

開発成果報告書

**有害金属成分分析用
汚染土壌認証標準物質（褐色森林土）**

JSAC 0461

JSAC 0462

JSAC 0463

JSAC 0464

JSAC 0465

JSAC 0466

2007 年 10 月

社団法人 日本分析化学会

目 次

	ページ
1. はじめに	1
2. 標準物質候補の作製	2
2.1 汚染土壌作製目標濃度	2
2.2 作製方法の特徴	2
2.3 原料土壌の精製	3
2.4 基材の作製	3
2.5 予備作製とその試験結果	3
2.6 標準物質候補の調製	4
2.7 均質性の評価	5
3. 認証値決定のための共同実験	9
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）	10
4.1 報告データ	10
4.2 ロバスト法 σ スコアによる実験結果の評価	13
4.3 認証値の決定	13
4.4 標準物質の認証値の不確かさの決定	15
4.5 含有率の値付けのための基礎データ	16
4.6 認証値の利用の仕方	19
4.6.1 認証値の不確かさと所間標準偏差の関係	19
4.6.2 所間標準偏差（ <i>NIQR</i> ）を利用する場合	20
4.6.3 認証値の不確かさを利用する場合	21
5. 認証書	23
6. おわりに	23
文献	23
付属資料	
1. 有害金属成分分析用汚染土壌標準物質認証値決定共同実験実施要領	
2. 土壌中金属成分全量分析における試料の前処理方法	
3. 有害金属成分分析用汚染土壌標準物質共同実験 分析結果・分析条件報告シート	
4. 認証書 JSAC 0461, JSAC 0462, JSAC 0463, JSAC 0464, JSAC 0465, JSAC 0466 有害金属成分分析用汚染土壌認証標準物質（褐色森林土）	

1. はじめに

環境分析に対応する無機成分分析用土壌認証標準物質として、日本分析化学会をはじめに有害金属成分 11 成分の含有率を認証した褐色森林土 JSAC 0401 及び火山灰 JSAC 0411 を開発¹⁾、2000 年より頒布してきた。そして平成 15 年環境省告示第 19 号²⁾において、土壌汚染対策法に準拠した 1 mol/L 塩酸による溶出 (Cd など 7 元素) あるいは $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$ 溶液による溶出 (Cr^{6+}) による含有量評価が導入されると学会はいち早くこれに対応する土壌認証標準物質として JSAC 0402 及び JSAC 0403 (いずれも褐色森林土) を開発³⁾し、新しい需要に対応してきた。なお、JSAC 0402, 0403 は単に環境省告示第 19 号に対応する成分の溶出値のみならず、告示指定の 8 成分 (但し、 Cr^{6+} は全 Cr として) に Cu, Ni, Mn, Zn, V を加えた 13 成分の全分析含有率も認証値としている。これらの、これまで開発し頒布してきた土壌認証標準物質の特徴は、認証対象成分の土壌中含有率が高低の 2 水準で一組としたこと、そしてそれらの濃度は環境中の実際濃度に近いレベルにおいたことである。

これに対して今回は、工場跡地調査などを含めて、より広範囲の土壌中金属成分分析のために、上記標準物質の濃度域より濃度の高い標準物質の開発を行った。また、濃度も高低 2 水準のみでなく、6 水準として蛍光 X 線分析における検量線の作成も視野に入れた。

以上から、本学会では明治大学理工学部中村利廣教授を委員長とする「汚染土壌標準物質作製委員会」を組織し、2006 年 10 月に第 1 回委員会を開催、新規土壌標準物質の開発の実施に入った。委員会名簿は表 1 のとおりである。

表 1 汚染土壌標準物質作製委員会委員名簿

	氏名	所属
委員長	中村 利廣	明治大学 理工学部
委員	浅田 正三	(財)日本品質保証機構 JIS 認証事業部
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) マネジメント支援部
委員	岡田 章	(株)テルム 環境エンジニアリング本部
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	中野 和彦	大阪市立大学大学院 工学研究科
委員	濱本 亜希	環境テクノス(株) ひびき研究所
委員	坂東 篤	(株)堀場製作所 分析センター
委員	村上 雅志	(株)住化分析センター 東京営業所
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会 社会貢献活動部門
オブザーバー	吉原 登	環境テクノス(株) ひびき研究所
事務局	柿田 和俊	(社)日本分析化学会 社会貢献活動部門
事務局	坂田 衛	(社)日本分析化学会 社会貢献活動部門
事務局	瀧本 憲一	(社)日本分析化学会 社会貢献活動部門

開発にあたっての方針は、主に下記のような点が取り決められた。

- ① 原料土壌は森林土壌を用い、認証対象成分は有害成分としての Cd, Pb, Cr, As, Hg, Se の 6 成分、濃度レベルは最高 1 g/kg レベル(1.2 ～1.5 g/kg, ただし Hg は 0.12 g/kg)で 5 段階の濃度となるよう成分の添加を行い、無添加を含めた 6 水準とする。
- ② 値決めはこれまでと同じく、分析技術レベルの高い試験機関の参加による共同実験方式とする。標準物質候補の調製は環境テクノス(株)に委託する。

分析共同実験は選定された試験機関リストに基づいて参加の勧誘を行い、これに応じた 22 機関の参加によって 2006 年 11 月から翌 2007 年 1 月の間に実施された。2 月半ばまでに集められた結果について統計処理と解析、委員会での検討が行われ、認証値が決定された。

以下にその詳細を報告する。

2. 標準物質候補の作製

2.1 汚染土壌作製目標濃度

はじめに、作製する汚染土壌の認証対象成分を Cd, Pb, As, Se, Cr, Hg の 6 成分、その濃度水準を 6 水準とし、各水準の汚染成分目標濃度を表 2 のように設定した。

表 2 目標濃度

(単位 : mg/kg)

	1 水準目* (無添加)	2 水準目	3 水準目	4 水準目	5 水準目	6 水準目
Cd	0.473	75	150	300	600	1200
Pb	24.32	75	150	300	600	1200
As	18.66	75	150	300	600	1200
Se	0.446	75	150	300	600	1200
Cr	110.49	150	250	500	750	1500
Hg	0.0757	7.5	15	30	60	120

* 1 水準目は無添加なのでこの値は原料土壌の実測含有率

2.2 作製方法の特徴

土壌に有害金属物質を含有させる方法としては、これまで当該金属化合物の水溶液を土壌と混合し、のち焼成して金属化合物を安定化する方法を採用してきた。しかし、表 2 のように、今回の汚染土壌標準物質シリーズは、金属含有率がかなり高い域にあるものを設定している。ここで対象成分の塩類溶液を土壌に直接混合して製造する方法をとると、濃度水準が多いので水分蒸発などの作業性が悪く、また製造中に金属化合物の形態が一様でなくなる可能性やガス発生による安全問題が懸念された。そこで製造法としてはあらかじめ金属成分を計算量を含ませた土壌（基材と称する）を原料土壌で希釈する乾式のマスタ

一バッチ方式を採用することとした。すなわち、まず金属化合物粉末と土壌のほぼ 1 : 1 の混合物を、均質化が容易なように元素ごとに少量(200 ~ 300 g)作製し、焼成して安定化させ、粉碎した。これを基材とする。基材に用いる金属化合物は焼成にも安定な形態のものとして主として酸化物を用いた。そして基材の計算量を標準物質の原料土壌と混合して成分の希釈を行い、次いで均質化して標準物質候補とする。なお、Hg については他の 5 元素の約 1/10 の濃度とし、またその揮発性に対処して土壌粒子との結合を強めるため、塩類の低濃度水溶液を基材用土壌と混合する方式をとった。

2.3 原料土壌の精製

北九州市近郊の山林より採取した約 100 kg の褐色森林土について、まず 2 mm 目の篩で篩い、通過分を水を張った大型バットに入れ、混合・懸濁させた。静置後、上澄みを流し、また水を加えて攪拌し、浮遊物質を除去する操作を繰り返した。最終デカンテーション後、2 ~ 3 日間天日乾燥した。次いで小型バットに移し、乾燥機中、90℃で約 20 時間乾燥した。得られた土塊をアルミナボールミルに入れ、30 rpm で 2 時間粉碎し、振動式篩機にかけ、106 μ m 目通過分を集めた。さらにこれを V 型ブレンダーでよく混合した。収量約 90 kg。これを原料土壌とした。その主要成分分析結果を表 3 に示す。

表 3 原料土壌主要成分 (単位 : %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total Fe	CaO	MnO	MgO	強熱減量	水分
59	21	4.4	0.50	0.07	1.0	9.1	3.2

2.4 基材の作製

表 4 に示す試薬それぞれと基材用土壌*を質量比ほぼ 1 : 1 (100 ~ 150 g ずつ)の割合でよく混合し、少量の水を加えて混練したのち焼成した。焼成温度はそれぞれの金属の熱揮散を考慮し、高温(max.800℃)、中温(max.400℃)、低温(max.200℃)と設定した。焼成物はアルミナボールミルで粉碎し、106 μ m 目の篩で篩い分け、篩通過分を集めてよく混合し、成分ごとに 200~300g ずつ調製して基材とした。

- * 吸水・保水性の高い粘土（焼き物用）乾燥微粉を用いた。また水銀についてはその揮発性への対策として土壌粒子との結合を強めるため試薬は水溶液として添加し、
試薬：粘土の比は約 1 : 10 とした。水銀化合物の試薬は硝酸水銀 (II)・n 水和物
(Hg(NO₃)₂ (II)・nH₂O、Hg として 47%、n が約 5.6) である。

作製後の基材中対象成分分析結果を表 4 に示す。

表 4 基材作製に用いた試薬とその基材中成分濃度

成分	使用試薬	成分濃度 %		成分	使用試薬	成分濃度 %
Cd	CdO	46.1		Se	Na ₂ SeO ₃	20.9
Pb	PbO	42.0		Cr	CrO ₃	29.8
As	As ₂ O ₃	18.9		Hg	Hg(NO ₃) ₂	4.25

2.5 予備作製とその試験結果

作製した基材を用い、原料土壌と計算量混合して各水準ごとに少量のテスト材を試作し、波長分散型蛍光 X 線分析装置で元素分析を行ったところ、いずれの成分も蛍光 X 線強度とテスト材中目標濃度とは良い直線関係を示したのでこの作製方法は妥当であると判断した。

2.6 標準物質候補の調製

各水準ごとに 13 kg の標準物質候補の作製を目標とし、原料土壌及び基材を所定量配合して大型回転式ミキサーで混合した。次いでジェットミル型粉砕器で処理して、平均粒径約 4 μm、最大粒径約 50 μm 以下の微細粒子を得た。ここで微細粒子としたのは次の均質化に有利をはかるため、及び蛍光 X 線分析における粒度分布効果を減殺するためである。微粉末はさらに V 型ブレンダーで 1 時間(30 rpm)混合し、均質化をはかった。この段階での混合に用いた基材の量、原料土壌の量、及び混合品における各元素の濃度は表 5 に示す通りである。混合品濃度は表 2 の目標濃度を達成していることが分かる。

表 5 基材及び原料土壌採取量及び混合品中成分濃度

		Cd	Pb	As	Se	Cr	Hg
基材秤取量 g	1 水準目	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	2 水準目	2.102	1.582	3.887	4.638	2.849	2.294
	3 水準目	4.217	3.906	9.046	9.305	7.215	4.588
	4 水準目	8.447	8.546	19.363	18.634	18.120	9.177
	5 水準目	16.909	17.830	39.999	37.294	29.023	18.356
	6 水準目	33.877	36.404	81.263	74.620	61.764	36.709
原料土壌秤取量 kg	1 水準目	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
	2 水準目	12.98	12.98	12.98	12.98	12.98	12.98
	3 水準目	12.96	12.96	12.96	12.96	12.96	12.96
	4 水準目	12.92	12.92	12.92	12.92	12.92	12.92
	5 水準目	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84	12.84
	6 水準目	12.68	12.68	12.68	12.68	12.68	12.68
混合品中濃度 mg/kg	1 水準目	0.47	24.3	18.7	0.45	110	0.076
	2 水準目	75.0	75.4	75.1	75.0	176	7.58
	3 水準目	150	150	150	150	276	15.1
	4 水準目	300	300	300	300	525	30.1
	5 水準目	600	600	600	600	774	60.1
	6 水準目	1202	1200	1200	1200	1524	120.1

2.7 均質性の評価

各水準で混合後の粉体それぞれをステンレス鋼製円筒容器(30 L)に移して表面を水平にならした。このときの土壌層の深さは約 200 mm であった。この状態で土壌層表面下 18 mm の層から 18 mm 深さごとに 10 層を想定し、各層から試料 1 点を採取した。採取点は図 1 に示すように中心部で 2 点、直交する直径線上で器壁から 50 mm の点で 2 点ずつ計 8 点、合計 10 点で、各点で試料を 30 g ずつ採取した。したがって試料数は各水準ごとに 10 点、6 水準で総計 60 点である。採取した試料は次の各項の均質性試験に供した。

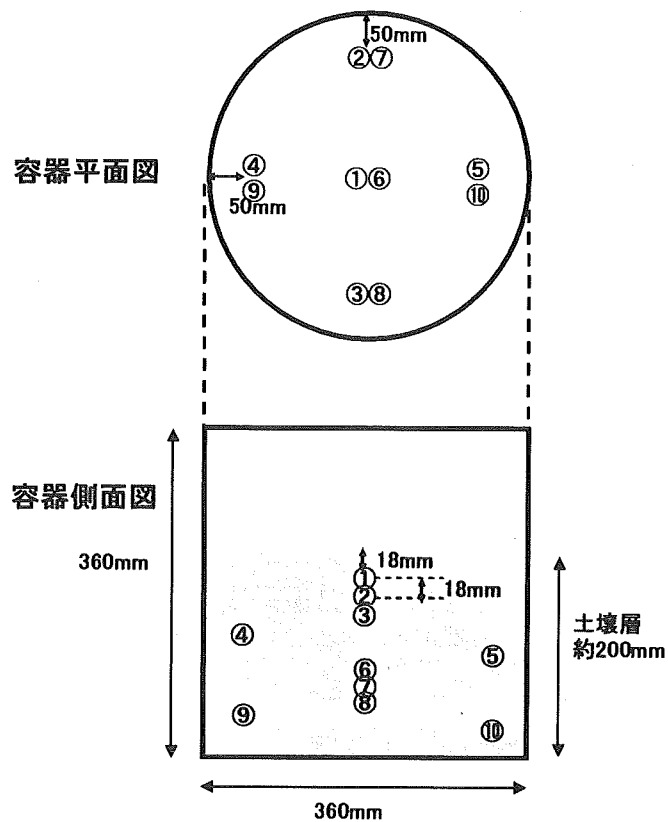


図1 均質性試験のための試料採取点

(1) 粒径分布

粒径分布はレーザ回折・散乱式粒径分布測定装置によって測定した。図2に測定結果を示す。図中上部3点は1水準目についての3点の測定結果を示す。その粒径分布パターンは類似して水準内の均質さを示している。中段及び下段の5点は、2～6水準の各1点の測定結果を示す。これも粒径分布パターンはよく似ており、水準間の均質さを示している。これらの結果から、この標準物質候補は全体として均質であるといえる。

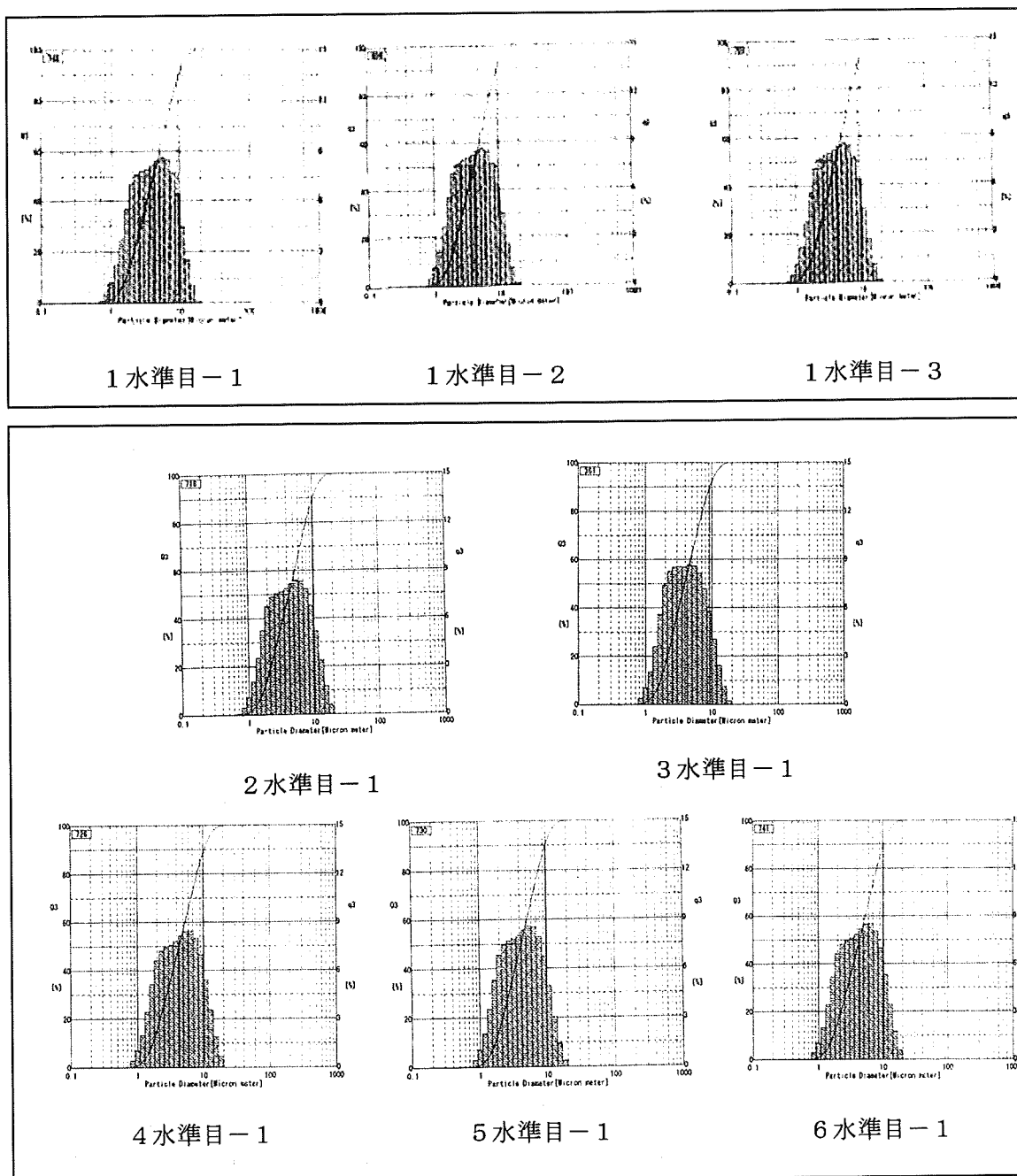


図 2 粒径分布図

(2) 成分分析

化学分析及び蛍光 X 線分析によって成分分析を行い、均質性を評価した。

表 6 に各水準の化学分析の結果を示す。化学分析では採取した試料 10 点のうち図 1 に示す偶数番号 5 点について 2 回の分析 (水準当たり $n=10$) を行った。その分析結果の、水準及び成分ごとの平均値 (*mean*) 及び相対標準偏差 (*RSD*) を示したものである。

蛍光 X 線分析では採取した水準当たり 10 点の試料について、各 2 回の分析を行った（水準当たり $n=20$ ）。そのうち 2 番目に濃度の高い 5 水準目の試料 10 点についての分析結果を表 7 に示す。（波長分散型分析装置を使用）

表 6 及び表 7 の *RSD* が全体として低いことより、各濃度水準とも均質性は十分であると判断した。

参考として、6 水準目（最高濃度）について、プレスでディスク状に成形したブリケットの表面 1/4 ずつを、波長分散型蛍光 X 線分析で照射位置を変えることによって測定し、表面均質性を調べた。結果を表 8 に示す。この結果も *RSD* は表 6 表 7 と同様、全体として低く、試料が均質であることを支持している。

表 6 化学分析結果の平均値及び *RSD*

水準	Cd		Pb		As		Se		Cr		Hg	
	Mean mg/kg	RSD %	Mean mg/kg	RSD %	Mean mg/kg	RSD %	Mean mg/kg	RSD %	Mean mg/kg	RSD %	Mean mg/kg	RSD %
1	0.462	3.1	24.8	2.2	22.1	2.2	0.423	2.4	100	1.9	0.070	3.0
2	75.2	1.1	75.5	1.0	75.0	2.1	74.9	2.3	155	0.89	7.87	1.6
3	150	0.99	154	0.97	139	3.6	150	2.0	237	2.8	14.6	0.41
4	307	0.89	306	1.2	286	2.2	305	3.4	498	0.51	29.1	0.73
5	602	1.6	612	0.52	580	0.93	603	2.4	748	2.7	54.9	1.1
6	1200	2.4	1220	2.5	1180	3.6	1210	0.54	1510	1.3	107	1.5

表 7 5 水準目の蛍光 X 線分析結果（バックグラウンド補正済み。単位：mg/kg）

試料No/回	Hg	Cd	Pb	As	Se	Cr
1-1	58.69	553.4	769.3	610.0	609.8	825.9
1-2	60.75	558.0	771.1	608.5	615.7	836.0
2-1	59.17	575.4	768.1	609.1	613.2	819.1
2-2	61.38	558.2	775.9	608.9	612.5	824.5
3-1	56.29	563.6	768.5	606.4	615.1	823.2
3-2	60.52	552.8	772.8	612.0	616.0	821.6
4-1	61.35	545.8	771.9	609.3	614.6	827.5
4-2	58.66	565.9	771.1	607.4	614.5	815.7
5-1	56.62	582.2	771.4	614.5	616.1	827.3
5-2	61.11	570.6	777.0	606.5	614.5	824.5
6-1	58.24	580.3	776.8	607.1	615.8	828.2
6-2	61.73	568.9	778.2	611.4	615.7	816.7
7-1	66.44	578.5	773.7	611.8	613.2	825.4
7-2	54.67	565.2	777.0	613.8	616.3	827.5
8-1	59.15	569.5	778.0	604.1	616.0	822.9
8-2	56.98	586.4	776.9	618.1	614.3	822.7
9-1	57.07	577.4	775.6	610.1	616.7	833.8
9-2	56.55	591.6	781.2	618.0	614.9	827.6
10-1	61.55	594.1	776.1	616.2	616.9	824.1
10-2	60.50	578.6	778.3	608.0	615.6	823.6
Mean	59.37	570.8	774.4	610.6	614.9	824.9
σ_{n-1}	2.68	13.20	3.71	3.90	1.69	4.88
RSD %	4.51	2.31	0.479	0.639	0.274	0.591

表 8 6 水準目成形体表面均質性評価（蛍光 X 線測定強度のばらつき）

元素 ディスク 四半部 No.	Cd	Pb	As	Se	Cr	Hg
1	0.405	1.36	0.894	4.93	0.499	0.189
2	0.414	1.39	0.869	5.00	0.513	0.202
3	0.398	1.39	0.893	4.99	0.520	0.176
4	0.409	1.39	0.884	4.98	0.517	0.194
平均	0.407	1.38	0.885	4.98	0.512	0.190
σ_{n-1}	0.0068	0.0163	0.0115	0.0309	0.0093	0.0111
RSD %	1.67	1.18	1.30	0.621	1.82	5.81

福岡県工業技術センター機械電子研究所測定

3. 認証値決定のための共同実験

表 6、表 7 の数値と、表 2 の目標濃度を比較すれば作製した汚染土壌は目標濃度をほぼ達成していることがわかる。

作製された 6 濃度レベルの土壌認証標準物質候補について、指定された 6 成分(Cd, Pb, As, Se, Cr, Hg)の含有率の認証のため、分析共同実験を実施した。共同実験参加試験機関はあらかじめ行った調査で参加の意志を表明した以下の 22 機関である。（五十音順）

いであ(株) 東京支社環境コンサルタント事業部環境化学グループ
 エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 応用技術部
 (株)環境管理センター 分析センター
 (株)環境総合テクノス 計測分析所
 環境テクノス(株) ひびき研究所
 クリタ分析センター(株) 環境試験 1 部
 (株)コベルコ科研 神鉄事業所分析室
 JFE テクノリサーチ(株) 京浜事業所分析グループ
 (株)島津テクノリサーチ 分析本部試験分析部
 (株)住化分析センター 大分事業所環境科学グループ
 中央大学 理工学部応用化学科
 中外テクノス(株) 環境事業本部分析技術室
 帝人エコサイエンス(株) 茨木技術所精度統括室
 (株)テルム 環境エンジニアリング本部
 (株)東海テクノリサーチ 業務部第 2 分析課
 (株)ニッテクリサーチ 環境技術部
 日鐵環境エンジニアリング(株) 環境テクノ事業部分分析グループ
 (株)日鐵テクノリサーチ 関西事業所環境技術グループ
 (財)日本環境衛生センター 環境科学部

ノーステクノリサーチ(株) 営業部
(株)堀場製作所 分析センター
三菱マテリアル資源開発(株) 環境技術センター

これらの試験機関に 2006 年 11 月、試料 6 点とともに 共同実験実施要領、参考資料(試料前処理法マニュアル：アルカリ融解法及びふっ化水素酸法)、結果報告用紙を送付した。分析対象は上記の 6 成分の全分析で、分析方法は指定せず、前処理法も含め、適用した方法の報告を求めた。

各試験機関からの分析結果報告は 2007 年 2 月半ばまでに集まり、統計処理のうえ、委員会の検討に付された。

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値(平均値)を、全機関の報告値から計算されたロバスト法 z スコアとともに表 9 に示す。なお、結果の全機関の平均より外れが大きかったいくつかの試験機関にはその部分について再試験を依頼したが、その結果も記載した。

表 9 で再試験データは表右端に追記したかたちとなっている。しかし、再試験データすべてが採用されたわけではなく、平均よりのはずれがより大きくなった場合は元のデータを採用している例もある。採用されなかった数値は括弧付きで示してある。

試料の前処理については、ふっ化水素酸分解法(過塩素酸+硝酸+ふっ化水素酸による分解)及びアルカリ融解法のマニュアルを配布したが、酸分解については、塩酸も添加するとか、硫硝酸(ケルダール)分解、マイクロウェーブによる密閉酸分解、硫硝酸過マンガン酸カリウム分解などマニュアル記載以外の種々の方法が採用されていた。

共同実験では分析方法の指定は行わなかったが、殆どの試験機関では JIS K 0102 工場排水試験方法や、底質調査方法(昭 63 環境庁告示)を採用していた。採用された分析方法は 10 種類に及んだ(表 12、表 13)。なお、表中、吸光光度法とは Cr についてのジフェニルカルバジド吸光光度法(JIS K 0102 65.1.1)であり、蛍光光度法とは Se を 3,3'-ジアミノベンジジン錯体とし、溶媒抽出液したものについて行われたもの(JIS K 0102 に記載なし)である。

表 9 汚染土壤認証標準物質 共同実験 結果

單位 mg/kg

分析箇所号	1	3	5	6	7	8	9	11	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	4	10	6再	4再	21再	15再	16再	24再
水灌1 Cd	<1	3.098	<1	<1	0.482	<1	0.000	<1	0.192	0.118	0.197	0.314	0.159	<1	<1	0.410	1.606	<1	<1	0.951	<1	<1						
z-score		6.937			0.419		-0.783		-0.306	-0.490	-0.292	0.000	-0.388			0.240	3.219			1.586								
水灌1 Pb	25.255	24.115	25.905	25.255	24.655	22.410	23.865	28.025	25.285	25.330	18.130	28.130	9.514	29.955	26.505	22.335	12.755	23.995	27.585	23.230	14.000	22.225						
z-score	0.344	-0.107	0.602	0.344	0.107	-0.782	-0.206	1.441	0.356	0.374	-2.476	1.483	#	#	#	#	#	#	#	#	#	-0.855						
水灌1 As	21.735	25.280	20.710	24.435	18.915	22.510	21.325	21.825	20.615	20.250	(16.895)	14.045	24.980	22.460	20.090	20.285	25.715	21.905	22.510	(8.0365)	18.000	23.785				20.480	16.190	
z-score	0.357	2.119	-0.153	1.699	-1.045	0.742	0.153	0.401	-0.200	-0.382	-2.049	-3.466	1.970	0.717	-0.461	-0.364	2.335	0.441	0.742	-6.453	-1.500	1.376				-0.267	-2.400	
水灌1 Se	<1	1.009	<1	<1	0.453	<1	0.295	<1	0.274	0.385	0.79715	0.748	0.430	<1	0.911	0.606	0.426	<5	<1	0.162	<1	<1				0.548	(0.12389)	
z-score		1.939			0.039		-0.500		-0.571	-0.191	1.215	1.047	-0.039		1.602	0.562	-0.053			-0.954						0.365	-1.083	
水灌1 T-Cr	100.860	97.655	101.800	(90.36)	112.000	120.700	103.300	85.825	193.700	105.200	74.490	109.550	71.090	73.500	97.155	84.600	80.990	95.515	86.640	73.905	54.500	104.150	106.250				(91.4)	
z-score	0.295	0.066	0.356	-0.389	1.020	1.587	0.454	-0.684	6.341	0.577	-1.423	0.861	-1.644	-1.487	0.053	-0.764	-0.999	-0.053	-0.631	-1.461	-2.724	0.509	0.646				-0.321	
水灌1 Hg	<1		<1	<1	0.07680	0.06541	0.08927	0.08851	0.04755	0.07537	0.05878	0.07740	0.09324		0.07588	0.04398	(0.099275)	<1		0.05663	<1	<1			0.07			
z-score					0.300	-0.537	1.217	1.161	-1.850	0.195	-1.025	0.344	1.509		0.232	-2.113	-0.986			-1.183					-0.195			
水灌2 Cd	74.400	70.145	76.880	73.990	76.100	68.485	72.655	74.895	83.055	70.555	69.175	77.625	81.550	65.485	75.730	70.505	76.660	75.525	70.300	65.050	73.000	76.555						
z-score	0.045	-0.897	0.595	-0.045	0.422	-1.265	-0.341	0.155	1.963	-0.806	-1.112	0.760	1.629	-1.929	0.340	-0.817	0.546	0.295	-0.863	-2.026	-0.265	0.523						
水灌2 Pb	70.460	70.955	74.090	78.950	76.660	69.455	73.350	81.660	100.215	85.325	62.590	84.205	57.790	78.350	77.640	70.995	71.640	77.060	73.000	69.005	61.500	83.490						
z-score	-0.535	-0.454	0.061	0.658	0.483	-0.700	-0.061	1.303	4.349	1.905	-1.827	1.721	-2.615	0.760	0.643	-0.447	-0.341	0.546	-0.118	-0.774	-2.006	1.604						
水灌2 As	79.010	78.725	71.700	82.060	72.075	75.285	64.995	71.305	66.545	69.110	(57.11)	67.710	76.015	71.630	66.320	66.215	75.660	71.170	76.430	(33.935)	61.500	73.695				67.565	62.296	
z-score	1.154	1.112	0.069	1.607	0.124	0.601	-0.927	0.010	-0.697	-0.316	-2.098	-0.524	0.709	0.058	-0.730	-0.746	0.657	-0.010	0.771	-5.539	-1.446	0.365				-0.545	-1.328	
水灌2 Se	75.055	73.795	73.200	58.385	75.360	68.105	63.745	73.535	68.455	73.970	(58.995)	71.105	67.190	70.17	66.490	72.100	70.915	74.350	73.300	(59.75)	63.000	72.840				75.045	66.510	
z-score	0.769	0.530	0.416	-2.400	0.827	-0.552	-1.381	0.480	-0.486	0.563	-2.284	0.018	-0.726	-0.160	-0.859	0.207	-0.018	0.635	0.435	-2.141	-1.523	0.348				0.767	-0.856	
水灌2 T-Cr	155.550	132.550	148.750	(141)	158.750	184.100	168.400	150.400	323.950	154.250	140.700	173.650	124.550	112.450	147.400	140.350	168.150	147.900	145.800	96.785	60.000	171.350	165.200				(140.5)	
z-score	0.383	-0.835	0.023	-0.388	0.552	1.894	1.063	0.110	9.300	0.314	-0.404	1.341	-1.259	-1.900	-0.049	-0.422	1.050	-0.023	-0.134	-2.729	-4.677	1.219	0.894				-0.414	
水灌2 Hg	7.392		8.203	7.291	7.021	6.543	7.268	7.720	6.758	7.438	7.173	7.615	8.455		7.543	7.773	(5.1665)	7.200		6.197	6.950	6.880			6.41			
z-score	0.301		1.839	0.109	-0.404	-1.310	0.064	0.922	-0.901	0.368	-0.116	0.723	2.317		0.586	1.023	-3.920	-0.064		-1.966	-0.538	-0.671			-1.560			
水灌3 Cd	152.40	135.40	146.55	145.65	150.55	134.80	142.35	152.15	166.35	141.50	143.20	147.00	162.45	127.45	151.15	141.85	159.75	147.60	149.20	133.55	141.00	151.90						
z-score	0.749	-1.516	-0.030	-0.150	0.503	-1.595	-0.590	0.716	2.608	-0.703	-0.476	0.030	2.088	-2.575	0.583	-0.656	1.729	0.110	0.323	-1.762	-0.769	0.683						
水灌3 Pb	156.75	139.20	158.00	155.60	152.65	149.95	145.40	160.75	189.50	161.55	132.25	167.10	128.90	143.45	152.95	146.55	116.80	161.45	150.50	144.80	127.50	171.30						
z-score	0.429	-1.026	0.533	0.334	0.089	-0.135	-0.512	0.760	3.143	0.827	-1.602	1.287	-1.879	-0.673	0.114	-0.417	-2.882	0.819	-0.089	-0.562	-1.995	1.635						
水灌3 As	146.35	153.50	141.18	159.80	144.35	150.95	123.95	147.00	132.45	137.00	(109.45)	135.05	141.75	134.65	130.70	132.20	144.40	138.20	138.95	(62.715)	121.50	134.10				127.85	122.85	
z-score	0.969	1.640	0.484	2.231	0.781	1.401	-1.133	1.030	-0.335	0.091	-2.494	-0.091	0.537	-0.129	-0.500	-0.359	0.786	0.204	0.274	-6.880	-1.363	-0.181				-0.767	-1.237	
水灌3 Se	149.55	148.40	137.50	139.70	152.55	148.05	139.05	142.80	144.10	147.90	(114.7)	140.15	136.80	136.65	129.95	162.35	144.90	134.00	147.50	(109.35)	102.50	139.40				146.35	130.63	
z-score	1.118	0.985	-0.282	-0.026	1.467	0.944	-0.102	0.334	0.485	0.926	-2.930	0.026	-0.363	-0.380	-1.159	2.605	0.578	-0.686	0.880	-3.552	-4.348	-0.061			0.746		-1.080	
水灌3 T-Cr	255.20	207.25	242.80	(223.15)	256.75	284.35	280.25	242.15	489.75	223.90	215.70	268.35	233.15	180.85	246.70	250.55	209.50	244.70	244.70	202.30	(68.00)	262.50	238.85	230.00			(219.35)	
z-score	0.491	-1.313	0.024	-0.715	0.549	1.588	1.434	0.000	9.317	-0.687	-0.995	0.986	-0.339	-2.307	0.171	0.316	-1.229	0.096	0.096	-1.499	-6.553	0.766	-0.124	-0.457			-0.858	
水灌3 Hg	15.065		16.350	14.745	14.130	13.175	14.760	15.820	13.751	15.120	15.010	15.970	15.965		14.510	16.010	(9.299)	13.345		12.620	15.000	14.040			13.30			
z-score	0.256		1.310	-0.006	-0.510	-1.293	0.006	0.875	-0.821	0.301	0.211	0.998	0.994		-0.199	1.031	-4.471	-1.154		-1.746	0.203	-0.584			-1.195			

4.2 ロバスト法 z スコアによる実験結果の評価

共同実験結果の評価においては報告値全体について平均値、中央値、標準偏差(SD)、 $NIQR$ (下記)などを求めた後、各報告値についてロバスト法 z スコアを計算した。そして z スコアが 3 以上のデータは異常値としてこれまでは直ちに棄却していたが、前節に述べたように本共同実験では一部試験機関に当該部分の再分析を求め、その結果を用いて再度計算し、原報告値と比較して良い方をとった。

ロバスト法 z スコアは、各試験機関報告値 (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。

$$z = (\text{試験機関報告値の平均値} - \text{Median}) \div NIQR$$

ここに

$Median$ (ロバスト法) : 中央値。データ数が偶数のときは二つの中央値の平均。

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

4.3 認証値の決定

これまでの当学会の実施した認証標準物質の開発においては、共同実験結果から認証値を決定する際には z スコアが 3 (又は 2) 以上となる報告値を異常値として棄却した後、計算で得られた平均値 ($Average$) を認証値とし、 $U_{95\%}$ を不確かさとして、 $Average \pm U_{95\%}$ として表現してきた。

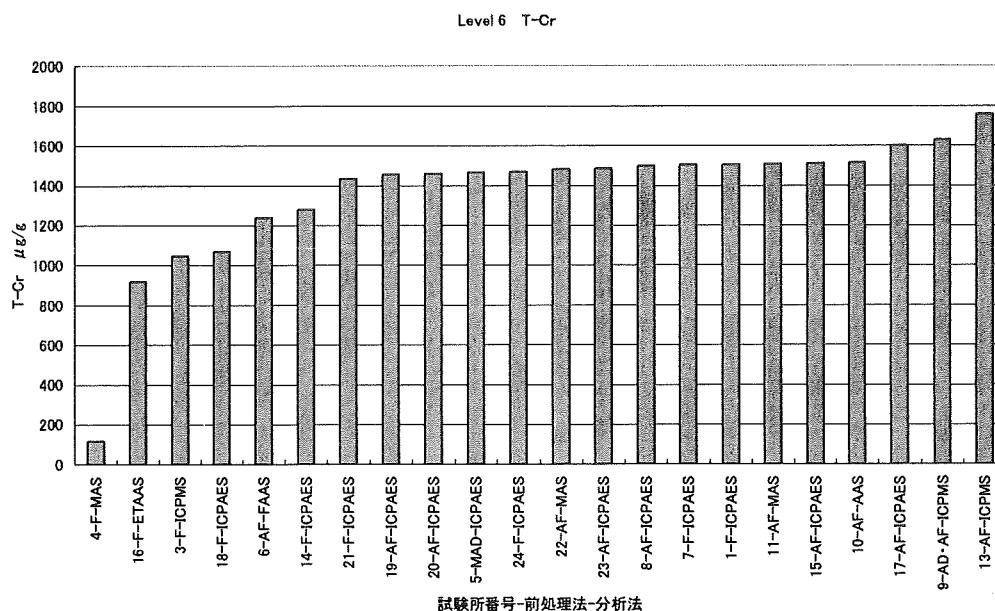


図 3 水準 6 Cr の各試験機関分析結果

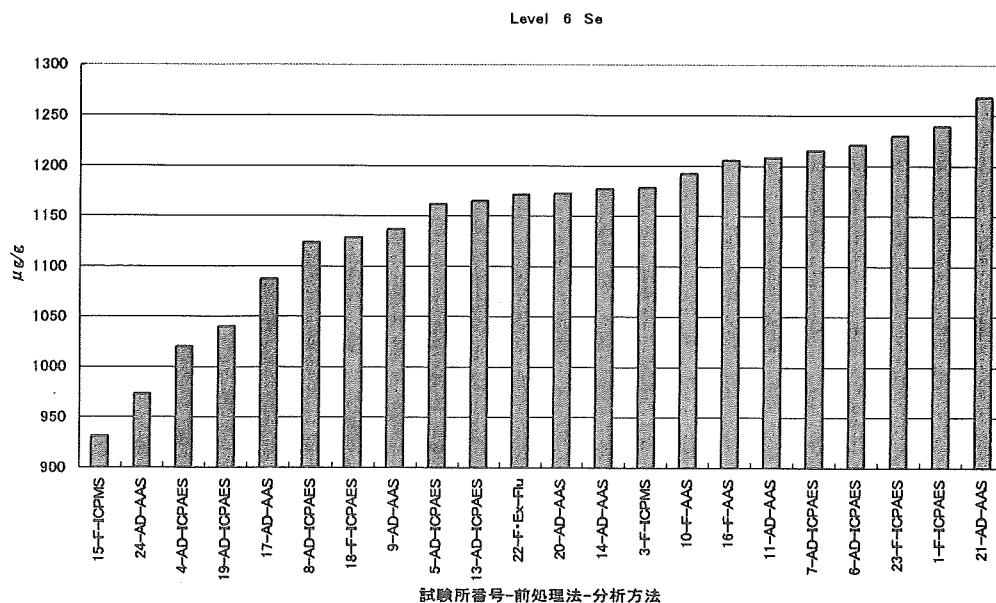


図 4 水準 6 Se の各試験機関分析結果

図 3、図 4 の略号

- 前処理法

AD： 硫酸あるいは塩酸硝酸による酸分解。過塩素酸など酸化剤添加を用いた場合も含む。 AF： アルカリ融解。 F： フッ化水素酸処理。他の酸との共用も含む。
Ex： 錯体抽出。

- 分析方法

MAS： 吸光光度法。 Flu： 蛍光光度法。
AAS： 原子吸光法。 Se については水素化物として。
ICPAES： ICP 発光分光法。 Se については水素化物として。
ICPMS： ICP 質量分析法。

ところが今回の共同実験結果には図 3、図 4 に例を示すように一つの傾向がみられた。すなわち、報告値をその高低の順に並べたとき、低値を報告した試験機関群の存在が認められることである（図における左下がりのパターン）。それが特定の前処理法や分析方法によった結果に集中しているわけではないのでその原因は確定できないが、あるいは前処理の不徹底さに原因するとも推定できる。したがってこのような状態のままで従来のとおり、 z スコアを計算し、異常値を棄却するやりかたは果たして妥当かどうか疑問が残る。そこでこの場合、平均値 *Average* にかわって、異常値の棄却を行わずに中央値 *Median* をとることの方が妥当である、と委員会で決定された。

表 11 の *Median* と次節で説明する 95%信頼限階($U_{95\%}$)を用い、有効数字を考慮した $Median \pm U_{95\%}$ を標準物質の 認証値 \pm 不確かさ とし、 $U_{95\%}$ が *Median* の 20 % 以下であるものを認証値として表 12 に示した。また異常値棄却を行わず、*Median* を用いて計算するので計算式は平均値を用いた場合における *SD* (所間標準偏差) に代えて *NIQR* (正規化四分位範囲) を用い、 $U_{95\%} = t \times NIQR / \sqrt{N}$ となる。 $U_{95\%}$ が *Median* の 20 % を超えるものは参考値とし、不確かさを付けず、括弧内数値で示してある。なお含有率 6

水準の汚染土壌認証標準物質の記号は含有率の低い方から高い方へ順に JSAC 0461, JSAC 0462, JSAC 0463, JSAC 0464, JSAC 0465, JSAC 0466 とした。

4.4 認証値の不確かさの決定

前項末尾に述べたように、認証値の不確かさは $NIQR$ を用いて計算して表した。ある測定値の不確かさである $U_{95\%}$ (95%信頼限界) の記述には、 $NIQR$ (正規化四分位範囲) を用いて計算する場合と SD を用いる場合とがあり、中央値を用いて認証値を計算した場合は不確かさの計算には $NIQR$ を、平均値を用いた場合には SD を用いる。なお、不確かさは小数点以下1桁の表示とし、認証濃度値は不確かさの桁までの表示とした。

不確かさの計算は次のように行う。

中央値を用いて計算した場合の不確かさは $NIQR$ を用いて計算する。

$$U_{95\%} = (t \times NIQR) \div \sqrt{N}$$

標本数を N としたとき、自由度 ($N-1$) により分布の形が変わる t 分布の考えかたによると、ある測定値群において中央値を用いた場合の不確かさは $t \times NIQR / \sqrt{N}$ で表される。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 の 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。 $NIQR$ に乗ずる係数 (t 分布、有意水準5%) は表10による。共同実験結果の不確かさはこれを用いて表した。

表10 t 分布表

自由度 $N-1$	N	t	\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

これで見れば N が 20 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。

標準物質の使用者が自身の測定値の不確かさを評価するとき、認証値の不確かさのほか、 $NIQR$ を比較対象とすることも妥当である。 $2 \times NIQR$ 、 $3 \times NIQR$ 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。

なお、認証標準物質の不確かさについて、ISO Guide 35:1989 では次のように述べている。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。そして“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”と記されているところからこの 2 種の数値を表示した。

4.5 含有率の値付けのための基礎データ

平均値、中央値、不確かさ、室間標準偏差、 $NIQR$ などの計算を行った。 $NIQR$ はロバスト法に、 $NIQR$ 以外は従来の統計手法によった。結果を表 11 に示す。

表 11 共同実験結果まとめ

(単位 : mg/kg)

		<i>N</i>	$ z \geq 3$	<i>Average</i>	<i>Median</i>	<i>U_{95%}</i>	<i>SD</i>	<i>NIQR</i>	<i>U_{95%}CV%</i>	<i>RSD</i> %	<i>CV%_{arb}</i>
1 水準目	Cd	11	2	0.684	0.314	0.270	0.924	0.401	39	135	128
	Pb	22	3	23.112	24.385	1.121	5.168	2.526	5	22	10
	As	22	2	21.275	21.530	0.740	2.848	1.669	3	13	8
	Se	12	0	0.520	0.441	0.131	0.258	0.207	25	50	47
	Cr	22	1	96.972	97.405	7.579	26.985	17.083	8	28	18
	Hg	13	0	0.071	0.075	0.008	0.016	0.014	12	22	18
2 水準目	Cd	22	0	73.560	74.195	2.003	4.589	4.515	3	6	6
	Pb	22	1	74.927	73.720	2.703	9.142	6.092	4	12	8
	As	22	1	71.228	71.468	2.883	5.529	6.498	4	8	9
	Se	22	0	70.301	71.603	2.076	4.559	4.679	3	6	7
	Cr	22	2	153.227	149.575	8.872	47.176	19.997	6	31	13
	Hg	19	1	7.254	7.268	0.239	0.576	0.492	3	8	7
3 水準目	Cd	22	0	146.536	146.775	3.330	9.419	7.506	2	6	5
	Pb	22	1	150.586	151.575	5.353	16.072	12.065	4	11	8
	As	22	1	138.124	137.600	3.988	9.991	8.988	3	7	7
	Se	22	2	140.945	141.475	3.560	11.405	8.025	3	8	6
	Cr	22	2	250.466	243.750	10.175	59.164	22.934	4	24	9
	Hg	19	1	14.667	14.760	0.568	1.094	1.167	4	7	8
4 水準目	Cd	22	0	295.723	300.950	8.703	22.463	19.617	3	8	7
	Pb	22	1	300.111	302.650	7.626	24.583	17.189	3	8	6
	As	22	0	271.444	271.125	9.012	19.381	20.312	3	7	7
	Se	22	2	290.555	291.850	5.768	13.646	13.001	2	5	4
	Cr	22	2	491.293	498.900	21.904	79.888	49.371	4	16	10
	Hg	19	0	28.556	28.550	1.065	2.306	2.190	4	8	8
5 水準目	Cd	22	1	600.009	607.425	9.373	29.516	21.127	2	5	3
	Pb	22	2	610.100	612.400	13.012	47.842	29.328	2	8	5
	As	22	1	544.562	549.525	18.078	36.794	40.746	3	7	7
	Se	22	1	583.059	586.750	13.489	31.651	30.403	2	5	5
	Cr	22	2	695.059	737.525	16.108	174.047	36.305	2	25	5
	Hg	19	1	57.468	57.775	1.919	4.367	3.946	3	8	7
6 水準目	Cd	22	1	1194.841	1198.500	18.706	63.260	42.161	2	5	4
	Pb	22	2	1206.114	1213.500	26.270	86.913	59.211	1	4	3
	As	22	1	1082.118	1093.250	32.232	80.534	72.647	3	7	7
	Se	22	1	1162.505	1174.500	25.530	64.747	57.543	2	6	5
	Cr	22	2	1385.798	1482.750	23.187	328.314	52.262	2	24	4
	Hg	19	0	112.329	113.500	5.606	11.306	11.527	5	10	10

表 11 の数値を用い、小数点以下の桁数を考慮して定めた認証値を不確かさ及び *NIQR* とともに表 12 に示す。

表 12 認証値 (成分が含有率)

JSAC No.	成分	認証値±不確かさ ^{注1)} mg/kg	所間標準 偏差 ^{注2)} (NIQR)	採用データ数 (N)	使用された分析方法 方法は番号表示、内容は表の下 参照。
0461	Cd	(0.31) ^{注3)}		11	3, 4, 8, 10
	Pb	24.4 ±1.1	2.5	22	3, 8, 10
	As	21.53±0.74	1.67	22	7, 9, 10
	Se	(0.44) ^{注3)}		12	2, 7, 9, 10
	Cr	97.4 ±7.6	17.1	22	1, 3, 4, 8, 10
	Hg	0.075±0.008	0.014	13	5, 6
0462	Cd	74.2 ±2.0	4.5	22	3, 8, 10
	Pb	73.7 ±2.7	6.1	22	3, 8, 10
	As	71.5 ±2.9	6.5	22	7, 9, 10
	Se	71.6 ±2.1	4.7	22	2, 7, 9, 10
	Cr	149.6 ±8.9	20.0	22	1, 3, 4, 8, 10
	Hg	7.27±0.24	0.49	19	5, 6
0463	Cd	146.8 ±3.3	7.5	22	3, 8, 10
	Pb	151.6 ±5.4	12.1	22	3, 8, 10
	As	137.6 ±4.0	9.0	22	7, 9, 10
	Se	141.5 ±3.6	8.0	22	2, 7, 9, 10
	Cr	244 ±10	23	22	1, 3, 4, 8, 10
	Hg	14.76±0.57	1.17	19	5, 6
0464	Cd	301.0±8.7	19.6	22	3, 8, 10
	Pb	302.7±7.6	17.2	22	3, 8, 10
	As	271.1±9.0	20.3	22	7, 9, 10
	Se	291.9±5.8	13.0	22	2, 7, 9, 10
	Cr	499 ±22	49	22	1, 3, 4, 8, 10
	Hg	28.6±1.1	2.2	19	5, 6
0465	Cd	607.4± 9.4	21.1	22	3, 8, 10
	Pb	612.4±13.0	29.3	22	3, 8, 10
	As	550 ±18	41	22	7, 9, 10
	Se	587 ±13	30	22	2, 7, 9, 10
	Cr	738 ±16	36	22	1, 3, 4, 8, 10
	Hg	57.8± 1.9	3.9	19	5, 6
0466	Cd	1199 ±19	42	22	3, 8, 10
	Pb	1214 ±26	59	22	3, 8, 10
	As	1093 ±32	73	22	7, 9, 10
	Se	1175 ±26	58	22	2, 7, 9, 10
	Cr	1483 ±23	52	22	1, 3, 4, 8, 10
	Hg	113.5± 5.6	11.5	19	5, 6

分析方法ナンバー (略号) :

1. 吸光光度法(Abs) 2. 蛍光光度法(Flu) 3. フレーム原子吸光法(FIAAS) 4. 電気加熱原子吸光法(ETAAS) 5. 還元気化原子吸光法(RVAAS) 6. 加熱気化原子吸光法(Hgの)(TVAAS) 7. 水素化物発生原子吸光法(HGAAS) 8. ICP 発光分光法(ICPAES) 9. 水素化物発生 ICP 発光分光法(HGICPAES) 10. ICP 質量分析法(ICPMS)

試験機関数 : 参加 22 機関中 1 機関は分析法の報告がないので 21. Hg は 2 機関報告なし。

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中央値の 95%信頼限界($U_{95\%}$)であり、 $(t \times NIQR) \div \sqrt{N}$ 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、NIQR 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。

なお、参考までにこの共同実験で適用された分析方法とその例数（全報告）を表 13 に示す。

表 13 適用された分析方法と例数（方法の略号は表 12 下欄参照。）

JSAC No.	成分	方法略号：例数（適用例の多い順）
0461	Cd	ICPAES : 9, FLAAS : 7, ICPMS : 4, ETAAS : 1
	Pb	ICPAES : 9, FLAAS : 8, ICPMS : 4
	As	HGAAS : 11, HGICPAES : 8, ICPMS : 1
	Se	HGAAS : 11, HGICPAES : 7, ICPMS : 2, Flu-1
	Cr	ICPAES : 12, Abs : 3, ICPMS : 3, FLAAS : 2, ETAAS : 1
	Hg	RVAAS : 18, TVAAS : 1
0462	Cd	ICPAES : 9, FLAAS : 8, ICPMS : 4
	Pb	ICPAES : 9, FLAAS : 8, ICPMS : 4
	As	HGAAS : 11, HGICPAES : 9, ICPMS : 1
	Se	HGAAS : 11, HGICPAES : 7, ICPMS : 2, Flu : 1
	Cr	ICPAES : 12, Abs : 3, ICPMS : 3, FLAAS : 2, ETAAS : 1
	Hg	RVAAS-18, TVAAS-1
0463	Cd	ICPAES : 9, FLAAS : 8, ICPMS : 4
	Pb	ICPAES : 9, FLAAS : 8, ICPMS : 4
	As	HGAAS : 11, HGICPAES : 9, ICPMS : 1
	Se	HGAAS : 11, HGICPAES : 7, ICPMS : 2, Flu : 1
	Cr	ICPAES : 12, Abs : 3, ICPMS : 3, FLAAS : 2, ETAAS : 1
	Hg	RVAAS : 18, TVAAS : 1
0464	Cd	ICPAES : 9, FLAAS : 8, ICPMS : 4
	Pb	ICPAES : 9, FLAAS : 8, ICPMS : 4
	As	HGICPAES : 10, HGAAS : 10, ICPMS : 1
	Se	HGICPAES : 10, HGAAS : 8, ICPMS : 2, Flu : 1
	Cr	ICPAES : 12, Abs : 3, ICPMS : 3, FLAAS : 2, ETAAS : 1
	Hg	RVAAS-18, TVAAS-1
0465	Cd	ICPAES : 9, FLAAS : 8, ICPMS : 4
	Pb	ICPAES : 9, FLAAS : 8, ICPMS : 4
	As	HGICPAES : 11, HGAAS : 9, ICPMS : 1
	Se	HGICPAES : 9, HGAAS : 9, ICPMS : 2, Flu : 1
	Cr	ICPAES : 12, Abs : 3, ICPMS : 3, FLAAS : 2, ETAAS : 1
	Hg	RVAAS : 18, TVAAS : 1
0466	Cd	ICPAES : 9, FLAAS : 8, ICPMS : 4
	Pb	ICPAES : 9, FLAAS : 8, ICPMS : 4
	As	HGICPAES : 11, HGAAS : 9, ICPMS : 1
	Se	HGICPAES : 9, HGAAS : 9 ICPMS : 2, Flu : 1
	Cr	ICPAES : 12, Abs : 3, ICPMS : 3, FLAAS : 2, ETAAS : 1
	Hg	RVAAS : 18, TVAAS : 1

4.6 認証値の利用の仕方

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)に相当する $NIQR$ とが示されている。 $NIQR$ 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の *Median*（認証値）を基準として求めたロバストな標準偏差である。

認証値の後に±を付けて記された不確かさは、中央値の 95%信頼限界($U_{95\%}$)の値で、下

記の式から求めたものである。

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

ここで、 t : t 分布表による

$NIQR$: ロバストな所間標準偏差 (標準化四分位範囲)

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、中央値を 0 の位置とし、 $NIQR$ を 1 として、その $NIQR$ 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 $t=2.095$ であるため、 $U_{95\%} (=2\sigma)$ が 約 0.47 となり、中央値を 0 の位置にして、 $U_{95\%}$ 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 $NIQR$ の倍数 k を目盛りとした。

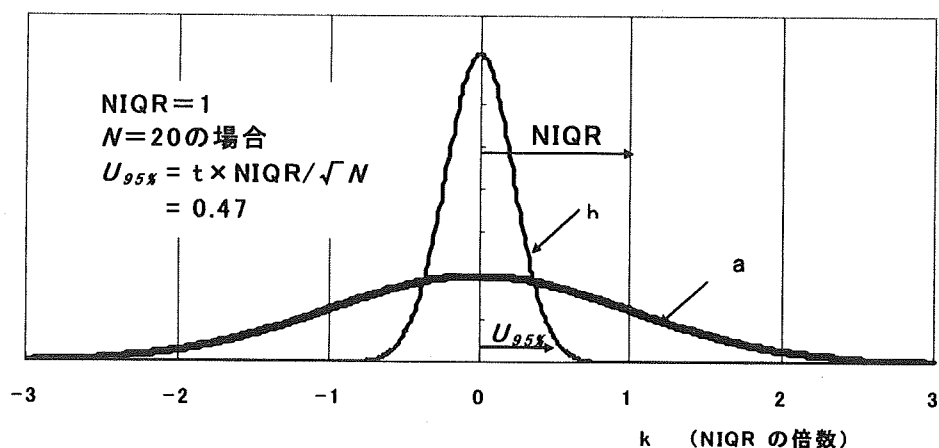


図5 $NIQR$ と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ として描いた正規分布

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とを要求するものではない。

4.6.2 所間標準偏差 ($NIQR$) を利用する場合

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 ($2 \times NIQR$) 以内にあることが望ましい。これは例えば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。

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

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。

7 試験機関（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 試験機関(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。いずれの試験機関も z スコアの絶対値が 2 以下であるが、必ずしも認証値の不確かさの範囲内には入っていない。

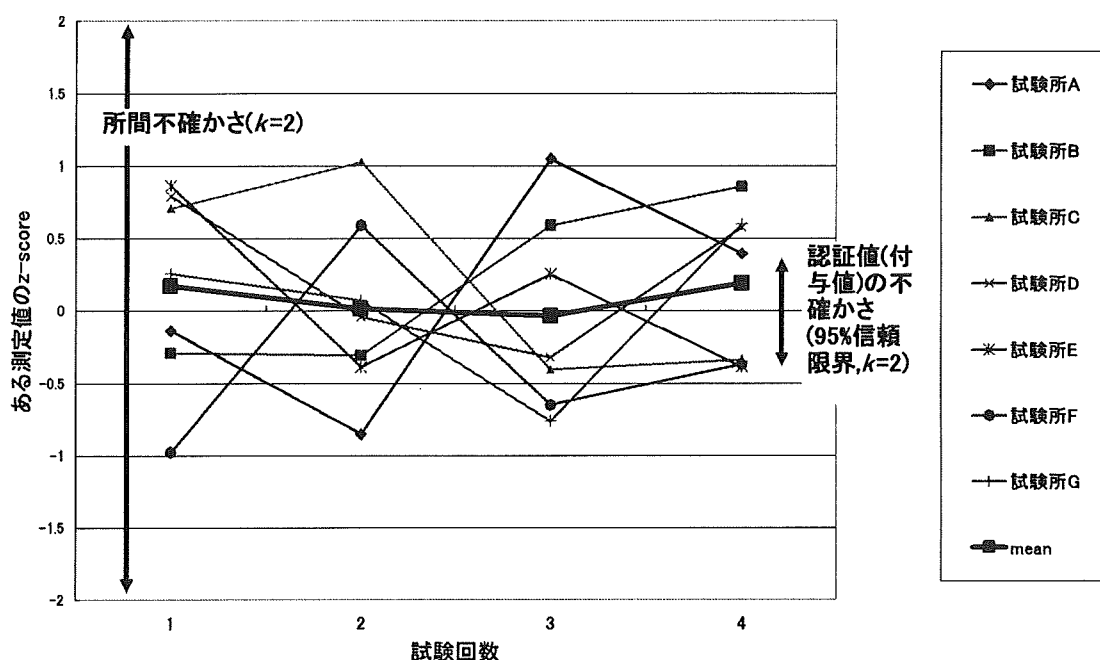


図 6 共同実験における各試験機関のある測定値の z スコアの例

4.6.3 認証値の不確かさを利用する場合

一つの試験機関で長期間にわたり、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、その試験機関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、試験機関における長期（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。

$$En = (x - X) / (U_x^2 + U_X^2)^{0.5} \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで x : 試験機関の値
 X : 認証値
 U_x : 試験機関の値の不確かさ
 U_X : 認証値の不確かさ

試験機関の値の不確かさは、下記の式で求めることができる。

$$U_x = U_{x95\%} = t \times SD_{WR} / \sqrt{n} \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで t : t 分布表による

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 10 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 と同じ試験機関の測定値の 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認証値の不確かさの範囲内にあり、これらの試験機関にはバイアスがないことがわかる。

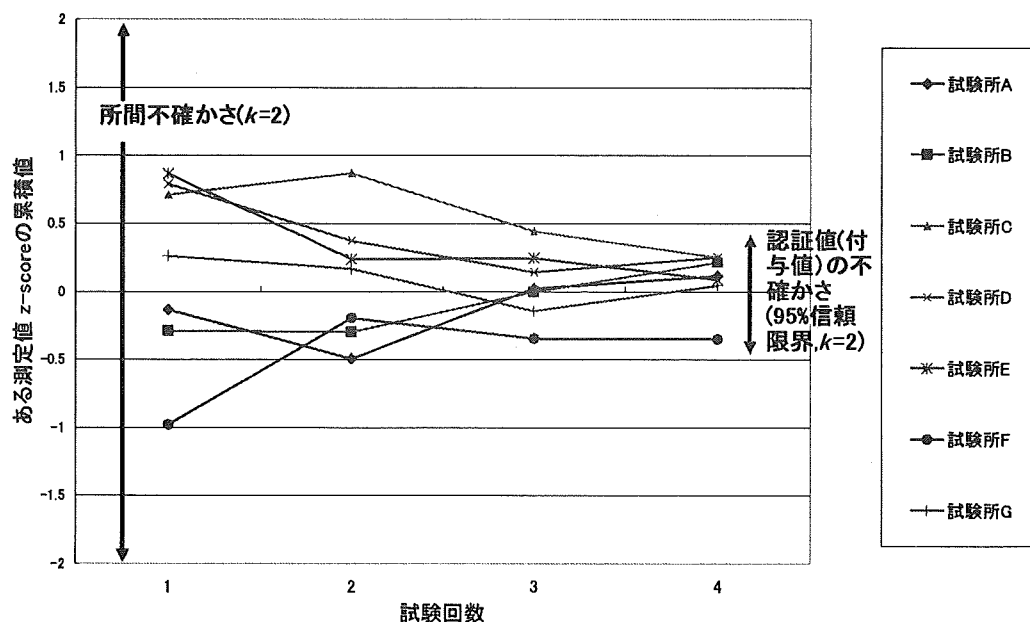


図 7 共同実験における各試験機関のある測定値の z スコア累積値の例

5. 認証書

以上の結果から、汚染土壌認証標準物質 JSAC 0461～0466 (Cd, Pb, As, Se, Cr, Hg 6 成分の含有率 6 水準)の認証書を付属資料 4 のように作成した。

6. おわりに

ここに褐色森林土を原料とする有害成分分析用汚染土壌認証標準物質 JSAC 0461, JSAC 0462, JSAC 0463, JSAC 0464, JSAC 0465 及び JSAC 0466 を開発した。認証内容は、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、砒素(As)、セレン(Se)、クロム(Cr)及び水銀(Hg)の 6 成分で、含有率が約 20 mg/kg (Cr は 97 mg/kg, Hg は 0.007 mg/kg)(JSAC 0461) から約 1200 mg/kg (Cr は約 1500 mg/kg, Hg は約 110 mg/kg)(JSAC 0466)にわたる 6 段階のものである。

これによって実分析において検量線の適用領域がかなり広くなり、使用者には使いやすい認証標準物質となることが期待される。

共同実験をはじめとする本開発計画の推進にご協力を頂いた各位に厚く謝意を表します。

文献

1. 金属成分分析用土壌標準物質 JSAC 0401 褐色森林土（添加） JSAC 0411 火山灰土壌（無添加）開発報告書 社団法人日本分析化学会 分析信頼性委員会 2007 年 7 月 14 日
2. 土壌汚染対策法施行規則第 5 条第 4 項第 2 号の規定に基づく環境大臣が定める土壌含有量調査に係る測定方法 （平成 15 年 3 月 6 日 環境省告示第 19 号）
3. 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

付属資料

1. 有害金属成分分析用汚染土壌標準物質認証値決定共同実験実施要領
2. 土壌中金属成分全量分析における試料の前処理方法
3. 有害金属成分分析用汚染土壌標準物質共同実験 分析結果・分析条件報告シート
4. 認証書 JSAC 0461, JSAC 0462, JSAC 0463, JSAC 0464, JSAC 0465, JSAC 0466
有害金属成分分析用汚染土壌認証標準物質（褐色森林土）

付属資料 1.

2006 年 12 月 12 日

有害金属成分分析用汚染土壌標準物質 認証値決定共同実験実施要領

(社) 日本分析化学会
汚染土壌認証標準物質作製委員会

1. 分析試料

褐色森林土（金属添加、汚染土壌認証標準物質候補） 25 g 瓶入り 6 本。

2. 分析対象元素

Cd, Pb, As, Se, T-Cr, Hg （6 成分）。

3. 分析方法

(1) 試料分解の前処理については、添付の参考資料「土壌中金属成分全量分析法における試料の前処理方法」をご参照下さい。成分定量方法は指定しないのでいずれの方法でも可。

(2) 含水率の測定は 1～2 g を正確にはかり取り、105℃で 4 時間乾燥し、水分量を求める。2 回繰り返して行い、その平均値を報告する。含水率の分析に用いた試料は金属成分の分析には使用しない。

(3) 各成分の分析結果は、含水率で補正した結果を報告してください。

4. 分析回数（報告データ数）

濃度水準ごとに独立した 2 回の分析を行う（計 $2 \times 6 \times 6 = 72$ データ）。

5. 分析結果の桁数、及び分析結果の報告先

(1) 報告数値の桁数は、有効数字 5 桁目を四捨五入して 4 桁とします（統計処理のため）。

(2) 分析結果を、採用した分析方法とともに別途送られた電子ファイルの析結果報告シートに記入し、その電子ファイルを E-メールに添付して aono@jsac.or.jp までお送りください。

6. 報告期限

2007 年 2 月 13 日（火）

参考までに試料作製時の目標濃度を下記します。

単位：mg/kg

試料 No.	1	2	3	4	5	6
Cd	<1	75	150	300	600	1200
Pb	25	75	150	300	600	1200
As	20	75	150	300	600	1200
Se	<1	75	150	300	600	1200
T-Cr	85	150	250	500	750	1500
Hg	<1	7.5	15	30	60	120

問合せ先

〒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 社会貢献活動部門 事務局 小野昭紘

E-mail: aono@jsac.or.jp

TEL: 03-3490-3351 FAX: 03-3490-3572

付属資料 2.

2006 年 12 月 12 日

参考資料 土壤中金属成分全量分析法における試料の前処理方法

(社) 日本分析化学
汚染土壌標準物質作製委員会

1. アルカリ融解法

1.1 概要・原理

融剤としては炭酸ナトリウムが広く用いられるが、ニッケル製るつぼを使用する水酸化ナトリウム、過酸化ナトリウムによる方法が用いられることもある。また酸化的雰囲気を保つため、炭酸ナトリウムに硝酸塩を添加したり、融点を下げるために炭酸カリウム、炭酸リチウムを添加する方法もある。

1.2 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) メッセルバーナー
- (4) 三角架
- (5) トング
- (6) ビーカー るつぼを浸せる大きさのもの 1、及びるつぼ内容物溶解操作用 2。300 mL。
- (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) 電気定温乾燥機
- (12) 天秤
- (13) ガスバーナーまたは電熱ヒーター 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。

1.3 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

1.4 操作

土壤中の多量成分の分析が目的であれば、標準的な操作は次のとおりである。微量成分の分析が目的であれば、当然に試料分解量が多くなり、大型の白金るつぼが必要となる。含有率が高い Fe や Al の分析の場合、試料量は 0.1 g 程度でも十分である。ただし、この場合は試料の均一性に十分注意しなければならない。

- (1) 微粉碎試料(場合によっては強熱後)0.5~1.0 g 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 を上にのせ、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) 950～1000℃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、酸化性的雰囲気とする。
- (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、るつぼをトングで挟み、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分解不十分の可能性が大きいので(6)～(8)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ー 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、ビーカー B に移す。
- (12) ビーカー 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) ビーカー A（水浴上）：少しずらした形で時計皿でふたをし、隙間から 6mol/L 塩酸 25～50mL（使用した炭酸ナトリウムの量に応じた量）をビーカー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液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ー B の内容液をビーカー 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。ビーカー洗液も加える。
- (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。洗液はろ液に合らす。
- (22) ろ液をもとの蒸発皿に移し、(17)～(21)の操作を繰り返す。
- (24) ろ液を定容し、金属分析用試料溶液とする。
- (25) 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て用いる必要がある。分解後の分析を原子吸光や ICP-(AES, MS)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。多量元素数種のための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。

2.2 装置・器材

- (1) テフロンビーカー 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

- (1) 微粉碎試料 1 g を正確にテフロンビーカーにとる。
[以下の(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]
- (2) 過塩素酸 5 mL、及び硝酸 5 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で 2～3 時間加熱する。
- (3) 時計皿をとり、次第に温度を上げつつ、内容物が飛散しないよう注意しながら加熱を続け蒸発乾涸、放冷する。
- (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) 6 mol/L 塩酸 5 mL、硝酸 1 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(ときに黒色の重い感じの不溶性粒子が残ることがある。これはクロマイトであり、Cr の分析が目的でなければ問題ない)。
- (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。

問合せ先

〒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 社会貢献活動部門事務局 小野昭紘

E-mail : aono@jsac.or.jp TEL : 03-3490-3352 FAX : 03-3490-3572

付属資料 3.

汚染土壌認証標準物質認証値決定共同実験
分析結果報告シート(表紙)

試験所番号	記入不要
試験機関名	
部課名	
責任者名	
連絡担当者名	
TEL	
FAX	
E-mail	

試料受領年月日	年 月 日
分析開始年月日	年 月 日
報告年月日	年 月 日

コメント(試験方法の変更内容や その他お気づきの点をご記入下 さい)	
--	--

試料名 : 汚染土壌 褐色森林土 (添加) の部分にご記入下さい

試験所番号	記入不要
-------	------

含水率(%)	
--------	--

含水率分析方法	
---------	--

—34—

The Japan Society for Analytical Chemistry

日本分析化学会

認 証 書

Certified Reference Material

JSAC 0461

JSAC 0462

JSAC 0463

JSAC 0464

JSAC 0465

JSAC 0466

汚染土壌認証標準物質(褐色森林土) 有害金属成分分析用

本標準物質は、褐色森林土中のカドミウム(Cd)、鉛(Pb)、砒素(As)、セレン(Se)、クロム(Cr)、及び水銀(Hg)の6成分の含有率を認証したものである。認証値を不確かさとともに表1に示す。

土壌試料中の有害金属成分の分析にあたり、本標準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その妥当性を判断するとき、あるいは蛍光X線分析用検量線の作成のために使用する場合などに有用である。

本標準物質の性状は平均粒径約4 μm の粉体であり、その荷姿は25g入り褐色ガラス瓶6本を1セットとして、瓶はプラスチックフィルムでシールされ木製の箱に収納されている。

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避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、いったん葉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。
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。

保管上の注意及び認証値の有効期限

1. 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。
2. 本標準物質は新しく作製されたものであり、有効期限については現在試験中である。結果が得られ次第、本会会誌・ホームページなどで報告する。

表 1 認証値 (成分含有率)

JSAC No.	成分	認証値±不確かさ ^{注1)} mg/kg	所間標準 偏差 ^{注2)} (NIQR)	採用データ数 (N)	分析方法 本文 認証値の決定方法 1. 参照。方法は番号表示。
0461	Cd	(0.30) ^{注3)}		11	3, 4, 8, 10
	Pb	24.4 ± 1.1	2.5	22	3, 8, 10
	As	21.53 ± 0.74	1.67	22	7, 9, 10
	Se	(0.44) ^{注3)}		12	2, 7, 9, 10
	Cr	97.4 ± 7.6	17.1	22	1, 3, 4, 8, 10
	Hg	0.075 ± 0.008	0.014	13	5, 6
0462	Cd	74.2 ± 2.0	4.5	22	3, 8, 10
	Pb	73.7 ± 2.7	6.1	22	3, 8, 10
	As	71.5 ± 2.9	6.5	22	7, 9, 10
	Se	71.6 ± 2.1	4.7	22	2, 7, 9, 10
	Cr	149.6 ± 8.9	20.0	22	1, 3, 4, 8, 10
	Hg	7.27 ± 0.24	0.49	19	5, 6
0463	Cd	146.8 ± 3.3	7.5	22	3, 8, 10
	Pb	151.6 ± 5.4	12.1	22	3, 8, 10
	As	137.6 ± 4.0	9.0	22	7, 9, 10
	Se	141.5 ± 3.6	8.0	22	2, 7, 9, 10
	Cr	244 ± 10	23	22	1, 3, 4, 8, 10
	Hg	14.76 ± 0.57	1.17	19	5, 6
0464	Cd	301.0 ± 8.7	19.6	22	3, 8, 10
	Pb	302.7 ± 7.6	17.2	22	3, 8, 10
	As	271.1 ± 9.0	20.3	22	7, 9, 10
	Se	291.9 ± 5.8	13.0	22	2, 7, 9, 10
	Cr	499 ± 22	49	22	1, 3, 4, 8, 10
	Hg	28.6 ± 1.1	2.2	19	5, 6
0465	Cd	607.4 ± 9.4	21.1	22	3, 8, 10
	Pb	612.4 ± 13.0	29.3	22	3, 8, 10
	As	550 ± 18	41	22	7, 9, 10
	Se	587 ± 13	30	22	2, 7, 9, 10
	Cr	738 ± 16	36	22	1, 3, 4, 8, 10
	Hg	57.8 ± 1.9	3.9	19	5, 6
0466	Cd	1199 ± 19	42	22	3, 8, 10
	Pb	1214 ± 26	59	22	3, 8, 10
	As	1093 ± 32	73	22	7, 9, 10
	Se	1175 ± 26	58	22	2, 7, 9, 10
	Cr	1483 ± 23	52	22	1, 3, 4, 8, 10
	Hg	113.5 ± 5.6	11.5	19	5, 6

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中央値の 95%信頼限界($U_{95\%}$)であり、 $(t \times NIQR) \div \sqrt{N}$ 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、NIQR 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。

標準物質の調製方法及び均質性の確認

1. 作製する汚染土壌の汚染水準を 6 段階とし、1 水準目は無添加、2 ~ 6 水準目には汚染成分の段階的な添加を行い、最高濃度の 6 水準目の目標濃度は Cr は 1500 mg/kg、Hg は 120 mg/kg、その他は 1200 mg/kg となるよう設計した。
2. 原料の褐色森林土は北九州市近郊の山林で採取した。採取土壌は 2 mm 目の篩で篩い、通過分を取り、水を加えて混合・懸濁・静置・デカンテーションを繰り返し、精製した。精製し

たものを天日乾燥、次に加熱乾燥し、乾燥品をボールミルで粉砕、106 μm 目の篩で篩い、通過分をとってV型ブレンダーでよく混合し、均質化した。これを原料土壌という。

3. 有害金属成分は、原料土壌に直接添加せず、別の土壌に高濃度に添加したもの（基材という）を調製し、基材を原料土壌と計算量混合、希釈する乾式のマスターバッチ方式をとった。基材は、吸水・保水性の高い粘土の乾燥粉末と金属塩をほぼ等量混合し、少量の水を加えて混練したものを、炉で成分別に適温で焼成した。次にボールミルで粉砕し、106 μm 目の篩の通過分を取り、成分ごとに200~300 gずつ調製した。なお、この方法で添加した金属化合物はCdO, PbO, As₂O₃, Na₂SeO₃, CrO₃で、HgはHg(NO₃)₂の水溶液を粘土粉末と混練・焼成して基材を作製する方式をとった。
4. 各水準ごとに原料土壌に所定量の基材を加えて約13kgを調製し、大型回転ミキサーで混合、次いでジェットミルで粉砕し、平均粒径約4 μm の微粉を得た。これをV型ブレンダーでよく混合し、均質化した。得られた粉体の各水準ごとの約13kgを円筒型容器(30L)に移した。
5. 均質性試験は、各水準ごとに円筒型容器内10箇所から各々30gを採取し、レーザ回折・散乱式測定装置による粒径分布測定、6成分の化学分析及び蛍光X線分析で行った。粒径分布パターンの相似性、各成分含有率の相対標準偏差によって均質性を評価し、満足できる結果を得た（結果の詳細は開発成果報告書参照^{文献1}）。

認証値の決定方法

本標準物質の各成分含有率の認証値は、下記の22試験機関による共同実験結果を統計処理し、結果を検討して得られたものである。すなわち、試験機関は配付試料について酸分解あるいはアルカリ融解などの前処理を行い、化学分析によって対象6成分の含有率(mg/kg)を求めた。認証値決定までの概要は以下のとおりである。

1. 試料の前処理及び分析

(1) 前処理

試料の前処理については、ふっ化水素酸分解法（過塩素酸+硝酸+ふっ化水素酸による分解）及びアルカリ融解法のマニュアルを配付した。酸分解については、マニュアル以外に硫硝酸（ケルダール）分解、マイクロウェーブ密閉酸分解、硫硝酸過マンガン酸カリウム分解など種々の方法が採用された。

(2) 分析方法

分析方法は指定せず、適用した方法の報告を求めた。その結果は次のとおりであるが、ICP発光分光法の使用例が多く、Hgについては原子吸光法が多く採用された。

表1の分析方法欄における番号は次の方法である。

1: 吸光光度法 (Cr のジフェニルカルバジド法)、2: 蛍光光度法 (Se の 3,3'-ジアミノベンジン錯体法)、3: フレーム原子吸光法、4: 電気加熱原子吸光法、5: 還元気化原子吸光法 (Hg)、6: 加熱気化原子吸光法 (Hg)、7: 水素化物発生原子吸光法 (As, Se)、8: ICP 発光分光法、9: 水素化物発生 ICP 発光分光法 (As, Se)、10: ICP 質量分析法

2. 共同実験の実施期間

共同実験は2006年11月から2007年2月の間に行われた。

3. 分析値の評価と認証値の決定

報告された22試験機関の分析値から中央値を認証値とした。不確かさは、認証値決定のための共同実験で得られた中央値の95%信頼限界($U_{95\%}$)であり、 $(t \times NIQR) \div \sqrt{N}$ で計算して求めた(t : t 分布表による)。所間標準偏差は(正規化四分位範囲: $NIQR$)を採用し

た。認証値を表 1 に示した。なお、計算した不確かさが中央値の 20 %を超えるものは参考値とし、不確かさを付けずに括弧内に示した。不確かさと所間標準偏差についての詳細は本認証書の付録に示した。

認証日付

2007 年 7 月 31 日

認証値決定に協力した試験機関（五十音順）

- ・ いであ株式会社 東京支社環境コンサルタント事業部環境化学グループ
- ・ エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社 応用技術部
- ・ 株式会社 環境管理センター 分析センター
- ・ 株式会社 環境総合テクノス 計測分析所
- ・ 環境テクノス株式会社 ひびき研究所
- ・ クリタ分析センター株式会社 環境試験 1 部
- ・ 株式会社 コベルコ科研 神鉄事業所分析部
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 京浜事業所分析グループ
- ・ 株式会社 島津テクノリサーチ 分析本部試験分析部
- ・ 株式会社 住化分析センター 大分事業所環境科学グループ
- ・ 中央大学 理工学部応用化学科
- ・ 中外テクノス株式会社 環境事業本部分析技術室
- ・ 帝人エコサイエンス株式会社 茨木技術所精度統括室
- ・ 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 業務部第 2 分析課
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
- ・ 日鐵環境エンジニアリング株式会社 環境テクノ事業部分分析グループ
- ・ 株式会社 日鐵テクノリサーチ 関西事業所環境技術グループ
- ・ 財団法人 日本環境衛生センター 環境科学部
- ・ ノーステクノリサーチ株式会社 営業部
- ・ 株式会社 堀場製作所 分析センター
- ・ 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 22 試験機関

生産及び頒布機関

社団法人 日本分析化学会

調製機関

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：汚染土壌標準物質作製委員会

	氏 名	所 属
委員長	中村 利廣	明治大学理工学部応用化学科
委 員	浅田 正三	(財)日本品質保証機構 総合環境部門
委 員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) 技術情報事業部
委 員	岡田 章	(株)テルム 環境エンジニアリング本部
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	中野 和彦	大阪市立大学大学院 工学研究科
委 員	濱本 亜希	環境テクノス(株) ひびき研究所
委 員	坂東 篤	(株)堀場製作所 分析センター
委 員	村上 雅志	(株)住化分析センター 東京営業所
委 員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会 社会貢献活動部門
アドバイザー	吉原 登	環境テクノス(株) ひびき研究所
事務局	柿田 和俊	(社)日本分析化学会
事務局	坂田 衛	(社)日本分析化学会
事務局	滝本 憲一	(社)日本分析化学会

文献 1) 開発成果報告書 有害金属成分分析用土壌認証標準物質（褐色森林土） JSAC 0461, JSAC 0462, JSAC 0463, JSAC 0464, JSAC 0465, JSAC 0466 2007 年 10 月 社団法人 日本分析化学会

問い合わせ先 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 番 2 号 五反田サンハイツ 304 号
TEL 03(3490)3351 FAX 03(3490)3572

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（室間ともいう）標準偏差（正規化四分位範囲：NIQR）とが示されている。

NIQR 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の中央値（認証値）を基準として求めたロバストな標準偏差である。

認証値の後に±を付けて記された不確かさは、中央値の 95%信頼限界($U_{95\%}$)の値で、下記の式から求めたものである。

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

ここで、 t : t 分布表による

NIQR : ロバストな所間標準偏差

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、中央値を 0 の位置とし、NIQR を 1 として、その NIQR 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 $t=2.095$ であるため、 $U_{95\%}(=2\sigma)$ が 約 0.47 となり、中央値を 0 の位置にして、 $U_{95\%}$ 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 NIQR の倍数 k を目盛りとした。

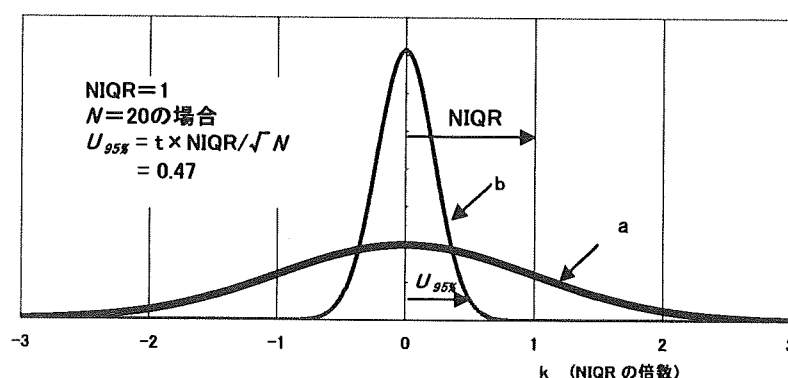


図 NIQR と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ として描いた正規分布

この図における $U_{95\%}$ の分布は、共同実験における認証値の不確かさの分布であり、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 ($2 \times NIQR$) 以内にあることが望ましい。これは例えば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。

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

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。

日本分析化学会 標準物質委員会 (2007 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) マネジメント支援部
委員	垣内 隆	京都大学大学院 工学研究科
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	北森 武彦	東京大学大学院 工学研究科
委員	渡會 仁	大阪大学大学院 理学研究科
委員	中村 利廣	明治大学 理工学部応用化学科
委員	平井 昭司	武蔵工業大学 工学部環境エネルギー工学科
委員	藤本 京子	JFE スチール (株) スチール研究所 分析・物性研究部
委員	松田りえ子	国立医薬品食品衛生研究所 食品部
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)農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所
委員	鎗田 孝	(独)産業技術総合研究所 計測標準研究部門 有機分析科
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会
委員	木村 宗明	(社)日本分析化学会
事務局	柿田 和俊	(社)日本分析化学会
事務局	坂田 衛	(社)日本分析化学会
事務局	瀧本 憲一	(社)日本分析化学会

汚染土壌標準物質作製委員会委員名簿

	氏名	所属
委員長	中村 利廣	明治大学 理工学部
委員	浅田 正三	(財)日本品質保証機構 JIS 認証事業部
委員	石橋 耀一	JFE テクノリサーチ(株) マネジメント支援部
委員	岡田 章	(株)テルム 環境エンジニアリング本部
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	中野 和彦	大阪市立大学大学院 工学研究科
委員	濱本 亜希	環境テクノス(株) ひびき研究所
委員	坂東 篤	(株)堀場製作所 分析センター
委員	村上 雅志	(株)住化分析センター 東京営業所
委員	小野 昭紘	(社)日本分析化学会 社会貢献活動部門
ワザンバー	吉原 登	環境テクノス(株) ひびき研究所
事務局	柿田 和俊	(社)日本分析化学会 社会貢献活動部門
事務局	坂田 衛	(社)日本分析化学会 社会貢献活動部門
事務局	瀧本 憲一	(社)日本分析化学会 社会貢献活動部門

編集兼発行人 社団法人日本分析化学会 2007 年 10 月 20 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://www.jsac.or.jp/>