

# 無機成分分析用河川水認証標準物質の 安定性評価結果 (第2回) 注1)

2017-06-20

## 1. 安定性試験の方法

### (1) 試料の選択

JSAC0302-3C について、在庫の標準物質から任意の試料を選択した。

注 1：第 1 回の無機成分分析用河川水認証標準物質の安定性試験は、認証標準物質 JSAC-0302 を使って行った（2007 年）。今回は無機成分分析用河川水認証標準物質 JSAC-0303-3C を使っての安定性試験であり、第 2 回とした。

### (2) 分析対象成分

Pb, total-Cr, Cd, Se, As, Cu, Fe, Mn, Zn, B, Al, Ni, Be, Ba, Mo, U, Th, K, Na, Mg, Ca  
計 21 元素。

但し、手持ち標準物質、分析装置あるいは経験などによって、一部の元素について実施困難な場合はそれらを省略することはできます。

### (3) 分析方法

共同実験の際に使用した分析方法と同等であることを前提に、独立した 2 回の分析を行うものとした。併行条件（試料を同時に採取し、一連の分析作業を並行して実施する）で分析を行うものとした。

### (4) 分析試験所数

付与値を決めた共同実験時の結果から適切な技能を有すると思われる 6 試験所に依頼した。

注 2：統計上また経験上 6 試験所以上の平均値は不確かさが小さいため。図-1 参照。

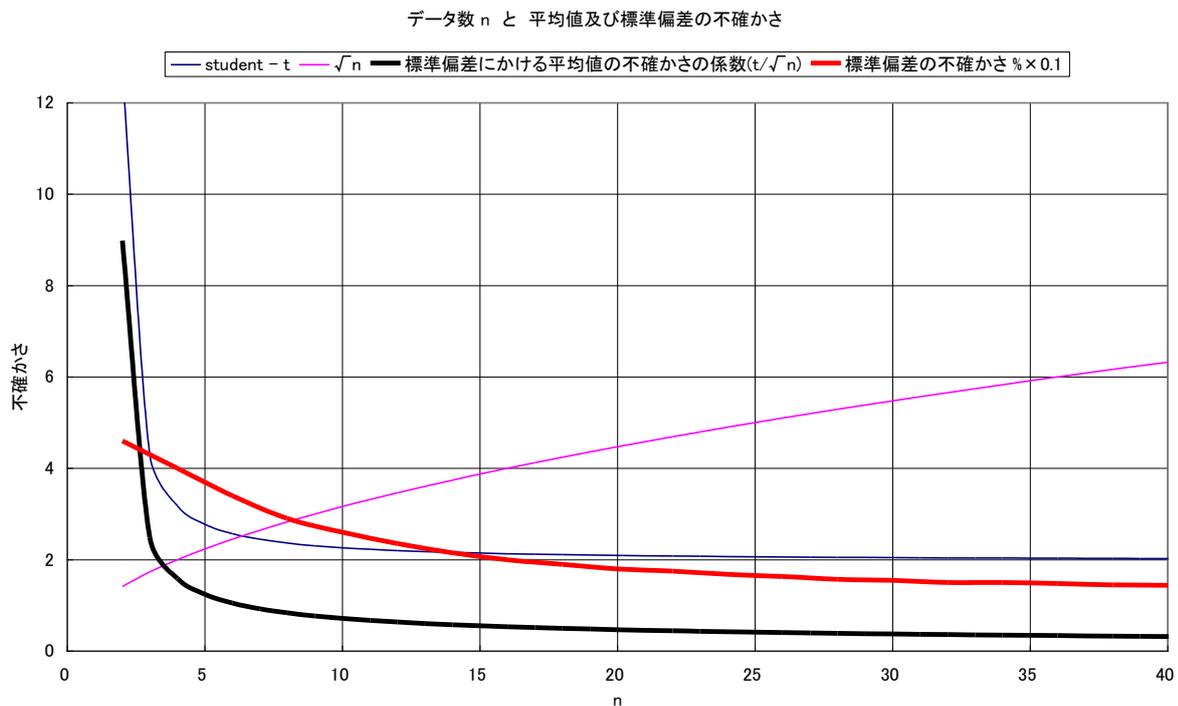


図-1 平均値の不確かさ（黒の太線）

(5). 安定性の評価方法

認証値とその不確かさ及び安定性試験における付与値のその不確かさを使って下記の判定を行う。

$En$  の絶対値  $\leq 1$       安定  
 $En$  の絶対値  $> 1$       不安定

但し、

$$En = (x - X) / (U_{95\% x}^2 + U_{95\% X}^2)^{0.5} \dots \dots \dots (B1)$$

ここで             $x$  : 安定性試験付与値  
                    $X$  : 認証値  
                    $U_{95\% x}$  : 安定性試験付与値の不確かさ  
                    $U_{95\% X}$  : 認証値の不確かさ  
                   但し、 $U_{95\%} = t \times SD_R / \sqrt{N}$   
                   ここで     $t$  : スチューデントの  $t$   
                            $SD_R$  : 所間標準偏差  
                            $N$  : 採用データ数 (試験所数)

$U_x$  (安定性試験付与値の不確かさ) は必ずしも  $U_X$  (認証値の不確かさ) に等しくないので、 $U_x=U_X$  として計算したものを  $En'$  として併記し、認証値の不確かさでの安定性の確認を行った。

## 2. 分析試料と成分

JSAC 0302-3C (添加)

無機成分分析用河川水認証標準物質

試料溶液：500 mL (約 0.3 %硝酸酸性、PFA 瓶入り)

認証値記載成分と認証値

分析成分、濃度(認証値) 単位：μg/L、mg/L

分析対象成分	認証値	不確かさ	所間標準偏差
単位：μg/L			
Pb	9.93	0.16	0.36
T-Cr	10.03	0.15	0.32
Cd	1.00	0.02	0.04
Se	5.02	0.22	0.43
As	5.20	0.14	0.29
Cu	9.94	0.13	0.30
Fe	61.20	0.59	1.20
Mn	5.07	0.06	0.13
Zn	9.84	0.20	0.41
B	59.54	0.73	1.46
Al	72.14	1.28	2.72
Ni	9.53	0.26	0.58
Be	0.99	0.02	0.03
Ba	0.52	0.01	0.01
Mo	0.290	0.004	0.005
U	0.0031	0.0001	0.0001
単位：mg/L			
K	0.477	0.02	0.04
Na	4.32	0.07	0.13
Mg	3.32	0.06	0.12
Ca	13.03	0.13	0.24

## 3. 分析方法

1. 配布された試料から分析試料 2 点を採取し、併行条件 (試料を同時に採取し、一連の分析作業を並行して実施する) で分析を行う。ブランク値を差し引いた報告値。

2. 最大4桁までの測定値。定量下限値以下と判断されるときは ND と記載。

3. 分析手法

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

4. 参加試験所

・アジレント・テクノロジー株式会社 分光分析営業部門 ICP-MS グループ
・一般財団法人 化学物質評価研究機構 化学標準部技術第二課
・株式会社 環境総合テクノス 計測分析所
・株式会社 住化分析センター 愛媛ラボラトリー 無機化学グループ
・株式会社 パーキン・エルマー・ジャパン アプリケーションリサーチラボ
・株式会社 日立ハイテクサイエンス 応用技術部 東京応用技術一課

\* 上記試験所の順番と試験所番号は関係がありません。

5. 試験経歴

共同実験の年月：2007年10月～2008年1月

認証年月日：2008年3月7日

\*Fe 及び Al について追加の共同実験

共同実験の年月：2011年12月～2012年2月

認証年月日：2012年2月22日

ミニ共同実験月：2017年2月～5月

共同実験からの経過年月：10年, 5年

6. ミニ共同実験結果と考察

表1に各試験所の測定値と En 数、En' 数を含めた統計指標値とともに示す。z-score が ±3 を超えるものは # を付しているが、原則的には # の付く値を含めて En 数、En' 数を計算した。但し、Mo については # の付く値を除外して計算した。U については、データ数が少なく、# の付く値はないが、認証共同実験時の室間標準偏差の3倍を大きく超える値があるので、その値を外して計算した。

比較的ばらつきの大きい元素 Fe, Al, Ba, Mo, U, K, Na について、図1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 に統計指標とともにその認証値と各試験所の測定値を示す。

このようにして、計算したすべての元素の En 数、En' 数は ±1 を超えていない。

7. 結論

JSAC 0302-3C は、Fe 及び Al については5年間、その他の元素については10年間、不確かさの範囲内で安定であったと判断できる。

以上



図1 Fe 測定結果

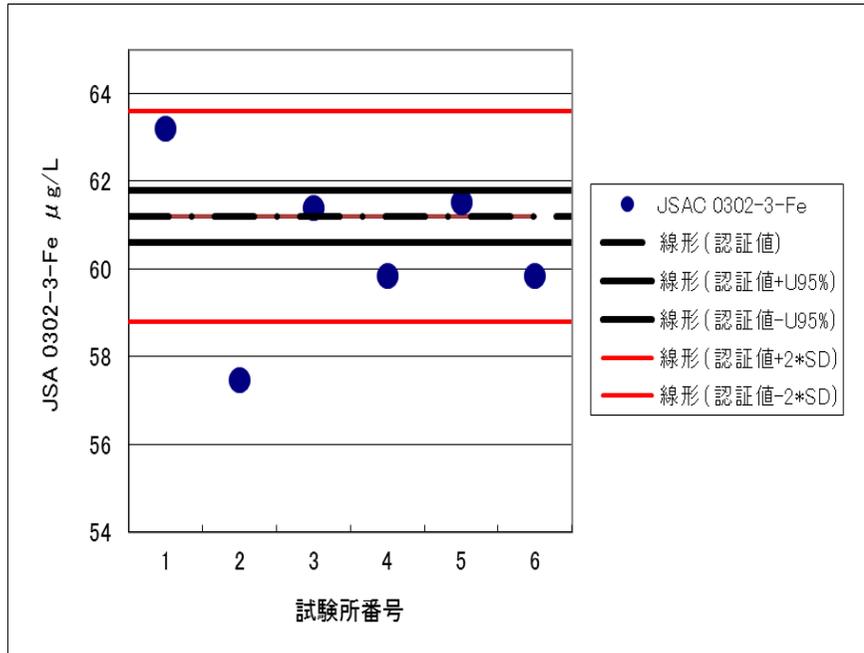


図2 Al 測定結果

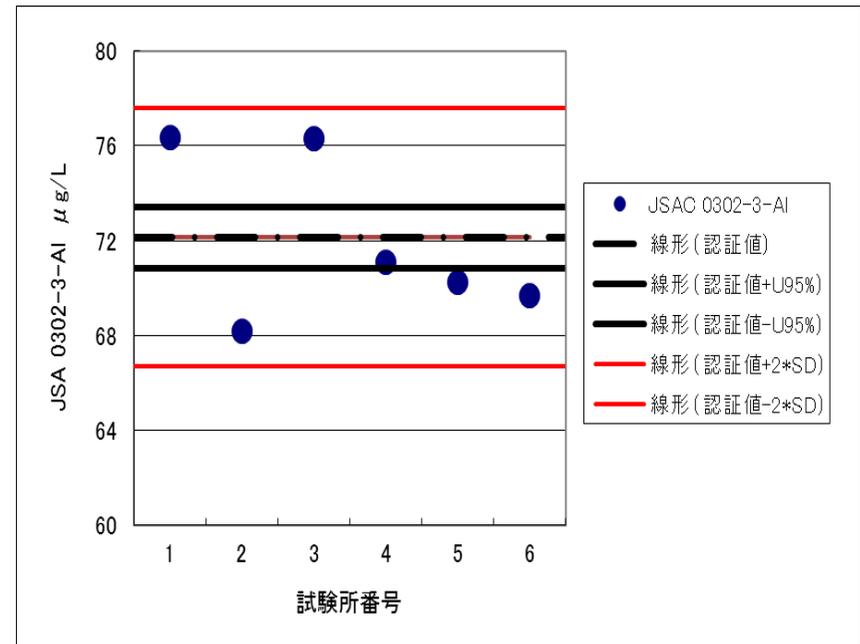


図3 Ba 測定結果

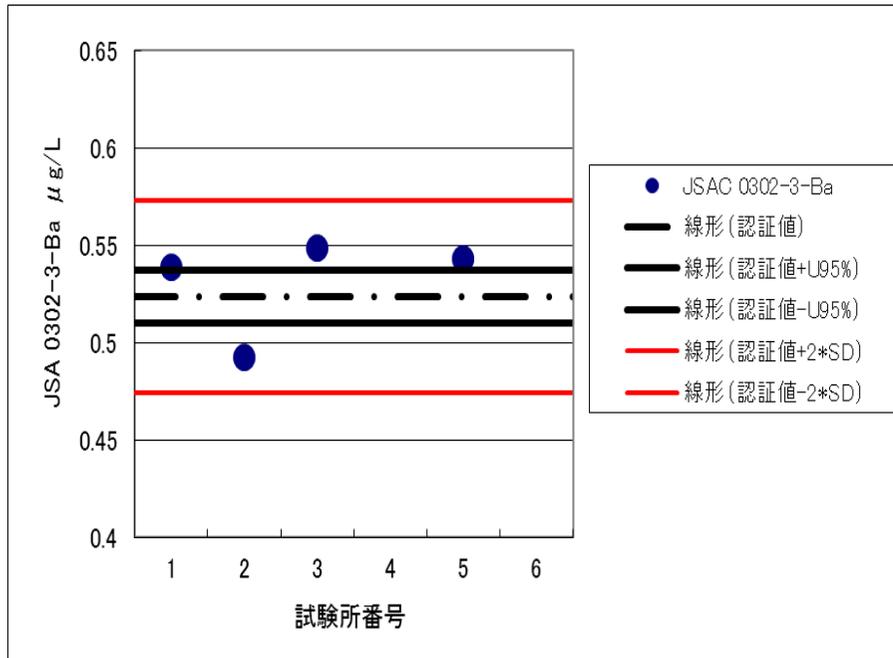


図4 Mo 測定結果

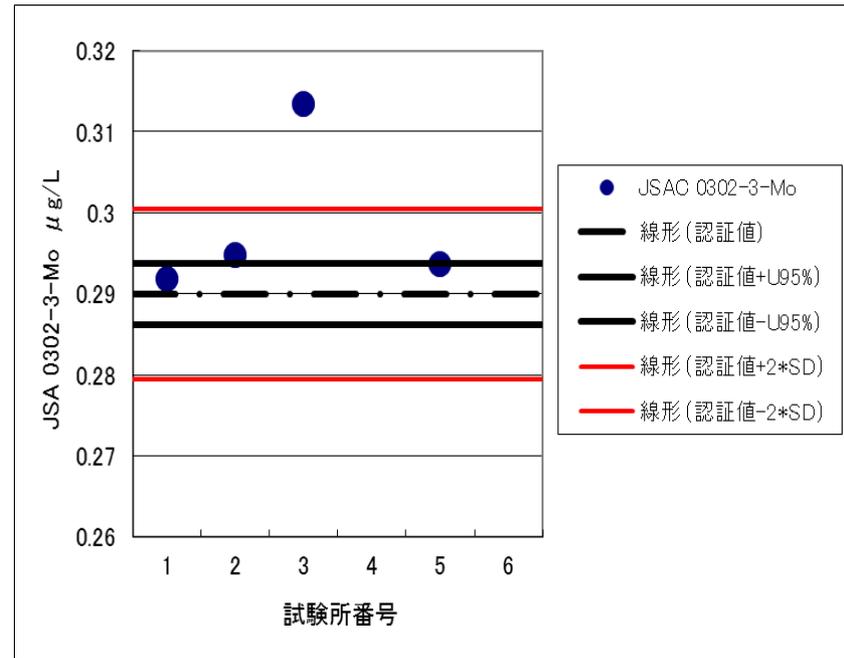


図5 U 測定結果

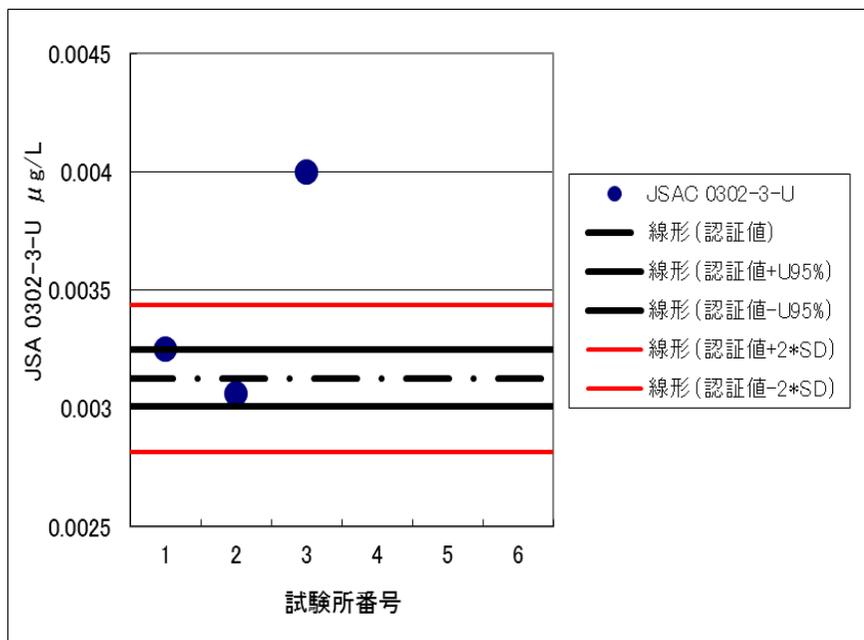


図6 K 測定結果

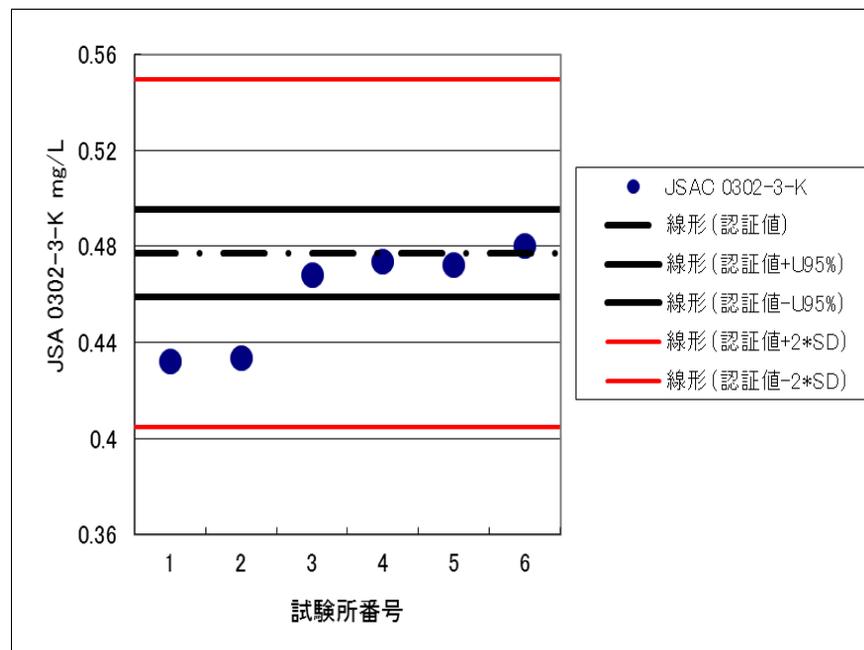


図7 Na 測定結果

