

The Japan Society for Analytical Chemistry

社団法人 日本分析化学会

認 証 書 改 訂 第 1 版

Certified Reference Material
JSAC 0402

土 壌 認 証 標 準 物 質
無 機 成 分 分 析 用

本標準物質は、カドミウム (Cd)、鉛 (Pb)、砒素 (As)、全クロム (T-Cr)、セレン (Se)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、バナジウム (V)、水銀 (Hg) 及びほう素 (B) の 12 成分の含有率、及び平成 15 年環境省告示第 19 号 (1 mol/L 塩酸 含有量調査法) により分析した Cd、Hg、Se、Pb、As、ふっ素 (F) 及び B の 7 成分の分析値を認証した土壌認証標準物質である。その認証値を不確かさとともに表 1 及び表 2 に示す。なお、F の成分含有率を参考値として示した。

本標準物質は、土壌に含まれるこれらの無機成分の全分析あるいは環境省告示第 19 号による分析に当たり、本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妥当であるかどうかを判断するのに有用である。本標準物質の性状は 106 μ m 篩目通過の粉体であり、その荷姿は 50g 入り褐色ガラス瓶入りで、瓶はプラスチックフィルムでシールされ、紙製の箱に収納されている。

表 1 認証値 (1) (成分含有率)

成分	認証値 \pm 不確かさ ^{注1)} 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 認証値の決定方法 1. 参照
Cd	18.5 \pm 1.1	2.0	16	②、⑥、⑧
Pb	45.2 \pm 7.1	11.8	13	③、⑥、⑧
As	41.6 \pm 3.2	5.6	14	①、④、⑦、⑧
T-Cr	90.5 \pm 6.9	11.4	13	②、⑥、⑧
Se	17.0 \pm 1.7	2.8	13	④、⑦、⑧
Cu	31.3 \pm 1.8	3.0	13	②、⑥、⑧
Zn	100.7 \pm 5.5	9.6	14	②、⑥、⑧
Ni	29.8 \pm 2.3	4.4	16	②、⑥、⑧
Mn	265 \pm 24	29	15	②、⑥、⑧
V	119.3 \pm 8.8	9.1	11	⑥、⑧
Hg	1.3 \pm 0.1	0.1	13	⑤
B	115 \pm 15	15	8	⑥、⑧
F ^{注3)}	(132 \pm 45)	(52)	7	①

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、 $(t \times SD) \div \sqrt{N}$ 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、SD 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。

表 2 認証値 (2) 環境省告示第 19 号による分析値

成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} 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 認証値の決定方法 ^{1.} 参照
Cd	17.3 ± 0.4	0.8	14	②、⑥、⑧
Hg	0.6 ± 0.1	0.1	11	⑤
Se	2.7 ± 0.6	1.0	13	④、⑦、⑧
Pb	32.3 ± 0.8	1.4	14	②、⑥、⑧
As	10.3 ± 0.9	1.4	11	①、④、⑦、⑧
F	26.0 ± 4.6	8.0	14	①
B	15.6 ± 0.9	1.3	11	⑥、⑧

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、 $(t \times SD) \div \sqrt{N}$ 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、SD を考慮するのが妥当である (本認証書付録参照)。

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さ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中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. 本標準物質には、毒物及び劇物取締法における毒物・劇物 (As、Se、Hg の化合物) が含有しているため、取り扱いに注意を要する。

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ため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、本会誌・ホームページ等で報告する。

標準物質の調製方法及び均質性の確認

1. 標準物質の原料の褐色森林土は福岡県北九州市近郊の山林で採取した。採取土壌に水を加えて攪拌混合ののち異物を除去し、静置後、上澄み液を排出した。この操作を数回繰返して洗浄したのち、90℃で十分に乾燥し、塊状化したものをアルミナボールミルで粉碎した。粉碎品は網目 106 μm で篩分け、通過分をとり、粗粒は再粉碎した。これを精製土壌と呼ぶ。
2. 本精製土壌に環境省告示に対応する 8 種類の成分 (Cd、Pb、As、Se、F、B、Hg、Cr) を含む塩類の溶液を添加した。なお、13 成分のうち 5 種類の成分 (Cu、Zn、Ni、Mn、V) はすでに褐色森林土中に含有する成分である。溶液の添加方法は以下の通りである。
本精製土壌の 106 μm 通過分 4~5 kg をとって 1 分画とし、計 6 個の分画を作った。一方、表 3 に示すような 8 種類の塩類の溶液を調製し、各分画に添加を行った。各分画と添加成分の組合せを表 4 に示す。各分画に添加成分を含む塩類の溶液を加え、さらに水を加えてよく混練し、耐熱容器

に移してオートクレーブ中、1 気圧、120℃、30 分の加圧加熱を行い、溶液を土壌への浸透をはかった。その後、バットに移し、 拡げて乾燥機中 90℃で約 12 時間乾燥を行った。乾燥後、アルミ

表 3 添加成分と溶液調製法

添加成分	塩類	溶解法
Cd	CdCl ₂ 無水	水に加え、加熱溶解、放冷。
Pb	Pb(NO ₃) ₂	水に加熱溶解、放冷し、NaOH で pH3~4 に調節。
As	As ₂ O ₃	NaOH 溶液に加え、加熱溶解、希硫酸で pH5 程度に調節。
Se	Se 粉末	硝酸に加えて加熱溶解、濃縮後、NaOH で pH5 程度に調節。
F	NH ₄ F・HF	水に溶解。
B	B ₂ O ₃	水に加え、加熱溶解。熱い状態で使用。
Hg	HgCl ₂	塩酸微酸性の水に加熱溶解。
Cr	K ₂ Cr ₂ O ₇	水に加熱溶解。

表 4 土壌分画と添加成分

分画 No.	添加成分
1	Cd B
2	Pb
3	As Se
4	F
5	Cr
6	Hg

ナボールミルで粉碎し、106 μm 目篩と 250 μm 目篩装着の 2 段フィルターを用い、106 μm 目篩通過分を採取した。106 μm 目篩を通過しないものは再度ボールミルで粉碎し、収量の増加を図った。次いで 6 分画の 106 μm 目篩通過分を合わせて攪拌翼式パワフルミキサーに入れ、混合して均質化させた。

- 上記 2. で得られた土壌に精製土壌を加え、10 倍に希釈して調製し均質化させた。均質化後、5ヶ所から試料を採取し、均質性の評価のための分析を行った。なお、分析対象成分は、同時に調製を進めた土壌標準物質 JSAC 0403 の均質性試験結果が良好であったので、代表として Cd、Pb を選定した。均質性分析結果は、全分析値における相対標準偏差が Cd で 2.3%、Pb で 3.4%であり、環境省告示第 19 号分析値における相対標準偏差が Cd で 1.8%、Pb で 2.9%であったので、均質性に問題はないと判断した。なお、Cr⁶⁺は長期的な安定性がなく徐々に低値を示していくために、環境省告示第 19 号の分析成分から除外した。土壌の調製方法及び Cr⁶⁺の経時変化の試験結果は本標準物質の開発成果報告書^{文献 1)}に示した。

認証値の決定方法

認証値は、別記の 17 試験機関の参加による共同実験結果を統計的に処理して得られたものである。すなわち、対象成分を全分析では、13 成分(Cd, Pb, As, T-Cr, Se, Cu, Zn, Ni, Mn, V, Hg, B, F)、環境省告示第 19 号では 7 成分(Cd, Hg, Se, Pb, As, F, B)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成分の含有率 (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。方法について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。

1. 全分析

(1) 前処理方法

試料の分解方法については、アルカリ融解法及びふっ化水素酸分解法の操作法マニュアルを作成し、参考として配付した。報告結果によるといろいろな前処理法が報告された。

例えば、ふっ化水素酸分解法でもマニュアルに示した、酸化剤に過塩素酸を用いるのではなく過酸化水素とした例もあり、塩酸を用いない報告もあった。また、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、Mn、V などについては、王水分解と残渣のアルカリ融解の組合せ、塩酸・硝酸、あるいは塩酸・硝酸・過塩素酸など様々な酸分解が適用されていた。F についてはアルカリ融解後あるいは酸分解後の水蒸気蒸留が適用された。As と Se については酸分解の例が多かった。Hg については硫酸・硝酸・過マンガン酸カリウム分解で統一されていた。

(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、下記のような定量方法が適用された。

①：吸光光度法、②：フレイム原子吸光光度法、③：電気加熱 原子吸光光度法、④：水素化物発生原子吸光光度法、⑤：還元気化原子吸光光度法、⑥：ICP 発光分光光度法、⑦：水素化物発生-ICP 発光分光法、⑧：ICP 質量分析法

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、土壤汚染対策法に係る環境省平成 15 年告示第 19 号（平成 15 年 3 月 6 日）に従うこととした。

(2) 定量方法

各成分の定量は、JIS K 0102 [工場排水試験方法]などに記載される定量方法に従うこととした。

3. 共同実験の実施期間

共同実験は 2004 年 11 月から翌 2005 年 1 月の間に行われた。

4. 分析値の評価と認証値の決定

報告されたデータについてロバスト法 z スコアを計算し、その絶対値が 2 より大きいデータを異常値として棄却した。その後通常の統計手法によって平均値、95%信頼区間($U_{95\%}$)および所間標準偏差 (SD) を求め、 $U_{95\%}$ の値が平均値に対して約 20%以下のものについて認証値とし、それが約 20%を越えて約 30%未満のものは参考値とし、表 1 及び表 2 に示した。

認証日付

2005 年 11 月 28 日

認証値決定に協力した試験機関（五十音順）

- ・ 環境エンジニアリング株式会社 環境テクノ事業部
- ・ 株式会社 環境管理センター 分析センター
- ・ 環境テクノス株式会社 ひびき研究所
- ・ 株式会社 九州テクノリサーチ 環境測定センター
- ・ 国土環境株式会社 環境創造研究所
- ・ 株式会社 コベルコ科研 神鉄事業所
- ・ JFE テクノリサーチ株式会社 分析評価事業部
- ・ 株式会社 住化分析センター 愛媛事業所
- ・ 中央大学 理工学部
- ・ 帝人エコサイエンス株式会社 精度安全統括室

- ・ 株式会社 テルム 環境エンジニアリング本部
- ・ 株式会社 東海テクノロジーサーチ 業務部
- ・ 株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部
- ・ 株式会社 日鐵テクノロジーサーチ 関西事業所
- ・ 財団法人 日本環境衛生センター 環境科学部
- ・ 財団法人 日本品質保証機構 関西環境試験所
- ・ 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 17 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： 無機成分分析用土壌標準物質作製委員会

	氏名	所属
委員長	石橋 耀一	JFE テクノロジーサーチ(株) マネジメント支援部
委員	山崎 慎一	東北大学大学院 環境化学研究科
委員	浅田 正三	(財)日本品質保証機構 総合環境部門
委員	岡田 章	(株)テルム 環境エンジニアリング本部
委員	村上 雅志	(株)住化分析センター 環境技術センター
委員	濱本 亜希	環境テクノス(株) ひびき研究所
委員	小野 昭紘	(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

文献

- 1) 日本分析化学会編： 開発成果報告書「無機成分分析用土壌認証標準物質 JSAC 0402、JSAC 0403」 2006年3月 社団法人 日本分析化学会

問合せ先 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 26-2 五反田サンハイツ 304 号
TEL 03(3490)3351 FAX 03(3490)3572

発行日：2006年2月21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）標準偏差（SD）とが示されている。所間標準偏差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（異常値を除いた後）の平均値を基準として求めた標準偏差である。

認証値の後に±を付けて記された不確かさは、平均値（認証値）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。

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

ここで t : t 分布表による
 SD : 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、平均値を 0 の位置とし、 SD を 1 として、その SD 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 $t=2.093$ であるため、 $U_{95\%}(=2\sigma)$ が 約 0.47 となり、平均値を 0 の位置とし、 $U_{95\%}$ 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 SD の倍数 k を目盛りとした。

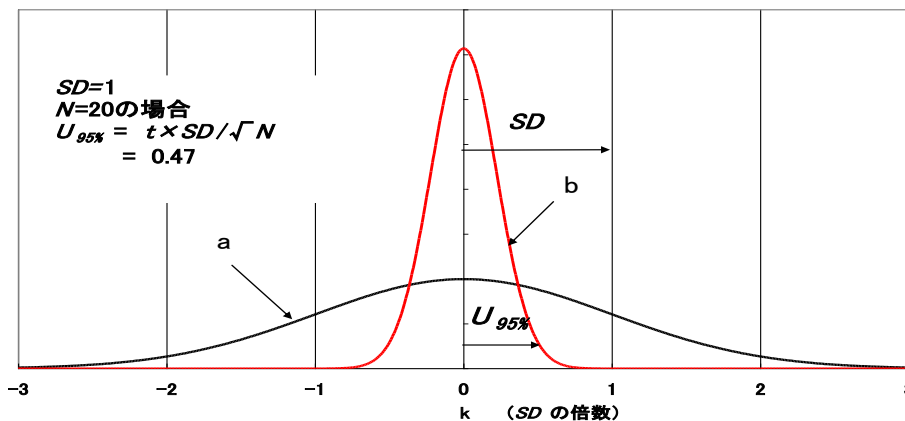


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ として描いた正規分布

この図における $U_{95\%}$ の分布は、共同実験における平均値（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。

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（ $2SD$ ）以内にあることが望ましい。これは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。

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

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。