

アナリティカルレポート

無機成分分析用河川水標準物質 (JSAC 0301-1,
JSAC 0301-2, JSAC 0302) の開発川瀬 晃^{1,2}, 大橋 和夫^{®1,3}, 赤羽 勤子^{1,4}, 黒岩 貴芳^{1,5},
村山真理子^{1,6}, 芳村 一^{1,7}, 吉永 淳^{1,8}, 上本 道久^{1,9},
小野 昭紘¹, 柿田 和俊¹, 坂田 衛¹

1 緒 言

日本分析化学会は、1995年、水質汚濁にかかわる環境基準及び水道水質基準の項目のうちの12元素にアルカリ金属及びアルカリ土類金属4元素を加えた16元素の含有率を認証した河川水標準物質JAC 0031及びJAC 0032を開発し、頒布してきた¹⁾。この標準物質は上水試験などにおける方法のバリデーション、作業者の技術向上などに広く用いられてきた。しかしながら、頒布開始以来8年を経過し、環境規制の状況も変化し、かつ標準物質の在庫もわずかとなってきたため、2002年より新しい河川水標準物質の開発に着手した。

新しい河川水標準物質は、河川水及びそれと類似したマトリックスを持つ水の中の無機成分の分析における機器の校正及び分析方法の検討に使用することを目的として調製を行うこととした。そして現在頒布中の標準物質と同様、環境水質基準及び水道水質基準の基準値などを参考として、採取した河川水そのまま(無添加)のもの及び微量無機成分を添加した(添加)ものの2種類を調製すること、認証値は質の高い複数の試験所の参加による共同実験の結果を検討して決定すること、現在の河川水標準物質におい

て認証値を決定している元素数の16(参考値を含む)に加えて、今後の規制の動向や分析技術の進歩などを反映させ、Be, Ba, Moなどを加えた21元素に拡大すること、などの事業方針が河川水標準物質作製小委員会にて審議、決定された。

以後、原水の採取と評価、共同実験参加試験所の選定、候補標準物質の調製、試験所への試料配布、試験データの回収を行った。

集められたデータを総合的に検討したところ、候補河川水標準物質(無添加)の幾つかの元素の濃度が使用された原水容器によって異なり、その濃度水準によって2つのグループに分けられることが認められた。このため候補河川水標準物質(無添加)は2つのグループに分けることが適切であると判断し、それぞれの認証値を決定し、河川水標準物質(無添加)はJSAC 0301-1及びJSAC 0301-2の2種類とし、無機成分を添加した河川水標準物質(添加)はJSAC 0302として頒布することとした。

以下にその詳細を報告する。

2 候補標準物質の作製

2.1 原水の採取

本学会が現在頒布している河川水標準物質JAC 0031及びJAC 0032と同様、神奈川県北部の津久井湖へ流入する道志川の水を原水とした。

採水は前回と同様に、採水地から送水管で横浜市水道局西谷浄水場(同市保土ヶ谷区)に送られている水を配水管末端の採取口にホース(ポリ塩化ビニル製)を取り付け、高密度ポリエチレン製ドラム容器(200L, 以下ドラム容器)に採取した。ドラム容器はあらかじめ次の操作によって洗浄を行った。

純水によって2回ドラム容器を洗浄した後、高純度有機アルカリ洗浄剤を加えた純水で洗い、更に次の洗浄操作を引き続き行った。

純水で2回、洗浄剤を加えた純水で洗浄、次いで純水による洗浄2回。

¹⁾ 社団法人日本分析化学会無機成分分析用河川水標準物質作製小委員会: 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

²⁾ エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社: 104-0041 東京都中央区新富2-15-5RB築地ビル

³⁾ 株式会社パーキンエルマー・ジャパン応用研究部: 220-0004 神奈川県横浜市西区北幸2-8-4横浜西口KNビル

⁴⁾ 多摩化学工業株式会社川崎事業所: 210-0826 神奈川県川崎市川崎区塩浜3-22-9

⁵⁾ 独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門無機分析科: 305-8565 茨城県つくば市梅園1-1-1中央3-10

⁶⁾ 独立行政法人製品評価技術基盤機構適合性評価センター: 151-0066 東京都渋谷区西原2-49-10

⁷⁾ 株式会社シノテスト研究開発部: 229-0011 神奈川県相模原市大野台2-29-14

⁸⁾ 東京大学大学院新領域創成科学研究科: 113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

⁹⁾ 東京都立産業技術研究所技術開発部: 115-8586 東京都北区西が丘3-13-10

Table 1 Comparison on concentrations of some metals in the water that sampled in five drum containers (unit: $\mu\text{g/l}$)

	Anal. method	Drum container's No.				
		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Al	AES	15	14	15	15	14
	MS	16	16	16	16	16
Ba	AES	0.60	0.60	0.59	0.59	0.59
	MS	0.63	0.65	0.62	0.64	0.66
Cr	AES	0.15	0.12	0.11	0.13	0.12
Cu	AES	0.61	0.59	0.58	0.58	0.59
	MS	0.58	0.58	0.54	0.56	0.56
Fe	AES	1.6	1.3	1.4	1.4	1.4
Mn	AES	0.08	0.06	0.08	0.07	0.07
	MS	0.102	0.075	0.077	0.074	0.077
Mo	AES	0.41	0.31	0.36	0.34	0.32
	MS	0.44	0.42	0.39	0.40	0.40
Ni	MS	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	MS	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	AES	0.12	0.12	0.11	0.12	0.10
	MS	0.005	0.018	n.d.	n.d.	n.d.
B	MS	8.97	9.32	8.63	9.12	9.27
Alkaline and alkaline earth elements (unit: mg/l)						
Na	AES	4.17	4.27	4.17	4.15	4.22
Mg	AES	2.77	2.85	2.83	2.82	2.86
K	AES	0.57	0.59	0.58	0.58	0.59
Ca	AES	12.0	12.3	12.2	12.1	12.1

AES: Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES; MS: Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS; n.d.: non detectable

硝酸を加えた純水による洗浄, 次いで純水による洗浄 2 回.

硝酸を加えた純水による洗浄を行った後, 硝酸を加えた純水を満たし, 1 日放置. 内容物を排出する.

2.2 原水の処理と偏析の確認

原水が河川水標準物質として, 含有している無機成分が適切な濃度範囲にあるか, 容器間での偏析があるかどうかを知るための分析を行った.

原水はドラム容器 (200 l) 5 本に採取し, 多摩化学工業 (株) 川崎事業所に搬送した. 以後すべての操作は同事業所クリーンエリア内で行った. 4 日間静置後, 親水性ポリ四フッ化エチレン (PTFE) メンブランカートリッジフィルター (孔径 $0.5 \mu\text{m}$) を用いて固形物を濾過, 除去した後, 約 200 l につき 68% 高純度硝酸 (各金属不純物 100 pg/ml 以下) 2 kg を 2 回に分けてドラム容器を揺すりながら添加した.

なお, 濾過はあらかじめ酸及び純水によって洗浄を行った耐酸ポンプを用いる送水濾過方式を用いた. 3 週間静置後, PTFE メンブランカートリッジフィルター (孔径 $0.2 \mu\text{m}$) を用いて再度濾過した. 得られた濾液について, 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) 及び高周波誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) を行った結果を Table 1 に示す. この結果より, 現在頒布中の標準物質とほぼ同等な質であり, また, ドラム容器間の無機成分濃度

に大きな差異が認められなかったため, 河川水標準物質の原料として適していると判断した.

2.3 候補標準物質の調製と予備分析

2.3.1 候補標準物質の調製 2.2 で調製された水を 2 分し, 一方は $0.2 \mu\text{m}$ 孔径フィルターによる濾過を行いつつ 2 個の別のドラム容器に移し, 無添加の候補標準物質 N-A 及び N-B とした. 残る 1/2 は同じく $0.2 \mu\text{m}$ 孔径フィルターによる濾過を行いつつ添加成分標準物質の溶液 (標準液) を添加しかくはんしながら 2 個の別のドラム容器に取り, 添加の候補標準物質 A-① 及び A-② を調製した. 標準液の添加は質量比で混合して最終濃度が以下になるように行った.

Fe, B, Al: $50 \mu\text{g/l}$,

Pb, Cr, Cu, Ni: $10 \mu\text{g/l}$,

Se, As, Mn: $5 \mu\text{g/l}$,

Cd, Be: $1 \mu\text{g/l}$

なお, U, Th, Ba, Mo, K, Na, Mg 及び Ca については, それらの標準物質の入手が困難であること, 原水中の分析種の濃度が既に十分高いこと, などの理由から当該成分の添加は行わなかった.

2.3.2 候補標準物質の予備分析 候補標準物質 (無添加及び添加) は静置後, 各ドラム容器の 3 箇所から試料を採取し, 予備分析を行った. その結果を Table 2 に示す.

Table 2-1 Homogeneity of homogenized/prepared water for standard material in/between the preparation drums; Non-spiked (unit: $\mu\text{g/l}$)

	Anal. method	N-A			N-B		
		up. layer	mid. layer	low. layer	up. layer	mid. layer	low. layer
Al	AES	17.8	18.0	18.1	18.2	18.2	18.3
	MS	20.4	19.9	19.7	18.3	18.1	18.5
Ba	AES	0.61	0.62	0.63	0.62	0.62	0.62
	MS	0.68	0.69	0.69	0.68	0.68	0.69
Cr	AES	0.14	0.15	0.11	0.13	0.12	0.13
Cu	AES	0.55	0.55	0.55	0.53	0.56	0.54
	MS	0.62	0.62	0.62	0.63	0.61	0.60
Fe	AES	3.9	3.9	4.0	4.0	4.0	4.0
Mn	AES	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	MS	0.14	0.14	0.15	0.13	0.14	0.13
Mo	AES	0.38	0.35	0.38	0.38	0.33	0.35
	MS	0.36	0.35	0.35	0.31	0.33	0.33
Ni	MS	n.d.	0.013	0.029	0.021	0.035	0.019
Pb	MS	0.003	0.001	0.001	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	AES	0.11	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09
	MS	0.19	0.25	0.41	0.27	0.29	0.28
B	MS	8.60	8.63	9.03	8.26	7.99	7.83
Alkaline and alkaline earth elements (unit: mg/l)							
Na	AES	4.18	4.16	4.15	4.14	4.14	4.18
Mg	AES	2.77	2.76	2.77	2.77	2.78	2.77
K	AES	0.55	0.55	0.55	0.55	0.56	0.55
Ca	AES	12.1	12.1	12.0	11.9	11.9	11.9
	pH	1.10	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09

AES: ICP-AES; MS: ICP-MS; up. layer: upper layer; mid. layer: middle layer; low. layer: lower layer

Table 2-2 Homogeneity of homogenized/prepared water for standard material in/between the preparation drums; Spiked (unit: $\mu\text{g/l}$)

	Anal. method	A-①			A-②		
		up. layer	mid. layer	low. layer	up. layer	mid. layer	low. layer
Al	AES	67.6	68.2	66.6	66.9	67.3	67.7
	MS	65.3	67.3	64.6	65.7	63.7	63.7
As	MS	5.8	6.2	5.8	5.8	5.8	5.8
Ba	AES	0.63	0.64	0.62	0.61	0.62	0.63
	MS	0.69	0.72	0.70	0.71	0.71	0.70
Be	AES	0.96	0.98	0.96	0.96	0.96	0.96
	MS	1.01	1.07	1.02	1.07	1.02	1.03
Cd	AES	0.97	0.97	0.95	0.95	0.96	0.95
	MS	1.05	1.09	1.07	1.08	1.05	1.06
Cr	AES	9.85	10.1	9.80	9.68	9.77	9.80
	MS	10.6	11.1	10.6	10.8	10.6	10.6
Cu	AES	11.2	11.4	11.1	11.1	11.1	11.2
	MS	10.6	11.0	10.56	10.7	10.7	10.6
Fe	AES	51.1	52.2	51.0	50.8	50.7	51.2
Mn	AES	4.9	4.9	4.7	4.7	4.6	4.6
	MS	5.7	6.0	5.7	5.8	5.6	5.6
Mo	AES	0.34	0.37	0.34	0.35	0.38	0.34
	MS	0.31	0.34	0.33	0.32	0.323	0.32
Ni	AES	9.0	9.3	8.8	9.0	9.0	8.9
	MS	9.34	9.96	9.52	9.61	9.57	9.40
Pb	AES	9.6	9.8	9.3	9.5	9.6	9.5
	MS	10.8	11.2	10.6	10.7	10.7	10.6
Zn	AES	9.4	9.4	9.2	9.3	9.3	9.4
	MS	10.3	10.7	10.1	10.1	9.84	10.0
B	MS	56.7	59.3	55.8	57.7	56.7	56.6
Se	MS	5.14	5.39	5.07	5.24	5.10	5.11
Alkaline and alkaline earth elements (unit: mg/l)							
Na	AES	4.19	4.19	4.19	4.19	4.16	4.15
Mg	AES	2.78	2.77	2.77	2.78	2.78	2.78
K	AES	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
Ca	AES	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	11.9
	pH	1.11	1.11	1.12	1.12	1.11	1.11

AES: ICP-AES; MS: ICP-MS; up. layer: upper layer; mid. layer: middle layer; low. layer: lower layer

Table 3 Instrumental analyses applied in the interlaboratory testing and their numbers for each element

	Non-spiked				Spiked			
	MS	AES	AAS	Others	MS	AES	AAS	Others
Al	19	14	3	LC: 3	20	15	3	LC: 3
As	16	1			19	3	5	
B	20	14			23	24		
Ba	21	6			21	6		
Be	5				22	8	1	
Cd	15 ^{a)}	1			22	10	6	
Cr	22	3	4		21	14	7	
Cu	23 ^{a)}	5	4		21	11	7	
Fe	11	15	7		12	18	7	
Mn	23	5	3		24	15	5	
Mo	20	2			24	3		
Ni	16 ^{a)}				18	13	7	
Pb	15 ^{a)}				26	15	8	
Se	10	2			15	4	7	
Th	1				1			
U	15				13			
Zn	20 ^{a)}	4	3		18	12	4	
Ca	8	23	6	IC: 2	4	17	4	IC: 2
K	5	3	16	Flame: 1, IC: 2	6	13	16	Flame: 1, IC: 2
Mg	8	23	6	IC: 2	8	24	5	IC: 2
Na	5	12	15	Flame: 1, IC: 2	7	16	15	Flame: 1, IC: 2
Sum	299	146	66	11	344	241	97	11

MS: ICP-MS, including 2 ID-MS (isotope dilution mass spectrometry) analyses in case of n^{a)}; AES: ICP-AES, utilizing hydride generation method for As and Se; AAS: Electrothermal atomic absorption spectrometry other than for Ca, K, Mg and Na that were applied flame AAS. Utilizing hydride generation method for As and Se; Flame: Flame spectrophotometry; IC: Ion chromatography; LC: High performance liquid chromatography with fluorescent detection of chelated metals

これらの結果より、これら候補標準物質は濃度、均質性とも適切であり、添加された成分は予定した濃度範囲内にあることを確認した。

各候補標準物質をクリーンエアに設置したクリーンブース内で、酸洗浄したフッ素樹脂製 (PFA) 容器 (呼び容量 500 ml) に 500 ml ずつ充填し、共同実験用の試料とした。

3 共同実験

3.1 共同実験内容

小委員会で検討した共同実験要領は次のとおりである。

- (1) 共同実験を行う試料は、候補河川水標準物質 (無添加) 及び候補河川水標準物質 (添加) 2 種類とする。候補河川水標準物質 (無添加) は N-A, N-B の区別はせず、共同実験参加試験所に送付し、その種類は事務局側の記録に残す。
- (2) 分析種は、Pb, Cr, Cd, Se, As, Cu, Fe, Mn, Zn, B, Al, Ni, Be, Ba, Mo, U, Th, K, Na, Mg, Ca の 21 元素とする。これは現在頒布中の河川水標準物質 JAC 0031 及び 0032 の 16 元素に比べて Be, Ba, Mo, U, Th の 5 元素の増となる。
- (3) 分析方法は指定しない。
- (4) 共同実験参加試験所における分析方法選択の参考のために、分析種の概略濃度表を添付する。

- (5) 試験所は独立した 2 試料の分析を行い、1 試料につき 2 個のデータを求める (1 試料の分析の繰り返し数については特に規定しない)。更に、日を変えて同じ内容の分析を行い、各試料につき計 4 個のデータを報告する。

3.2 共同実験参加機関

この共同実験は次の 30 箇所の試験機関の参加によって行われた (五十音順, 当時の名称)。

(株)UBE 科学分析センター, オルガノ(株)分析センター, (助)化学物質評価研究機構東京事業所, 神奈川県環境科学センター水質環境部, 川重テクノサービス(株)明石事業所, 川鉄テクノリサーチ千葉(株), (助)環境科学技術研究所環境動態研究部, (株)環境管理センター分析センター, 関東化学(株)草加工場, 北里大学医療衛生学部, 栗田工業(株)テクノリサーチセンター, 鋼管計測(株)分析解析事業部, (独)国立環境研究所環境基盤技術ラボラトリー, (株)シノテスト研究開発部, (株)島津総合分析試験センター組成研究部, (株)住化分析センター千葉事業所, 住鋳テクノリサーチ(株)分析センター, セイコーインスツルメンツ(株)科学機器事業部, 多摩化学工業(株)川崎事業所, 中外テクノス(株)環境事業本部, 東京都立産業技術研究所技術開発部, 東芝(株)研究開発センター, (株)東レリサーチセンター無機分析化学研究部, (株)ニッテクリサーチ環境技術部, バリアンテクノロジーズジャパ

Table 4 Statistical analysis of analytical results of non-spiked water

(1) Total (unit for average, median, U95%, SD and NIQR: unit: $\mu\text{g/l}$)

	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV% clas	CV% rob
Pb	15	0.0048	0.0046	0.0011	0.0019	0.0014	22	40	30
Cr	27	0.1527	0.1539	0.0096	0.0242	0.0157	6	16	10
Cd	16	0.0022	0.0021	0.0005	0.0009	0.0005	23	41	22
Se	10	0.1239	0.1277	0.0378	0.0528	0.0422	30	43	33
As	19	0.2392	0.2353	0.0242	0.0498	0.0235	10	21	10
Cu	30	0.6183	0.5723	0.0508	0.1354	0.0635	8	22	11
Fe	31	4.9169	4.8613	0.1913	0.5216	0.5732	4	11	12
Mn	31	0.1296	0.1293	0.0053	0.0145	0.0130	4	11	10
Zn	26	0.1807	0.1883	0.0251	0.0619	0.0642	14	34	34
B	32	8.8259	8.8080	0.2826	0.7813	0.5737	3	9	7
Al	39	19.6589	19.6500	0.6089	1.8743	1.4437	3	10	7
Ni	15	0.0782	0.0672	0.0323	0.0574	0.0618	41	73	92
Be	4	0.0025	0.0023	0.0035	0.0022	0.0012	137	86	53
Ba	25	0.5974	0.5956	0.0105	0.0253	0.0193	2	4	3
Mo	27	0.3857	0.3784	0.0093	0.0233	0.0163	2	6	4
U	13	0.0029	0.0029	0.0001	0.0002	0.0001	4	7	5
Th	1	0.0475	0.0475			0.0000			0
Alkaline and alkaline earth elements (unit: mg/l)									
K	37	0.5743	0.5763	0.0126	0.0378	0.0315	2	7	5
Na	37	4.3418	4.3118	0.0790	0.2369	0.1390	2	5	3
Mg	38	2.8262	2.8384	0.0310	0.0942	0.0723	1	3	3
Ca	39	12.0372	11.9950	0.1893	0.5831	0.5263	2	5	4

N: number of data; U95%: uncertainty, $t \times \sigma / \sqrt{N}$, 95% confidence limit; SD: standard deviation; NIQR: normalized interquartile range

(2) Lot A (unit for average, median, U95%, SD and NIQR: $\mu\text{g/l}$)

	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV% clas	CV% rob
Fe	16	4.6571	4.4570	0.2573	0.4830	0.3445	6	10	8
Mn	19	0.1247	0.1228	0.0073	0.0150	0.0118	6	12	10
Al	20	18.9774	18.7013	0.8900	1.8945	0.9581	5	10	5

(3) Lot B (unit for average, median, U95%, SD and NIQR: $\mu\text{g/l}$)

	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV% clas	CV% rob
Fe	15	5.1940	5.1750	0.2324	0.4167	0.1812	4	8	4
Mn	12	0.1373	0.1359	0.0063	0.0099	0.0101	5	7	7
Al	19	20.3763	20.2675	0.7695	1.6025	0.8127	4	8	4

ン(株)OSI 事業部, 日立ハイテクノロジーズ(株)那珂カスタマーセンター, (株)分析センター分析技術部, (株)堀場製作所アプリケーションセンター, 横河アナリティカルシステムズ(株)アプリケーションセンター, (株)リガク AS プロダクト。

3.3 共同実験結果

ほとんどの試験機関が複数の分析方法を採用し, 元素の種類又は濃度に応じて使い分けていた。

共同実験のデータの解析を行った結果, 候補河川水標準物質(無添加)のN-AとN-Bについて, Al, Feなど幾つかの元素の濃度に差異があることが明らかになったため, 小委員会はこれらを別個の標準物質とすることに決定し, 河川水標準物質(無添加)はN-A及びN-Bの2種類に分けることとなった。

共同実験には分析方法を指定せず, 各試験所が最適と思われる方法を用いることとした。実際に採用された分析方

法と報告例数はTable 3のとおりである。

なお, 分析結果が“N.D.”又は“以下”などと報告されたものはこの例数に含まれていない。添加に比べて無添加の場合の例数が少ない理由の一つである。

3.4 分析結果の評価方法

集められたすべてのデータについて Cochran & Grubbs 法²⁾を用いて統計的に外れ値を検出, 棄却した。

ISO GUIDE 34 (JIS Q 0034 標準物質の生産のための品質システム指針)³⁾で推奨されているロバスト法による外れ値の検出も同時に行い評価の参考とし, 一部の元素の認証に用いた。

Cochran & Grubbs 法による外れ値棄却後のデータを仮集計したところ, 候補河川水標準物質(無添加)N-A及びN-BについてはTable 4に, 候補河川水標準物質(添加)についてはTable 5にそれぞれ示すような結果になった。

Table 5 Statistical analysis of analytical results of spiked water (unit for average, median, U95%, SD and NIQR: unit: $\mu\text{g/l}$)

	N	Average	Median	U95%	SD	NIQR	U95% CV%	CV% clas	CV% rob
Pb	39	9.9295	10.0000	0.1933	0.5962	0.3840	2	6	4
Cr	41	10.0483	10.1425	0.1569	0.4968	0.3781	2	5	4
Cd	34	1.0072	1.0100	0.0149	0.0425	0.0257	1	4	3
Se	24	4.9994	5.0698	0.1484	0.3501	0.3658	3	7	7
As	27	5.3096	5.3470	0.1790	0.4514	0.2433	3	9	5
Cu	40	10.2706	10.3738	0.2088	0.6521	0.3031	2	6	3
Fe	37	55.8268	55.2000	1.1554	3.4587	2.2183	2	6	4
Mn	43	5.0364	5.0500	0.1064	0.3455	0.1858	2	7	4
Zn	38	10.2348	10.0901	0.2614	0.7942	0.4104	3	8	4
B	36	58.6994	58.5900	1.1581	3.4161	2.2818	2	6	4
Al	41	67.4674	67.4575	1.1433	3.6151	3.4137	2	5	5
Ni	35	9.9055	9.8400	0.1529	0.4449	0.2621	2	4	3
Be	30	0.9910	0.9854	0.0355	0.0949	0.0639	4	10	6
Ba	26	0.5967	0.5943	0.0114	0.0281	0.0254	2	5	4
Mo	25	0.384	0.377	0.012	0.029	0.024	3.098	7.483	6.403
U	12	0.00293	0.00292	0.00012	0.00018	0.00016	3.99777	6.29199	5.40657
Th	1	0.0253	0.0253			0.0000			0
Alkaline and alkaline earth elements (unit: mg/l)									
K	38	0.571	0.574	0.012	0.035	0.028	2.026	6.148	4.867
Na	38	4.3285	4.2988	0.0725	0.2204	0.1537	2	5	4
Mg	38	2.8262	2.8403	0.0319	0.0969	0.0744	1	3	3
Ca	40	12.1721	12.0238	0.2194	0.6851	0.5328	2	6	4

どの元素についても平均値と中央値の間には大きな差はなく、ほぼ正規分布に近い分布をしているものと考えられ、平均値に基づく認証値の決定が適当であると判断した。

一方、候補河川水標準物質（無添加）N-A, N-B の Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Se などについてはその濃度は極めて低く、汚染や干渉などに起因する分析値の偏りの恐れがあること、測定値の空間精度が劣ること、などの問題があった。そこで最も真度に優れた分析法であるキレート樹脂分離-同位体希釈高周波誘導結合プラズマ質量分析法 (ID-ICP-MS) による分析値を中心に詳細に検討した結果、N-A 及び N-B 中の Pb, Cu, Zn, Ni の 4 元素についてはばらつきが大きく、平均値に基づく認証を行うのは不相当と判断した。そのうち Cu, Zn については、一部の測定値に偏りの可能性があるため、ISO GUIDE 34 に準拠して中央値を認証値とすることとした。また、空間精度がやや劣る Pb は参考値とし、干渉や汚染による偏りの可能性がある Ni については認証値及び参考値とも決定しないこととした。更に、ID-ICP-MS による分析値の得られない Se については試験所間精度が悪く信頼性が担保できないために、認証値でなく参考値とするのが適当であると判断した。

認証値の決定に際しては、ISO GUIDE 35 (JIS Q 0035)⁴⁾ に準拠し、平均値の 95% 信頼限界をもって認証値の不確かさとした。なお、参考値には不確かさをつけないこととした。

なお、予定した 21 元素中、候補河川水標準物質（無添

加）N-A, N-B の Be 及び Th、候補河川水標準物質（添加）の Th については、報告例が少なく、かつ、ばらつきが極めて大きいため信頼性が不十分であるとの判断に基づき、認証値又は参考値付与対象元素から除外した。

以上の検討を基に、候補河川水標準物質（無添加）N-A, N-B 及び候補河川水標準物質（添加）中の元素濃度の認証値及び参考値を決定し、それぞれ JSAC 0301-1, JSAC 0301-2, JSAC 0302 とした。その認証値を Table 6 に示す。

4 結 言

日本分析化学会は無機成分分析用河川水標準物質 JSAC 0301-1, JSAC 0301-2 (無添加) 及び同 JSAC 0302 (添加) を開発した。今回開発したこの一組の標準物質は 1995 年以来頒布を続けてきた河川水標準物質、JAC 0031 及び JAC 0032 に代わるものである。内容としては前回の認証元素に加えて Be, Ba, Mo の 3 元素を認証対象に加え社会的な要望によりこたえられるものとした。

河川水標準物質に対する需要は上水基準の強化ともかかわって増大してきているが、国内で製造されているものはほとんど存在していないのが現状である。今回新たな無機成分分析用河川水標準物質の頒布が開始されることは極めて有意義と考える。

最後に、分析共同実験参加試験機関及び原水の採水にご協力をいただいた横浜市水道局西谷浄水場の皆様に心から感謝の意を表したい。

Table 6-1 Certified values for JSAC 0301-1 (natural river water) (unit: $\mu\text{g/l}$)

	Certified value	Analytical methods
Pb	(0.005)	1,2
Cr	0.15 ± 0.01	1,3,6
Cd	0.0023 ± 0.0007	1,2,3
Se	(0.13)	1,4
As	0.24 ± 0.03	1,4
Cu	0.57 ± 0.07	1,2,3,6
Fe	4.7 ± 0.3	1,3,6
Mn	0.125 ± 0.007	1,3,6
Zn	0.19 ± 0.03	1,2,3,6
B	8.6 ± 0.3	1,3
Al	19.0 ± 0.9	1,3,6,10
Ba	0.60 ± 0.02	1,3
Mo	0.38 ± 0.01	1,3
U	0.0029 ± 0.0002	1
Alkaline and alkaline earth elements (unit: mg/l)		
K	0.57 ± 0.02	1,3,5,6,8,9
Na	4.4 ± 0.1	1,3,5,6,8,9
Mg	2.85 ± 0.04	1,3,5,6,9
Ca	12.0 ± 0.2	1,3,5,6,9

Analytical methods — 1: ICP-MS, 2: ID-MS (isotope dilution mass spectrometry), 3: ICP-AES, 4: Hydride generation ICP-AES, 5: Flame AAS, 6: Electrothermal AAS, 7: Hydride generation AAS, 8: Flame spectrophotometry, 9: Ion chromatography

Table 6-2 Certified values for JSAC 0301-2 (natural river water) (unit: $\mu\text{g/l}$)

	Certified value	Analytical methods
Pb	(0.005)	1,2
Cr	0.16 ± 0.01	1,3,6
Cd	0.0020 ± 0.0003	1,2,3
Se	(0.11)	1,4
As	0.23 ± 0.06	1,4
Cu	0.58 ± 0.09	1,2,3,6
Fe	5.2 ± 0.2	1,3,6
Mn	0.137 ± 0.006	1,3,6
Zn	0.16 ± 0.04	1,2,3,6
B	9.0 ± 0.5	1,3
Al	20.4 ± 0.8	1,3,6,10
Ba	0.59 ± 0.02	1,3
Mo	0.40 ± 0.02	1,3
U	0.0029 ± 0.0001	1
Alkaline and alkaline earth elements (unit: mg/l)		
K	0.57 ± 0.02	1,3,5,6,8,9
Na	4.3 ± 0.1	1,3,5,6,8,9
Mg	2.81 ± 0.05	1,3,5,6,9
Ca	12.1 ± 0.3	1,3,5,6,9

Analytical methods — 1: ICP-MS, 2: ID-MS (isotope dilution mass spectrometry), 3: ICP-AES, 4: Hydride generation ICP-AES, 5: Flame AAS, 6: Electrothermal AAS, 7: Hydride generation AAS, 8: Flame spectrophotometry, 9: Ion chromatography

Table 6-3 Certified values for JSAC 0302 (spiked river water) (unit: $\mu\text{g/l}$)

	Certified value	Analytical methods
Pb	10.1 ± 0.2	1,3,6
Cr	10.1 ± 0.2	1,3,6
Cd	1.01 ± 0.01	1,3,6
Se	5.0 ± 0.1	1,4,6,7
As	5.3 ± 0.2	1,4,6,7
Cu	10.3 ± 0.2	1,3,6
Fe	56 ± 1	1,3,6
Mn	5.0 ± 0.1	1,3,6
Zn	10.2 ± 0.3	1,3,6
B	59 ± 1	1,3
Al	67 ± 1	1,3,6,10
Ni	9.9 ± 0.2	1,3,6
Be	0.99 ± 0.04	1,3,6
Ba	0.60 ± 0.01	1,3
Mo	0.38 ± 0.01	1,3
U	0.0029 ± 0.0001	1
Alkaline and alkaline earth elements (unit: mg/l)		
K	0.57 ± 0.01	1,3,5,6,8,9
Na	4.33 ± 0.07	1,3,5,6,8,9
Mg	2.83 ± 0.03	1,3,5,6,9
Ca	12.2 ± 0.2	1,3,5,6,9

Analytical methods — 1: ICP-MS, 2: ID-MS (isotope dilution mass spectrometry), 3: ICP-AES, 4: Hydride generation ICP-AES, 5: Flame AAS, 6: Electrothermal AAS, 7: Hydride generation AAS, 8: Flame spectrophotometry, 9: Ion chromatography

文 献

- 1) K. Okamoto: *Accreditation and Quality Assurance*, **2**, 157 (1997).
- 2) JIS Z 8402, 分析試験の許容差通則 (1999).
- 3) JIS Q 0034, 標準物質の生産のための品質システム指針 (2001).
- 4) JIS Q 0035, 標準物質の認証—通則と統計学的原則 (1997).

Preparation and Certification of the New Reference Materials,
River Waters (JSAC 0301-1, JSAC 0301-2, JSAC 0302)
for Determination of Inorganic Components

Akira KAWASE¹, Kazuo OHASHI¹, Isoko AKABANE¹, Takayoshi KUROIWA¹,
Mariko MURAYAMA¹, Hajime YOSHIMURA¹, Jun YOSHINAGA¹, Michihisa UEMOTO¹,
Akihiro ONO¹, Kazutoshi KAKITA¹ and Mamoru SAKATA¹

¹The Japan Society for Analytical Chemistry, 1 - 26 - 2, Nishigotanda, Shinagawa-ku, Tokyo 141 - 0031

(Received 27 January 2006, Accepted 26 June 2006)

The Japan Society for Analytical Chemistry has developed new certified reference materials (CRMs) (JSAC 0301-1, JSAC 0301-2, JSAC 0302) for the analysis of 18 elements in river water. A study team has been organized to prepare two kinds of water for reference materials: one is natural river water, and the other is water spiked with small amounts of some elements to the river water. Interlaboratory testing, in which 30 laboratories participated, was carried out. In a statistical analysis of all data, *z* scores in a robust method were applied to reject outliers, followed by the usual statistical procedure.

Keywords : river water; certified reference material; inorganic components; interlaboratory testing.