

### 土壌含有量試験方法による鉛及びひ素の定量に関する共同実験

鈴木俊策・箕田芳幸・小泉四郎・根岸順治・倭文秀一・天野朋子  
志村和俊・牛岡聡司・吉田拓也・高橋紀子・岩本幸代・竹森利則  
渡辺季之・浄土真佐実・齋藤友子・鈴木雅子・村井幸男<sup>®</sup>

#### 1. はじめに

土壌汚染対策法が成立し、新たに土壌含有量試験方法が平成15年3月6日提示された。直接摂食のリスクに対応するために設けられた基準のための試験であり“全含有量”ではなく、鉛、ひ素等の重金属の場合では1規定塩酸による溶出試験方法である。公表されてまもないことから、精度把握及び問題点検討は殆どなされていない。しかも溶出試験は、産業廃棄物試験方法、農用地試験方法、底質調査方法、土壌環境基準試験方法等でしばしば分析所間精度が悪いとの指摘を受けて来た<sup>1,2)</sup>。分析所間精度に関わる問題の解決には、分析所間共同実験が必須である。

土壌含有量試験の場合には、溶出後の定量系において、鉄等のマトリックス成分が定量値に影響する可能性が大きくなる。実際の土壌試料を用いた実験で検証する必要がある。個別の対象成分では、基準値を越えて問題となるのは鉛が最も多く、次いでひ素であると云う<sup>3)</sup>。両元素共に、定量系で鉄の影響が懸念される。別の観点から土壌汚染対策法に関わる試験は、一般に、結果数値の経済影響が大きい。早急に取り組むべきと考えられた。

埼玉県環境計量協議会技術委員会では、測定値の精度を向上させ、信頼性を高めることを目的として、分析共同実験を行い会員の技術向上を図ってきている。平成15年度第1回共同実験は上述の観点から“土壌含有量試験方法による鉛及びひ素の定量”に取り組んだ。

#### 2. 共同実験の実施経過

- (1) 平成15年5月28日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催  
平成15年度第1回共同実験として土壌含有量試験を取り上げることにした。
- (2) 平成15年7月6日、共同実験試料を渡良瀬遊水地及び川口市芝川河川敷で採取した。
- (3) 平成15年7～9月、共同実験試料の調製
- (4) 平成15年8月20日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催  
共同実験試料の調製方法等について審議した。
- (5) 平成15年10月24日、共同実験試料を参加事業所に発送
- (6) 平成15年11月30日、共同実験結果の報告書受取を締め切った。
- (7) 平成16年1月28日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催  
共同実験結果の統計結果を審議した。

### 3. 共同実験の実施内容

#### 3.1 参加状況

今回の共同実験には、埼玉県内から 28 事業所の参加があった。機関名は表 1 のとおりである。

#### 3.1 共同実験試料

A 試料は、渡良瀬遊水地（群馬県）の旧谷中村役場前の土壌を採取した。B 試料は、芝川河川敷（川口市）の土壌を採取した。

両試料共に、“風乾→乳鉢による粉砕→振動ミル→篩い分け”により 80 メッシュ以下の粉体試料を、それぞれ約 10kg 確保した。

確保した粉体試料を混合しながら約 150g ずつポリ瓶に小分けし、参加事業所に配布した。

表 1 共同実験参加事業所一覧 (アイウエオ順)

株式会社宇部三菱セメント研究所 埼玉センター
エヌエス環境株式会社 東京支社東京技術センター
オルガノ株式会社 分析センター
株式会社環境科学コーポレーション 埼玉事業所
株式会社環境管理センター 北関東支社
株式会社環境テクノ
関東化学株式会社 草加工場
協和化工株式会社
共和技術株式会社 水環境分析センター
株式会社熊谷環境分析センター
社団法人埼玉県環境検査研究協会
埼玉ゴム工業株式会社
株式会社産業分析センター
ジャパンアースプロテクト株式会社
株式会社ジャパンエナジー 精製技術センター
大日本インキ環境エンジニアリング株式会社
株式会社高見沢分析化学研究所
株式会社テルナイト 東京技術センター
寺木産業株式会社
株式会社東京久栄
東邦化研株式会社
日本環境株式会社 計量事業部 東京試験所
株式会社ハイメック 関東事業所
株式会社ビー・エム・エル
松田産業株式会社 開発センター
三菱マテリアル資源開発株式会社 環境技術センター
株式会社メデカジャパン
雪印乳業株式会社 分析センター

### 4. 実験結果

#### 4.1 外れ値の処理等

##### 4.1.1 回答内容

試料の測定結果及びアンケート方式で訊ねた各事業所で採用の条件一覧は、表 2 及び 3 のとおりであった（表 1 と表 2、3 の並び方はランダムの関係である）。

表2 土壤中の鉛及びひ素含有量分析結果一覧

[単位:mg/kg]

分析機関	鉛								ひ素							
	A試料の測定結果				B試料の測定結果				A試料の測定結果				B試料の測定結果			
	1回目	2回目	平均	範囲	1回目	2回目	平均	範囲	1回目	2回目	平均	範囲	1回目	2回目	平均	範囲
L-1	15.50	14.90	15.20	0.60	50.60	49.30	49.95	1.30	9.05	9.18	9.12*	0.13	8.05	7.98	8.02	0.07
L-2	11.00	10.30	10.65	0.70	46.90	45.80	46.35	1.10	4.71	4.47	4.59	0.24	5.42	5.02	5.22	0.40
L-3	10.15	9.55	9.85	0.60	35.40	38.80	37.10	3.40	3.39	3.57	3.48	0.18	3.96	4.00	3.98	0.04
L-4	21.00	17.16	19.08	3.84*	52.40	53.10	52.75	0.70	0.62	0.55	0.58	0.07	0.58	0.54	0.56	0.04
L-5	2.07	2.28	2.18	0.21	5.59	6.04	5.82**	0.45	4.59	4.87	4.73	0.28	5.53	5.58	5.56	0.05
L-6	9.77	9.81	9.79	0.04	43.10	43.50	43.30	0.40	5.17	5.00	5.09	0.17	5.50	5.67	5.59	0.17
L-7	10.60	10.60	10.60	0.00	40.50	40.70	40.60	0.20	4.91	4.91	4.91	0.00	5.45	5.31	5.38	0.14
L-8	8.96	9.22	9.09	0.26	45.20	44.30	44.75	0.90	4.57	4.64	4.61	0.07	5.32	5.22	5.27	0.10
L-9	12.20	12.50	12.35	0.30	50.40	52.60	51.50	2.20	4.13	4.44	4.29	0.31	4.51	4.53	4.52	0.02
L-10	9.30	9.60	9.45	0.30	34.50	35.60	35.05	1.10	4.11	4.25	4.18	0.14	4.48	4.47	4.48	0.01
L-11	8.17	8.13	8.15	0.04	40.10	40.60	40.35	0.50	2.99	3.61	3.30	0.62*	5.00	4.86	4.93	0.14
L-12	10.30	10.30	10.30	0.00	28.70	28.30	28.50	0.40	2.41	2.42	2.42	0.01	2.59	2.54	2.57	0.05
L-13	50.00	50.00	50.00**	0.00	68.00	68.30	68.15	0.30	5.07	5.07	5.07	0.00	5.20	5.40	5.30	0.20
L-14	10.20	11.00	10.60	0.80	45.10	42.10	43.60	3.00	3.64	3.86	3.75	0.22	4.41	4.43	4.42	0.02
L-15	8.97	8.97	8.97	0.00	43.20	43.20	43.20	0.00	3.94	3.97	3.96	0.03	5.06	4.89	4.98	0.17
L-16	9.59	9.53	9.56	0.06	36.00	36.10	36.05	0.10	4.93	5.02	4.98	0.09	5.87	6.16	6.02	0.29
L-17	10.47	9.90	10.19	0.57	45.17	37.67	41.42	7.50*	5.36	5.33	5.35	0.03	5.73	5.90	5.82	0.17
L-18	9.42	9.46	9.44	0.04	40.50	41.50	41.00	1.00	2.17	2.10	2.14	0.07	2.06	2.01	2.04	0.05
L-19	9.37	9.33	9.35	0.04	40.30	41.20	40.75	0.90	4.90	5.17	5.04	0.27	6.50	6.00	6.25	0.50*
L-20	11.10	11.10	11.10	0.00	45.00	43.70	44.35	1.30	1.12	1.10	1.11	0.02	1.50	1.27	1.39	0.23
L-21	10.20	10.30	10.25	0.10	41.00	40.70	40.85	0.30	3.62	3.95	3.79	0.33	4.56	4.13	4.35	0.43
L-22	10.40	10.80	10.60	0.40	46.00	45.10	45.55	0.90	4.54	4.61	4.58	0.07	5.48	5.41	5.45	0.07
L-23	11.60	11.60	11.60	0.00	43.90	44.90	44.40	1.00	4.40	4.35	4.38	0.05	4.98	5.00	4.99	0.02
L-24	8.47	8.15	8.31	0.32	44.80	45.50	45.15	0.70	3.00	3.19	3.10	0.19	3.78	3.63	3.71	0.15
L-25	11.10	11.10	11.10	0.00	42.40	42.40	42.40	0.00	4.55	4.69	4.62	0.14	4.88	4.89	4.89	0.01
L-26	6.67	6.67	6.67	0.00	30.00	30.00	30.00	0.00	0.95	1.17	1.06	0.22	1.27	1.27	1.27	0.00
L-27	11.10	10.40	10.75	0.70	44.90	45.60	45.25	0.70	4.50	4.68	4.59	0.18	5.03	5.28	5.16	0.25
L-28	8.97	10.60	9.79	1.63*	38.40	42.90	40.65	4.50*	2.80	2.92	2.92	0.16	2.52	2.80	2.66	0.28
総平均	11.666	11.545	11.606	0.413	41.716	41.768	41.742	1.245	3.935	4.042	3.988	0.153	4.472	4.435	4.454	0.145
外れ値除き	9.833	9.850	9.841	0.297	42.973	43.300	43.137	1.035	3.774	3.861	3.818	0.136	4.397	4.377	4.387	0.132

注1) 平均値欄の\*印は、グラブスの検定による外れ値を示す。1ヶは5%外れ値、2ヶは1%外れ値。

2) 範囲欄の\*印は、R管理図の上方管理限界を越えたことによる外れ値を示す。

表3 土壤中の鉛及びひ素含有量分析—各ラボの分析条件一覧

分析機関	分析方法		試料はかり採り量	振とう容器の容積	振とう方向	振とう容器のセット方向	振とう器メーカー、型式	遠心分離器の使用
	鉛	ひ素						
L-1	ICP-AES	HG-ICP	5.9g以下	750mL以上	縦	立てる	タイテック、SR-2W	使用しない
L-2	F-AAS	HG-AAS	11.0g以上	750mL以上	縦	立てる	大洋科学、SR-IIW	3000rpm×10min
L-3	ICP-AES	HG-ICP	11.0g以上	750mL以上	縦	立てる	東洋計量器、10B-4	使用しない
L-4	ICP-AES	HG-ICP	11.0g以上	750mL以上	横	寝かせる	タイテック、TS-4	3000rpm×10min
L-5	FL-AAS	HG-AAS	9.0~9.9g	500mL	縦	立てる	タイテック、SR-2W	使用しない
L-6	ICP-AES	HG-AAS	9.0~9.9g	500mL	横	寝かせる	タイテック、R-2	3000rpm×20min
L-7	F-AAS	HG-ICP	6.0~6.9g	500mL	横	立てる	トーマス、TS-12H	使用しない
L-8	F-AAS	HG-ICP	6.0~6.9g	750mL以上	横	寝かせる	イワキ、V-LX KM	3000rpm×20min
L-9	ICP-AES	HG-ICP	6.0~6.9g	500mL	横	立てる	タイテック、TS-4N	使用しない
L-10	ICP-AES	HG-ICP	6.0~6.9g	500mL	横	立てる	ヤマト、SA-31	2000rpm×10min
L-11	ICP-AES	HG-AAS	6.0~6.9g	550~700mL	縦	立てる	タイテック、SR-2W	3000rpm×20min
L-12	FL-AAS	HG-AAS	9.0~9.9g	500mL	横	寝かせる	フナコシ、HS501	使用しない
L-13	ICP-AES	HG-ICP	11.0g以上	750mL以上	横	寝かせる	トーマス、TS-12	3000rpm×20min
L-14	FL-AAS	HG-AAS	6.0~6.9g	500mL	縦	立てる	イワキ、V-SX	使用しない
L-15	F-AAS	HG-ICP	9.0~9.9g	500mL	横	寝かせる	タイテック、TS-4N	使用しない
L-16	ICP-AES	HG-AAS	9.0~9.9g	500mL	縦	立てる	タイテック、SR-1	使用しない
L-17	FL-AAS	HG-AAS	6.0~6.9g	500mL	縦	立てる	イワキ、V-DX	3000rpm×15min
L-18	ICP-AES	HG-ICP	6.0~6.9g	500mL	横	寝かせる	ヤマト、SA-31	使用しない
L-19	ICP-AES&F-AAS	HG-AAS	6.0~6.9g	500mL	横	寝かせる	イワキ、KM	使用しない
L-20	FL-AAS	HG-AAS	6.0~6.9g	500mL	横	寝かせる	ヤマト、SA-31	使用しない
L-21	ICP-AES	HG-AAS	6.0~6.9g	550~700mL	横	寝かせる	タイテック、TS-4N	3000rpm×20min
L-22	F-AAS	HG-AAS	11.0g以上	750mL以上	横	立てる	タイテック、TS-4N	3000rpm×20min
L-23	ICP-AES	HG-ICP	6.0~6.9g	200mL	縦	立てる	大洋科学、SR-IIW	3000rpm×10min
L-24	F-AAS	HG-AAS	9.0~9.9g	500mL	横	立てる	高崎科学、TA-25S	1000rpm×10min
L-25	ICP-MS	HG-AAS	6.0~6.9g	500mL	縦	立てる	高林理化、2052	3000rpm×10min
L-26	F-AAS	HG-AAS	10.0~10.9g	500mL	横	立てる	ヤマト、SA300	使用しない
L-27	ICP-AES	HG-AAS	11.0g以上	750mL以上	横	立てる	タイテック、NR-10	3000rpm×15min
L-28	ICP-MS	HG-ICP	6.0~6.9g	300mL	縦	立てる	イワキ、V-S	使用しない

#### 4.1.2 外れ値の棄却

各分析所が報告した平均値は、JIS Z 8402-2:1999 に従い Grubbs の方法で検定した。また、所内繰り返しデータの範囲 (R) は、R 管理図の上方管理限界を越えるデータを外れ値と判定した。いずれも、結果は表 2 に記入した。

#### 4.1.3 ヒストグラム

鉛の A 試料 (全データ) のヒストグラムを図 1 に、外れ値 1 ケ (L-13) を除いたデータのヒストグラムを図 2 に示す。

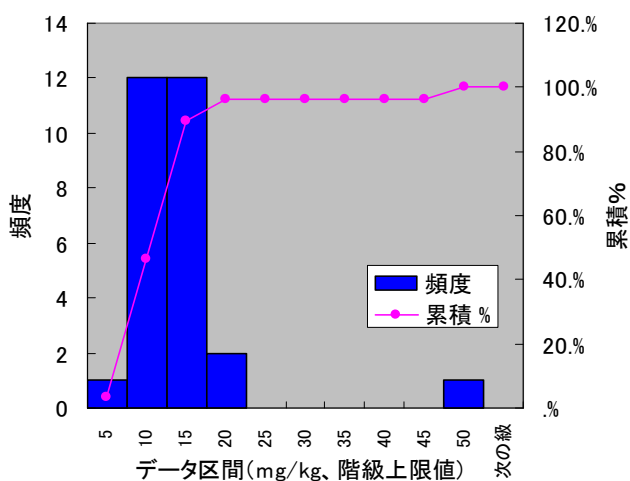


図1 鉛-A試料(全データ)のヒストグラム

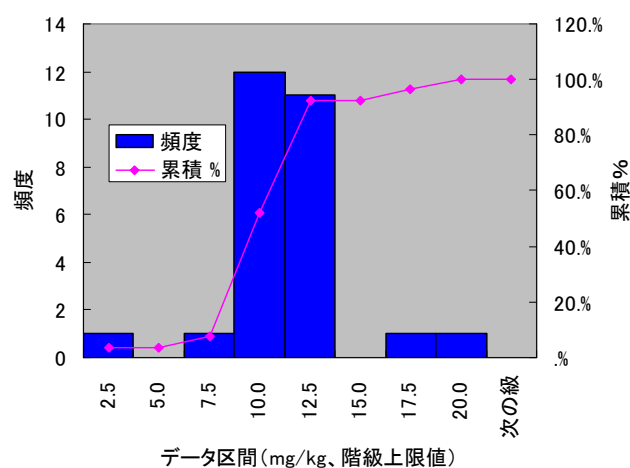


図2 鉛-A試料(外れ値除き)のヒストグラム

鉛の B 試料 (全データ) のヒストグラムを図 3 に、外れ値 1 ケ (L-5) を除いたデータのヒストグラムを図 4 に示す。

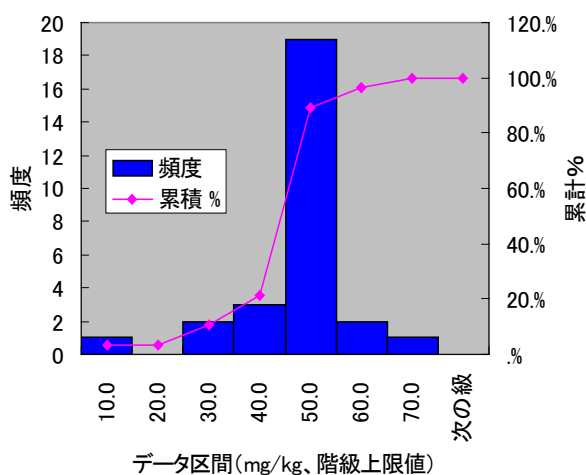


図3 鉛-B試料(全データ)のヒストグラム

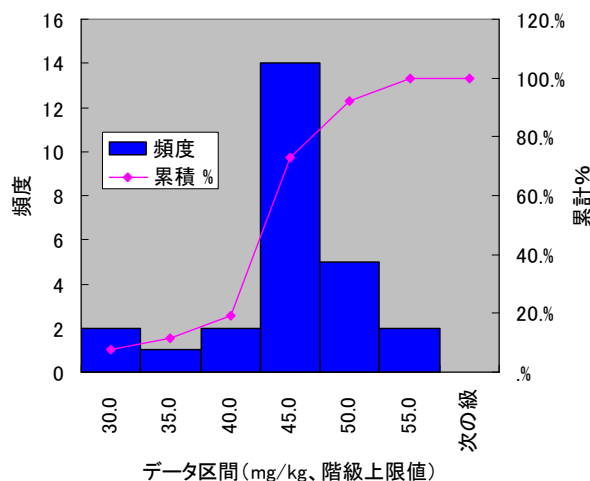


図4 鉛-B試料(外れ値除き)のヒストグラム

ひ素の A 試料（全データ）のヒストグラムを図 5 に、外れ値 1 ケ（L-1）を除いたデータのヒストグラムを図 6 に示す。

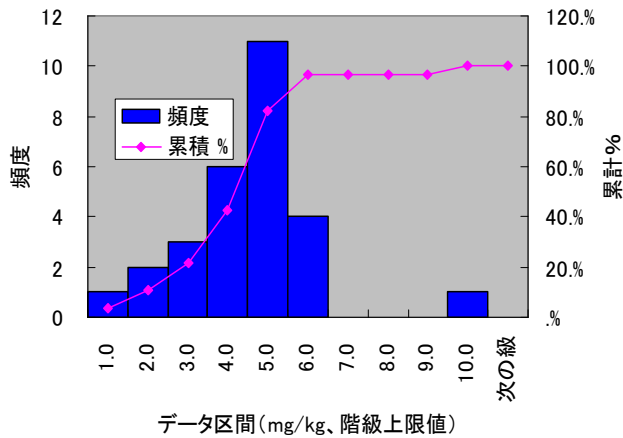


図5 ひ素-A試料(全データ)のヒストグラム

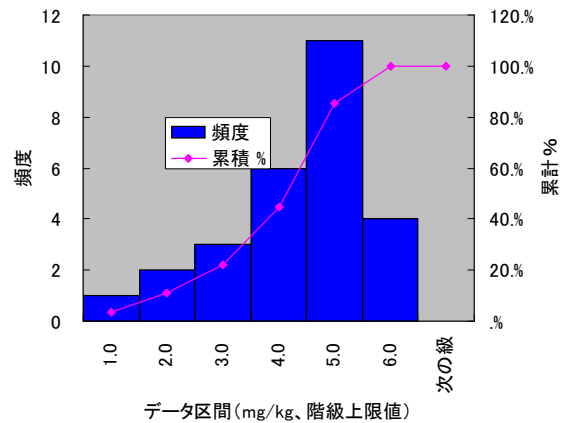


図6 ひ素-A試料(外れ値除き)のヒストグラム

ひ素の B 試料（全データ）のヒストグラムを図 7 に示す。

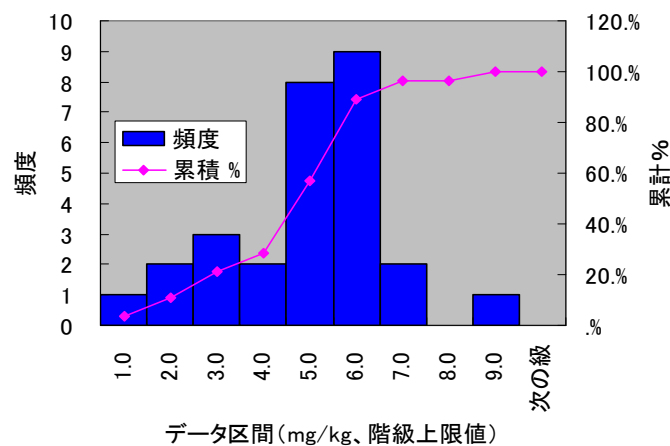


図7 ひ素-B試料(全データ)ヒストグラム

#### 4.1.4 分散分析、分析精度及び許容差

所内精度及び所間精度を求め、許容差を算出することを目的に、分散分析を行った。表 4 には鉛を被検元素としたの分析精度及び許容差のまとめを示した。表 5 にはひ素の場合を示した。

鉛、ひ素共に含有量基準が 150mg/kg に対して、共同実験試料の含有量が 4~50mg/kg と低かったこともあり、算出された精度及び許容差は相対値として大きかった。分析所間で倍半分に値が違ってても、当たり前（許容差内）と云う結果であった。

表4 鉛—分析精度及び許容差のまとめ

	項目	記号	外れ値を含めた場合	外れ値を除いた場合
試料A	平均値	$\bar{x}$	11.61	9.84
	所内繰り返し精度	$\sigma_w$	0.61	0.25
	所間精度	$\sigma_x$	8.01	2.25
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	1.68	0.70
	所間許容差	$D_2(0.95)\sigma_x$	22.18	1.95
試料B	平均値	$\bar{x}$	41.74	43.14
	所内繰り返し精度	$\sigma_w$	1.43	0.87
	所間精度	$\sigma_x$	10.15	7.73
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	3.96	2.41
	所間許容差	$D_2(0.95)\sigma_x$	28.12	21.41

注)  $D_2(0.95)$ は、 $n=2$ 場合の2.77を用いた。

表5 ひ素—分析精度及び許容差のまとめ

	項目	記号	外れ値を含めた場合	外れ値を除いた場合
試料A	平均値	$\bar{x}$	3.99	3.82
	所内繰り返し精度	$\sigma_w$	0.14	0.12
	所間精度	$\sigma_x$	1.65	1.35
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.39	0.33
	所間許容差	$D_2(0.95)\sigma_x$	4.57	3.74
試料B	平均値	$\bar{x}$	4.45	4.39
	所内繰り返し精度	$\sigma_w$	0.14	0.13
	所間精度	$\sigma_x$	1.68	1.67
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	0.39	0.36
	所間許容差	$D_2(0.95)\sigma_x$	4.65	4.63

注)  $D_2(0.95)$ は、 $n=2$ 場合の2.77を用いた。

#### 4.1.5 ユーデンプロット

試料Aの結果を横軸に試料Bの結果を縦軸に、各分析室のデータを記入し、ユーデンプロットを作成した。図8に鉛の場合を、図9にひ素の場合を示す。

全体に第1象限から第3象限にかけてプロットが展開しており、系統誤差が大きいことが分かる。原因の一つはキャリブレーションの問題であろう。更に注意深く観察すると、ひ素の場合の系統誤差が際立って大きいことが分かる。一般に、ひ素化合物は酸性では容易に溶解しない。1 規定塩酸による溶出条件が微妙に分析所間の差として影響したのであろうか。この結果だけからは結論を出せないが、興味深いデータである。

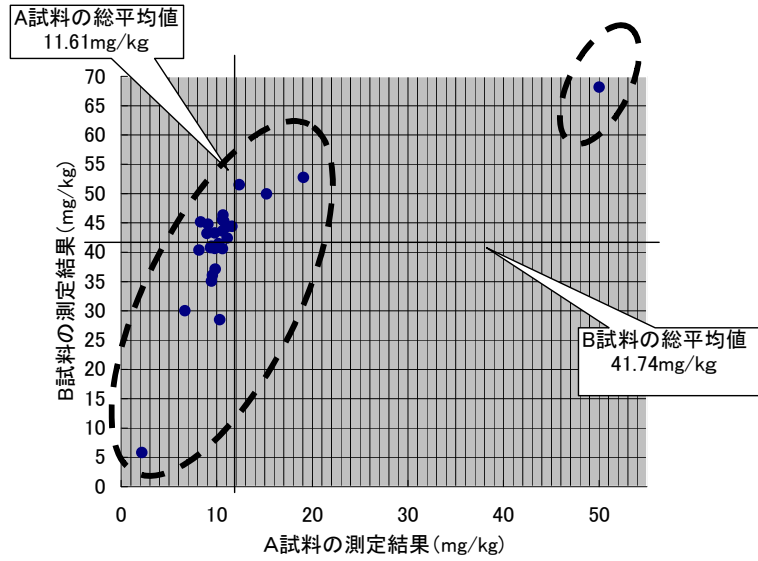


図8 鉛－ユーデンプロット

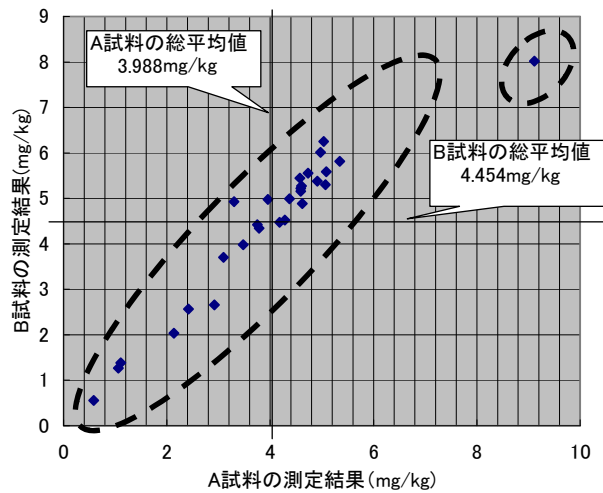


図9 ひ素－ユーデンプロット

## 4.2 Zスコア

試験所認定制度が知られると共に、各分析所の能力評価を共同実験方式で行うことも多くなっている。今回の共同実験は個々の分析所の評価が主目的ではないが、一昨年度より一部参加分析所の強い要望がありZスコアによる評価を行っている。各分析所から報告された測定値の平均値について、鉛及びひ素それぞれについて「A試料の（所間変動）Zスコア」、「B試料の（所間変動）Zスコア」、「試料（A+B）所間変動のZスコア」及び「試料（B-A）所内変動のZスコア」を算出した（表6～13）に示した。

Grubbsの方法では外れ値ではなかったのに、Zスコアが3を越えるケースが幾つも見られる。検定方式の違いによる結果と理解できるが、今回のように各分析所共に経験が不十分な中でZスコアで評価することの疑問が浮かぶ。即ち、各分析所の評価以前に問題点を抽出し、改善することが先決であろう。

表6 鉛-A試料のZスコア

ラボ番号	平均値(mg/kg) $x_i$	Grubbs 法 $u_i$ STANDARDIZE	ロバスト法 $z$ スコア
L-1	15.200	0.449	3.415
L-2	10.650	-0.119	-0.908
L-3	9.850	-0.219	-1.668
L-4	19.080	0.933	7.101
L-5	2.175	-1.177	-8.959
L-6	9.790	-0.227	-1.725
L-7	10.600	-0.126	-0.955
L-8	9.090	-0.314	-2.390
L-9	12.350	0.093	0.707
L-10	9.450	-0.269	-2.048
L-11	8.150	-0.431	-3.283
L-12	10.300	-0.163	-1.240
L-13	50.000	4.794	36.474
L-14	10.600	-0.126	-0.955
L-15	8.970	-0.329	-2.504
L-16	9.560	-0.255	-1.943
L-17	10.185	-0.177	-1.349
L-18	9.440	-0.270	-2.057
L-19	9.350	-0.282	-2.143
L-20	11.100	-0.063	-0.480
L-21	10.250	-0.169	-1.288
L-22	10.600	-0.126	-0.955
L-23	11.600	-0.001	-0.005
L-24	8.310	-0.411	-3.131
L-25	11.100	-0.063	-0.480
L-26	6.670	-0.616	-4.689
L-27	10.750	-0.107	-0.813
L-28	9.785	-0.227	-1.729
$\Sigma$	324.96	0.000	
$n$	28		
$\bar{x}$	11.606		
$s$	8.009013249		
$\tilde{x}$	10.22		
$Q_3$	10.838		
$Q_1$	9.418		
$IQR$	1.420		
$0.7413 \cdot IQR$	1.052646		
$R$	0.35		

表7 鉛-B試料のZスコア

ラボ番号	平均値(mg/kg) $x_i$	Grubbs 法 $u_i$ STANDARDIZE	ロバスト法 $z$ スコア
L-1	49.950	0.809	2.387
L-2	46.350	0.454	1.340
L-3	37.100	-0.457	-1.350
L-4	52.750	1.084	3.202
L-5	5.815	-3.540	-10.451
L-6	43.300	0.153	0.453
L-7	40.600	-0.113	-0.332
L-8	44.750	0.296	0.875
L-9	51.500	0.961	2.838
L-10	35.050	-0.659	-1.947
L-11	40.350	-0.137	-0.405
L-12	28.500	-1.305	-3.852
L-13	68.150	2.602	7.682
L-14	43.600	0.183	0.540
L-15	43.200	0.144	0.424
L-16	36.050	-0.561	-1.656
L-17	41.420	-0.032	-0.094
L-18	41.000	-0.073	-0.216
L-19	40.750	-0.098	-0.289
L-20	44.350	0.257	0.759
L-21	40.850	-0.088	-0.260
L-22	45.550	0.375	1.108
L-23	44.400	0.262	0.773
L-24	45.150	0.336	0.991
L-25	42.400	0.065	0.191
L-26	30.000	-1.157	-3.416
L-27	45.250	0.346	1.020
L-28	40.650	-0.108	-0.318
$\Sigma$	1168.79	0.000	
$n$	28		
$\bar{x}$	41.742		
$s$	10.15022163		
$\tilde{x}$	42.80		
$Q_3$	45.175		
$Q_1$	40.538		
$IQR$	4.638		
$0.7413 \cdot IQR$	3.43777875		
$R$	-0.35		

表8 ひ素-A試料のZスコア

ラボ番号	平均値(mg/kg) $x_i$	Grubbs 法 $u_i$ STANDARDIZE	ロバスト法 $z$ スコア
L-1	9.115	3.113	4.531
L-2	4.590	0.365	0.532
L-3	3.480	-0.309	-0.449
L-4	0.583	-2.068	-3.010
L-5	4.730	0.450	0.656
L-6	5.085	0.666	0.969
L-7	4.910	0.560	0.815
L-8	4.605	0.374	0.545
L-9	4.285	0.180	0.262
L-10	4.180	0.116	0.169
L-11	3.300	-0.418	-0.608
L-12	2.415	-0.955	-1.391
L-13	5.070	0.657	0.956
L-14	3.750	-0.145	-0.211
L-15	3.955	-0.020	-0.029
L-16	4.975	0.599	0.872
L-17	5.345	0.824	1.199
L-18	2.135	-1.125	-1.638
L-19	5.035	0.636	0.925
L-20	1.110	-1.748	-2.544
L-21	3.785	-0.123	-0.180
L-22	4.575	0.356	0.519
L-23	4.375	0.235	0.342
L-24	3.095	-0.542	-0.790
L-25	4.620	0.384	0.558
L-26	1.060	-1.778	-2.588
L-27	4.590	0.365	0.532
L-28	2.920	-0.649	-0.944
$\Sigma$	111.67	0.000	
$n$	28		
$\bar{x}$	3.988		
$s$	1.646809712		
$\tilde{x}$	4.33		
$Q_3$	4.775		
$Q_1$	3.249		
$IQR$	1.526		
$0.7413 \cdot IQR$	1.131409125		
$R$	0.79		

表9 ひ素-B試料のZスコア

ラボ番号	平均値(mg/kg) $x_i$	Grubbs 法 $u_i$ STANDARDIZE	ロバスト法 $z$ スコア
L-1	8.015	2.121	3.235
L-2	5.220	0.456	0.696
L-3	3.980	-0.282	-0.430
L-4	0.559	-2.319	-3.538
L-5	5.555	0.656	1.000
L-6	5.585	0.674	1.028
L-7	5.380	0.552	0.841
L-8	5.270	0.486	0.742
L-9	4.520	0.039	0.060
L-10	4.475	0.013	0.019
L-11	4.930	0.284	0.433
L-12	2.565	-1.125	-1.716
L-13	5.300	0.504	0.769
L-14	4.420	-0.020	-0.031
L-15	4.975	0.310	0.474
L-16	6.015	0.930	1.418
L-17	5.815	0.811	1.237
L-18	2.035	-1.440	-2.197
L-19	6.250	1.070	1.632
L-20	1.385	-1.828	-2.788
L-21	4.345	-0.065	-0.099
L-22	5.445	0.590	0.900
L-23	4.990	0.319	0.487
L-24	3.705	-0.446	-0.680
L-25	4.885	0.257	0.392
L-26	1.270	-1.896	-2.892
L-27	5.155	0.418	0.637
L-28	2.660	-1.068	-1.629
$\Sigma$	124.70	0.000	
$n$	28		
$\bar{x}$	4.454		
$s$	1.679137452		
$\tilde{x}$	4.95		
$Q_3$	5.396		
$Q_1$	3.911		
$IQR$	1.485		
$0.7413 \cdot IQR$	1.1008305		
$R$	0.63		



表10 鉛-(A+B)所間変動のZスコア

ラボ番号	平均値(mg/kg) $x_i$	Grubbs 法 $u_i$ (STANDARDIZE)	ロバスト法 $z$ スコア
L-1	65.150	0.702	2.527
L-2	57.000	0.217	0.782
L-3	46.950	-0.381	-1.370
L-4	71.830	1.100	3.957
L-5	7.990	-2.700	-9.712
L-6	53.090	-0.015	-0.055
L-7	51.200	-0.128	-0.460
L-8	53.840	0.029	0.105
L-9	63.850	0.625	2.249
L-10	44.500	-0.527	-1.895
L-11	48.500	-0.289	-1.038
L-12	38.800	-0.866	-3.115
L-13	118.150	3.857	13.876
L-14	54.200	0.051	0.182
L-15	52.170	-0.070	-0.252
L-16	45.610	-0.461	-1.657
L-17	51.605	-0.104	-0.373
L-18	50.440	-0.173	-0.623
L-19	50.100	-0.193	-0.695
L-20	55.450	0.125	0.450
L-21	51.100	-0.134	-0.481
L-22	56.150	0.167	0.600
L-23	56.000	0.158	0.568
L-24	53.460	0.007	0.024
L-25	53.500	0.009	0.033
L-26	36.670	-0.993	-3.571
L-27	56.000	0.158	0.568
L-28	50.435	-0.173	-0.624
$\Sigma$	1493.74	0.000	
$n$	28		
	53.348		
$s$	16.80227048		
	52.63		
$Q_3$	56.000		
$Q_1$	49.700		
$IQR$	6.300		
$0.7413 \cdot IQR$	4.67019		
$R$	0.00		

表11 鉛-(A-B)所内変動のZスコア

ラボ番号	平均値(mg/kg) $x_i$	Grubbs 法 $u_i$ (STANDARDIZE)	ロバスト法 $z$ スコア
L-1	34.750	0.640	1.248
L-2	35.700	0.771	1.505
L-3	27.250	-0.400	-0.781
L-4	33.670	0.490	0.956
L-5	3.640	-3.674	-7.170
L-6	33.510	0.468	0.913
L-7	30.000	-0.019	-0.037
L-8	35.660	0.766	1.495
L-9	39.150	1.250	2.439
L-10	25.600	-0.629	-1.228
L-11	32.200	0.286	0.558
L-12	18.200	-1.655	-3.230
L-13	18.150	-1.662	-3.244
L-14	33.000	0.397	0.775
L-15	34.230	0.567	1.108
L-16	26.490	-0.506	-0.987
L-17	31.235	0.152	0.297
L-18	31.560	0.197	0.385
L-19	31.400	0.175	0.342
L-20	33.250	0.432	0.842
L-21	30.600	0.064	0.125
L-22	34.950	0.667	1.302
L-23	32.800	0.369	0.721
L-24	36.840	0.929	1.814
L-25	31.300	0.161	0.315
L-26	23.330	-0.944	-1.842
L-27	34.500	0.605	1.181
L-28	30.865	0.101	0.197
$\Sigma$	843.83	0.000	
$n$	28		
	30.137		
$s$	7.212925283		
	31.88		
$Q_3$	34.298		
$Q_1$	29.313		
$IQR$	4.985		
$0.7413 \cdot IQR$	3.6953805		
$R$	-0.70		

表12 ひ素-(A+B)所間変動のZスコア

ラボ番号	平均値(mg/kg) $x_i$	Grubbs 法 $u_i$ (STANDARDIZE)	ロバスト法 $z$ スコア
L-1	9.810	0.021	0.080
L-2	7.460	-0.256	-0.979
L-3	1.142	-1.002	-3.829
L-4	10.285	0.077	0.295
L-5	10.670	0.123	0.468
L-6	10.290	0.078	0.297
L-7	9.875	0.029	0.110
L-8	8.805	-0.098	-0.373
L-9	8.655	-0.115	-0.440
L-10	8.230	-0.165	-0.632
L-11	4.980	-0.549	-2.098
L-12	10.370	0.087	0.333
L-13	8.170	-0.172	-0.659
L-14	8.930	-0.083	-0.316
L-15	10.990	0.160	0.613
L-16	11.160	0.180	0.689
L-17	4.170	-0.644	-2.463
L-18	11.285	0.195	0.746
L-19	2.495	-0.842	-3.218
L-20	8.130	-0.177	-0.677
L-21	10.020	0.046	0.175
L-22	9.365	-0.031	-0.120
L-23	6.800	-0.334	-1.277
L-24	9.505	-0.015	-0.057
L-25	2.330	-0.861	-3.293
L-26	9.745	0.013	0.051
L-27	5.580	-0.478	-1.827
L-28	50.435	4.814	18.401
$\Sigma$	269.68	0.000	
$n$	28		
	9.632		
$s$	8.47671436		
	9.15		
$Q_3$	10.286		
$Q_1$	7.295		
$IQR$	2.991		
$0.7413 \cdot IQR$	2.217413625		
$R$	39.15		

表13 ひ素-(B-A)所内変動のZスコア

ラボ番号	平均値(mg/kg) $x_i$	Grubbs 法 $u_i$ (STANDARDIZE)	ロバスト法 $z$ スコア
L-1	-1.100	-3.088	-4.883
L-2	0.630	0.325	0.513
L-3	0.500	0.068	0.108
L-4	-0.024	-0.966	-1.526
L-5	0.825	0.709	1.122
L-6	0.500	0.068	0.108
L-7	0.470	0.009	0.014
L-8	0.665	0.394	0.623
L-9	0.235	-0.455	-0.719
L-10	0.295	-0.336	-0.531
L-11	1.630	2.298	3.632
L-12	0.150	-0.622	-0.984
L-13	0.230	-0.464	-0.734
L-14	0.670	0.404	0.638
L-15	1.020	1.094	1.730
L-16	1.040	1.134	1.792
L-17	0.470	0.009	0.014
L-18	-0.100	-1.115	-1.763
L-19	1.215	1.479	2.338
L-20	0.275	-0.376	-0.594
L-21	0.560	0.187	0.295
L-22	0.870	0.798	1.262
L-23	0.615	0.295	0.467
L-24	0.610	0.285	0.451
L-25	0.265	-0.395	-0.625
L-26	0.210	-0.504	-0.797
L-27	0.565	0.197	0.311
L-28	-0.260	-1.431	-2.263
$\Sigma$	13.03	0.000	
$n$	28		
	0.465		
$s$	0.50687374		
	0.50		
$Q_3$	0.666		
$Q_1$	0.234		
$IQR$	0.433		
$0.7413 \cdot IQR$	0.32061225		
$R$	-0.16		

### 4.3 分析方法による差異

各事業所で採用した分析方法と定量値との関係を解析した。鉛について表 14 及び 15 に、ひ素について表 16 及び 17 に示した。

表 14 鉛-A試料[分析方法による差異]

ラボ	平均値	ICP-AES	F-AAS	FL-AAS	ICP-MS
L-1	15.20	○			
L-2	10.65		○		
L-3	9.85	○			
L-4	19.08	○			
L-5	2.18			○	
L-6	9.79	○			
L-7	10.60		○		
L-8	9.09		○		
L-9	12.35	○			
L-10	9.45	○			
L-11	8.15	○			
L-12	10.30			○	
L-13	50.00**				
L-14	10.60			○	
L-15	8.97		○		
L-16	9.56	○			
L-17	10.19			○	
L-18	9.44	○			
L-19	9.35	○			
L-20	11.10			○	
L-21	10.25	○			
L-22	10.60		○		
L-23	11.60	○			
L-24	8.31		○		
L-25	11.10				○
L-26	6.67		○		
L-27	10.75	○			
L-28	9.79				○
当該分析法を採用した場合	n	13	7	5	2
	平均値	11.14	9.27	8.87	10.44
	$\sigma_{n-1}$	2.972	1.486	3.760	
当該分析法以外の場合	n	14	20	22	25
	平均値	9.295	10.50	10.48	10.16
	$\sigma_{n-1}$	2.389	3.095	2.545	2.902
F <sub>0</sub> 値 = $\sigma_1^2 / \sigma_2^2$		1.548	0.230	2.183	

表 15 鉛-B試料[分析方法による差異]

ラボ	平均値	ICP-AES	F-AAS	FL-AAS	ICP-MS
L-1	49.95	○			
L-2	46.35		○		
L-3	37.10	○			
L-4	52.75	○			
L-5	5.82**				
L-6	43.30	○			
L-7	40.60		○		
L-8	44.75		○		
L-9	51.50	○			
L-10	35.05	○			
L-11	40.35	○			
L-12	28.50			○	
L-13	68.15	○			
L-14	43.60			○	
L-15	43.20		○		
L-16	36.05	○			
L-17	41.42			○	
L-18	41.00	○			
L-19	40.75		○		
L-20	44.35			○	
L-21	40.85	○			
L-22	45.55		○		
L-23	44.40	○			
L-24	45.15		○		
L-25	42.40				○
L-26	30.00		○		
L-27	45.25	○			
L-28	40.65				○
当該分析法を採用した場合	n	13	8	4	2
	平均値	45.05	42.04	39.47	41.53
	$\sigma_{n-1}$	8.955	5.318	7.417	
当該分析法以外の場合	n	14	19	23	25
	平均値	41.234	43.51	43.70	43.20
	$\sigma_{n-1}$	5.424	8.277	7.438	7.736
F <sub>0</sub> 値 = $\sigma_1^2 / \sigma_2^2$		2.726	0.413	0.994	

表16 ひ素-A試料[分析方法による差異]

ラボ	平均値	HG-ICP	HG-AAS
L-1	9.12*		
L-2	4.59		○
L-3	3.48	○	
L-4	0.58	○	
L-5	4.73		○
L-6	5.09		○
L-7	4.91	○	
L-8	4.61	○	
L-9	4.29	○	
L-10	4.18	○	
L-11	3.30		○
L-12	2.42		○
L-13	5.07	○	
L-14	3.75		○
L-15	3.96	○	
L-16	4.98		○
L-17	5.35		○
L-18	2.14	○	
L-19	5.04		○
L-20	1.11		○
L-21	3.79		○
L-22	4.58		○
L-23	4.38	○	
L-24	3.10		○
L-25	4.62		○
L-26	1.06		○
L-27	4.59		○
L-28	2.92	○	
HG-ICP 法の場合	n	11	
	平均値	3.67	
	$\sigma_{n-1}$	1.344	
HG-AAS 法の場合	n	16	
	平均値	3.88	
	$\sigma_{n-1}$	1.358	
F <sub>0</sub> 値 = $\sigma_1^2 / \sigma_2^2$		0.981	

表17 ひ素-B試料[分析方法による差異]

ラボ	平均値	HG-ICP	HG-AAS
L-1	8.02	○	
L-2	5.22		○
L-3	3.98	○	
L-4	0.56	○	
L-5	5.56		○
L-6	5.59		○
L-7	5.38	○	
L-8	5.27	○	
L-9	4.52	○	
L-10	4.48	○	
L-11	4.93		○
L-12	2.57		○
L-13	5.30	○	
L-14	4.42		○
L-15	4.98	○	
L-16	6.02		○
L-17	5.82		○
L-18	2.04	○	
L-19	6.25		○
L-20	1.39		○
L-21	4.35		○
L-22	5.45		○
L-23	4.99	○	
L-24	3.71		○
L-25	4.89		○
L-26	1.27		○
L-27	5.16		○
L-28	2.66	○	
HG-ICP 法の場合	n	12	
	平均値	4.42	
	$\sigma_{n-1}$	1.902	
HG-AAS 法の場合	n	16	
	平均値	4.53	
	$\sigma_{n-1}$	1.551	
F <sub>0</sub> 値 = $\sigma_1^2 / \sigma_2^2$		1.505	

鉛の ICP 発光分析法は他方法に比べ高めの結果である。共存する鉄によるスペクトル干渉と推察される。一方フレームレス原子吸光法は低めの結果である。鉄を初めとする共存物（塩）の干渉ではなかろうか。ひ素について水素化物生成 ICP 法と水素化物生成原子吸光法の差は認められなかった。

#### 4.4 採用条件による差異

##### (1) 試料採取量

表18 鉛-A試料-試料採取量による差異

ラボ	平均値	5.9g以下	6.0~6.9g	9.0~9.9g	10.0~10.9g	11.0g以上
L-1	15.20	○				
L-2	10.65		○			○
L-3	9.85					○
L-4	19.08					○
L-5	2.18			○		
L-6	9.79			○		
L-7	10.60		○			
L-8	9.09		○			
L-9	12.35		○			
L-10	9.45		○			
L-11	8.15		○			
L-12	10.30			○		
L-13	50.00**					
L-14	10.60		○			
L-15	8.97			○		
L-16	9.56			○		
L-17	10.19		○			
L-18	9.44		○			
L-19	9.35		○			
L-20	11.10		○			
L-21	10.25		○			
L-22	10.60					○
L-23	11.60		○			
L-24	8.31			○		
L-25	11.10		○			
L-26	6.67				○	
L-27	10.75					○
L-28	9.79		○			
当該条件を採用した場合	n	1	15	6	1	5
	平均値	15.20	10.25	8.18	6.67	12.19
	$\sigma_{n-1}$		1.075	3.023		3.870
当該条件以外の場合	n	26	12	21	26	22
	平均値	9.991	10.10	10.75	11.79	9.73
	$\sigma_{n-1}$	2.661	4.122	2.516	8.102	2.377
$F_0$ 値= $\sigma_1^2/\sigma_2^2$			0.068	1.443		2.652

表19 鉛-B試料-試料採取量による差異

ラボ	平均値	5.9g以下	6.0~6.9g	9.0~9.9g	10.0~10.9g	11.0g以上
L-1	49.95	○				
L-2	46.35		○			○
L-3	37.10					○
L-4	52.75					○
L-5	5.82**					
L-6	43.30			○		
L-7	40.60		○			
L-8	44.75		○			
L-9	51.50		○			
L-10	35.05		○			
L-11	40.35		○			
L-12	28.50			○		
L-13	68.15					○
L-14	43.60		○			
L-15	43.20			○		
L-16	36.05			○		
L-17	41.42		○			
L-18	41.00		○			
L-19	40.75		○			
L-20	44.35		○			
L-21	40.85		○			
L-22	45.55					○
L-23	44.40		○			
L-24	45.15			○		
L-25	42.40		○			
L-26	30.00				○	
L-27	45.25					○
L-28	40.65		○			
当該条件を採用した場合	n	1	15	5	1	6
	平均値	49.95	42.53	39.24	30.00	49.19
	$\sigma_{n-1}$		3.640	6.939		10.537
当該条件以外の場合	n	26	12	22	26	21
	平均値	42.808	43.75	42.79	43.58	41.32
	$\sigma_{n-1}$	7.467	12.675	5.228	7.115	5.473
$F_0$ 値= $\sigma_1^2/\sigma_2^2$			0.082	1.762		3.706

表20 ひ素-A試料-試料採取量による差異

ラボ	平均値	5.9g以下	6.0~6.9g	9.0~9.9g	10.0~10.9g	11.0g以上
L-1	9.12*					
L-2	4.59		○			○
L-3	3.48					○
L-4	0.58					○
L-5	4.73			○		
L-6	5.09			○		
L-7	4.91		○			
L-8	4.61		○			
L-9	4.29		○			
L-10	4.18		○			
L-11	3.30		○			
L-12	2.42			○		
L-13	5.07					○
L-14	3.75		○			
L-15	3.96			○		
L-16	4.98			○		
L-17	5.35		○			
L-18	2.14		○			
L-19	5.04		○			
L-20	1.11		○			
L-21	3.79		○			
L-22	4.58					○
L-23	4.38		○			
L-24	3.10			○		
L-25	4.62		○			
L-26	1.06				○	
L-27	4.59					○
L-28	2.92		○			
当該条件を採用した場合	n		15	6	1	6
	平均値		3.93	4.04	1.06	3.81
	$\sigma_{n-1}$		1.152	1.094		1.668
当該条件以外の場合	n		12	21	26	21
	平均値		4.00	3.92	3.90	4.00
	$\sigma_{n-1}$		2.204	1.816	1.236	1.711
$F_0$ 値= $\sigma_1^2/\sigma_2^2$			0.273	0.363		0.950

表21 ひ素-B試料-試料採取量による差異

ラボ	平均値	5.9g以下	6.0~6.9g	9.0~9.9g	10.0~10.9g	11.0g以上
L-1	8.02	○				
L-2	5.22		○			○
L-3	3.98					○
L-4	0.56					○
L-5	5.56			○		
L-6	5.59			○		
L-7	5.38		○			
L-8	5.27		○			
L-9	4.52		○			
L-10	4.48		○			
L-11	4.93		○			
L-12	2.57			○		
L-13	5.30					○
L-14	4.42		○			
L-15	4.98			○		
L-16	6.02			○		
L-17	5.82		○			
L-18	2.04		○			
L-19	6.25		○			
L-20	1.39		○			
L-21	4.35		○			
L-22	5.45					○
L-23	4.99		○			
L-24	3.71			○		
L-25	4.89		○			
L-26	1.27				○	
L-27	5.16					○
L-28	2.66		○			
当該条件を採用した場合	n	1	15	6	1	6
	平均値	8.02	4.44	4.73	1.27	4.28
	$\sigma_{n-1}$		1.373	1.331		1.896
当該条件以外の場合	n	27	13	22	27	22
	平均値	4.32	4.38	4.33	4.57	4.45
	$\sigma_{n-1}$	1.556	2.110	1.814	1.589	1.684
$F_0$ 値= $\sigma_1^2/\sigma_2^2$			0.423	0.539		1.268

試料採取量の違いによる差は、一部データに見られるが原因と結びつけることができない。よく分からない。

(2) 振とう容器の容積

750mL以上の容器を用いる場合は、鉛及びひ素の4ケース共に高めの結果を与えている。

表22 鉛-A試料-振とう容器の容積による差異

ラボ	平均値	200mL	300mL	500mL	550~700mL	750mL以上
L-1	15.20					○
L-2	10.65					○
L-3	9.85					○
L-4	19.08					○
L-5	2.18			○		
L-6	9.79			○		
L-7	10.60			○		
L-8	9.09					○
L-9	12.35			○		
L-10	9.45			○		
L-11	8.15				○	
L-12	10.30			○		
L-13	50.00**					
L-14	10.60			○		
L-15	8.97			○		
L-16	9.56			○		
L-17	10.19			○		
L-18	9.44			○		
L-19	9.35			○		
L-20	11.10			○		
L-21	10.25				○	
L-22	10.60					○
L-23	11.60	○				
L-24	8.31			○		
L-25	11.10			○		
L-26	6.67			○		
L-27	10.75					○
L-28	9.79		○			
当該条件 を採用し た場合	n 平均値 $\sigma_{n-1}$	1 11.60	1 9.79	16 9.37 2.309	2 9.20	7 12.17 3.619
当該条件 以外の場 合	n 平均値 $\sigma_{n-1}$	26 10.129 2.84	26 10.199 2.850	11 11.36 3.119	25 10.26 2.879	20 9.49 2.105
$F_0$ 値= $\sigma_1^2/\sigma_2^2$				0.548		2.955

表23 鉛-B試料-振とう容器の容積による差異

ラボ	平均値	200mL	300mL	500mL	550~700mL	750mL以上
L-1	49.95					○
L-2	46.35					○
L-3	37.10					○
L-4	52.75					○
L-5	5.82**					
L-6	43.30			○		
L-7	40.60			○		
L-8	44.75					○
L-9	51.50			○		
L-10	35.05			○		
L-11	40.35				○	
L-12	28.50			○		
L-13	68.15					○
L-14	43.60			○		
L-15	43.20			○		
L-16	36.05			○		
L-17	41.42			○		
L-18	41.00			○		
L-19	40.75			○		
L-20	44.35			○		
L-21	40.85				○	
L-22	45.55					○
L-23	44.40	○				
L-24	45.15			○		
L-25	42.40			○		
L-26	30.00			○		
L-27	45.25					○
L-28	40.65		○			
当該条件 を採用し た場合	n 平均値 $\sigma_{n-1}$	1 44.40	1 40.65	15 40.46 5.920	2 40.60	8 45.96 9.054
当該条件 以外の場 合	n 平均値 $\sigma_{n-1}$	26 46.538 7.59	26 43.166 7.582	12 46.34 4.504	25 43.27 7.719	19 40.69 5.299
$F_0$ 値= $\sigma_1^2/\sigma_2^2$				1.728		2.919

表24 ひ素-A試料-振とう容器の容積による差異

ラボ	平均値	200mL	300mL	500mL	550~700mL	750mL以上
L-1	9.12*					
L-2	4.59					○
L-3	3.48					○
L-4	0.58					○
L-5	4.73			○		
L-6	5.09			○		
L-7	4.91			○		
L-8	4.61					○
L-9	4.29			○		
L-10	4.18			○		
L-11	3.30				○	
L-12	2.42			○		
L-13	5.07					○
L-14	3.75			○		
L-15	3.96			○		
L-16	4.98			○		
L-17	5.35			○		
L-18	2.14			○		
L-19	5.04			○		
L-20	1.11			○		
L-21	3.79				○	
L-22	4.58					○
L-23	4.38	○				
L-24	3.10			○		
L-25	4.62			○		
L-26	1.06			○		
L-27	4.59					○
L-28	2.92		○			
当該条件 を採用し た場合	n 平均値 $\sigma_{n-1}$	1 4.38	1 2.92	16 3.79 1.415	2 3.54	7 3.93 1.552
当該条件 以外の場 合	n 平均値 $\sigma_{n-1}$	26 3.776 1.35	26 3.832 1.344	11 3.81 1.262	25 3.82 1.380	20 3.75 1.276
$F_0$ 値= $\sigma_1^2/\sigma_2^2$				1.259		1.478

表25 ひ素-B試料-振とう容器の容積による差異

ラボ	平均値	200mL	300mL	500mL	550~700mL	750mL以上
L-1	8.02					○
L-2	5.22					○
L-3	3.98					○
L-4	0.56					○
L-5	5.56			○		
L-6	5.59			○		
L-7	5.38			○		
L-8	5.27			○		
L-9	4.52			○		
L-10	4.48			○		
L-11	4.93				○	
L-12	2.57			○		
L-13	5.30					○
L-14	4.42			○		
L-15	4.98			○		
L-16	6.02			○		
L-17	5.82			○		
L-18	2.04			○		
L-19	6.25			○		
L-20	1.39			○		
L-21	4.35				○	
L-22	5.45					○
L-23	4.99	○				
L-24	3.71			○		
L-25	4.89			○		
L-26	1.27			○		
L-27	5.16					○
L-28	2.66		○			
当該条件 を採用し た場合	n 平均値 $\sigma_{n-1}$	1 4.99	1 2.66	16 4.30 1.643	2 4.64	8 4.87 2.075
当該条件 以外の場 合	n 平均値 $\sigma_{n-1}$	27 4.434 1.71	27 4.520 1.673	12 4.66 1.778	26 4.44 1.742	20 4.29 1.482
$F_0$ 値= $\sigma_1^2/\sigma_2^2$				0.854		1.960

(3) 振とう方向・セット方向・振とう器・遠心分離

鉛の場合の振とう方向、セット方向及び振とう器（タイテック製）による違いは殆んどなさそうである。遠心分離は使用しない場合、低めの傾向がある。

表26 鉛-A試料-振とう方向(縦)・セット方向(立てる)・振とう器(タイテック製)・遠心分離(使用しない)

ラボ	平均値	振とう方向 (縦)	セット方向 (立てる)	振とう器 (タイテック製)	遠心分離 (使用しない)
L-1	15.20	○	○	○	○
L-2	10.65	○	○		
L-3	9.85	○	○		○
L-4	19.08			○	
L-5	2.18	○	○	○	○
L-6	9.79			○	
L-7	10.60		○		○
L-8	9.09				
L-9	12.35		○	○	○
L-10	9.45		○		
L-11	8.15	○	○	○	
L-12	10.30				○
L-13	50.00**				
L-14	10.60	○	○		○
L-15	8.97			○	○
L-16	9.56	○	○	○	○
L-17	10.19	○	○		
L-18	9.44				○
L-19	9.35				○
L-20	11.10				○
L-21	10.25			○	
L-22	10.60		○	○	
L-23	11.60	○	○		
L-24	8.31		○		
L-25	11.10	○	○		
L-26	6.67		○		○
L-27	10.75		○	○	
L-28	9.79	○	○		○
当該条件 を採用し た場合	n	11	18	11	14
	平均値	9.90	9.87	10.63	9.71
	$\sigma_{n-1}$	3.105	2.626	4.215	2.879
当該条件 以外の場合	n	16	9	16	13
	平均値	10.38	9.74	9.88	10.69
	$\sigma_{n-1}$	2.65	3.171	1.208	2.721
$F_0$ 値 = $\sigma_1^2 / \sigma_2^2$		1.375	0.686	12.170	1.120

表27 鉛-B試料-振とう方向(縦)・セット方向(立てる)・振とう器(タイテック製)・遠心分離(使用しない)

ラボ	平均値	振とう方向 (縦)	セット方向 (立てる)	振とう器 (タイテック製)	遠心分離 (使用しない)
L-1	49.95	○	○	○	○
L-2	46.35	○	○		
L-3	37.10	○	○		○
L-4	52.75			○	
L-5	5.82**				
L-6	43.30			○	
L-7	40.60		○		○
L-8	44.75				
L-9	51.50		○	○	○
L-10	35.05		○		
L-11	40.35	○	○	○	
L-12	28.50				○
L-13	68.15				
L-14	43.60	○	○		○
L-15	43.20			○	○
L-16	36.05	○	○	○	○
L-17	41.42	○	○		
L-18	41.00				○
L-19	40.75				○
L-20	44.35				○
L-21	40.85			○	
L-22	45.55		○	○	
L-23	44.40	○	○		
L-24	45.15		○		
L-25	42.40	○	○		
L-26	30.00		○		○
L-27	45.25		○	○	
L-28	40.65	○	○		○
当該条件 を採用し た場合	n	10	17	10	13
	平均値	42.23	42.08	44.88	40.56
	$\sigma_{n-1}$	4.142	5.434	5.293	6.633
当該条件 以外の場合	n	17	10	17	14
	平均値	43.57	44.76	42.01	45.41
	$\sigma_{n-1}$	8.94	10.141	8.439	7.629
$F_0$ 値 = $\sigma_1^2 / \sigma_2^2$		0.215	0.287	0.393	0.756

表28 ひ素-A試料-振とう方向(縦)・セット方向(立てる)・振とう器(タイテック製)・遠心分離(使用しない)

ラボ	平均値	振とう方向 (縦)	セット方向 (立てる)	振とう器 (タイテック製)	遠心分離 (使用しない)
L-1	9.12*				
L-2	4.59	○	○		
L-3	3.48	○	○		○
L-4	0.58			○	
L-5	4.73	○	○	○	○
L-6	5.09			○	
L-7	4.91		○		○
L-8	4.61				
L-9	4.29		○	○	○
L-10	4.18		○		
L-11	3.30	○	○	○	
L-12	2.42				○
L-13	5.07				
L-14	3.75	○	○		○
L-15	3.96			○	○
L-16	4.98	○	○	○	○
L-17	5.35	○	○		
L-18	2.14				○
L-19	5.04				○
L-20	1.11				○
L-21	3.79			○	
L-22	4.58		○	○	
L-23	4.38	○	○		
L-24	3.10		○		
L-25	4.62	○	○		
L-26	1.06		○		○
L-27	4.59		○	○	
L-28	2.92	○	○		○
当該条件 を採用し た場合	n	10	17	10	13
	平均値	4.15	4.00	3.90	3.34
	$\sigma_{n-1}$	0.823	1.055	1.370	1.418
当該条件 以外の場 合	n	17	10	17	14
	平均値	3.56	3.38	3.69	4.13
	$\sigma_{n-1}$	1.53	1.698	1.364	1.205
F <sub>0</sub> 値= $\sigma_1^2/\sigma_2^2$		0.288	0.386	1.009	1.385

表29 ひ素-B試料-振とう方向(縦)・セット方向(立てる)・振とう器(タイテック製)・遠心分離(使用しない)

ラボ	平均値	振とう方向 (縦)	セット方向 (立てる)	振とう器 (タイテック製)	遠心分離 (使用しない)
L-1	8.02	○	○	○	○
L-2	5.22	○	○		
L-3	3.98	○	○		○
L-4	0.56			○	
L-5	5.56	○	○	○	○
L-6	5.59			○	
L-7	5.38		○		○
L-8	5.27				
L-9	4.52		○	○	○
L-10	4.48		○		
L-11	4.93	○	○	○	
L-12	2.57				○
L-13	5.30				
L-14	4.42	○	○		○
L-15	4.98			○	○
L-16	6.02	○	○	○	○
L-17	5.82	○	○		
L-18	2.04				○
L-19	6.25				○
L-20	1.39				○
L-21	4.35			○	
L-22	5.45		○	○	
L-23	4.99	○	○		
L-24	3.71		○		
L-25	4.89	○	○		
L-26	1.27		○		○
L-27	5.16		○	○	
L-28	2.66	○	○		○
当該条件 を採用し た場合	n	11	18	11	14
	平均値	5.14	4.80	5.01	4.11
	$\sigma_{n-1}$	1.335	1.409	1.771	2.049
当該条件 以外の場 合	n	17	10	17	14
	平均値	4.01	3.83	4.09	4.69
	$\sigma_{n-1}$	1.77	2.007	1.564	1.308
F <sub>0</sub> 値= $\sigma_1^2/\sigma_2^2$		0.571	0.493	1.282	2.456

ひ素の場合、振とう方向、セット方向、振とう器（タイテック製）及び遠心分離の使用のいずれもが結果に影響している可能性がある。振とう方向が縦で、容器を立ててセットし、タイテック製の振とう器を使用した方が高めの結果である。遠心分離器は使用した方が、高い傾向である。特にひ素の振とう条件はデリケートであり、振とう条件を選ぶことで高い値も低い値も出すことが可能になるとも推察される。

## 5. まとめ

- (1) 28社の参加を得て、土壌含有量試験方法による鉛及びひ素定量方法の共同実験を行い、精度及び分析方法の問題点に関して貴重な情報を得ることができた。
- (2) 共同実験結果から算出される精度及び許容差は相対値として大きい。共同実験試料の含有量が4～50mg/kgと低かったことも原因であるが、種々の誤差要因が説明されていないことも影響したと推察される。
- (3) ユーデンプロットの結果から、ひ素の系統誤差が際立って大きいことが分かった。一般に、ひ素化合物は酸性では容易に溶解しない。1規定塩酸による溶出条件が微妙に分析所間の差として影響したことが考えられる。
- (4) Grubbsの方法では外れ値ではなかったのに、Zスコアが3を越えるケースが幾つも見られた。検定方式の違いによる結果と理解できるが、今回のように各分析所共に経験が不十分な中でZスコアにより評価することには問題がある。
- (5) 鉛のICP発光分析法は他方法に比べ高めの結果であった。共存する鉄によるスペクトル干渉と推察される。フレームレス原子吸光法は低めの結果であった。鉄を初めとする共存物（塩）の干渉と思われる。
- (6) ひ素について、水素化物生成ICP法と水素化物生成原子吸光法の差は認められなかった。
- (7) 振とう容器の容積として750mL以上のものを用いる場合は、鉛及びひ素のいずれのケースも高めの結果であった。
- (8) ひ素の場合、振とう方向が縦で、容器を立ててセットし、タイテック製の振とう器を使用した方が高めの結果であった。

## 参考文献

- 1) 貴田晶子：溶出試験の現状と課題，環境と測定技術，Vol.3, No.5, P.46(1996).
- 2) 環境測定分析検討会統一精度管理調査部会：環境分析“Q&A”（しらかば出版），P.18(1997).
- 3) 環境省：平成15年度版環境白書.

以上