675	0.220248	0.470156	0.448487	1.6335858	3.48717	3.330139	13.48247 ±	0.220248
z-score		0.05										
Ca	20	1	1.30698	1.31225	0.016685	0.035617	0.045571	1.2766225	2.725171	3.472769	1.30698 ±	0.016685
z-score		0.05										
Mg	20	1	0.868269	0.865225	0.020212	0.043146	0.039039	2.327851	4.969199	4.511972	0.868269 ±	0.020212
z-score		0.05										
Fe	19	2	3.085933	3.078	0.067706	0.140268	0.106662	2.1940227	4.545398	3.465301	3.085933 ±	0.067706
z-score		0.105263										
K	19	1	1.994032	1.9593	0.094137	0.195026	0.174576	4.7209541	9.780489	8.910129	1.994032 ±	0.094137
z-score		0.052632										
Na	18	1	0.48534	0.489675	0.022434	0.045044	0.032163	4.6222904	9.280981	6.568265	0.48534 ±	0.022434
z-score		0.055556										
P	17	3	0.399563	0.3958	0.00986	0.01924	0.014126	2.467665	4.815163	3.568867	0.399563 ±	0.00986
z-score		0.176471										
Sr	17	1	0.113103	0.11415	0.003957	0.007721	0.008117	3.4984328	6.826503	7.111025	0.113103 ±	0.003957
z-score		0.058824										
Ti	20	1	0.652019	0.65315	0.011381	0.024295	0.018579	1.7455514	3.72618	2.844497	0.652019 ±	0.011381
z-score		0.05										
Zn	16	2	0.013687	0.01338	0.000851	0.001597	0.001698	6.2185746	11.6715	12.68881	0.013687 ±	0.000851
z-score		0.125										
単位:mg/kg												
B	17	0	147.5575	153.7	10.19337	19.89037	23.20269	6.9080697	13.47974	15.09609	147.5575 ±	10.19337
z-score		0										
Be	17	1	3.0279	3.0945	0.308094	0.601186	0.325801	10.175185	19.85487	10.5284	3.0279 ±	0.308094
z-score		0.058824										
Cd	11	0	0.464777	0.45495	0.134656	0.200441	0.10204	28.972209	43.12624	22.42883	0.464777 ±	0.134656
z-score		0										
Co	18	0	27.7626	27.1375	4.071524	8.17511	7.34443	14.6655	29.44649	27.06377	27.7626 ±	4.071524
z-score		0										
Cr	19	1	101.7079	101.5	4.074528	8.441277	7.183197	4.0061078	8.299529	7.077041	101.7079 ±	4.074528
z-score		0.052632										
Cu	14	3	102.8321	102.3	3.52087	6.098857	3.799163	3.4239002	5.930886	3.713746	102.8321 ±	3.52087
z-score		0.214286										
Mn	18	1	314.8527	318.75	11.44306	22.97623	27.80802	3.6344161	7.297453	8.724084	314.8527 ±	11.44306
z-score		0.055556										
Ni	13	4	62.82326	62.575	2.001787	3.312571	2.863197	3.186378	5.272841	4.575625	62.82326 ±	2.001787
z-score		0.307692										
Pb	18	1	54.048	54.3225	4.363183	8.760725	7.708593	8.0727922	16.20916	14.19042	54.048 ±	4.363183
z-score		0.055556										
V	17	1	224.5934	224.65	5.631378	10.98853	11.63841	2.5073653	4.89263	5.180686	224.5934 ±	5.631378
z-score		0.058824										
As	18	0	19.70986	19.4825	1.319456	2.649303	2.753003	6.6943941	13.44151	14.13064	19.70986 ±	1.319456
z-score		0										
Hg	16	0	0.141178	0.1424	0.011368	0.021335	0.015753	8.0519124	15.11245	11.06224	0.141178 ±	0.011368
z-score		0										
Se	15	0	0.751623	0.7675	0.099886	0.180365	0.135676	13.289404	23.99676	17.67771	0.751623 ±	0.099886
z-score		0										
F (熱加水分解)	6	0	153.0667	153.375	6.852583	6.528757	3.725033	4.4768619	4.265303	2.428709	153.0667 ±	6.852583
z-score		0										
C (単位:質量分率%)	11	1	1.207341	1.2021	0.028661	0.042662	0.023536	2.3738549	3.533574	1.95793	1.207341 ±	0.028661
z-score		0.090909										
S (単位:質量分率%)	14	0	0.065774	0.065035	0.004052	0.007018	0.005254	6.1599167	10.67022	8.078671	0.065774 ±	0.004052
z-score		0										
LOI (単位:質量分率%)	19	1	1.473568	1.5127	0.04808	0.099608	0.095671	1.7293007	3.582625	3.351988	1.473568 ±	0.04808
z-score		0.052632										

表 9 の続き 石炭灰標準物質候補の共同実験結果の統計計算結果 (JSAC 0522)

試験機番号	N	$ z \geq 3$	average	median	U95%	SD	NIQR	U95%*CV%	CV%clas	CV%rob	付与値	不確かさ
単位: mass %												
Si	20	1	27.76259	27.8	0.300694	0.641883	0.721202	1.0830903	2.312043	2.594253	27.76259 ±	0.300694
z-score		0.05										
Al	20	1	15.20053	15.3525	0.287086	0.612834	0.543002	1.88865489	4.031659	3.536898	15.20053 ±	0.287086
z-score		0.05										
Ca	20	1	0.93236	0.938875	0.017532	0.037424	0.02841	1.88034635	4.013923	3.025996	0.93236 ±	0.017532
z-score		0.05										
Mg	20	1	0.362742	0.36285	0.006968	0.014875	0.011675	1.92101856	4.100745	3.217714	0.362742 ±	0.006968
z-score		0.05										
Fe	18	3	2.922509	2.91675	0.045651	0.091662	0.0783	1.56204849	3.136398	2.684488	2.922509 ±	0.045651
z-score		0.166667										
K	17	2	0.239361	0.24035	0.013031	0.025427	0.018429	5.44389799	10.6227	7.667451	0.239361 ±	0.013031
z-score		0.117647										
Na	16	3	0.128873	0.125525	0.008364	0.015698	0.005699	6.48996904	12.18087	4.539927	0.128873 ±	0.008364
z-score		0.1875										
P	18	2	0.146161	0.146875	0.004666	0.009368	0.00646	3.19221814	6.409575	4.398515	0.146161 ±	0.004666
z-score		0.111111										
Sr	17	1	0.121489	0.1244	0.004403	0.008592	0.009785	3.62447135	7.072443	7.865884	0.121489 ±	0.004403
z-score		0.058824										
Ti	20	1	1.02842	1.0315	0.023205	0.049535	0.043672	2.25636129	4.816592	4.233818	1.02842 ±	0.023205
z-score		0.05										
Zn	15	3	0.030338	0.030325	0.001881	0.003397	0.002437	6.20129698	11.19772	8.036963	0.030338 ±	0.001881
z-score		0.2										
単位: mg/kg												
B	17	0	85.60844	84.765	6.708166	13.08967	10.02238	7.83586985	15.29016	11.82372	85.60844 ±	6.708166
z-score		0										
Be	17	1	10.37009	10.54	0.733054	1.43041	1.131224	7.06892252	13.79361	10.73267	10.37009 ±	0.733054
z-score		0.058824										
Cd	11	1	0.980855	1.0384	0.13404	0.199524	0.216867	13.6656726	20.34188	20.88476	0.980855 ±	0.13404
z-score		0.090909										
Co	18	0	47.42551	45.2325	6.186632	12.42198	10.8795	13.0449462	26.19262	24.05241	47.42551 ±	6.186632
z-score		0										
Cr	18	2	139.1166	142.475	5.432898	10.90858	12.20365	3.9052849	7.841323	8.565469	139.1166 ±	5.432898
z-score		0.111111										
Cu	15	2	113.382	116.9	4.768965	8.611348	7.19061	4.2061039	7.594987	6.151078	113.382 ±	4.768965
z-score		0.133333										
Mn	17	2	239.5905	241.25	7.695463	15.01618	12.67623	3.21192351	6.267437	5.254396	239.5905 ±	7.695463
z-score		0.117647										
Ni	14	3	105.8564	102.862	4.759052	8.243637	7.976388	4.49576352	7.787569	7.754454	105.8564 ±	4.759052
z-score		0.214286										
Pb	16	3	98.12883	100.1525	5.761639	10.81389	6.33603	5.87150482	11.02009	6.326382	98.12883 ±	5.761639
z-score		0.1875										
V	17	1	130.1765	133.65	7.266643	14.17942	13.4546	5.58214649	10.89246	10.06704	130.1765 ±	7.266643
z-score		0.058824										
As	18	0	55.16402	54.3462	3.468898	6.965114	6.175029	6.28833438	12.62619	11.36239	55.16402 ±	3.468898
z-score		0										
Hg	11	2	0.003031	0.002455	0.001333	0.001984	0.000706	43.9912496	65.48266	28.74444	0.003031 ±	0.001333
z-score		0.181818										
Se	11	1	0.071253	0.06105	0.034149	0.050832	0.053283	47.9265232	71.34046	87.2773	0.071253 ±	0.034149
z-score		0.090909										
F (熱加水分解)	8	0	33.43417	31.7075	13.41637	12.78236	8.101482	40.1277183	38.23144	25.55068	33.43417 ±	13.41637
z-score		0										
C (単位: mass%)	10	2	1.031745	1.033	0.014318	0.020043	0.020756	1.38773974	1.942673	2.009332	1.031745 ±	0.014318
z-score		0.2										
S (単位: mass%)	14	0	0.067257	0.06725	0.003858	0.006682	0.007886	5.73556408	9.935153	11.72577	0.067257 ±	0.003858
z-score		0										
LOI (単位: mass%)	19	1	1.357397	1.38	0.041489	0.085953	0.07704	1.61994389	3.356068	2.958767	1.357397 ±	0.041489
z-score		0.052632										

4.4 不確かさ及び認証値の決定

認証標準物質の不確かさについて、ISO Guide 35:1989に次のように述べられている。すなわち、認証標準物質の不確かさになる要素としては、

- 1) 物質の不均一さによるもの
- 2) 測定誤差によるもの
- 3) 試験機関、分析者や分析方法によるもの
- 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

を挙げている。また、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できない。潜在的使用者も含めて参考になるすべての情報を含むことが必要であると記されている。

4.4.1 不確かさの決定

(1) 平均値の95%信頼限界

本共同実験結果は、以下の方式にもとづいて不確かさを決定することにした。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 t 分布表による考えかたによると、不確かさは平均値(認証値)の95%信頼限界 ($U_{95\%}$) の値で下記の式で求められる。

$$U_{95\%} = t \times SD / \sqrt{N} \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここで

- t : t 分布表による
- SD : 所間標準偏差
- N : 採用データ数 (参加試験機関数)

t は表 10 に示したように t 分布表による確率で、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 31:1981 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 31:2000 ではこの記述はないが、GUM(Guide to the expression of uncertainty in measurement) 1995 の 4.2.3 NOTE 1 は上式を使うことを推奨している。また、 SD は多数の試験機関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。

(2) 試験機関全体の標準偏差 (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機関全体の標準偏差 (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、使用者が自らの値から計算を行うことができる。平均値の不確かさの桁までの表示を行った。

表 10 分布表

自由度 n	N	t	\sqrt{N}	t/\sqrt{N}
1	2	12.7060	1.414	8.9845
2	3	4.3080	1.732	2.4872
3	4	3.1820	2.000	1.5910
4	5	2.7760	2.236	1.2415
5	6	2.5710	2.449	1.0496
6	7	2.4470	2.646	0.9249
7	8	2.3650	2.828	0.8362
8	9	2.3060	3.000	0.7687
9	10	2.2620	3.162	0.7153
10	11	2.2280	3.317	0.6718
11	12	2.2010	3.464	0.6354
12	13	2.1790	3.606	0.6043
13	14	2.1600	3.742	0.5773
14	15	2.1450	3.873	0.5538
15	16	2.1310	4.000	0.5328
20	21	2.0860	4.583	0.4552
25	26	2.0600	5.099	0.4040
30	31	2.0420	5.568	0.3668
40	41	2.0210	6.403	0.3156
60	61	2.0000	7.810	0.2561

自由度 $n = N - 1$

4.4.2 認証値の決定

4.3による統計計算結果にもとずいて、平均値を認証値と決定した。認証値は、4.4.1に従って算出した不確かさと共に下記のように表記した。なお、参考までに所間標準偏差 (SD) も併記した。

平均値 (*Average*) \pm 不確かさ ($U_{95\%}$)

さらに、それぞれの標準物質の記号名称を「無機成分分析用石炭灰認証標準物質 JSAC 0521、JSAC 0522」とした。認証値と不確かさ及び SD の桁数は、本学会の認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル (JSAC CRM QM 002) の付属書 C (不確かさの有効桁数について) に記載されているように不確かさの有効桁数を原則 2 桁とし、認証値及び SD の桁数をそれに合わせることにしている。ただし、本標準物質においては作製委員会でつぎのように決定した。その成分の適用した分析方法、含有率を考慮して表示する有効桁数を決め、定量限界以下を不等号 (<) を付けて、認証値は表 11 に示すようにした。また、不確かさの $CV\%$ ($U_{95\%}CV\%$) が 20 % を超えるものは参考値として、括弧を付けて注記することにした。

表 11 JSAC 0521 無機成分分析用石炭灰標準物質の認証値

標準物質番号		成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)}	所間標準偏差 ^{注2)} (SD)	採用データ数 (N)	
JSAC 0521	主要成分 質量分率,%	Si	27.16 ± 0.31	0.64	19	
		Al	13.48 ± 0.22	0.47	20	
		Fe	3.09 ± 0.07	0.14	19	
		Na	0.48 ± 0.02	0.05	18	
		K	1.99 ± 0.09	0.20	19	
		Mg	0.87 ± 0.02	0.04	20	
		Ca	1.31 ± 0.02	0.04	20	
		P	0.400 ± 0.010	0.019	17	
		Sr	0.113 ± 0.004	0.008	17	
		Ti	0.65 ± 0.01	0.02	20	
		C	1.21 ± 0.03	0.04	11	
		S	0.066 ± 0.004	0.007	14	
		LOI*	1.47 ± 0.05	0.10	19	
		微量成分 mg/kg	As	19.7 ± 1.3	2.7	18
			B	148 ± 10	20	17
			Be	3.03 ± 0.31	0.60	17
			Cd	(0.46 ± 0.13) ^{注3)}	—	11
			Co	27.8 ± 4.1	8.2	18
			Cr	102 ± 4	8	19
			Cu	103 ± 4	6	14
	F		153 ± 7	7	6	
	Hg		0.14 ± 0.01	0.02	16	
	Mn		315 ± 11	23	18	
	Ni	62.8 ± 2.0	3.3	13		
	Pb	54.0 ± 4.4	8.8	18		
	Se	0.75 ± 0.10	0.18	15		
	V	225 ± 6	11	17		
	Zn	137 ± 8	16	16		

表 11 の続き JSAC 0522 無機成分分析用石炭灰標準物質の認証値

標準物質番号		成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)}	所間標準偏差 ^{注2)} (SD)	採用データ数 (N)
JSAC 0522	主要成分 質量分率,%	Si	27.76 ± 0.30	0.64	20
		Al	15.20 ± 0.29	0.61	20
		Fe	2.92 ± 0.05	0.09	18
		Na	0.13 ± 0.01	0.02	16
		K	0.24 ± 0.01	0.03	17
		Mg	0.36 ± 0.01	0.01	20
		Ca	0.93 ± 0.02	0.04	20
		P	0.146 ± 0.005	0.009	18
		Sr	0.122 ± 0.004	0.009	17
		Ti	1.03 ± 0.02	0.05	20
		C	1.03 ± 0.01	0.02	10
		S	0.067 ± 0.004	0.007	14
		LOI*	1.36 ± 0.04	0.09	19
	微量成分 mg/kg	As	55.2 ± 3.5	7.0	18
		B	85.6 ± 6.7	13.1	17
		Be	10.4 ± 0.7	1.4	17
		Cd	0.98 ± 0.13	0.20	11
		Co	47.4 ± 6.2	12.4	18
		Cr	139 ± 5	11	18
		Cu	113 ± 5	9	15
		F	(33 ± 13) ^{注3)}	—	6
		Hg	(<0.01) ^{注3)}	—	11
		Mn	240 ± 8	15	17
Ni		106 ± 5	8	14	
Pb	98.1 ± 5.8	10.8	16		
Se	(<0.1) ^{注3)}	—	11		
V	130 ± 7	14	17		
Zn	303 ± 19	34	15		

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%信頼限界 ($U_{95\%}$)であり、 $(t \times SD) \div \sqrt{N}$ で計算した (t : t 分布表による)。

注 2) 標準物質の使用者がその分析値を評価するとき、上記の不確かさのほか、 SD を考慮するのが妥当である (本認証書の付録参照)。

注 3) 括弧内の分析値は参考値。

水分含有率は、JSAC 0521 が 0.12%、JSAC 0522 が 0.14%である。

* LOI : 強熱減量 (Loss of Ignition)

5. 認証書

以上の結果から、本学会の「認証標準物質及び標準物質生産品質マニュアル」にもとづいて、無機成分分析用石炭灰認証標準物質 JSAC 0521 及び JSAC 0522 の認証書を作成した。本認証書は、主に試料の調製方法、均質性の確認、認証値の決定を行った分析方法、参加試験機関、認証日付など並びに認証値表として主要成分と微量成分に分けて（LOI は主要成分欄に表記）認証値、不確かさ、採用データ数及び適用した分析方法を番号で表記し、さらに *SD* も併記した。認証書は付属資料 3) として巻末に添付した。

6. おわりに

最近のエネルギー事情により石炭火力発電の需要が高くなってきており、それに伴って排出される石炭灰量も増加する傾向にある。資源循環の理念及び改正リサイクル法の制定により、石炭灰の有効利用がさらに要求されることにより、化学的性状をしっかりと押さえておくことが必要になる。化学的性状の重要な因子である化学組成を求めることは石炭灰の質的評価をする上で欠かせないものである。今回あらたに開発した本認証標準物質は共同実験方式で決定した認証値であり、分析値の信頼性を保証するために、有効に利用できる標準物質である。

作製計画の立案と検討、製品の作製、そして共同実験への参加、データ解析その他多くの面でこの開発事業を支えていただいた関係者各位に深く謝意を表する。

文 献

- 1) 環境技術協会・日本フライアッシュ協会共同編集：石炭灰ハンドブック 平成 17 年第 4 版
- 2) 日本規格協会：JIS M 8815:1976「石炭灰およびコークス灰の分析方法」
- 3) 日本規格協会：JIS M 8852:1998「セラミックス用高シリカ質原料の化学分析方法」
- 4) 日本規格協会：JIS M 8853:1998「セラミックス用高アルミナ珪酸質原料の化学分析方法」
- 5) Frederick M Phelps III：M.I.T. Wavelength Tables Vol.2 (1982) The MIT Press

以 上

無機成分分析用石炭灰標準物質の認証値決定共同実験実施要領

(社) 日本分析化学会
 石炭灰標準物質作製委員会
 委員長 田中 龍彦

1. 分析試料

石炭灰認証標準物質候補 (JSAC 0521, JSAC 0522) 50 g 瓶入り各 1 本。

2. 分析対象成分

Si, Al, Ca, Mg, Fe, K, Na, P, Sr, Ti, Zn, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, As, Hg, Se, F, T-C, T-S
 (27 成分) 及び LOI (強熱減量)

3. 試料の前処理方法及び分析方法

- (1) 貴試験機関で通常実施している分析方法で実施してください。
- (2) なお、前処理方法、分析方法及び LOI は、JIS M 8815 「石炭灰およびコークス灰の分析方法」、JIS M8852 「セラミックス用高シリカ質原料の化学分析方法」及び JIS M8853 「セラミックス用高アルミナ珪酸質原料の化学分析方法」も参照ください。
- (3) ただし、LOI の条件は、 $1025 \pm 25^\circ\text{C} \times 60$ 分間 (強熱) としてください。
- (4) 水分率は、いずれの試料も 1% 以下でありますので、水分定量および水分補正は不要です。

4. 分析回数 (報告データ数)

独立した 2 回の分析を行う。

5. 分析結果の桁数、及び分析結果の報告先

- (1) 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 (統計処理のため)。
- (2) 分析結果は、採用した分析方法とともに別途配信する電子ファイルの分析結果報告シートに記入し、その電子ファイルを E-メールに添付して aono@jsac.or.jp までお送りください。

6. 報告期限

2008年 8月 29日 (金)

参考までに石炭灰中主要成分の概略含有率を示します。 単位: mass%

試料 No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI
JSAC 0521	50	30	5	2	1	2	1	1	1
JSAC 0522	60	20	5	2	<1	<1	<1	2	1

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

(社) 日本分析化学会 社会貢献活動部門 事務局 小野昭紘

E-mail: aono@jsac.or.jp

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

The Japan Society for Analytical Chemistry

日本分析化学会

認 証 書

Certified Reference Material JSAC 0521 , JSAC 0522

石炭灰認証標準物質 無機成分分析用

本標準物質は、石炭灰中主要成分のケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、鉄(Fe)、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、リン(P)、ストロンチウム(Sr)、チタン(Ti)、炭素(C)、イオウ(S)の12成分並びに微量成分のヒ素(As)、ホウ素(B)、ベリリウム(Be)、カドミウム(Cd)、コバルト(Co)、クロム(Cr)、銅(Cu)、フッ素(F)、水銀(Hg)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、鉛(Pb)、セレン(Se)、バナジウム(V)、亜鉛(Zn)の15成分及び強熱減量(LOI)の含有率を認証したものである。認証値を不確かさとともに表1に示す。

石炭灰試料中の無機成分の分析にあたり、本標準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してその妥当性を判断するのに有用である。

本標準物質の性状は106 μm 篩目通過の粉体であり、その荷姿は50g入り褐色ガラス瓶2本を1セットとして、瓶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。

使用上の注意

1. 標準物質を容器から採取したあとは容器の口を開けたまま放置せずに直ちに栓をする。
2. 標準物質を取り出した後の秤量、化学処理等の操作は直ちに開始しなければならない。また、容器から取り出し、いったん薬包紙上や他の容器に移した標準物質は元の容器に戻してはならない。
3. 含水率を確認するために乾燥処理を行ったものは分析に用いてはならない。

保管上の注意及び認証値の安定性

標準物質は冷暗所に保管する。容器外部からの汚染を防ぐには容器を箱あるいはプラスチックフィルムバッグに入れておくのが安全である。安定性又は有効期限については、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。

表1 認証値 (成分含有率)

標準物質番号		成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)}	所間標準偏差 ^{注2)} (SD)	採用データ数 (N)	分析方法 番号は方法を示す 本文 認証値の決定 方法1. を参照	
JSAC 0521	主要成分 質量分率,%	Si	27.16 ± 0.31	0.64	19	(1),(2),(21)	
		Al	13.48 ± 0.22	0.47	20	(2),(3),(5),(21)	
		Fe	3.09 ± 0.07	0.14	19	(2),(5),(21)	
		Na	0.48 ± 0.02	0.05	18	(2),(3),(5),(21)	
		K	1.99 ± 0.09	0.20	19	(2),(5),(6),(21)	
		Mg	0.87 ± 0.02	0.04	20	(2),(3),(5),(21)	
		Ca	1.31 ± 0.02	0.04	20	(2),(5),(7),(21)	
		P	0.400 ± 0.010	0.019	17	(2),(4),(5),(21)	
		Sr	0.113 ± 0.004	0.008	17	(2),(5),(21)	
		Ti	0.65 ± 0.01	0.02	20	(2),(5),(21)	
		C	1.21 ± 0.03	0.04	11	(9),(21)	
		S	0.066 ± 0.004	0.007	14	(2),(9),(10),(21)	
		LOI*	1.47 ± 0.05	0.10	19	(20),(21)	
		微量成分 mg/kg	As	19.7 ± 1.3	2.7	18	(11),(12),(13),(21)
	B		148 ± 10	20	17	(2),(4),(21)	
	Be		3.03 ± 0.31	0.60	17	(2),(5),(7),(21)	
	Cd		(0.46 ± 0.13)	—	11	(2),(5),(8),(21)	
	Co		27.8 ± 4.1	8.2	18	(2),(5),(7),(21)	
	Cr		102 ± 4	8	19	(2),(7),(21)	
	Cu		103 ± 4	6	14	(2),(5),(8),(21)	
F	153 ± 7		7	6	(10),(19),(21)		
Hg	0.14 ± 0.01		0.02	16	(14),(15),(21)		
Mn	315 ± 11		23	18	(2),(5),(7),(21)		
Ni	62.8 ± 2.0	3.3	13	(2),(5),(21)			
Pb	54.0 ± 4.4	8.8	18	(2),(5),(8),(21)			
Se	0.75 ± 0.10	0.18	15	(16),(17),(18),(21)			
V	225 ± 6	11	17	(2),(5),(21)			
Zn	137 ± 8	16	16	(2),(5),(7),(21)			

表1の続き 認証値 (成分含有率)

標準物質番号		成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)}	所間標準偏差 ^{注2)} (SD)	採用データ数 (N)	分析方法 番号は方法を示す 本文 認証値の決定 方法1. を参照
JSAC 0522	主要成分 質量分率,%	Si	27.76 ± 0.30	0.64	20	(1),(2),(21)
		Al	15.20 ± 0.29	0.61	20	(2),(3),(5),(21)
		Fe	2.92 ± 0.05	0.09	18	(2),(5),(21)
		Na	0.13 ± 0.01	0.02	16	(2),(3),(5),(21)
		K	0.24 ± 0.01	0.03	17	(2),(5),(6),(21)
		Mg	0.36 ± 0.01	0.01	20	(2),(3),(5),(21)
		Ca	0.93 ± 0.02	0.04	20	(2),(5),(7),(21)
		P	0.146 ± 0.005	0.009	18	(2),(4),(5),(21)
		Sr	0.122 ± 0.004	0.009	17	(2),(5),(21)
		Ti	1.03 ± 0.02	0.05	20	(2),(5),(21)
		C	1.03 ± 0.01	0.02	10	(9),(21)
		S	0.067 ± 0.004	0.007	14	(2),(9),(10),(21)
			LOI*	1.36 ± 0.04	0.09	19
	微量成分 mg/kg	As	55.2 ± 3.5	7.0	18	(11),(12),(13),(21)
		B	85.6 ± 6.7	13.1	17	(2),(4),(21)
		Be	10.4 ± 0.7	1.4	17	(2),(5),(7),(21)
		Cd	0.98 ± 0.13	0.20	11	(2),(5),(8),(21)
		Co	47.4 ± 6.2	12.4	18	(2),(5),(7),(21)
		Cr	139 ± 5	11	18	(2),(7),(21)
		Cu	113 ± 5	9	15	(2),(5),(8),(21)
F		(33 ± 13)	—	6	(10),(19),(21)	
Hg		(<0.01)	—	11	(14),(15),(21)	
Mn		240 ± 8	15	17	(2),(5),(7),(21)	
Ni		106 ± 5	8	14	(2),(5),(21)	
Pb		98.1 ± 5.8	10.8	16	(2),(5),(8),(21)	
Se		(<0.1)	—	11	(16),(17),(18),(21)	
V	130 ± 7	14	17	(2),(5),(21)		
Zn	303 ± 19	34	15	(2),(5),(7),(21)		

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%信頼限界($U_{95\%}$)であり、 $(t \times SD) \div \sqrt{N}$ で計算した (t : t 分布表による)。

注2) 標準物質の使用者がその分析値を評価するとき、上記の不確かさのほか、SD を考慮するのが妥当である (本認証書付録参照)。

注3) 括弧内の分析値は参考値。

水分含有率は、JSAC 0521 が 0.12%、JSAC 0522 が 0.14%である。

* LOI : 強熱減量 (Loss of Ignition)

標準物質の調製方法及び均質性の確認

本標準物質候補の石炭灰は、国内炭灰と外国炭灰の2種類を選定した。国内炭灰は低温電気集じん装置で、外国炭灰は高温電気集じん装置でそれぞれ集塵された灰から採取したものを原料とし、国内炭灰を標準物質候補 JSAC 0521、外国炭灰を同 JSAC 0522 とした。

入手した原料の石炭灰 18~20kg を篩分けして 106 μ m 以下を採取した後、攪拌羽根回転式パワーミキサーにより回転数 45~90rpm で 30min 混合を行い、ステンレス鋼製タンク(約 60 L) に保管した。同タンクよりランダムに試料を 50g ずつ褐色ガラス瓶に詰めて標準物質候補 JSAC 0521 : 335 本、同 JSAC 0522 : 389 本をそれぞれ作製した。両標準物質候補を瓶詰め順に並べ、

等間隔に 10 本抜き取り均質性試験用試料とした。均質性試験は、代表的な Si、Fe、Ca、Zn の 4 成分について波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いて定量した。その結果は、JSAC 0521 の瓶内標準偏差と瓶間標準偏差を合わせた相対標準偏差 (RSD_{b+t})は、Si が 1.37%、Fe が 0.17%、Ca が 0.28%、Zn が 0.75%で、JSAC 0522 の同 RSD は、Si が 1.70%、Fe が 0.56%、Ca が 0.76%、Zn が 0.60%であり、その値が 1%前後であったことから均質であることが確認された^{文献 1)}。

認証値の決定方法

本標準物質の各成分含有率の認証値は、下記の 21 試験機関による共同実験結果を統計処理し、結果を検討して得られたものである。すなわち、試験機関は配付試料についてアルカリ融解あるいは酸分解などで前処理を行い、化学分析によって対象主要成分 12 成分並びに微量成分 15 成分及び強熱減量(LOI)の含有率を求めた。分析方法は、参考となる分析方法^{文献 2)}を示したが、参加試験機関で通常実施している分析方法で行うことにし、共同実験で実施された主な分析方法を以下に示した。これらの分析方法は表 1 の認証値表に番号で併記した。

1. 分析方法及び分析成分

(1) アルカリ融解－重量法	: Si
(2) アルカリ融解－ 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)	: Al, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, Ti, S, V, Zn,
(3) アルカリ融解－原子吸光分析法 (AAS)	: Al, Mg, Na,
(4) アルカリ融解－吸光光度分析法	: B, P
(5) 硝酸・フッ化水素酸・過塩素酸分解－ICP-AES	: Al, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V, Zn
(6) 硝酸・フッ化水素酸・過塩素酸分解－AAS	: K,
(7) マイクロウェーブ分解－ICP-AES	: Be, Ca, Cr, Mn, Zn,
(8) マイクロウェーブ分解－ 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)	: Cd, Co, Cu, Pb
(9) 燃焼－赤外線吸収法	: C, S
(10) 熱加水分解－イオンクロマトグラフ分析法	: F, S
(11) 硝酸・硫酸分解－水素化物発生・AAS	: As
(12) 硝酸・硫酸・過塩素酸分解－ICP-MS	: As
(13) 硝酸・硫酸・過塩素酸分解－吸光光度分析法	: As
(14) 加熱気化・金アマルガム－AAS	: Hg
(15) 酸分解－還元気化・AAS	: Hg
(16) アルカリ融解－水素化物発生・AAS	: Se
(17) 硝酸・硫酸・過塩素酸分解－水素化物発生・ICP-AES	: Se
(18) 硝酸・硫酸分解－水素化物発生・AAS	: Se
(19) 熱加水分解－吸光光度分析法	: F
(20) JIS M 8852 (1025 ± 25°C × 60 min)	: LOI
(21) その他	

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2008 年 5 月から 2008 年 12 月の間に行われた。

3. 分析値の評価と認証値の決定

報告された 21 試験機関の分析値についてロバスト法 σ スコアを計算し、その絶対値が 3 以上となるデータを外れ値として棄却した。その後、通常の統計手法によって平均値から認証値を決定した。さらに 95%信頼限界 ($U_{95\%}$ 、不確かさ)、所間標準偏差 (SD) を求めて表 1 に認証値と併記した。なお、計算した不確かさの CV% が 20 % を超えるものは参考値とし、括弧を付けて表記した^{文献 1)}。

認証日付 2009 年 1 月 13 日

認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)

いであ(株) 環境コンサルタント事業部
 出光興産(株) 販売部 石炭事業室
 エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 分析応用技術部
 (株)環境管理センター 分析センター
 (株)環境総合テクノス 計測分析所
 環境テクノス(株) ひびき研究所
 (株)九州テクノリサーチ 技術サービス部
 (株)コベルコ科研 応用化学事業部
 (株)島津テクノリサーチ 品質保証部
 JFE テクノリサーチ(株) 千葉事業所
 (株)ジェイペック 環境・資源リサイクル事業部
 (株)住化分析センター 大分事業所
 (株)太平洋コンサルタント 分析事業部
 太平洋セメント(株) 中央研究所
 中外テクノス(株) 環境技術センター
 (株)テルム 環境エンジニアリング事業部
 東北緑化環境保全(株) 測定分析事業部
 (株)ニッテクリサーチ 環境技術部
 (社)日本海事検定協会 理化学分析センター
 日本電工(株) 分析センター
 古河電気工業(株) 研究開発本部 横浜研究所

以上 21 試験機関

生産及び頒布機関 社団法人 日本分析化学会

調製機関 環境テクノス株式会社 (北九州市戸畑区中原新町 2 番 4 号)

認証責任者 社団法人 日本分析化学会
 標準物質委員会
 委員長 保母 敏行

作業委員会：無機成分分析用石炭灰標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	田中 龍彦	東京理科大学 工学部工業化学科
委員	井野場 誠治	(財)電力中央研究所 環境科学研究所
委員	川田 哲	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 分析応用技術部
委員	貴田 晶子	(独)国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター
委員	久留須 一彦	古河電気工業(株) 横浜研究所
委員	古崎 勝	環境テクノス(株) 開発部
委員	田野崎 隆雄	太平洋セメント(株) 中央研究所
委員	西田 紀彦	(社)日本海事検定協会 理化学分析センター
委員	丸田 俊久	(株)太平洋コンサルタント
委員	渡辺 芳史	(財)石炭エネルギーセンター 技術開発部
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会
事務局	坂田 衛	(社)日本分析化学会
事務局	柿田 和俊	(社)日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社)日本分析化学会

文献

- 1) 日本分析化学会編：開発成果報告書「無機成分分析用石炭灰認証標準物質 JSAC 0521, JSAC 0522」2009年4月 社団法人 日本分析化学会
- 2) 日本規格協会：JIS M 8815：1976「石炭灰およびコークス灰の分析方法」、JIS M 8852：1998「セラミックス用高シリカ質原料の化学分析方法」及びJIS M 8853：1998「セラミックス用高アルミナ珪酸質原料の化学分析方法」

問い合わせ先 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番2号 五反田サンハイツ 304号
TEL 03(3490)3351 FAX 03(3490)3572

発行日：2009年3月20日

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 : 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 として、その SD を σ として求めた正規分布である。曲線 b は、 N が 20 の場合に $t = 2.093$ であるため、 $U_{95\%}(=2\sigma)$ が 約 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$ の 1/2 を σ として描いた正規分布である。なお、図中の横軸は SD の倍数 k を目盛りとした。

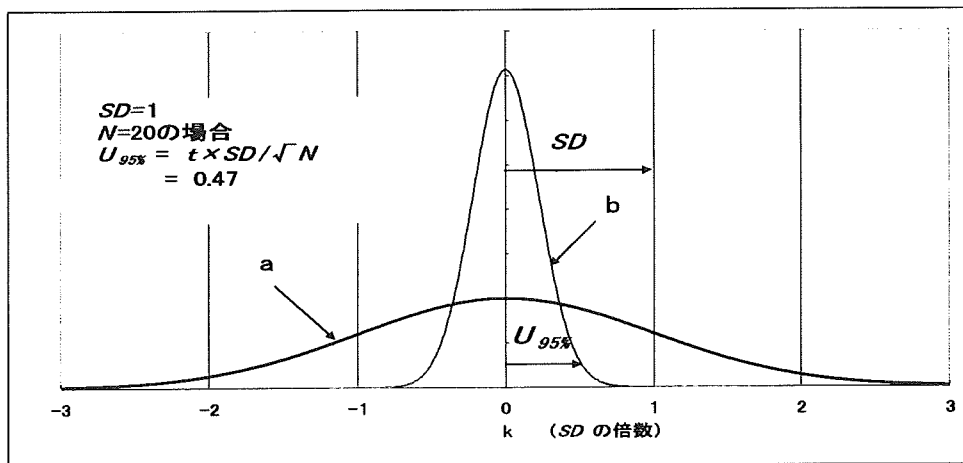


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ として描いた正規分布

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。

一般に、試験機関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。

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

しかしながら、試験機関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。

日本分析化学会 / 標準物質委員会

	氏名	所属
委員長	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
委員	新井 崇史	(独) 製品評価技術基盤機構 認定センター
委員	飯田 芳男	成蹊大学名誉教授
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) マネジメント支援部
委員	小川 信明	秋田大学 工学資源学部
委員	川瀬 晃	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 応用技術部
委員	伊永 隆史	首都大学東京 都市教養学部
委員	田中 龍彦	東京理科大学 工学部
委員	中村 利廣	明治大学理 工学部
委員	平井 昭司	武蔵工業大学 工学部
委員	松田 りえ子	国立医薬品食品衛生研究所 食品部
委員	松本 保輔	(財) 化学物質評価研究機構 化学標準部
委員	宮村 一夫	東京理科大学 理学部
委員	安井 明美	(独) 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所
委員	鎗田 孝	(独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門
委員	木村 宗明	(社) 日本分析化学会
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会
事務局	柿田 和俊	(社) 日本分析化学会
事務局	坂田 衛	(社) 日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社) 日本分析化学会

無機成分分析用石炭灰標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	田中 龍彦	東京理科大学 工学部工業化学科
委員	井野場 誠治	(財) 電力中央研究所 環境科学研究所
委員	川田 哲	エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 分析応用技術部
委員	貴田 晶子	(独) 国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター
委員	久留須 一彦	古河電気工業(株) 横浜研究所
委員	古崎 勝	環境テクノス(株) 開発部
委員	田野崎 隆雄	太平洋セメント(株) 中央研究所
委員	西田 紀彦	(社) 日本海事検定協会 理化学分析センター
委員	丸田 俊久	(株) 太平洋コンサルタント
委員	渡辺 芳史	(財) 石炭エネルギーセンター 技術開発部
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会
事務局	坂田 衛	(社) 日本分析化学会
事務局	柿田 和俊	(社) 日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社) 日本分析化学会

編集兼発行人 社団法人 日本分析化学会 2009年4月15日 印刷 発行
 印刷所 〒113-0033 東京都文京区本郷 2-5-2 福々印刷株式会社
 発行所 〒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
 社団法人 日本分析化学会
 電話 : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572
 URL : <http://www.jsac.or.jp/>