

開発成果報告書

無機成分分析用

(1 モル塩酸含有量試験対応)

土壤認証標準物質

JSAC 0402-2

2019年 11月

社団法人 日本分析化学会

目 次

ページ

1. はじめに	1
2. 候補標準物質の調製	1
2.1 候補物質調製手順	1
2.2 均質性確認試験	2
3. 認証値決定のための共同実験	3
3.1 共同実験計画	4
3.2 共同実験に用いられた分析方法	5
4. 分析結果及びその統計的評価	6
4.1 報告データ	6
4.2 スミルノフ・グラブス法による外れ値の棄却	6
4.3 測定結果の統計処理結果	6
4.4 認証値の決定	14
5. 認証書	15
6. 結語	15
付属資料リスト	16
1) JSAC 0402-2 無機成分分析用土壌標準物質共同実験実施要領	
2) JSAC 0402-2 土壌標準物質共同実験分析結果報告書	
3) 分析条件（試料前処理及び測定方法）全含有率及び土壌含有量	
4) 認証書 JSAC 0402-2 土壌認証標準物質無機成分分析用	

参考資料

- 1) 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

1. はじめに

無機成分分析用土壌認証標準物質 JSAC 0402 は、平成 15 年 3 月 6 日付環境省告示第 19 号「土壌含有量調査に係る測定方法」による土壌汚染に係る元素含有量の評価に対する需要に応えるものとして、2006 年 3 月に配付を開始された。2017 年に在庫切れが生じたが、2019 年の告示の改定が予定されるなど引き続き需要が見込まれたこと、また、類似の認証標準物質を提供する機関が存在しないことなどから再生産が急務と考えられたため、2018 年 5 月に、既存の土壌分析技能試験実行委員会を基に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	岡田 章	元東芝環境ソリューション(株)
委 員	内田 丈晴	(一財)化学物質評価研究機構
委 員	江原 崇子	いであ(株)
事務局	小島 勇夫	(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	大澤 隆雄	(公社)日本分析化学会

2. 候補標準物質の調製

当該項目は、下記資料からの抜粋である。

「ISO/IEC 17043 に基づく技能試験報告書 第 2 回土壌中無機成分及び残留農薬分析技能試験 参考資料 A 試料調製及び均質性試験結果」

技能試験報告書の均質性試験では、全含有率及び告示 18 号溶出量について実施されたが、ここでは、全含有率についてのみ記載した。

試料作製試験所：

環境テクノス(株) 響研究所

〒300-2646 北九州市若松区向洋町 1 0 - 2 1

均質性試験実施試験所：

いであ(株) 環境測定事業部 環境化学部

〒154-8585 東京都世田谷区駒沢 3 - 1 5 - 1

2. 1 候補物質調製手順

調製手順の概要：

JSAC0403 (50g 入り) 32 本に真砂土を加え 6 倍に希釈することにより調製した。

作製試料は、一瓶あたりの内容量は 60 g、褐色瓶を使用し、瓶の全本数 約 160 本とする。

均質性試験に 10 瓶、技能試験に約 50 瓶、残りは、標準物質 JSAC 0402 相当の認証標準物質として用いる予定とした。

瓶詰前分析確認：

混合試料について、瓶詰めする前に、Cd, Pb の全含有率(mg/kg)について分析を実施する。分析位置は下記を参考。図 1 は JSAC 0402 開発報告書からコピーしたもので今回に依頼する分析と同様な分析を実施した時の試料サンプリング位置を示している。開発時は 100L 容器が用いられているが、今回の位置については容器サイズが異なると考えられるので、容器に応じて相対的に対応する 5 か所から必要量をサンプリングする。

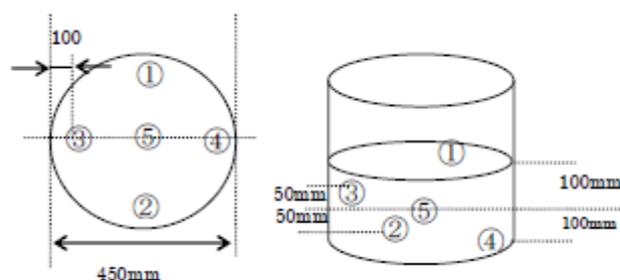


図 1 試料採取箇所

2. 2 均質性確認試験

均質性試験概要：

均質性試験試料は、作製試料から 10 瓶を付加番号に対してほぼ均等に選択した。

全溶解のための前処理方法及び分析方法は下記のとおりである。

前処理方法：ふっ化水素酸・硝酸でマイクロウェーブ分解⇒過酸化水素水,マンニトール溶液添加⇒乾固直前まで加熱処理⇒内標準溶液添加⇒定容⇒ICP-MS 測定

分析方法：・分析機器 ICP-MS

- ・メーカー Agilent
- ・機器名 7500cx
- ・試料量 0.5g
- ・分析液量 2mL/回

均質性試験結果：

表 2 に試験データの分散分析結果を示した。表中の u_r は繰返し標準偏差、 u_b は瓶間（均

質性) 標準偏差を表す。

表 2 無機元素全含有率の均質性試験結果

瓶番号	B (mg/kg-dry)		As (mg/kg-dry)		Se (mg/kg-dry)		Cd (mg/kg-dry)		Pb (mg/kg-dry)		F (mg/kg-dry)	
	1回目	2回目	1回目	2回目	1回目	2回目	1回目	2回目	1回目	2回目	1回目	2回目
3	53.3	52.0	38.3	38.5	26.9	25.9	32.5	32.3	48.6	48.6	334	308
10	52.4	51.4	38.6	38.6	25.9	26.3	32.2	31.7	48.8	47.4	313	293
17	48.6	49.6	35.5	36.5	24.5	25.3	30.2	31.5	44.6	46.5	339	324
24	50.4	48.9	39.2	36.8	25.2	25.2	31.9	31.6	49.5	44.9	304	347
31	51.6	51.5	38.2	38.0	25.7	25.9	32.3	32.3	46.9	49.5	347	321
38	50.4	51.3	38.0	37.5	25.5	26.4	31.1	32.2	47.2	48.5	295	298
45	52.1	50.7	38.4	38.3	26.3	26.2	32.5	32.1	49.1	48.3	267	269
52	45.8	48.5	35.6	36.2	24.4	24.9	29.3	30.3	43.5	42.1	334	337
59	50.3	50.5	37.1	38.3	25.5	26.1	31.6	31.7	47.1	48.2	332	304
66	51.4	49.5	38.0	37.0	26.5	25.5	32.5	31.4	48.5	46.8	335	295
平均	50.6		37.7		25.6		31.6		47.4		320	
変動(%)	4.3		3.3		3.1		3.5		4.2		7.8	
u_b	2.00%		1.54%		1.35%		1.61%		2.21%		3.74%	
u_r	1.98%		1.84%		1.78%		1.67%		3.06%		5.61%	

分析結果と均質性評価：

繰返し標準偏差 (u_r) に対して全含有量では 2 %以下、 u_r が比較的小さい As、Se、B 元素において瓶間標準偏差 (u_b) が 2 %以下となり、認証のための閾値である所間標準偏差 20%と比較して十分に小さく、作製された試料は技能試験の目的に対して均質であると判断される。

3. 認証値決定のための共同実験

3. 1 共同実験計画

3. 1. 1 共同実験実施要領

認証値を付与する対象元素は、全分析（全含有率）では 13 元素、環境省告示第 19 号では 7 元素とした。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元素の含有率 (mg/kg) を求め、告示第 19 号では乾土 1 kg 当たりの土壌含有量 (mg/kg) を求めた。

共同実験の概要は以下の通り。

- ・分析試料

無機成分分析用土壌候補標準物質

森林土（添加）60 g、褐色ガラス瓶入り

1 本

・分析対象

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

(2) 試料を環境省告示 19 号の 1mol/L 溶出前処理後の溶出液濃度を換算した Cd, Hg, Se, Pb, As, B, F の濃度。単位 mg/kg。

・分析方法

(1) 2.(1)については前処理において全溶解を目的とした分析方法を用いる。

(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。

試料量は 6.0g 以上とする。

・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 つ。

試料量は、原則、試料 1 本で済むように調整する。

分析結果報告は 2019 年 5 月 31 日までに集められ、統計解析の上、作製委員会に置いて検討された。

3. 1. 2 共同実験参加試験機関の選定

試験機関の選定は、(公社)日本分析化学会主催の過去 2 回の技能試験において優秀な成績を収めたこと、ISO/IEC17025 による認定試験所であることなどを参考に抽出した試験所から、共同実験参加の意思を確認することによった。これらの試験機関に 2019 年 3 月に、共同実験実施要領（付属資料¹⁾）、結果報告用紙（付属資料²⁾）を送付した。

共同実験に参加した機関は以下のとおり（五十音順）。

いであ株式会社

株式会社 エクスラン・テクニカル・センター

株式会社 沖縄環境分析センター

株式会社 環境管理センター 技術センター

株式会社 湘南分析センター

タナベ環境工学株式会社

株式会社 東京環境測定センター

東北緑化環境保全株式会社 環境分析センター

株式会社 土木管理総合試験所

株式会社 日本総合科学

3. 2 共同実験に用いられた分析方法

認証値を付与する対象元素は、全分析では 13 元素、環境省告示第 19 号土壌含有量分析では 7 元素とした。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元素の含有率 (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。また、本報告書付属資料³⁾に表形式でまとめた。

3. 2. 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、ふっ化水素酸分解法（マイクロウェーブ法を含む）など、全分析を目的とした前処理方法を用いた。例えば、Cd, Pb, As, Cr, Se, Cu, Zn, Ni, Mn, V については、マイクロウェーブ法が約半数で、その他に、ふっ化水素酸分解法に、硝酸分解、過塩素酸分解等を組み合わせた例や、アルカリ融解法（酸分解併用を含む）など様々な分解方法が適用された。Hg では、硝酸一過マンガン酸カリウム分解が多く用いられ、B 及び F ではアルカリ融解が主に用いられた。初回ロット生産時との比較では、新たにマイクロウェーブ分解法が用いられていることが特徴的である。

(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、下記のような分析方法が用いられた。

①吸光光度法、②連続流れ分析法、③フレイム原子吸光法、④水素化物発生原子吸光法、⑤還元気化原子吸光法、⑥誘導結合プラズマ発光分光分析法、⑦誘導結合プラズマ質量分析法

3. 2. 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、土壌汚染対策法に係る環境省平成 15 年告示第 19 号「土壌含有量調査に係る測定方法を定める件」（平成 15 年 3 月 6 日、平成 31 年 3 月 20 日改正）に従うこととした。

(2) 定量方法

各成分の定量は、表 2 に示す JIS K 0102 [工場排水試験方法]などに記載される分析方法が用いられた。初回ロット生産時との比較では、F 分析において新たに連続流れ分析法 (CFA) が多く用いられた。

4. 分析結果及びその統計的評価

4. 1 報告データ

参加全試験所から分析結果の提出があった。報告データは各試験所に計算ミスなどの再確認を受けて採用した。全分析及び環告 19 号分析の報告データをそれぞれ表 3-1 及び表 4-1 に示した。

表 3-1 全含有率の報告値と G-score

表 4-1 19 号土壌含有量の報告値と G-score

4. 2 スミルノフ・グラブス法による外れ値の棄却

共同実験結果の評価においてはまず、外れ値を見分け、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スミルノフ・グラブス法によった。

スミルノフ・グラブス法の適用手順は ISO 5725-2 7.3.4 項に準拠した。すなわち、次式で定義される G 値を計算し、有意水準 1%に含まれる測定値を外れ値として棄却した。

$$G_i = (x_i - x_0) / s$$

ここで、 i は試験所番号、 x_i は i 試験所の報告値、 x_0 は平均値、 s は実験標準偏差である。

表中では、G 値が棄却限界値を超えた場合、スコアの下方に 5%有意水準では“#”、1%有意水準では“##”を記載した。

1 個目の棄却値が検出された場合は、外れ値として除いた後に、もう一度、グラブス検定を行い、棄却限界値を超えた場合は“(2)”を追加した。3 個目の棄却値の検出は無かった。

4. 3 測定結果の統計処理結果

外れ値の棄却を行った後、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 3-2、表 4-2 に示す。平均値、不確かさ、標準偏差の計算は従来 of 統計手法によった。

表 3-2 全含有率報告値の統計処理結果

表 4-2 19 号土壌含有量報告値の統計処理結果

表 3-2 の右側 8 列、表 4-2 の右側 4 列は、過去データとの比較を、 E_n 数により試みたものである。例えば、表 3-2 の全含有率については、JSAC 0403 の認証値の 6 倍希釈値及び技能試験(PT)の付与値（技能試験における合意値）と比較した。分母には、いずれも従来から慣用する $U_{95\%}$ を用いた。

表 3-2 の Pb 全含有率が PT 付与値に比較して少し大きな値を示すのは、PT では底質調査方法を用いた試験所があり、付与値が低値側にかたよったためと考えられる。

表 4-2 の告示 19 号による F 土壌含有量が添加量の 1/6 希釈から予測される値と大きく離れた件は明確な証拠はないが、希釈材として用いた真砂土に含まれる可能性が指摘された。全含有率及び 19 号土壌含有量ともに添加量から予測する値と比較して、かなり大きくなった (約 5~6 倍)。ただし、表 3-2 の F 全含有率については、PT 付与値と一致しており、共同実験の分析値には問題がないと考えられる。

統計計算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*: 外れ値を棄却した後の、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) *U95%*: 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) *U95%CV%*: $U95\% / average$ を % 表示。
- (8) *CV%clas* : $SD / average$ を % 表示した。相対標準偏差 *RSD* に同じ。
- (9) *CV%rob* : $NIQR / median$ を % 表示した。
- (10) *G-score* = (各所の値 - *average*) / *SD*。詳細は本文 4.2 参照。

表 3-1 全含有率分析報告値

分析所番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cd	31.3		32.5	33.0	31.5	29.1		31.4	32.1	32.4	27.6	28.8
<i>G</i> -score	0.191		0.846	1.092	0.273	-1.037		0.246	0.628	0.792	-1.856	-1.174
Pb	40.9		49.7	55.1	52.6	44.0		48.8	42.5	47.1	29.0	47.0
<i>G</i> -score	-0.651		0.548	1.288	0.953	-0.226		0.432	-0.439	0.192	-2.282	0.185
As	33.5		39.8	38.1				39.4	48.7	38.7	38.6	32.1
<i>G</i> -score	-1.031		0.238	-0.104				0.157	2.030	0.026	-0.004	-1.313
T-Cr	48.6		54.2	58.7				52.0	54.6	52.3	54.8	51.9
<i>G</i> -score	-1.618		0.268	1.813				-0.463	0.403	-0.378	0.488	-0.514
Se	24.4		28.0	23.9				30.1	23.0	22.4	22.9	23.9
<i>G</i> -score	-0.147		1.154	-0.330				1.923	-0.659	-0.879	-0.714	-0.348
Cu	13.1		13.2	13.5	14.5	12.5		14.7	13.7	13.0	14.7	12.2
<i>G</i> -score	-0.493		-0.323	-0.040	1.149	-1.172		1.319	0.243	-0.549	1.319	-1.455
Zn	70.3		95.3	79.8	85.5	79.4		85.3	90.2	74.2	53.1	73.2
<i>G</i> -score	-0.698		1.401	0.099	0.574	0.066		0.557	0.973	-0.371	-2.146	-0.455
Ni	10.0		10.8	10.6	10.7	7.3		12.0	10.8	10.7	10.0	10.1
<i>G</i> -score	-0.259		0.403	0.233	0.361	-2.486		1.421	0.403	0.361	-0.246	-0.191
						##		#(2)				
Mn	544.0		817.0	843.5	822.5			809.0	725.5	750.5	717.0	764.5

<i>G</i> -score	-2.320		0.684	0.975	0.744			0.596	-0.323	-0.048	-0.416	0.106
	#											
V	48.5		76.4	83.9	75.5			76.8	12.2	73.0	80.6	70.2
<i>G</i> -score	-0.786		0.445	0.773	0.405			0.460	-2.388	0.295	0.628	0.169
	##(2)								##			
Hg	1.97		1.82	2.04				2.08	2.11	2.17	1.61	1.88
<i>G</i> -score	0.041		-0.752	0.451				0.643	0.807	1.162	-1.900	-0.451
B	35.5		59.6	40.9				56.0	43.3	61.7	48.4	42.5
<i>G</i> -score	-1.356		1.159	-0.792				0.783	-0.537	1.378	-0.010	-0.625
F	295.0		387.5	356.5		241.5		279.0		315.0		
<i>G</i> -score	-0.329		1.417	0.832		-1.338		-0.631		0.049		

#は有意水準 5%、##は 1%有意水準での検定結果、棄却は 1%有意水準の検定結果で行う。

##(2)、#(2)の(2)は 2 個目の検定

棄却 1 個目、
 棄却 2 個目、
 報告値の修正有

表 3-2 全含有量報告値の統計処理結果（外れ値の棄却後）

	<i>N</i>	$ G \geq 3$	<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>	JSAC0403 6倍希釈値	<i>U95%</i>	所間 標準偏差	<i>En</i>	PT 付与値	<i>U95%</i>	<i>NIQR</i>	<i>En</i>
Cd	10	0	30.95	31.43	1.31	1.832	2.011	4.23	5.92	6.40	30.47	1.17	2.12	0.27	30.30	0.85	1.87	0.42
		0%																
Pb	10	0	45.65	47.03	5.22	7.296	4.893	11.43	15.98	10.40	37.31	2.21	3.66	1.47	38.80	3.08	3.04	1.13
		0%																
As	8	0	38.57	38.63	4.15	4.966	1.890	10.76	12.88	4.89	33.10	2.48	4.49	1.13	36.43	3.12	4.11	0.41
		0%																
T-Cr	8	0	53.36	53.20	2.46	2.943	1.964	4.61	5.52	3.69	42.82	1.58	2.48	3.61				
		0%																
Se	8	0	24.80	23.88	2.28	2.730	1.724	9.20	11.01	7.22	28.17	2.16	3.74	-1.07	24.28	3.10	3.41	0.14
		0%																
Cu	10	0	13.49	13.33	0.63	0.883	0.954	4.69	6.55	7.16	26.20	0.14	0.22	-19.64				
		0%																
Zn	10	0	78.62	79.60	8.52	11.911	8.859	10.84	15.15	11.13	91.80	0.48	0.79	-1.54				
		0%																
Ni	9	0	10.60	10.70	0.47	0.609	0.519	4.42	5.75	4.85	26.20	0.38	0.65	-25.95				
		0%																
Mn	9	0	754.83	764.50	69.87	90.894	67.829	9.26	12.04	8.87	252.00	3.85	4.22	7.19				

		0%																
V	7	0	76.60	76.40	4.20	4.546	3.262	5.49	5.93	4.27	101.00	1.23	1.35	-5.57				
		0%																
Hg	8	0	1.96	2.00	0.15	0.183	0.164	7.81	9.34	8.19	1.85	0.16	0.18	0.46				
		0%																
B	8	0	48.44	45.83	8.01	9.584	10.971	16.54	19.78	23.94	44.83	7.63	6.50	0.33	50.05	9.97	12.16	-0.13
		0%																
F	6	0	312.42	305.00	55.60	52.984	46.795	17.80	16.96	15.34	44.81	9.60	8.12	4.74	267.50	31.33	78.49	0.70
		0%																

 非添加元素 (JSAC0403 の 6 倍希釈に非該当のため区別)

表 4-1 告示第 19 号土壌含有量の報告値と *G*-score

分析所番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cd	28.0	28.0	29.1	25.7	28.3	26.7	26.9	27.6	27.8	29.6	26.7	29.8
<i>G</i> -score	0.107	0.147	0.990	-1.740	0.388	-0.897	-0.776	-0.214	-0.054	1.392	-0.937	1.593
Hg	0.83	1.33	1.06	1.03	1.01	0.93	0.80	1.14	0.92	1.27	1.07	1.36
<i>G</i> -score	-1.253	1.468	-0.030	-0.193	-0.291	-0.708	-1.422	0.406	-0.749	1.114	0.025	1.632
Se	9.59	9.90	9.47	10.00	9.60	9.31	9.34	10.2	9.11	7.60	8.54	10.9
<i>G</i> -score	0.166	0.543	0.014	0.665	0.172	-0.181	-0.138	0.854	-0.419	-2.263	-1.113	1.700
Pb	32.2	32.5	34.2	29.2	33.2	32.2	30.5	32.4	30.2	31.2	32.0	33.0
<i>G</i> -score	0.230	0.409	1.664	-1.921	0.911	0.230	-0.989	0.374	-1.204	-0.523	0.051	0.768
As	16.9	19.2	16.8	17.1	14.3	13.5	16.5	18.2	19.6	17.6	16.2	18.8
<i>G</i> -score	-0.066	1.165	-0.148	0.016	-1.489	-1.954	-0.312	0.618	1.384	0.290	-0.449	0.946
F	101.0	89.9	89.9	87.7	115.0	106.5	103.0	87.0	97.1	94.0	112.0	
<i>G</i> -score	0.259	-0.870	-0.870	-1.099	1.684	0.819	0.463	-1.170	-0.142	-0.453	1.378	
B	23.1	23.3	26.6	22.3	24.0	24.1	27.3	24.0	25.7	27.6	22.3	28.6
<i>G</i> -score	-0.848	-0.733	0.768	-1.195	-0.410	-0.364	1.114	-0.433	0.352	1.229	-1.195	1.714

 報告値の修正有

棄却なし

表 4-2 19号溶出量報告値の統計処理結果

	<i>N</i>	棄却	<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>	JSAC0403 6倍希釈	<i>U95%</i>	所間標準 偏差	<i>En</i>
Cd	12	0 0%	27.82	27.85	0.79	1.245	1.242	2.84	4.48	4.46	29.63	0.81	1.53	-1.59
Hg	12	0 0%	1.06	1.04	0.12	0.184	0.177	11.00	17.31	17.03	1.17	0.17	0.29	-0.52
Se	12	1 8%	9.45	9.53	0.52	0.821	0.496	5.52	8.69	5.20	10.58	1.06	1.58	-0.95
Pb	12	0 0%	31.88	32.20	0.89	1.394	1.177	2.78	4.37	3.65	32.82	0.74	1.29	-0.81
As	12	0 0%	17.02	16.98	1.16	1.827	1.418	6.82	10.73	8.35	18.47	1.17	1.74	-0.88
F	11	0 0%	98.45	97.05	6.60	9.830	11.008	6.71	9.99	11.34	20.09	0.90	1.42	11.76
B	12	0 0%	24.89	24.05	1.38	2.166	2.595	5.53	8.70	10.79	26.18	0.57	0.80	-0.86

4. 4 認証値の決定

報告されたデータについて、スミルノフ・グラブス法を用いて G 値 (ISO 5725-2 7.3.4) を計算し、有意水準 1 % に含まれる測定値を外れ値として棄却した。有意水準 1 % ~ 5 % のデータについては、測定ミスや計算ミスがないことを試験所に確認し、統計処理に含めることとした。通常の統計手法による平均値、平均値の 95 % 信頼区間 ($U_{95\%}$) 及び 所間標準偏差 (SD) を求め、 $U_{95\%}$ の値が平均値に対して 20 % 以下であることを確認して認証値とし、表 1 及び表 2 に示した。

表中の分析方法については、3. 1 共同実験に用いた分析方法を参照。

表 3 認証値 成分の全含有率

成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} (全含有率) mg/kg		所間標準偏差 ^{注2)} (SD) mg/kg	採用 データ数 (N)	分析方法 本文中: 3. 1 共同実験に 用いた分析方法を参照
	Cd	31.0	± 1.3	1.8	10
Pb	45.7	± 5.2	7.3	10	③, ⑥, ⑦
As	38.6	± 4.2	5.0	8	④, ⑦
T-Cr	53.4	± 2.5	2.9	8	①, ⑥, ⑦
Se	24.8	± 2.3	2.7	8	④, ⑦
Cu	13.5	± 0.6	0.9	10	③, ⑥, ⑦
Zn	78.6	± 8.5	11.9	10	③, ⑥, ⑦
Ni	10.6	± 0.5	0.6	9	③, ⑥, ⑦
Mn	755	± 70	91	9	⑥, ⑦
V	76.6	± 4.2	4.5	7	⑥, ⑦
Hg	2.0	± 0.2	0.2	8	⑤
B	48.4	± 8.0	9.6	8	⑥, ⑦
F	312	± 56	53	6	①, ②

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、 $(t \times SD) / \sqrt{N}$ 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。

表 4 認証値 環境省告示第 19 号による土壌含有量

成分	認証値±不確かさ ^{注3)} (土壌含有量) mg/kg			所間標準偏差 ^{注4)} (SD) mg/kg	採用 データ数 (N)	分析方法 本文中：3. 1 共同実験に 用いた分析方法を参照
	Cd	27.8	±	0.8	1.2	12
Hg	1.1	±	0.1	0.2	12	⑤
Se	9.5	±	0.5	0.8	12	④, ⑦
Pb	31.9	±	0.9	1.4	12	③, ⑥, ⑦
As	17.0	±	1.2	1.8	12	④, ⑦
B	24.9	±	1.4	2.2	12	⑥, ⑦
F	98.5	±	6.6	9.8	11	①, ②

注 3) 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、 $(t \times SD)/\sqrt{N}$ で計算した (t : t 分布表による)。

注 4) 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。

5. 認証書

以上の結果から、JSAC 0402-2 の認証書を付属資料 4) のように作成した。

6. 結語

ここに無機成分分析用 (1 モル塩酸含有量試験対応) 土壌認証標準物質 JSAC 0402-2 を新規ロットとして開発した。本認証標準物質は、初回ロットである無機成分分析用土壌認証標準物質 JSAC 0402 を継承するもので、認証内容は初回ロットと同等、全分析対象成分として Cd, Pb など 13 元素、環境省告示 19 号土壌含有量調査法に指定される 1 モル塩酸溶出法対象として Hg, Se などの 7 元素である。平成 31 年 3 月 20 日の告示の一部改定に見られるように現在も継続的に需要が見込まれ、初回ロットの在庫切れにたいする処置として至急に再生産を期待されていたものである。

本認証標準物質の開発事業において、生産計画の立案、その実施、そして共同実験への参加、そのデータの解析等、多くのプロセスを短期間で達成できたのもひとえに関係者各位のご協力があったのことで、ここに深く感謝するものである。

JSAC 0402-2
無機成分分析用
土壌標準物質
共同実験実施要領

2019年3月18日

(社) 日本分析化学会
土壌標準物質作製小委員会
委員長 岡田 章

0. 目的

JSAC 0402 土壌認証標準物質 (2005 年頒布開始) が頒布完了となったため、再生産を行う。

1. 分析試料

無機成分分析用土壌候補標準物質

森林土 (添加) 60 g、褐色ガラス瓶入り 1 本

2. 分析対象

- (1) 試料中の Cd, Pb, As, T-Cr, Se, Cu, Zn, Ni, Mn, V, Hg, B, F の濃度。単位 mg/kg
- (2) 試料を環境省告示 19 号の 1mol/L 溶出前処理後の溶出液濃度を換算した Cd, Hg, Se, Pb, As, F, B の濃度。単位 mg/kg

3. 分析方法

- (1) 2.(1)については前処理において全溶解を目的とした分析方法を用いる。
- (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。
試料量は 6.0g 以上とする。

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 つ。
試料量は、試料 1 本で済むように調整する。

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乾燥ベースにおける **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℃**、**4** 時間の乾燥(環境省告示 **19** 号)、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 **2019 年 5 月 31 日**までに下記委員会事務局あて送付する。

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 標準物質・技能試験委員会 事務局

Tel : 03-3490-3351

Fax : 03-3490-3572

E-mail : crmpt@ml.jsac.or.jp

なお、不明な点があれば上記アドレス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。

付属資料 2)

2. 測定方法

(1) 全分析に採用した測定方法

元素	測定方法	使用機器	特記事項

(2) 環境省告示 19 号に採用した測定方法

元素	分析方法(規格)	測定方法	特記事項

付属資料 2)

3. 分析結果

(1) 含水率

含水率 %	
-------	--

(2) 元素濃度(dry base)

ブランク値を差し引いたもの。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		
T-Cr		
Se		
Cu		
Zn		
Ni		
Mn		
V		
Hg		
B		
F		

B) 環境省告示第 19 号による分析(二項の換算を行った結果)

単位 : mg/kg

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

付属資料3) 分析条件(試料前処理及び測定方法)

全含有率

試験 所番 号	試料前処理法						測定方法			
	元素	試料採取量	分解方法/条件	濃縮法/希釈法	その他	特記事項	元素	測定方法	使用機器	特記事項
1	As, Cd, Hg, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn, Mn, Se, V	0.5g	圧力容器法 (MW法) 濃硝酸10mL	100mL定容 Hg: 水で希釈 Hg以外: 硝酸(1+99)で 希釈		テフロン製容器 残渣記録なし	F	吸光光度法 JIS K 0102 34.1	紫外可視分光光度計 島津製作所UV-2550	
	F	1g	アルカリ融解— 水蒸気蒸留法 融剤: 炭酸ナトリウム5g	融解後100mL定容 40mL分取、蒸留後 250mL定容			Hg	還元気化原子吸 光法	水銀分析計 日本インスツルメン ツRA-4300	
	B	1g	アルカリ融解法 融剤: 炭酸ナトリウム5g	100mL定容 1mL分取、硝酸1mL、内 標準液を添加、水で 50mLに定容			F, Hg以外	ICP質量分析法	ICP質量分析計 サーモフィッシャー サイエンティフィック iCAP-Qc	
3	Cd, Pb, As, T- Cr, Se, Cu, Zn, N i, Mn, V, B	0.5g	MW分解 検液の酸濃度が硝酸3%となるよう 調製した		硝酸 フッ酸 過酸化水素水 使用	50mL定容 分解後残渣認める	Cd, Zn, Mn	フレイム原子吸 光法	Agilent240FS	
	F	0.5g	アルカリ溶解 炭酸ナトリウム5.5g		炭酸ナトリウ ム使用	100mL定容	Pb, As, T- Cr, Se CuNi, V, B	ICP-MS	Agilent ICP-MS 8800	Pb内標 Tl, As, Cr, Cu, Ni, V , 内標RhSe内標In B内標Be 硝酸3%で標準液 を調製し、サンプ ルの希釈も硝酸 3%で行いマトリ クスを合わせた。
	Hg	2.0g	還流分解底質調査法5.14.1.1		硝酸 尿素 過マンガン酸 使用	200mL定容	Hg	還元気化原子吸 光法	日本インスツルメンツRA-3400	
							F	アルカリ溶解-ラ ンタンアリザリ ンコンプレキシ ン吸光光度法	日本分光(株)V- 750IRM	
	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, V, T-Cr	0.2g	酸分解(マイクロウェーブ法) 硝酸+フッ化水素酸	希釈なし(As)		残渣なし	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn,	内標準法	ICP-MS	
	B	0.5g	アルカリ溶解: 炭酸ナトリウム				Mn, V, T-Cr	内標準法	ICP-OES	
	Se	0.2g	酸分解 硝酸+硫酸+過塩素酸 → 塩酸			硝酸+硫酸(1+1) →放冷→硝酸+過 塩素酸→放冷→塩 酸(1+1)	B	内標準法	ICP-OES	
	Hg	0.03g	加熱分解				Se	絶対検量線法	AAS 原子吸光光度計	検量線点数: 6 点、濃度範囲: 1 ~20ppb、決定係 数: 0.9996

試験所番号	試料前処理法						測定方法			
	元素	試料採取量	分解方法/条件	濃縮法/希釈法	その他	特記事項	元素	測定方法	使用機器	特記事項
4	F	0.5 g	燃焼管燃焼			JIS M 8813 付属書2(規定) 3に準じた燃焼方法 JIS M 8813 付属書2(規定) 3.3.2に準じた燃焼装置 吸収液: 0.1M NaOH 吸収液→JIS K 0102 34.1にて測定	Hg	絶対検量線法	AAS 原子吸光度計	加熱気化水銀測定装置 検量線点数: 4点、濃度範囲: 25~100ng、決定係数: 0.9991
							F	絶対検量線法	SP 分光光度計	検量線点数: 6点、濃度範囲: 1~20 μg、決定係数: 0.9994
5	Cd, Pb, Cu	1.2273(g) 1.1052(g)	硝酸分解→硝酸・過塩素酸分解→硝酸・過塩素酸・フッ酸分解→シロップ状→硝酸溶解	希釈なし			Cd, Pb, Cu, Zn, Mn	フレイム原子吸光法	フレイム原子吸光分析装置	
	Zn, Mn, V, Ni	1.2273(g) 1.1052(g)	硝酸分解→硝酸・過塩素酸分解→硝酸・過塩素酸・フッ酸分解→シロップ状→硝酸溶解	超純水で希釈・硝酸添加			V	ICP発光分光分析法	ICP発光分光分析装置	
							Ni	ICP質量分析法	ICP質量分析装置	
6	Cd, Pb, Cu, Zn, Ni	①1.0017g ②1.0058g	硝酸・塩酸で分解⇒冷却⇒硝酸で加熱溶解⇒硝酸・過塩素酸・フッ化水素酸で分解⇒温水・硝酸で加温溶解⇒冷却⇒ろ過⇒加温して蒸発乾固⇒定容50mL⇒AA測定			四フッ化エチレン製ビーカー 残渣なし	Cd, Pb, Cu, Zn, Ni	フレイム原子吸光光度法	thermo scientific S4	
	F	①0.122g ②0.253g	乾燥・灰化⇒アルカリ溶融⇒温水溶出⇒ろ過⇒加熱濃縮⇒ランタン・アリザリンコンプレキソン吸光光度法				F	アルカリ溶融-吸光光度法	吸光光度計 HITACHI U-2000	
8	Hg	約1.0g	硝酸-過マンガン酸カリウム還流分解(底質調査方法II 5.14.1に準じた。)			全分解相当方では水銀の揮散が起これらと考えられる	Hg	還元気化原子吸光法	日本インスツルメンツ株式会社 RA-3A	
	Cd, Pb, As, Se, T-Cr, Cu, Zn, Ni, Mn, V, B	約0.2g	硝酸+フッ化水素酸を添加し、マイクロウェーブ分解装置にて分解	分解液中のフッ化水素酸を加熱により揮散させた後、定容		テフロン製ビーカー 残渣なし	Cd, Pb, As, Se, T-Cr, Cu, Zn, Ni, Mn, V, B	ICP/MS法	Agilent Technologies 7700x	
	F	約0.3g	炭酸ナトリウムを加え、アルカリ溶融	分解液は定容後、適量を分取し水蒸気蒸留			F	吸光光度法 JIS K 0102(2019) 34.1	株式会社日立ハイテクサイエンス U-2900	

試験 所番 号	試料前処理法					測定方法				
	元素	試料採取量	分解方法/条件	濃縮法/希釈法	その他	特記事項	元素	測定方法	使用機器	特記事項
9	Cd Pb Cu Zn Mn Cr Ni V B	1g	王水分解 (30mL) ⇒乾固直前まで 加熱・濃縮⇒硝酸追加⇒加熱濃縮 ⇒ろ過 (5B) ⇒定容 (ろ液用試 料) ⇒ろ過後のろ紙5Bを灰化⇒アル カリ溶融 (炭酸ナトリウム5g+硝 酸ナトリウム0.3g)+硝酸分解 (硝 酸 (1+1) 20mL) ⇒定容 (残渣用試 料)	加熱濃縮	5Bろ過		Cd Pb Cu Zn Mn Cr Ni V B	誘導結合プラズ マ発光分析法	誘導結合プラズマ発 光分析装置 Varian 730-ES	
	As Se Hg	1g	硫酸分解 (硫酸 (1+1) 15mL) ・王 水分解 (30mL) ⇒乾固直前まで加 熱・濃縮⇒硝酸追加⇒加熱濃縮⇒ ろ過 (5B) ⇒定容 (ろ液用試料) ⇒ろ過後のろ紙5Bを灰化⇒アルカ リ溶融 (炭酸ナトリウム5g+硝酸ナ トリウム0.3g)+硝酸分解 (硝酸 (1+1) 20mL) ⇒定容 (残渣用試 料)	加熱濃縮	5Bろ過		As Se	原子吸光分析法	原子吸光分析装置 Agilent 240FS AA	
							Hg	還元気化原子吸 光分析法	還元気化全自動水銀 測定装置 日本イン スツルメンツ マー キュリー/RA-3420	
10	Cd, Pb, As, Se, B	①1.5438 g ②1.5241 g ③1.5410 g	マイクロウェーブ分解 (硝酸・塩酸 フッ化水素酸)			少量の白色残渣あ り	Cd, Pb, Cu, Ni,	フレーム原子吸 光法	原子吸光	
	Cu, Ni, V, Zn, Mn	①2.0315 g ②2.0936 g	マイクロウェーブ分解 (硝酸・塩酸 フッ化水素酸)			少量の白色残渣あ り	Zn, Mn, V,	ICP 発光分光分 析法	ICP-IA	
	T-Cr, F	①0.5064 g ②0.5049 g	アルカリ溶融				As, Se,	水素化物発生-原 子吸光光度法	水素発生装置 原子吸光	
	Hg	①0.496 g ②0.513 g	硝酸+過塩素酸				T-Cr,	ジフェニルカル バジド吸光光度 法	吸光光度計	
							Hg	還元気化冷原子 吸光法	還元気化水銀測定装 置	
							B	JIS K 0102 47.3 ランタン-アリザ リンコンプレキ ソン吸光光度法 (JISK0102.34.1)	ICP-IA	
11	Cd, Pb, As, Cr, Se, Cu, Zn, Ni, Mn, V, B, Hg	1.00g	フッ化水素酸による分解	ホットプレートで濃縮 後1%硝酸で希釈		テフロンピーカー& 時計皿。 分解後の残渣僅か にあり。	Cd, Pb, As, Cr, Se, , Zn, Ni, Mn, V, B	ICP-MS	Agilent 7800	
							Cu	フレーム原子吸 光	Varian AA200	
							Hg	還元気化原子吸 光	平沼 HG-400	
12	Hg	①0.5099g ②0.5727g	KMnO4 10mL HN03 2mL				Hg	還元気化-原子吸 光光度法	日本インスツルメン ツ 全自動還元気化 水銀測定装置 RA- 4500	

試験 所番 号	試料前処理法						測定方法			
	元素	試料採取量	分解方法/条件	濃縮法/希釈法	その他	特記事項	元素	測定方法	使用機器	特記事項
	その他	①0.1051g ②0.1045g	HN03 8mL HF 2mLで分解後→MW50min→冷却 60min→乾固寸前HN03を1mL×2回→ 超純水で50mL定容	希釈		MW分解後の残渣 無し	その他	ICP-MS	Thermo SQ-ICP-MS	

全含有率(元素別)

		1	3	4	5	6	8	9	10	11	12	認証書方法識別
Cd	分解方法	MW分解	MW分解	MW分解	酸分解(複数段)	酸分解(複数段)	MW分解	酸分解・アルカリ溶融混合	MW分解	フッ化水素酸	酸分解(複数段)	
	測定方法	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	フレイム原子吸光法(FAAS)	フレイム原子吸光法(FAAS)	ICP-MS	ICP発光分光法(ICP-OES)	フレイム原子吸光法(FAAS)	ICP-MS	ICP-MS	③、⑥、⑦
Pb	分解方法	MW分解	MW分解	MW分解	酸分解(複数段)	酸分解(複数段)	MW分解	酸分解・アルカリ溶融混合	MW分解	フッ化水素酸	硝酸+フッ化水素酸	
	測定方法	ICP-MS	ICP質量分析法	ICP-MS	FAAS	FAAS	ICP-MS	ICP-OES	FAAS	ICP-MS	ICP-MS	③、⑥、⑦
As	分解方法	MW分解	MW分解	MW分解	—	—	MW分解	酸分解・アルカリ溶融混合	MW分解	フッ化水素酸	硝酸+フッ化水素酸	
	測定方法	ICP-MS	ICP質量分析法	ICP-MS			ICP-MS	水素化物発生原子吸光法	水素化物発生原子吸光法	ICP-MS	ICP-MS	④、⑦
T-Cr	分解方法	MW分解	MW分解	MW分解	—	—	MW分解	酸分解・アルカリ溶融混合	アルカリ溶融	フッ化水素酸	硝酸+フッ化水素酸	
	測定方法	ICP-MS	ICP質量分析法	ICP-OES			ICP-MS	ICP-OES	吸光光度法(ジフェニルカルバジド)	ICP-MS	ICP-MS	①、⑥、⑦
Se	分解方法	MW分解	MW分解	酸分解	—	—	MW分解	酸分解・アルカリ溶融混合	MW分解	フッ化水素酸	硝酸+フッ化水素酸	
	測定方法	ICP-MS	ICP質量分析法	水素化物発生原子吸光法			ICP-MS	水素化物発生原子吸光法	水素化物発生原子吸光法	ICP-MS	ICP-MS	④、⑦
Cu	分解方法	MW分解	MW分解	MW分解	酸分解(複数段)	酸分解(複数段)	MW分解	酸分解・アルカリ溶融混合	MW分解	フッ化水素酸	硝酸+フッ化水素酸	
	測定方法	ICP-MS	ICP質量分析法	ICP-MS	FAAS	FAAS	ICP-MS	ICP-OES	FAAS	フレイム原子吸光	ICP-MS	③、⑥、⑦
Zn	分解方法	MW分解	MW分解	MW分解	酸分解(複数段)	酸分解(複数段)	MW分解	酸分解・アルカリ溶融混合	MW分解	フッ化水素酸	硝酸+フッ化水素酸	
	測定方法	ICP-MS	ICP質量分析法	ICP-MS	FAAS	FAAS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-MS	③、⑥、⑦
Ni	分解方法	MW分解	MW分解	MW分解	酸分解(複数段)	酸分解(複数段)	MW分解	酸分解・アルカリ溶融混合	MW分解	フッ化水素酸	硝酸+フッ化水素酸	
	測定方法	ICP質量分析法	ICP質量分析法	ICP-MS	FAAS	FAAS	ICP-MS	ICP-OES	FAAS	ICP-MS	ICP-MS	③、⑥、⑦
Mn	分解方法	MW分解	MW分解	MW分解	酸分解(複数段)	—	MW分解	酸分解・アルカリ溶融混合	MW分解	フッ化水素酸	硝酸+フッ化水素酸	
	測定方法	ICP-MS	ICP質量分析法	ICP-OES	FAAS		ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS	v	⑥、⑦
V	分解方法	MW分解	MW分解	MW分解	酸分解(複数段)	—	MW分解	酸分解・アルカリ溶融混合	MW分解	フッ化水素酸	硝酸+フッ化水素酸	
	測定方法	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES		ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-MS	⑥、⑦
Hg	分解方法	MW分解	還元分解底質調査法5.14.1.1	加熱分解	—	—	硝酸-過マンガン酸カリウム還元分解(底質調査方法5.14.1)	酸分解・アルカリ溶融混合	硝酸+過塩素酸	フッ化水素酸	硝酸-過マンガン酸カリウム	
	測定方法	還元気化原子吸光法	還元気化原子吸光法	還元気化原子吸光法			還元気化原子吸光法	還元気化原子吸光法	還元気化原子吸光法	還元気化原子吸光法	還元気化-原子吸光法	⑤

		1	3	4	5	6	8	9	10	11	12	認証書方法識別
B	分解方法	アルカリ融解法	MW分解	アルカリ熔融	—	—	MW分解	酸分解・アルカリ熔融混合	MW分解	フッ化水素酸	硝酸+フッ化水素酸	
	測定方法	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES			ICP-MS	ICP-OES	ICP-IA	ICP-MS	ICP-MS	⑥、⑦
F	分解方法	アルカリ融解法	アルカリ融解法	燃焼管燃焼	—	アルカリ熔融	アルカリ熔融	—	アルカリ熔融	-	-	
	測定方法	吸光光度法	吸光光度法(ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法)	吸光光度法		吸光光度法	吸光光度法	—	吸光光度法(ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法)			①、②

土壌含有量(環境省告示第19号)

試験所 番号	元素	Cd	Hg	Se	Pb	As	F	B
1	分析方法(規格)	JIS K 0102 55.4	環告59号付表2	JIS K 0102 67.4	JIS K 0102 54.4	JIS K 0102 61.4	JIS K 0102 34.4 JIS K 0170-6	JIS K 0102 47.3
	測定方法	ICP-MS	還元気化原子吸光法	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	連続流れ分析法 蒸留・ランタン-ア リザリンコンプレキ ソン発色CFA法	ICP-OES
	特記事項			スペクトル干渉対 策: He コリジョン +KED。Co/C10比を一 定以上に管理。		スペクトル干渉対 策: He コリジョン +KED。Co/C10比を一 定以上に管理。	JIS K0102 34.4備考 9の回収率確認は未 実施。※メーカー推 奨メソッドによりハ ロゲン等の妨害対策 を実施。	
2	分析方法(規格)	JIS K 0102 55.3	環告59号付表2	JIS K 0102 67.2	JIS K 0102 54.3	JIS K 0102 61.2	JIS K 0102 34.4	JIS K 0102 47.3
	測定方法	ICP-OES	還元気化原子吸光法	水素化物発生原子吸 光法	ICP-OES	水素化物発生原子吸 光法	連続流れ分析法	ICP-OES
	特記事項					予備還元: 5W/V%ノ スכולビン酸-ヨウ 化カリウム溶液をサ ンプルに10%ポ リュウムで添加、 80°C/15分	連続流れ分析(蒸留 あり、CFA) 添加回収率102%, 99%	
3	分析方法(規格)	JIS K 0102 55.1	環告59号付表2	JIS K 0102 67.4	JIS K 0102 54.1	JIS K 0102 61.4	JIS K 0102 34.1	JIS K 0102 47.4
	測定方法	フレーム原子吸光法	還元気化原子吸光法	ICP-MS Agilent ICP-MS 8800	フレーム原子吸光法	ICP-MS Agilent ICP-MS 8800	ランタンアリザリン コンプレキソン吸光 光度法	ICP-MS Agilent ICP-MS 8800
	特記事項			内標 In 複数の質量数 (76, 77, 78)をH2リア クションモードで測 定し、検出値に差が ある場合は低いもの を採用。通常は78を 使用し今回の報告も 質量数78を採用し た。		内標 Rh 質量数75 He コリ ジョンモードで測定		内標 Be
4	分析方法(規格)	JIS K 0102 55.3	環告59号付表2	JIS K 0102 67.2	JIS K 0102 54.3	JIS K 0102 61.2	JIS K 0102 34.1	JIS K 0102 47.3
	測定方法	ICP発光分光分析法	還元気化 原子吸光法	水素化物発生 原子吸光法	ICP発光分光分析法	水素化物発生原子吸 光法	吸光光度法	ICP発光分光分析法
	特記事項	内標準法	絶対検量線法 検量線点数: 7点、 濃度範囲: 0.1~ 5.0ppb、決定係数: 1.0000	絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法 JIS K 0102 61.2 c) 3)の予備還元試薬: よう化カリウム 静置時間: 60分間	絶対検量線法 検量線点数: 6点、 濃度範囲: 1~20 μ g、決定係数: 0.9995	内標準法
5	分析方法(規格)	JIS K 0102 55.1	環告59号付表2	JIS K 0102 67.2	JIS K 0102 54.1	JIS K 0102 61.2	JIS K 0102 34.4	JIS K 0102 47.3
	測定方法	フレーム原子吸光法	還元気化原子吸光法	水素化合物発生原子 吸光法	フレーム原子吸光法	水素化合物発生原子吸 光法	連続流れ分析 (CFA)法	ICP-OES
	特記事項						n=2の検液(共に溶 出液の20倍希釈液: 測定に用いた希釈倍 率)で添加回収試験 を実施し、回収率 99.8、99.3%である ことを確認した。	
6	分析方法(規格)	JIS K0102 55.3	環告59号付表2	JIS K0102 67.2	JIS K0102 54.3	JIS K0102 61.2	JIS K0102 34.4	JIS K0102 47.3
	測定方法	ICP-OES	還元気化原子吸光 光度法	水素化物発生原子吸 光光度法	ICP-OES	水素化物発生原子吸 光光度法	連続流れ分析法 (CFA)	ICP-OES
	特記事項					As測定時 予備還元を使用した 試薬: よう化カリウ ム(200g/L)5mL、ア スכולビン酸 (10g/100mL)1mL、 静置時間: 60分間 静置	回収率(1回目)97% 回収率(2回目)99%	
7	分析方法(規格)	JIS K 0102 55.4	環告59号付表2	JIS K 0102 67.4	JIS K 0102 54.4	JIS K 0102 61.4	JIS K 0102 34.4	JIS K 0102 47.3
	測定方法	ICP-MS	還元気化原子吸光法	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	連続流れ分析(CFA)	ICP発光分光分析法
	特記事項	ヘリウムガス (4.3mL/min)によ るコリジョン		水素ガス (6.0mL/min)によ るコリジョン	ヘリウムガス (4.3mL/min)によ るコリジョン	ヘリウムガス (4.3mL/min)によ るコリジョン	ヘリウムガス (4.3mL/min)によ るコリジョン	添加回収は行ってい ない
	分析方法(規格)	JIS K 0102の各方法 に準じる	環告59号付表2: JIS K 0102の各方法 に準じる	JIS K 0102の各方法 に準じる	JIS K 0102の各方法 に準じる	JIS K 0102の各方法 に準じる	JIS K 0102 34.1	JIS K 0102の各方法 に準じる

試験所 番号	元素	Cd	Hg	Se	Pb	As	F	B
8	測定方法	ICP-MS	還元気化原子吸光法	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	吸光光度法	ICP-MS
	特記事項			コリジョンガス（ヘリウムモード）、リアクションガス（水素モード）使用において軽減はされるが、全ては解決できないと考えている。		コリジョンガス（ヘリウムモード）、リアクションガス（水素モード）使用において軽減はされるが、全ては解決できないと考えている。		
9	分析方法(規格)	JIS K 0102 55.3	環告59号付表2	JIS K 0102 67.3	JIS K 0102 54.3	JIS K 0102 61.2 (2019)	JIS K 0102 34.4 (2019)	JIS K 0102 47.3
	測定方法	ICP-OES 誘導結合プラズマ発光分析装置 Varian 730-ES	還元気化原子吸光法 還元気化全自動水銀測定装置 日本インストルメンツ マーキュリー/RA-3420	水素化物発生原子吸光法 原子吸光分析装置 Agilent 240FS AA	ICP-OES 誘導結合プラズマ発光分析装置 Varian 730-ES	水素化物発生原子吸光法 原子吸光分析装置 Agilent 240FS AA	連続流れ分析法 (CFA) オートアナライザ swAAT	ICP-OES 誘導結合プラズマ発光分析装置 Varian 730-ES
	特記事項						添加回収試験の実施：無	
10	分析方法(規格)	JIS K 0102 55.1	環告59号付表2	JIS K 0102 67.2	JIS K 0102 54.1	JIS K 0102 61.2	JIS K 0102 34.1	JIS K 0102 47.3
	測定方法	フレイム原子吸光法	還元気化原子吸光法	水素化物発生-原子吸光法	フレイム原子吸光法	水素化物発生-原子吸光法	ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	ICP 発光分光分析法
	特記事項							
11	分析方法(規格)	JIS K 0102	JIS K 0102	JIS K 0102	JIS K 0102	JIS K 0102	JIS K 0102 34.4	JIS K 0102
	測定方法	ICP-MS	還元気化原子吸光	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	吸光光度法	ICP-MS
	特記事項	スペクトル干渉対策：リアクションガス（ヘリウム）使用		スペクトル干渉対策：リアクションガス（ヘリウム）使用	スペクトル干渉対策：リアクションガス（ヘリウム）使用	スペクトル干渉対策：リアクションガス（ヘリウム）使用	添加回収率(備考9)：85.75%、88.58%	スペクトル干渉対策：リアクションガス（ヘリウム）使用
12	分析方法(規格)	JIS K 0102	環告59号付表2	JIS K 0102	JIS K 0102	JIS K 0102	--	JIS K 0102
	測定方法	ICP-MS	還元気化原子吸光法	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	--	ICP-MS
	特記事項					スペクトル干渉対策：普段は希釈倍率を大きく(×500)する。		
		③、⑥、⑦	⑤	④、⑦	③、⑥、⑦	④、⑦	①、②	⑥、⑦

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 0402-2

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) , ひ素 (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) , ほう素 (B) 及びふっ素 (F) の 12 成分の全含有率, 及び平成 15 年環境省告示第 19 号 (1 mol/L 塩酸溶出 土壤含有量調査法) により分析した Cd, Hg, Se, Pb, As, B 及び F の 7 成分の分析値を認証した土壤標準物質である。

本標準物質は, 土壤に含まれるこれらの成分の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, その値を認証値と比較することにより試料の分析値が妥当であるかどうかを判断するのに有用である。

表 1 認証値 (1) 成分の全含有率

成分	認証値±不確かさ ^{注1)} (全含有率) mg/kg			所間標準偏差 ^{注2)} (SD) mg/kg	採用 データ数 (N)	分析方法 本文中 認証値の決定方法 1. 参照
Cd	31.0	±	1.3	1.8	10	③, ⑥, ⑦
Pb	45.7	±	5.2	7.3	10	③, ⑥, ⑦
As	38.6	±	4.2	5.0	8	④, ⑦
T-Cr	53.4	±	2.5	2.9	8	①, ⑥, ⑦
Se	24.8	±	2.3	2.7	8	④, ⑦
Cu	13.5	±	0.6	0.9	10	③, ⑥, ⑦
Zn	78.6	±	8.5	11.9	10	③, ⑥, ⑦
Ni	10.6	±	0.5	0.6	9	③, ⑥, ⑦
Mn	755	±	70	91	9	⑥, ⑦
V	76.6	±	4.2	4.5	7	⑥, ⑦
Hg	2.0	±	0.2	0.2	8	⑤
B	48.4	±	8.0	9.6	8	⑥, ⑦
F	312	±	56	53	6	①, ②

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, $(t \times SD)/\sqrt{N}$ 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。

表2 認証値 (2) 環境省告示第19号による土壤含有量

成分	認証値±不確かさ ^{注3)} (土壤含有量) mg/kg			所間標準偏差 ^{注4)} (SD) mg/kg	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
Cd	27.8	±	0.8	1.2	12	③, ⑥, ⑦
Hg	1.1	±	0.1	0.2	12	⑤
Se	9.5	±	0.5	0.8	12	④, ⑦
Pb	31.9	±	0.9	1.4	12	③, ⑥, ⑦
As	17.0	±	1.2	1.8	12	④, ⑦
B	24.9	±	1.4	2.2	12	⑥, ⑦
F	98.5	±	6.6	9.8	11	①, ②

注3) 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、 $\times SD)/\sqrt{N}$ で計算した($t:t$ 分布表による)。

注4) 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。

使用上の注意

1. 最少試料採取量は、均質性及び認証値決定の分析の観点から、全含有率は0.5g、環境省告示第19号は6g以上とする。
2. 本標準物質は、乾燥質量で認証しているため、含水率を求めて補正する。含水率を求めるための乾燥方法は、環境省告示第19号の二項により、105℃で約4時間乾燥とし、含水率を確認するために乾燥処理を行った試料は分析に用いてはならない。
3. 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。
4. 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。
5. 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。
6. 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、SDS(安全データシート)を参照し、取り扱いには注意する。また、本標準物質を廃棄する場合には、関連法規、条例等を遵守すること。

保管上の注意及び認証値の安定性(有効保存期間及び有効保存期限)

本標準物質は、分析対象物質の汚染がない冷暗所に保管する。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。

日本分析化学会では定期的に安定性試験を行い、その結果から有効保存期間及び有効保存期限を決めて、ホームページにおいて報告する(本認証書の追加情報を参照のこと)。

計量トレーサビリティ

分析値は、公定法や既知の情報に基づく方法等、標準物質委員会により妥当性が確認された分析方法を用いて得られたものである。

標準物質の調製方法

本標準物質は、認証標準物質であるJSAC 0403に真砂土を加え6倍に希釈したものであり、50

g を褐色ガラス瓶に入れてある。原料となった認証標準物質 JSAC 0403 は、福岡県北九州市近郊の山林で採取した褐色森林土を原料として用い、異物を除去した後、環境省告示に対応する 8 種類の元素を含む塩類の溶液を添加し、浸透、乾燥を行い、アルミナボールミル用いて粉碎、微細化し、106 μm 目の篩いにかけたものである。

均質性の確認

作製した候補標準物質を、認証値決定共同実験前に、全分析（全含有率）について均質性試験を実施し、十分な均質性の水準があることを確認している。詳細については、開発成果報告書^{文献1)}を、また原料とした JSAC 0403 の調製については開発成果報告書^{文献2)}を参照のこと。

認証値の決定方法

本標準物質の認証値は、別記の能力のある 12 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を、別記の日本分析化学会標準物質委員会で評価、審議し決定している。すなわち、対象元素を全分析では 13 元素、環境省告示第 19 号では 7 元素とした。配付した共同実験試料について、その全分析では乾燥質量での元素の全含有率 (mg/kg) を求め、環境省告示第 19 号では、乾燥後土壌 1 kg 当たりの土壌含有量 (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（全含有率）

(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、ふっ化水素酸分解法（マイクロウェーブ法を含む）など、全分析を目的とした前処理方法を用いた。例えば、Cd, Pb, As, Cr, Se, Cu, Zn, Ni, Mn, V については、マイクロウェーブ法が約半数で、その他に、ふっ化水素酸分解法に、硝酸分解、過塩素酸分解等を組み合わせた例や、アルカリ融解法（酸分解併用を含む）など様々な分解方法が適用された。Hg では、硝酸一過マンガン酸カリウム分解が多く用いられ、B 及び F ではアルカリ融解が主に用いられた。初回ロット生産時との比較では、新たにマイクロウェーブ分解法が用いられていることが特徴的である。

(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、下記のような分析方法が用いられた。

①吸光光度法、②連続流れ分析法、③フレイム原子吸光法、④水素化物発生原子吸光法、⑤還元酸化原子吸光法、⑥誘導結合プラズマ発光分光分析法、⑦誘導結合プラズマ質量分析法

2. 環境省告示第 19 号分析法（土壌含有量）

(1) 前処理方法

環境省告示第 19 号の分析法は、土壌汚染対策法に係る環境省平成 15 年告示第 19 号「土壌含有量調査に係る測定方法を定める件」（平成 15 年 3 月 6 日、平成 31 年 3 月 20 日改正）に従うこととした。

(2) 定量方法

各成分の定量は、表 2 に示す JIS K 0102 [工場排水試験方法]などに記載される分析方法が用いられた。初回ロット生産時との比較では、F 分析において新たに連続流れ分析法 (CFA) が多く用いられた。分析方法の数字は、1. 全分析の(2)定量方法と同じ。

3. 共同実験の実施期間

共同実験は 2019 年 3 月から 2019 年 5 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、スミルノフ・グラブス法を用いて G 値 (ISO 5725-2 7.3.4) を計算し、有意水準 1% に含まれる測定値を外れ値として棄却した。有意水準 1%～5% のデータについ

ては、測定ミスや計算ミスがないことを試験所に確認し、統計処理に含めることとした。通常の統計手法による平均値、平均値の95%信頼区間($U_{95\%}$)及び所間標準偏差(SD)を求め、 $U_{95\%}$ の値が平均値に対して20%以下であることを確認して認証値とし、表1及び表2に示した。

認証日付 2019年11月8日

認証値決定に協力した分析機関 (五十音順)

いであ株式会社
株式会社 エクスラン・テクニカル・センター
株式会社 沖縄環境分析センター
株式会社 環境管理センター 技術センター
株式会社 湘南分析センター
タナベ環境工学株式会社
株式会社 東京環境測定センター
東北緑化環境保全株式会社 環境分析センター
株式会社 土木管理総合試験所
株式会社 日本総合科学
三浦工業株式会社 環境事業本部
株式会社 理研分析センター

(以上 12 機関)

生産及び頒布機関 公益社団法人 日本分析化学会

調製機関 環境テクノス株式会社 (北九州市戸畑区中原新町 2-4)

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	佐野 友春	(国研)国立環境研究所
委員	三浦 正寛	富士フイルム和光純薬(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： 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	岡田 章	元東芝環境ソリューション(株)
委 員	内田 丈晴	(一財)化学物質評価研究機構
委 員	江原 崇子	いであ(株)
事務局	小島 勇夫	(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	大澤 隆雄	(公社)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 0402-2」
2019年11月 公益社団法人 日本分析化学会
- 2) 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, 0403」
2006年3月 社団法人 日本分析化学会

追加情報

本標準物質の追加情報として、本学会ホームページの「日本分析化学会の標準物質」に公開されている。

1. 開発成果報告書「無機成分分析用土壌認証標準物質 JSAC 0402-2」
2. SDS (製品安全データシート)
3. 日本分析化学会の認証標準物質の安定性、有効保存期間及び有効保存期限について
4. 安定性試験の結果
5. 日本分析化学会の認証標準物質のトレーサビリティについて

問合せ先

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
ホームページ : <https://www.jsac.or.jp/>