

## The Japan Society for Analytical Chemistry

## 社団法人 日本分析化学会

## 認 証 書

Certified Reference Material  
JSAC 0302-3c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して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 500mL 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 <sup>注1)</sup> | 所間標準偏差 <sup>注2)</sup><br>(SD) | 表示<br>単位 | 採用<br>データ数<br>(N) | 分析方法<br>本文<br>認証値の決定方法 1. 参照 |
|----|---------------------------|-------------------------------|----------|-------------------|------------------------------|
| Pb | 9.9 ± 0.2                 | 0.4                           | µg / L   | 21                | 1,2,3                        |
| Cr | 10.0 ± 0.2                | 0.3                           | µg / L   | 21                | 1,2,3,                       |
| Cd | 1.00 ± 0.02               | 0.04                          | µg / L   | 19                | 1,2                          |
| Se | 5.0 ± 0.2                 | 0.4                           | µg / L   | 17                | 1,2,5                        |
| As | 5.2 ± 0.1                 | 0.3                           | µg / L   | 19                | 1,2,5                        |
| Cu | 9.9 ± 0.1                 | 0.3                           | µg / L   | 23                | 1,2,3,4                      |
| Fe | 61.2 ± 1.5                | 3.0                           | µg / L   | 19                | 1,2,3                        |
| Mn | 5.1 ± 0.1                 | 0.1                           | µg / L   | 22                | 1,2,3,4                      |
| Zn | 9.8 ± 0.2                 | 0.4                           | µg / L   | 19                | 1,2,3                        |
| B  | 59 ± 1                    | 2                             | µg / L   | 18                | 1,2                          |
| Al | 72.1 ± 1.5                | 3.0                           | µg / L   | 20                | 1,2,3                        |
| Ni | 9.5 ± 0.3                 | 0.6                           | µg / L   | 22                | 1,2,3                        |
| Be | 0.99 ± 0.02               | 0.03                          | µg / L   | 14                | 1,2                          |
| Ba | 0.52 ± 0.01               | 0.02                          | µg / L   | 15                | 1,2                          |
| Mo | 0.290 ± 0.004             | 0.005                         | µg / L   | 10                | 1                            |
| U  | 0.0031 ± 0.0001           | 0.0002                        | µg / L   | 9                 | 1                            |
| K  | 0.48 ± 0.02               | 0.04                          | mg / L   | 18                | 1,2,3,6                      |
| Na | 4.32 ± 0.07               | 0.13                          | mg / L   | 17                | 1,2,3,6                      |
| Mg | 3.32 ± 0.06               | 0.12                          | mg / L   | 19                | 1,2,3                        |
| Ca | 13.0 ± 0.1                | 0.2                           | mg / L   | 15                | 1,2,3                        |

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）。

### 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、毒物及び劇物取締法における毒物・劇物（As、Cr の各化合物）を添加しており、また、労働安全衛生法及び化審法における硝酸を添加し約 0.1 mol/L に調製されているため、取り扱いに注意する。

### 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、本学会誌・ホームページ等で報告する。

### 標準物質の調製方法及び均質性の確認

1. この河川水標準物質は次のようにして調製した。  
神奈川県北部の津久井湖に流入する道志川の水 1500 L を洗浄を施したポリエチレン製容器に採取し、孔径 0.5  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過し、硝酸を添加して、さらに、孔径 0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過し、均質化した。この河川水に、水質汚濁に係る環境基準値や水道法の水質基準値などを参考にして、測定対象となる無機成分 Pb, Cr, Cd, Se, As, Cu, Fe, Mn, Zn, B, Al, Ni 及び Be の標準液を添加し、河川水標準物質を調製した。標準液の添加は河川水と標準液との質量比混合法で行った。本試料は均質であることを確認したのち、クリーンルームに設置したクリーンブース内で、酸洗浄したフッ素樹脂(PFA)製容器（容量 500 mL）に 500 mL ずつ充てんし、共同実験用試料とした。なお、Ca, Mg, Na, K, Mo, Ba 及び U については原水中の濃度が十分に高いことなどから添加を行わなかった。硝酸濃度は約 0.1 mol/L である。
2. 均質性試験として、12 試料を抜き取り、Pb, Cd など 11 成分の分析を行い、それらの成分含有率の相対標準偏差 (*RSD*) から均質性を評価し、満足できる結果を得た<sup>文献 1)</sup>。

### 認証値の決定方法

認証値は、下記の 22 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。上記の PFA 容器に 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。分析方法は指定せず、分析値及び分析方法の詳細について報告を求めた。試験機関において適用し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<sup>文献 1)</sup> 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：高周波誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)、2：高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 ICP-AES)、3：フレイム原子吸光法(AAS)、4：電気加熱原子吸光法(ETAAS)、5：水素化物発生－原子吸光法(HG-AAS)、6：炎光光度法(FL)

## 2. 共同実験の実施期間

共同実験は 2007 年 10 月から 2008 年 1 月の間に行われた。Fe 及び Al については 2011 年 12 月から 2012 年 2 月にかけて追加の共同実験を行った。

## 3. 分析値の評価と認証値の決定

報告された 22 試験機関の分析値から平均値を認証値とした。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%信頼限界であり、 $(t \times SD) \div \sqrt{N}$  で計算して求めた ( $t: t$  分布表による)。認証値は表 1 に示した。不確かさと  $SD$  についての詳細は本認証書の付録に示した。

|      |          |                 |
|------|----------|-----------------|
| 認証日付 | Fe 及び Al | 2012 年 2 月 22 日 |
|      | その他      | 2008 年 3 月 7 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) アプリケーションセンター
- ・ エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 応用技術部
- ・ オルガノ(株) 開発センター分析部
- ・ (財)化学物質評価研究機構 東京事業所化学標準部
- ・ (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
- ・ 関東化学(株) 草加工場検査部
- ・ クリタ分析センター(株) 環境試験 1 部
- ・ (独)国立環境研究所 環境研究基盤ラボラトリー
- ・ (株)島津製作所 分析計測事業部応用技術部
- ・ (株)住化分析センター 千葉事業所微量科学グループ
- ・ 住鋳テクノリサーチ(株) 分析センター
- ・ 多摩化学工業(株) 川崎研究所
- ・ 中外テクノス(株) 環境事業本部環境技術センター
- ・ 帝人エコサイエンス(株) 茨木技術所
- ・ (株)ニッテクリサーチ 環境技術部
- ・ (株)パーキンエルマージャパン 分析機器事業部
- ・ バリアンテクノロジーズジャパン(株) 科学機器本部
- ・ (株) 分析センター 第 1 技術研究所環境科学部
- ・ 横浜市衛生研究所 検査研究課
- ・ (株)山梨県環境科学検査センター
- ・ 北千葉広域水道企業団 技術部 水質管理室

(以上 22 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** 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)

**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： 河川水標準物質作製委員会

|     | 氏 名    | 所 属                       |
|-----|--------|---------------------------|
| 委員長 | 川瀬 晃   | エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 応用技術部  |
| 幹 事 | 大橋 和夫  | (株)パーキンエルマー・ジャパン 分析機器事業部  |
| 委 員 | 赤羽 勤子  | 多摩化学工業(株) 川崎研究所           |
| 委 員 | 上本 道久  | (地方独)東京都立産業技術センター 経営企画本部  |
| 委 員 | 黒岩 貴芳  | (独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門     |
| 委 員 | 村山 真理子 | (独)製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター  |
| 委 員 | 吉永 淳   | 東京大学大学院 新領域創成科学研究科        |
| 委 員 | 四角目 和広 | (財)化学物質評価研究機構 東京事業所 化学標準部 |
| 委 員 | 村上 雅志  | (株)住化分析センター 営業本部東京営業所     |
| 委 員 | 黒木 祥文  | オルガノ(株) 機能商品事業部           |
| 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 | 瀧本 憲一  | (社)日本分析化学会                |
| 事務局 | 岡田 章   | (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「無機成分分析用河川水認証標準物質 JSAC 0301-3, JSAC 0302-3」 2008年3月 (社)日本分析化学会

問合せ先

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 26-2 五反田サンハイツ 304号  
TEL : 03 (3490) 3351 FAX : 03 (3490) 3572

発行日：2012年2月22日 第1版

## 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。

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

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、その  $SD$  を  $\sigma$  とし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  $\sigma$  とし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。

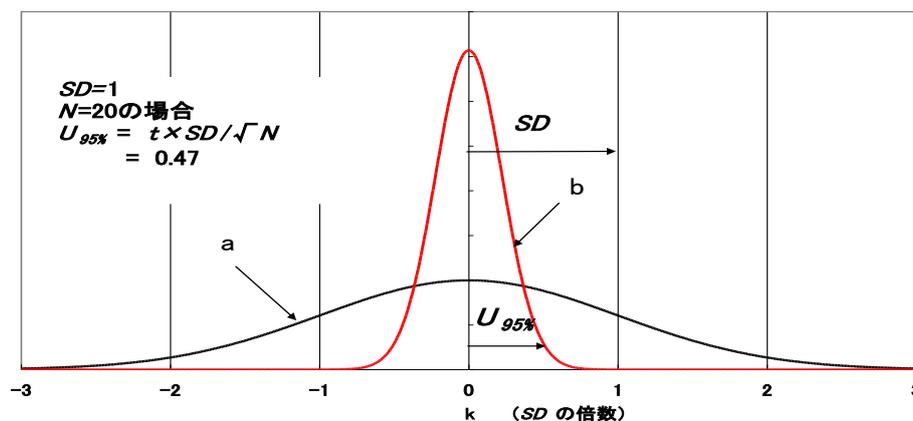


図  $SD$  と  $U_{95\%}$  の 1/2 を標準偏差  $\sigma$  とし描いた正規分布

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。

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

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。