

The Japan Society for Analytical Chemistry

公益社団法人 日本分析化学会

認 証 書

Certified Reference Material
JSAC 0302-4a河川水認証標準物質
無機成分分析用

本標準物質は、鉛 (Pb)、クロム (Cr)、カドミウム (Cd)、セレン (Se)、砒素 (As)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、ほう素 (B)、アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、ベリリウム (Be)、バリウム (Ba)、モリブデン (Mo)、ウラン (U)、カリウム (K)、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg) 及びカルシウム (Ca) の 20 成分の含有率を認証した河川水認証標準物質である。その認証値を不確かさとともに表 1 に示す。

本標準物質は、河川水またはそれと類似したマトリックスをもつ水中に含まれるこれらの無機成分の分析に当たり、本物質も併行して分析して得られた分析値を、認証値と比較することによって分析結果が妥当であるかどうかを判断するのに有用である。本標準物質の荷姿は 500 mL 入りフッ素樹脂 (PFA) 製容器で、容器はプラスチックフィルムでシールされ、紙製の箱に収納されている。

表 1 認証値 (成分含有率)

成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)}			所間標準 偏差 ^{注2)} (SD)	表示単位	採用 データ数 (N)	分析方法 本文中 認証値の決定方法 1. 参照
Pb	9.7	±	0.2	0.3	µg / L	19	①, ④, ⑦
Cr	9.96	±	0.13	0.26	µg / L	17	①, ④, ⑦
Cd	0.98	±	0.01	0.03	µg / L	19	①, ④, ⑦
Se	5.0	±	0.2	0.3	µg / L	19	①, ②, ⑤, ⑦, ⑧
As	5.2	±	0.1	0.2	µg / L	19	①, ⑤, ⑦, ⑧
Cu	10.2	±	0.2	0.5	µg / L	20	①, ④, ⑦
Fe	67	±	1	2	µg / L	20	①, ③, ④, ⑦
Mn	5.7	±	0.1	0.2	µg / L	19	①, ④, ⑦
Zn	10.3	±	0.3	0.7	µg / L	19	①, ④, ⑦
B	56	±	1	3	µg / L	17	①, ④
Al	79	±	2	4	µg / L	18	①, ④, ⑦
Ni	16.8	±	0.3	0.5	µg / L	17	①, ④, ⑦
Be	0.99	±	0.04	0.07	µg / L	14	①, ④, ⑦
Ba	0.89	±	0.04	0.06	µg / L	11	①, ④
Mo	0.38	±	0.01	0.01	µg / L	10	①
U	0.0026	±	0.0001	0.0002	µg / L	9	①

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

注 1) 不確かさは認証値決定のための共同実験で得られた平均値の 95 %信頼区間 ($U_{95\%}$) であり, $(t \times SD) / \sqrt{N}$ で計算した (t : スチューデントの t)。

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

使用上の注意

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

計量トレーサビリティ

本標準物質の認証値は, 標準液を含む測定の手順について標準物質委員会により十分妥当性が確認された分析方法に従って得られた分析値に基づいており, ISO/IEC Guide 99^{文献1)} 2.4.1 項に述べられた「測定方法のトレーサビリティ」を確保している。

保管上の注意及び認証値の安定性

本標準物質は, 清浄な冷暗所に保管する。容器外部からの汚染を防ぐためには, 容器を箱又はプラスチックフィルムバッグに入れておくのが安全である。

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

標準物質の調製方法

この河川水標準物質は次のようにして採取して調製した。

1. 原水試料の採取

原水は道志川水系の河川水であり, 採水は 1 週間以上晴天が続いた時に行った。横浜市川井浄水場の浄水前の採取口から消防用ホースを用いて, 内部をよく洗浄したポリエチレン製ドラム容器 (200 L) 6 個に採水した。

2. 試料の調製

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

4 日間静置後, 酸と純水で洗浄した親水性 PTFE メンブランカートリッジフィルター (孔径 0.5 μm) を用いてろ過した。次いで, 最終硝酸濃度が 0.1 mol/L となるよう高純度硝酸 (濃

度 68 %) を添加した。

3 週間静置後、酸と純水で洗浄した親水性 PTFE メンブランカートリッジフィルター（孔径 0.2 μm ）を用いて再度ろ過した。ろ過した原水を洗浄済みのポリエチレン製 20 L 扁平缶に量り取り、添加用元素標準液、Fe, B, Al は 50 $\mu\text{g/L}$ 、Pb, Cr, Cu, Ni, Zn は 10 $\mu\text{g/L}$ 、Se, As, Mn は 5 $\mu\text{g/L}$ 、Cd, Be は 1 $\mu\text{g/L}$ を質量比混合法により添加し調製した。

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

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

均質性の確認

上記 3 ドラムを別ロットして均質性試験を行った。1 番ドラム (A1 と呼ぶ) を JSAC 0302-4a とし、PFA 容器 348 本に充填した順で 21 本をほぼ均等にサンプリングし、誘導結合プラズマ質量分析法または誘導結合プラズマ発光分光分析法による元素の定量を行い、均質性を確認した。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献 2)} に示した。

認証値の決定方法

認証値は、後述する 17 試験機関の参加による共同実験結果を統計的に処理して得られたものである。500 mL 充てんした試料をランダムに選んで各試験機関に配付した。分析方法は指定しなかった。参加試験機関において適用された分析方法は以下のとおりである。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献 2)} に示した。

1. 分析方法

認証値決定に使用された分析方法は下記のとおりで表 1 に番号で表示した。

①：誘導結合プラズマ質量分析（四重極）法 (ICP-MS(QP))、②：誘導結合プラズマ質量分析（トリプル四重極）法 (ICP-MS/MS)、③：誘導結合プラズマ質量分析（二重収束）法 (ICP-MS(DP))、④：誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES)、⑤：水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分光分析法 (HG-ICP-AES)、⑥：フレイム原子吸光法 (FAAS)、⑦：電気加熱原子吸光法 (ETAAS)、⑧：水素化物発生-原子吸光法 (HG-AAS)、⑨：イオンクロマトグラフィー (IC)

2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2020 年 3 月から 2020 年 7 月の間に行われた。

3. 認証値の決定

報告された 17 試験機関の分析値から Grubbs 検定によって外れ値を棄却した後の平均値を認証値とした。Grubbs 検定は 95 % 信頼水準のもと行った。不確かさは、認証値決定のための共同実験で得られた平均値の 95 % 信頼区間であり、 $(t \times SD)/\sqrt{N}$ で計算して求めた (t : スチューデントの t)。認証値は表 1 に示した。

認証日 2020年10月5日

認証値決定に協力した試験機関 (五十音順)

- ・ アジレント・テクノロジー 株式会社
- ・ いであ 株式会社 大阪支社 環境化学部
- ・ いであ 株式会社 環境創造研究所 環境化学部
- ・ いであ 株式会社 環境測定事業部 環境化学部
- ・ 株式会社 神奈川環境研究所
- ・ 株式会社 環境管理センター
- ・ 環境省環境調査研修所
- ・ 株式会社 KANSO テクノス
- ・ 北千葉広域水道企業団
- ・ 株式会社 三計テクノス
- ・ 株式会社 島津製作所
- ・ 株式会社 東レリサーチセンター
- ・ 株式会社 パーキンエルマージャパン
- ・ 株式会社 日立ハイテクサイエンス
- ・ 地方独立行政法人北海道立総合研究機構 エネルギー・環境・地質研究所
- ・ 株式会社 山梨県環境科学検査センター
- ・ 横浜市衛生研究所

(以上 17 試験機関)

生産及び頒布機関 公益社団法人 日本分析化学会

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

均質性試験機関 株式会社 パーキンエルマージャパン
(横浜市保土ヶ谷区神戸町 134 横浜ビジネスパーク)

認証責任者 公益社団法人 日本分析化学会
標準物質委員会
委員長 上本 道久

標準物質委員会

	氏 名	所 属
委員長	上本 道久	明星大学
担当理事	宮野 博	味の素(株)
委員	平井 昭司	東京都市大学 名誉教授
委員	中村 利廣	明治大学 名誉教授
委員	松村 徹	いであ(株)
委員	上野 博子	(一財)化学物質評価研究機構
委員	羽成 修康	(国研)産業技術総合研究所
委員	角田 欣一	東京大学大学院

委員	山川 茜	(国研)国立環境研究所
委員	三浦 正寛	富士フィルム和光純薬(株)
委員	藤本 京子	JFEテクノリサーチ(株)
委員	板橋 大輔	日本製鉄(株)
委員	進藤 久美子	(国研)農業・食品産業技術総合研究機構
委員	小沢 洋	三菱マテリアル(株)
事務局	大澤 隆雄	(公社)日本分析化学会
事務局	柿田 和俊	(公社)日本分析化学会
事務局	小島 勇夫	(公社)日本分析化学会

作業委員会： 河川水標準物質作製委員会

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

文献

- 1) ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)
- 2) 日本分析化学会編：開発成果報告書 「無機成分分析用河川水認証標準物質 JSAC 0302-4a, JSAC 0302-4b, JSAC 0302-4c」 2020年11月 (公社)日本分析化学会

* 現在、準備中です。

公益社団法人 日本分析化学会

〒141-0031 東京都品川区西五反田1丁目26-2 五反田サンハイツ 304号
TEL : 03 (3490) 3352 FAX : 03 (3490) 3572

付録： 認証値の不確かさと所間標準偏差について

－その利用上の注意－

この認証書には認証値の不確かさと所間（室間）標準偏差（ SD ）とが示されている。所間標準偏差は認証値決定のために共同実験に参加した試験所の測定値（異常値を除いた後）の平均値を基準として求めた標準偏差である。

認証値の後に±を付けて記された不確かさは、平均値（認証値）の95%信頼限界（ $U_{95\%}$ ）の値で、下記の式から求めたものである。

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

ここで t : スチューデントの t

SD : 所間標準偏差

N : データを採用した試験所数

不確かさと所間標準偏差の違いを N が 20 の場合を例として下図に示す。図中で曲線 a は、平均値を 0 の位置とし、 SD を 1 として、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。

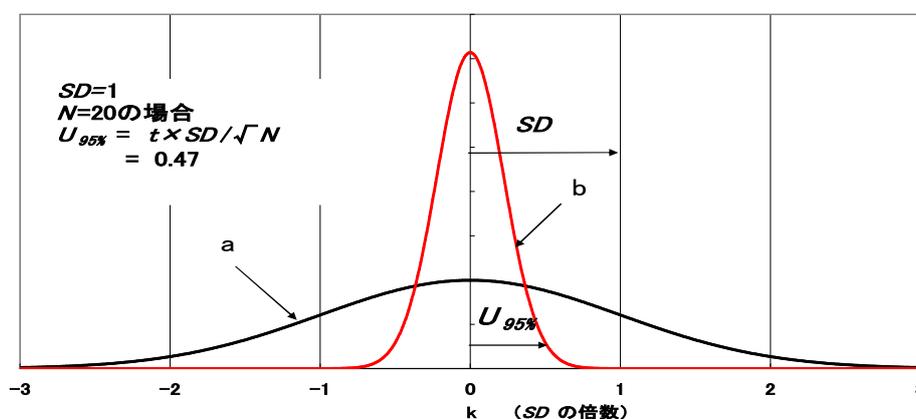


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ として描いた正規分布

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

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

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