

The Japan Society for Analytical Chemistry

社団法人 日本分析化学会

認 証 書 改訂 第2版

Certified Reference Material
JSAC 0411

土壤認証標準物質
金属成分分析用

本標準物質は、火山灰土壤中のカドミウム(Cd)、鉛(Pb)、クロム(Cr)、砒素(As)、セレン(Se)、ベリリウム(Be)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)及びバナジウム(V)の 11 成分の含有率と Mn の溶出濃度を認証したものである。その認証値を不確かさとともに表 1 に示す。なお、Cd、Pb、Cr⁶⁺、As、Se、Be、Cu、Zn、Ni 及び V の 10 成分の溶出濃度を参考値として表 2 に示す。

本標準物質は、土壤試料中の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妥当であるかどうかを判断するときに有用である。本標準物質の性状は 106 μm 篩目通過の粉体であり、その荷姿は 50g 入りガラス瓶で、瓶はプラスチックフィルムでシールされている。

表 1 認証値 (成分含有率)

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)
Cd	0.274 ± 0.023	0.019	5
Pb	18.9 ± 2.6	4.8	16
Cr	23.5 ± 1.8	3.8	20
As	11.3 ± 0.5	0.9	16
Se	1.32 ± 0.27	0.38	10
Be	1.04 ± 0.23	0.40	14
Cu	26.7 ± 1.1	2.0	15
Zn	64.6 ± 2.0	4.2	19
Ni	11 ± 1	2	13
Mn	943 ± 28	59	20
V	68.6 ± 3.5	6.5	16

表 1 の続き 認証値 (平成 10 年 環境庁告示 21 号による成分溶出濃度)

成分	認証値 ± 不確かさ ^{注1)} mg/L	所間標準偏差 ^{注2)} (SD) mg / L	採用データ数 (N)
Mn	0.39 ± 0.03	0.05	14

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)。

表 2 参考値 (平成 10 年 環境庁告示 21 号による成分溶出濃度)

成分	溶出濃度 mg/L	採用データ数 (N)
Cd	0.001	3
Pb	0.005	5
Cr ⁶⁺	0.014	5
As	0.024	4
Se	0.003	5
Be	0.01	5
Cu	0.014	6
Zn	0.045	8
Ni	0.004	6
V	0.01	2

使用上の注意

1. 標準物質を容器から取り出すときは、汚染を防ぐため、金属製のへら、スプーンなどを使用しないこと。
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. 含水率を確認したいときは、別途本物質をとり、105℃で 24 時間乾燥して求める。乾燥したものは溶出試験に用いてはならない。
5. これらの操作は可能ならばクリーンルーム内で実施することを推奨する。
6. 含有率試験における 1 回の試料採取量は 100 mg 以上とすること。
7. 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、Cr(VI)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。容器外部に起因する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

本標準物質の原料の火山灰土は、宮城県玉造郡鳴子町にある東北大学農学部附属農場の向山頂上付近で採取した。採取土壌は工場へ送り、異物を除去したのち、90℃で2時間乾燥後、ポットミルで粉碎、網目106 μm で篩分け通過分をとり、粗粒はアルミナボールミルで再び粉碎後、106 μm で篩分け・再粉碎を行い、篩目通過分を集めた。最後にそれを羽根攪拌式ミキサーを用いて90 rpmで60分混合して均質化した。この際、そのストックパイルについて円方向4分割と中心部の計5部位で深さ方向3水準の合計15試料を採取し、Cu, Zn, Mn, Ni及びFeの5成分について組成分析を行い偏析を調べた。分析値におけるRSDはMn,Zn,Feについては1.0%以下、Niで2.2%、Cuで4.3%であった。この値と共同実験結果における分析値（認証値）の幅とを比較すればかなり偏析は小さいといえる。

なお、保管中の微生物による成分変化を防止するため、製品は（財）日本アイソトープ協会甲賀研究所において γ 線照射による滅菌を施した。（線源： ^{60}Co 、照射線量：25.8～32.8 kGy）

認証値の決定方法

本標準物質の認証値は別記の27試験機関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、対象を冒頭に掲げた11成分とし、配付した共同実験試料についてその成分の含有率を、溶出試験では公定法にしたがって水による溶出を行い、成分イオンの水中濃度を求めた。方法の概要は以下の通りである。

1. 分析方法など

(1) 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し、その操作方法マニュアルを作成し配付した。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よう求めたが、その例はなかった。なお、放射化分析においては乾燥以外の化学処理は行っていない。詳細は本標準物質の開発成果報告書^{文献1)}に示した。

(2) 分析方法

分析方法は指定しなかった。ただし、使用した方法の詳細・条件は報告を求めた。なお、報告された分析方法はつぎの通りである。

ICP発光分析法が主に用いられており、ほかにICP質量分析法、フレイム原子吸光光度法、電気加熱原子吸光光度法、中性子放射化分析法、中性子即発 γ 線分析法及び光量子放射化分析法も適用された。またAs,Seについては多くが水素化物としたのち、水素・アルゴンフレイム原子吸光光度法あるいはICP発光分析法を適用している。少数であるがAsにDDTC銀吸光光度法、Cr(VI)にジフェニルカルバジド吸光光度法を適用した例もある。また、Seをピアセレンール化し、HPLC-蛍光検出で定量した例もある。

2. 溶出試験方法

(1) 前処理

共同実験試料からの成分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）に準拠した。ただし、溶出条件（試料量、溶出液量等）は告示の1/10とし、異物除去・粉碎・篩別も実施済みであるからその工程も省略する、としたマニュアルを作成し配付した。

(2) 分析方法

化学分析の内容は JIS K 0102 [工場排水試験方法]に従った。

3. 共同実験の実施期間

共同実験は1999年9月から翌2000年3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27試験機関の分析値についてロバスト法 z スコアを計算し、その絶対値が2より大きい値をはずれ値として棄却した。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SDを求め、 $U_{95\%}$ の値が平均値に対して約20%以下のものを認証値とし、不確かさとともに表1に示した。なお、約20%を越えるものについては参考値として表2に示した。

認証日付

2000年4月21日

認証値決定に協力した試験機関（五十音順）

金沢大学 理学部化学科

川鉄テクノリサーチ株式会社 分析評価センター千葉事業所（現 JFE テクノリサーチ株式会社）

株式会社 環境管理センター 分析センター 生産技術管理グループ

環境テクノス株式会社 環境事業開発部研究開発課

株式会社 関西総合環境センター 環境化学部計測分析所

株式会社 九州テクノリサーチ 業務部環境管理課

京都府立大学 農学部 生物資源化学科 土壤環境研究室

栗田工業株式会社 テクノリサーチセンター 分析2課

鋼管計測株式会社 分析センター（現 JFE テクノリサーチ株式会社）

国立環境研究所 地域環境研究グループ

株式会社 コベルコ科研 西神事業所環境化学室

住友金属テクノロジー株式会社 和歌山事業部 土壤環境プロジェクトチーム

株式会社 住化分析センター 愛媛事業所無機構造グループ

中央大学 理工学部 応用化学科

中外テクノス株式会社

株式会社 東海テクノリサーチ 技術部

東京都立大学大学院 理学研究科 化学専攻（現 首都大学東京東京都立大学大学院）

東京農業大学 土壤学研究室

東北大学 農学部 土壤立地学研究室

東京都立産業技術研究所 研究開発部 精密分析技術グループ（現 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター）

株式会社 ニッテクリサーチ 環境技術部

株式会社 日鐵テクノリサーチ 関西事業部

日本原子力研究所 東海研究所 環境科学研究部分析科学グループ
財団法人 日本分析センター研修・開発部開発第一課
ノーステクノロジー株式会社 営業部
三菱マテリアル資源開発株式会社 環境技術センター
武蔵工業大学 工学部 エネルギー基礎工学科

以上 27 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
分析信頼性委員会
委員長 二瓶好正

参考分析値

．認証値を得るための共同実験において指定外の成分（表 1 に示す以外のもの）についても分析値が得られているので参考までに表 3 に掲げる。これらの成分についてはデータ数が平均で 1 元素あたり約 3 と少ないため参考データとした。また、平均値に対する $U_{95\%}$ の比が 50% を越えるもの及びデータ数が 1 のみのものは割愛した。

表 3 参考値 (成分含有率)

成分	分析値 mg / kg	データ数 (N)
Al	76000	4
Ba	250	5
Ce	43	5
Co	6.5	6
Cs	3.97	5
Dy	5.7	2
Eu	1.4	4
Fe	33000	8
Gd	6.1	3
Hf	3.7	3
K	6400	4
La	36	4
Lu	0.45	4
Mo	1.8	2
Rb	49	4
Sb	0.6	4
Sc	12	4
Sm	5.8	5
Sr	60	4
Ta	0.7	4
Tb	1.1	4
Th	6.5	4
Ti	3200	4
U	1.5	5
Yb	3.1	4

分析方法 : 主として放射化(中性子、光量子)分析, 中性子即発 γ 線分析で、他に ICP-AES, ICP-MS が 1 例ずつである。

作業委員会 : 金属成分分析用土壌標準物質作製委員会

	氏 名	所 属
委員長	山 崎 慎 一	東北大学農学部
委員	平 井 昭 司	武蔵工業大学
委員	西 川 雅 高	国立環境研究所
委員	高 田 芳 矩	(財)日本分析センター
委員	鶴 田 暁	環境テクノス(株)
委員	石 橋 耀 一	鋼管計測(株)
委員	柿 田 和 俊	(株)日鐵テクノリサーチ
委員	小 野 昭 紘	(社)日本分析化学会
事務局	坂 田 衛	同上

文献

- 1) 日本分析化学会編：開発成果報告書 「金属成分分析用土壌認証標準物質 JSAC 0401, JSAC 0411」 2007年10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：2000年5月21日 第1版

改訂日：2001年7月1日 改訂 第1版

改訂日：2008年7月30日 改訂 第2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。

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

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、その SD を σ とし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。

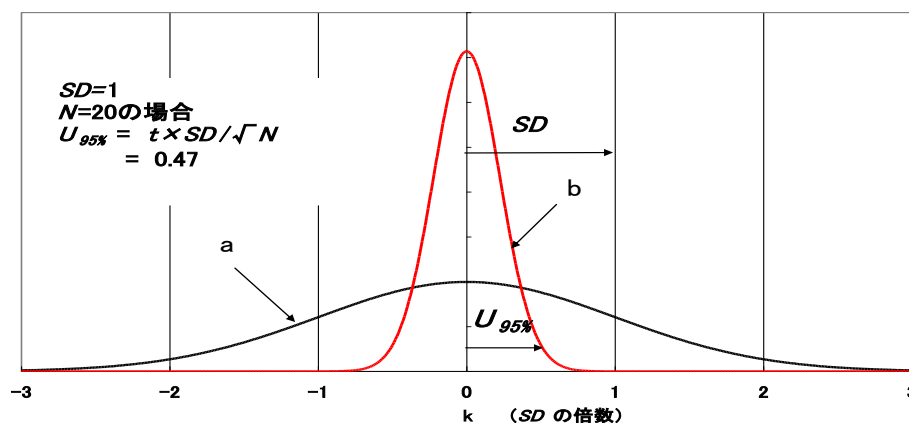


図 SD と $U_{95\%}$ の 1/2 を標準偏差 σ とし描いた正規分布

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。

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

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。