

(2) 第27回共同実験(土壌中の亜鉛、マンガン)結果報告

クロスチェックワーキンググループ
(株)上総環境調査センター 吉田 常夫

平成18年度 クロスチェックワーキンググループ

GL	(株)上総環境調査センター	吉田 常夫
	(株)新日化環境エンジニアリング	竹中 英雄
	(株)加藤建設	平山 千恵子
	(株)日鐵テクノリサーチ	山本 祐輔
	中外テクノス(株)	赤羽 徹
	(株)住化分析センター	菅野 一也

1. まえがき

本調査は、千葉県環境計量協会の第27回クロスチェックとして実施し、今回の測定項目は、「土壌中の亜鉛、マンガン」としました。

本クロスチェック試験の結果報告は、事業所を対象とするものです。報告値は事業所を代表する値として評価されることを御認識ください。

なお、結果報告は、参加事業所に対してはISO/IECガイド43-1に規定するzスコアを用いた統計的手法による集計結果と、その事業所のz値を報告するとともに、結果の全体像及び参加事業所名を会誌等を通して公表いたします。

個々の事業所の結果を公表することはありません。

2. 参加事業所

千葉県環境計量協会会員事業所のうち、水質濃度登録されていない事業所及びクロスチェック試験を辞退された事業所を除く39事業所にクロスチェック用試料を送付、39事業所からの回答が得られ、回答率は100%でした。表2-1に参加事業所名を示します。

表2-1 参加事業所名

1. 旭硝子(株)	26. 月島テクノソリューション(株)
2. イカリ消毒(株)	27. (株)東京化学分析センター
3. 出光興産(株)	28. 東京テクニカル・サービス(株)
4. (株)上総環境調査センター	29. 東電環境エンジニアリング(株)
5. 環境エンジニアリング(株)	30. (株)永山環境科学研究所
6. (株)環境管理センター	31. ニッカウキスキー(株)
7. キッコーマン(株)	32. 日建環境テクノス(株)
8. 京葉ガス(株)	33. 日本軽金属(株)
9. (株)建設技術研究所	34. (株)日本工業用水協会
10. 合同資源産業(株)	35. 日立プラント建設サービス(株)
11. (株)三造試験センター	36. (株)古河電工エンジニアリングサービス
12. (株)CTIサイエンスシステム	37. (株)三井化学分析センター
13. JFEテクノリサーチ(株)	38. (株)ユーベック
14. 習和産業(株)	39. ライト工業(株)
15. (株)新日化環境エンジニアリング	以上39事業所(備考)50音順 敬称略
16. (株)杉田製線	注)
17. (株)住化分析センター	環境エンジニアリング(株)と(株)新日化環境エンジニアリング
18. 住鋳テクノリサーチ(株)	の2社は旧社名で表示
19. 住友大阪セメント(株)	(新社名は日鉄環境エンジニアリング(株))
20. 住友金属鋳山(株)	
21. セイコーアイ・テクノリサーチ(株)	
22. (株)太平洋コンサルタント	
23. (株)ダイワ	
24. 妙中鋳業(株)	
25. 中外テクノス(株)	

3. 調査の概要

3-1 調査の方法

会員各事業所に共通試料を送付し、測定値の回答を求めました。

回答のあったデータを ISO/IEC 43-1 (JIS Q 0043-1) 付属書 A に記載されている手法のうち「z スコア」で行うこととし、その計算は、APLAC T 001 及び JNLA の JNPT 10-03 で採用している四分位数法で行いました。

3-2 スケジュール

スケジュールは以下のとおり実施しました。

- ① 合同委員会で測定項目の決定
- ② クロスチェックのお知らせ配布
- ③ 実施要領・共通測定試料配布
- ④ 測定結果報告
- ⑤ 測定結果解析・まとめ
- ⑥ 結果発表

3-3 共通試料の調製

土壌を風乾した後、粉碎して一定の粒度としました。推定濃度を表 3-1 に調製方法を図 3-1 に示します。

表 3-1 推定濃度

共通試料	推定濃度
亜鉛	60～90 (mg/kg)
マンガン	250～360 (mg/kg)

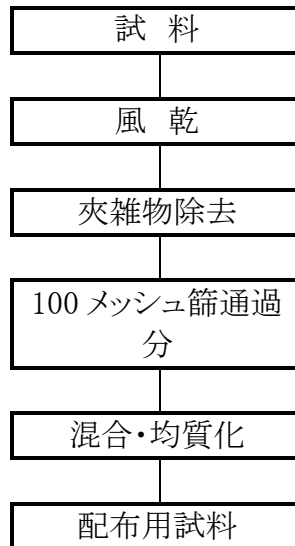


図 3-1 試料の調製方法

3-4 測定項目

土壌中の亜鉛、マンガン

3-5 測定方法

測定方法は、以下の方法で行うこととしました。

1) 検液の作成(平成 15 年 3 月 6 日 環境省告示第 19 号による)



2) 検液の分析

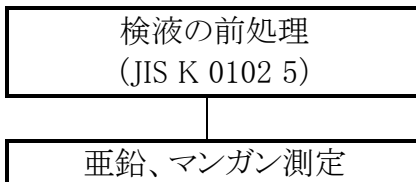


表3-2 測定方法

亜鉛:JIS K 0102(1998)	マンガン:JIS K 0102(1998)
53.1 フレーム原子吸光法	56.1 過よゝ素酸吸光光度法
53.2 電気加熱原子吸光法	56.2 フレーム原子吸光法
53.3 ICP発光分光分析法	56.3 電気加熱原子吸光法
53.4 ICP質量分析法	56.4 ICP発光分光分析法
	56.5 ICP質量分析法

4. 報告書の統計的解析手法

4-1 報告値の z スコアへの計算

- (1) 報告値を最小値から最大値へと昇順に並べる。
- (2) 四分位数(Q₁、Q₂、Q₃)を求める。
- (3) Z スコアの計算式 ① に

$$z = \frac{x - X}{s} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

$x = x_i$ (i番目の参加事業所の報告値)

X (付与された値) = Q_2

s (ばらつきの基準値) = $(Q_3 - Q_1) \times 0.7413$

を代入してi番目の参加事業所のZスコア (z_i)を次式によって求める。

$$z_i = \frac{x_i - X}{(Q_3 - Q_1) \times 0.7413} \quad \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

4-2 試験結果の評価方法

4-3-1 zスコアによる評価の基準

zスコアによる評価は次の基準によって行う。

- $|z| \leq 2$ 満足な値
- $2 < |z| < 3$ 疑わしい値
- $3 \leq |z|$ 不満足な値

4-3-2 zスコアについての単純評価

結果表に記載されている各事業所のzスコアを4-3-1の評価基準に照合して、当該項目についての技術レベルを評価することができる。

ここで、当該項目に関しては、 $z \geq 3$ の場合には大きい方に偏っていることを、 $z \leq -3$ の場合は小さい方に偏っていることを示している。

5. 試験結果

5-1 統計解析結果の概要

土壌中のZn、Mn測定の結果の統計解析結果の概要を表5-1に示します。

なお、報告値は、一試料あたり2回分析時の平均値を有効数字3桁で解析を行いました。

また、分析方法の違いによる統計解析結果の概要を表5-2及び表5-3に示します。

各zスコアの昇順バーチャートを図5-1～図5-6に、また、Zn及びMnのそれぞれの報告値の分布図を図5-7～図5-12に示します。

表5-1 Zn、Mnの統計解析結果の概要及びzスコアの出現率

統計解析結果	Zn	Mn
結果の数	39	39
Zn 推定濃度	60～90	—
Mn 推定濃度	—	250～360
中央値(メジアン): Q_2	72.0	308
第1四分位数 : Q_1	67.8	292
第3四分位数 : Q_3	75.9	325
四分位数範囲 IQR= $Q_3 - Q_1$	8.1	33
正規四分位数範囲 IQR $\times 0.7413$	6.00453	24.4629
$ z \leq 2$: %	94.9(37)	94.9(37)
$2 < z < 3$: %	0.0(0)	2.6(1)
$3 \leq z $: %	5.1(2)	2.6(1)

備考1: 計算過程の検算に必要な数値については、桁数を多く記載してある。

備考2: 括弧内の数字は、該当する報告の数

表5-2 Znの統計解析結果の概要及びzスコアの出現率

分析方法	全体	フレーム 原子吸光法	ICP発光分光 分析法
結果の数	39	22	17
Zn 推定濃度	60~90		
中央値(メジアン):Q2	72.0	73.8	67.7
第1四分位数 :Q1	67.8	68.2	64.7
第3四分位数 :Q3	75.9	75.9	68.2
四分位数範囲 IQR=Q3-Q1	8.1	7.7	3.5
正規四分位数範囲 IQR×0.7413	6.00453	5.70801	2.59455
z ≤ 2 :%	94.9(37)	95.5(21)	88.2(15)
2 < z < 3 :%	0.0(0)	0.0(0)	5.9(1)
3 ≤ z :%	5.1(2)	4.5(1)	5.9(1)

備考1:計算過程の検算に必要な数値については、桁数を多く記載してある。

備考2:括弧内の数字は、該当する報告の数

表5-3 Mnの統計解析結果の概要及びzスコアの出現率

分析方法	全体	フレーム 原子吸光法	ICP発光分光 分析法
結果の数	39	22	17
Mn 推定濃度	250~360		
中央値(メジアン):Q2	308	320	292
第1四分位数 :Q1	292	306	274
第3四分位数 :Q3	325	326	304
四分位数範囲 IQR=Q3-Q1	33	20	30
正規四分位数範囲 IQR×0.7413	24.4629	14.8260	22.2390
z ≤ 2 :%	94.9(37)	90.9(20)	94.1(15)
2 < z < 3 :%	2.6(1)	5.0(1)	0.0(0)
3 ≤ z :%	2.6(1)	5.0(1)	5.9(1)

備考1:計算過程の検算に必要な数値については、桁数を多く記載してある。

備考2:括弧内の数字は、該当する報告の数

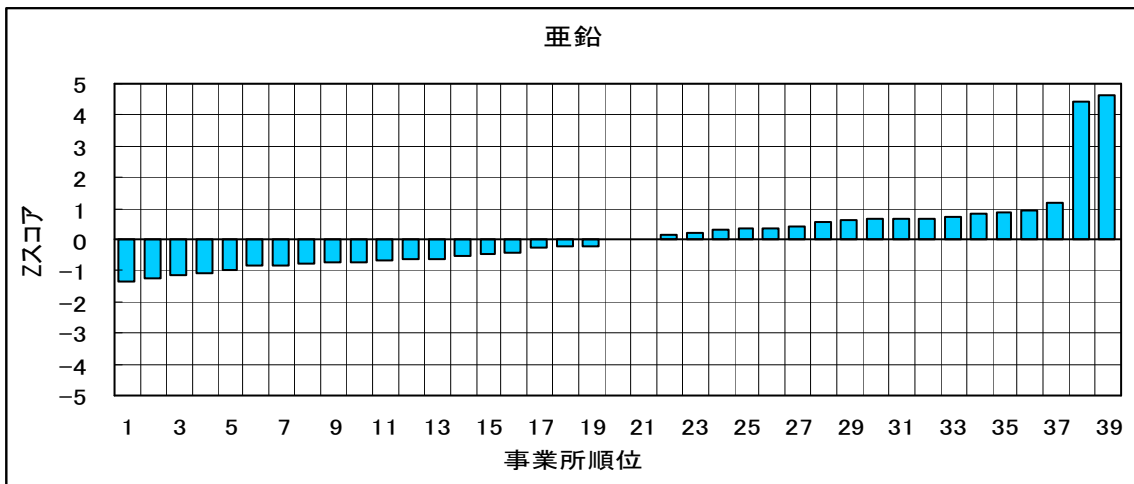


図5-1 亜鉛の z スコア昇順バーチャート(全体)

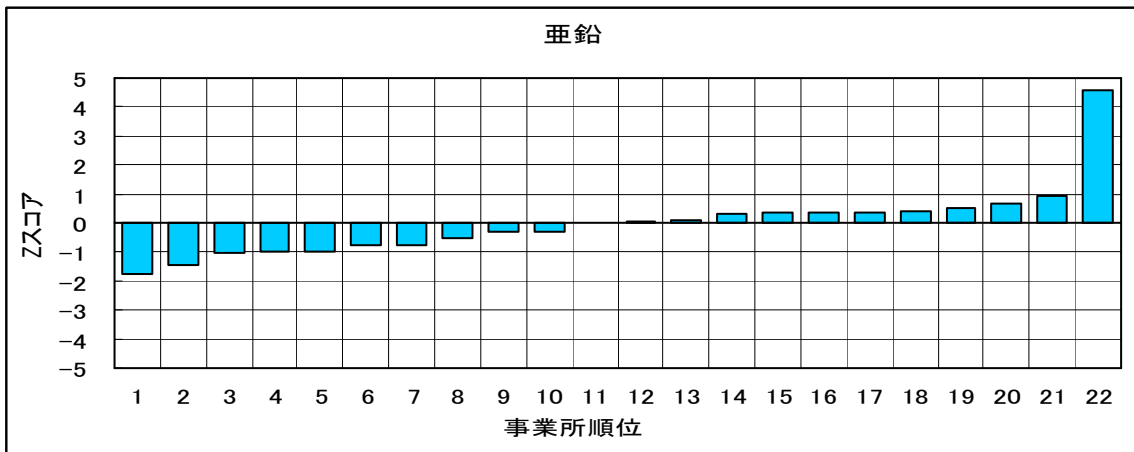


図5-2 亜鉛の z スコア昇順バーチャート(フレイム原子吸光法)

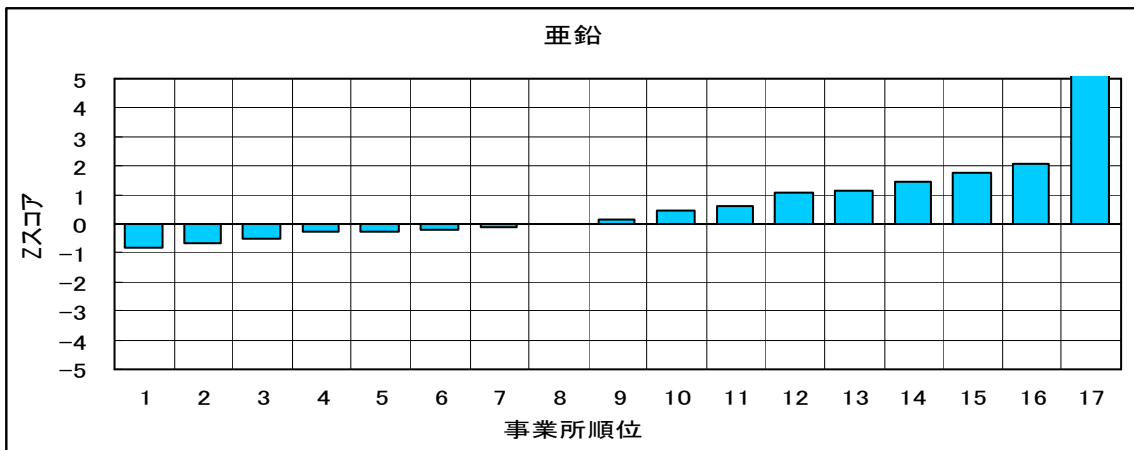


図5-3 亜鉛の z スコア昇順バーチャート(ICP発光分光分析法)

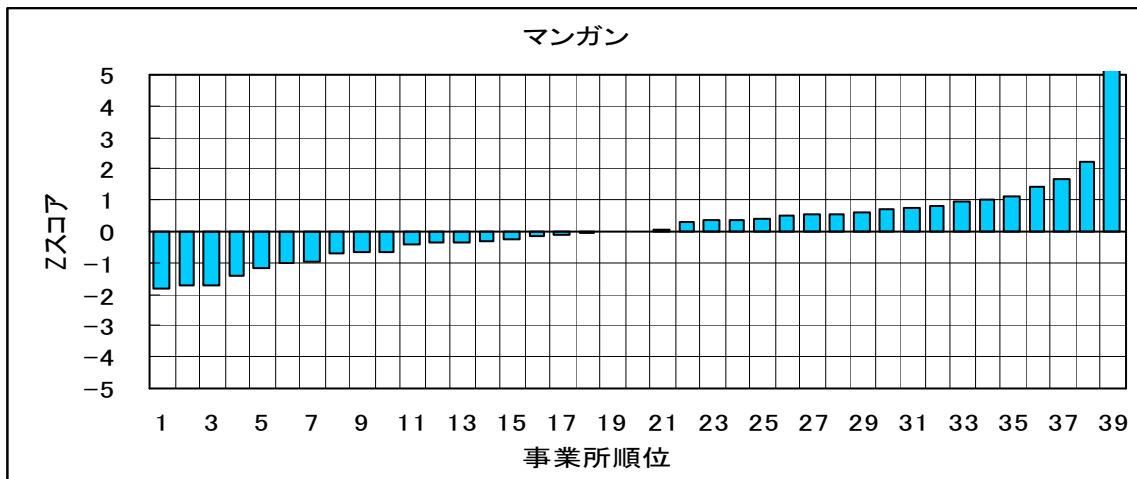


図5-4 マンガンのzスコア昇順バーチャート(全体)

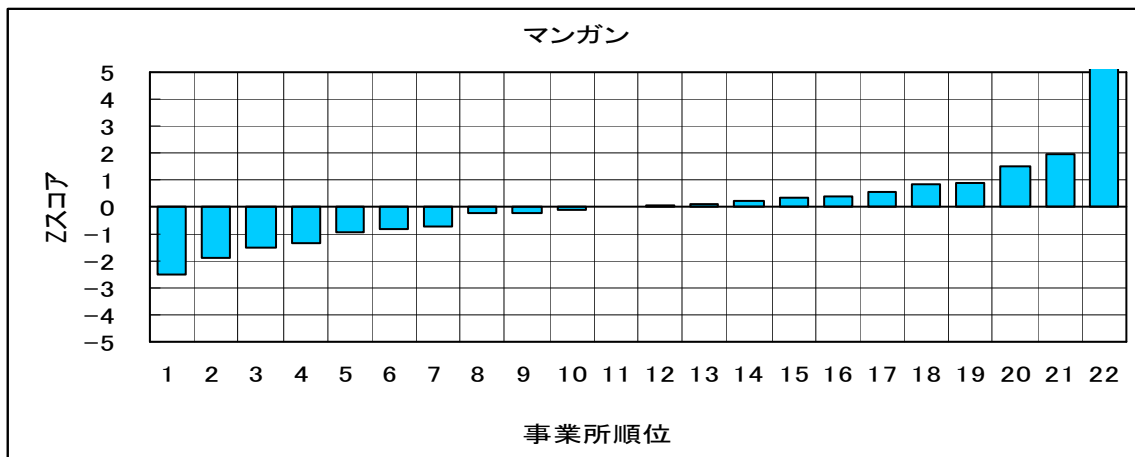


図5-5 マンガンのzスコア昇順バーチャート(フレーム原子吸光法)

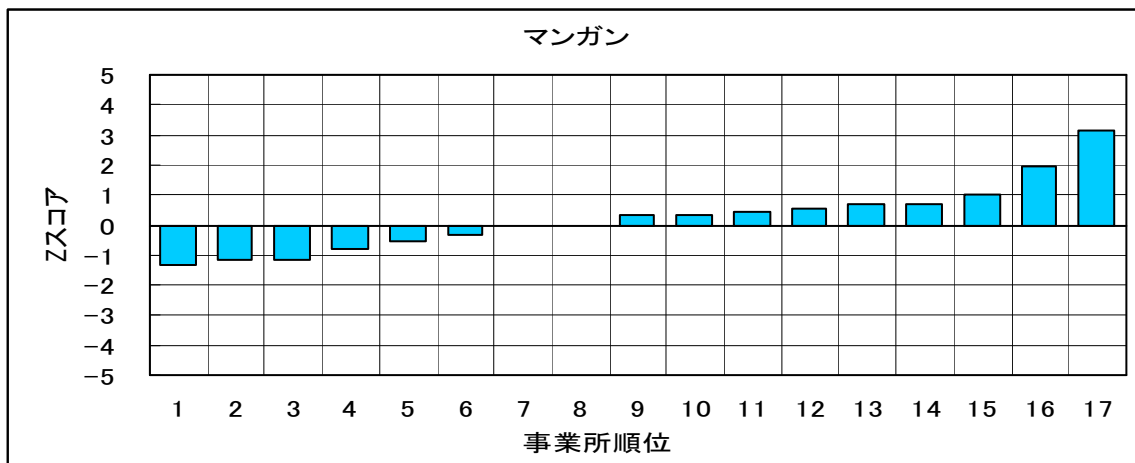


図5-6 マンガンのzスコア昇順バーチャート(ICP発光分光分析法)

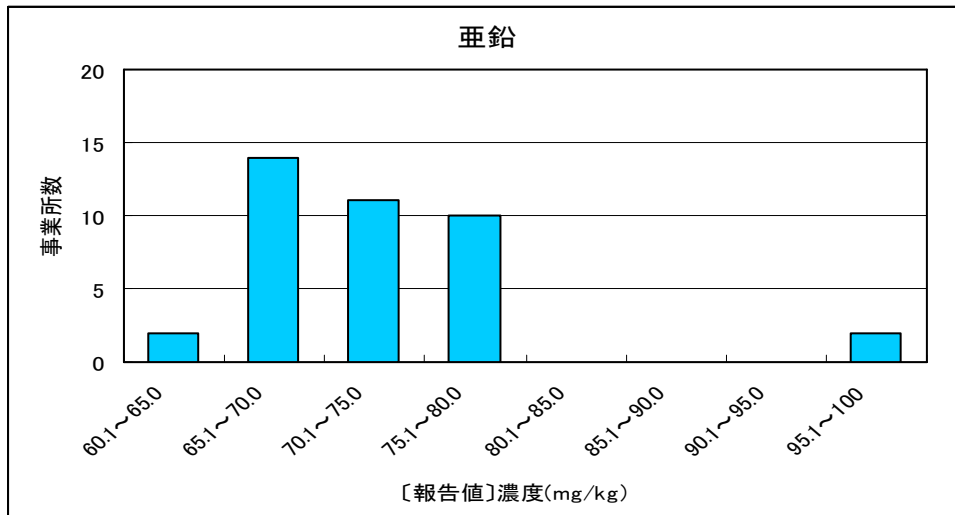


図5-7 亜鉛の報告値分布(全体)

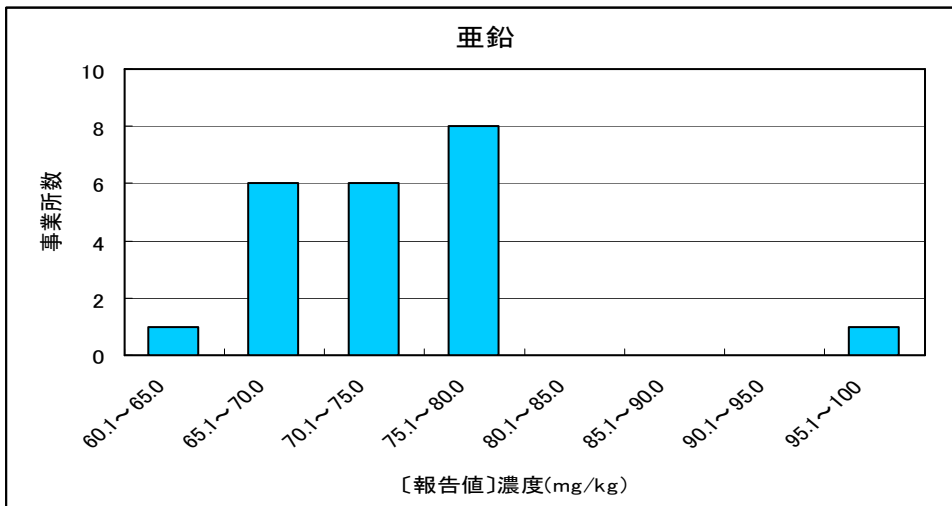


図5-8 亜鉛の報告値分布(フレイム原子吸光法)

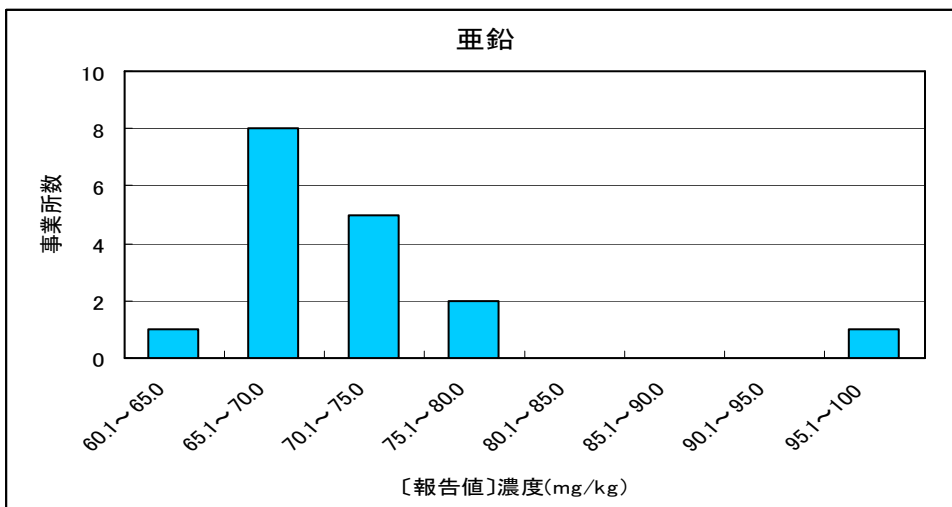


図5-9 亜鉛の報告値分布(ICP発光分光分析法)

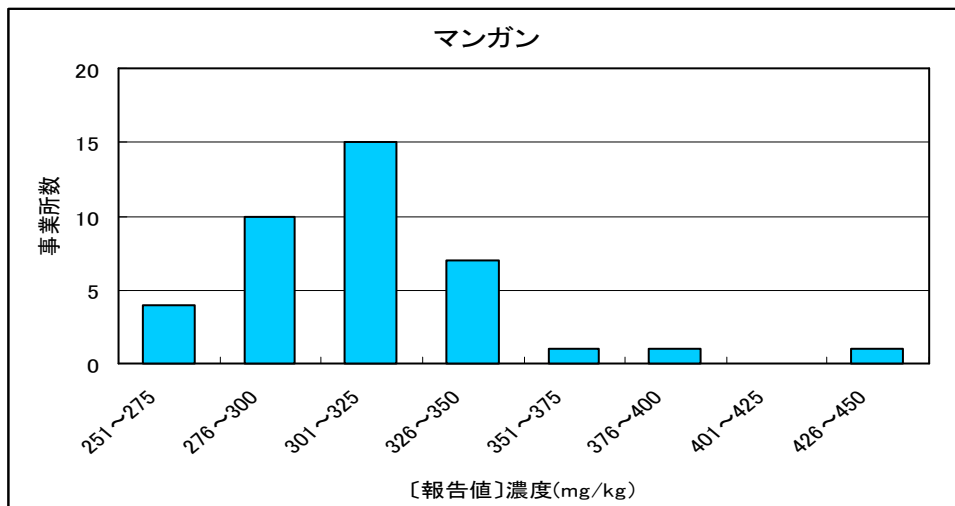


図5-10 マンガンの報告値分布(全体)

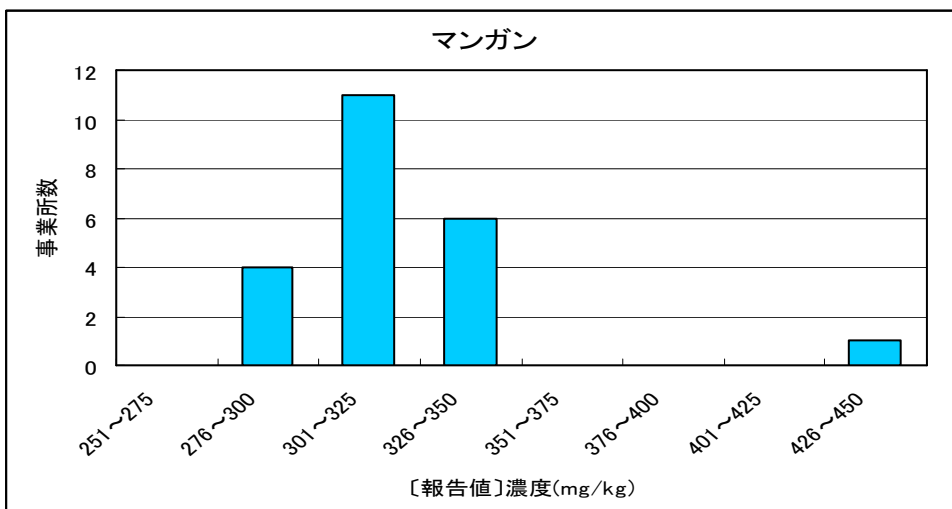


図5-11 マンガンの報告値分布(フレイム原子吸光法)

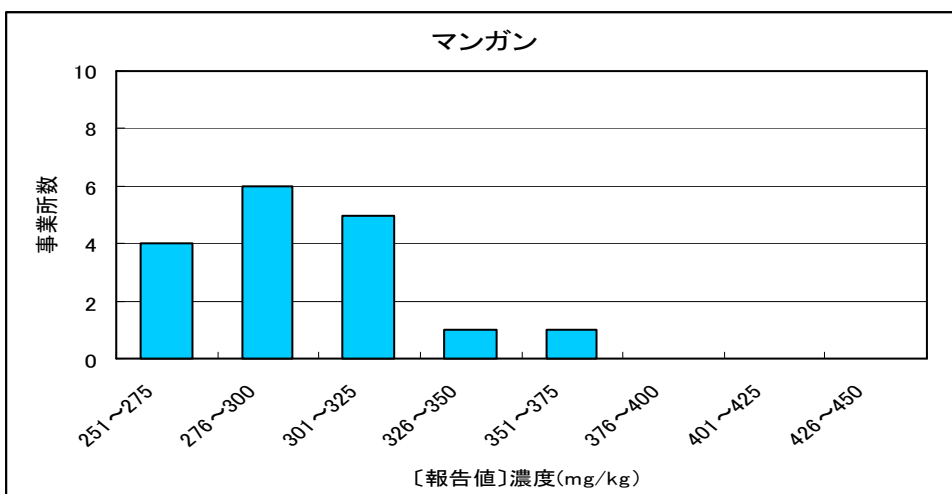


図5-12 マンガンの報告値分布(ICP発光分光分析法)

5-2 分析方法の割合

分析方法の割合を表5-4、図5-13 に示します。

分析方法は、亜鉛、マンガンともフレイム原子吸光法が22事業所で56.4%、ICP発光分光分析法が17事業所で43.6%でした。

表5-4 分析方法の割合

亜鉛の分析方法	事業所	マンガンの分析方法	事業所
53.1:フレイム原子吸光法	22	56.1:過よう素酸吸光度法	0
53.2:電気加熱原子吸光法	0	56.2:フレイム原子吸光法	22
53.3:ICP発光分光分析法	17	56.3:電気加熱原子吸光法	0
53.4:ICP質量分析法	0	56.4:ICP発光分光分析法	17
		56.5:ICP質量分析法	0

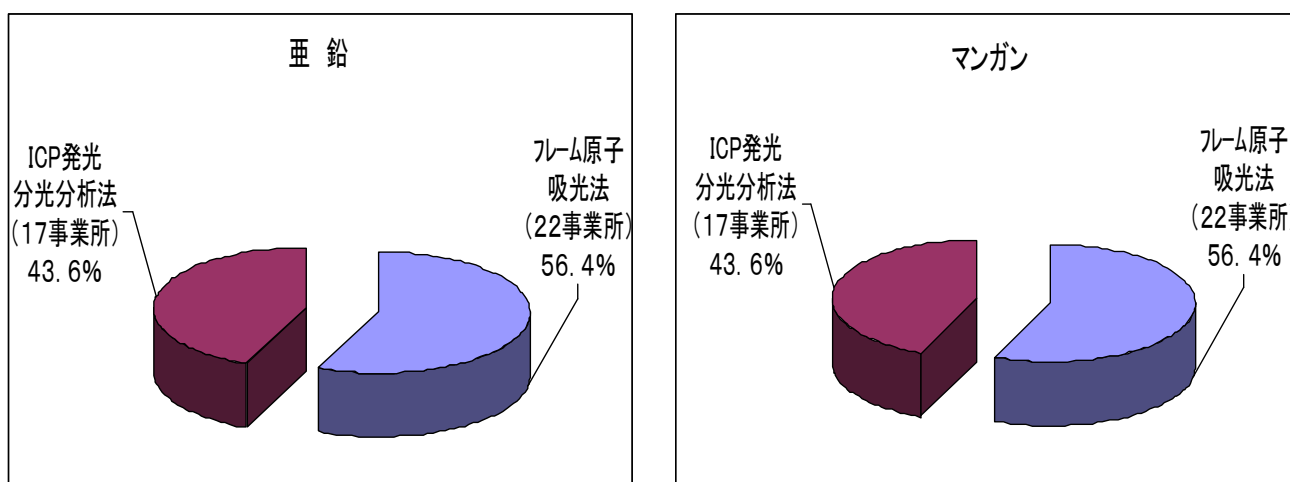


図5-13 分析方法の割合

5-3 分析経験年数

今回参加頂いた分析者の業務経験年数について、整理した結果を表5-6、図5-14 に示します。

分析経験年数は、5年未満の方が最も多く、経験年数10年未満の方が全体の約7割を占めていました。また、幅広い年齢層及び業務経験の方が分析していました。

表5-6 分析業務経験年数

分析業務経験年数	分析者数(人)	割合(%)
5年未満	20	51.3
5年以上10年未満	7	17.9
10年以上15年未満	5	12.8
15年以上20年未満	3	7.7
20年以上	4	10.3
合計	39	—

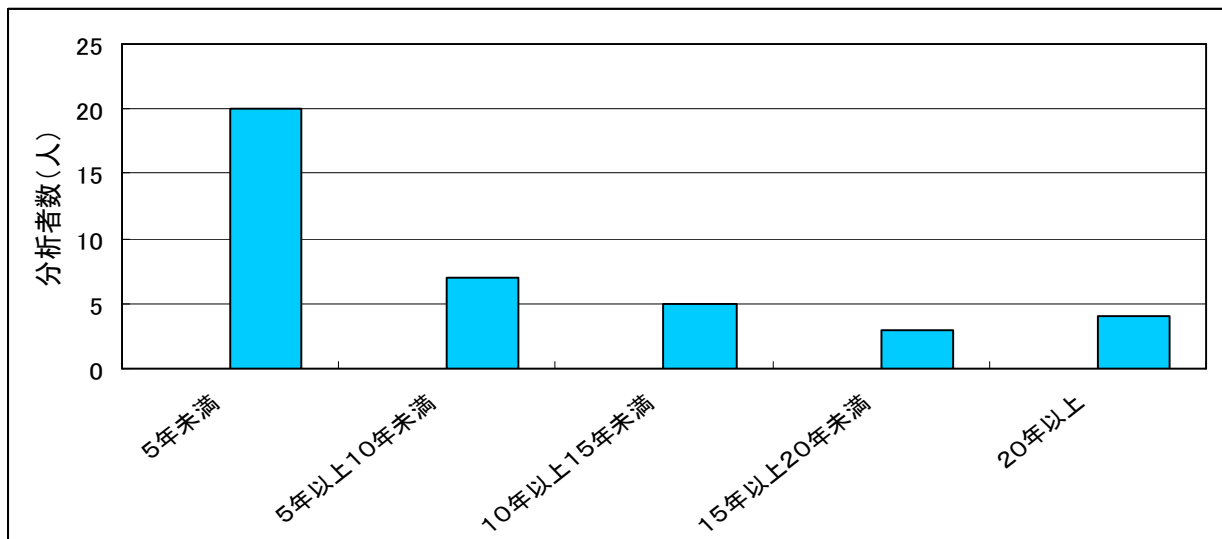


図5-14 分析業務経験年数のヒストグラム

6. まとめ

(1) クロスチェック用試料を39事業所に送付、39事業所から39の回答が得られ、回答率は100%でした。

(2) 亜鉛において、 z スコア3を超えたのは2事業所でした。(全体)

フレーム原子吸光法で z スコア3を超えたのは1事業所であり、ICP発光分光分析法で z スコア3を超えたのは1事業所でした。

(3) マンガンにおいて、 z スコア3を超えたのは1事業所でした。(全体)

フレーム原子吸光法で z スコア3を超えたのは1事業所であり、ICP発光分光分析法で z スコア3を超えた事業所はありませんでした。

7. あとがき

本試験は、環境測定分析に従事する諸機関が、均一に調製された環境試料を指定された方法又は、任意の方法により分析することによって得られる結果と前処理条件、測定機器の使用条件等との関係その他分析実施上の具体的な問題点等の調査を行うことにより、参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、各分析方法についての得失を明らかにして、分析方法、分析技術の改善を図り、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的に考えています。

参考表-1 クロスチェックWGの活動経過

No.	年度	リーダー(敬称略)	内容
第1回	昭和55	永山(永山環境)、 久米(環境エンジ)	Cd,Zn,Cl イオン
2	57	橋本(旭硝子)	COD
3	58	橋本(旭硝子)	全リン(JIS 法)
4	58	岡上(住化分析センター)	全窒素
5	59	神野(住化分析センター)	全リン(環境庁)
6	60	藤巻(房総ファイン)	Pb,T-Cr
7	61	安田(セイコーアイ)	Fe,Pb
8	62	津上(習和産業)	Cu,Mn
9	63	岡崎(出光興産)	T-Cr,F イオン
10	平成元年	本田(住友セメント)	pH,Cd,Zn
11	2	河村(中外テクノス)	pH,Cd,Zn
12	3	安田(セイコーアイ)	COD 二水準
13	4	玉木(旭硝子)	COD 二水準
14	5	神野(住化分析センター)	COD 二水準
15	6	河村(中外テクノス)	全リン(JIS 法)
16	7	津上(習和産業)	全リン
17	8	岩井(日立プラント建設サービス)	Pb
18	9	友池(出光興産)	Mn
19	10	安田(セイコーアイ)	Cd
20	11	安西(旭硝子)	B
21	12	和田(住化分析センター)	Se
22	13	石川(クリタス)	Se
23	14	田中(中外テクノス)	F ⁻
24	15	片岡(日立プラント建設サービス)	Mn(底質中)
25	16	村上(住化分析センター)	全リン
26	17	赤羽(中外テクノス)	T-Cr
27	18	吉田(上総環境調査センター)	Zn,Mn(土壌中)

参考表-2 クロスチェック結果一覧表 (全体)

試験所No.	分析方法		前処理方法	Zn			Mn		
	Zn	Mn		報告値	昇順 順位	zスコア	報告値	昇順 順位	zスコア
1	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2	67.8	10	-0.699	333	34	1.022
2	53.3	56.4	硝酸による分解	73.2	23	0.200	292	9	-0.654
3	53.1	56.2	硝酸による分解	77.5	36	0.916	325	30	0.695
4	53.1	56.2	酸分解	74.2	25	0.366	322	28	0.572
5	53.3	56.4	検水 100mL を分取し、30 分間煮沸後、100mL に定容	67.4	8	-0.766	266	2	-1.717
6	53.1	56.2	試料 50mL に硝酸 5mL 加え加熱分解	75.9	30	0.650	300	14	-0.327
7	53.3	56.4	JIS K 0102 5.1 硝酸酸性で煮沸	64.7	2	-1.216	307	18	-0.041
8	53.3	56.4	なし	70.3	17	-0.283	315	22	0.286
9	53.1	56.2	塩酸添加による加熱分解	75.9	31	0.650	342	36	1.390
10	53.3	56.4	なし	75.8	29	0.633	362	38	2.207
11	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2 硝酸による分解	76.8	34	0.799	321	27	0.531
12	53.3	56.4	—	66.0	5	-0.999	291	8	-0.695
13	53.3	56.4	JIS K 0102 5.1	67.7	9	-0.716	308	19	0.000
14	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2	65.6	4	-1.066	298	11	-0.409
15	53.3	56.4	検水 10mL を分取し、50mL に定容	68.9	14	-0.516	285	7	-0.940
16	53.1	56.2	JIS K 0102 5.1 硝酸酸性で煮沸	100	39	4.663	439	39	5.355
17	53.1	56.2	JIS K 0102 5	69.4	16	-0.433	292	10	-0.654
18	53.1	56.2	直接	72.0	20	0.000	317	23	0.368
19	53.3	56.4	JIS K 0102 5.1 硝酸酸性で煮沸	72.9	22	0.150	304	16	-0.164
20	53.1	56.2	JIS K 0102 5.1 塩酸酸性で煮沸	70.8	18	-0.200	326	31	0.736
21	53.1	56.2	JIS K 0102 5.1 塩酸酸性で煮沸	73.8	24	0.300	320	26	0.491
22	53.1	56.2	環境省告示第 19 号のとおり	74.3	26	0.383	318	25	0.409
23	53.3	56.4	硝酸分解	77.2	35	0.866	335	35	1.104
24	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2 硝酸による分解	76.2	33	0.699	332	33	0.981
25	53.3	56.4	JIS K 0102 5.2 硝酸による分解	68.1	11	-0.650	283	6	-1.022
26	53.1	56.2	JIS K 0102 5.1	68.2	12	-0.633	317	24	0.368
27	53.3	56.4	JIS K 0102 5.1 硝酸酸性で煮沸	68.2	13	-0.633	299	12	-0.368
28	53.1	56.2	—	79.2	37	1.199	308	20	0.000
29	53.1	56.2	JIS K 0102 5.1 硝酸酸性で煮沸	76.0	32	0.666	328	32	0.818
30	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2 塩酸又は硝酸による分解	63.9	1	-1.349	309	21	0.041
31	53.1	56.2	硝酸一過塩素酸による分解	69.3	15	-0.450	349	37	1.676
32	53.1	56.2	硝酸による分解	75.5	28	0.583	306	17	-0.082
33	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2 硝酸による分解	72.1	21	0.017	323	29	0.613
34	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2	70.8	19	-0.200	299	13	-0.368
35	53.3	56.4	直接	74.4	27	0.400	302	15	-0.237
36	53.3	56.4	JIS K 0102 試料の前処理による	65.3	3	-1.116	263	1	-1.840
37	53.3	56.4	加熱処理後塩酸酸性とする	98.7	38	4.447	266	3	-1.717
38	53.3	56.4	JIS K 0102 5.1 塩酸酸性で煮沸	67.0	6.0	-0.833	274	4	-1.390
39	53.3	56.4	JIS K 0102 5.1	67.1	7.0	-0.816	280	5	-1.145

※分析方法

①亜鉛 53.1：フレイム原子吸光法 53.2：電気加熱原子吸光法

53.3：ICP 発光分光分析法 53.4：ICP 質量分析法

②マンガン 56.1：過よ素酸吸光度法 56.2：フレイム原子吸光法

56.3：電気加熱原子吸光法 56.4：ICP 発光分光分析法 56.5：ICP 質量分析法

注) 報告書中「表 2-1」の参加事業所の番号と本表における試験所番号とは関係ありません。

参考表-3 クロスチェック結果一覧表（フレーム原子吸光法）

試験所No.	分析方法		前処理方法	Zn			Mn		
	Zn	Mn		報告値	昇順 順位	zスコア	報告値	昇順 順位	zスコア
1	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2	67.8	3	-1.051	333	19	0.877
3	53.1	56.2	硝酸による分解	77.5	20	0.648	325	15	0.337
4	53.1	56.2	酸分解	74.2	12	0.070	322	13	0.135
6	53.1	56.2	試料 50mL に硝酸 5mL 加え加熱分解	75.9	15	0.368	300	4	-1.349
9	53.1	56.2	塩酸添加による加熱分解	75.9	16	0.368	342	20	1.484
11	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2 硝酸による分解	76.8	19	0.526	321	12	0.067
14	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2	65.6	2	-1.437	298	3	-1.484
16	53.1	56.2	JIS K 0102 5.1 硝酸酸性で煮沸	100	22	4.590	439	22	8.026
17	53.1	56.2	JIS K 0102 5	69.4	7	-0.771	292	2	-1.889
18	53.1	56.2	直接	72.0	9	-0.315	317	8	-0.202
20	53.1	56.2	JIS K 0102 5.1 塩酸酸性で煮沸	70.8	8	-0.526	326	16	0.405
21	53.1	56.2	JIS K 0102 5.1 塩酸酸性で煮沸	73.8	11	0.000	320	11	0.000
22	53.1	56.2	環境省告示台 19 号のとおり	74.3	13	0.088	318	10	-0.135
24	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2 硝酸による分解	76.2	18	0.420	332	18	0.809
26	53.1	56.2	JIS K 0102 5.1	68.1	4	-0.999	283	1	-2.496
28	53.1	56.2	—	68.2	5	-0.981	317	9	-0.202
29	53.1	56.2	JIS K 0102 5.1 硝酸酸性で煮沸	79.2	21	0.946	308	6	-0.809
30	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2 塩酸又は硝酸による分解	76.0	17	0.385	328	17	0.540
31	53.1	56.2	硝酸一過塩素酸による分解	63.9	1	-1.734	309	7	-0.742
32	53.1	56.2	硝酸による分解	69.3	6	-0.788	349	21	1.956
33	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2 硝酸による分解	75.5	14	0.298	306	5	-0.944
34	53.1	56.2	JIS K 0102 5.2	72.1	10	-0.298	323	14	0.202

参考表-4 クロスチェック結果一覧表（ICP発光分光分析法）

試験所No.	分析方法		前処理方法	Zn			Mn		
	Zn	Mn		報告値	昇順 順位	zスコア	報告値	昇順 順位	zスコア
2	53.3	56.4	硝酸による分解	73.2	13	1.143	292	8	0.000
5	53.3	56.4	検水 100mL を分取し、30 分間煮沸後、100mL に定容	67.4	6	-0.183	266	2	-1.169
7	53.3	56.4	JIS K 0102 5.1 硝酸酸性で煮沸	64.7	1	-0.800	307	13	0.674
8	53.3	56.4	なし	70.3	10	0.480	315	15	1.034
10	53.3	56.4	なし	75.8	15	1.738	362	17	3.148
12	53.3	56.4	—	66.0	3	-0.503	291	7	-0.045
13	53.3	56.4	JIS K 0102 5.1	67.7	7	-0.114	308	14	0.719
15	53.3	56.4	検水 10mL を分取し、50mL に定容	68.9	9	0.160	285	6	-0.315
19	53.3	56.4	JIS K 0102 5.1 硝酸酸性で煮沸	72.9	12	1.075	304	12	0.540
23	53.3	56.4	硝酸分解	77.2	16	2.058	335	16	1.934
25	53.3	56.4	JIS K 0102 5.2 硝酸による分解	68.2	8	0.000	299	9	0.315
27	53.3	56.4	JIS K 0102 5.1 硝酸酸性で煮沸	70.8	11	0.594	299	10	0.315
35	53.3	56.4	直接	74.4	14	1.418	302	11	0.459
36	53.3	56.4	JIS K 0102 試料の前処理による	65.3	2	-0.663	263	1	-1.304
37	53.3	56.4	加熱処理後、塩酸酸性とする	98.7	17	6.974	266	3	-1.169
38	53.3	56.4	JIS K 0102 5.1 塩酸酸性で煮沸	67.0	4	-0.274	274	4	-0.809
39	53.3	56.4	JIS K 0102 5.1	67.1	5	-0.252	280	5	-0.540

※分析方法

①亜鉛 53.1：フレーム原子吸光法

53.3：ICP 発光分光分析法

②マンガン 56.2：フレーム原子吸光法

56.4：ICP 発光分光分析法

注) 報告書中「表 2-1」の参加事業所の番号と本表における試験所番号とは関係ありません。