

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。

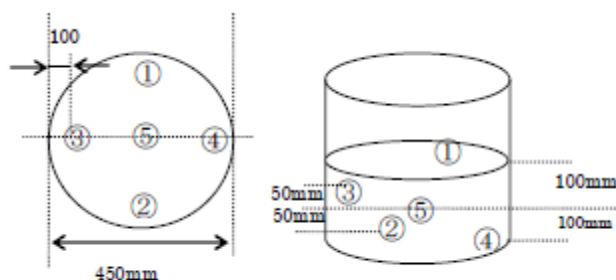


図 1 試料採取箇所

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。