

*The Japan Society for Analytical Chemistry*

## 日本分析化学会

認 証 書 改 訂 第 1 版

### 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

#### 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)、ヒ素(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 $\mu$ m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。
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。
5. 本標準物質は、毒物及び劇物取締法における毒物・劇物(As、Se、Hg及びCr(VI)の各化合物)を添加しているため、取り扱いに注意する。

#### 保管上の注意及び認証値の安定性

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。

安定性又は有効期限については、冷暗所で保存すれば認証値に変化は起こらないと考えられるが、今後定期的に安定性試験を実施し、結果が得られ次第、本会会誌・ホームページ等で報告する。

表 1 認証値 (成分含有率)

標準物質番号	成分	認証値±不確かさ <sup>注1)</sup> mg/kg	所間標準偏差 <sup>注2)</sup> (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。
JSAC 0461	Cd	(0.30) <sup>注3)</sup>		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) <sup>注3)</sup>		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
JSAC 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
JSAC 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
JSAC 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
JSAC 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
JSAC 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

分をとり、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碎、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碎し、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, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub> で、Hg は Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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碎し、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<sup>文献1</sup>）。

## 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
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
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

発行日：2007年10月20日 第1版  
改訂日：2008年7月30日 改訂 第1版

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<sub>95%</sub>*)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

*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  $\sigma$  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  $\sigma$  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。

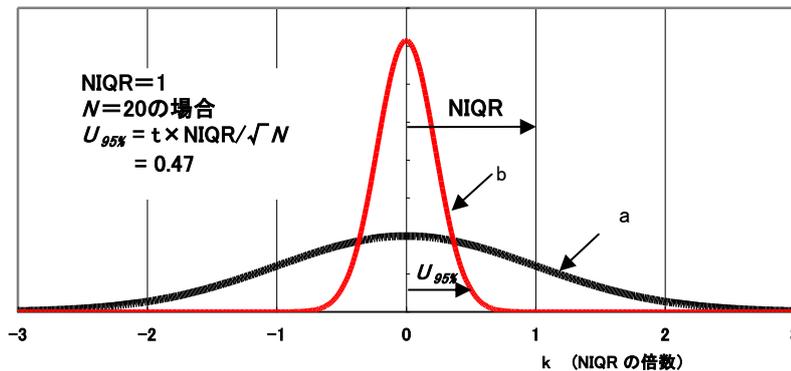


図 *NIQR* と  $U_{95\%}$  の 1/2 を標準偏差  $\sigma$  として描いた正規分布

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。

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

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。