

土壌認証標準物質の安定性評価結果 (第2回)

2016-02-24

1. 安定性試験の方法

(1) 試料の選択

JSAC 0401 認証標準物質の在庫から番号についてほぼ均等に 6 本を選択した。

(2) 分析対象成分

認証書に記載された全成分とした。

(3) 分析方法

共同実験（認証値決定及び第 1 回安定性試験）と同等の方法とした。

(4) 分析試験所数

認証時及び第 1 回安定性試験の共同実験に参加した 6 試験所に依頼した。

注：統計上また経験上 6 試験所以上の平均値は不確かさが小さいため。図-1 参照。

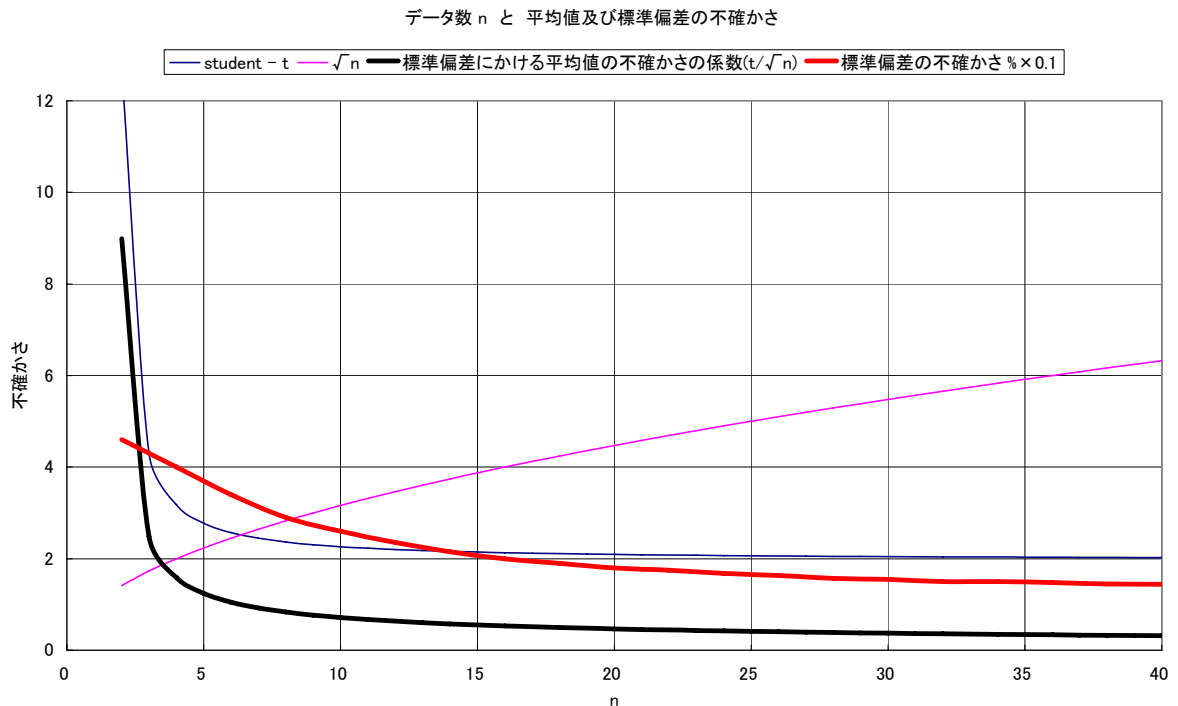


図-1 平均値の不確かさ（黒の太線）

(5). 安定性の評価

認証値とその不確かさ及び安定性試験における付与値のその不確かさを使って下記の判定を行う。

En の絶対値 ≤ 1 安定
 En の絶対値 > 1 不安定

但し、

$$En = (x - X) / (U_{95\% x}^2 + U_{95\% X}^2)^{0.5} \dots \dots \dots (B1)$$

ここで

x : 安定性試験付与値

X : 認証値

$U_{95\% x}$: 安定性試験付与値の不確かさ

$U_{95\% X}$: 認証値の不確かさ

但し、 $U_{95\%} = t \times SD_R / \sqrt{N}$

ここで t : スチューデントの t

SD_R : 所間標準偏差

N : 採用データ数 (試験所数)

U_x (安定性試験付与値の不確かさ) は必ずしも U_X (認証値の不確かさ) に等しくないの
 で、 $U_x = U_X$ として計算したものを En' として併記し、認証値の不確かさでの安定性の確
 認を行った。

2. 分析試料と成分

形状：JSAC 0401 褐色森林土（添加）、50g 瓶入り 1 本。

分析対象成分：認証書記載の成分(11*2=22 成分)。

認証書記載成分と認証値

分析対象	認証値	不確かさ	所間標準偏差
JSAC 0401 全分析 Cd	4.25	0.41	0.71
JSAC 0401 全分析 Pb	26	4	7.7
JSAC 0401 全分析 Cr	50.4	5.1	11.9
JSAC 0401 全分析 As	10.62	0.65	1.3
JSAC 0401 全分析 Se	0.27	0.05	0.08
JSAC 0401 全分析 Be	5.28	0.35	0.58
JSAC 0401 全分析 Cu	15.3	1.3	2.6
JSAC 0401 全分析 Zn	66.8	2.7	5.4
JSAC 0401 全分析 Ni	18.9	1.3	2.1
JSAC 0401 全分析 Mn	266	9	20
JSAC 0401 全分析 V	65	2.6	4.5
JSAC 0401 水溶出 Cd	0.2	0.024	0.024
JSAC 0401 水溶出 Pb	0.132	(0.048)	(0.087)
JSAC 0401 水溶出 Cr6+	0.16	(0.035)	(0.046)
JSAC 0401 水溶出 As	0.043	(0.016)	(0.026)
JSAC 0401 水溶出 Se	0.007	(0.011)	(0.009)
JSAC 0401 水溶出 Be	0.2	0.02	0.03
JSAC 0401 水溶出 Cu	0.15	0.03	0.04
JSAC 0401 水溶出 Zn	0.26	0.09	0.15
JSAC 0401 水溶出 Ni	0.11	0.01	0.02
JSAC 0401 水溶出 Mn	8.7	0.8	1.3
JSAC 0401 水溶出 V	0.16	(0.07)	(0.11)

注) 不確かさ及び所間標準偏差における()内の数字は参考値に対する分析結果で認証書には記載がない。

3. 分析方法

(1) 含有率分析について

・ 前処理方法

化学分析における共同実験試料の分解方法はアルカリ融解法またはふっ化水素酸法のいずれかによることを基本とする。他の方法を用いても差し支えないがその場合は方法の詳細を報告する。

・ 分析方法

分析方法は指定しない。使用した方法及び条件は報告書に記載する。分測定回数は測定回数は独自 2 回とする。

(2) 溶出試験について

・ 前処理

共同実験試料からの金属溶出方法は土壤汚染環境基準についての告示（平成 3 年環境庁告示 46 号、最新改正平成 10 年告示 21 号）に準拠する。ただし、溶出条件(試料量、溶出液量等)は告示の 1/10 とし、風乾(乾燥)・異物除去・粉碎・篩別も実施済みであるからその工程を省略する。

・分析方法

化学分析の内容は JIS K 0102 [工場排水試験方法]による。測定回数は独自 2 回とする。

4. 参加試験所

・日鉄住金テクノロジー株式会社 広畑事業所
・日鉄住金テクノロジー株式会社 八幡事業所
・クリタ分析センター株式会社
・中外テクノス株式会社
・環境テクノス株式会社
・東芝環境ソリューション株式会社

上記試験所の順番と試験所番号は関係がありません。

5. 試験経歴

認証時共同実験年月：1999 年 9 月～2000 年 3 月

認証日付：2000 年 4 月 21 日

当該ミニ共同実験年月：2015 年 10 月～2015 年 11 月

共同実験からの経過年数：16 年

6. 結果

表 1-1 及び表 1-2 に各試験所の測定値を示す。

表 2-1 及び表 2-2 に En 数を含めた統計指標を示す。

図 1 及び図 2 に認証値（参考値）と測定値を比較した。

異常値が発生していると考えられるため、En 数を計算する前にスミルノフ・グラブズ検定により外れ値として棄却した。表 1-1 及び表 2-1 において外れ値は#で示す報告値で、下地を薄く塗り活字には青字を用いて識別しており、En 数の計算には用いていない。また、z スコアの計算は、ロバスト統計ではなく、棄却データを除いた報告値の平均値と標準偏差を用いて行った。

7. 安定性評価

(1) 全分析（含有率）について

すべてについて En 数の絶対値は 1 以下であった。

この結果から、全成分の全分析（含有率）について 15 年間安定であることを確認した。

ただし、En'数において、Be、V について 1 を超える値を示した。これは、図 1 の該当成分の分布をみると、共通の 2 試験所が、小さい測定値を報告したことによるため、これらのデータの一部は認証時の室間標準偏差を超えて外れる値であるが、2 つの試験所が含まれるためにスミルノフ・グラブズ検定で棄却されない。他の試験所の値は認証時の値とよく一致していることから、他の元素と同様、安定であると結論してよいと思われる。

(2) 水溶出について

En 数及び En'数の絶対値は、水溶出 Ni を除いて 1 以下である。Ni について、安定性試験の平均値は、図 2 の測定値の分布をみると認証値から認証時の室間標準偏差程度の減少を示している。En 数の絶対値は 1.28 で 1 をわずかに超えた値であること、事項 7. に述べるように、認証時には z スコアの絶対値が 2 を超える報告値は棄却されていることから認証書の室間標準偏差は過大であることはないため、また、Ni だけが減少することは考えにくいことから、今回の共同実験の結果は安定でないと判断するほど外れていないと判断できる。

以上から、Ni も含めて全成分について 15 年間安定であることを確認した。

8. Ni についての過去データとの比較

Ni 水溶出分析において En 数及び En' 数の絶対値ともに 1 を超えている。これが安定性によるものかどうかを検証するため Ni の全分析及び水溶出について、開発時及び第 1 回安定性試験の結果と比較した。統計処理について今回の安定試験と同じ手順を用いて評価した結果を表 3 及び図 2 に示した。全分析に対する En 数は開発時及び第 1 回安定試験との比較でそれぞれ-0.355 及び-0.245、水溶出分析に対して、0.696 及び-0.075 であった。図 3 の水溶出分析データのばらつきを見ても棄却値を除くと大きな違いは見られないことが分かる。

認証値との比較で En 数の絶対値が 1 を超えた理由は、開発時の統計処理において z スコアの絶対値が 2 を超えたデータを棄却して処理したため、下表に比較したように、全分析 Ni 及び、水溶出 Ni の不確かさ (U95%) が小さくなりすぎていることが考えられる。

	認証値	開発時の再計算 ^{注)}	第 1 回安定性	第 2 回安定性
全分析 Ni	18.9±1.3	19.0±2.4	15.9±2.8	18.1±1.3
水溶出 Ni	0.11±0.01	0.10±0.02	0.09±0.05	0.09±0.01

注) スミルノフ・グラブズ検定による棄却後の「平均値±不確かさ (U95%)」

9. 追加分析について

試験所 2 において、全分析において試料不足による精度不足が懸念される (溶出分析で多くを用いたため) ことから再測定が実施された。

結果を表 1-3 に示す。分析値は今回のミニ共同実験結果とよく一致しており、上記 7 節の安定性評価における結論を変更する必要がないため統計計算を見直すことはしない。

表 1-2 各試験所報告値（全分析）

・#の報告値は外れ値として棄却した。z スコアは、棄却後に計算された値である。

試験所番号	1	7	4	2	6	3
JSAC 0401 全分析 Cd	4.1	4.3	4.5	2.7	4.6	3.5
z-score (classic)	0.151	0.549	0.762	-1.720	0.872	-0.614
JSAC 0401 全分析 Pb	22.10	22.51	43.0	21.61	24.71	19.73
z-score (classic)	-0.017	0.209	11.660	-0.294	1.441	-1.339
			#			
JSAC 0401 全分析 Cr	48.450	46.870	61.000	59.690	51.055	26.156
z-score (classic)	-0.033	-0.159	0.966	0.861	0.174	-1.808
JSAC 0401 全分析 As	11.100	10.960	11.350	10.525	10.835	3.21
z-score (classic)	0.476	0.020	1.291	-1.399	-0.388	-25.246
						#
JSAC 0401 全分析 Se	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2
z-score (classic)	-0.113	-0.660	1.517	0.534	0.119	-1.397
JSAC 0401 全分析 Be	5.03	5.06	3.00	4.56	4.98	4.25
z-score (classic)	0.711	0.795	-4.973	-0.605	0.571	-1.473
			#			
JSAC 0401 全分析 Cu	14.90	15.74	3870	14.66	14.92	12.58
z-score (classic)	0.288	1.000	3265.793	0.085	0.305	-1.678
			#			
JSAC 0401 全分析 Zn	64.80	66.94	68.00	85.26	66.57	57.71
z-score (classic)	0.000	0.517	0.774	5.035	0.427	-1.718

				#		
JSAC 0401 全分析 Ni	18.15	16.57	74.5	19.30	18.56	17.76
z-score (classic)	0.084	-1.480	55.709	1.215	0.484	-0.303
			#			
JSAC 0401 全分析 Mn	275.00	258.24	265.50	246.17	267.14	240.13
z-score (classic)	1.225	-0.034	0.511	-0.942	0.634	-1.395
JSAC 0401 全分析 V	66.70	66.91	67.00	45.63	65.15	32.70
z-score (classic)	0.637	0.651	0.657	-0.798	0.531	-1.679

JSAC 0401 全分析 Ni	5	1	18.06	18.15	1.26	1.01	0.59	5.6	3.3	18.9	1.3	2.1	-0.46	-0.45
		17%												
JSAC 0401 全分析 Mn	6	0	258.69	261.87	13.96	13.31	13.00	5.1	5.0	266	9	20	-0.44	-0.57
		0%												
JSAC 0401 全分析 V	6	0	57.35	65.93	15.41	14.68	12.12	25.6	18.4	65	2.6	4.5	-0.49	-2.08
		0%												

表 1-3 試験所 2 による全分析の再測定結果

成分	Cd	Pb	Cr	As	Se	Be	Cu	Zn	Ni	Mn	V
全分析 平均値 mg/kg	4.1	22.7	56	12.1	0.3	5	15	63	18	259	58

表 2-1 水溶出成分の分析結果

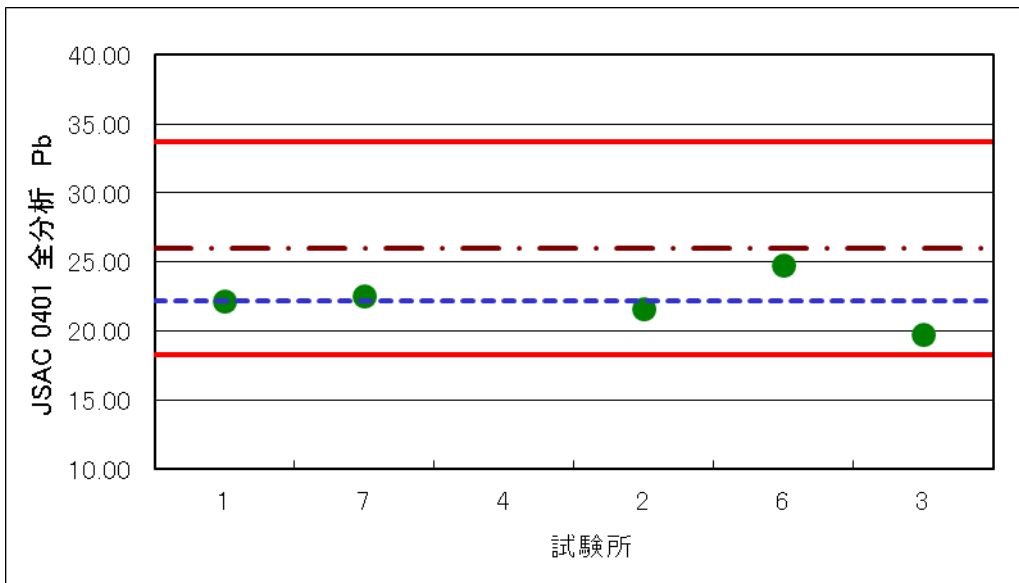
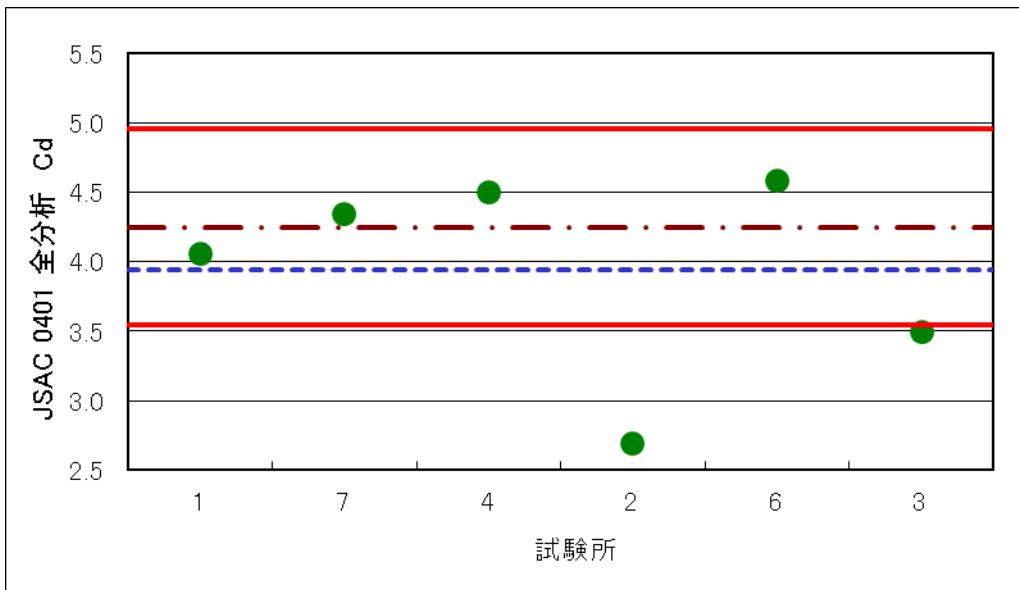
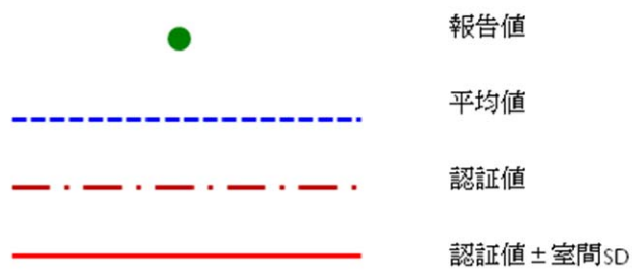
試験所番号	1	7	4	2	6	3
JSAC 0401 水溶出 Cd	0.20	0.19	0.17	0.089	0.20	0.22
z-score (classic)	0.162	-0.117	-1.493	-6.397	0.141	1.308
				#		
JSAC 0401 水溶出 Pb	0.11	0.04	2.149	0.11	0.02	0.12
z-score (classic)	0.642	-0.872	45.060	0.620	-1.283	0.893
			#			
JSAC 0401 水溶出 Cr6+	0.143	0.180	0.360	0.172	未報告	0.102
z-score (classic)	-0.185	0.876	5.937	0.645	-	-1.335
			#		#	
JSAC 0401 水溶出 As	0.061	0.022	0.053	0.080	0.015	0.054
z-score (classic)	0.538	-1.048	0.227	1.340	-1.305	0.247
JSAC 0401 水溶出 Se	0.005895	0.003285	0.0095	0.0093	未報告	0.0045
z-score (classic)	-0.214	-1.144	1.070	0.999	-	-0.711
					#	
JSAC 0401 水溶出 Be	0.22	0.21	0.160	0.20	0.22	0.20
z-score (classic)	1.165	-0.285	-4.898	-0.682	0.920	-1.118
			#			
JSAC 0401 水溶出 Cu	0.15	0.12	0.13	0.229	0.13	0.10
z-score (classic)	1.454	-0.493	0.171	6.400	0.132	-1.264
				#		
JSAC 0401 水溶出 Zn	0.19	0.16	0.43	0.68	0.12	0.11
z-score (classic)	-0.417	-0.528	0.627	1.763	-0.704	-0.741

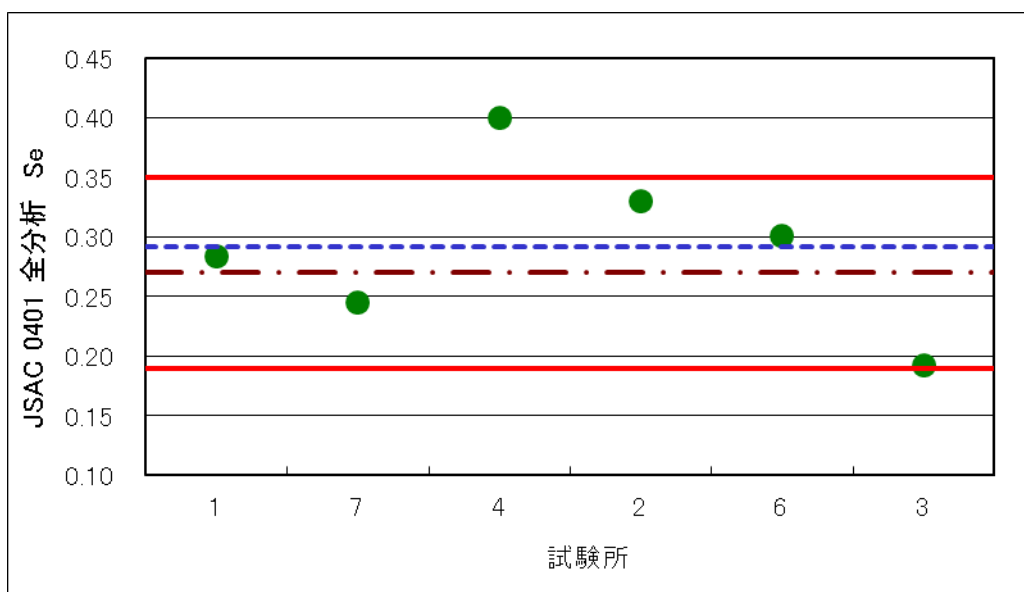
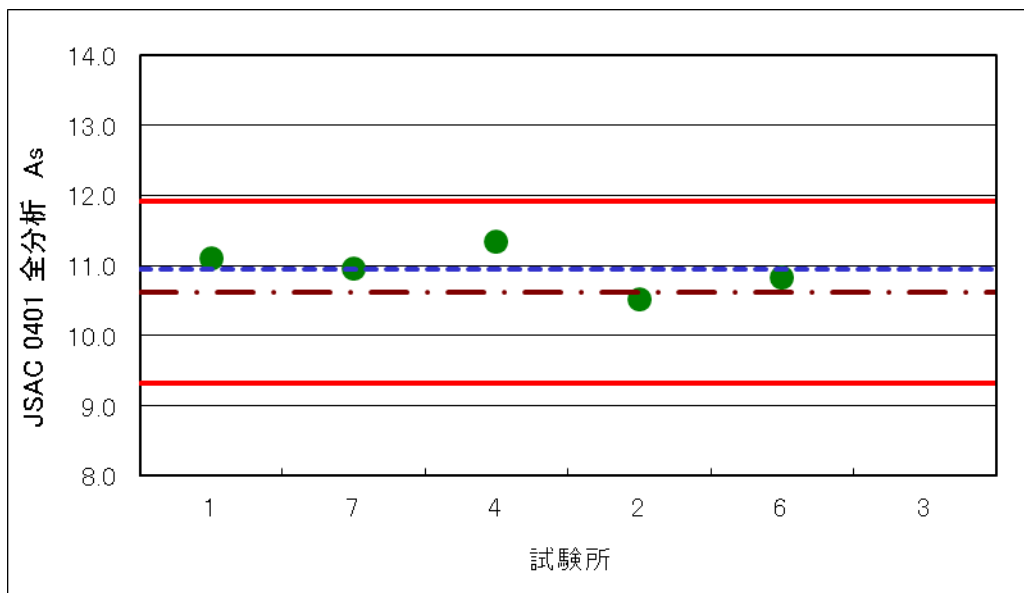
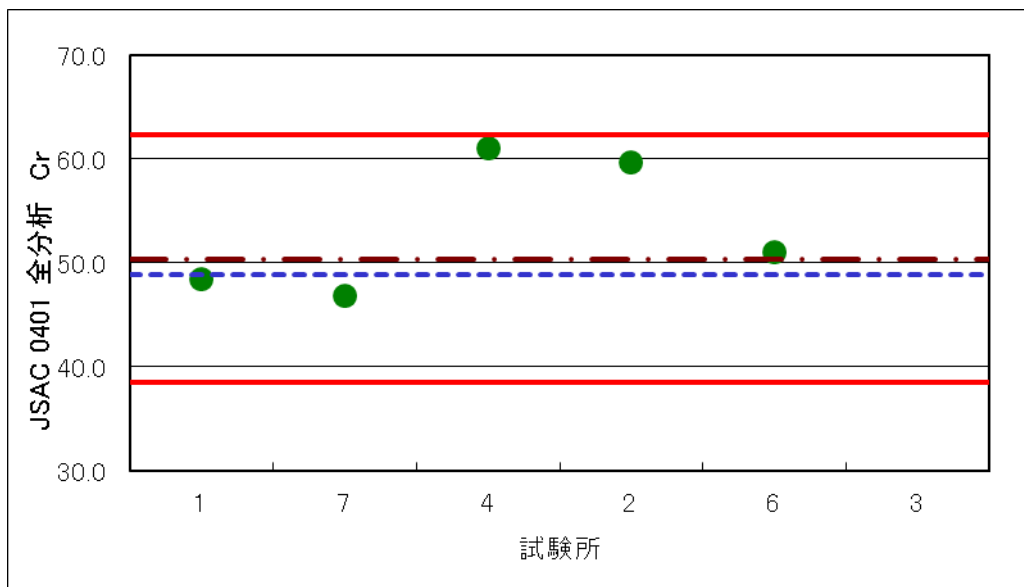
JSAC 0401 水溶出 Ni	0.10	0.08	0.10	0.302	0.08	0.09
z-score (classic)	1.013	-1.397	0.793	21.048	-0.597	0.188
				#		
JSAC 0401 水溶出 Mn	8.29	8.58	9.21	4.682	9.18	8.46
z-score (classic)	-1.072	-0.383	1.086	-9.506	1.038	-0.669
				#		
JSAC 0401 水溶出 V	0.14	0.04	0.13	0.20	0.03	0.06
z-score (classic)	0.588	-0.905	0.483	1.478	-1.006	-0.637

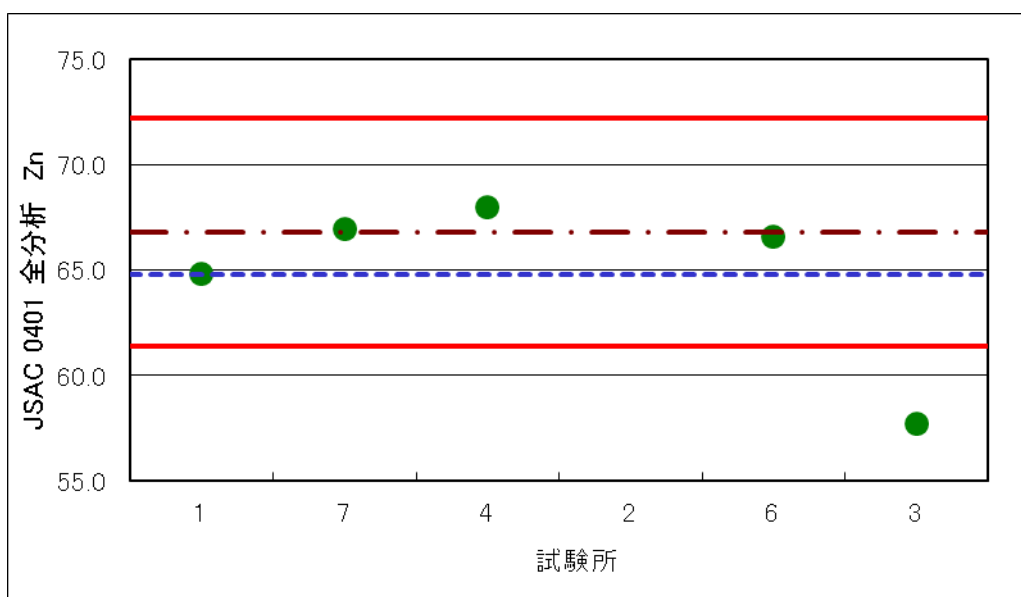
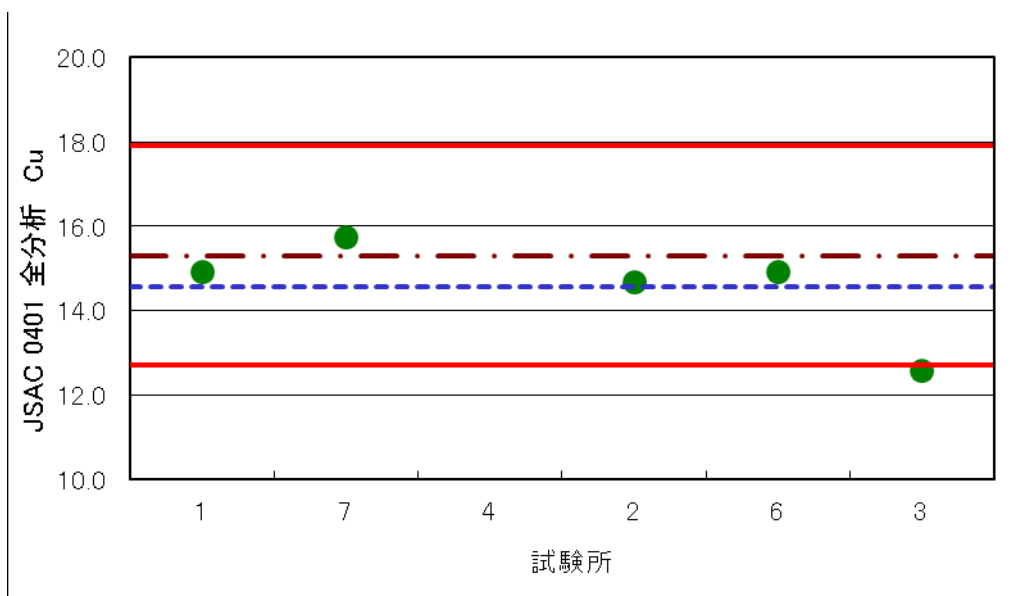
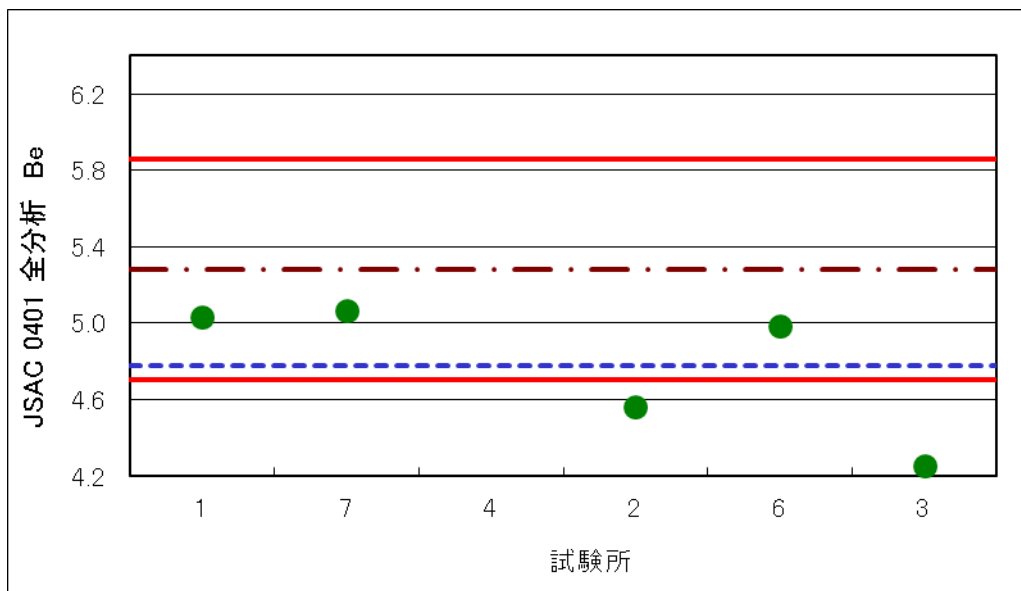
表 2-1 水溶出成分の統計指標

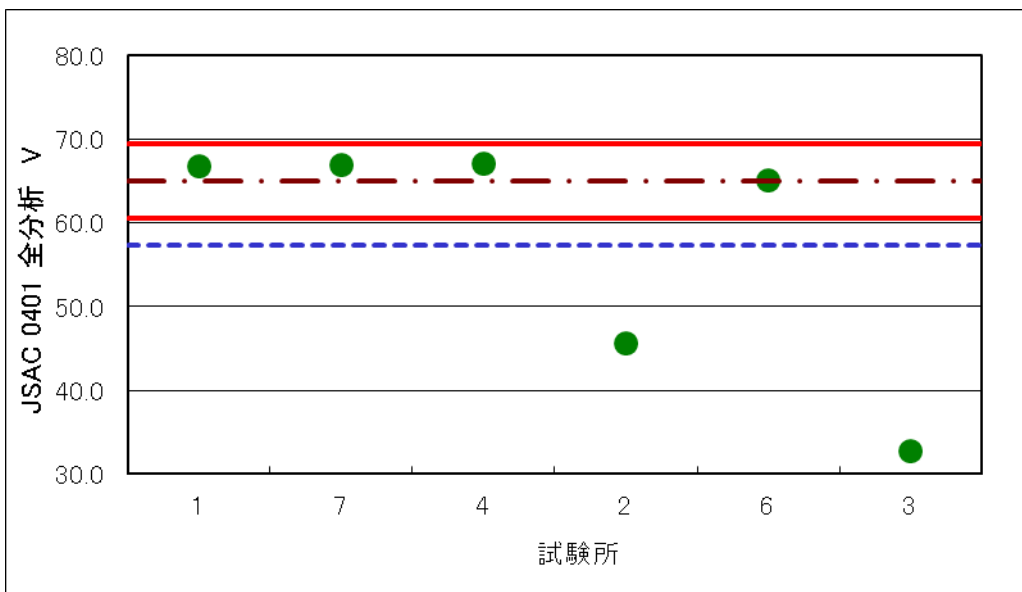
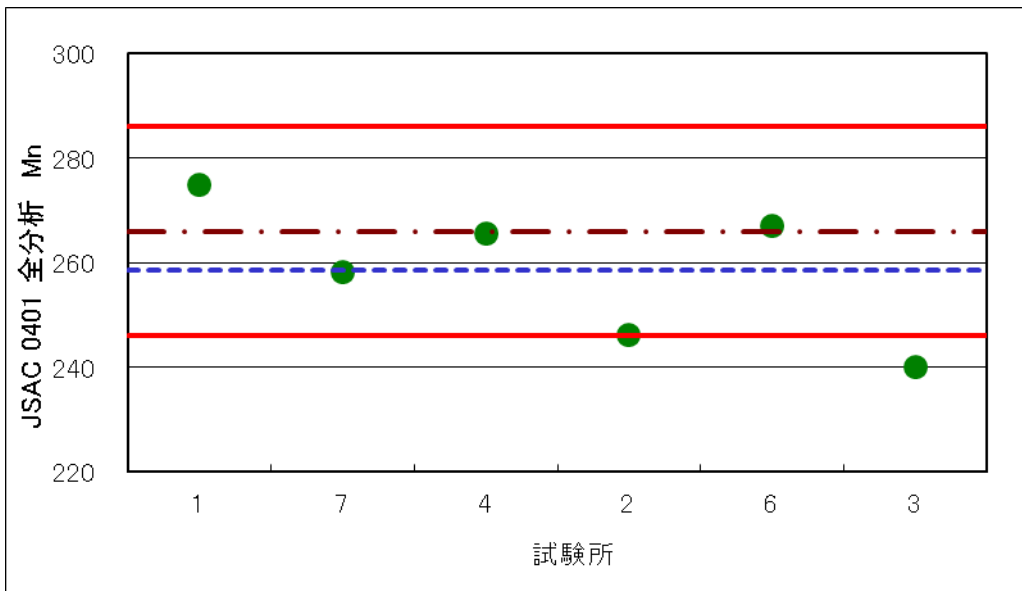
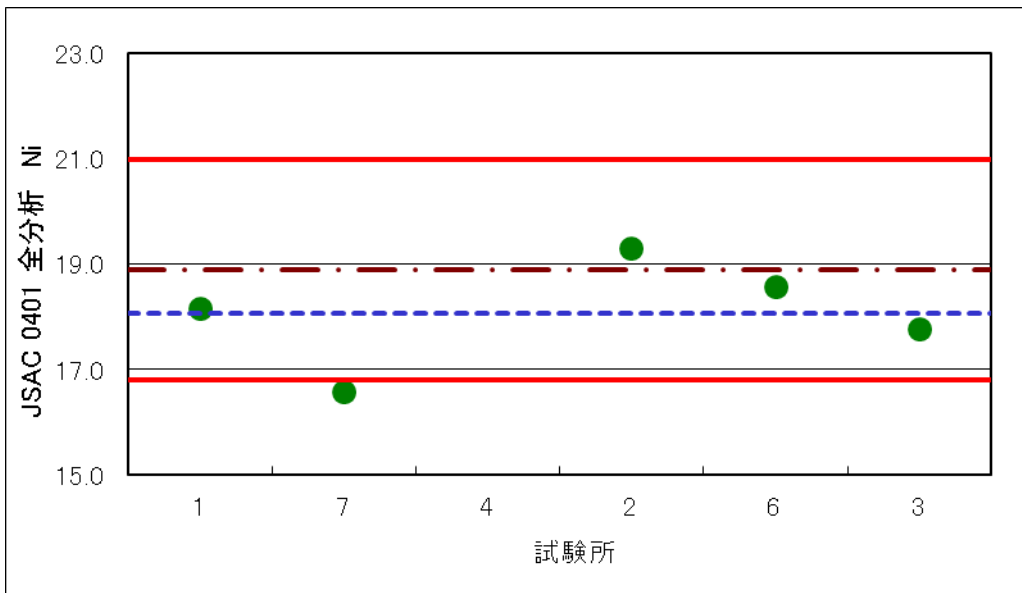
	N	棄却	average	median	U95%*	SD	NIQR	CV%clas	CV%rob	認証値	U95%	所間標準偏差	En	En'
JSAC 0401 水溶出 Cd	5	1	0.20	0.20	0.02	0.02	0.00	8.5	1.7	0.2	0.024	0.024	-0.12	-0.11
		17%												
JSAC 0401 水溶出 Pb	5	1	0.08	0.11	0.06	0.05	0.05	59.0	48.5	0.132	0.048	0.087	-0.7	-0.80
		17%												
JSAC 0401 水溶出 Cr6+	4	2	0.15	0.16	0.06	0.04	0.03	23.8	19.7	0.16	0.035	0.046	-0.164	-0.22
		33%												
JSAC 0401 水溶出 As	6	1	0.05	0.05	0.03	0.02	0.02	51.8	40.9	0.043	0.016	0.026	0.15	0.20
		17%												
JSAC 0401 水溶出 Se	5	1	0.006	0.006	0.003	0.003	0.004	43.2	60.4	0.007	0.011	0.0088	-0.04	-0.03
		17%												
JSAC 0401 水溶出 Be	5	1	0.21	0.21	0.01	0.01	0.01	4.7	5.7	0.2	0.02	0.03	0.34	0.29
		17%												
JSAC 0401 水溶出 Cu	5	1	0.13	0.13	0.02	0.02	0.01	13.1	6.3	0.15	0.03	0.04	-0.68	-0.58
		17%												
JSAC 0401 水溶出 Zn	6	0	0.28	0.18	0.24	0.23	0.17	80.3	98.5	0.26	0.09	0.15	0.09	0.18
		0%												
JSAC 0401 水溶出 Ni	5	1	0.09	0.09	0.01	0.01	0.01	11.2	11.3	0.11	0.01	0.02	-1.28	-1.44

図1 全分析の安定性試験結果と認証値の比較

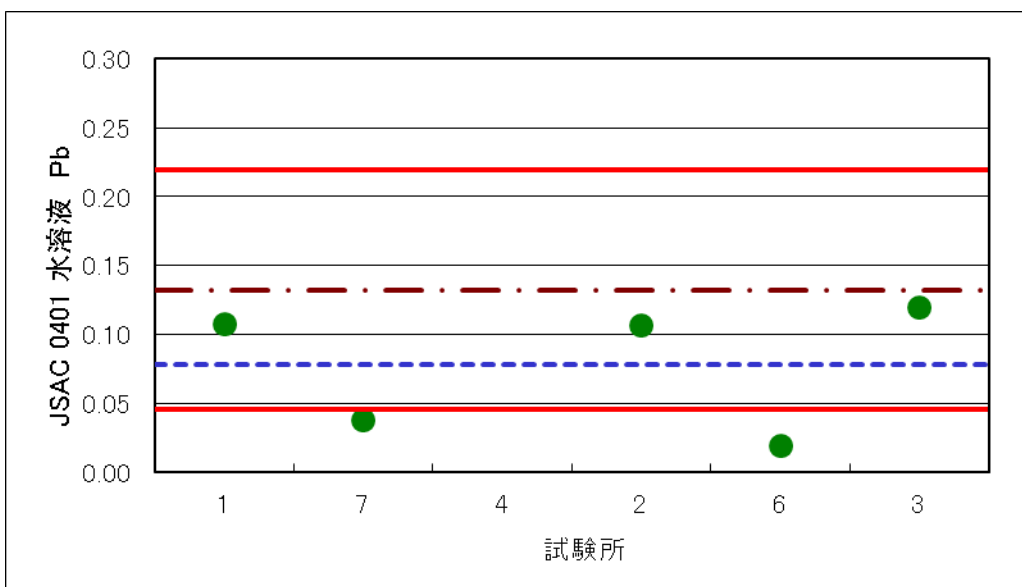
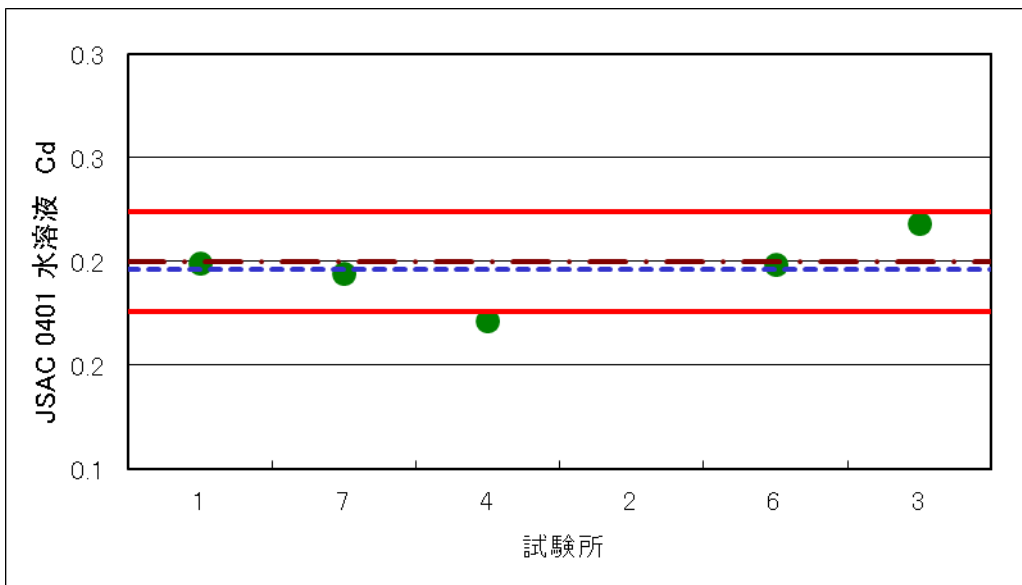
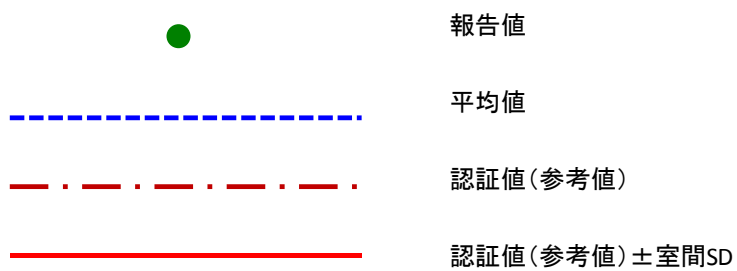


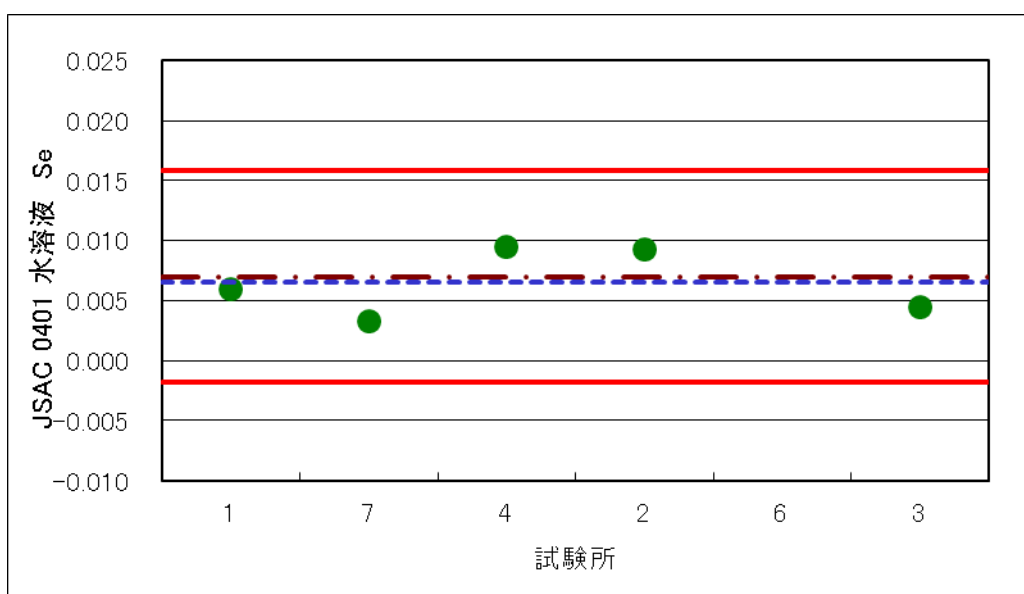
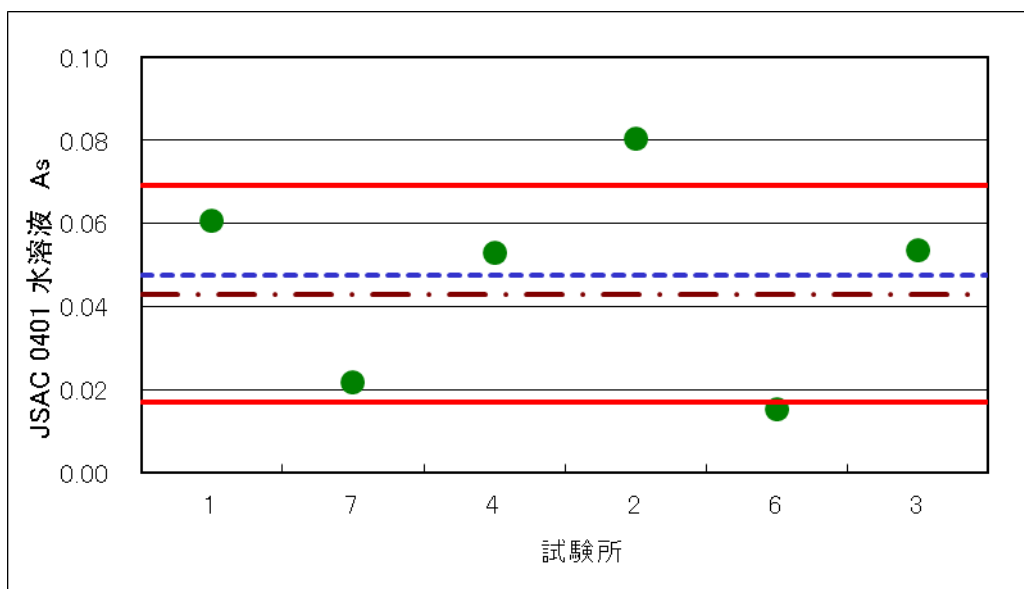
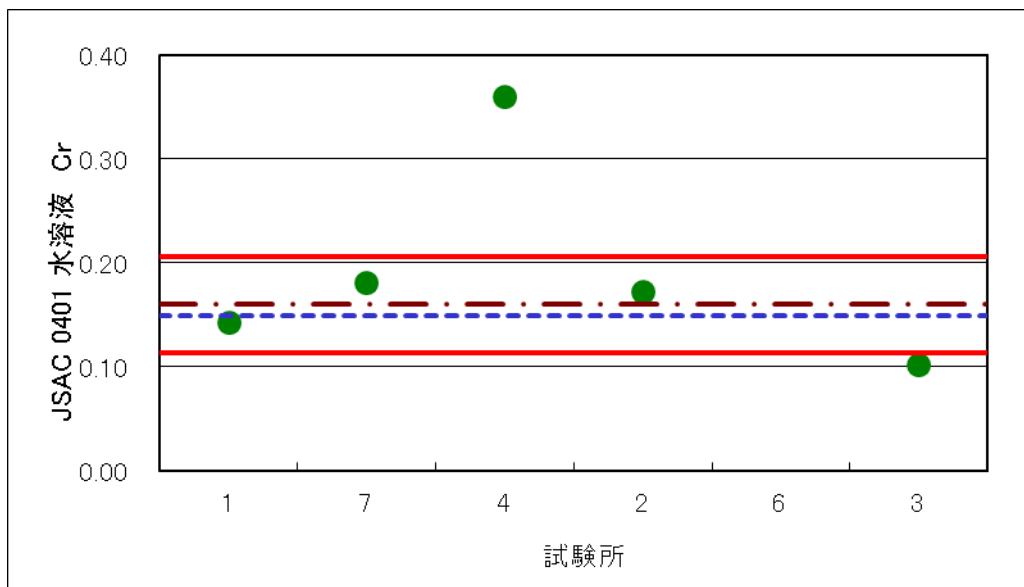


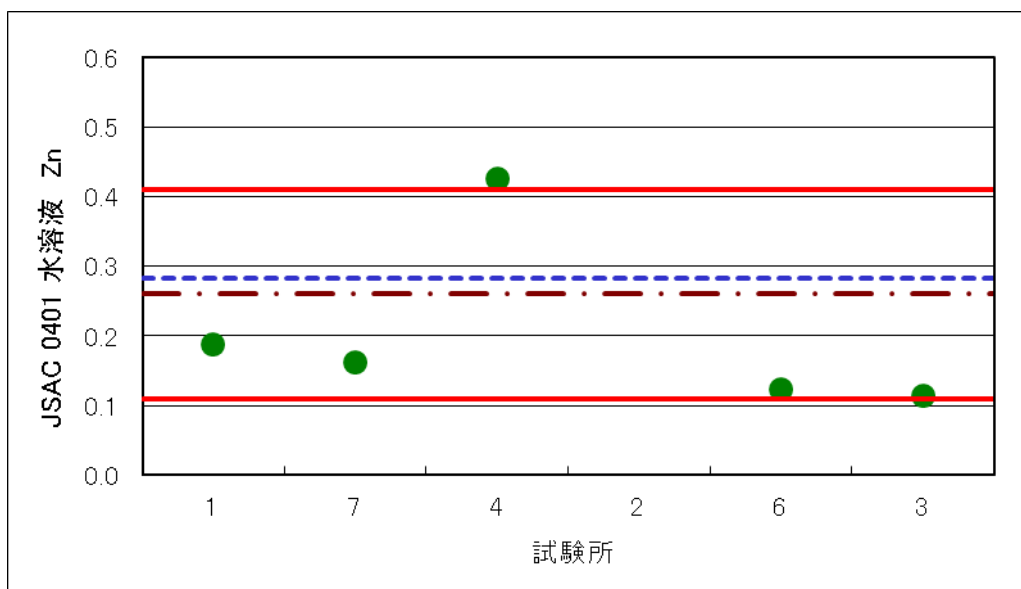
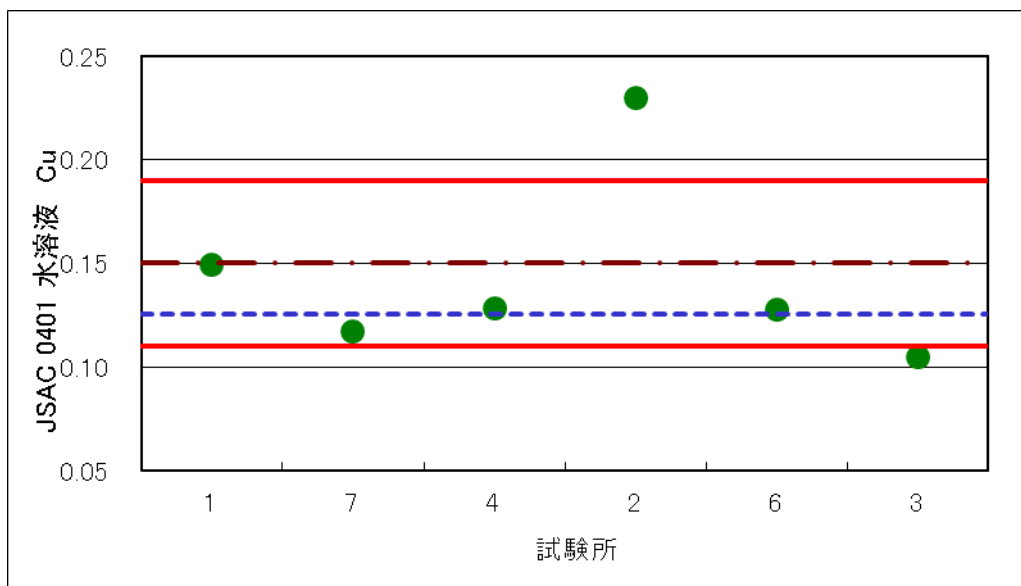
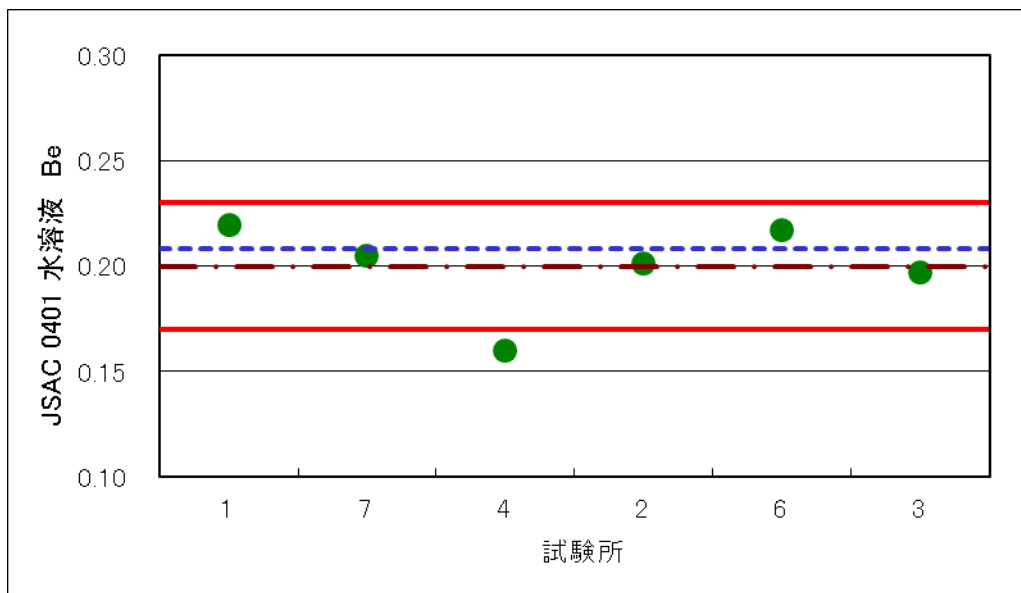




(1) 図2 水溶出成分分析の安定性試験結果と認証値（参考値）の比較







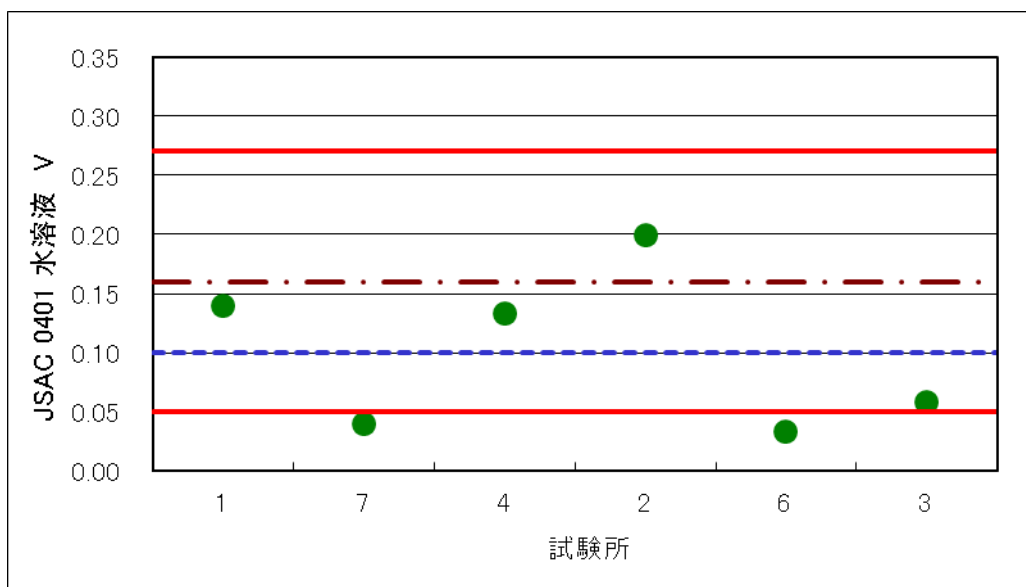
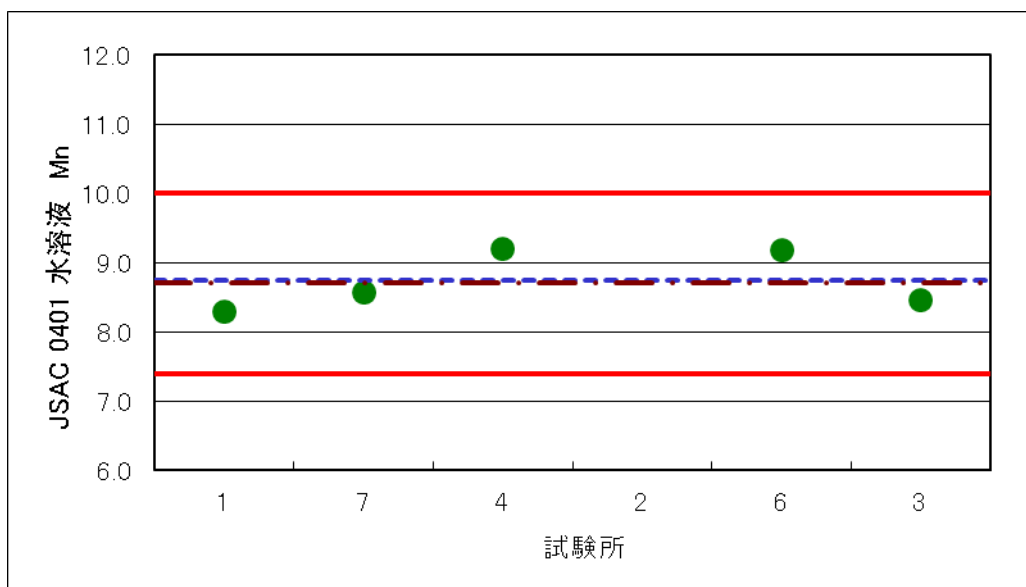
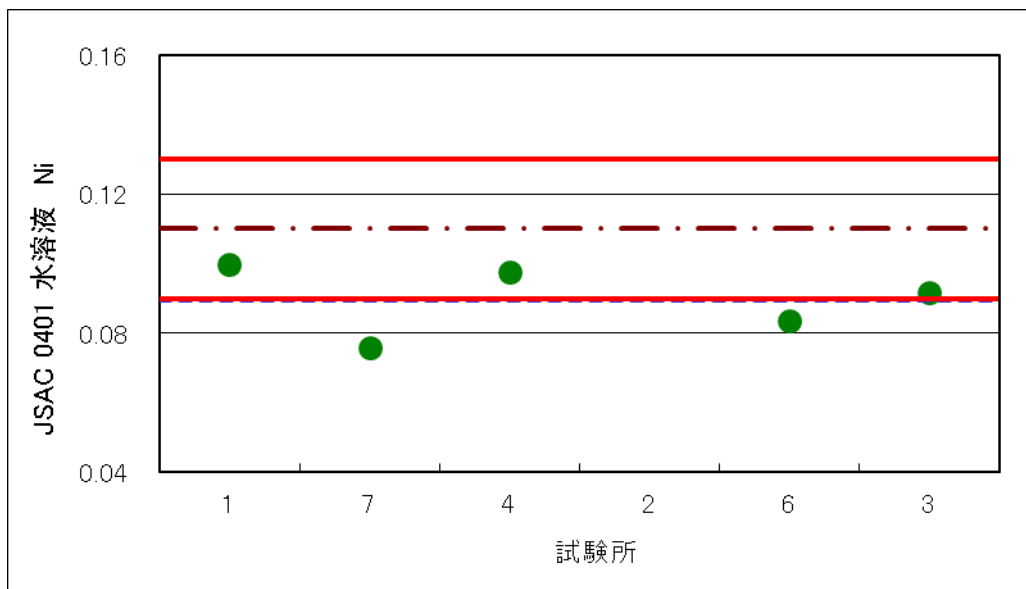


表 3

(1) 開発時の報告値 (黄色の背景は棄却データ)

全分析 Ni	19.5	19.75	10.6	18.9	12.2	25.125	37.675	15.65	20.525		17.6	29.25	21.25	21.575	14.85	17.825	20	19.275
水溶出 Ni	0.101	0.098	0.110	0.002	0.055	0.101	0.725	0.107	0.142	0.121	0.103	0.147	0.095	0.126	0.032			

Average	Stdev	U95%
18.992	4.525	2.411
0.096	0.040	0.023

(2) 第 1 回安定性試験の報告値 (棄却データはない)

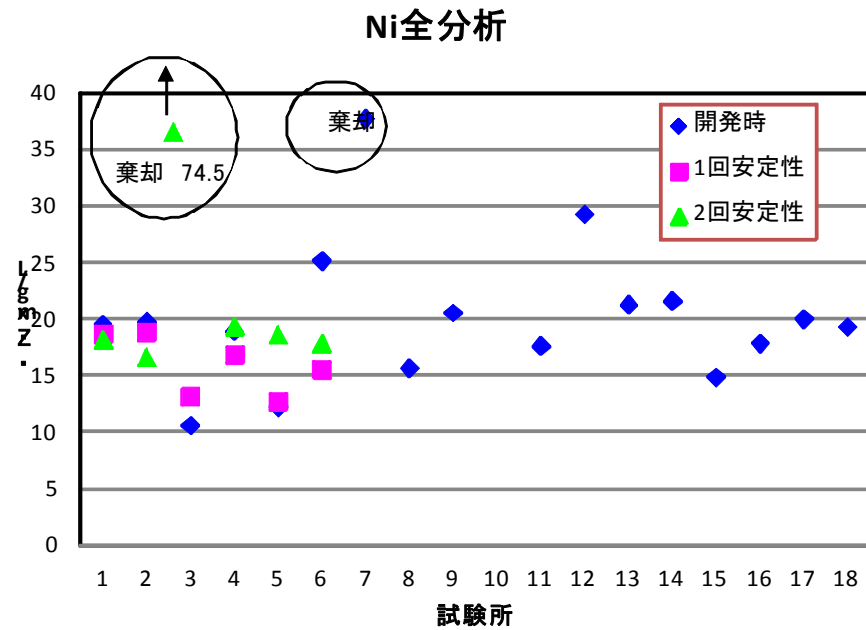
							Average	Stdev	U95%
全分析 Ni	18.63	18.87	13.11	16.80	12.70	15.50	15.935	2.656	2.787
水溶出 Ni	0.1133	0.1137	0.0449	0.1690	0.0688	0.0509	0.093	0.048	0.050

(3) 第 2 回安定性試験と開発時及び第 1 回安定性試験の En 数の比較 (黄色の背景は棄却データ)

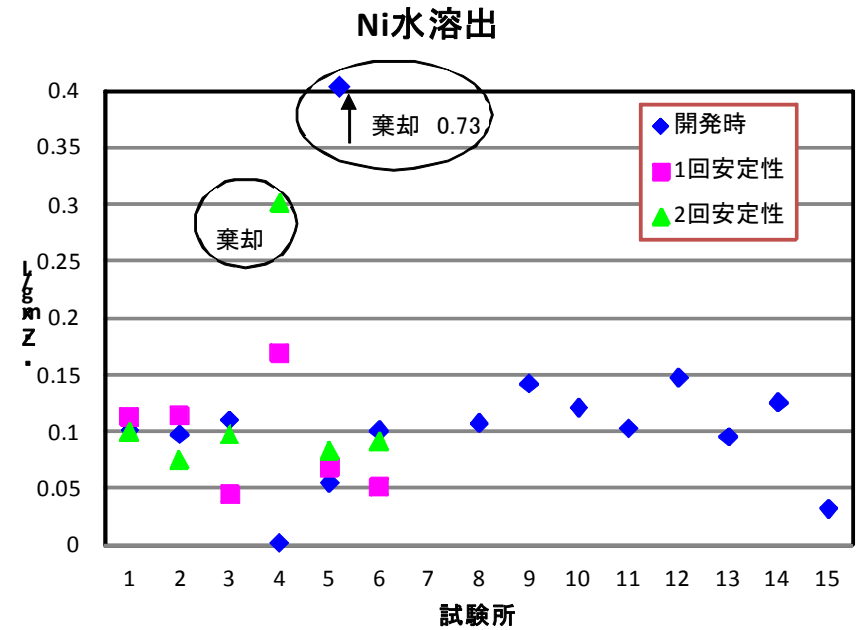
試験所番号	1	7	4	2	6	3	Average	Stdev	U95%	En (開発時)	En (第 1 回)
JSAC 0401 全分析 Ni	18.15	16.57		19.30	18.56	17.76	18.06	1.013	1.258	-0.355	0.696
JSAC 0401 水溶出 Ni	0.10	0.08	0.10		0.08	0.09	0.09	0.010	0.012	-0.245	-0.075

図3 報告データのプロット

(1) Ni 全分析



(2) Ni 水溶出分析



以上

(公社) 日本分析化学会

標準物質委員会 事務局

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304

TEL : 03-3490-3351

FAX : 03-3490-3572

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

web site : JSAC→検索 <http://www.jsac.jp>
