

平成 22 年度
分析試料クロスチェック結果報告書
ー水中の亜鉛ー

平成 23 年 4 月

神奈川県環境計量協議会 技術部会

平成 22 年度分析試料クロスチェック結果報告書

－水中の亜鉛－

神奈川県環境計量協議会技術部会

はじめに

近年、各機関により、共同実験、外部精度管理、クロスチェックなどの名称で試験所間精度管理が盛んになってきている。我々、神奈川県環境計量協議会技術部会としてもクロスチェックを始めてから 10 年近くになる。本年度は、埼玉県環境計量協議会技術委員会の共同実験に参加し、神環協としてのデータについては神環協技術部会が報告書の取りまとめることとなった。

データの取りまとめは z スコアをもとに統計解析を行った。

1. クロスチェックの実施要領

- 1) 試験項目 亜鉛
- 2) 試験方法 JIS K 0102-2008 「工場排水試験方法」 53. による
- 3) 送付試料 水溶液 2 試料 (A 試料、B 試料)
試料量約 100 ml
- 4) 実施方法 A 及び B 試料について、10 倍希釈液を作り、そこから日を変えて 2 回の測定を行い、それぞれの結果を報告する。測定値は、10 倍希釈後の濃度を有効数字 3 桁 (又は小数第 4 位まで) で回答する。
- 5) 想定濃度 0.003 ～ 0.1 mg/L (希釈後の試料について)

2. 試料の設定目標濃度及び調製方法

1) A 試料

設定目標濃度 Zn 0.0111 mg/L (希釈後の濃度)

調製方法 Zn 標準液 (関東化学、1000 mg/L) から 100 mg/L を調製して、その 10 ml を、また Fe 標準液 (関東化学、1000 mg/L) を約 10 ml 取り、硝酸を加えて全量 9 L とした。
(A 試料として、Zn 0.111 mg/L)

2) B 試料

設定目標濃度 Zn 0.0125 mg/L (希釈後の濃度)

調製方法 Zn 標準液 (関東化学、1000 mg/L) から 100 mg/L を調製して、その 10 ml を、また Ni 標準液 (関東化学、1000 mg/L) を約 8 ml 取り、硝酸を加えて全量 8 L とした。
(B 試料として、Zn 0.125 mg/L)

3. 試験結果

3. 1 ヒストグラム

A、B試料の各1回目、2回目のヒストグラムを図1～図2に示す。

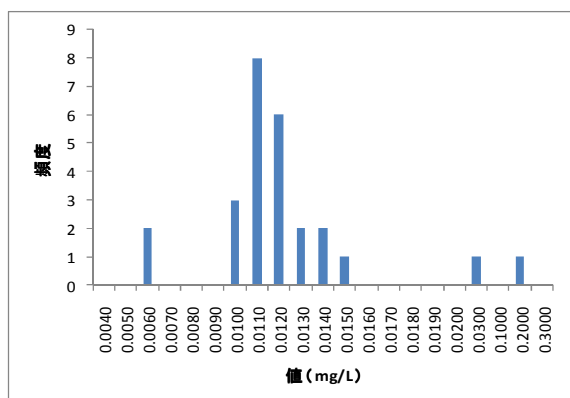


図1 A試料（1回目）のヒストグラム

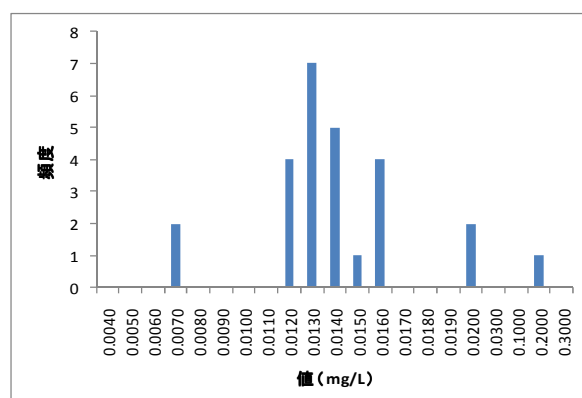


図2 B試料（1回目）のヒストグラム

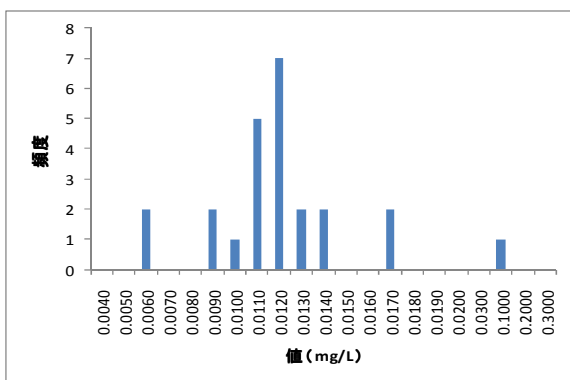


図3 A試料（2回目）のヒストグラム

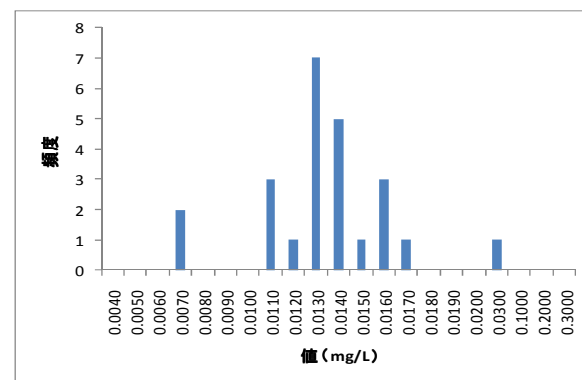


図4 B試料（2回目）のヒストグラム

3. 2 統計解析結果の概要

統計解析結果の概要を表1～表2に示す。

表1 1回目

統計解析結果	A 試料	B 試料	所間変動	所内変動
Q_1 :第1四分位	0.01045	0.01220	0.02220	0.00090
Q_2 :中央値	0.01105	0.01290	0.02430	0.00180
Q_3 :第3四分位	0.01205	0.01493	0.02630	0.00238
$IQR=Q_3-Q_1$	0.00160	0.00273	0.00410	0.00148
$s=IQR \times 0.7413$	0.00119	0.00202	0.00304	0.00109
ロバストな変動係数	10.7%	15.7%	—	—

表2 2回目

統計解析結果	A 試料	B 試料	所間変動	所内変動
Q_1 :第1四分位	0.01058	0.01223	0.02295	0.00088
Q_2 :中央値	0.01115	0.01290	0.02400	0.00150
Q_3 :第3四分位	0.01223	0.01410	0.02590	0.00213
$IQR=Q_3-Q_1$	0.00165	0.00188	0.00295	0.00125
$s=IQR \times 0.7413$	0.00122	0.00139	0.00219	0.00093
ロバストな変動係数	11.0%	10.8%	—	—

3. 3 試験結果

zスコアの計算結果を表3～表4及び昇順バーチャートを図5～図12に示す。

表3 1回目のzスコア計算結果

事業所 番 号	A試料			B試料			試験所間(zB)			試験所内(zW)		
	Ai	順位	zスコア	Bi	順位	zスコア	(Ai+Bi)/ $\sqrt{2}$	順位	zスコア	(Bi-Ai)/ $\sqrt{2}$	順位	zスコア
1	0.0094	4	-1.39	0.0127	13	-0.10	0.02210	7	-0.72	0.00330	23	1.37
2	0.0108	12	-0.21	0.0122	7	-0.35	0.02300	9	-0.43	0.00140	11	-0.37
3	0.0109	13	-0.13	0.0133	15	0.20	0.02420	13	-0.03	0.00240	20	0.55
4	0.0115	18	0.38	0.0131	14	0.10	0.02460	15	0.10	0.00160	12	-0.18
5	0.0107	10	-0.30	0.0153	21	1.19	0.02600	19	0.56	0.00460	25	2.56
6	0.0106	8	-0.38	0.0113	3	-0.79	0.02190	6	-0.79	0.00070	6	-1.01
7	0.0126	21	1.31	0.0157	23	1.39	0.02830	22	1.32	0.00310	21	1.19
8	0.0107	10	-0.30	0.0124	10	-0.25	0.02310	10	-0.39	0.00170	13	-0.09
9	0.0092	3	-1.56	0.0113	3	-0.79	0.02050	3	-1.25	0.00210	17	0.27
10	0.0106	8	-0.38	0.0138	17	0.45	0.02440	14	0.03	0.00320	22	1.28
11	0.0060	2	-4.26	0.0064	2	-3.22	0.01240	2	-3.92	0.00040	5	-1.28
12	0.0112	14	0.13	0.0134	16	0.25	0.02460	15	0.10	0.00220	18	0.37
13	0.0119	19	0.72	0.0138	17	0.45	0.02570	17	0.46	0.00190	14	0.09
14	0.0113	15	0.21	0.0123	9	-0.30	0.02360	11	-0.23	0.00100	9	-0.73
15	0.0140	23	2.49	0.0200	25	3.51	0.03400	24	3.19	0.00600	26	3.84
16	0.0113	15	0.21	0.0151	20	1.09	0.02640	20	0.69	0.00380	24	1.83
17	0.1585	26	124.32	0.1467	26	66.24	0.30520	26	92.42	-0.01180	1	-12.44
18	0.0132	22	1.81	0.0126	12	-0.15	0.02580	18	0.49	-0.00060	3	-2.19
19	0.0121	20	0.89	0.0144	19	0.74	0.02650	21	0.72	0.00230	19	0.46
20	0.0113	15	0.21	0.0125	11	-0.20	0.02380	12	-0.16	0.00120	10	-0.55
21	0.0058	1	-4.43	0.0061	1	-3.37	0.01190	1	-4.08	0.00030	4	-1.37
22	0.0272	25	13.62	0.0191	24	3.07	0.04630	25	7.24	-0.00810	2	-9.05
23	0.0145	24	2.91	0.0154	22	1.24	0.02990	23	1.84	0.00090	7	-0.82
24	0.0104	7	-0.55	0.0113	3	-0.79	0.02170	5	-0.86	0.00090	7	-0.82
25	0.0096	5	-1.22	0.0116	6	-0.64	0.02120	4	-1.02	0.00200	16	0.18
26	0.0103	6	-0.63	0.0122	7	-0.35	0.02250	8	-0.59	0.00190	15	0.09

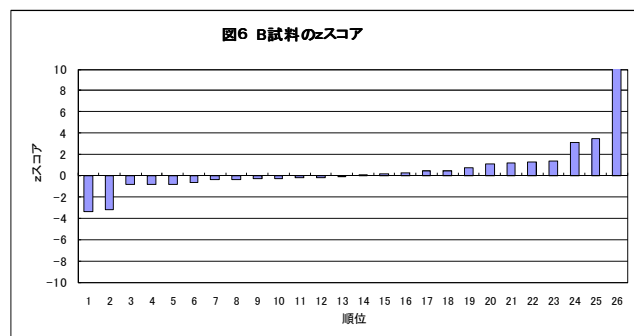
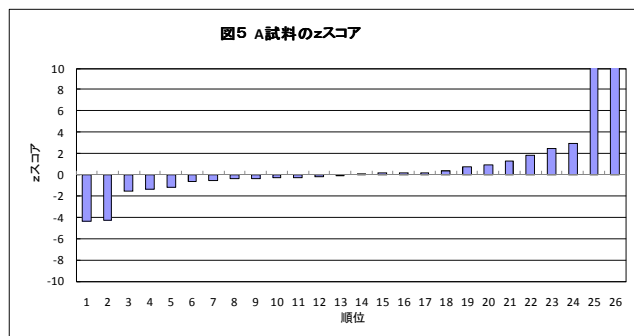


図5～図6 1回目の昇順バーチャート

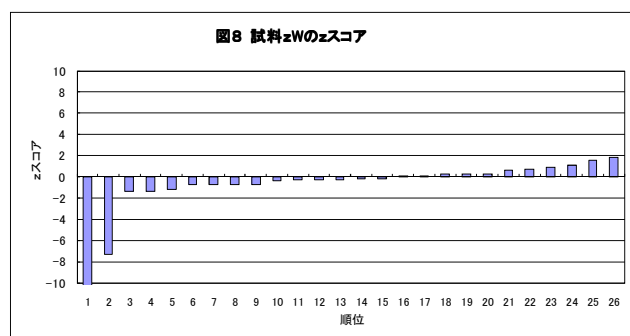
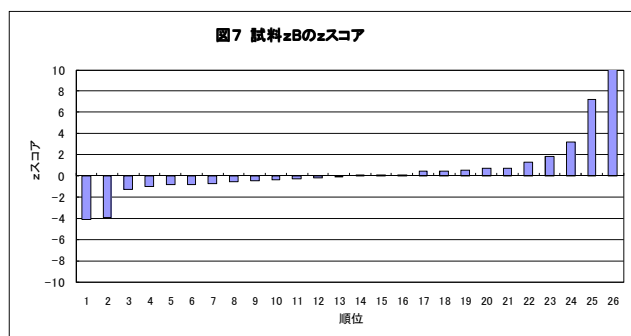


図7～図8 1回目の昇順バーチャート

表4 2回目のzスコア計算結果

事業所 番 号	試料A			試料B			試験所間(zB)			試験所内(zW)		
	Ai	順位	zスコア	Bi	順位	zスコア	(Ai+Bi)/√2	順位	zスコア	(Bi-Ai)/√2	順位	zスコア
1	0.0088	4	-1.92	0.0110	5	-1.37	0.01980	4	-1.92	0.00220	19	0.76
2	0.0105	6	-0.53	0.0120	6	-0.65	0.02250	6	-0.69	0.00150	12	0.00
3	0.0106	7	-0.45	0.0132	15	0.22	0.02380	12	-0.09	0.00260	22	1.19
4	0.0126	19	1.19	0.0131	14	0.14	0.02570	18	0.78	0.00050	6	-1.08
5	0.0112	13	0.04	0.0136	16	0.50	0.02480	14	0.37	0.00240	21	0.97
6	0.0111	11	-0.04	0.0124	8	-0.36	0.02350	8	-0.23	0.00130	11	-0.22
7	0.0163	22	4.21	0.0153	21	1.73	0.03160	22	3.48	-0.00100	2	-2.70
8	0.0108	8	-0.29	0.0123	7	-0.43	0.02310	7	-0.41	0.00150	12	0.00
9	0.0086	3	-2.08	0.0107	3	-1.58	0.01930	3	-2.15	0.00210	17	0.65
10	0.0111	11	-0.04	0.0140	18	0.79	0.02510	16	0.50	0.00290	24	1.51
11	0.0060	2	-4.21	0.0065	2	-4.60	0.01250	2	-5.26	0.00050	5	-1.08
12	0.0119	17	0.61	0.0130	13	0.07	0.02490	15	0.41	0.00110	8	-0.43
13	0.0121	18	0.78	0.0144	19	1.08	0.02650	19	1.14	0.00230	20	0.86
14	0.0109	9	-0.20	0.0128	12	-0.07	0.02370	10	-0.14	0.00190	15	0.43
15	0.0170	23	4.78	0.0162	23	2.37	0.03320	23	4.21	-0.00080	3	-2.48
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	0.0115	16	0.29	0.0127	10	-0.14	0.02420	13	0.09	0.00120	10	-0.32
19	0.0132	20	1.68	0.0152	20	1.65	0.02840	20	2.01	0.00200	16	0.54
20	0.0113	14	0.12	0.0139	17	0.72	0.02520	17	0.55	0.00260	22	1.19
21	0.0059	1	-4.29	0.0063	1	-4.75	0.01220	1	-5.40	0.00040	4	-1.19
22	0.0324	24	17.37	0.0280	24	10.86	0.06040	24	16.65	-0.00440	1	-6.37
23	0.0138	21	2.17	0.0159	22	2.16	0.02970	21	2.61	0.00210	18	0.65
24	0.0113	14	0.12	0.0124	8	-0.36	0.02370	10	-0.14	0.00110	9	-0.43
25	0.0098	5	-1.10	0.0108	4	-1.51	0.02060	5	-1.55	0.00100	7	-0.54
26	0.0109	9	-0.20	0.0127	10	-0.14	0.02360	9	-0.18	0.00180	14	0.32

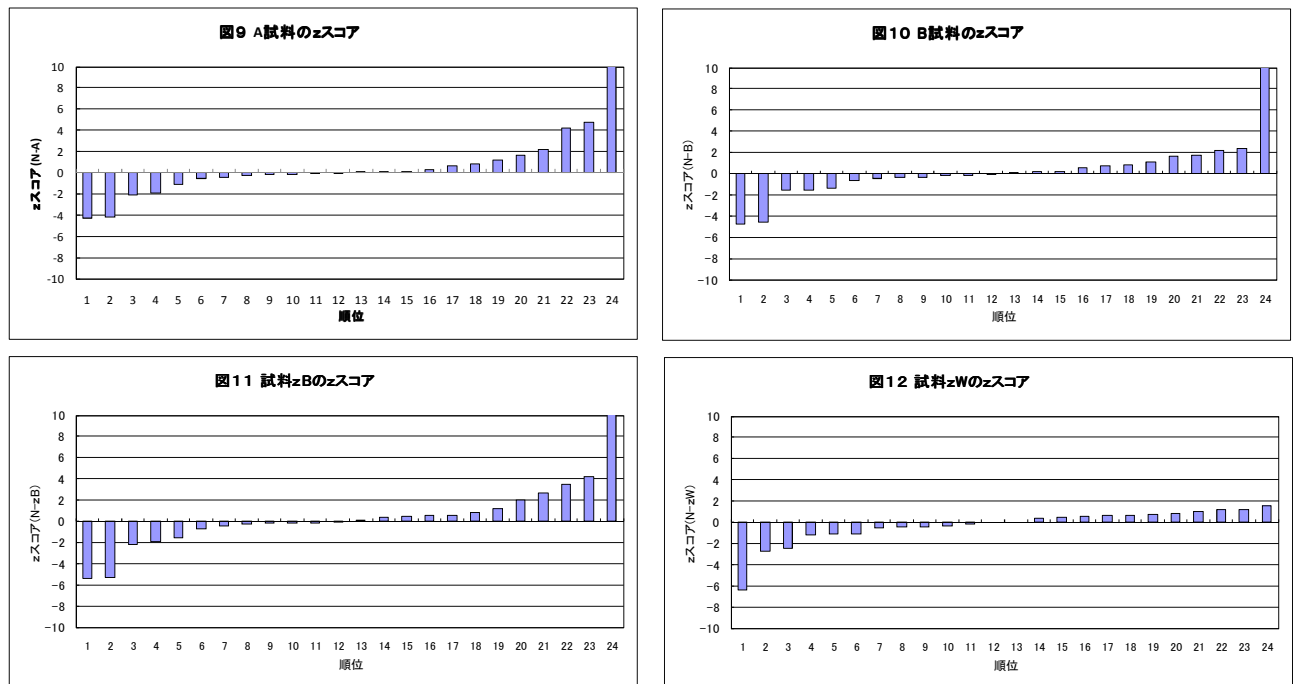


図9～図12 2回目の昇順バーチャート

3. 4 z スコアによる評価

1) z スコアによる評価の基準

z スコアの評価は次の基準によって行う。

$ z \leq 2$	満足
$2 < z < 3$	疑わしい
$3 \leq z $	不満足

2) 単純評価

表3及び4の z スコアを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、試料A、試料B及び試験所間(zB)の z スコアに関しては、

- ① $3 \leq z$ の場合には大きい方に偏っている
- ② $z \leq -3$ の場合には小さい方に偏っている

ことを示している。

また、試験所内(zW)の z スコアが $3 \leq |z|$ の場合は、ばらつきが大きいことを示しているので、該当事業所は自己の技術レベルについてそのような評価が与えられた原因を追究して頂きたい。

まとめを表5に示す。

表5 z スコア単独による評価と当該事業所番号

z スコア	評価	1回目				2回目			
		試料A	試料B	試験所間 (zB)	試験所内 (zW)	試料A	試料B	試験所間 (zB)	試験所内 (zW)
$2 < z < 3$	疑わしい	15, 23	なし	なし	5, 18	9, 23	15, 23	9, 19, 23	7, 15
$3 \leq z $	不満足	11, 17, 21, 22	11, 15, 17, 21, 22	11, 15, 17, 21, 22	15, 17, 22	7, 11, 15, 21, 22	11, 21, 22	7, 11, 15, 21, 22	22

3) 複合評価

試料Aと試料Bの散布図上に $|z_B| = 3$ 又は2、及び $|z_W| = 3$ 又は2の線を描いた複合評価図に基づいて評価が出来る。

図17に示すモデル複合評価図に基づいて、各区画の評価方法表を表6に示す。偏りやばらつきが生じる原因を表7に示したので、各事業所では自社の位置を確認し、自社の技術レベルを評価して頂きたい。

複合評価の結果を図13～16に示す。(JIS K 8405 8.5.2 信頼域楕円(ジャクソンの方法に基づく)により95%信頼域楕円を加えた。採用したデータは、4種類のZスコア(A, B, z_B , z_W)のうち1種類でもZスコアが $|3|$ を超えないデータである。順位相関検定では1回目、2回目とも有意水準5%、1%で有意であった。)

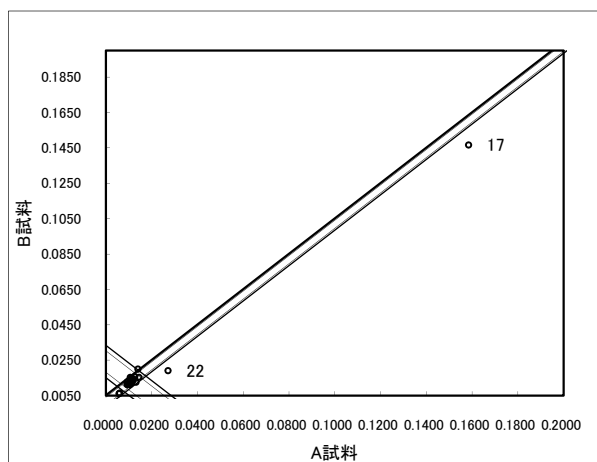


図13 1回目の信頼域楕円及び複合評価図入りユーデンプロット

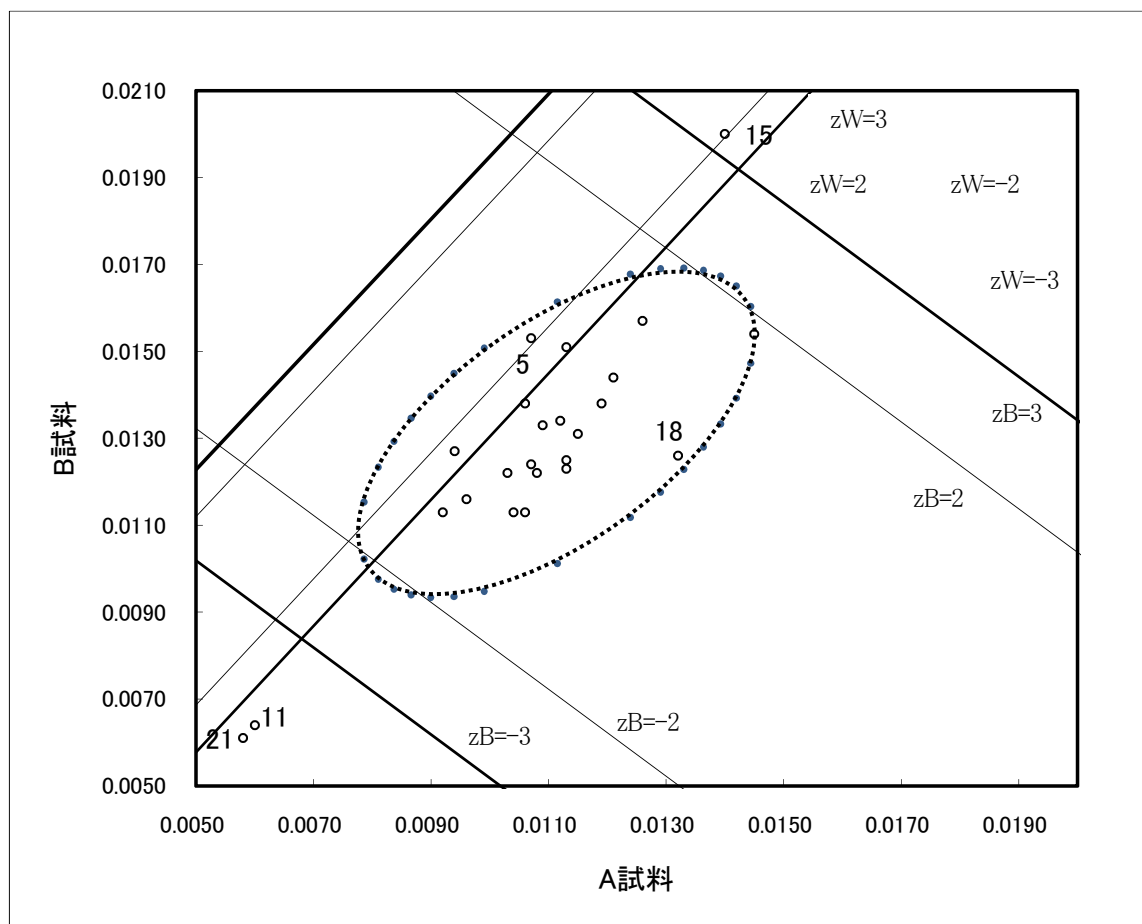


図1 4 1回目の信頼域楕円及び複合評価図入りユーデンプロット (拡大図)

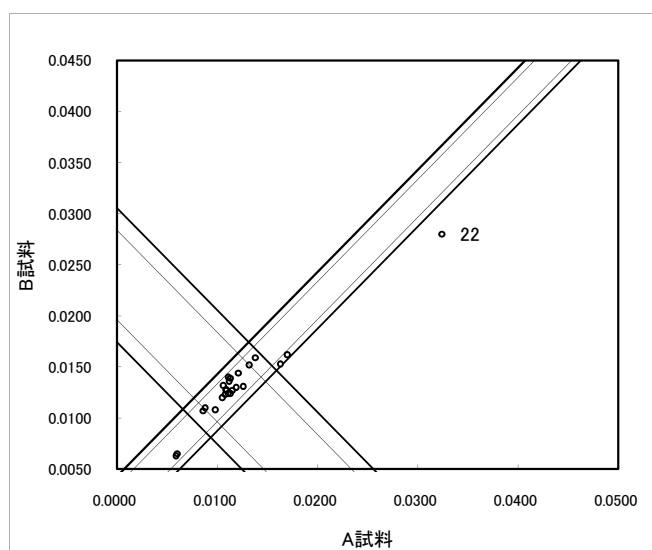


図1 5 2回目の信頼域楕円及び複合評価図入りユーデンプロット

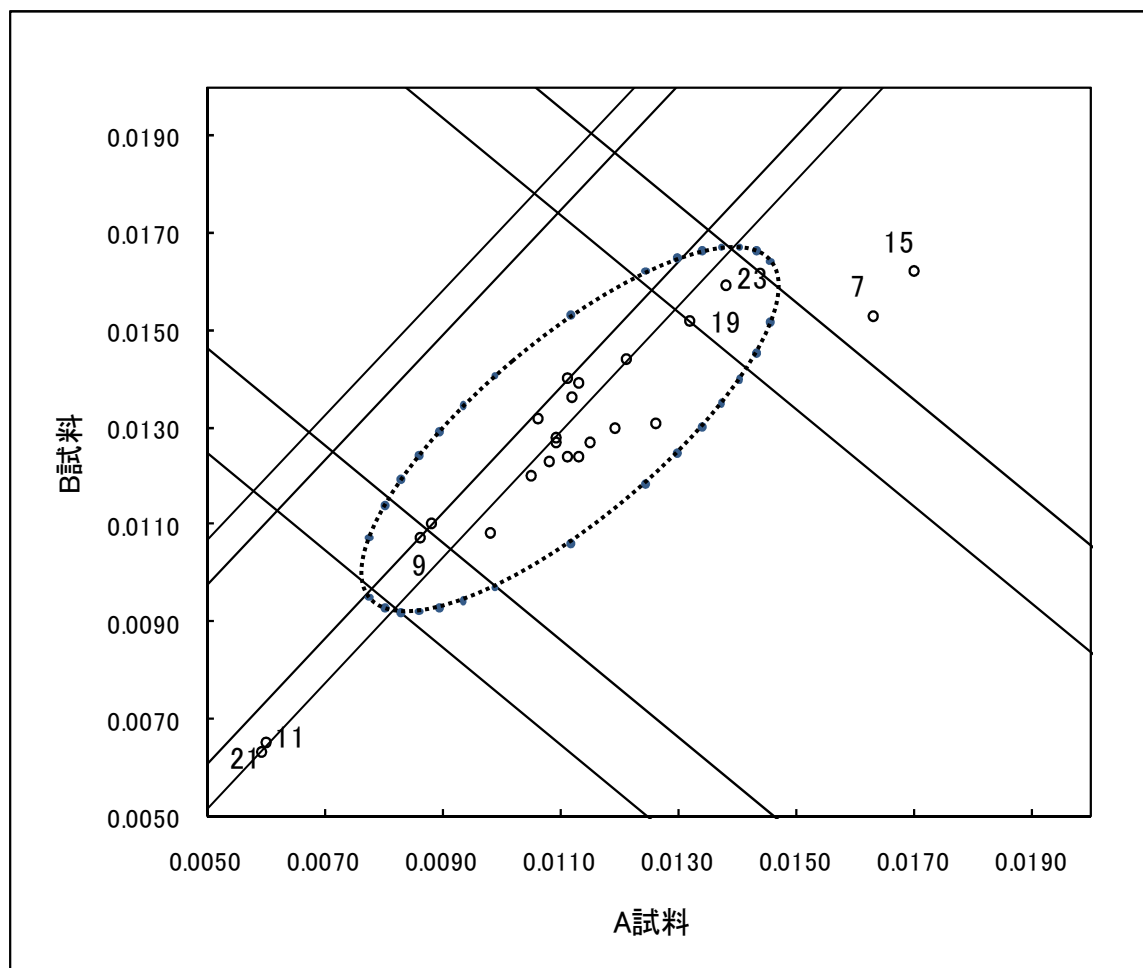


図1 6 2回目の信頼域楕円及び複合評価図入りユーデンプロット (拡大図)

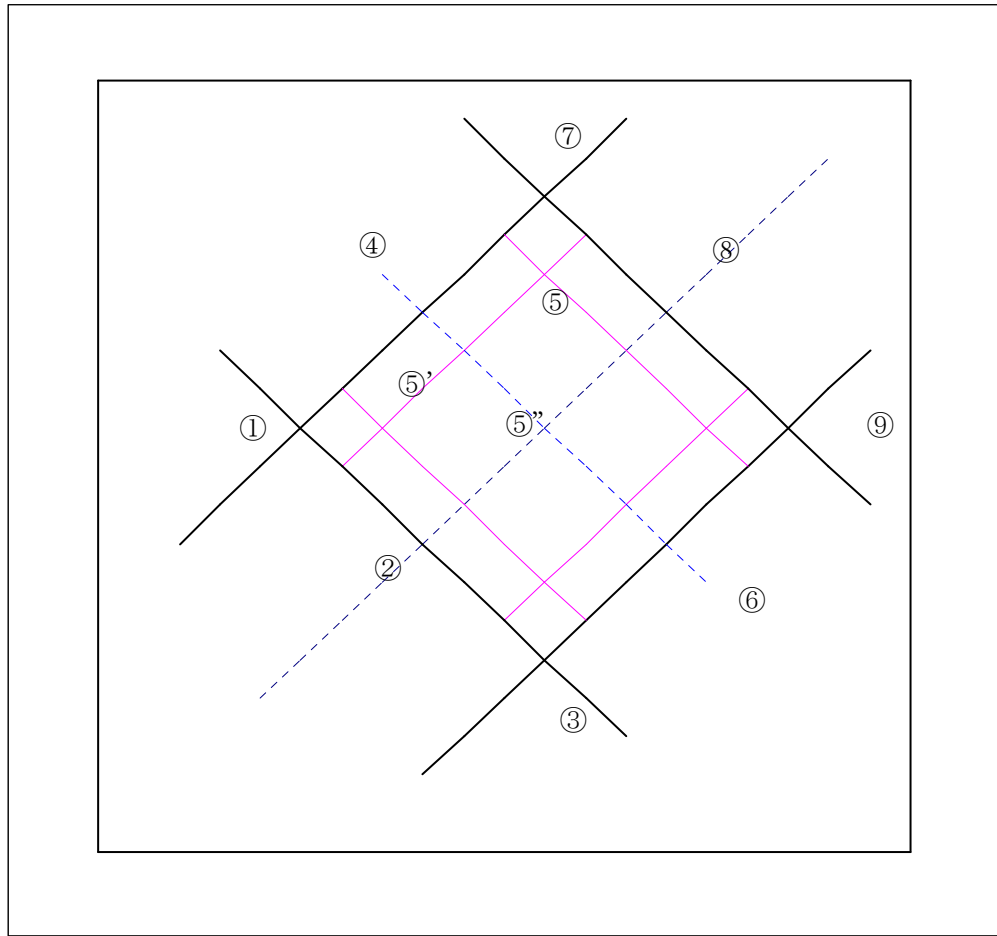


図 17 モデル複合評価図

表 6 複合評価図の 10 個の区画とその評価

区画		所間変動	所内変動	評 価
①		$zB \leq -3$	$zW \leq -3$	小さい方に偏りがあり、ばらつきも大きい(A, Bいずれかに引きずられている場合もある。)
③		$zB \leq -3$	$zW \geq 3$	
⑦		$zB \geq 3$	$zW \leq -3$	大きい方に偏りがあり、ばらつきも大きい(A, Bいずれかに引きずられている場合もある。)
⑨		$zB \geq 3$	$zW \geq 3$	
②		$zB \leq -3$	$-3 < zW < 3$	小さい方に偏りがあるが、ばらつきは小さい。
⑧		$zB \geq 3$	$-3 < zW < 3$	大きい方に偏りがあるが、ばらつきは小さい。
④		$-3 < zB < 3$	$zW \leq -3$	偏りは少ないが、ばらつきが大きい(A, Bいずれかが大きく離れている場合がある。)
⑥		$-3 < zB < 3$	$zW \geq 3$	
⑤	⑤’	$2 < zB < 3$	$2 < zW < 3$	偏りか、ばらつきのいずれか、あるいは両方に疑わしい点がある。
	⑤”	$ zB \leq 2$	$ zW \leq 2$	偏りもなく、ばらつきも小さい。

表7 偏り及びばらつきの原因となる事項（通常の測定方法の場合）

	該当事業所	注意する点
(i)	②, ⑧の区画	標準溶液の濃度の変化 使用する水、試薬の汚染 試料の準備操作 計算式の誤り 等
(ii)	④, ⑥の区画	個々の容器等の汚染 環境からの汚染 前処理及び準備操作 測定装置の安定性（維持管理の不足） 等
(iii)	①, ③, ⑦, ⑨の区画	偏りもばらつきも大きいので、その原因を十分に究明する必要がある。（場合によってはA, B何れかの値が大きすぎるために、このようになった可能性がある。）
(iv)	⑤' の区画	偏りかばらつきの何れか、あるいは両方に疑わしい点があるので上記の(i), (ii)の諸点に留意する必要がある。
(v)	⑤" の区画	偏りもばらつきも小さく、技術的に満足している。

おわりに

今回の試験項目は水中の亜鉛であり、低濃度の目標設定値であったがために苦慮されたことが窺える。ロバストな変動係数において、A, B試料の1, 2回目とも10%を超えた。データが高めにでる傾向があるので、コンタミネーションの影響、計算間違い等があるように思える。また、日にちを変えて2回測定したデータ間の解析、及びアンケートによるデータ解析を試みたが多様な原因が存在するようなので混乱を避けるため資料として回答を添付した。

この結果報告書を参考に各参加者の技術向上、精度管理向上に役立てれば幸いである。

資料 アンケートの回答

アンケート番号は、本文の事業所番号とは関係ありません。

アンケート番号		K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-7	K-8	K-9
10倍希釈日	前処理日	10/25	10/28	10/02	10/21	10/04	10/01	10/18	11/04	10/07
	測定日	10/25	10/28	10/02	10/21	10/04	10/04	10/18	11/04	10/07
2回目	前処理日	10/28	10/29	10/04	10/25	10/07	10/15	10/20	11/05	10/12
	測定日	10/28	10/29	10/04	10/25	10/07	10/16	10/21	11/05	10/12
経験年数	前処理	3	3	7	6	10	1	5	1	1
	測定	3	3	7	6	10	1	3	15	1
	採用法	3	3	2	6	3	1	3	1	1
	使用した水	蒸留水	超純水	超純水	超純水	イオン交換水	超純水	超純水	蒸留水	超純水
10倍希釈方法	原液分取	10	50	20	5	10	100	50	10	10
	定容量	100	500	200	50	100	1000	500	100	100
	添加酸	無添加	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	無添加	硝酸
	使用濃度		(1+1)	原液	原液	原液	原液	原液		原液
	添加量		10	2	1	10	1	1		5
前処理	酸濃度%	0	1	1	2	10	0.1	0.2	0	5
	処理方法	王水分解	硝酸煮沸	硝酸煮沸	無処理	硝酸煮沸	硝酸分解	硝酸分解	硝酸分解	硝酸煮沸
	分取量	100	200	20		50	150	100	50	25
	定容量	50	20	20		5	25	20	50	25
	濃縮倍率	2	10	1	-	10	6	5	1	1
分析法	測定機器	フレイム原子吸光	フレイム原子吸光	ICP-MS	ICP-MS	フレイム原子吸光	フレイム原子吸光	ICP発光	ICP発光	ICP-MS
	定量方法	絶対検量線法	絶対検量線法	内標準法	内標準法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法
検量線	標準液	JCSS付	JCSS付	JCSS無	JCSS付	JCSS付	JCSS付	JCSS無	JCSS付	JCSS無
	検量点	5	5	5	4	4	8	4	5	5
	最低濃度	0.05	0.05	0.005	0.005	0.25	0.01	0.01	0.005	0.001
	最高濃度	0.5	1	0.1	0.02	1	0.5	0.2	0.4	0.01
所見		フレイム原子吸光法では、定量下限に近い		硝酸煮沸の有無で差無し、前処理無しで測定可能		フレイム測定では10倍希釈の必要性に疑問		連絡先の混乱、報告桁の混乱		
次期提案項目										

アンケート番号は、本文の事業所番号とは関係ありません。

アンケート番号		K-10	K-11	K-12	K-13	K-14	K-15	K-16	K-17	K-18
10倍希釈日	前処理日	10/27	10/07	10/19	10/21	10/19	10/22	11/09	10/01	10/24
	測定日	10/27	10/07	10/19	10/21	10/19	10/22	11/09	10/01	10/25
2回目	前処理日	10/27	10/12	10/19	10/25	10/19	10/22	11/09	10/04	10/25
	測定日	10/27	10/12	10/25	10/26	10/19	10/29	11/11	10/08	10/29
経験年数	前処理	15	3	2	10	1	0	4	2	10
	測定	15	3	2	10	1	5	3	2	10
10倍 希釈方法	採用法	8	3	2	10	1	0.5	2	1	10
	使用した水	蒸留水	超純水	蒸留水	超純水	超純水	イ/交換水	超純水	蒸留水	超純水
	原液分取	5	20	10	50	5	5	10	20	20
	定容量	50	200	100	500	50	50	100	200	200
	添加酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	塩酸
	使用濃度	原液	原液	原液	原液	原液	(1+2)	原液	原液	原液
	添加量	5	2	1	5	0.5	0.5	1	2	1
	酸濃度%	10	1	1	1	1	0.3	1	1	0.5
	処理方法	無処理	硝酸煮沸	無処理	20/50/100	無処理	無処理	無処理	硝酸過塩素酸	塩酸煮沸
	分取量				20				50	
前処理	定容量				20				50	
	濃縮倍率	-	-	-	1/2.5/5	-	-	-	1	-
分析法	測定機器	ICP-MS	ICP-MS	7レム原子吸光	ICP発光	ICP発光	ICP発光	ICP-MS	ICP-MS	7レム原子吸光
	定量方法	内標準法	内標準法	絶対検量線法	絶対検量線法	内標準法	絶対検量線法	内標準法	内標準法	絶対検量線法
検量線	標準液	JCSS付	JCSS付	JCSS付	JCSS無	JCSS付	JCSS付	JCSS付	JCSS付	JCSS付
	検量点	7	6	5	6	5	9	5	5	3
	最低濃度	0.0005	0.001	0.002	0.01	0.005	0.001	0.001	0.005	0.03
	最高濃度	0.02	0.1	0.08	2	0.05	0.05	0.02	0.05	0.1
所見				日間誤差の 大きさに驚く						低濃度であり コンタミの リスクが大き かった
次期提案項目				全りん		排水中の1,4-ジ オキサン (妨害有)			試料量多く	

アンケート番号は、本文の事業所番号とは関係ありません。

アンケート番号		K-19	K-20	K-21	K-22	K-23	K-24
10倍希釈日		10/12	10/15	10/12	10/12	10/05	10/06
1回目	前処理日	10/12	10/15	10/12	10/12	10/05	10/15
	測定日	10/12	10/15	10/12	10/13	10/12	10/15
2回目	前処理日	10/26	10/19	10/15	10/15	10/26	10/26
	測定日	10/27	10/19	10/15	10/15	10/26	10/26
経験年数	前処理	20	1.5	33	0.5	5, 8	15
	測定	20	1	33	0.5	10, 8	10
	採用法	20	1	33	0.5	10, 8	5
10倍 希釈方法	使用した水	超純水	超純水	超純水	超純水	蒸留水	超純水
	原液分取	10	10	10	50	25	50
	定容量	100	100	100	500	250	500
	添加酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸
	使用濃度	原液	原液	(1+1)	原液	原液	原液
	添加量	5	0.9	4	25	1	4.5
	酸濃度%	5	0.9	2	5	0.4	0.9
	処理方法	無処理	硝酸分解	硝酸煮沸	硝酸煮沸	硝酸煮沸	硝酸煮沸
	分取量			100	50	100	100
	定容量			10	25	20	25
前処理	濃縮倍率	-	-	10	2	5	4
	測定機器	電気加熱原子吸光					
分析法	定量方法	絶対検量線法	絶対検量線法	7レム原子吸光	ICP発光	ICP発光	7レム原子吸光
	標準液	JCSS付	JCSS付	JCSS付	JCSS付	JCSS付	JCSS付
検量線	検量点	5	5	4	6	4	6
	最低濃度	0.001	0.004	0.05	0.01	0.01	0.01
	最高濃度	0.005	0.02	0.25	0.05	1	0.5
	所見			10倍濃縮しないと測定不可			
次期提案項目							