

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) 注3)	-	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	(20),(21)
	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) ^{注3)}	-	6	(10),(19),(21)	
Hg		(<0.01) ^{注3)}	-	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) ^{注3)}	-	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、 $(t \times SD) \div N$ 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+r})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 × 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 z 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)ジェイパック 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 $U_{95\%}$ 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、 $U_{95\%} (= 2.093)$ が約0.47となり、平均値を0の位置とし、 $U_{95\%}$ の1/2を SD 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。

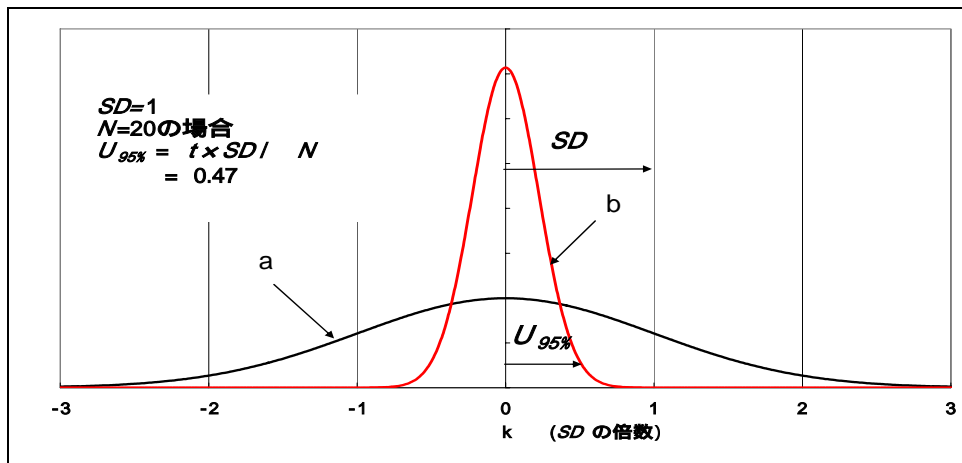


図 SD と $U_{95\%}$ の1/2 を標準偏差 として描いた正規分布

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。