

開発成果報告書

無機成分分析用
土壌認証標準物質(褐色森林土)

JSAC 0402

JSAC 0403

2006年 3月

社団法人 日本分析化学会

目 次

ページ

1. はじめに	1
2. 標準物質の調製	2
2.1 原料	2
2.2 標準物質候補の調製	2
3. 認証値決定のための共同実験	10
4. 分析結果及びその統計的評価（認証値の決定及び不確かさの計算）	11
4.1 報告データ	11
4.2 ロバスト法 z スコアによる異常値の棄却	11
4.3 標準物質の認証値と不確かさの決定	16
4.4 含有率の値付のための基礎データ	16
4.5 認証値の決定	22
4.6 認証値表の利用の仕方	25
5. 認証書	28
6. 結語	28
付属資料リスト	29
1) 無機成分分析用土壌認証標準物質の認証値決定のための共同実験実施要領	
2) 共同実験分析結果報告用紙	
3) 土壌中重金属分析のための試料前処理方法（アルカリ融解法・ふっ化水素酸法）	
4) 土壌汚染対策法に準拠した土壌含有量測定方法（1 mol/L 塩酸溶出法による分析）	
5) 認証書 JSAC 0402 土壌認証標準物質（褐色森林土）無機成分分析用	
6) 認証書 JSAC 0403 土壌認証標準物質（褐色森林土）無機成分分析用	

1. はじめに

環境分析のうち、もっとも一般的な需要の一つは土壌中の汚染物質の測定であろう。この場合、比較標準として微量の汚染物質を含む、類似した組成の認証標準物質を用いて分析結果を評価することは非常に有効である。しかし、標準溶液としての元素標準物質は国内外のいろいろな機関から供給されているが、組成標準物質の例は多くない。日本分析化学会ではこの状況に着目し、既に森林土や火山灰を原料として共同実験による値付け方式による標準物質の開発を進め、Cd,

Pb, Cr, As, Se, Be, Cu, Zn, Ni, Mn 及び V の 11 元素の含有率を認証した金属成分分析用土壌認証標準物質、JSAC 0401 (褐色森林土) 及び JSAC 0411 (火山灰土壌) を 2000 年 7 月より供給して来た。

その後、この方面の動きの大きなものとして平成 15 年 3 月 6 日付環境省告示第 19 号 (以降、環告 19 号と略記する)「土壌含有量調査に係る測定方法」^{注)}による土壌汚染に係る元素含有量の評価の導入がある。

注)：この告示では対象となる無機成分 (元素とその化合物) のうち、Cd, Pb, Hg, As, Se, F, B は濃度 1 mol/L の塩酸で溶出し、Cr⁶⁺は Na₂CO₃・NaHCO₃ 溶液で溶出するとしている。このため、元素分析については 1 モル塩酸溶出法と称されることが多い。

溶出法による無機成分評価は、土壌汚染環境基準にも規定されており、塩酸で pH5.8~6.3 に調整された水で溶出する。上記の標準物質(JSAC 0401, 0411)ではこの弱酸性溶出法による値も認証されている。

本告示はその前年に成立・公布された土壌汚染対策法 (平成 14 年 5 月 29 日公布) の適用を推進するためのもので、法の性格上、今後適用の機会が増大すると思われる。当学会はこの状況に対応した標準物質の開発が急務となってきたと判断し、2004 年 10 月、新規の無機成分分析用土壌認証標準物質作製委員会を組織し、開発に着手した。同委員会の構成は表 1 の通りである。

表 1 無機成分分析用土壌認証標準物質作製委員会委員名簿

	氏名	所属
委員長	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) システム支援部
委員	山崎 慎一	天津日中大学院 (元 東北大学大学院 農学研究科)
委員	浅田 正三	(財)日本品質保証機構 総合環境部門
委員	岡田 章	(株)テルム 環境エンジニアリング本部
委員	村上 雅志	(株)住化分析センター 環境技術センター
委員	濱本 亜希	環境テクノス(株) ひびき研究所
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会 社会貢献活動部門
事務局	柿田 和俊	同上
事務局	坂田 衛	同上

同委員会では次のようなことを決定し、実施した。

- ①均質性試験の方法：調製土壌より多点採取した試料の粒度分布測定及び成分分析の結果の比較

- ②認証値の決定 : 多数の試験機関参加による共同実験方式とし、報告値の統計的処理と委員会の審議により認証値を定める。
- ③認証値の種類 : 対象元素の元素分析値（全分析値）と環告 19 号準拠の分析値
- ④対象成分 : 全分析—Cd, Pb, As, Cr, Se, Cu, Zn, Ni, Mn, V, Hg, B, F
環告 19 号準拠 (Cd, Hg, Se, Pb, As, F, B, Cr⁶⁺)
- ⑤分析方法 : 全分析法は定めない。前処理の参考資料としてアルカリ融解法及びふっ化水素酸法のマニュアルを添付。
環告 19 号準拠（告示に準拠。ただし告示は自然土壌対応であるのに対し、共同実験では精製土壌を試料とするので、マニュアルを作成し配布）。
- ⑥標準物質の種類 : 成分含有率が 200 mg/kg レベル（高濃度）と 10～50 mg/kg レベル（低濃度）の 2 種類（ただし Hg はその 1/10）

均質性試験結果は 2004 年 10 月の委員会で検討、問題なしとされた。共同実験結果は 2005 年 1 月に回収して統計処理を行ったが、As, Se, Cr⁶⁺ 等について一部試験機関で分析値に異常値が認められたことにより再分析を行い、そのデータを入れて統計処理を行った後、委員会で審議して認証値を決定した。

以上が経過の概要であるが、詳細を以下に報告する。

2. 標準物質候補の調製

2.1 原料

原料は北九州市内の山林から採取した褐色森林土である。約 100 kg を採取し、プラスチック製の大型バットに入れ、水を加えて攪拌してスラリー状とし、植物・石などを網ですくって除去し、静置後、上澄液を排水した。水の添加・攪拌・排水を 5 回繰り返した。このようにして精製した土壌をほうろろ製バットに移し、乾燥器内に入れ、90℃で 24 時間乾燥した。塊状化した乾燥土壌をアルミナボールミルで粉碎し、網目 106 μm で篩い分けて通過分を集め、粗粒は再粉碎したのち、ミキサーで混合した。収率は約 60 %であった。これを精製土壌と呼ぶ。

2.2 高濃度標準物質候補の調製

本精製土壌に環告 19 号に対応する Cd、Pb、As、Se、F、B、Cr 及び Hg の金属塩の溶液を添加し、高濃度認証標準物質候補を調製した。目標濃度は Hg 20 mg/kg、その他は 200 mg/kg とした。なお、後述する Cu、Zn、Ni、Mn、V の 5 種類はすでに褐色森林土に含有している成分である。

2.2.1 添加用標準液の調製

添加元素は環告 19 号に指定された成分に対応して、Cd、Pb、As、Se、F、B、Hg 及び Cr とし、それぞれの元素についての溶液を表 2 のように調製した。その濃度は溶液 500 mL を 27 kg の土壌に加えたとき、目標濃度レベルとなるようにした。

表 2 添加用標準液の調製

元素	原料	溶液調製
Cd	CdCl ₂	水中で加熱溶解、放冷後、水で希釈、定容。
Pb	Pb(NO ₃) ₂	水中で加熱溶解、放冷後、5%NaOH で pH を 3~4 に調整。水で定容。
As	As ₂ O ₃	NaOH 溶液中で加熱溶解、希硫酸で pH 5 付近とし、水で定容。
Se	Se 粉末	硝酸中で加熱溶解、濃縮後希 NaOH で pH 5 付近に調整、水で定容。
F	NH ₄ F・HF	水中で溶解。
B	B ₂ O ₃	熱水中で溶解し、熱い状態で使用。
Cr	K ₂ Cr ₂ O ₇	水中で加熱溶解後、水で定容。
Hg	HgCl ₂	塩酸数滴を加えた水中で加熱溶解、放冷後、水で定容。

表 3 分画土壌と添加成分

分画 No.	添加成分素
1	Cd B
2	Pb
3	As Se
4	F
5	Cr
6	Hg

2.2.2 添加・浸透・乾燥

27kg の精製土壌を 4~5 kg を取って 1 分画とし計 6 個の分画を作った。表 2 に示した 8 種類の金属塩類の溶液を各分画の土壌に添加した。各分画と添加成分の組み合わせを表 3 に示す。それぞれの分画土壌を混練しやすいように若干の水を加えてゴム手袋を着用して手で混練する。これをオートクレーブ中で 120℃、加圧 1 気圧で 30 分加熱したのち、取り出してバットに広げ、乾燥器中 90℃で約 12 時間乾燥した。

2.2.3 粉碎・篩分け

乾燥土壌をアルミナボールミル用いて粉碎、微細化した。これを 106 μm 目の篩いにかけて、通過分を集めた。篩上残留分は再粉碎し、収量 25.5 kg (収率: 94.4%) を確保した。

2.2.4 混合と均質性の確認

各分画土壌の粉碎品を合わせて攪拌翼式混合機 (容量 100 L) に入れ、70 rpm で 1 時間混合した。混合土壌を底部内径 450 mm のバケツ型容器 (ステンレス鋼製、容量 100 L) に入れ、図 1 に示す点から試料各 100 g を 5 点採取し、均質性評価試験用に供した。同試験は 1 箇所で行った。

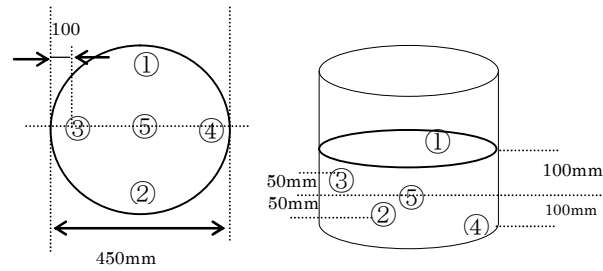


図1 試料採取箇所

均質性の評価は土壌の粒径分布の測定及び成分分析によった。

(1) 粒径分布の測定

粒径分布はレーザ回折・散乱式粒径分析測定装置 LMS-30(SEISHIN 製)によって測定した。測定された粒径分布図を図2に示す。各パターンともよく類似しており、均質性の高いことがわかる。

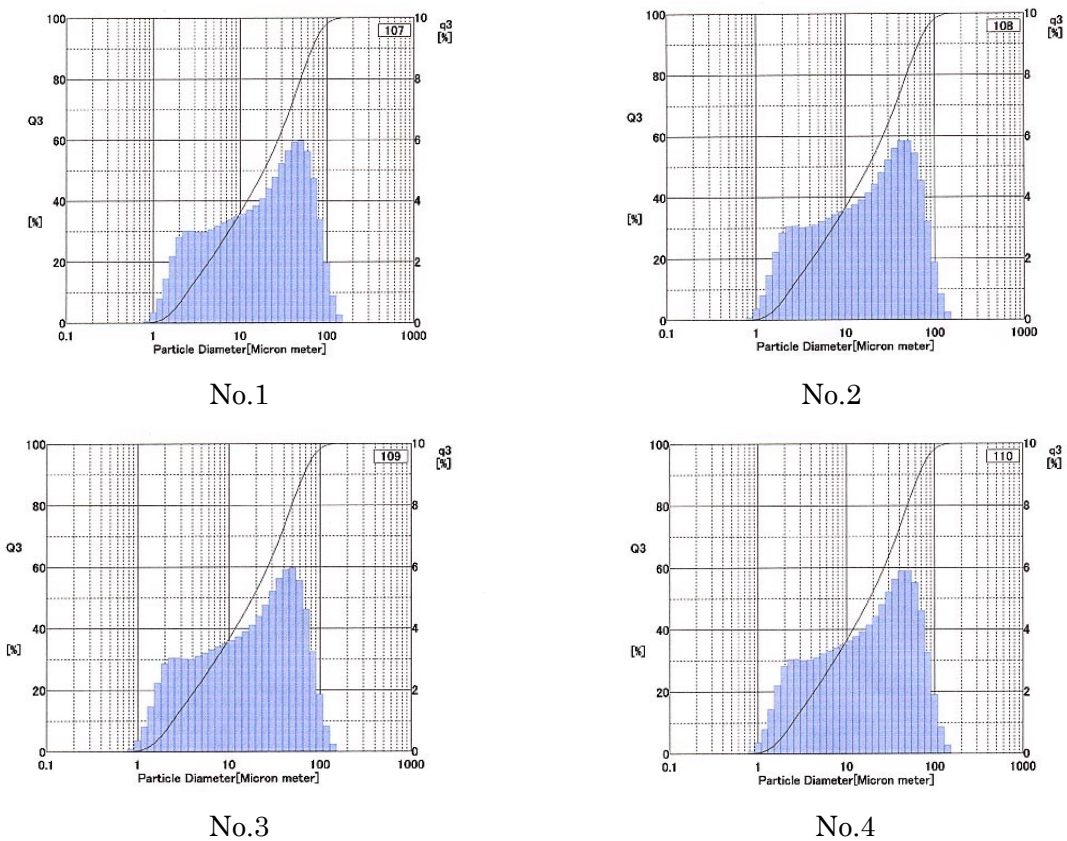


図2 粒径分布パターン

(2) 成分分析

① 全分析は次の分解法及び分析方法で行った。

Cd、Pb : 硝酸・過塩素酸分解後、ふっ化水素酸・過塩素酸で白煙処理を行い、ICP 発光分光法で分析。

As、Se、

T-Cr : 硝酸・硫酸で分解後、ふっ化水素酸・硫酸で白煙処理を行い、ICP 発光分光法で分析。

B : 硝酸・りん酸・硫酸で分解し、白煙処理を行い、ICP 発光分光法で分析。

F : 硫酸酸性にした後、蒸留し、留液をランタン-アリザリンコンプレキソン溶液で発色させ、吸光光度法で分析。

Hg : 硫酸、硝酸、過塩素酸で分解し、白煙処理を行い、還元気化原子吸光光度法で分析。

② 環告 19 号溶出法の分析はつぎの分析方法を適用した。

「土壌含有量調査に係る測定方法」(前述)に準拠した。

分析は 1 試料につき 2 回の独立した分析を行った。均質性試験分析結果について、全分析結果を表 4 に、環告 19 号溶出法の分析を表 5 に示す。さらに、統計処理計算した結果を図 3 に示す。

表 4 均質性試験のための成分分析結果 (高濃度)

(単位 : mg/kg)

試料	Cd	Pb	As	Se	F	B	Cr	Hg
1-1	186	216	181	165	333	203	245	11.0
1-2	189	229	181	167	309	193	252	11.6
2-1	189	220	176	175	345	204	252	12.6
2-2	182	221	199	158	328	196	254	10.8
3-1	194	231	190	156	351	201	229	11.0
3-2	184	220	183	163	305	205	237	11.3
4-1	192	215	194	168	334	197	248	10.8
4-2	183	219	179	171	359	211	241	10.6
5-1	185	217	186	168	308	218	237	12.4
5-2	188	220	193	158	327	205	251	10.7
mean	187	221	186	165	330	203	245	11.3
SD	3.910	5.245	7.495	6.154	18.544	7.349	8.316	0.708
RSD %	2.1	2.4	4.0	3.7	5.6	3.6	3.4	6.3
達成率*	94	110	93	82	165	102	122	56

* 達成率とは、計算値に対する平均値の比率。これが 100 % を超えるのはブランク濃度のため、また水銀で低いのは加熱乾燥による揮散のためと考えられる。

表 5 均質性試験のための環告 19 号溶出法の分析結果 (高濃度)
(単位 : mg/kg)

試料	Cd	Hg	Se	Pb	As	F	B	Cr ⁶⁺
1-1	185	9.7	86.8	215	162	130	198	72.2
1-2	185	9.2	88.5	201	152	111	199	73.3
2-1	181	9.4	87.8	195	150	119	206	73.8
2-2	187	9.4	86.8	194	148	121	193	73.2
3-1	182	10.3	91.4	196	148	134	193	74.1
3-2	192	9.5	88.6	198	149	117	195	73.3
4-1	184	10.1	90.5	212	151	127	204	74.6
4-2	190	9.3	86.0	204	152	118	199	72.8
5-1	180	9.4	89.5	199	150	114	205	74.8
5-2	181	9.5	92.3	196	149	120	201	73.5
mean	185	9.6	88.8	201	151	121	199	73.6
<i>SD</i>	4.001	0.355	2.091	7.257	4.095	7.187	4.739	0.793
<i>RSD %</i>	2.2	3.7	2.4	3.6	2.7	5.9	2.4	1.1

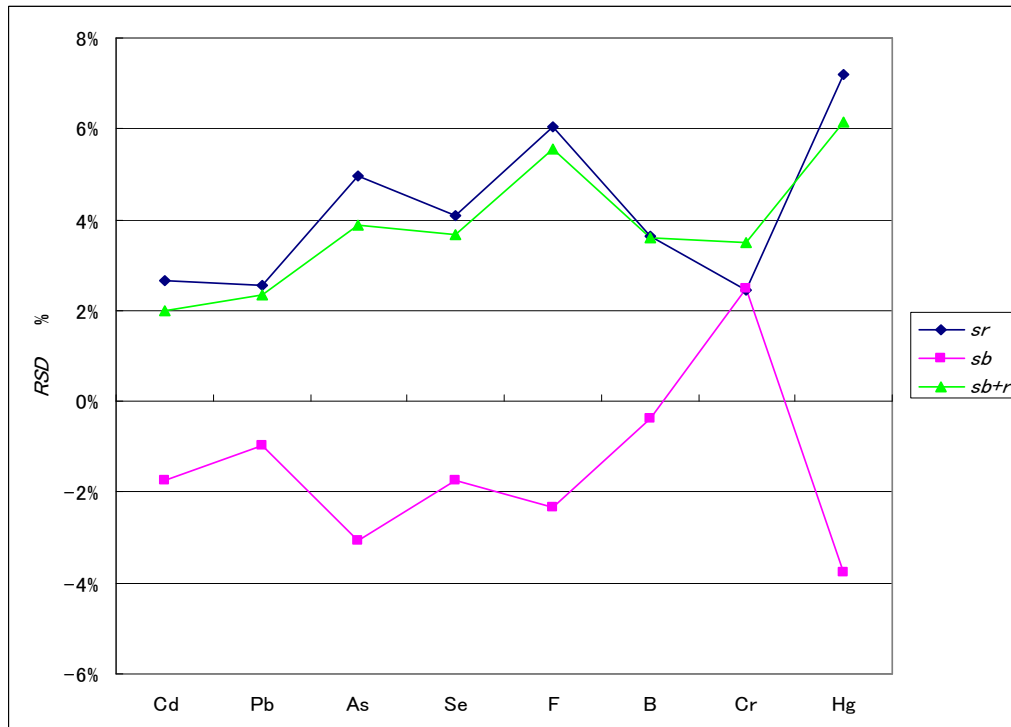


図 3 均質性試験成分分析値の統計処理計算結果 (高濃度)

下記の式によって瓶内標準偏差（併行標準偏差、 s_r ）、瓶間標準偏差 s_b 及びその合成標準偏差 s_{b+r} を求めた。瓶内標準偏差 s_r は下記の式によって求められる。

$$s_r^2 = \frac{1}{2 \times 5} \sum_1^5 (x_{i1} - x_{i2})^2 \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 x_{i1} と x_{i2} はそれぞれ同一瓶内の試料を併行条件で求めた二つの値である。5本の瓶で試験を行った。なお、統計処理では分析値の総数 10 で計算を行った。

合成標準偏差 s_{b+r} は下記の式によって求められる。

$$s_{b+r}^2 = \frac{1}{(5-1)} \sum_1^5 \left(\bar{x}_i - \bar{x} \right)^2 + \frac{s_r^2}{2} \dots \dots \dots (2)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで } \bar{x}_i &= \frac{(x_{i1} + x_{i2})}{2} \\ &= \frac{\sum_1^5 \bar{x}_i}{5} \\ \bar{x} &= \frac{1}{5} \end{aligned}$$

瓶間標準偏差 s_b は下記の式によって求められる。

$$s_b^2 = s_{b+r}^2 - s_r^2 \dots \dots \dots (3)$$

(1)式で求められる併行標準偏差 s_r と(2)式による s_{b+r} に含まれる併行標準偏差分はデータ数が少ない ($N=10$) 場合は等しいとは限らない。従って実の瓶間標準偏差が小さいと s_b^2 がマイナスになる時がある。この時はその絶対値の平方根に負号をつけて s_b とした。

均質性の試験分析結果のうち、全分析について、化学分析による合成標準偏差 s_{b+r} で Cd 2.1%、Pb 2.4%、As 4.0%、Se 3.7%、F 5.6%、B 3.6%、Cr 3.4%、Hg 6.3%であり、また各成分とも瓶間標準偏差 s_b は求められないほど小さく、従って本標準物質は十分に均質であることが確認された。

2.3 低濃度標準物質候補の調製

低濃度認証標準物質候補は 2.2 で得られた高濃認証標準物質候補に精製土壌を加え、10 倍に希釈して調製した。

2.3.1 混合と均質性の確認

高濃度認証標準物質候補 1.7 kg 及び精製土壌 15.3 kg を攪拌翼式混合機（容量 100 L、前出）に入れ、70 rpm で 1 時間攪拌混合した。これから 2.2.4 に記した方法と同じ方法による試料採取と分析を行い、均質性を評価した。ただし、ここに原料として用いた高濃度認証標準物質候補はすでに均質性の評価を行っているので、Cd、Pb 及び As を選定して分析を行った。均質性試験分

析結果について、全分析結果を表 6 に、環告 19 号溶出法の分析結果を表 7 に示すが、高濃度の分析結果が良好であったので、分析成分の代表として Cd、Pb を選定して分析した。さらに、統計処理計算結果を図 4 に示す。均質性の試験分析結果のうち、全分析について、化学分析による合成標準偏差 s_{b+tr} で Cd 2.3%、Pb 3.4%、As 2.9%であり、また各成分とも瓶間標準偏差 s_b は求められないほど小さく、従って本標準物質は十分に均質であることが確認された。

表 6 均質性試験のための分析結果（低濃度）

(単位：mg/kg)

試料	Cd	Pb	As
1-1	14.5	47.0	29.8
1-2	14.8	43.3	31.4
2-1	14.2	47.5	30.6
2-2	14.4	48.2	32.5
3-1	14.6	44.5	30.6
3-2	15.2	47.5	32.7
4-1	14.5	45.3	31.2
4-2	14.7	47.2	30.6
5-1	15.2	45.6	31.3
5-2	14.4	46.9	30.5
mean	14.7	46.3	31.1
<i>SD</i>	0.334	1.559	0.910
<i>RSD %</i>	2.3	3.4	2.9

表 7 均質性試験のための環告 19 号溶出法の分析結果（低濃度）

(単位：mg/kg)

成分	Cd	Pb
1-1	15.3	31.1
1-2	15.3	30.8
2-1	15.8	30.3
2-2	16.0	32.2
3-1	15.8	31.3
3-2	15.6	30.0
4-1	15.4	30.3
4-2	15.4	32.3
5-1	16.0	32.5
5-2	15.9	31.1
mean	15.7	31.2
<i>SD</i>	0.276	0.901
<i>RSD %</i>	1.8	2.9

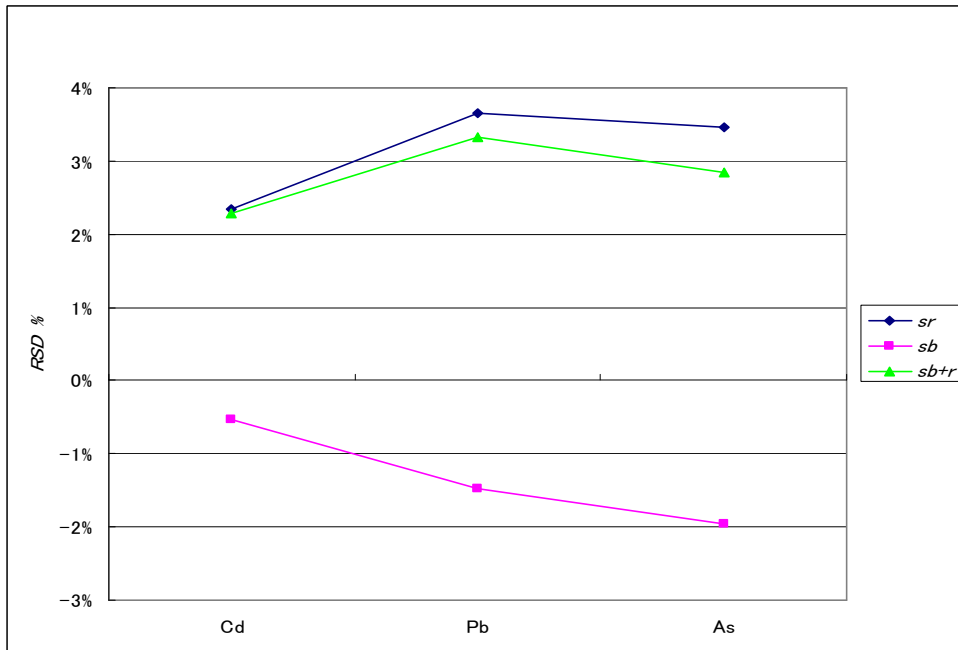


図 4 均質性試験成分分析値の統計処理計算結果（低濃度）

2.3.2 ブランク値

低濃度標準物質候補の場合、ブランク値が大きいと対象成分の分析値への影響が非常に大きくなる。このこと自体は均質性と関係ないことであるが、参考のため、実際に精製土壌のブランク値を測定した。またブランクの影響や達成率の評価のため、Se、F、B、Cr及びHgについても1試料につき独立2回の分析を行った。その結果Se、Hg以外はブランク値はかなり大きく、添加分濃度と同程度かそれより大きいことがわかった。これを用いて作製予定濃度への達成率を計算した。これらの結果を表8に示す。

表 8 精製土壌の成分の化学分析結果（ブランク値）

(単位：mg/kg)

	Cd	Pb	As	Se	F	B	Cr	Hg
分析値1 ^{注1)}	14.7	46.3	31.1	11.0	230	25.4	89.1	1.4
ブランク値	7.5	22.5	18.3	0.5	170	—	67.5	0.2
分析値2 ^{注2)}	7.2	23.8	12.8	10.5	60.0	—	21.65	1.3
計算値 ^{注3)}	18.7	22.1	18.6	16.5	33.0	20.3	24.5	1.1
達成率 ^{注4)}	43	118	79	64	233	—	116	115
n数	10	10	10	2	2	2	2	2

注 1) 分析値1：平均値

注 2) 分析値2：分析値1－ブランク値

注 3) 計算値 : 高濃度標準物質候補の濃度の 1/10

注 4) 達成率% : $[(\text{分析値} - (\text{ブランク値} \times 0.9)) \div \text{計算値}] \times 100$

3. 認証値決定のための共同実験

作製された土壤認証標準物質候補 2 種類について、その特定元素の含有率の認証のため、共同実験を実施した。

共同実験に参加した機関は以下のとおりである。(五十音順)

- ・ 環境エンジニアリング株式会社 環境テクノ事業部
- ・ 株式会社 環境管理センター 分析センター
- ・ 環境テクノス株式会社 ひびき研究所
- ・ 株式会社 九州テクノリサーチ 環境測定センター
- ・ 国土環境株式会社 環境創造研究所
- ・ 株式会社 コベルコ科研 神鉄事業所
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析・評価事業部
- ・ 株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
- ・ 中央大学 理工学部応用化学科
- ・ 帝人エコサイエンス株式会社 精度安全統括室
- ・ 株式会社 テルム 環境エンジニアリング本部
- ・ 株式会社 東海テクノリサーチ 業務部
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
- ・ 株式会社 日鐵テクノリサーチ 関西事業所
- ・ 財団法人 日本環境衛生センター 環境科学部
- ・ 財団法人 日本品質保証機構 関西環境試験所
- ・ 三菱マテリアル資源開発株式会社 環境技術センター

以上 17 機関

あらかじめ行った調査に対し共同実験参加の意思を表明したこれらの試験機関に 2004 年 11 月、試料 2 点とともに 共同実験実施要領^{注 5)}、分析結果報告用紙^{注 6)}、試料前処理法 (アルカリ融解法、ふっ化水素酸法) マニュアル^{注 7)}および土壤含有量測定方法マニュアル (1mol/L 塩酸溶出法による分析)^{注 8)}、を送付した。共同実験の内容は試料土壤の全分析及び環告 19 号準拠の分析で、対象成分は次のとおりである。

- ・ 全分析 : Cd, Pb, As, Cr, Se, Cu, Zn, Ni, Mn, V, Hg, B, F
- ・ 環告 19 号準拠 : Cd, Hg, Se, Pb, As, F, B, Cr⁶⁺

また分析方法は次の通りとした。

- ・ 全分析 : 定めない。
- ・ 環告 19 号準拠 : 告示に準拠。ただし告示は自然土壤対応であるのに対し、共同実験では精製土壤を試料とするので、マニュアルを作成。

注 5) 付属資料 1) : 共同実験実施要領

注 6) 付属資料 2) : 分析結果報告用紙

注 7) 付属資料 3) : 試料前処理法 (アルカリ融解法、ふっ化水素酸法)

注 8) 付属資料 4) : 土壌汚染対策法に準拠した土壌含有量測定方法 (1mol/L 塩酸溶出法による分析)

4. 分析結果及びその統計的評価 (認証値の決定及び不確かさの計算)

4.1 報告データ

各試験機関から報告された分析結果、すなわち土壌 (高濃度) の全分析の値及び環告 19 号準拠分析値を表 9-1、表 9-2 に、土壌 (低濃度) のそれらを表 10-1、表 10-2 に示す。

4.2 ロバスト法 z スコアによる異常値の棄却

共同実験結果の評価においてはまず、異常値を見分け、それを除いたのち、平均値や標準偏差などを求める。この共同実験結果の統計計算においては、各報告値についてまずロバスト法 z スコアを計算し、その絶対値が 2 以上になったものを異常値とみなし、さらに小委員会で総合的に判断してそれらを除いてから統計計算を行った。

ロバスト法 z スコアは各試験機関報告値の平均値の、全体の平均値からの隔たりを標準偏差に相当する $NIQR$ で除した値であり、下式で表される。

$$z = (\text{試験機関の報告値の平均値} - \text{メディアン}) \div NIQR \quad \dots \dots (4)$$

ここに

メディアン (ロバスト法) : 中央値。全体のデータ数が偶数のときは二つの中央値の平均値

$NIQR$: normalized interquartile range、正規化四分位範囲、 $IQR \times 0.7413$ 。

IQR (interquartile range、四分位範囲) とは上四分位数と下四分位数の差。

正規分布の場合、 $NIQR$ は従来法の標準偏差に一致する。

表9-1 土壌（高濃度）全分析報告 （単位 mg/kg）

(#: ロバスト z スコア絶対値が2以上)

分析所記号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15	16	17	18
Cd	180.000	170.000	186.000	150.000	167.750	183.000	163.500	208.500	163.500	183.500	183.500	183.000	192.000	186.500	197.500	194.000	153.500
Robust Z-score	-0.216	-0.935	0.216	-2.374	-1.097	0.000	-1.403	1.835	-1.403	0.036	0.036	0.000	0.648	0.252	1.043	0.791	-2.122
			#														#
Pb	206.500	190.000	225.000	161.500	196.250	230.500	234.000		233.000	264.000	167.500	206.000	227.000	224.500	381.500	260.000	213.500
Robust Z-score	-0.829	-1.579	0.011	-2.874	-1.295	0.261	0.420		0.375	1.783	-2.601	-0.852	0.102	-0.011	7.123	1.602	-0.511
			#								#				#		
As	223.000	165.000	207.000	229.000	202.250		207.500	244.500	215.500	216.000	208.500	187.000	191.000	77.100	169.500	157.000	156.500
Robust Z-score	0.525	-1.131	0.068	0.696	-0.068		0.082	1.138	0.310	0.325	0.111	-0.503	-0.389	-3.641	-1.003	-1.360	-1.374
														#			
T-Cr	258.500	280.000	273.000	191.500	254.850	243.000	294.000	251.000	297.500	211.500	228.500	249.500	251.000	274.500	269.500	250.000	485.000
Robust Z-score	0.197	1.357	0.979	-3.418	0.000	-0.639	2.113	-0.208	2.301	-2.339	-1.422	-0.289	-0.208	1.060	0.791	-0.262	12.419
			#				#		#	#							#
Se	205.500	185.000	148.000	183.000			164.000	166.000	204.500	181.000	171.500	167.000	169.000	128.500	135.500	158.000	51.850
Robust Z-score	1.791	0.837	-0.884	0.744			-0.140	-0.047	1.744	0.651	0.209	0.000	0.093	-1.791	-1.465	-0.419	-5.356
																	#
Cu	25.650	26.750	25.250	23.350	27.700	27.550	41.600		54.300	26.450	25.250	25.650	25.800	27.150	67.700	28.100	133.000
Robust Z-score	-0.301	-0.046	-0.394	-0.834	0.174	0.139	3.393		6.334	-0.116	-0.394	-0.301	-0.266	0.046	9.437	0.266	24.560
							#		#						#		#
Zn	89.450	140.000	91.900	84.550	93.850	92.500	90.850		99.150	90.050	84.300	100.850	91.400	90.200	146.500	94.200	106.500
Robust Z-score	-0.394	6.851	-0.043	-1.096	0.236	0.043	-0.193		0.996	-0.308	-1.132	1.240	-0.115	-0.287	7.782	0.287	2.049
		#													#		#
Ni	24.400	21.400	21.100	21.250	29.550	29.250	22.800		24.000	30.500	26.350	27.100	26.150	34.050	45.200	28.450	39.100
Robust Z-score	-0.515	-1.180	-1.246	-1.213	0.626	0.560	-0.870		-0.604	0.837	-0.083	0.083	-0.127	1.623	4.094	0.382	2.742
															#		#
Mn	274.000	250.000	258.000	208.000	253.100	228.000	248.000	223.500	283.000	256.000	151.500	275.000	226.000	217.000	286.000	285.500	260.000
Robust Z-score	0.587	-0.087	0.138	-1.267	0.000	-0.705	-0.143	-0.832	0.840	0.082	-2.855	0.615	-0.762	-1.015	0.925	0.911	0.194
											#						
V	96.950	100.000	95.700	82.650	99.250		95.000	109.000	97.950	107.000	105.500	105.000	76.850	157.500	146.500	113.500	142.500
Robust Z-score	-0.555	-0.250	-0.680	-1.985	-0.325		-0.750	0.650	-0.455	0.450	0.300	0.250	-2.565	5.501	4.401	1.100	4.001
													#	#	#		#
Hg	14.1500	10.5500	11.0500	12.8000		12.4000	10.7000	12.3000	10.5000	11.8000		10.1450	11.6000	12.2000	9.7950	9.2500	10.6500
Robust Z-score	2.424	-0.391	0.000	1.369		1.056	-0.274	0.978	-0.430	0.587		-0.708	0.430	0.899	-0.981	-1.408	-0.313
	#																
B	266.500					258.000	162.500	282.000	198.000	308.500		330.000		217.000	286.500	266.000	277.000
Robust Z-score	0.000					-0.245	-3.001	0.447	-1.977	1.212		1.832		-1.428	0.577	-0.014	0.303
							#										
F	266.500			277.500			401.500		343.500	232.000		188.000			291.000	426.000	283.500
Robust Z-score	-0.298			-0.105			2.067		1.051	-0.902		-1.673			0.131	2.496	0.000
							#									#	

表9-2 土壌（高濃度）告示19号分析報告値（単位 mg/kg）

（#：ロバスト z スコア絶対値が2以上）

分析所記号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15	16	17	18
Cd	171.000	170.000	186.000	168.000	183.500	166.000	177.000	195.500	179.500	178.000		175.500	190.000	177.500	177.000	187.500	162.000
Robust Z-score	-0.630	-0.731	0.883	-0.933	0.630	-1.135	-0.025	1.841	0.227	0.076		-0.177	1.286	0.025	-0.025	1.034	-1.538
Hg	7.4800	4.8300	7.3750	2.4800		7.1800	5.9200	4.0900	9.4700	7.2650		6.8650	9.8400	7.4150	7.6500	8.5600	4.1750
Robust Z-score	0.132	-1.500	0.068	-2.947		-0.052	-0.828	-1.956	1.358	0.000		-0.246	1.586	0.092	0.237	0.798	-1.903
				#													
Se	66.700	58.850	63.850	48.950			72.900	69.550	77.850	85.950		70.600	91.200	37.750	60.900	60.600	47.500
Robust Z-score	0.147	-0.665	-0.147	-1.689			0.789	0.442	1.301	2.139		0.551	2.682	-2.848	-0.453	-0.484	-1.839
										#			#	#			
Pb	182.500	175.000	200.000	159.500	198.900	190.500	203.500	202.000	193.500	206.000		196.000	206.000	194.500	196.500	204.000	182.500
Robust Z-score	-1.337	-2.066	0.365	-3.573	0.258	-0.559	0.705	0.559	-0.267	0.948		-0.024	0.948	-0.170	0.024	0.753	-1.337
		#		#													
As	113.000	100.000	107.500	93.700			107.000	136.500	119.500	110.500		109.500	104.000	32.700	126.500	127.500	67.200
Robust Z-score	0.360	-0.679	-0.080	-1.183			-0.120	2.238	0.879	0.160		0.080	-0.360	-6.059	1.439	1.519	-3.302
								#						#			#
F	101.800	110.000	106.500	128.500		106.000	153.500		122.500	131.500		125.000	124.000	124.000	118.500	124.500	125.500
Robust Z-score	-2.260	-1.425	-1.782	0.458		-1.833	3.003		-0.153	0.764		0.102	0.000	0.000	-0.560	0.051	0.153
	#						#										
B	152.500	160.000		162.000	130.550	164.500	151.500	207.500	98.700	159.000		184.500	205.000	150.500	157.000	153.500	160.000
Robust Z-score	0.660	0.120		0.360	-3.411	0.660	-0.899	5.816	-7.231	0.000		3.058	5.516	-1.019	-0.240	-0.660	0.120
					#			#	#			#	#				
Cr6+	8.440	46.500		8.580		7.235	3.390		9.955	12.150		10.050	14.700	11.650		7.600	8.925
Robust Z-score	-0.839	14.102		-0.327		-0.839	-2.302		0.196	1.031		0.232	2.002	0.841		-0.700	-0.196
		#					#						#				

表10-1 土壤（低濃度）全分析報告値 （単位 mg/kg）

（#：ロバストzスコア絶対値が2以上）

分析所名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15	16	17	18
Cd	17.800	18.050	17.900	15.900	20.400	18.050	18.050	22.000	18.100	21.900	18.750	17.350	15.300	16.950		21.500	17.300
Robust Z-score	-0.111	0.000	-0.066	-0.951	1.039	0.000	0.000	1.747	0.022	1.703	0.310	-0.310	-1.216	-0.487	7.629	1.526	-0.332
															#		
Pb	41.600		54.150	33.400	50.800	42.700	54.400				23.450	36.450	48.200	30.100	64.350	56.450	51.400
Robust Z-score	-0.554	-2.140	0.326	-1.130	0.091	-0.477	0.344		2.673	4.210	-1.828	-0.916	-0.091	-1.361	1.042	0.488	0.133
		#							#	#							
As	48.850	33.450	44.700	44.450	44.700		44.700		42.650	46.550	47.900	43.150	32.400		37.400	36.000	34.800
Robust Z-score	0.720	-1.476	0.128	0.093	0.128		0.128	2.559	-0.164	0.392	0.584	-0.093	-1.625	-3.721	-0.912	-1.112	-1.283
								#						#			
T-Cr	96.050		95.550	69.800	98.350	111.150		80.800	104.650	89.150	82.600	89.100	92.800		90.500	75.450	
Robust Z-score	0.199	-3.860	0.168	-1.407	0.340	1.123	3.561	-0.734	0.725	-0.223	-0.624	-0.226	0.000	2.215	-0.141	-1.061	13.716
		#					#							#			#
Se	20.100	18.050	15.500	18.300			17.650	15.550	21.900	18.250	18.200	15.800	11.500	12.550			17.250
Robust Z-score	0.915	0.257	-0.562	0.337			0.128	-0.546	1.494	0.321	0.305	-0.466	-1.847	-1.510	-3.838	0.000	-2.915
															#		#
Cu	29.050	32.450	29.300	27.500	34.800	32.650				30.950	30.000	30.050	31.400	28.200	38.850	32.100	
Robust Z-score	-0.608	0.158	-0.552	-0.958	0.687	0.203	3.740		23.825	-0.180	-0.394	-0.383	-0.079	-0.800	1.600	0.079	13.101
							#		#								#
Zn	99.500		95.500	93.650	112.400	82.900	105.000		106.500	99.950	91.050	108.000	98.850	92.950		103.500	120.500
Robust Z-score	-0.213	2.233	-0.597	-0.775	1.024	-1.806	0.314		0.458	-0.170	-1.024	0.602	-0.276	-0.842	3.863	0.170	1.801
		#													#		
Ni	27.600	24.050	24.050	24.300	35.300	32.550	27.350		25.250	34.600	27.550	30.000	29.750	30.250	36.850	31.250	36.550
Robust Z-score	-0.492	-1.260	-1.260	-1.206	1.173	0.579	-0.546		-1.000	1.022	-0.503	0.027	-0.027	0.081	1.508	0.297	1.444
Mn	285.000	270.000	265.000	219.000	297.800		277.000	235.000	264.500	280.000		284.000	229.500	205.500	296.000	292.500	270.000
Robust Z-score	0.371	0.000	-0.124	-1.262	0.688	-2.970	0.173	-0.866	-0.136	0.248	-3.824	0.347	-1.002	-1.597	0.644	0.557	0.000
						#					#						
V	112.000	125.000	107.500		125.500		120.500	112.000	103.000	126.500	127.000	123.500				130.000	
Robust Z-score	-0.979	0.060	-1.339	-2.770	0.100		-0.300	-0.979	-1.699	0.180	0.220	-0.060	-2.654	5.616	4.297	0.460	2.898
				#									#	#	#		#
Hg	1.4950	1.1900	1.2250	1.3450		1.4650	1.3050	1.3600	1.3100	1.3300		1.2350	1.4600	1.3200			1.1600
Robust Z-score	1.721	-1.116	-0.791	0.326		1.442	-0.047	0.465	0.000	0.186		-0.698	1.395	0.093	-4.163	-3.214	-1.395
															#	#	
B	104.500					118.000		122.000	95.350	132.500					114.500	95.900	134.500
Robust Z-score	-0.427					0.149	-2.333	0.320	-0.817	0.768		2.005		-2.114	0.000	-0.793	0.853
							#					#		#			
F	143.000			161.000					66.100	138.000		68.200			130.500		215.500
Robust Z-score	0.000			0.286			2.341		-1.220	-0.079		-1.187		-0.198	2.246	1.151	
							#								#		

表10-2 土壤（低濃度）告示19号分析報告値 （単位 mg/kg）

(#: ロバスト z スコア絶対値が2以上)

分析所名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15	16	17	18
Cd	16.450	17.000	17.750	16.950	18.350	17.100	17.600	18.850	17.400			17.700	16.300	16.300		17.650	16.700
Robust Z-score	-1.399	-0.666	0.333	-0.733	1.132	-0.533	0.133	1.799	-0.133	2.132		0.266	-1.599	-1.599	2.198	0.200	-1.066
										#					#		
Hg	0.7265	0.5125	0.6905			0.7965	0.5020		0.6090	0.6070		0.5965		0.6045	0.5965	0.6860	
Robust Z-score	0.909	-0.686	0.641	-2.694		1.431	-0.764	-2.031	0.034	0.019		-0.060	3.246	0.000	-0.060	0.607	-2.068
				#				#					#				#
Se	2.830	2.050	2.455	2.855			3.620	4.165	4.760	2.545		2.885		1.855	1.220	1.740	1.890
Robust Z-score	0.128	-0.571	-0.208	0.150			0.835	1.323	1.856	-0.128		0.177	2.626	-0.746	-1.314	-0.849	-0.714
													#				
Pb	30.000		32.100		33.150	33.650	33.300	29.400	32.500	34.700		33.000	32.500	32.000	33.100	32.000	31.400
Robust Z-score	-1.504	-10.596	-0.131	-2.126	0.556	0.883	0.654	-1.897	0.131	1.570		0.458	0.131	-0.196	0.523	-0.196	-0.589
		#		#													
As	10.300		9.905	9.600			10.750		12.800	11.550		9.550	7.830		10.350	11.650	9.220
Robust Z-score	0.130	-3.078	-0.130	-0.331			0.427	2.238	1.777	0.954		-0.364	-1.497	-3.984	0.163	1.020	-0.581
		#						#						#			
F	20.500	11.800	25.000	31.300		11.665	38.450		33.650	31.750		28.750	34.100	22.500	26.450	26.750	20.950
Robust Z-score	-0.799	-1.938	-0.210	0.616		-1.956	1.552		0.923	0.674		0.282	0.982	-0.537	-0.020	0.020	-0.740
B	14.000	16.000				16.800	14.000		13.600	15.800		15.800	15.900		15.150	17.950	16.400
Robust Z-score	-0.915	0.048		7.781	-2.553	0.434	-0.915	3.228	-1.108	-0.048		-0.048	0.000	2.361	-0.361	0.988	0.241
				#	#			#						#			
Cr6+				0.271								0.300		0.376		0.300	0.296
Robust Z-score		35.638		-0.188						2.182		0.000		0.490		0.000	-0.026
		#								#							

4.3 標準物質の認証値と不確かさの決定

認証標準物質の不確かさについて、ISO Guide 35-1989に次のように述べられている。すなわち、認証標準物質の不確かさになる要素としては、

- 1) 物質の不均一さによるもの
- 2) 測定誤差によるもの
- 3) 試験所、測定者や測定方法によるもの
- 4) 実験データや統計計算がなくても、経験や判断に基づくものを挙げている。

認証標準物質の生産者は、常にあらゆる種類の使用者にも留意しなければならないため、ひとつの形式の記述事項だけを用いることはできない。潜在的使用者も含めて参考になるすべての情報を含むことが必要であると記されている。

不確かさの記述の例としては

(1) 平均値の95%信頼限界

Laplace (ラプラス) の中心極限定理によると、いかなる分布でもその標本平均値は、標本数 N が大きくなるにつれて標準偏差 (SD) / \sqrt{N} の正規分布に近づく。また、自由度 ($N-1$) により分布の形が変わる Student の t 分布の考えかたによると、不確かさは $t \times SD / \sqrt{N}$ で表される。 t は Student の t 分布の確率で、有意水準 5% でデータ数が十分多い場合は $t = 1.96$ と正規分布と等しくなる。ISO Guide 31-1981 では、認証値の不確かさとしてこの値を記述するよう推奨していた。ISO Guide 31-2000 ではこの記述はないが、GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement)-1995 の 4.2.3 NOTE 1 は上式を使うことを推奨している。また、 SD は多数の試験所による共同実験のため、GUM に述べられた Type B の不確かさもすべて含んでいると考えた。

平均値の不確かさを表すために標準偏差に乗ずる係数 (t 分布、95% 信頼限界) は表 11 による。これで見れば N が 17 付近においては t の変化は小さいので本共同実験における信頼性は十分であることが分かる。分析値の不確かさは小数点以下 1 桁の表示とし、濃度値は不確かさの表示桁まで表示した。

(2) 試験所全体の標準偏差 (所間又は室間標準偏差)

標準物質の使用者自身のニーズに基づいて別の不確かさが計算できるよう試験所全体の標準偏差 (所間又は室間標準偏差) も表示した。 $2 \times SD$ 、 $3 \times SD$ が必要な場合は、使用者が自らこの値から計算を行うことができる。濃度値の不確かさの桁までの表示を行った。

4.4 含有率の値付けのための基礎データ

異常値 (z スコア 絶対値が 2 以上) の削除を行った後、平均値の計算及び不確かさ、室間 (所間) 標準偏差等の計算を行った結果を表 12-1、表 12-2、表 13-1、表 13-2 に示す。

平均値、不確かさ、標準偏差の計算は従来の統計手法によった。

ここで用いた項目とその意味や計算方法などについて下記に述べる。

- (1) N : 不満足なデータを削除した後の、最終的な統計計算に使用したデータ数。
- (2) average: 採用したデータの平均値。平均値の不確かさが示された有効桁までを含有率の値として採用した。

- (3) *median* : ロバスト法による中央値(従来法の平均値に相当)
- (4) $U_{95\%}$: 採用したデータの平均値の不確かさ。 $t \times SD / \sqrt{N}$
- (5) *SD* : 採用したデータの平均値の標準偏差。
- (6) *NIQR* : ロバスト法による正規化された四分位範囲(従来法の標準偏差に相当)。
- (7) $U_{95\%}CV\%$: $U_{95\%}/\text{average}$ を%表示。
- (8) $CV\%_{\text{clas}}$: $SD/\text{average}$ を%表示した。 相対標準偏差 *RSD*に同じ。
- (9) $CV\%_{\text{rob}}$: $NIQR/\text{median}$ を%表示した。
- (10) ロバスト *z*スコア = (各所の値 - *median*) / *NIQR*。 但し、削除前の値を使用した。

表 11 *t* 分布表

自由度 <i>n</i>	<i>N</i>	<i>t</i>	\sqrt{N}	t/\sqrt{N}
1	2	12.706	1.414	8.9845
2	3	4.308	1.732	2.4872
3	4	3.182	2.000	1.5910
4	5	2.776	2.236	1.2415
5	6	2.571	2.449	1.0496
6	7	2.447	2.646	0.9249
7	8	2.365	2.828	0.8362
8	9	2.306	3.000	0.7687
9	10	2.262	3.162	0.7153
10	11	2.228	3.317	0.6718
11	12	2.201	3.464	0.6354
12	13	2.179	3.606	0.6043
13	14	2.160	3.742	0.5773
14	15	2.145	3.873	0.5538
15	16	2.131	4.000	0.5328
16	17	2.120	4.123	0.5093
17	18	2.110	4.243	0.4973
18	19	2.101	4.359	0.4820
19	20	2.093	4.472	0.4680

自由度 $n = N - 1$

表 12-1 土壌（低濃度）全分析共同実験結果の統計計算結果（棄却後） (単位：mg/kg)

成分	<i>N</i>	<i>average</i>	<i>median</i>	<i>U95%</i>	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	<i>U95%CV%</i>	<i>CV%clas</i>	<i>CV%rob</i>
Cd	16	18.45625	18.050	1.0676792	2.003902	1.352873	6	11	7
Pb	13	45.1885	48.200	7.135072	11.80717	13.12101	16	26	27
As	14	41.550	43.800	3.216184	5.571079	6.189855	8	13	14
T-Cr	13	90.458	90.500	6.9013649	11.42043	9.970485	8	13	11
Se	13	16.969	17.650	1.7068372	2.824487	2.00151	10	17	11
Cu	13	31.33	30.950	1.8256353	3.021074	2.335095	6	10	8
Zn	14	100.7	99.725	5.5334879	9.585117	8.904866	5	10	9
Ni	16	29.8281	29.875	2.3484933	4.407833	4.623859	8	15	15
Mn	15	264.7200	270.000	23.973506	29.01805	25.76018	9	11	10
V	11	119.3182	123.500	8.8294016	9.094704	10.3782	7	8	8
Hg	13	1.323	1.320	0.09837	0.10509	0.092663	7	8	7
B	8	114.6563	116.250	14.65621	15.14212	16.51246	13	13	14
F	7	131.7571	138.000	44.749615	52.25791	39.02945	34	40	28

* *CV% clas* : *CV% classical*

* *CV% rob* : *CV% robust*

表 12-2 土壌（低濃度）告示 19 号共同実験結果の統計計算結果（棄却後）（単位：mg/kg）

成分	<i>N</i>	<i>average</i>	<i>median</i>	<i>U95%</i>	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	<i>U95%CV%</i>	<i>CV%clas</i>	<i>CV%rob</i>
Cd	14	17.293	17.250	0.4362719	0.755711	0.685703	3	4	4
Hg	11	0.630	0.607	0.0592881	0.088253	0.068014	9	14	11
Se	13	2.68	2.545	0.6117072	1.012257	0.737594	23	38	29
Pb	14	32.34	32.500	0.8040745	1.392819	0.843229	2	4	3
As	11	10.32	10.300	0.9090922	1.353219	1.167548	9	13	11
F	14	25.97	26.600	4.5982035	7.965016	7.63539	18	31	29
B	11	15.58	15.800	0.882372	1.313444	1.204613	6	8	8
Cr6+	5	0.31	0.300	0.0488621	0.039357	0.002965	16	13	1

* *CV% clas* : *CV% classical*

* *CV% rob* : *CV% robust*

表 13-1 土壌（高濃度）全分析共同実験結果の統計計算結果（棄却後） (単位：mg/kg)

成分	N	average	median	U95%	SD	NIQR	U95%CV%	CV% <i>clas</i>	CV% <i>rob</i>
Cd	15	182.81667	183.500	7.0281941	12.690853	10.563525	4	7	6
Pb	13	223.8654	225.000	13.280661	21.976933	19.64445	6	10	9
As	15	198.617	207.000	14.909213	26.921657	27.79875	8	14	13
T-Cr	12	256.946	252.925	9.4630536	14.893065	15.19665	4	6	6
Se	14	169.036	168.000	12.965527	22.458906	17.0499	8	13	10
Cu	12	26.22	26.125	0.8489687	1.3361169	1.26021	3	5	5
Zn	13	91.8	91.400	2.8526426	4.7205735	2.81694	3	5	3
Ni	14	26.1679	26.250	2.2627318	3.9195078	4.410735	9	15	17
Mn	16	251.9438	254.550	23.129851	25.317529	34.655775	9	10	14
V	12	100.6250	99.625	7.35226	8.0982181	6.8477588	7	8	7
Hg	14	11.124	10.875	0.9769866	1.0751312	1.1768138	9	10	11
B	10	268.9500	271.750	45.778452	39.018123	18.810488	17	15	7
F	7	268.8571	277.500	57.614017	48.738857	28.1694	21	18	10

* *CV% clas* : *CV% classical*

* *CV% rob* : *CV% robust*

表 13-2 土壤（高濃度）告示 19 号共同実験結果の統計計算結果（棄却後）（単位：mg/kg）

成分	<i>N</i>	<i>average</i>	<i>median</i>	<i>U95%</i>	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	<i>U95%CV%</i>	<i>CV%clas</i>	<i>CV%rob</i>
Cd	16	177.750	177.250	4.8783458	9.1560545	9.9148875	3	5	6
Hg	14	7.008	7.320	1.012775	1.7543305	1.0758116	14	25	15
Se	11	63.48	63.850	6.3595968	9.4665031	7.672455	10	15	12
Pb	14	196.89	197.700	4.4521459	7.7120143	6.9496875	2	4	4
As	11	110.79	109.500	7.0083556	10.432205	7.968975	6	9	7
F	12	120.54	124.000	5.4025279	8.502562	6.486375	4	7	5
B	10	157.05	158.000	3.4405938	4.8100012	5.374425	2	3	3
Cr6+	9	9.40	8.925	1.3062911	1.699351	1.193493	14	18	13

* *CV% clas* : *CV% classical*

* *CV% rob* : *CV% robust*

4.5 認証値の決定

表 12 及び表 13 の average と $U_{95\%}$ を用い、有効数字を考慮した $\text{average} \pm U_{95\%}$ を標準物質の認証値±不確かさとし、 $U_{95\%}$ が average の約 20 %以下であることを確認し、認証値とした。認証標準物質の記号名称を土壌（低濃度）は無機成分分析用土壌認証標準物質（褐色森林土）JSAC 0402、土壌（高濃度）は無機成分分析用土壌認証標準物質（褐色森林土）JSAC 0403 とした。その認証値を表 14-1、表 14-2 及び表 15-1、表 15-2 に示す。また、これらの認証標準物質を入れた褐色専用容器を写真 1 に示す。

なお、溶出試験法の対象成分の Cr^{6+} は経過時間とともに還元され、低値になることが考えられる。そこで Cr 200ppm 添加した土壌（ Cr^{6+} 量は約 73ppm）の試料を用いて検討試験を行った。その結果、70 日間経過して Cr^{6+} の減少率が約 70%を示すことが分かったので、安定性の面から標準化対象物質として適切でないと判断し、認証を行わなかった。詳細は検討試験が終了し判明したところで、本会に技術報告結果として報告する予定である。



写真 1 無機成分分析用土壌認証標準物質（褐色森林土）

全分析ではとくに分析方法は定めなかったが、参加機関では以下の分析方法を適用した。

- ①：吸光光度法、 ②：フレイム原子吸光光度法、 ③：電気加熱原子吸光光度法、 ④：水素化物発生原子吸光光度法、 ⑤：還元気化原子吸光光度法、 ⑥：ICP 発光分光光度法、 ⑦：水素化物発生・ICP 発光分光光度法、 ⑧：ICP 質量分析法

表 14-1 JSAC 0402 の認証値 (1)成分含有率

成分	認証値±不確かさ ^{注1)} (mg/kg)	所間標準偏差 ^{注2)} (SD)	採用データ数 (N)	分析方法 本文、4.5 認証値の 決定 参照
Cd	18.5 ± 1.1	2.0	16	②,⑥,⑧
Pb	45.2 ± 7.1	11.8	13	③,⑥,⑧
As	41.6 ± 3.2	5.6	14	①,④,⑦,⑧
T-Cr	90.5 ± 6.9	11.4	13	②,⑥,⑧
Se	17.0 ± 1.7	2.8	13	④,⑦,⑧
Cu	31.3 ± 1.8	3.0	13	②,⑥,⑧
Zn	100.7 ± 5.5	9.6	14	②,⑥,⑧
Ni	29.8 ± 2.3	4.4	16	②,⑥,⑧
Mn	265 ± 24	29	15	②,⑥,⑧
V	119.3 ± 8.8	9.1	11	⑥,⑧
Hg	1.3 ± 0.1	0.1	13	⑤
B	115 ± 15	15	8	⑥,⑧
F ^{注3)}	(132 ± 45)	(52)	7	①

注1) 不確かさは95%信頼限界で (Studentの $t \times$ 所間標準偏差 SD) \div (採用データ数 N の平方根) で計算した。この表の不確かさは認証値決定のための共同実験で得られたものである。

注2) 標準物質の使用者がその分析値を本表の認証値と比較するとき、ばらつきの程度は所間標準偏差(SD)も考慮するのが妥当である。

注3) ()内は参考値を示す。

表 14-2 JSAC 0402 の認証値 (2)環告 19号溶出法分析値

成分	認証値±不確かさ ^{注1)} (mg/kg)	所間標準偏差 ^{注2)} (SD)	採用データ数 (N)	分析方法 本文、4.5 認証値の 決定 参照
Cd	17.3 ± 0.4	0.8	14	②,⑥,⑧
Hg	0.6 ± 0.1	0.1	11	⑤
Se	2.7 ± 0.6	1.0	13	④,⑦,⑧
Pb	32.3 ± 0.8	1.4	14	②,⑥,⑧
As	10.3 ± 0.9	1.4	11	①,④,⑦,⑧
F	26.0 ± 4.6	8.0	14	①
B	15.6 ± 0.9	1.3	11	⑥,⑧

注1) 不確かさは95%信頼限界で (Studentの $t \times$ 所間標準偏差 SD) \div (採用データ数 N の平方根) で計算した。この表の不確かさは認証値決定のための共同実験で得られたものである。

注2) 標準物質の使用者がその分析値を本表の認証値と比較するとき、ばらつきの程度は所間標準偏差(SD)も考慮するのが妥当である。

表 15-1 JSAC 0403 の認証値 (1)成分含有率

成分	認証値±不確かさ ^{注1)} (mg/kg)	所間標準偏差 ^{注2)} (SD)	採用データ数 (N)	分析方法 本文、4.5 認証値の 決定 参照
Cd	183 ± 7	13	15	②,⑥,⑧
Pb	224 ± 13	22	13	③,⑥,⑧
As	199 ± 15	27	15	①,④,⑦,⑧
T-Cr	257 ± 9	15	12	②,⑥,⑧
Se	169 ± 13	22	14	④,⑦,⑧
Cu	26.2 ± 0.8	1.3	12	②,⑥,⑧
Zn	91.8 ± 2.9	4.7	13	②,⑥,⑧
Ni	26.2 ± 2.3	3.9	14	②,⑥,⑧
Mn	252 ± 23	25	16	②,⑥,⑧
V	101 ± 7	8	12	⑥,⑧
Hg	11.1 ± 1.0	1.1	14	⑤
B	269 ± 46	39	10	⑥,⑧
F	269 ± 58	49	7	①

注 1) 不確かさは 95%信頼限界で (Student の $t \times$ 所間標準偏差 SD) \div (採用データ数 N の平方根) で計算した。この表の不確かさは認証値決定のための共同実験で得られたものである。

注 2) 標準物質の使用者がその分析値を本表の認証値と比較するとき、ばらつきの程度は所間標準偏差(SD)も考慮するのが妥当である。

表 15-2 JSAC0403 の認証値 (2)環告 19 号溶出法分析値

成分	認証値±不確かさ ^{注1)} (mg/kg)	所間標準偏差 ^{注2)} (SD)	採用データ数 (N)	分析方法 本文、4.5 認証値の 決定 参照
Cd	178 ± 5	9	16	②,⑥,⑧
Hg	7.0 ± 1.0	1.8	14	⑤
Se	63.5 ± 6.4	9.5	11	④,⑦,⑧
Pb	197 ± 4	8	14	②,⑥,⑧
As	111 ± 7	10	11	①,④,⑦,⑧
F	121 ± 5	9	12	①
B	157 ± 3	5	10	⑥,⑧

注 1) 不確かさは 95%信頼限界で (Student の $t \times$ 所間標準偏差 SD) \div (採用データ数 N の平方根) で計算した。この表の不確かさは認証値決定のための共同実験で得られたものである。

注 2) 標準物質の使用者がその分析値を本表の認証値と比較するとき、ばらつきの程度は所間標準偏差(SD)も考慮するのが妥当である。

4.6 認証値表の利用の仕方

4.6.1 認証値の不確かさと所間標準偏差の関係

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。

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

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、その SD を σ 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 σ 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。

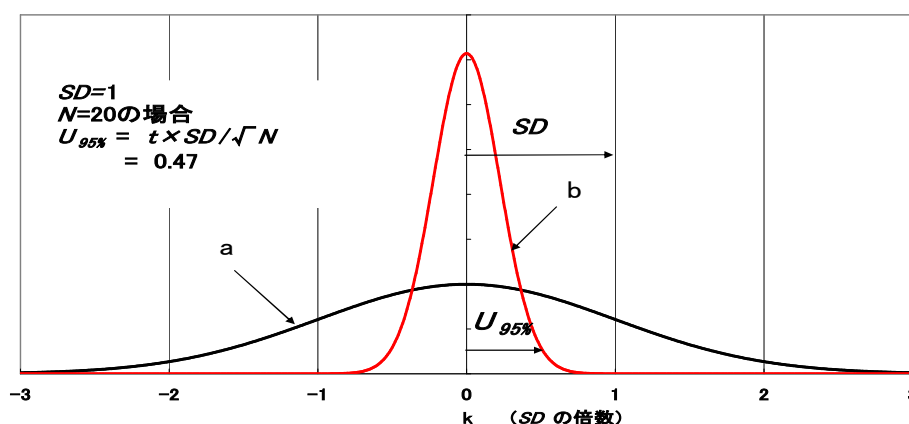


図5 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

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。

4.6.2 所間標準偏差を利用する場合

一般に、試験所において標準物質を分析すると、認証値との差が所間標準偏差の 2 倍以内にあることが望ましい。これは、例えば技能試験で z スコアの絶対値が 2 以下に入ることと同等であ

る。

$$z \text{ スコア} = (\text{試験所の値} - \text{認証値}) / \text{所間標準偏差} \dots\dots\dots (6)$$

7 試験所 (A-G) が 4 回にわたり実施した共同実験結果の z スコアの例を図 6、7 に示す。図 6 はある類似の測定 of 4 回にわたる共同実験において、結果が良好であった 7 試験所(A~G)の測定値の z スコア値と試験回数との関係をそのままプロットしたものである。いずれの試験所も z スコアの絶対値が 2 以下であるが、必ずしも付与値の不確かさの範囲内には入っていない。

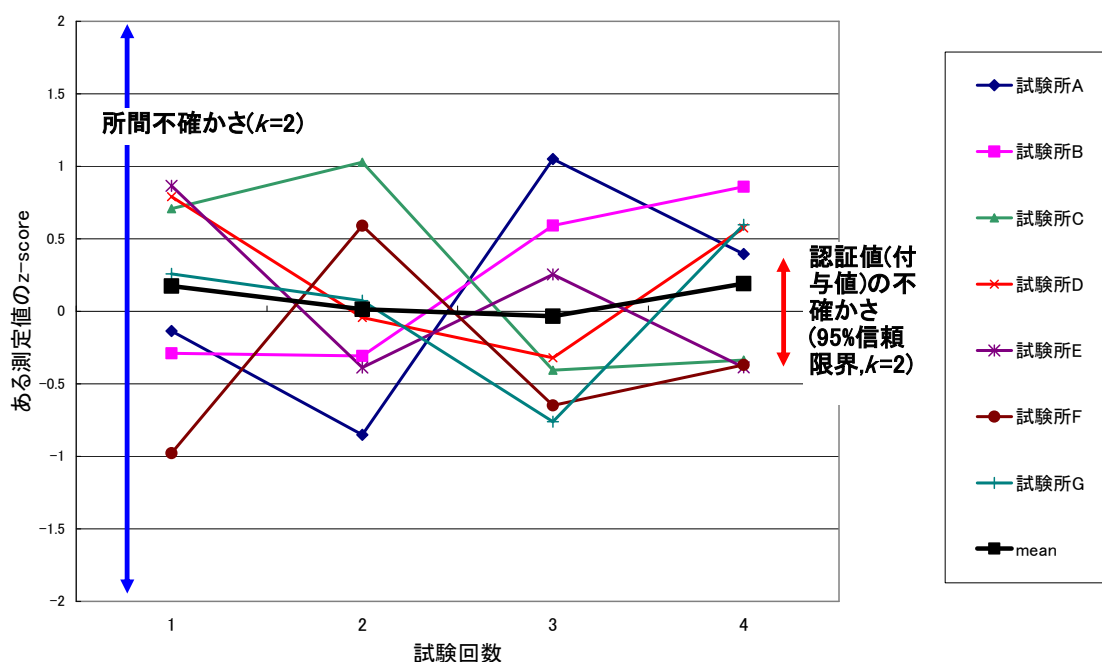


図 6 共同実験における各試験所のある測定値の z スコアの例

4.6.3 認証値の不確かさを利用する場合

しかし、一つの試験所で長期間にわたり、分析を行なった場合の累積平均値は認証値との差が所間標準偏差の 2 倍以内にあるだけでは不十分で、95%信頼限界 (不確かさ) 内に入ることが望ましい。そうでない場合は、その試験所はバイアスを持っていると考えるのが妥当である。これらのことに関して、試験所における長期 (月単位又は年単位) にわたる測定値の平均値と認証値を比較するには En 値を使用するのが便利である。

$$En = (x - X) / (U_x^2 + U_X^2)^{0.5} \dots\dots\dots (7)$$

- ここで
- x : 試験所の値
 - X : 認証値
 - U_x : 試験所の値の不確かさ
 - U_X : 認証値の不確かさ

試験所の値の不確かさは、下記の式で求めることができる。

$$U_x = U_{x95\%} = t \times SD_{WR} / \sqrt{n} \quad \dots \dots \dots (8)$$

ここで t : スチューデントの t
 SD_{WR} : 所内標準偏差
 n : 採用データ数

注：標準物質の分析は、定期的に行う必要があるとともに特に
 良好な条件のみを選ぶのではなく、通常の作業条件を網羅
 する各種条件を選んで実施する必要がある。

参考： N (又は n)、 t 、 \sqrt{N} (又は \sqrt{n}) 及び t/\sqrt{N} (又は t/\sqrt{n})
 の関係については、表 11 を参照。

また認証値の不確かさは室間標準偏差を \sqrt{n} で除しているため、試料の不均質性に相当する不
 確かさより小さいこともあり得る。同一瓶内の非常に接近した試料を併行条件で分析したとき異
 なった値を示すが、この違いは試料の不均一性と分析そのもののばらつきによって生じるものであ
 り、これを分別することはできない。従って、多くの試料を分析してその平均値と不確かさを求
 め、認証値とその不確かさとの比較から、分析の精確さを確かめることが必要である。

図 7 は図 6 と同じ試験所の測定値の z スコア値と試験回数を示すが、試験回数ごとの z スコア
 の累積平均値をプロットしたものである。いずれの試験所も 3～4 回以降の累積平均値は付与値の
 不確かさの範囲内にあり、これらの試験所にはバイアスがないことがわかる。

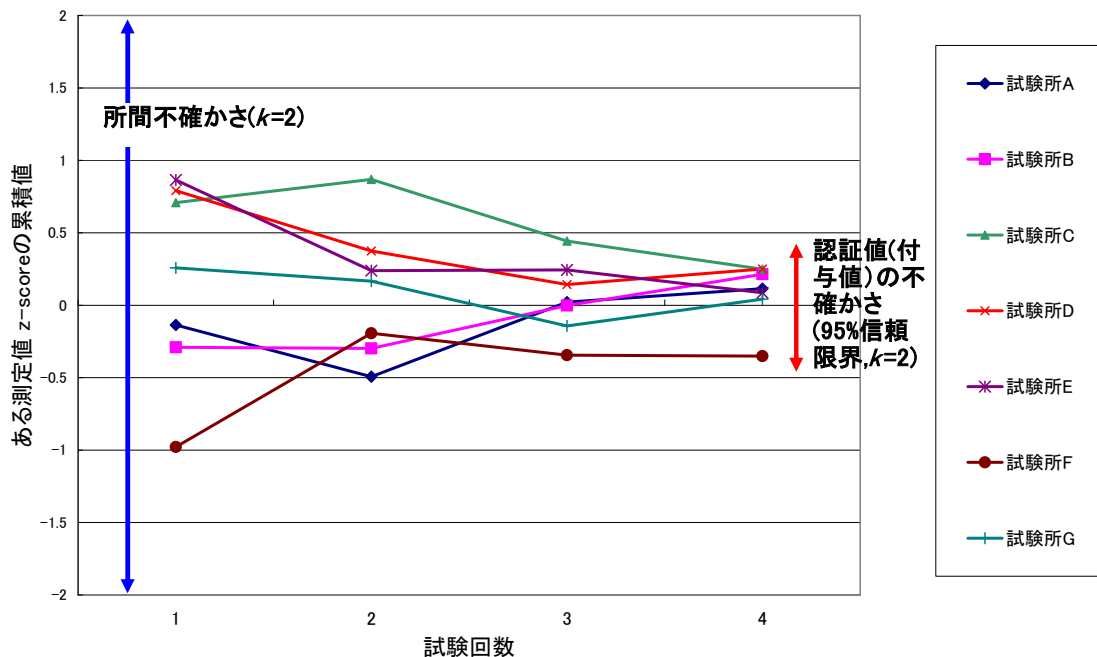


図 7 共同実験における各試験所のある測定値の z スコア累積値の例

5. 認証書

以上の結果から、JSAC 0402 及び JSAC 0403 の認証書を付属資料 5)^{注 9)}及び同資料 6)^{注 10)}のように作成した。

注 9) 認証書 JSAC 0402 土壤認証標準物質（褐色森林土）無機成分分析用

注 10) 認証書 JSAC 0403 土壤認証標準物質（褐色森林土）無機成分分析用

6. 結語

ここに褐色森林土を原料とする無機成分分析用土壤認証標準物質 JSAC 0402 及び JSAC 0403 を開発した。認証内容は全分析で Cd, Pb など 13 元素、環境省告示 19 号土壤含有率調査法に指定される 1mol 塩酸溶出法対象で Hg, Se などの 7 元素である。この土壤認証標準物質は 2000 年より頒布している森林土壌（添加）JSAC 0401 及び火山灰土壌 JSAC 0411 と認証対象元素において多くは重複するが、それより濃度レベルが高いこと、分析方法として全分析のほかに新しい法規制に対応させて 1 モル塩酸溶出による分析値を設けた点が異なる。このことは無機成分分析用の土壤認証標準物質のバリエーションを増したわけで、多様な分析需要への対応を一步進めたことになろう。

業務計画の立案と検討、その実施、そして共同実験への参加、そのデータの解析、その他多くの面でこの標準物質の開発事業を支えて頂いた関係者各位に深く感謝するものである。

付属資料リスト

- 1) 無機成分分析用土壤認証標準物質の認証値決定のための共同実験実施要領
- 2) 共同実験分析結果報告用紙
- 3) 土壌中重金属分析のための試料前処理方法（アルカリ融解法・ふっ化水素酸法）
- 4) 土壌汚染対策法に準拠した土壤含有量測定方法（1 mol/L 塩酸溶出法による分析）
- 5) 認証書 JSAC 0402 土壤認証標準物質（褐色森林土）無機成分分析用
- 6) 認証書 JSAC 0403 土壤認証標準物質（褐色森林土）無機成分分析用

以 上

無機成分分析用
土壌標準物質
共同実験実施要領

平成 16 年 10 月 xx 日

(社) 日本分析化学会
無機成分分析用
土壌標準物質作製小委員会
委員長 石橋耀一

1. 分析試料

無機成分分析用土壌標準物質(候補)

森林土 50 g、 褐色ガラス瓶入り

森林土(添加) 50 g、褐色ガラス瓶入り

(粒度調整,均質化済み)

各 1 本

2. 分析対象

(1) 試料中の Cd, Pb, As, T-Cr, Se, Be, Cu, Zn, Ni, Mn, V, Hg, B, F の濃度。単位 mg/kg

(2) 試料の 1 mol/L 塩酸溶出液中の Cd, Hg, Se, Pb, As, F, B の濃度。単位 mg/kg

3. 分析方法

(1) 2.(1)については特に規定しない。

試料の前処理方法の参考として、アルカリ融解法及びフッ化水素酸法(以上金属成分用)を添付する。F についてはこのアルカリ分解液、又は硫酸分解で得られた液を水蒸気蒸留して F を H_2SiF_6 として分離する方法がある(日本分析化学会編 分析化学便覧より)。

(2) 2.(2)については環境省告示第 19 号(平成 15 年 3 月 6 日)による。

4. 分析回数

各試料とも独立した 2 回の分析(前処理・測定を含む)を行い、その結果を報告する(1 元素につき全分析 2 データ/試料、溶出分析 2 データ/試料)。一つの溶解/抽出液の測定回数は問わないが報告データはそのうちの 1)。

5.分析結果の報告

前処理操作及び分析操作と分析結果を付属の様式の報告用紙に記入, 報告する。土壌中濃度の表示は絶乾ベースにおける mg/kg とし、有効数字 3 桁とする。このとき、有効数字の 4 桁目までの数値を求め、四捨五入して得た数値をとることとする。

なお、含水率も報告して下さい。乾燥条件は 105℃、24 時間の乾燥、測定回数は繰り返す必要はありません。

6.報告期限及び報告書の送付先

分析結果報告書は平成 16 年 12 月 25 日までに下記委員会事務局あて送付すること。

宛先

〒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

(社) 日本分析化学会 無機成分分析用土壌標準物質作製小委員会

Tel : 03-3490-3351

Fax : 03-3490-3572

E-mail : aono@jsac.or.jp

なお、不明な点があれば上記アドレスの 小野 昭紘 (事務局長) までお問合せ下さい。

試料土壌中の概略濃度は試料送付時に添付の予定。

4. 装置のキャリブレーション (○印、) 必要ならば元素ごとに)

- () 検量線法→ () 2点検量線法
() 3点以上→ () 点)
() 標準添加法→() 点添加)

() 同位体希釈法→スパイクの種類と測定同位体比 :

5. 測定条件

ICP-MS, ICP-AES

(a) プラズマ条件

高周波出力 (kW) :

プラズマガス流量(l/min.) :

補助ガス流量(l/min)

ネブライザーガス流量(l/min.) :

(b-1) 質量分析条件 (ICP-MS)

測定質量数 (元素ごとに) :

質量走査範囲(scan モード) : ~ amu、繰り返し測定数(回) :

サンプリング位置(above coil) : (mm), チャンネル数(h/amu) :

その他 :

(b-2) 発光分析条件

測定波長 (nm)(元素ごとに) :

その他 :

原子吸光分析(AAS)

原子化法と測定元素

電気加熱炉 元素 :

フレーム 元素

水素化物/フレーム 元素 :

水素化物/加熱管 元素 :

分析線(nm) (元素ごとに) :

マトリックスモディファイア

その他

ICP-AES, ICP-MS, AAS 以外の方法についてもこれに準じて測定条件を報告して下さい。

6. 分析結果

(1) 含水率

	無添加	添加
含水率 %		

(2) 元素濃度

データは dry base で、ブランク値を差し引いたものを下表に記入する。有効数字 3 桁。

A) 全分析

単位 : mg/kg

元素	分析 1	分析 2
Cd		
Pb		
As		
Cr		
Se		
Be		
Cu		
Zn		
Ni		
Mn		
V		
Hg		
B		
F		

B) 1 mol/L HC l 溶出

単位 : mg/kg

元素	分析 1	分析 2
Cd		
Hg		
Se		
Pb		
As		
F		
B		

土壌中重金属分析のための試料前処理方法 (アルカリ融解法・ふっ化水素酸法)

1. アルカリ融解法

1.1 装置・器材

- (1) 白金るつぼ 容量 30 ml 程度のもの。蓋付き。
- (2) 白金スプーンまたはスパチュラ
- (3) メッセルバーナ
- (4) 三角架
- (5) トング
- (6) ビーカ 300 mL 3 個.
- (7) 時計皿 るつぼに蓋ができる大きさのもの
- (8) 蒸発皿
- (9) ガラス棒 先を平たくしたもの。蒸発皿の結晶取り扱い用。
- (10) ウォーターバス
- (11) 電気定温乾燥器
- (12) 天秤
- (13) ガスバーナまたは電熱ヒータ ビーカ, 蒸発皿加熱用
- (14) ろ過装置 漏斗, スタンド, ろ紙のセット, または吸引ろ過装置。
- (15) メスフラスコ 100 mL

1.2 試薬

- (1) 炭酸ナトリウム
- (2) エタノール塩酸 0.1 mol/L, エタノールを 1 %程度含む 0.1 mol/L 塩酸。
- (3) 塩酸 6 mol/L
- (4) 塩酸 0.1 mol/L

1.3 操作

1.3.1 含水率の測定

- (1) 試料 1~2 を $105\pm 1^{\circ}\text{C}$ で 24 時間乾燥し、水分量を求める。

1.3.2 試料の溶解

- (1) 試料 (乾燥しないもの) 0.5g 以上を正確にはかりとり、白金るつぼに移す。
- (2) 4~6 倍量の炭酸ナトリウムを加え、白金製のスプーンまたはスパチュラでるつぼ内壁を傷付けないよう注意して混合する。
- (3) 炭酸ナトリウム約 1 g を上のにせ、均一な厚さの層にして内容物をカバーする。
- (4) るつぼを三角架に乗せ、少しずつ上げてふたをする。(るつぼの口を 1/4 程度あける)
- (5) メッセルバーナーで加熱を開始する。但し、炭酸ナトリウムの飛散を防ぐため、最初はフレームとの距離をとり、徐熱から始める。
- (6) $950\sim 1000^{\circ}\text{C}$ で 15~30 分加熱し、るつぼ内容物を融解する。

融剤がるつぼ内壁に飛び散っているときはその部分のるつぼ外側から炎を当てて加熱、融解して融解液を合わせるようにする。

蓋の裏側に付着している部分については蓋をトングではさみ、フレーム中に入れて十分加熱し、融解・分解が完全に進行するようにする。

- (7) 融解の後半では時々ふたを取り、酸化的雰囲気とする。
- (8) 不溶性粒子が認められなくなり、発泡がおさまれば分解終了であるので、るつぼをトングで取り出し、フレームから出し、傾けながら回転させて融解物がるつぼ内壁全体に層を作って固まるようにする。(次の溶解操作を簡単にするため)
この冷却初期の段階で気泡や細かい亀裂が発生すればそれは分解不十分の可能性が大きいので(5)～(7)を繰り返す。
- (9) るつぼを放冷する。
- (10) 冷えたるつぼをビーカ A に移し、るつぼがひたる程度に水を加え、水浴上で加熱、るつぼ内容物を溶解させる。るつぼに固着した融解物を剥離させるためには、先端を平たくしたガラス棒を用いるとよい。なお、この時無理な力を加えてるつぼを変形させることのないよう注意する。
- (11) 融解物が分離したらるつぼ及び蓋を取り出し、ビーカ B に移す。
- (12) ビーカ B : エタノール塩酸でるつぼ及び蓋に残る融解物を完全に溶解する。
- (13) ビーカ A (水浴上) : 少しずらした形で時計皿でふたをし、隙間から 6 mol/L 塩酸 25～50ml (使用した炭酸ナトリウムの量に応じた量) をビーカの内壁に沿って流す形で少しずつ加える。激しい発泡があるので内容物を吹きこぼさないよう注意する。発泡が終了するまで水浴上での加熱は継続する。
- (14) 発泡終了後、るつぼ及び蓋を取り出したあとのビーカ B の内容物をビーカ A に加える。
- (15) ガラス棒で固形物を突崩し、白色雲状の二酸化けい素以外のものを完全に溶解させる。
- (16) 沈殿を含む全分解液を蒸発皿に移す。ビーカ洗液も加える。
- (17) 水浴上で加熱し、蒸発乾涸する。先端を平たくしたガラス棒で析出物を突き崩し、蒸発を均一にする。
- (18) 析出物を絶えず突き砕き、湿った黄褐色部分が消え、全体がさらさらした粉末状になり、塩酸の臭気が消えるまで加熱する。
- (19) 乾燥器中、110℃で約 1 時間加熱、含水けい酸を脱水して無水けい酸とする。
- (20) 放冷後、6 mol/L 塩酸 5～10 ml、次いで温水 50 ml を加えて可溶性塩類を溶解する。
- (21) ろ過して無水けい酸を除く。ろ紙上沈殿は温塩酸(0.1 mol/L)で洗い、さらに温水で十分洗浄する。洗液はろ液に合わす。
- (22) ろ液をもとの蒸発皿に移し、(18)～(22)の操作を繰り返す。
- (23) ろ液を 100 ml に定容、金属分析用試料溶液とする。
- (24) ただちにプラスチック容器に移し、保存する。

2. ふっ化水素酸法

2.1 概要・原理

ふっ化水素酸 (ふっ酸) は、けい素及びけい酸塩類と反応して揮発性の四ふっ化けい素、 SiF_4 を生成する。加熱によりこの SiF_4 を揮散させ、けい酸塩の網目構造や鎖状構造を破壊し、構成成分として含有されている金属元素類を遊離させるのが本分解法の目的である。

不溶性のふっ化物が生成するのを避け、かつ、ふっ化水素酸を完全に追い出すためには、他の酸を組み合わせる必要がある。分解後の分析を原子吸光で行う場合には、硫酸の使用は最終溶液の粘性が高くなるので避けた方が賢明である。また、有機物の分解とあわせて行うため、過塩素酸-硝酸処理と併用することが多い。

ここでは同一の分解液を用いてなるべく多くの元素の分析を行うことを目的とした方法について記述する。多量元素数種のみが分析が目的であれば、アルカリ融解法と同じく、試料の量は記述されたより適宜少なくしてもよい。酸の使用量は、多くの教科書では安全を見越

してか、かなり大目にとっている。ここでは一応その数字を採用しているが、必要以上の酸の消費は、分解時間の延長、試薬ブランクの増大、汚染の機会の増加などの原因となるので望ましくない。提案者の経験からすれば、多くの場合、使用量を 1/2~1/3 に削減しても問題なかった。

この方法によれば、多量成分に関しては少なくとも 1 年間は濃度の変化は認められないはずである。普通の土壌試料では、この分解液を用いて少なくとも Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn (原子吸光法), P, Ti (吸光光度法) の測定が可能である。

2.2 装置・器材

- (1) テフロンビーカ 容量 50 ml 程度
- (2) 時計皿
- (3) ホットプレート
- (4) メスフラスコ 100 ml
- (5) 天秤

2.3 試薬

- (1) 過塩素酸
- (2) ふっ化水素酸
- (3) 塩酸 6 mol/L
- (4) 硝酸

2.4 操作

2.4.1 含水率の測定

- (1) 試料を 105±1℃で 24 時間乾燥し、水分量を求める。

2.4.2 試料の溶解

- (1) 未乾燥試料 0.5 g 以上を正確にテフロンビーカにはかりとる。
- (2) 過塩素酸 5 ml, 及び硝酸 5 ml を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上約 120℃(硝酸の沸点付近)で 2~3 時間加熱する。
- (3) 時計皿をとり、突沸で内容物が飛散しないよう注意しながら次第に加熱温度を上げ、最終的には 180℃で蒸発乾涸、のち放冷する。
[(2)~(3)は試料が有機物を含まないことが明らかな場合には省略できる。]
- (4) 過塩素酸 5 ml, 次いでふっ化水素酸 10 ml をゆっくりと加える。
- (5) 次第に温度を上げつつ加熱を続ける。
- (6) 過塩素酸のはげしい白煙発生を約 15 分間続けた後、いったん加熱を中断する。
- (7) ふっ化水素酸 10 ml を加え、再び温度を上げつつ加熱を続け、内容物を蒸発乾涸、放冷する。
- (8) 6M 塩酸 5 ml, 硝酸 3 ml を加え、時計皿をかぶせ、1 時間ほど軽く加熱する。
- (9) 水約 30 ml を加え、時計皿をかぶせ、1~2 時間軽く沸騰させ、内容物を完全に溶解させる。
- (10) 白色不透明の不溶物があるときは更に加熱を続け、溶解を完全なものとする。
- (11) メスフラスコ 100 ml に移し、放冷後、定容する。
- (12) ただちにプラスチック容器に移して保存する。

**土壤汚染対策法に準拠した
土壤含有量測定方法
(1 mol/L HCl 溶出法による分析)**

1. 概要

土壤汚染対策法(平成 14 年 5 月公布)に定める特定有害物質のうち、Pb, Cd 及び As の 3 元素について、同法に規定された「土壤含有量調査」に係る方法(環境省告示 19 号、平 15.3.6)による測定を行う。試料には配布する金属成分分析用土壤試料を用いる。

2. 装置・器材

試料及び溶出液が触れる部分は測定対象成分が吸着もしくは溶出しないプラスチック製のものを用い、使用前によく酸洗いしておく。

- (1) 振とう器 4ヶ架け又はそれ以上の振とう容器をかけられるもの。
- (2) 振とう容器 プラスチック製の広口丸びん、容量 500 mL
- (3) 遠心分離器 (必要に応じて)
- (4) ろ過器 プラスチック製の吸引ろ過器、又はプラスチック製のフィルターハウジングとプラスチックシリンジによる手動ろ過器
- (5) メンブレンフィルター 孔径 0.45 μm 、ガラス製以外のもの、たとえば酢酸セルロース製。

3. 試薬類

ここに掲げる試薬類は 1 mol/L 塩酸溶出に係るものである。機器分析に必要なものは JIS K 0102 の当該項目を参照のこと。

- (1) 塩酸 重金属分析用又はそれと同等のブランクレベルの低いもの。
- (2) 水 「JIS K 0557 用水・排水の試験に用いる水」に規定する A3 又は A4 の水。
- (3) 1 mol/L HCl (1)(2)を用いて調製する。

4. 操作

- (1) 振とう器の振とう幅を 4 cm 以上 5 cm 以下に、振とう回数を毎分約 200 回に調整する。振とう方向は水平・垂直どちらでもよい。
- (2) 振とう容器に試料土壌 9.0 g を秤りとり、メスシリンダーを用いて 1 mol/L 塩酸 300 mL を加えて混合する。これを 1 試料につき 3 個作る。
- (3) ブランク(土壌を入れないで(2)の操作をしたもの)を 1 個作る。
- (4) (2)(3)で作った 4 個の振とう容器を振とう器にとりつけ、正確に 2 時間連続して振とうする。この振とうは室温(約 25°C)・常圧(おおむね 1 気圧)で行う。
(振とう方法---振とうパターン---は報告事項)

- (5) 振とう後、10 分間静置して土壌を十分沈降させる。必要に応じて遠心分離を行う。
- (6) 分析に必要な量の上澄み液をメンブランフィルターでろ過する。
- (7) 下表より選択した分析法により、検液中の目的成分濃度を測定する。

元素	分析方法	参照
Pb	フレイム原子吸光法	JIS K 0102 54.1
	電気加熱原子吸光法	同 54.2
	ICP 発光分光分析法	同 54.3
	ICP 質量分析法	同 54.4
Cd	フレイム原子吸光法	JIS K 0102 55.1
	電気加熱原子吸光法	同 55.2
	ICP 発光分光分析法	同 55.3
	ICP 質量分析法	同 55.4
As	DDTC-銀吸光光度法	JIS K 0102 61.1
	水素化物発生原子吸光法	同 61.2
	水素化物発生 ICP 発光分光分析法	同 61.3

5. 含水率の測定

試料 1～2 g を正確に秤りとり、105℃で 4 時間乾燥し、デシケーター内で冷却した後、再び秤量して、その差を水分量とし、含水率を求める。なお、含水率の測定に用いた試料は金属含有量測定に用いてはならない。

6. 報告

4 の測定結果を、5 で得た含水率を用いて試料 1 キログラム当りの乾燥ベース含有量に換算し、別紙報告様式により分析結果として報告する。

$$A = \frac{(M - B) \times 200 \text{ mL} \div 6 \text{ g}}{(1 - W)}$$

ここに

A : 分析結果 mg/kg

M : 測定結果 μg/mL

W : 含水率 % ÷ 100

B : ブランク濃度 μg/mL

それぞれの試料について 3 個の独立した分析結果を報告する。

The Japan Society for Analytical Chemistry

社団法人 日本分析化学会

認 証 書 改 訂 第 1 版

Certified Reference Material
JSAC 0402

土 壤 認 証 標 準 物 質
無 機 成 分 分 析 用

本標準物質は、カドミウム (Cd)、鉛 (Pb)、砒素 (As)、全クロム (T-Cr)、セレン (Se)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、バナジウム (V)、水銀 (Hg) 及びほう素 (B) の 12 成分の含有率、及び平成 15 年環境省告示第 19 号 (1 mol/L 塩酸 含有量調査法) により分析した Cd、Hg、Se、Pb、As、ふっ素 (F) 及び B の 7 成分の分析値を認証した土壌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 及び表 2 に示す。なお、F の成分含有率を参考値として示した。

本標準物質は、土壌に含まれるこれらの無機成分の全分析あるいは環境省告示第 19 号による分析に当たり、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。本標準物質の性状は 106 μ m 篩目通過の粉体であり、その荷姿は 50g 入り褐色ガラス瓶入りで、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。

表 1 認証値 (1) (成分含有率)

成分	認証値 \pm 不確かさ ^{注1)} mg/kg	所間標準偏差 ^{注2)} (SD) mg/kg	採用 データ数 (N)	分析方法 本文 認証値の決定方法 1. 参照
Cd	18.5 \pm 1.1	2.0	16	②、⑥、⑧
Pb	45.2 \pm 7.1	11.8	13	③、⑥、⑧
As	41.6 \pm 3.2	5.6	14	①、④、⑦、⑧
T-Cr	90.5 \pm 6.9	11.4	13	②、⑥、⑧
Se	17.0 \pm 1.7	2.8	13	④、⑦、⑧
Cu	31.3 \pm 1.8	3.0	13	②、⑥、⑧
Zn	100.7 \pm 5.5	9.6	14	②、⑥、⑧
Ni	29.8 \pm 2.3	4.4	16	②、⑥、⑧
Mn	265 \pm 24	29	15	②、⑥、⑧
V	119.3 \pm 8.8	9.1	11	⑥、⑧
Hg	1.3 \pm 0.1	0.1	13	⑤
B	115 \pm 15	15	8	⑥、⑧
F ^{注3)}	(132 \pm 45)	(52)	7	①

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)。

注 3) 括弧内は参考値を示す。

表 2 認証値 (2) 環境省告示第 19 号による分析値

成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} mg/kg	所間標準偏差 ^{注2)} (SD) mg/kg	採用 データ数 (N)	分析方法 本文 認証値の決定方法 ^{1.} 参照
Cd	17.3 ± 0.4	0.8	14	②、⑥、⑧
Hg	0.6 ± 0.1	0.1	11	⑤
Se	2.7 ± 0.6	1.0	13	④、⑦、⑧
Pb	32.3 ± 0.8	1.4	14	②、⑥、⑧
As	10.3 ± 0.9	1.4	11	①、④、⑦、⑧
F	26.0 ± 4.6	8.0	14	①
B	15.6 ± 0.9	1.3	11	⑥、⑧

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. 標準物質を容器から取り出すときは、金属製のへら、スプーンなどを使用しないなど汚染をさけるために十分な注意が必要である。
2. 容器中に残量があるときは容器の口を開けたまま放置せずに直ちに栓をする。
3. 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中に戻してはならない。
4. 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。
5. 本標準物質には、毒物及び劇物取締法における毒物・劇物 (As、Se、Hg の化合物) が含有しているため、取り扱いに注意を要する。

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. 標準物質の原料の褐色森林土は福岡県北九州市近郊の山林で採取した。採取土壌に水を加えて攪拌混合ののち異物を除去し、静置後、上澄み液を排出した。この操作を数回繰返して洗浄したのち、90℃で十分に乾燥し、塊状化したものをアルミナボールミルで粉碎した。粉碎品は網目 106 μ m で篩分け、通過分をとり、粗粒は再粉碎した。これを精製土壌と呼ぶ。
2. 本精製土壌に環境省告示に対応する 8 種類の成分 (Cd、Pb、As、Se、F、B、Hg、Cr) を含む塩類の溶液を添加した。なお、13 成分のうち 5 種類の成分 (Cu、Zn、Ni、Mn、V) はすでに褐色森林土中に含有する成分である。溶液の添加方法は以下の通りである。
本精製土壌の 106 μ m 通過分 4~5 kg をとって 1 分画とし、計 6 個の分画を作った。一方、表 3 に示すような 8 種類の塩類の溶液を調製し、各分画に添加を行った。各分画と添加成分の組合せを表 4 に示す。各分画に添加成分を含む塩類の溶液を加え、さらに水を加えてよく混練し、耐熱容器

に移してオートクレーブ中、1 気圧、120℃、30 分の加圧加熱を行い、溶液を土壌への浸透をはかった。その後、バットに移し、 拡げて乾燥機中 90℃で約 12 時間乾燥を行った。乾燥後、アルミ

表 3 添加成分と溶液調製法

添加成分	塩類	溶解法
Cd	CdCl ₂ 無水	水に加え、加熱溶解、放冷。
Pb	Pb(NO ₃) ₂	水に加熱溶解、放冷し、NaOH で pH3~4 に調節。
As	As ₂ O ₃	NaOH 溶液に加え、加熱溶解、希硫酸で pH5 程度に調節。
Se	Se 粉末	硝酸に加えて加熱溶解、濃縮後、NaOH で pH5 程度に調節。
F	NH ₄ F・HF	水に溶解。
B	B ₂ O ₃	水に加え、加熱溶解。熱い状態で使用。
Hg	HgCl ₂	塩酸微酸性の水に加熱溶解。
Cr	K ₂ Cr ₂ O ₇	水に加熱溶解。

表 4 土壌分画と添加成分

分画 No.	添加成分
1	Cd B
2	Pb
3	As Se
4	F
5	Cr
6	Hg

ナボールミルで粉碎し、106 μm 目篩と 250 μm 目篩装着の 2 段フィルターを用い、106 μm 目篩通過分を採取した。106 μm 目篩を通過しないものは再度ボールミルで粉碎し、収量の増加を図った。次いで 6 分画の 106 μm 目篩通過分を合わせて攪拌翼式パワフルミキサーに入れ、混合して均質化させた。

- 上記 2. で得られた土壌に精製土壌を加え、10 倍に希釈して調製し均質化させた。均質化後、5ヶ所から試料を採取し、均質性の評価のための分析を行った。なお、分析対象成分は、同時に調製を進めた土壌標準物質 JSAC 0403 の均質性試験結果が良好であったので、代表として Cd、Pb を選定した。均質性分析結果は、全分析値における相対標準偏差が Cd で 2.3%、Pb で 3.4%であり、環境省告示第 19 号分析値における相対標準偏差が Cd で 1.8%、Pb で 2.9%であったので、均質性に問題はないと判断した。なお、Cr⁶⁺は長期的な安定性がなく徐々に低値を示していくために、環境省告示第 19 号の分析成分から除外した。土壌の調製方法及び Cr⁶⁺の経時変化の試験結果は本標準物質の開発成果報告書^{文献1)}に示した。

認証値の決定方法

認証値は、別記の 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。すなわち、対象成分を全分析では、13 成分(Cd, Pb, As, T-Cr, Se, Cu, Zn, Ni, Mn, V, Hg, B, F)、環境省告示第 19 号では 7 成分(Cd, Hg, Se, Pb, As, F, B)とした。配付した共同実験試料について、その全分析では乾土での成分の含有率 (mg/kg) を求め、告示第 19 号では乾土 1 kg 当たりの溶出量 (mg/kg) を求めた。方法については以下の通りである。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献1)}に示した。

1. 全分析

(1) 前処理方法

試料の分解方法については、アルカリ融解法及びふっ化水素酸分解法の操作法マニュアルを作成し、参考として配付した。報告結果によるといろいろな前処理法が報告された。

例えば、ふっ化水素酸分解法でもマニュアルに示した、酸化剤に過塩素酸を用いるのではなく過酸化水素とした例もあり、塩酸を用いない報告もあった。また、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、Mn、V などについては、王水分解と残渣のアルカリ融解の組合せ、塩酸・硝酸、あるいは塩酸・硝酸・過塩素酸など様々な酸分解が適用されていた。F についてはアルカリ融解後あるいは酸分解後の水蒸気蒸留が適用された。As と Se については酸分解の例が多かった。Hg については硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解で統一されていた。

(2) 定量方法

定量方法は指定せず、使用した方法の条件等の報告を求めた結果、下記のような定量方法が適用された。

①：吸光光度法、②：フレイム原子吸光光度法、③：電気加熱 原子吸光光度法、④：水素化物発生原子吸光光度法、⑤：還元気化原子吸光光度法、⑥：ICP 発光分光光度法、⑦：水素化物発生-ICP 発光分光法、⑧：ICP 質量分析法

2. 環境省告示第 19 号分析法

(1) 前処理方法

環境省告示第 19 号の分析法は、土壤汚染対策法に係る環境省平成 15 年告示第 19 号（平成 15 年 3 月 6 日）に従うこととした。

(2) 定量方法

各成分の定量は、JIS K 0102 [工場排水試験方法]などに記載される定量方法に従うこととした。

3. 共同実験の実施期間

共同実験は 2004 年 11 月から翌 2005 年 1 月の間に行われた。

4. 分析値の評価と認証値の決定

報告されたデータについてロバスト法 z スコアを計算し、その絶対値が 2 より大きいデータを異常値として棄却した。その後通常の統計手法によって平均値、95%信頼区間($U_{95\%}$)および所間標準偏差 (SD) を求め、 $U_{95\%}$ の値が平均値に対して約 20%以下のものについて認証値とし、それが約 20%を越えて約 30%未満のものは参考値とし、表 1 及び表 2 に示した。

認証日付

2005 年 11 月 28 日

認証値決定に協力した試験機関（五十音順）

- ・ 環境エンジニアリング株式会社 環境テクノ事業部
- ・ 株式会社 環境管理センター 分析センター
- ・ 環境テクノス株式会社 ひびき研究所
- ・ 株式会社 九州テクノリサーチ 環境測定センター
- ・ 国土環境株式会社 環境創造研究所
- ・ 株式会社 コベルコ科研 神鉄事業所
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析評価事業部
- ・ 株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
- ・ 中央大学 理工学部
- ・ 帝人エコサイエンス株式会社 精度安全統括室

- ・ 株式会社 テルム 環境エンジニアリング本部
- ・ 株式会社 東海テクノロジーサーチ 業務部
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
- ・ 株式会社 日鐵テクノロジーサーチ 関西事業所
- ・ 財団法人 日本環境衛生センター 環境科学部
- ・ 財団法人 日本品質保証機構 関西環境試験所
- ・ 三菱マテリアル資源開発株式会社 環境技術センター

(以上 17 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： 無機成分分析用土壌標準物質作製委員会

	氏 名	所 属
委員長	石 橋 耀 一	JFE テクノロジーサーチ(株) マネジメント支援部
委 員	山 崎 慎 一	東北大学大学院 環境化学研究科
委 員	浅 田 正 三	(財)日本品質保証機構 総合環境部門
委 員	岡 田 章	(株)テルム 環境エンジニアリング本部
委 員	村 上 雅 志	(株)住化分析センター 環境技術センター
委 員	濱 本 亜 希	環境テクノス(株) ひびき研究所
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

文献

- 1) 日本分析化学会編： 開発成果報告書「無機成分分析用土壌認証標準物質 JSAC 0402、JSAC 0403」 2006 年 3 月 社団法人 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：2006 年 2 月 21 日 第 1 版
改訂日：2008 年 7 月 30 日 改訂 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。

認証値の後に土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 σ 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 σ 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。

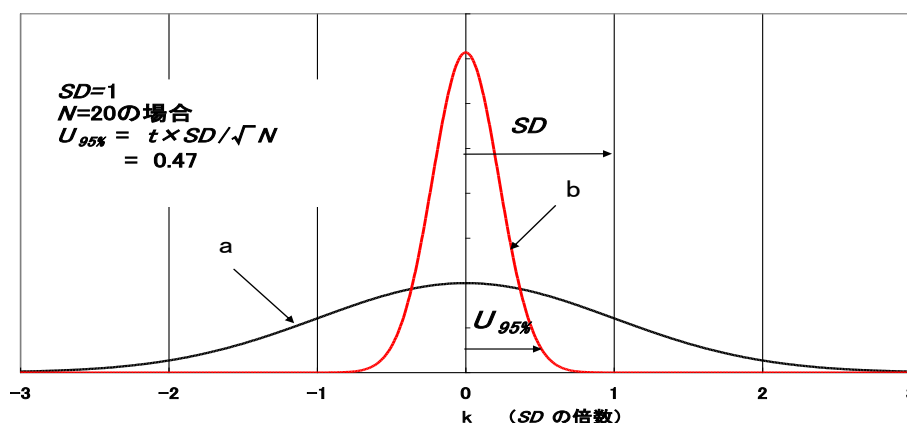


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

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。

The Japan Society for Analytical Chemistry

社団法人 日本分析化学会

認 証 書 改 訂 第 1 版

Certified Reference Material
JSAC 0403

土 壌 認 証 標 準 物 質
無 機 成 分 分 析 用

本標準物質は、カドミウム (Cd)、鉛 (Pb)、砒素 (As)、全クロム (T-Cr)、セレン (Se)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、バナジウム (V)、水銀 (Hg)、ふっ素 (F) 及びほう素 (B) の 13 成分の含有率、及び平成 15 年環境省告示第 19 号 (1mol/L 塩酸 含有量調査法) により分析した Cd、Hg、Se、Pb、As、F 及び B の 7 成分の分析値を認証した土壌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 及び表 2 に示す。

本標準物質は、土壌に含まれるこれらの無機成分の全分析あるいは環境省告示第 19 号による分析に当たり、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 入り褐色ガラス瓶入りで、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。

表 1 認証値 (1) (成分含有率)

成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} mg/kg	所間標準偏差 ^{注2)} (SD) mg/kg	採用 データ数 (N)	分析方法 本文 認証値の決定方法 1. 参照
Cd	183 ± 7	13	15	②、⑥、⑧
Pb	224 ± 13	22	13	③、⑥、⑧
As	199 ± 15	27	15	①、④、⑦、⑧
T-Cr	257 ± 9	15	12	②、⑥、⑧
Se	169 ± 13	23	14	④、⑦、⑧
Cu	26.2 ± 0.9	1.3	12	②、⑥、⑧
Zn	91.8 ± 2.9	4.7	13	②、⑥、⑧
Ni	26.2 ± 2.3	3.9	14	②、⑥、⑧
Mn	252 ± 23	25	16	②、⑥、⑧
V	101 ± 7	8	12	⑥、⑧
Hg	11.1 ± 1.0	1.1	14	⑤
B	269 ± 46	39	10	⑥、⑧
F	269 ± 58	49	7	①

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)。

表2 認証値(2) 環境省告示第19号による分析値

成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} mg/kg	所間標準偏差 ^{注2)} (SD) mg/kg	採用 データ数 (N)	分析方法 本文 認証値の決定方法 ^{1.参照}
Cd	178 ± 5	9	16	②、⑥、⑧
Hg	7.0 ± 1.0	1.8	14	⑤
Se	63.5 ± 6.4	9.5	11	④、⑦、⑧
Pb	197 ± 4	8	14	②、⑥、⑧
As	111 ± 7	10	11	①、④、⑦、⑧
F	121 ± 5	9	12	①
B	157 ± 3	5	10	⑥、⑧

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. 標準物質を容器から取り出すときは、金属製のへら、スプーンなどを使用しないなど汚染をさけるために十分な注意が必要である。
2. 容器中に残量があるときは容器の口を開けたまま放置せずに直ちに栓をする。
3. 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中に戻してはならない。
4. 含水率を確認するために乾燥処理を行ったものは試験に用いてはならない。
5. 本標準物質には、毒物及び劇物取締法における毒物・劇物 (As、Se、Hg の化合物) が含有しているため、取り扱いに注意を要する。

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. 標準物質の原料の褐色森林土は福岡県北九州市近郊の山林で採取した。採取土壌は水を加えて攪拌混合ののち異物を除去し、静置後、上澄み液を排出した。この操作を数回繰返して洗浄したのち、90°Cで十分に乾燥し、塊状化したものをアルミナボールミルで粉砕した。粉砕品は網目106µmで篩分け、通過分をとり、粗粒は再粉砕した。これを精製土壌と呼ぶ。
2. 本精製土壌に環境省告示に対応する8種類の成分 (Cd、Pb、As、Se、F、B、Hg、Cr) を含む塩類の溶液を添加した。なお、13成分のうち5種類の成分 (Cu、Zn、Ni、Mn、V) はすでに褐色森林土中に含有する成分である。溶液の添加方法は以下の通りである。

本精製土壌の106 µm 通過分4~5 kg をとって1分画とし、計6個の分画を作った。一方、表3に示すような8種類の塩類の溶液を調製し、各分画に添加を行った。各分画と添加成分の組合せを表4に示す。各分画に添加成分を含む塩類の水溶液を加え、さらに水を加えてよく混練し、耐熱容器に移してオートクレーブ中、1気圧、120°C、30分の加圧加熱を行い、溶液の土壌への浸透をはか

った。その後、バットに移し、 拡げて乾燥機中 90℃で約 12 時間乾燥を行った。乾燥後、アルミ

表 3 添加成分溶液調製法

添加成分	塩類	溶解法
Cd	CdCl ₂ 無水	水に加え、加熱溶解、放冷。
Pb	Pb(NO ₃) ₂	水に加熱溶解、放冷し、NaOH で pH3~4 に調節。
As	As ₂ O ₃	NaOH 溶液に加え、加熱溶解、希硫酸で pH5 程度に調節。
Se	Se 粉末	硝酸に加えて加熱溶解、濃縮後、NaOH で pH5 程度に調節。
F	NH ₄ F・HF	水に溶解。
B	B ₂ O ₃	水に加え、加熱溶解。熱い状態で使用。
Hg	HgCl ₂	塩酸微酸性の水に加熱溶解。
Cr	K ₂ Cr ₂ O ₇	水に加熱溶解。

表 4 土壌分画と添加成分

分画 No.	添加成分
1	Cd B
2	Pb
3	As Se
4	F
5	Cr
6	Hg

ナボールミルで粉碎し、106 μm 目篩と 250 μm 目篩装着の 2 段フィルターを用い、106 μm 目篩通過分を採取した。106 μm 目篩を通過しないものは再度ボールミルで粉碎し、収量の増加を図った。次いで 6 分画の 106 μm 目篩通過分を合わせて攪拌翼式パワフルミキサーに入れ、混合して均質化させた。

3. 均質化後、5ヶ所から試料を採取し、均質性の評価のための分析を行った。その結果、全分析値の相対標準偏差は Cd (2.1%)、Pb (2.4%)、As (4.0%)、Se (3.7%)、F (5.6%)、B (3.6%)、T-Cr (3.4%)、Hg (6.3%) で、環境省告示第 19 号分析値の相対標準偏差は Cd (2.2%)、Pb (3.6%)、As (2.7%)、Se (2.4%)、F (5.9%)、B (2.4%)、Hg (3.7%)であったので、均質性に問題はないと判断した。なお、Cr⁶⁺は長期的な安定性がなく徐々に低値を示していくために、環境省告示第 19 号の分析成分から除外した。土壌の調製方法及び Cr⁶⁺の経時変化の試験結果は本標準物質の開発成果報告書^{文献1)}に示した。

認証値の決定方法

認証値は、別記の 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。すなわち、対象元素を全分析では 13 成分(Cd, Pb, As, T-Cr, Se, Cu, Zn, Ni, Mn, V, Hg, B, F)、環境省告示第 19 号では 7 成分(Cd, Hg, Se, Pb, As, F, B)とした。配付した共同実験試料について、その全分析では成分の含有率 (mg/kg) を求め、環境省告示第 19 号では乾土 1 kg 当たりの溶出量 (mg/kg) を求めた。方法の概要は以下の通りである。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献1)}に示した。

1. 全分析

(1) 前処理方法

試料の分解方法については、アルカリ融解法及びふっ化水素酸分解法の操作法マニュアルを作成し、参考として配付した。報告結果によるといろいろな前処理法が報告された。例えば、ふっ化水素酸分解法でもマニュアルに示した酸化剤に過塩素酸を用いるのではなく過酸化水素とした例もあり、塩酸を用いない報告もあった。また、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、Mn、Vなどについては、王水分解と残渣のアルカリ融解の組合せ、塩酸・硝酸、あるいは塩酸・硝酸・過塩素酸など様々な酸分解が適用されていた。Fについてはアルカリ融解後あるいは酸分解後の水蒸気蒸留が適用された。AsとSeについては酸分解の例が多かった。Hgについては硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解で統一されていた。

(2) 定量方法

定量方法は指定せず、使用した方法の条件等の報告を求めた結果、下記のような定量方法が適用された。

①：吸光光度法、②：フレイム原子吸光光度法、③：電気加熱原子吸光光度法、④：水素化物発生原子吸光光度法、⑤：還元気化原子吸光光度法、⑥：ICP 発光分光光度法、⑦：水素化物発生-ICP 発光分光法、⑧：ICP 質量分析法

2. 環境省告示第 19 号分析法

(1) 前処理方法

環境省告示第 19 号の分析法は、土壤汚染対策法に係る環境省平成 15 年告示第 19 号（平成 15 年 3 月 6 日）に従うこととした。

(2) 定量方法

各成分の定量は、JIS K 0102 [工場排水試験方法] に記載される定量方法に従うこととした。

3. 共同実験の実施期間

共同実験は 2004 年 11 月から翌 2005 年 1 月の間に行われた。

4. 分析値の評価と認証値の決定

報告されたデータについてロバスト法 z スコアを計算し、その絶対値が 2 より大きいデータを異常値として棄却した。その後通常の統計手法によって平均値、95%信頼区間($U_{95\%}$)および所間標準偏差(SD)を求め、 $U_{95\%}$ の値が平均値に対して約 20%以下のものについて、表 1 及び表 2 に示す認証値とした。

認証日付

2005 年 11 月 28 日

認証値決定に協力した試験機関（五十音順）

- ・ 環境エンジニアリング株式会社 環境テクノ事業部
- ・ 株式会社 環境管理センター 分析センター
- ・ 環境テクノス株式会社 ひびき研究所
- ・ 株式会社 九州テクノリサーチ 環境測定センター
- ・ 国土環境株式会社 環境創造研究所
- ・ 株式会社 コベルコ科研 神鉄事業所
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析評価事業部
- ・ 株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
- ・ 中央大学 理工学部
- ・ 帝人エコサイエンス株式会社 精度安全統括室

- ・ 株式会社 テルム 環境エンジニアリング本部
- ・ 株式会社 東海テクニサーチ 業務部
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
- ・ 株式会社 日鐵テクニサーチ 関西事業所
- ・ 財団法人 日本環境衛生センター 環境科学部
- ・ 財団法人 日本品質保証機構 関西環境試験所
- ・ 三菱マテリアル資源開発株式会社 環境技術センター

以上 17 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： 金属成分分析用土壌標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	石橋 耀一	JFE テクニサーチ (株) マネジメント支援部
委員	山崎 慎一	東北大学大学院 環境化学研究科
委員	浅田 正三	(財)日本品質保証機構 総合環境部門
委員	岡田 章	(株)テルム 環境エンジニアリング本部
委員	村上 雅志	(株)住化分析センター 環境技術センター
委員	濱本 亜希	環境テクノス(株) ひびき研究所
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

文献

- 1) 日本分析化学会編：開発成果報告書 「無機成分分析用土壌認証標準物質 JSAC 0402、JSAC 0403」 2006 年 3 月 社団法人 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：2006 年 2 月 21 日 第 1 版
改訂日：2008 年 7 月 30 日 改訂 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。

認証値の後に土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 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。

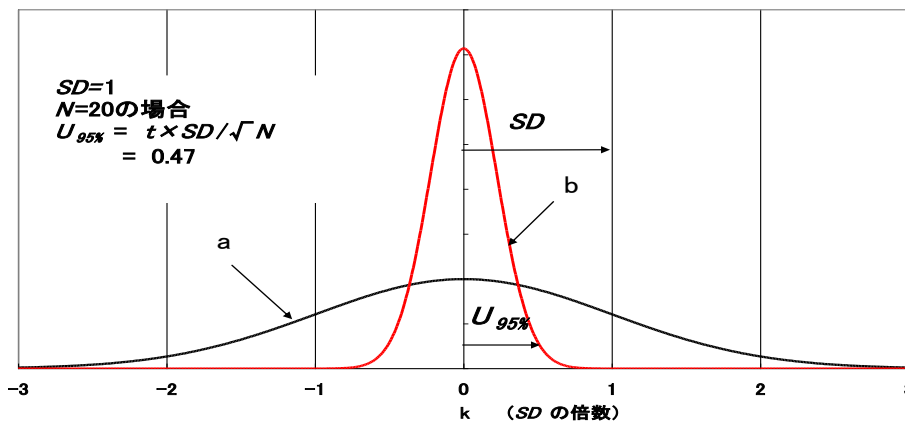


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ として描いた正規分布

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。

日本分析化学会 / 標準物質委員会 (2006年)

	氏名	所属
委員長	保母 敏行	東京都立大学名誉教授
委員	朝海 敏昭	(独) 製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター
委員	飯田 芳男	成蹊大学名誉教授
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ (株) 技術情報事業部
委員	川瀬 晃	エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) 応用技術部
委員	中村 利廣	明治大学 理工学部
委員	原口 紘丞	名古屋大学 工学研究科
委員	平井 昭司	武蔵工業大学 工学部
委員	松本 保輔	(財) 化学物質評価研究機構 化学標準部
委員	安井 明美	(独) 食品総合研究所 分析科学部
委員	鎗田 孝	(独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会 社会貢献活動部門
事務局	柿田 和俊	同上
事務局	坂田 衛	同上
事務局	滝本 憲一	同上

(独) : 独立行政法人、(財) : 財団法人、(株) : 株式会社、(社) : 社団法人

無機成分分析用土壌認証標準物質作製委員会委員

	氏名	所属
委員長	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ (株) システム支援部
委員	山崎 慎一	天津日中大学院 (元 東北大学大学院 農学研究科)
委員	浅田 正三	(財) 日本品質保証機構 総合環境部門
委員	岡田 章	(株) テルム 環境エンジニアリング本部
委員	村上 雅志	(株) 住化分析センター 環境技術センター
委員	濱本 亜希	環境テクノス (株) ひびき研究所
委員	小野 昭紘	(社) 日本分析化学会 社会貢献活動部門
事務局	柿田 和俊	同上
事務局	坂田 衛	同上

(財) : 財団法人、(株) : 株式会社、(社) : 社団法人

編集兼発行人 社団法人 日本分析化学会 2006年3月31日 印刷 発行
 印刷所 〒113-0033 東京都文京区本郷 2-5-2 福々印刷株式会社
 発行所 〒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
 社団法人 日本分析化学会
 電話 : 03-3490-3351 FAX : 03-3490-3572
 URL : <http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/>