

放射能測定用土壌標準物質の安定性評価結果 (第1回)

2014-10-15

1. 安定性試験の方法

(1) 試料の選択

在庫の標準物質から任意の7個の試料を選択した。

(2) 分析対象

認証値の付与された3成分の放射能濃度とした。

(3) 分析方法

共同実験の際に使用した分析方法と同じく、平成4年改訂 文部科学省 科学技術・学術政策局 原子力安全課 防災環境対策室「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」に準じて、供試品の放射能濃度 Bq/kg を定量することとした。

(4) 分析試験所数

以下の理由により、付与値を決めた共同実験時の結果から適切な技能を有すると思われる7試験所に依頼した。

安定性の評価は、(5)に示すように認証共同実験時と同じく7試験所の不確かさを求めて認証値と比較した。

理由：

共同実験の平均値の95%信頼限界を示す

$$U_{95\%} = t \times SD_R / \sqrt{n}$$

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）

において、標準偏差 SD_R にかかる係数 t/\sqrt{n} は、図-1 に示すように、試験所数が6程度で低位になり、試験所数が増すと SD_R の不確かさも漸減するので、平均値の信頼性が非常に向上することを示している。

また図-2 は、ある特性値（ここではダイオキシンの毒性値）の類似試料を使った認証共同実験と技能試験において z -score の絶対値がほぼ1以下であった同一7試験所の結果を4回にわたって表示したものである。各試験所の値は z -score の絶対値が1の範囲でばらつくが、7試験所の平均値のばらつきは上記の原理で小さくなり、認証値の不確かさ（ここでは、共同実験の平均値の95%信頼限界）内に入ることが分かる。

このように、統計の原理上、経験上から6試験所以上の共同実験の平均値を使って認証値と比較すれば、十分小さい不確かさで、安定性が評価できる。

データ数 n と 平均値及び標準偏差の不確かさ

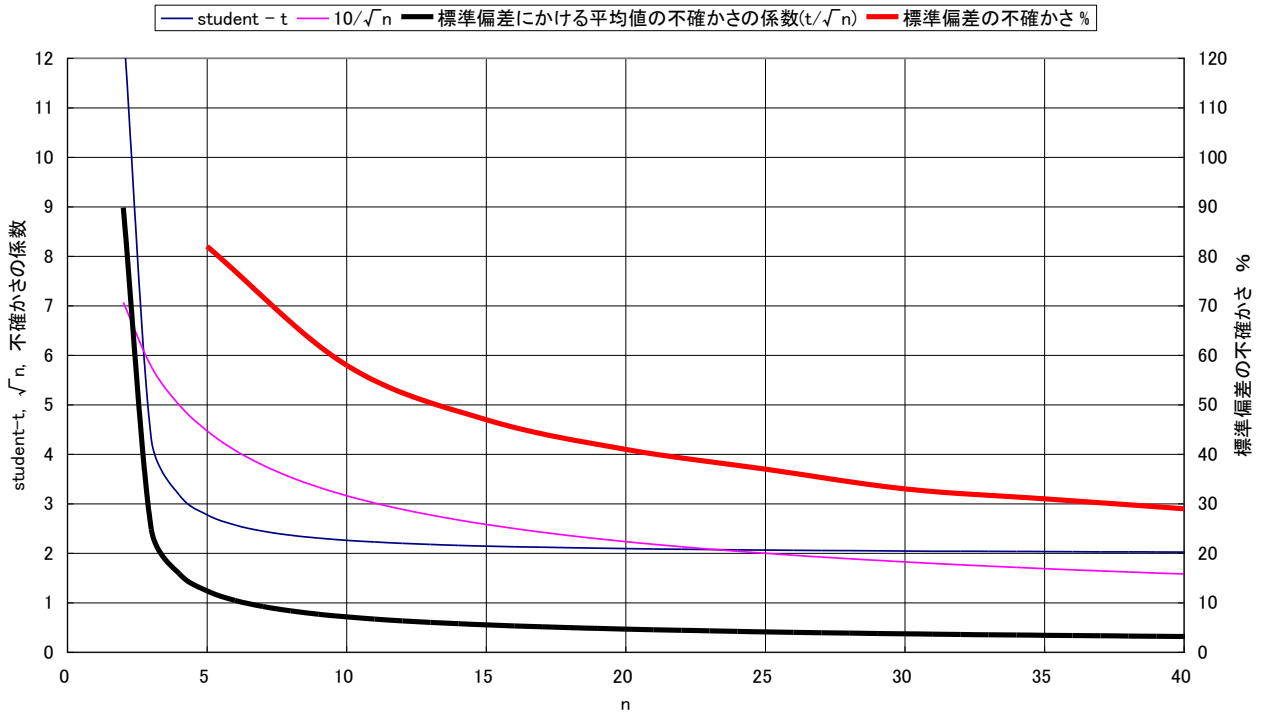


図-1 平均値の不確かさ (黒の太線)

ある特性値の測定値z-scoreと
所間不確かさ、認証値の不確かさとの比較

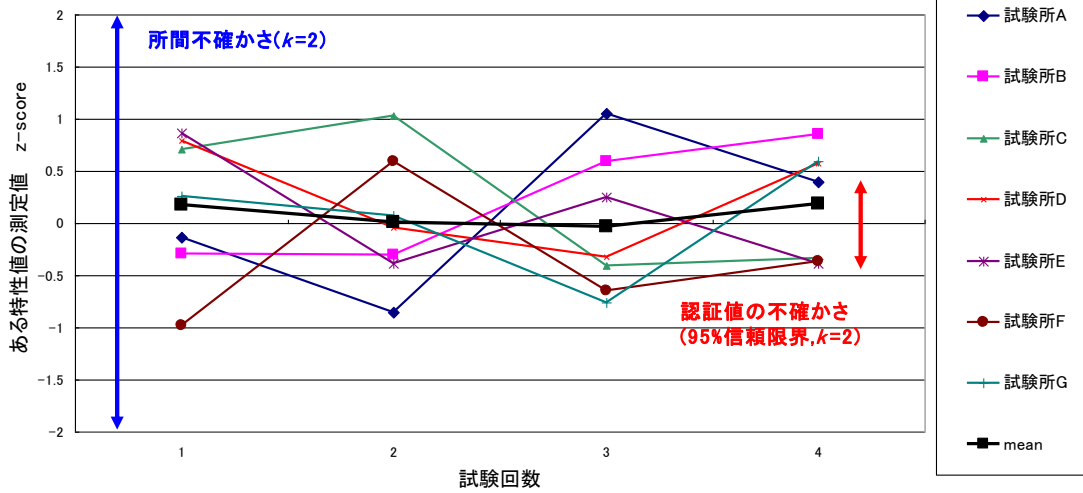


図-2 共同実験における7試験所の平均値

(5) 安定性の評価

安定性試験における拡張不確かさは、認証時と同様の手順を用いて計算する。安定試験における報告値の平均値と拡張不確かさと認証証明書に記載される付与値及び拡張不確かさを用いて E_n 数を計算し、下記のように評価する。

E_n の絶対値 ≤ 1 安定
 E_n の絶対値 > 1 不安定

但し、

$$En = (x - X) / (U_x^2 + U_X^2)^{0.5} \dots \dots \dots (B1)$$

ここで x : 安定性試験の平均値
 X : 認証値の特性値
 U_x : 安定性試験の拡張不確かさ
 U_X : 認証値の拡張不確かさ

2. 分析試料と成分

試料：土壌認証標準物質：JSAC 0471
U8 容器入り：充填質量：95.0g, 容器内径：48 mm, 高さ：50 mm

3. 分析方法

1. (3) の 分析方法により、放射能測定は 20 時間以上を 1 回行って定量値とし、その平均値を統計処理した。ただし、放射能濃度は下記の日付での放射能濃度に換算する。

土壌標準物質 2012-02-01 JST00:00:00

4. 参加試験所

日本分析センター 分析関連事業部 ITグループ
エヌエス環境株式会社 東北支社仙台支店
東京都市大学 原子力研究所
株式会社 環境総合テクノス 計測分析所
(独) 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター
(財) 日本食品分析センター 多摩研究所 衛生化学部
日本ハム株式会社 中央研究所

5. 結果

2014 年 5 月～6 月にかけてミニ共同実験を行った。
認証共同実験：2012-03/04
認証日：2012-05-29
表-1 に各試験所の分析値を示す。
表-2 に安定性試験において算出された不確かさを示す。
表-3 に En 数を示す。
図-3 に認証値との比較図を示す。

6. 評価

Cs-134、Cs-137 及び K-40 の全ての放射能濃度で En 数の絶対値 ≤ 1 であったので 2 年間安定であると判断する。
ただし、En 数をみると、すべて放射能濃度に対して 0.4 程度の正の値を示すので何らかの原因で放射能濃度が増加していることが考えられる。このため次年度においても安定性試験を実施し、傾向を監視する。

以上

表 1 各試験所報告値

lab	核種	z score	核種	z score	核種	z score
	Cs-134	classic	Cs-137	classic	K-40	classic
4	89	0.10	120	0.24	410	-0.07
8	89.64	0.29	121.7	0.56	413	0.20
10	83	-1.70	111	-1.49	401	-0.86
11	86.6	-0.59	114	-0.92	391	-1.74
14	91	0.68	118	-0.15	422	0.99
16	93.7	1.47	127	1.58	422	0.99
18	87.8	-0.25	119.7	0.18	416.2	0.48
データ数 p	7		7		7	
Average	88.65		118.77		410.74	
SD	3.45		5.20		11.35	
RSD	3.89		4.38		2.76	
SD/ \sqrt{p}	1.30		1.97		4.29	
RSD/ \sqrt{p}	1.47		1.66		1.04	
Median	89.00		119.70		413.00	
NIQR	2.31		3.60		10.08	
RNIQR	2.6		3.0		2.4	

表 2 算出された不確かさ

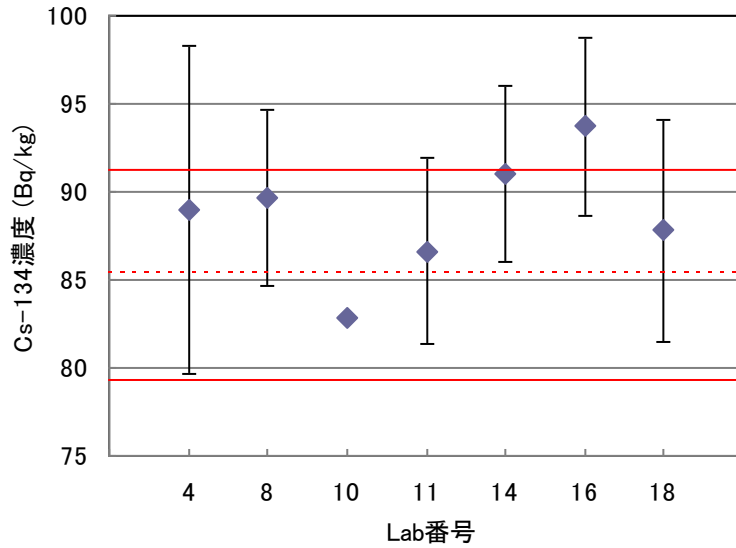
不確かさ要因	Cs-134 (%)	Cs-137 (%)	K-40 (%)
共同実験	1.47	1.66	1.04
検出効率校正	2.42	2.30	2.32
自己吸収補正	1	1	1
不均質性	1.6	1.6	1.6
合成標準不確かさ	3.40	3.41	3.17
拡張不確かさ(k=2)	6.81	6.82	6.33
	(Bq/kg)	(Bq/kg)	(Bq/kg)
拡張不確かさ(k=2)	6.03	8.10	26.01

表 3 土壌標準物質安定性試験結果：En 数による認証値との比較

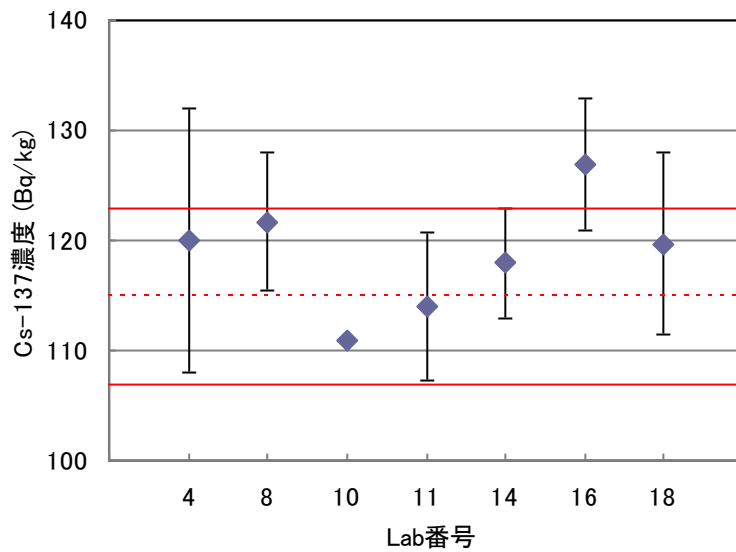
JSAC 0471	安定性試験		共同実験		En 数
	平均値	U_x	認証値	U_x	
Cs-134	88.6	6.0	85.3	5.9	0.40
Cs-137	118.8	8.1	115	8	0.33
K-40	410.7	26	396	25	0.41

図-3 安定性試験と認証値との比較

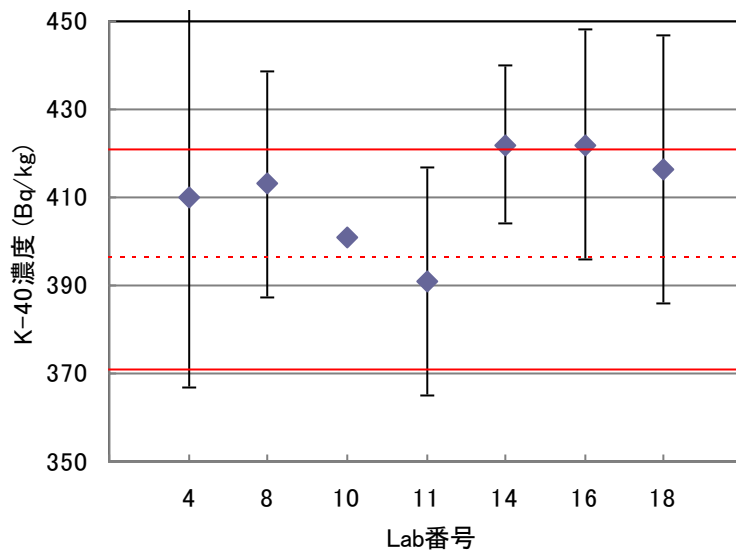
点線（赤）は認証値、実線（赤）は認証値に±拡張不確かさを加えた値を示す。
各試験所の報告値における範囲表示は報告された拡張不確かさによる。



(a) Cs-134 の比較



(b) Cs-137 の比較



(c) K-40 の比較

参考資料：

1. U8 容器への充填（環境テクノス）

土壌（JSAC0471）			
試料 No.	外観検査	質量 g (容器込み)	充填高さ mm
203	○	161	50.0
210	○	162	50.0
217	○	161	50.0
224	○	161	50.0
232	○	161	50.0
240	○	162	50.0
246	○	161	50.0

- 保管中の在庫品から 0471、0731 をおおよそ均等に各 7 本の試料を抜き出した。
- 抜き出した試料の外観検査を行った。特に問題は見られなかった。
- 乾燥減量は 105℃ 2 時間の条件で行った。
- 充填高さはノギス（スケール）を用いて行った。U8 容器高さ 50mm くらいは上蓋付近にあたり、外部からは正確には測りにくい部分である。全試料の充填高さを確認したところ、高さ 50mm にほぼずれは無いようであったため、全試料とも充填高さを 50.0mm とした。

