

平成 25 年度共同実験結果報告書

－水中のふっ素及びほう素－

0. はじめに

平成 25 年度の共同実験は、例年同様、（一社）埼玉県環境計量協議会技術委員会の共同実験に参加し、（一社）神奈川県環境計量協議会（以下「神環協」）会員事業所のデータについては神環協技術部会精度管理チームが報告書を取りまとめることとなった。

従来、神環協では精度管理の運営・報告書作成は数名で行ってきたが、本年度からデータの統計解析及び考察に深みを入れるため、神環協技術部会において“精度管理チーム”を発足した。

はじめに、本報告の作成にあたり以下の統計解析の方法を比較、検討した。

- ① 四分位数法 — z スコア法（日環協他で利用されている方法）
- ② グラッブズ検定 — 金藤他¹⁾法 — z_4 スコア法（平成 23・24 年度報告書 参照）
- ③ ガウス・カーネル密度推定 — z_4 スコア法
（平成 24 年度報告書 ガウス・カーネル密度関数に共同実験の統計解析 参照）
- ④ 四分位数法 — 金藤他法 — z_4 スコア法

参考文献 1) 金藤 浩司, 津越 敬寿, 岩瀬 晃盛: 分析化学, Vol.60, No.7 (2011)

検討の結果、本報告では④の方法を採用した。理由は、四分位数法による中央値の方が、②の平均値よりもより最頻値に近く算出され、金藤他の方法により試料 A、試料 B の濃度差に対応できること、及び、 z_4 スコアにより少数のデータに補正を加えることにより比較的統計処理として妥当であろうと判断した。なお、ガウス・カーネル密度推定は、ヒストグラム作成において活用した。

次に考察については、精度管理チームの意見を掲載した。その成果は、本報告書の本文を参考にして戴きたい。

今後の統計解析では、許容差の設定、設定値からの代表値のずれの問題、よりロバストな統計解析などを考慮して改善を図り、共同実験の参加者から戴いた意見や本報告書を読まれた皆様からも感想、意見などを戴き、精度管理チームとして今後の運営に反映させるよう努力していきたい。

（一社）神奈川県環境計量協議会

技術部会 精度管理チーム

飯尾 祐子（株式会社 アクアパルス）

臼井 紀亮（化工機プラント環境エンジニアリング株式会社）

大塚 克弘（株式会社 総合環境分析）

勝俣 千秋（株式会社 ニチュ・テクノ）

管 雅英（株式会社 オオスミ）

中村 英代（ムラタ計測器サービス株式会社）

（五十音順）

1. クロスチェックの実施要領

- 1) 試験項目 ふっ素及びほう素
 - 2) 試験方法 JIS K 0102(2008)など
 - 3) 送付試料 水溶液2 試料（試料量各約 500mL）
 - 4) 調製濃度 ふっ素 : 0.5～5 mg/L
ほう素 : 0.5～10 mg/L
 - 5) 実施方法 両試料について、日を変えて2回測定する（各項目計4 データ）
- ※ オートアナライザーを所有している事業所は、可能であれば手分析とオートアナライザー法の両方で実施・報告

2. 試料の設定目標濃度及び調製方法

1) 試料A

- 設定目標濃度 ふっ素 1.4 mg/L
ほう素 4.0 mg/L
(塩化ナトリウム：5,000 mg/L)
- 調製方法 ふっ化物イオン標準液 (F⁻1000) [化学分析用 (JCSS) 1002 mg/L] 55.888 g、ほう素標準液 (B 1000) [化学分析用 (JCSS) 997mg/L] 160.48 g、塩化ナトリウム（特級 99.9%）200.20 g を量りとり、超純水に混合して全量を 40L とした。（関東化学株式会社により調製）
- （参考）関東化学株式会社による分析結果
ふっ素：1.4 mg/L ほう素：3.9 mg/L

2) 試料B

- 設定目標濃度 ふっ素 1.2 mg/L
ほう素 3.5 mg/L
(塩化ナトリウム：5,000 mg/L)
- 調製方法 ふっ化物イオン標準液 (F⁻1000) [化学分析用 (JCSS) 1002 mg/L] 47.904 g、ほう素標準液 (B 1000) [化学分析用 (JCSS) 997 mg/L] 140.42 g、塩化ナトリウム（特級 99.9%）200.20 g を量りとり、超純水に混合して全量を 40L とした。（関東化学株式会社により調製）
- （参考）関東化学株式会社による分析結果
ふっ素：1.2 mg/L ほう素：3.5 mg/L

3. 安定性試験及び均質性試験

安定性試験及び均質性試験のデータを（一社）埼玉県環境計量協議会技術委員会より頂いた。これらのデータをもとに JIS Z 8405 (ISO 13528) 附属書 B（規定）の試料の均質性試験及び安定性試験に準拠して、まとめた。ふっ素試料 B の均質性試験では、開始時のデータでは虚数解になってしまうので、2週間後のデータを用いた。その結果、試料は均質であり、安定であると考えられた。0.3 σ の ①、② は、1 回目、2 回目を表わす。 σ は、四分位数 (Q₁, Q₂, Q₃) を求めて、(Q₃-Q₁) × 0.7413 を計算した標準偏差である。

3. 1 ふっ素

1) 試料A

① 均質性試験

表 3-1 開始時

$\bar{x}_{..}$	1.39222
s_s	0.00162
① 0.3 σ	0.01890
② 0.3 σ	0.01390

$s_s \leq 0.3\sigma$ であり、
均質であるとみなされる。

② 安定性試験

表 3-2 2週間後

$\bar{y}_{..}$	1.39876
$ \bar{x}_{..} - \bar{y}_{..} $	0.00654
① 0.3 σ	0.01890
② 0.3 σ	0.01390

$|\bar{x}_{..} - \bar{y}_{..}| \leq 0.3\sigma$ であり、
安定であると考えられる。

2) 試料B

① 試料B 均質性試験

表 3-3 開始時

$\bar{x}_{\cdot\cdot}$	1.14893
------------------------	---------

表 3-5 2週間後

$\bar{x}_{\cdot\cdot}$	1.154769
s_s	0.004740
① 0.3σ	0.026687
② 0.3σ	0.021127

$s_s \leq 0.3\sigma$ であり、
均質であるとみなされる。

② 安定性試験

表 3-4 2週間後

$\bar{y}_{\cdot\cdot}$	1.154769
$ \bar{x}_{\cdot\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot} $	0.005839
① 0.3σ	0.026687
② 0.3σ	0.021127

$|\bar{x}_{\cdot\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot}| \leq 0.3\sigma$ であり、
安定であると考えられる。

3. 2 ほう素

1) 試料A

① 均質性試験

表 3-6 開始時

$\bar{x}_{\cdot\cdot}$	3.93761
s_s	0.05453
① 0.3σ	0.14455
② 0.3σ	0.10675

$s_s \leq 0.3\sigma$ であり、
均質であるとみなされる。

② 安定性試験

表 3-7 2週間後

$\bar{y}_{\cdot\cdot}$	3.98610
$ \bar{x}_{\cdot\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot} $	0.04849
① 0.3σ	0.14455
② 0.3σ	0.10675

$|\bar{x}_{\cdot\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot}| \leq 0.3\sigma$ であり、
安定であると考えられる。

2) 試料B

① 均質性試験

表 3-8 開始時

$\bar{x}_{\cdot\cdot}$	3.51720
s_s	0.05453
① 0.3σ	0.14678
② 0.3σ	0.13566

$s_s \leq 0.3\sigma$ であり、
均質であるとみなされる。

② 安定性試験

表 3-9 2週間後

$\bar{y}_{\cdot\cdot}$	3.54880
$ \bar{x}_{\cdot\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot} $	0.03160
① 0.3σ	0.14678
② 0.3σ	0.13566

$|\bar{x}_{\cdot\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot}| \leq 0.3\sigma$ であり、
安定であると考えられる。

4. ヒストグラム及び基本統計量

4. 1 ヒストグラムとガウス・カーネル密度推定

ヒストグラムは、ビン（ヒストグラム中のひとつの柱状のもの）の採用する位置、範囲により、形が大きく変わる場合が多い。いろいろなビン幅を決める計算方法があるが、決定的な方法はまだ開発されていない。

本報告では、ガウス・カーネル密度推定を用いて、その形状にヒストグラムを当てはめ、作成した。ガウス・カーネル密度推定だけでも良いが、視覚的に分かりやすいためヒストグラムを適用した。

ガウス・カーネル密度推定とは、数直線上にデータを当てて、各データに適当なガウス分布（正規分布）を当てはめ、それらの分布を合成することにより、確率密度関数を推定する方法である。ガウス・カーネル密度推定は、次式によって求められる。

$$\hat{f}_h(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x-x_i}{h}\right) \quad (1)$$

$\hat{f}_h(x)$: 確率密度関数の推定値

K : カーネル関数

h : バンド幅（平滑化パラメータ）

$$K(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad (\text{平均が0で分散が1}) \quad h = \frac{0.9\sigma}{n^{\frac{1}{5}}} \quad (2)$$

ガウス・カーネル密度推定のイメージは、図40である。データの密度は濃いところはピークが大きくなり、密度推定の形状は、バンド幅の違いによりピークの刻みに変化するが、全体的には大きく変わることはない。この性質を利用して、ヒストグラムを作成した。

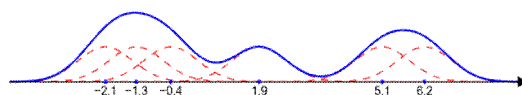


図40 ガウス・カーネル密度推定のイメージ図

ヒストグラムⅠは、 x 軸に濃度（mg/L）、 y 軸に度数を設定し、ガウス・カーネル密度推定及びヒストグラムを当てはめた。

ヒストグラムⅡは、 x 軸にスコア（p.9 参照）、 y 軸に確率密度を設定し、ガウス・カーネル密度推定（細い曲線）、ヒストグラム、正規分布（太い曲線）、均質性試験の結果（直線：開始時、点線：2週間後）を当てはめた。

4. 2 基本的統計量

中央値は、四分位数(Q_1, Q_2, Q_3)を求めた、 Q_2 である。

標準偏差は、四分位数範囲に0.7413を乗じた、 $(Q_3 - Q_1) \times 0.7413$ である。

変動係数は、標準偏差に中央値で除して100倍したものであり、単位は%である。

最小値はデータの中で最も小さいデータで、最大値はデータの中で最も大きいデータである。

4. 3 解析結果

4. 3. 1 ふっ素 試料A 1回目

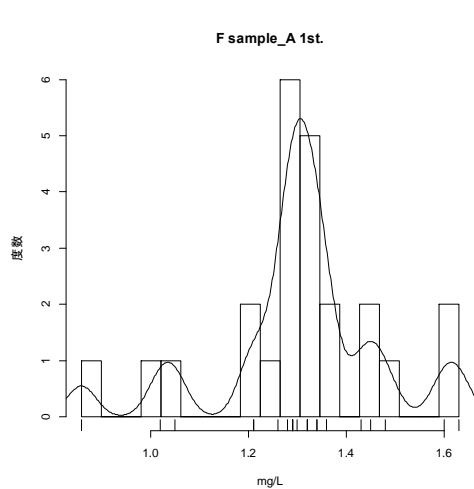


図4-1 ヒストグラムⅠ

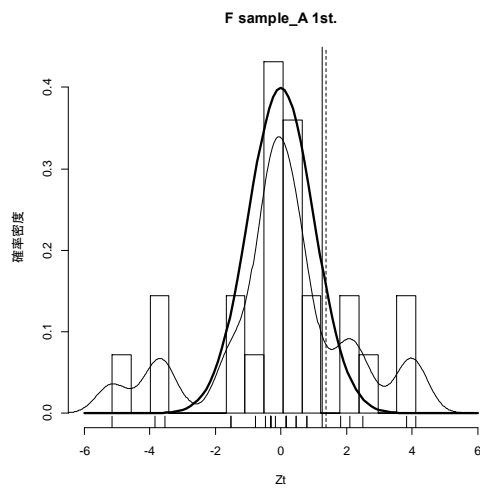


図4-2 ヒストグラムⅡ

表4-1 基本統計量

中央値	1.31 mg/L
標準偏差	0.0630 mg/L
変動係数	4.81 %
最小値	0.858 mg/L
最大値	1.63 mg/L

4. 3. 2 ふっ素 試料B 1回目

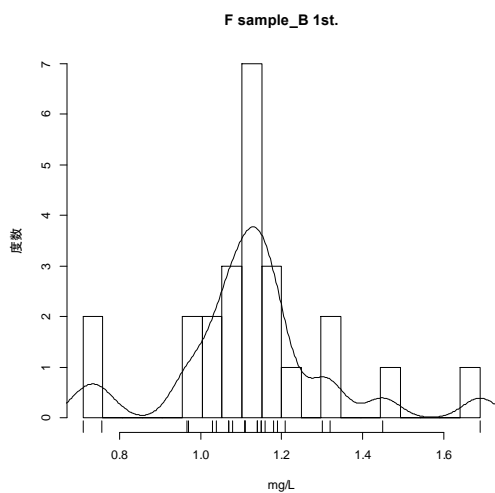


図4-3 ヒストグラムⅠ

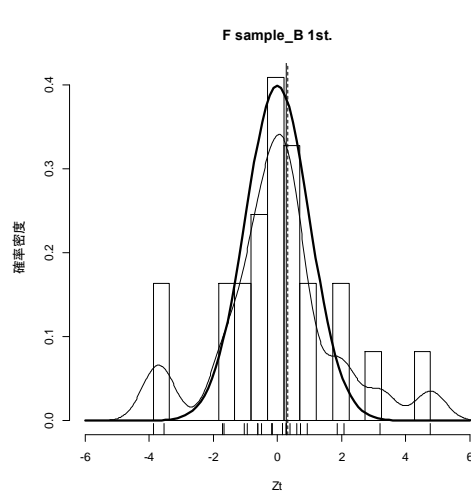


図4-4 ヒストグラムⅡ

表4-2 基本統計量

中央値	1.125 mg/L
標準偏差	0.0890 mg/L
変動係数	7.91 %
最小値	0.710 mg/L
最大値	1.69 mg/L

4. 3. 3 ふっ素 試料A 2回目

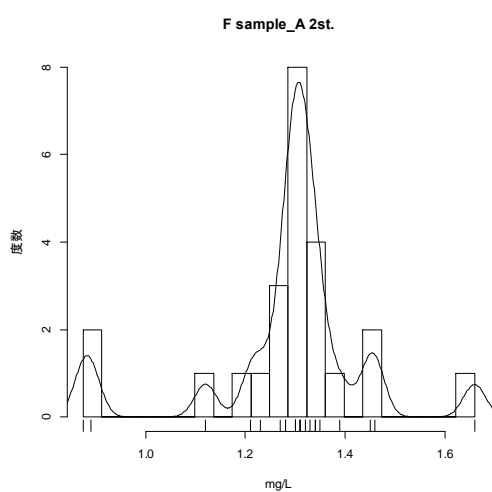


図4-5 ヒストグラムⅠ

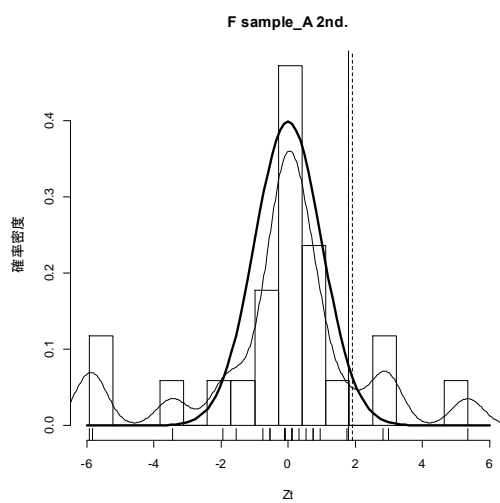


図4-6 ヒストグラムⅡ

表4-3 基本統計量

中央値	1.305 mg/L
標準偏差	0.0463 mg/L
変動係数	3.55 %
最小値	0.874 mg/L
最大値	1.66 mg/L

4. 3. 4 ふっ素 試料B 2回目

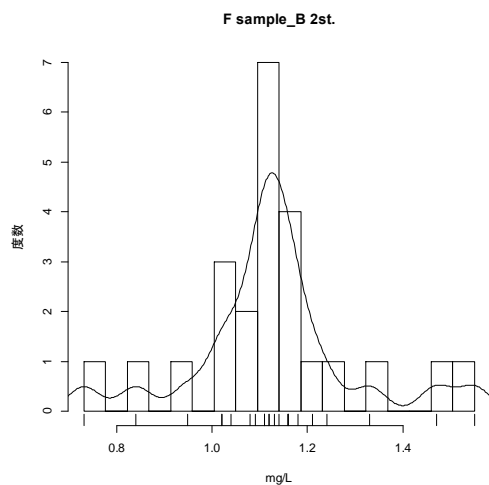


図4-7 ヒストグラムⅠ

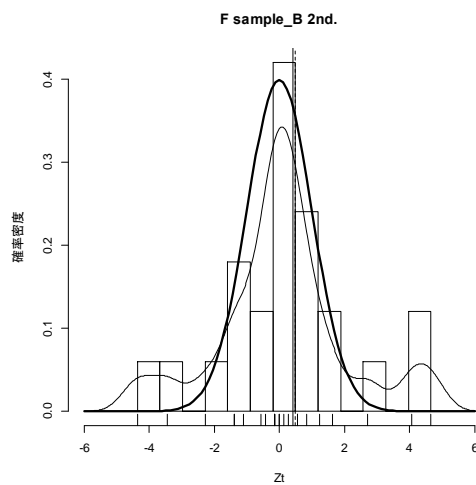


図4-8 ヒストグラムⅡ

表4-4 基本統計量

中央値	1.12 mg/L
標準偏差	0.0704 mg/L
変動係数	6.29 %
最小値	0.731 mg/L
最大値	1.55 mg/L

4. 3. 5 ほう素 試料A 1回目

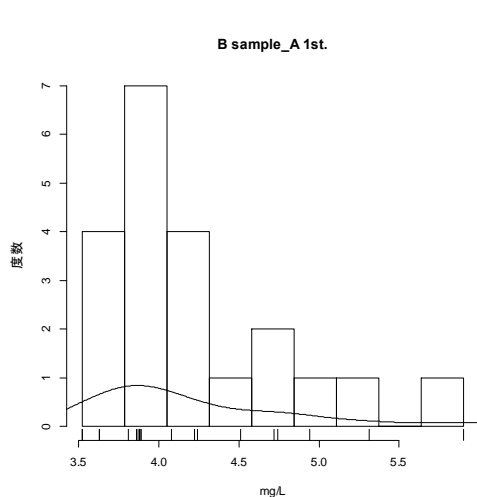


図4-9 ヒストグラムⅠ

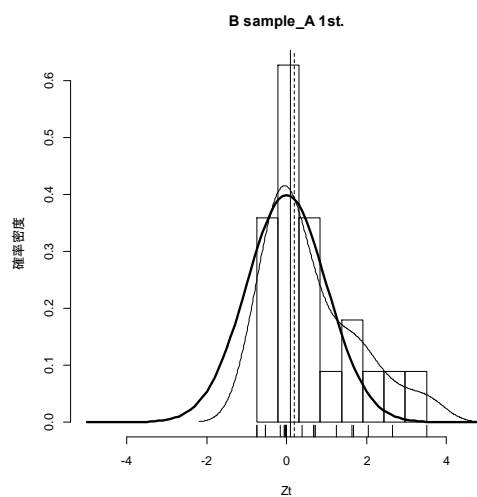


図4-10 ヒストグラムⅡ

表4-5 基本統計量

中央値	3.89 mg/L
標準偏差	0.482 mg/L
変動係数	12.4 %
最小値	3.52 mg/L
最大値	5.90 mg/L

4. 3. 6 ほう素 試料B 1回目

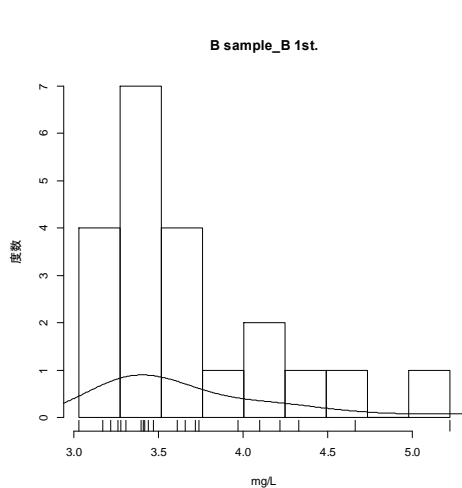


図4-11 ヒストグラムⅠ

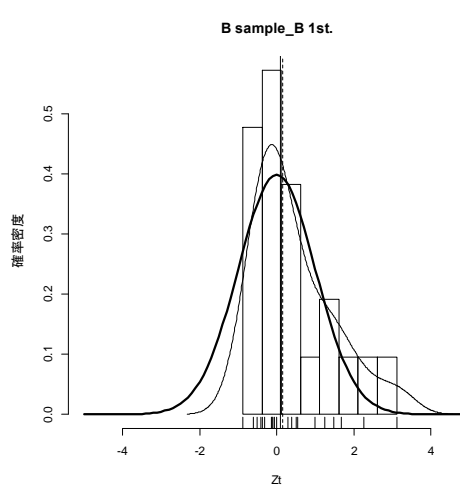


図4-12 ヒストグラムⅡ

表4-6 基本統計量

中央値	3.47 mg/L
標準偏差	0.489 mg/L
変動係数	14.1 %
最小値	3.30 mg/L
最大値	5.22 mg/L

4. 3. 7 ほう素 試料A 2回目

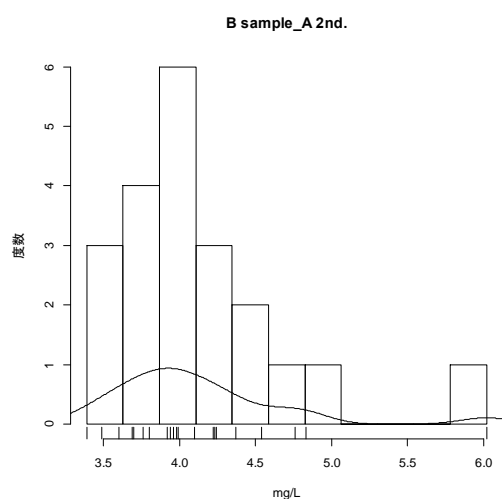


図4-13 ヒストグラムⅠ

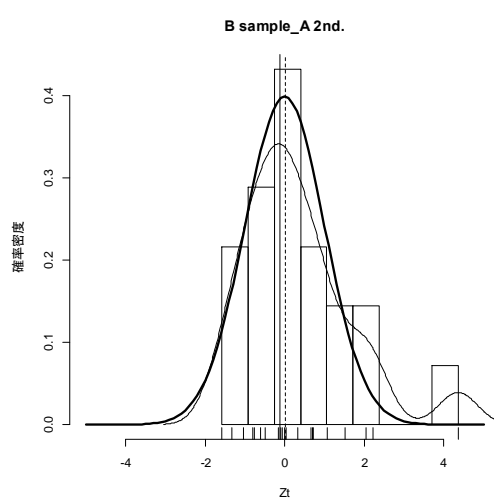


図4-14 ヒストグラムⅡ

表4-7 基本統計量

中央値	3.98 mg/L
標準偏差	0.356 mg/L
変動係数	8.94 %
最小値	3.39 mg/L
最大値	6.02 mg/L

4. 3. 8 ほう素 試料B 2回目

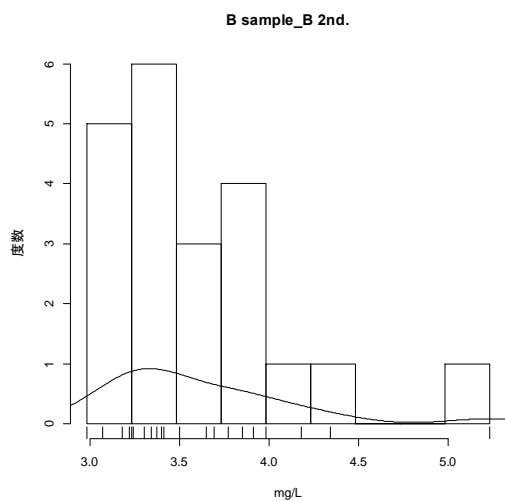


図4-15 ヒストグラムⅠ

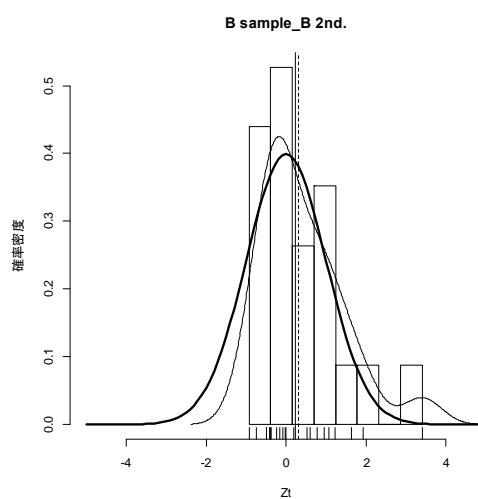


図4-16 ヒストグラムⅡ

表4-8 基本統計量

中央値	3.41 mg/L
標準偏差	0.452 mg/L
変動係数	13.3 %
最小値	2.98 mg/L
最大値	5.23 mg/L

5. z_i スコア、昇順バーチャート及びユードンプロット

5. 1 z_i スコアによる評価

5. 1. 1 z_i スコアの計算

本報告では、四分位数法より、報告値を最小値から最大値へと昇順に並べ、四分位数(Q_1, Q_2, Q_3)を求めて次式により、 z_i スコアを算出した。

$$t = \frac{(x - X)}{s}$$

$$F(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\sqrt{n\pi}\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(1 + \frac{t^2}{n}\right)^{-\frac{n+1}{2}} dt$$

$$z_i = \sqrt{2} \operatorname{erf}^{-1}\{2F(t) - 1\} = \Phi^{-1}\{F(t)\}$$

x = 参加事業所の報告値 X (付与値) = (Q_2) s (ばらつきの規準値) = $(Q_3 - Q_1) \times 0.7413$
 n = データ数 - 1 (自由度) $\operatorname{erf}^{-1}\{\}$ = 誤差関数の逆関数 $\Phi^{-1}\{\}$ = 標準正規分布の累積分布関数の逆関数

この z_i スコアを求めた理由は、 z スコアを求める式で標本標準偏差を使用しているが、標本標準偏差を使用する場合は、 t 分布を利用するのが適当であると考えた。 t 分布は、少ないデータから標本標準偏差を使用して、母平均を推定するのによく利用されている。

t 分布から算出された t 値では、従来の z スコアによる評価が利用できないため、 t 値から累積確率密度を求め、その累積確率密度から標準正規分布で分位点を求めて、 z_i スコアとした。実際の計算は、R言語の関数 pt で t 分布の累積確率密度を求め、その累積確率密度を利用して、関数 $qnorm$ を用いて標準正規分布の分位点を求めた。従って z_i スコアとは、 t 分布から求めた z スコアを意味する。

5. 1. 2 z_i スコアによる評価の基準

z_i スコアの評価は次の基準によって行う。

表 5-1 z_i スコアの評価基準

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

5. 2 試験所間 (S_i) 及び試験所内 (D_i) の算出方法

各事業所の試料 A 及び試料 B のデータを利用して、試験所間 (S_i) 及び試験所内 (D_i) を算出する。その計算式は、次式によって計算される。

$$\begin{aligned} S_i &= x_i \cos \theta - y_i \sin \theta \\ D_i &= x_i \sin \theta + y_i \cos \theta \end{aligned} \quad \dots (1)$$

x_i : x 軸に対応するデータ y_i : y 軸に対応するデータ

従来の方法は、負の方向に 45° 回転させて計算されるので、次式のように計算されている。

$$\theta = -\frac{\pi}{4} \quad \dots (2)$$

$$S_i = x_i \cos \frac{\pi}{4} + y_i \sin \frac{\pi}{4} = \frac{x_i + y_i}{\sqrt{2}} \quad \dots (3)$$

$$D_i = -x_i \sin \frac{\pi}{4} + y_i \cos \frac{\pi}{4} = \frac{-x_i + y_i}{\sqrt{2}}$$

この45° というのは、“二つの試験試料の濃度にあまり相違がないことを前提としてのこと” で定めている。しかし、実際は試料A と試料B は同じ濃度ではなく、若干の差があるため、(3) の式では複合評価図と信頼域だ円の角度にずれが生じる。

そこで、この報告書では、金藤他の文献¹⁾ から (1) 式を (4) 式のように、負の回転方向に変換し、(5) 式により θ を推定した。

$$S_i = x_i \cos \theta'' + y_i \sin \theta'' \quad \dots (4)$$

$$D_i = -x_i \sin \theta'' + y_i \cos \theta''$$

$$\theta'' = \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{2\check{\rho}}{\frac{\check{\sigma}_x^2}{\check{\sigma}_y^2} - \frac{\check{\sigma}_y^2}{\check{\sigma}_x^2}} \quad \dots (5)$$

$$\check{\sigma}_x^2 > \check{\sigma}_y^2$$

$\check{\rho}$: 標本相関係数 $\check{\sigma}_x^2, \check{\sigma}_y^2$: x, y の標本標準偏差

試料A 及び試料B のどちらのデータを x 軸に y 軸にするかは、標本標準偏差の大きい方を x 軸に当てた。標本相関係数は、 $|z_i| \geq 3$ のデータ（試験所間及び試験所内を除く）を除く、ピアソンの積率相関係数を用いた。

参考文献 1) 金藤 浩司, 津越 敬寿, 岩瀬 晃盛: 分析化学, Vol.60, No.7 (2011)

5. 3 複合評価

複合評価については、日本環境測定分析協会の“ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043) に基づく技能試験結果の解説(改訂版)”を参照。

5. 4 信頼域楕円

JIS K 8405 (ISO 13528) 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_i スコア (A, B, z_B , z_W) のうち1種類でも z_i スコアが $|z_i| \geq 3$ であるデータを除いた。標本相関係数は、ピアソンの積率相関係数を用いた。

5. 5 z_i スコア、昇順バーチャート及びユーデンプロットの結果

5. 5. 1 ふっ素 1 回目

表 5-2 ふっ素 1 回目の z_i スコア計算結果

事業所 番 号	試料 A			試料 B			試験所間			試験所内		
	A_i	順位	z_i スコア	B_i	順位	z_i スコア	$B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$	順位	z_i スコア ($z_i B$)	$-B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$	順位	z_i スコア ($z_i W$)
1	1.29	8	-0.31	1.03	5	-1.04	1.607	7	-0.74	0.378	21	1.37
2	1.34	16	0.47	1.18	18	0.61	1.756	18	0.53	0.324	8	-0.30
3	1.48	22	2.49	1.32	22	2.07	1.952	22	2.10	0.348	18	0.45
4	1.60	23	3.84	1.69	24	4.78	2.317	24	4.29	0.213	1	-3.36
5	1.05	3	-3.53	0.970	4	-1.67	1.411	3	-2.28	0.226	2	-3.08
6	1.36	18	0.78	1.14	13	0.17	1.737	15	0.36	0.365	20	0.98
7	1.28	7	-0.47	1.08	9	-0.50	1.640	9	-0.46	0.339	16	0.17
8	1.29	9	-0.31	1.11	10	-0.17	1.670	10	-0.21	0.328	9	-0.17
9	1.21	4	-1.53	1.04	6	-0.94	1.565	5	-1.09	0.309	7	-0.79
10	0.858	1	-5.15	0.710	1	-3.87	1.088	1	-4.20	0.236	3	-2.84
11	1.32	13	0.16	1.19	19	0.72	1.751	16	0.49	0.302	6	-0.99
12	1.32	14	0.16	1.14	14	0.17	1.712	13	0.15	0.333	12	-0.01
13	1.29	10	-0.31	0.966	3	-1.71	1.557	4	-1.16	0.417	24	2.48
14	1.30	12	-0.16	1.11	11	-0.17	1.676	12	-0.15	0.336	14	0.08
15	1.45	21	2.09	1.30	21	1.87	1.918	21	1.84	0.337	15	0.09
16	1.34	17	0.47	1.15	15	0.28	1.732	14	0.33	0.343	17	0.29
17	1.02	2	-3.84	0.757	2	-3.54	1.226	2	-3.48	0.334	13	0.01
18	1.63	24	4.12	1.45	23	3.21	2.147	23	3.39	0.385	22	1.60
19	1.26	6	-0.78	1.07	7	-0.61	1.620	8	-0.63	0.329	11	-0.14
20	1.43	20	1.82	1.15	16	0.28	1.788	20	0.80	0.413	23	2.38
21	1.32	15	0.16	1.21	20	0.94	1.767	19	0.62	0.290	4	-1.36
22	1.21	5	-1.53	1.07	8	-0.61	1.589	6	-0.89	0.290	5	-1.36
23	1.29	11	-0.31	1.11	12	-0.17	1.670	11	-0.21	0.328	10	-0.17
24	1.36	19	0.78	1.16	17	0.39	1.752	17	0.50	0.352	19	0.59

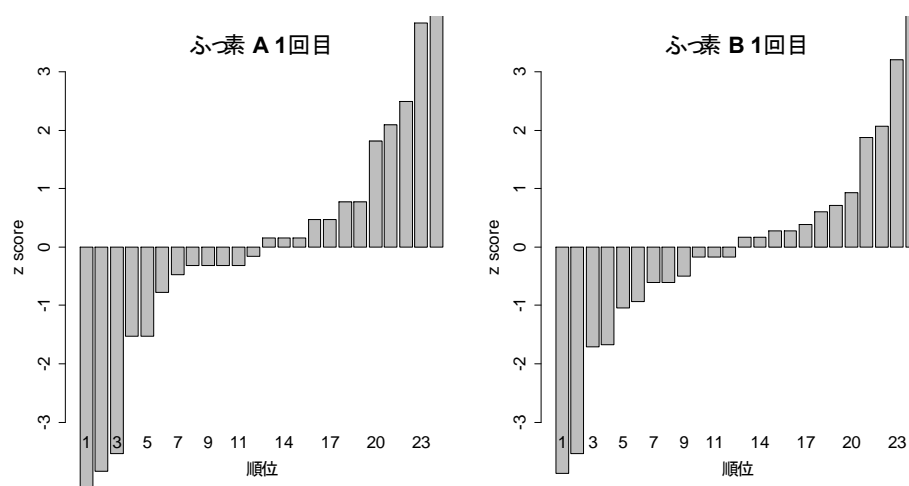


図 5-1 ふっ素 1 回目の昇順バーチャート (1)

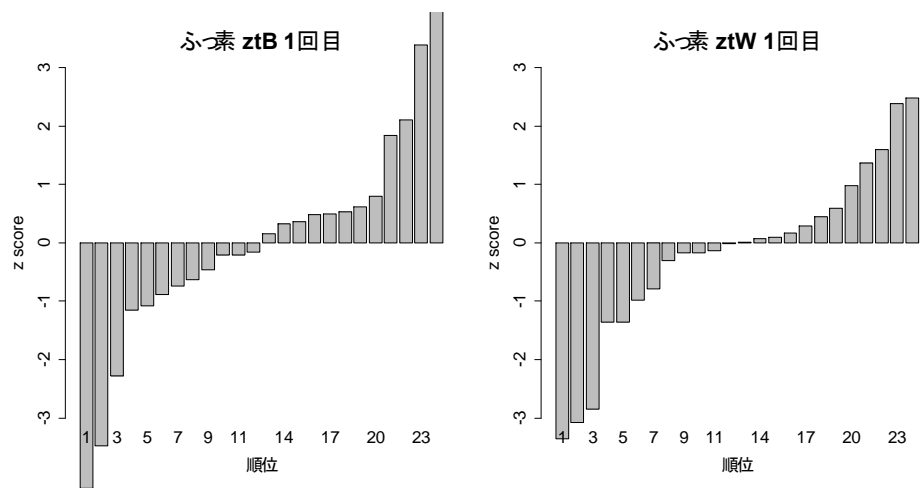


図 5-2 ふっ素 1 回目の昇順バーチャート (2)

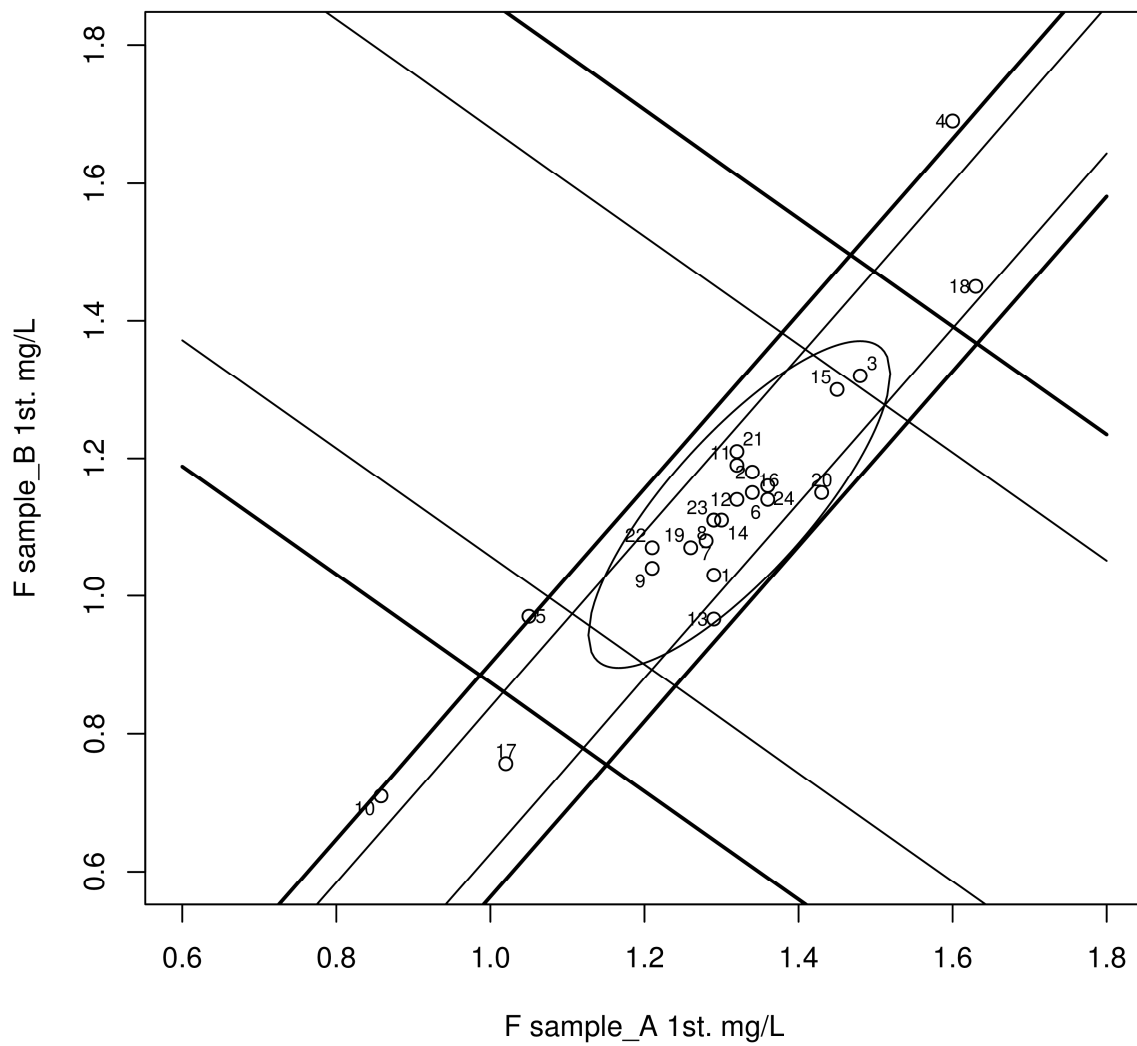


図 5-3 ふっ素 1 回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

5. 5. 2 ふっ素 2 回目

表 5-3 ふっ素2 回目の z_i スコア計算結果

事業所 番 号	試料 A			試料 B			試験所間			試験所内		
	A_i	順位	z_i スコア	B_i	順位	z_i スコア	$B\cos\theta + A\sin\theta$	順位	z_i スコア (z_B)	$-B\sin\theta + A\cos\theta$	順位	z_i スコア (z_W)
1	1.23	5	-1.56	1.04	6	-1.11	1.510	5	-0.98	0.560	6	-0.85
2	1.30	9	-0.11	1.11	9	-0.14	1.606	10	-0.09	0.586	12	0.00
3	1.33	17	0.53	1.21	20	1.24	1.708	20	0.87	0.563	9	-0.74
4	1.46	23	2.99	1.55	24	4.66	2.068	23	3.66	0.509	4	-2.33
5	1.12	3	-3.44	1.02	4	-1.38	1.439	3	-1.62	0.474	3	-3.21
6	1.34	18	0.74	1.16	16	0.56	1.669	17	0.51	0.597	17	0.33
7	1.28	7	-0.53	1.12	12	0.00	1.605	9	-0.10	0.564	10	-0.71
8	1.28	8	-0.53	1.02	5	-1.38	1.518	6	-0.91	0.613	22	0.86
9	1.27	6	-0.74	1.09	8	-0.42	1.574	8	-0.39	0.570	11	-0.52
10	0.874	1	-5.94	0.731	1	-4.36	1.066	1	-4.21	0.402	2	-4.61
11	1.31	13	0.11	1.18	19	0.84	1.672	18	0.53	0.561	7	-0.82
12	1.30	10	-0.11	1.11	10	-0.14	1.606	11	-0.09	0.586	13	0.00
13	1.30	11	-0.11	0.948	3	-2.28	1.465	4	-1.39	0.666	23	2.40
14	1.31	14	0.11	1.11	11	-0.14	1.611	12	-0.04	0.595	16	0.28
15	1.45	22	2.83	1.33	22	2.71	1.871	22	2.28	0.609	21	0.72
16	1.35	20	0.95	1.16	17	0.56	1.674	19	0.55	0.605	19	0.61
17	0.890	2	-5.82	0.840	2	-3.43	1.169	2	-3.62	0.362	1	-5.20
18	1.66	24	5.35	1.47	23	4.05	2.096	24	3.83	0.723	24	3.73
19	1.31	15	0.11	1.12	13	0.00	1.619	13	0.04	0.590	14	0.12
20	1.39	21	1.75	1.24	21	1.64	1.763	21	1.37	0.601	18	0.46
21	1.34	19	0.74	1.14	15	0.28	1.652	16	0.34	0.606	20	0.64
22	1.21	4	-1.94	1.08	7	-0.56	1.535	7	-0.75	0.523	5	-1.96
23	1.30	12	-0.11	1.16	18	0.56	1.649	15	0.32	0.562	8	-0.79
24	1.32	16	0.32	1.13	14	0.14	1.633	14	0.17	0.594	15	0.24

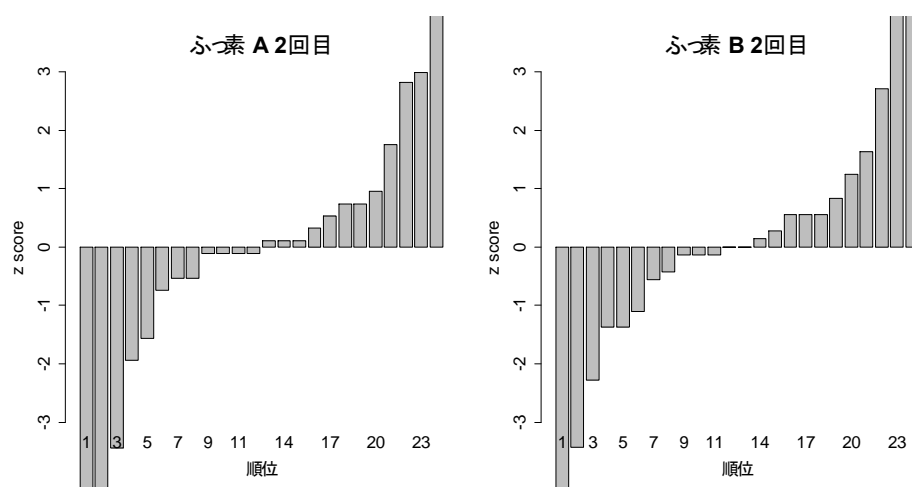


図 5-4 ふっ素2 回目の昇順バーチャート (1)

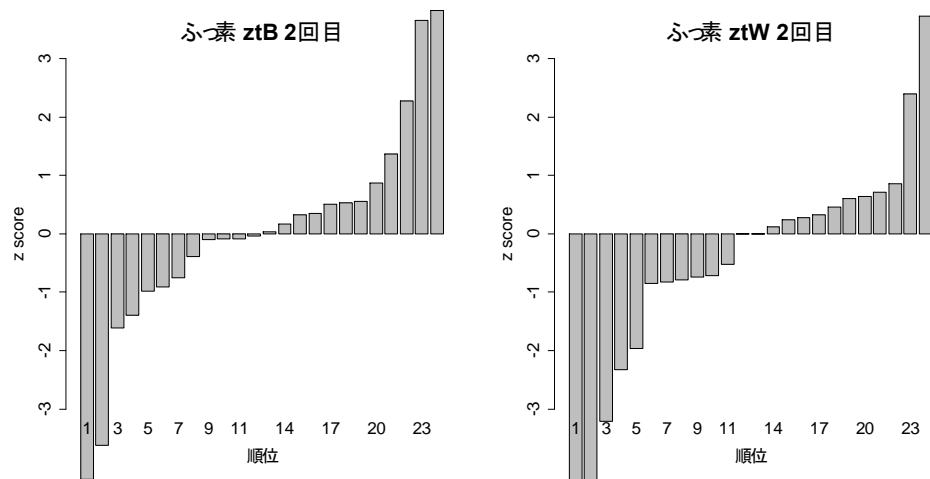


図 5-5 ふっ素 2 回目の昇順バーチャート (2)

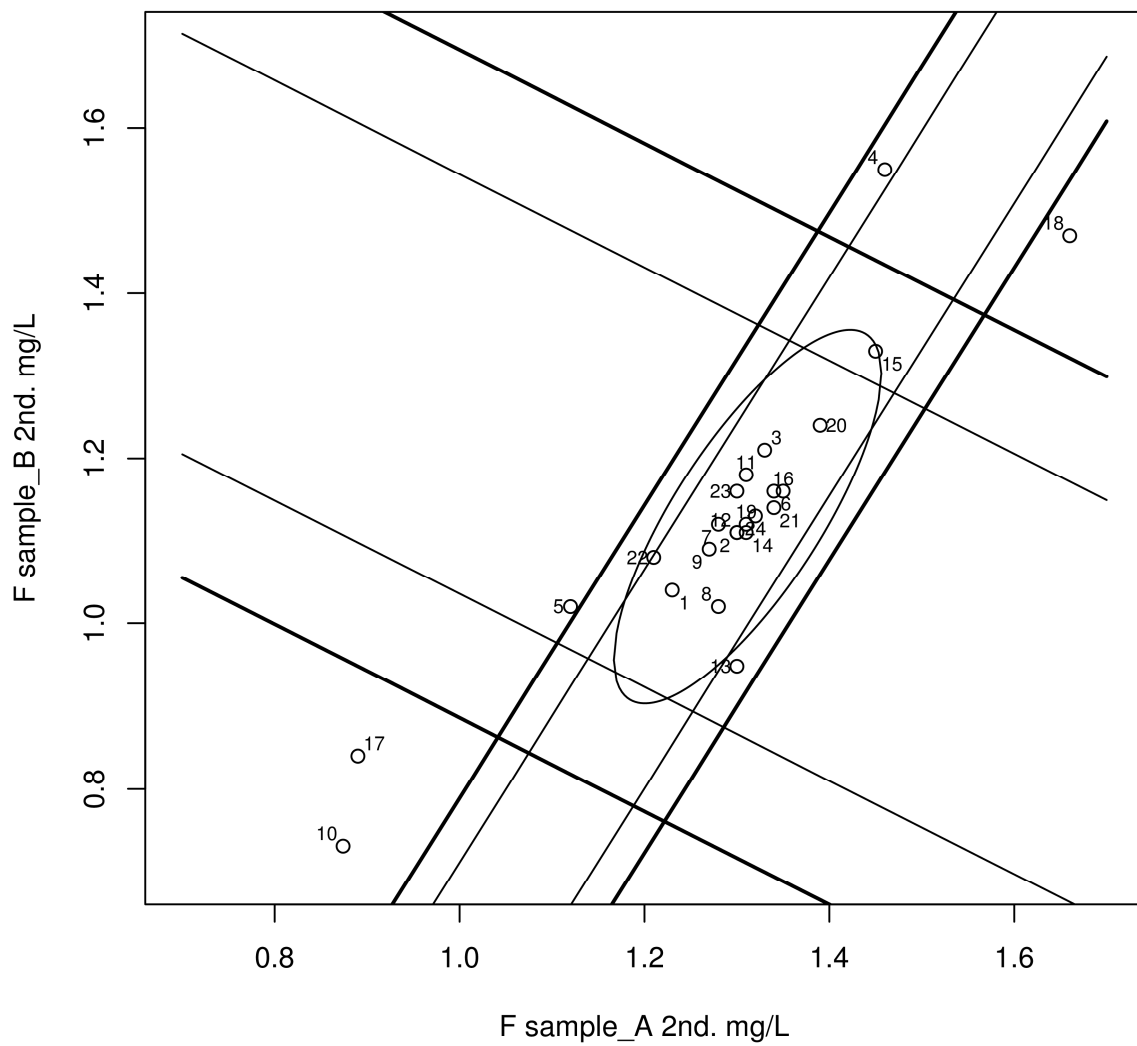


図 5-6 ふっ素 2 回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

5. 5. 3 ほう素 1 回目

表 5-4 ほう素1 回目の z_i スコア計算結果

事業所 番 号	試料 A			試料 B			試験所間			試験所内		
	A_i	順位	z_i スコア	B_i	順位	z_i スコア	$A \cos \theta + B \sin \theta$	順位	z_i スコア ($z_i B$)	$-A \sin \theta + B \cos \theta$	順位	z_i スコア ($z_i W$)
1	3.88	8	-0.02	3.41	8	-0.12	5.165	8	-0.05	0.018	7	-0.34
2	4.74	18	1.68	4.22	18	1.47	6.346	18	1.64	0.063	18	1.15
3	3.52	1	-0.75	3.17	2	-0.60	4.736	2	-0.68	0.074	21	1.50
4	3.88	9	-0.02	3.42	9	-0.10	5.172	10	-0.04	0.026	9	-0.08
5	4.24	15	0.71	3.66	13	0.38	5.601	13	0.59	-0.030	4	-1.88
6	4.94	19	2.04	4.33	19	1.67	6.569	19	1.93	0.014	6	-0.46
7	3.81	5	-0.16	3.40	7	-0.14	5.106	6	-0.13	0.057	17	0.95
8	4.51	16	1.25	3.97	16	1.00	6.008	16	1.18	0.026	10	-0.08
9	3.63	3	-0.53	3.22	3	-0.50	4.852	3	-0.51	0.039	13	0.38
10	5.31	20	2.65	4.66	20	2.25	7.065	20	2.53	0.020	8	-0.28
11	3.89	10	0.00	3.28	5	-0.38	5.088	5	-0.16	-0.086	1	-3.33
12	4.72	17	1.64	4.10	17	1.25	6.252	17	1.51	-0.014	5	-1.40
13	5.90	21	3.50	5.22	21	3.11	7.878	21	3.39	0.054	15	0.86
14	4.22	13	0.67	3.72	14	0.50	5.625	14	0.63	0.028	11	0.00
15	3.52	2	-0.75	3.03	1	-0.88	4.644	1	-0.81	-0.031	3	-1.92
16	3.87	7	-0.04	3.47	11	0.00	5.197	11	0.00	0.070	20	1.37
17	3.63	4	-0.53	3.26	4	-0.42	4.878	4	-0.47	0.070	19	1.36
18	4.22	14	0.67	3.74	15	0.54	5.639	15	0.65	0.043	14	0.51
19	3.89	11	0.00	3.31	6	-0.32	5.107	7	-0.13	-0.064	2	-2.80
20	3.86	6	-0.06	3.44	10	-0.06	5.170	9	-0.04	0.054	16	0.86
21	4.08	12	0.39	3.61	12	0.28	5.448	12	0.37	0.037	12	0.31

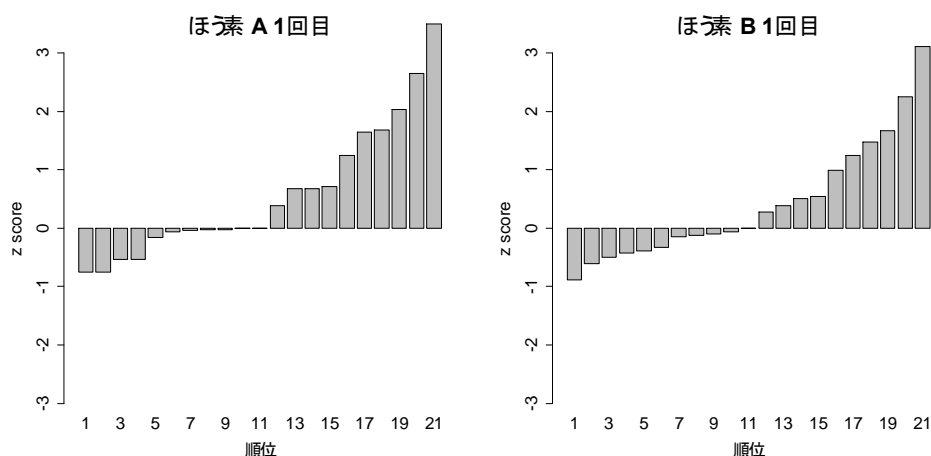


図 5-6 ほう素1 回目の昇順バーチャート (1)

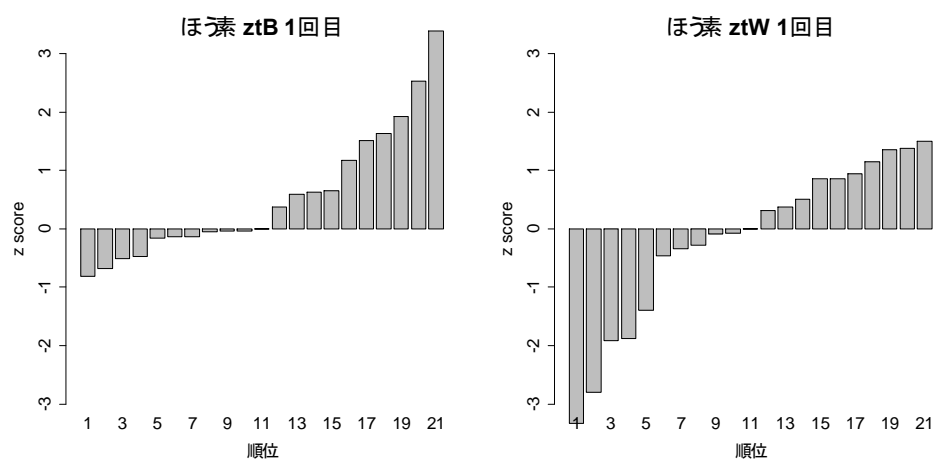


図 5-7 ほう素1 回目の昇順バーチャート (2)

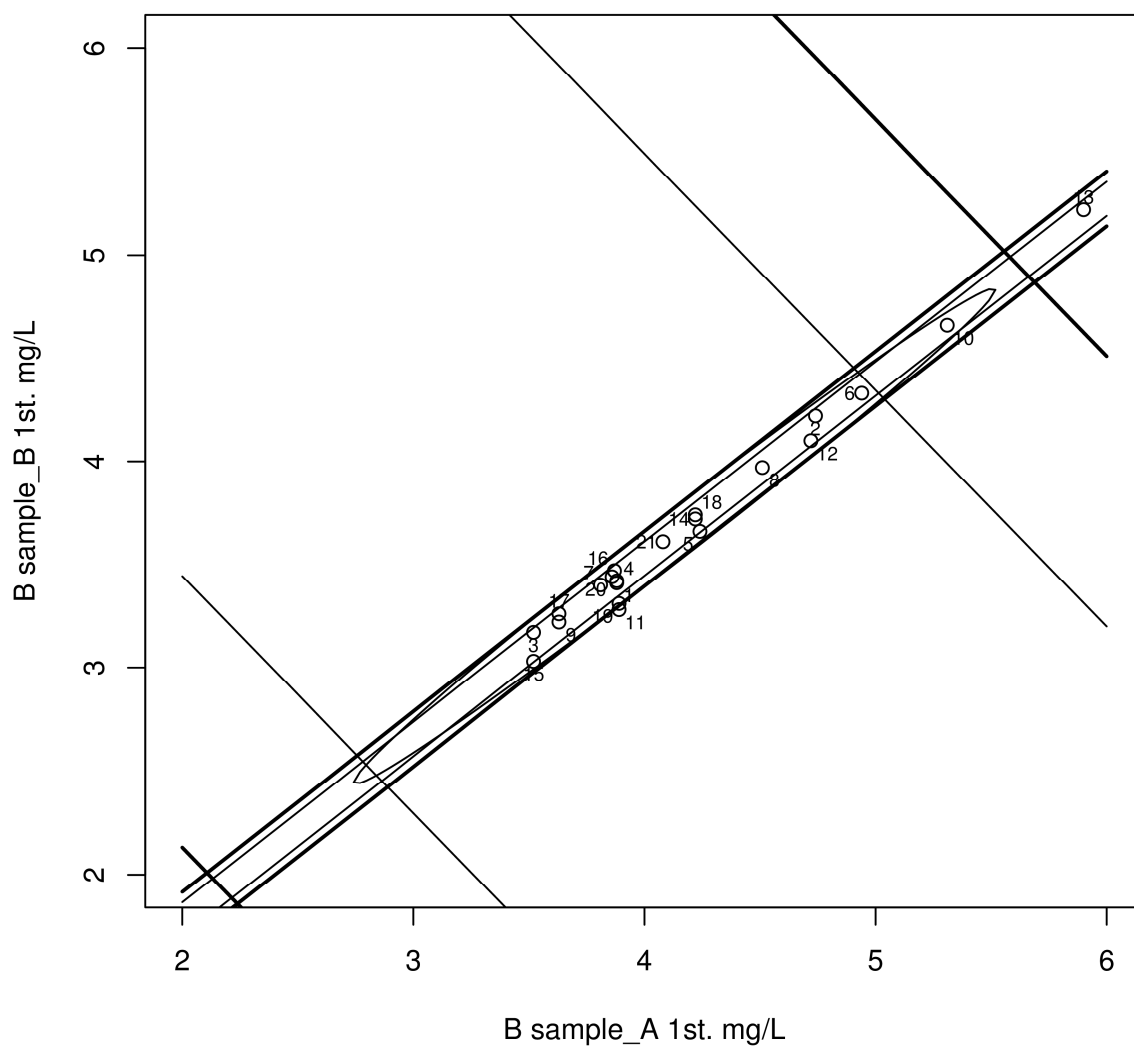


図 5-8 ほう素1 回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

5. 5. 4 ほう素 2回目

表 5-9 ほう素2 回目の z_t スコア計算結果

事業所 番 号	試料 A			試料 B			試験所間			試験所内		
	A_i	順位	z_t スコア	B_i	順位	z_t スコア	$B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$	順位	z_t スコア ($z_t B$)	$-B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$	順位	z_t スコア ($z_t W$)
1	3.92	8	-0.17	3.37	9	-0.09	5.162	9	-0.09	-0.266	5	-0.72
2	4.83	20	2.21	4.34	20	1.93	6.491	20	2.23	-0.192	16	0.73
3	3.60	3	-1.04	3.18	3	-0.50	4.800	3	-0.76	-0.182	19	0.91
4	3.76	6	-0.61	3.23	5	-0.39	4.950	6	-0.49	-0.257	7	-0.55
5	4.24	16	0.72	3.65	13	0.52	5.587	13	0.69	-0.284	3	-1.07
6	4.76	19	2.05	4.18	19	1.63	6.330	19	1.98	-0.259	6	-0.59
7	3.70	5	-0.77	3.24	6	-0.37	4.914	5	-0.55	-0.208	14	0.41
8	4.54	18	1.51	3.98	18	1.22	6.032	18	1.48	-0.252	8	-0.46
9	3.69	4	-0.80	3.22	4	-0.41	4.893	4	-0.59	-0.216	13	0.26
10	4.10	13	0.33	3.91	17	1.08	5.666	16	0.84	0.001	21	3.75
11	3.96	10	-0.06	3.40	10	-0.02	5.212	11	0.00	-0.272	4	-0.84
12	4.37	17	1.07	3.85	16	0.95	5.820	17	1.11	-0.229	11	0.00
13	6.02	21	4.36	5.23	21	3.40	7.966	21	4.08	-0.368	1	-2.53
14	4.22	14	0.66	3.77	15	0.78	5.656	15	0.82	-0.183	18	0.89
15	3.49	2	-1.33	3.07	2	-0.74	4.644	2	-1.04	-0.186	17	0.83
16	3.80	7	-0.50	3.34	8	-0.15	5.055	7	-0.29	-0.205	15	0.48
17	3.39	1	-1.59	2.98	1	-0.93	4.510	1	-1.28	-0.182	20	0.91
18	4.23	15	0.69	3.69	14	0.61	5.608	14	0.73	-0.248	10	-0.38
19	3.98	11	0.00	3.30	7	-0.24	5.158	8	-0.10	-0.358	2	-2.37
20	3.94	9	-0.11	3.41	11	0.00	5.205	10	-0.01	-0.251	9	-0.43
21	3.99	12	0.03	3.50	12	0.20	5.303	12	0.17	-0.220	12	0.18

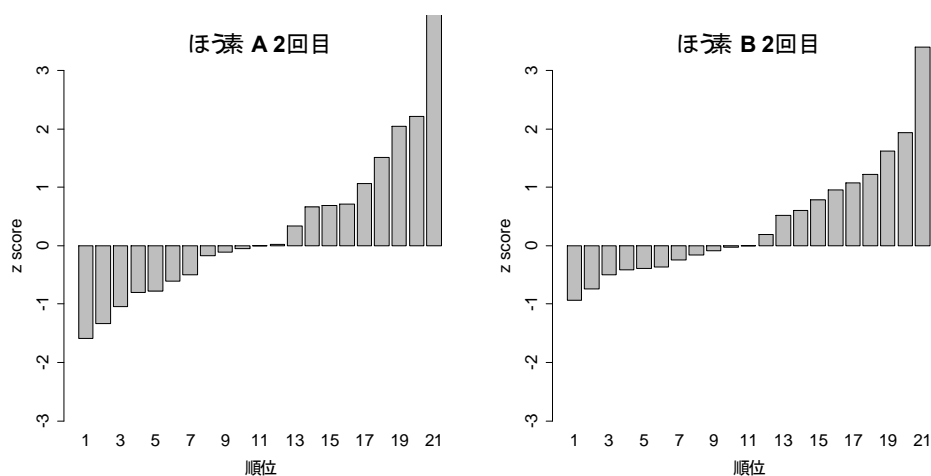


図 5-10 ほう素2 回目の昇順バーチャート (1)

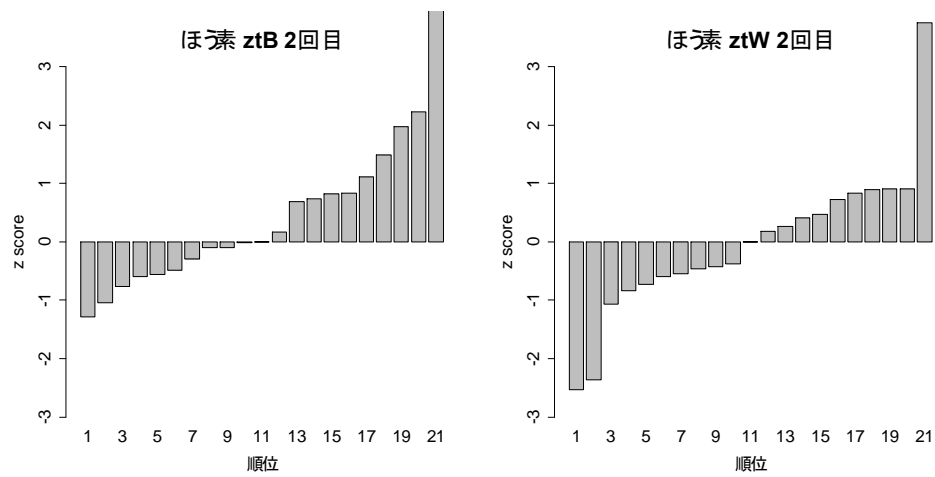


図 5-11 ほう素2回目の昇順バーチャート (2)

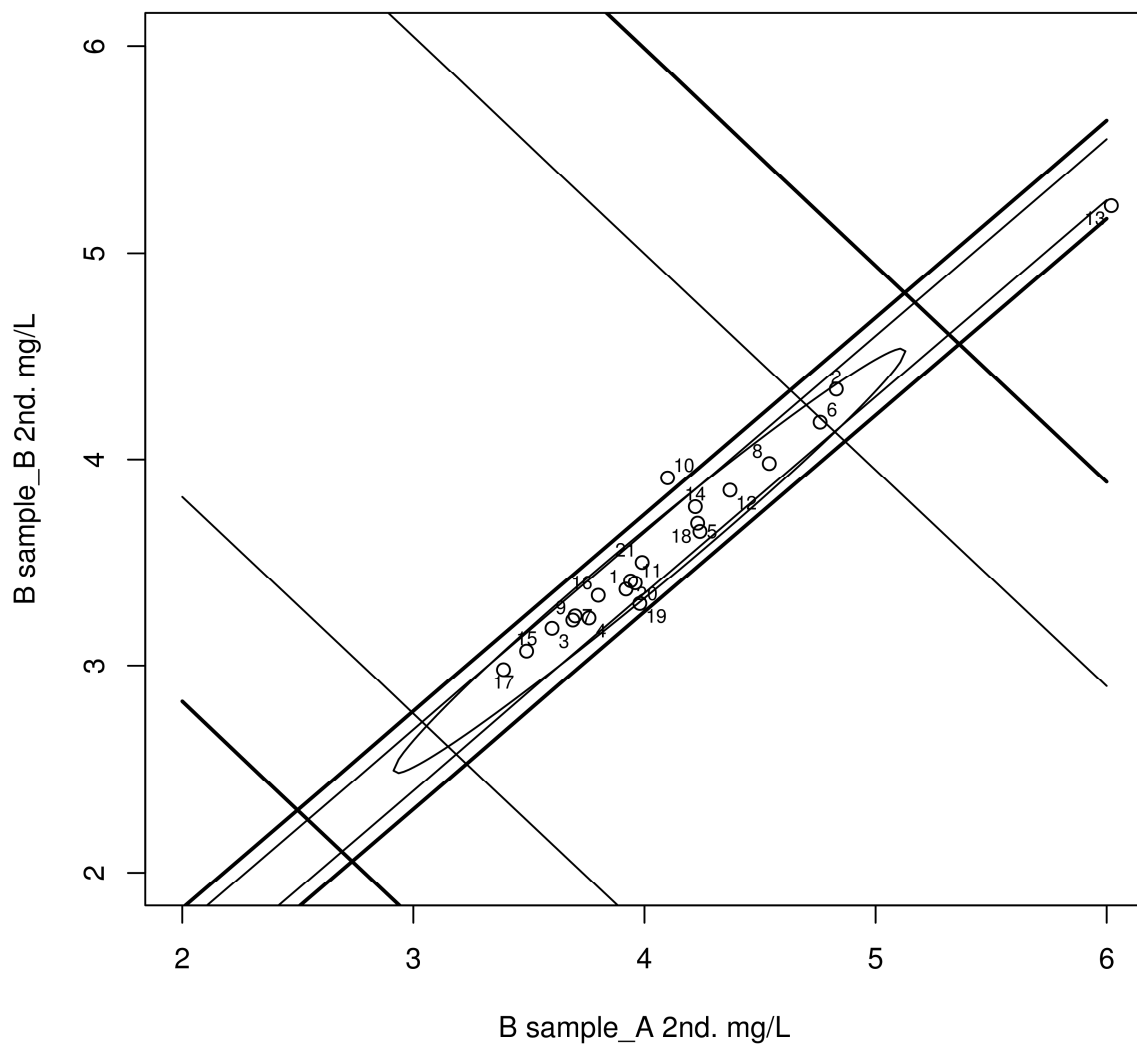


図 5-12 ほう素2回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

6. アンケートの集計及び解析

6. 1 試験日

配布日から1回目の測定にかかる日数によるデータの影響、また、1回目の測定から2回目の測定にかかる日数によるデータの影響を散布図と相関係数で解析をした。試料A又は試料Bについて、 z スコアが $|z| \geq 3$ になる測定値を除いた。また、1回目ー配布日の散布図に均質性試験の結果の平均を直線で示した。2回目ー1回目の測定日の散布図には、0点に直線を引いた。番号は、事業所番号であり、プロット点のない番号は、 $|z| \geq 3$ の事業所番号である。

6. 1. 1 ふっ素

試料Aは図6-1及び6-2に示し、試料Bは図6-3及び6-4に散布図及び相関係数を示した。

図6-1及び図6-3で、到着後すぐに測定をしている事業所は、均質性試験結果よりも低い値であり、10日目辺りで、均質性試験結果に近づき、その後大きくばらつくように観測される。

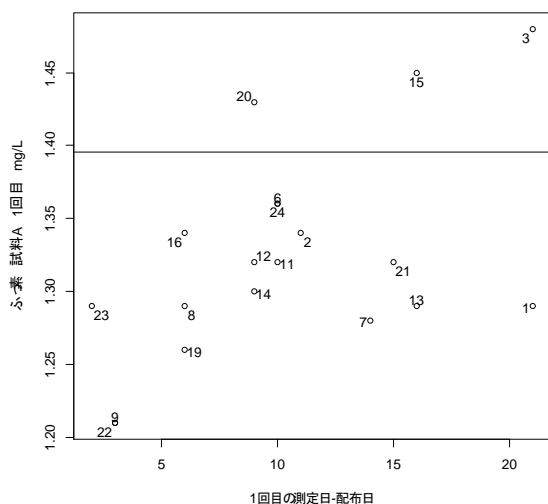


図6-1 1回目の測定日-配布日、
試料A 1回目のデータとの散布図
相関係数：0.5322

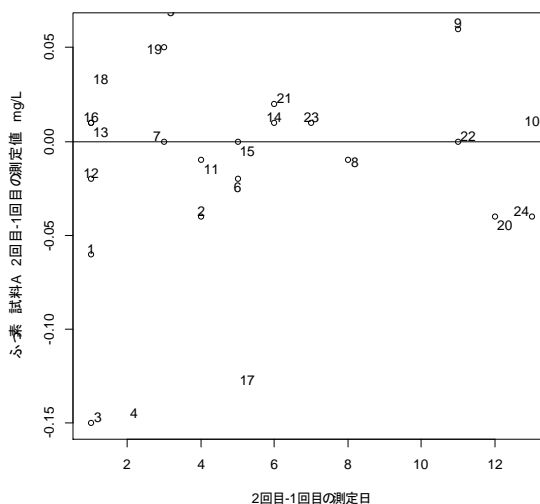


図6-2 2回目-1回目の測定日、
試料A 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：0.2056

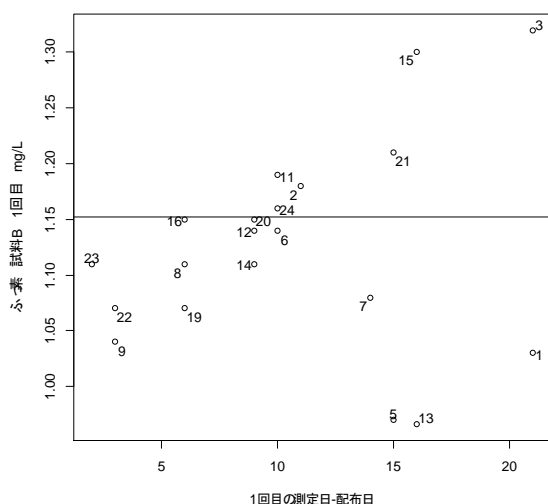


図6-3 1回目の測定日-配布日、
試料B 1回目のデータとの散布図
相関係数：0.2040

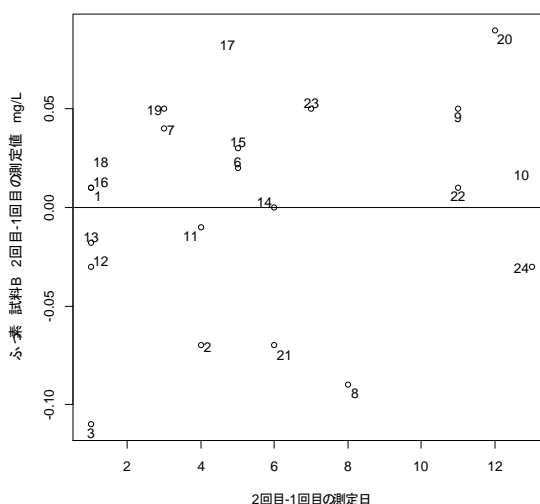


図6-4 2回目-1回目の測定日、
試料B 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：0.2597

6. 1. 2 ほう素

試料Aは図6-5及び6-6に示し、試料Bは図6-7及び6-8に散布図及び相関係数を示した。

図6-5及び図6-7では、わずかであるが着手する日数が増えるごとに測定値が低くなっているように観測される。また、図6-6及び図6-8では、5日間以降0より低い値が目立ち始めている。

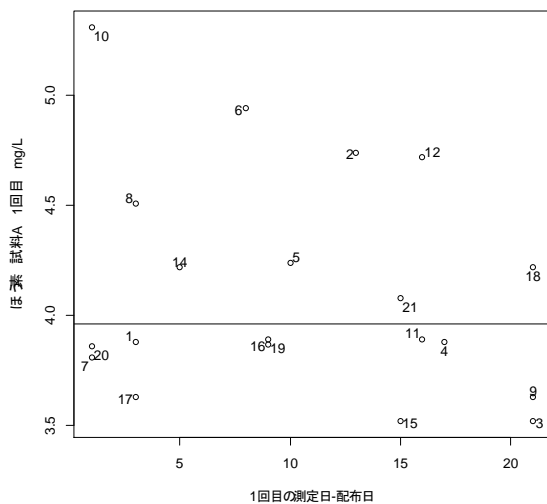


図6-5 1回目の測定日-配布日、
試料A 1回目のデータとの散布図
相関係数：-0.2469

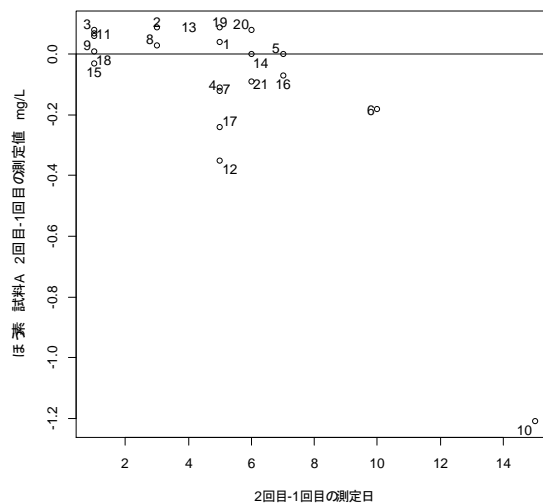


図6-6 2回目-1回目の測定日、
試料A 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：-0.7609

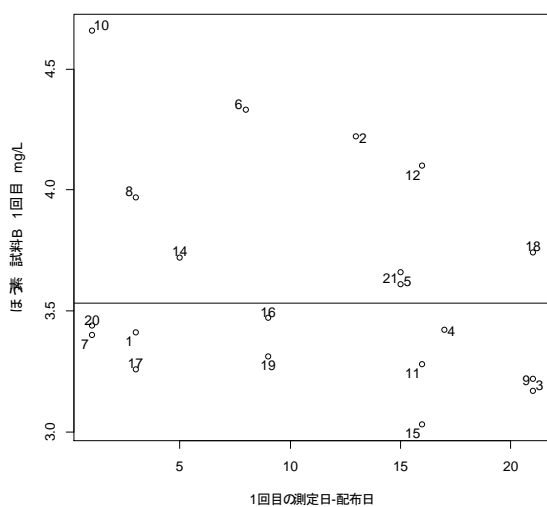


図6-7 1回目の測定日-配布日、
試料B 1回目のデータとの散布図
相関係数：-0.2672

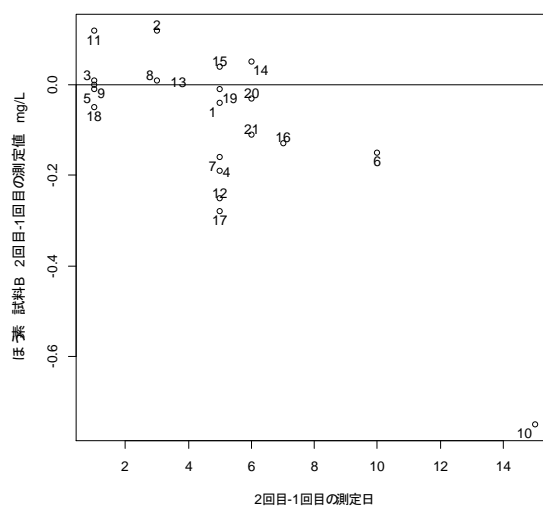


図6-8 2回目-1回目の測定日、
試料B 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：-0.7720

6. 2 試験者の経験年数

6. 2. 1 ふっ素

ふっ素における試験者の経験年数の集計等を表6-1に示した。また、経験年数と測定値の散布図を図6-9～6-12に示し、均質性試験の値を直線で示した。番号は、事業所番号であり、プロット点のない番号は、 $|t| \geq 3$ の事業所番号である。

試料Aでは経験年数にあまり差がないが、試料Bでは、経験年数が高い程、均質性試験の値に近づく傾向にある。

表6-1 ふっ素

経験年数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11年以上
試験者数	7	1	0	4	2	2	1	0	0	4	3
$ t \geq 3$ の試験者数	1	0	0	2	0	1	0	0	0	1	0

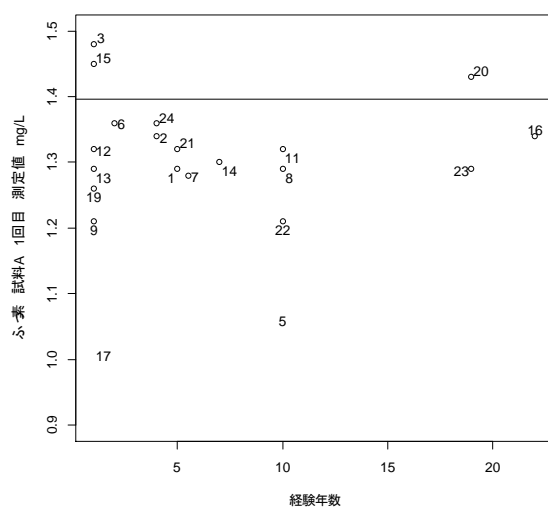


図6-9 ふっ素 1回目 試料A

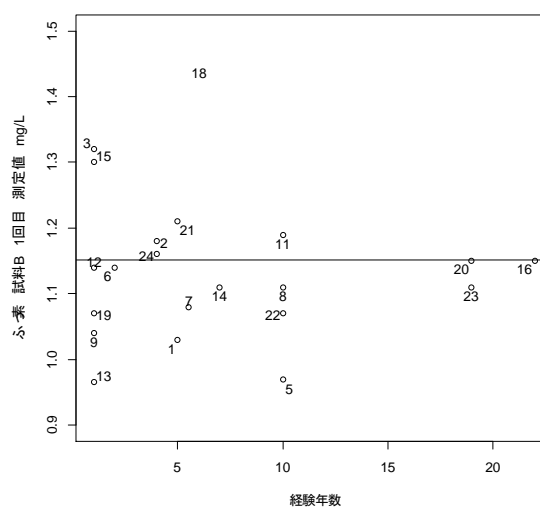


図6-10 ふっ素 1回目 試料B

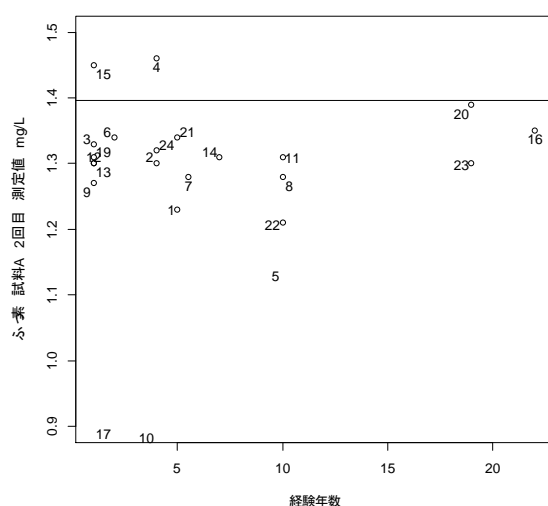


図6-11 ふっ素 2回目 試料A

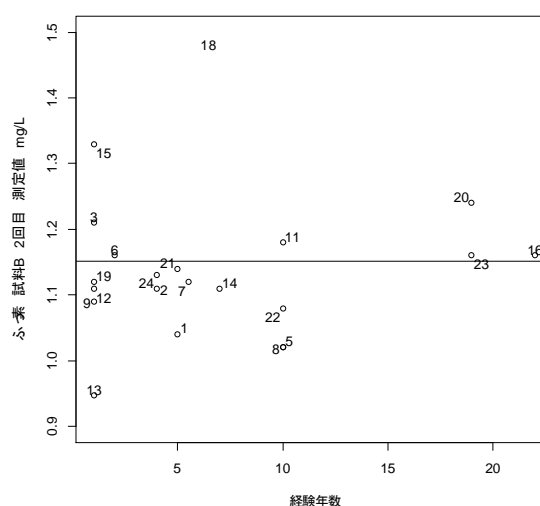


図6-12 ふっ素 2回目 試料B

6. 2. 2 ほう素

ほう素における試験者の経験年数の集計等を表6-2に示した。また、経験年数と測定値の散布図を図6-13～6-16に示し、均質性試験の値を直線で示した。番号は、事業所番号であり、プロット点のない番号は、 $|t| \geq 3$ の事業所番号である。

試料A及び試料Bにおいて、経験年数が高いほど均質性試験の値に近づく傾向にある。

表6-2 ほう素

経験年数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11年以上
試験者数	5	2	4	2	2	0	1	1	0	2	2
$ t \geq 3$ の試験者数	1	0	0	1	1	0	0	0	0	2	0

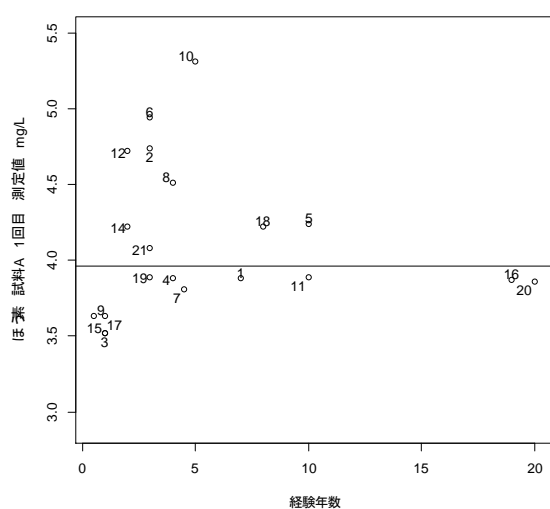


図6-13 ほう素 1回目 試料A

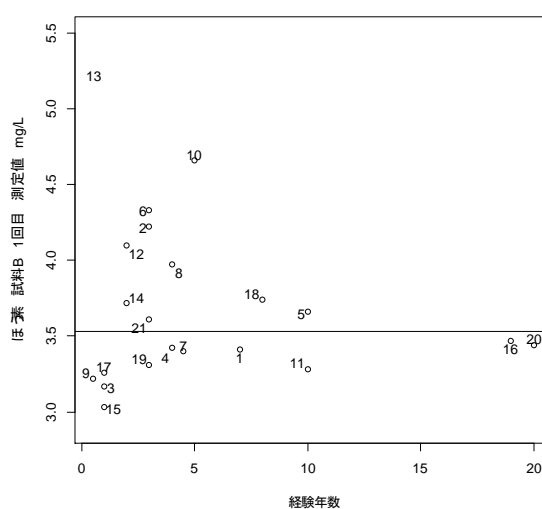


図6-14 ほう素 1回目 試料B

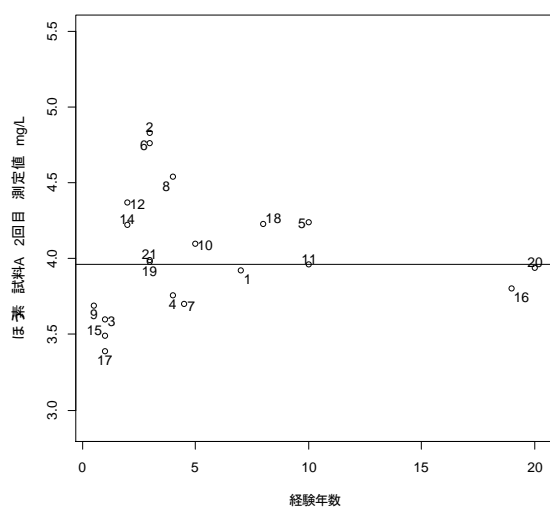


図6-15 ほう素 2回目 試料A

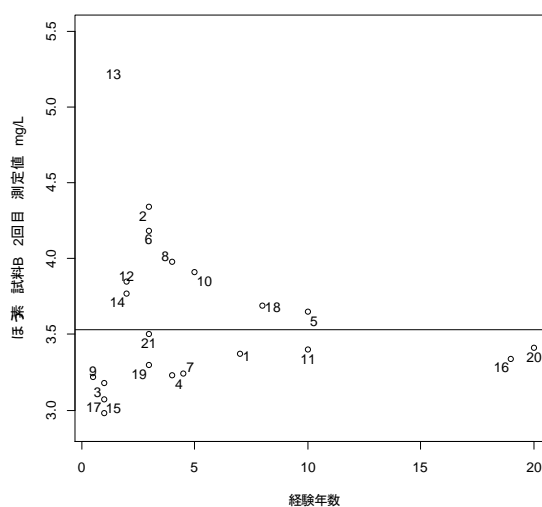


図6-16 ほう素 2回目 試料B

6. 3 試験方法

ふっ素における試験方法の集計等を表6-3に示し、ほう素における試験方法の集計等を表6-4に示した。

ふっ素は、オートアナライザーでの差が少ない。装置管理ができていれば分析者が違ってもある程度安定した値が求められる手法と思われる。イオンクロマトグラフ法やイオン電極法は今回のようなマトリックスが少ない試料には前処理を行わずにこれらの方法を適用することも考えられるが、環境分析では、原則的に試料を蒸留しなければならない。イオンクロマトの分離カラムによっては、ウォーターディップや有機酸の影響を受けやすく、イオン電極法は緩衝液を加えてpHを調節しなければならない。

ほう素は、ICP-AESが最も多く、 $\mu\text{g/L} \geq 3$ の事業所数も1事業所と少なかった。その事業所は、高い値に偏っており、コンタミネーションの疑いがある。吸光光度法は、2事業所でいずれも試験所間で外れている。ICPの方がばらつきが小さいため、その影響により外れた結果になったと思われる。

表6-3 ふっ素

試験方法	吸光光度法	オートアナライザー	イオンクロマトグラフ	イオン電極法
事業所数	14	6	2	2
$\mu\text{g/L} \geq 3$ の事業所数	3	0	1	1

表6-4 ほう素

試験方法	吸光光度法	ICP-AES	ICP-MS
事業所数	3	15	3
$\mu\text{g/L} \geq 3$ の事業所数	2	1	0

6. 4 試料の前処理

ふっ素及びほう素における試料の前処理の集計等を表6-5及び表6-6に示した。

ふっ素は、蒸留の有無で平均値を比較した場合、蒸留操作有の方がやや設定値に近い値が得られている。

ほう素は、JISでは酸分解が指定されていないが、採用している事業所が見受けられた。作業工程が増えることでコンタミネーションも懸念されるが、酸分解での結果は良好であった。

表6-5(1) ふっ素

事業所番号		1	2	3	4	5	6	7	8
蒸留	蒸留の有無	無	有	有	有	有	無	有	無
	方法	—	水蒸気	水蒸気	水蒸気	水蒸気	—	水蒸気	—
検水・蒸留液量	検水量 (mL)	—	100	50	50	40	—	100	—
	蒸留液量 (mL)	—	250	250	250	250	—	250	—
希釈 (倍)		—	—	—	—	—	—	—	—
発色分取量 (mL)		10	30	—	—	30	—	—	10
分析方法		ABS	ABS	ABS	イオン電極	ABS	AA	イオン濃度	ABS
$\mu\text{g/L} \geq 3$					★	★			

表 6-5(2) ふっ素

事業所番号		9	10	11	12	13	14	15	16
蒸留	蒸留の有無	有	無	有	有	有	有	無	無
	方法	水蒸気	—	水蒸気	AA 付属蒸留器	水蒸気	水蒸気	—	—
検水・蒸 留液量	検水量 (mL)	30	—	100	—	100	75	—	—
	蒸留液量 (mL)	250	—	250	—	250	250	—	—
希釈 (倍)		—	5	—	—	—	—	—	—
発色分取量 (mL)		30	—	30	—	30	30	—	30
分析方法		ABS	IC	ABS	AA	ABS	ABS	IC	ABS
μ ≥ 3			★						

表 6-5(3) ふっ素

事業所番号		17	18	19	20	21	22	23	24
蒸留	蒸留の有無	有	有	無	有	有	無	有	有
	方法	水蒸気	—	—	水蒸気	水蒸気	—	AA 自動蒸留	AA 直接蒸留
検水・蒸 留液量	検水量 (mL)	100	30	—	50	100	—	—	—
	蒸留液量 (mL)	250	250	—	250	250	—	—	—
希釈 (倍)		—	—	—	—	—	—	—	—
発色分取量 (mL)		30	30	—	30	30	—	—	
分析方法		ABS	ABS	AA	ABS	ABS	AA	AA	AA
μ ≥ 3		★	★						

表 6-6(1) ほう素

事業所番号		1	2	3	4	5	6	7	8
試料の 分解	有無	有	有	有	無	無	無	有	無
	試薬	酸	硝酸	硝酸	—	—	—	塩酸	—
	その他	—	—	—	—	—	—	ろ過後	—
検水・ 定容量	検水量 (mL)	50	25	30	2	3	—	50	—
	定容量 (mL)	50	25	30	100	50	—	50	—
	その他	—	—	—	—	—	10 倍希釈	10 倍希釈	10 倍希釈
分析方法		ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	ICP-MS	ICP-MS	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES
μ ≥ 3									

表 6-6(2) ほう素

事業所番号		9	10	11	12	13	14	15	16
試料の 分解	有無	無	無	無	無	無	無	有	—
	試薬	—	—	—	—	—	—	酸	—
	使用量	—	—	—	—	—	—	—	—
	その他	—	—	—	—	—	—	—	—
検水・ 定容量	検水量 (mL)	—	2	5	—	2	5	—	3
	定容量 (mL)	—	—	—	—	50	100	—	15
	その他	10 倍希釈	—	—	—	ろ過後	—	—	—
分析方法		ICP-MS	ABS	ABS	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES
μ ≥ 3			★	★		★			

表 6-6(3) ほう素

事業所番号		17	18	19	20	21
試料の 分解	有無	無	無	無	無	有
	試薬	—	—	—	—	—
	使用量	—	—	—	—	—
	その他	—	—	—	—	—
検水・ 定容量	検水量 (mL)	10	1	—	—	10
	定容量 (mL)	100	50	—	—	100
	その他	発色分取量 25mL	—	—	—	—
分析方法		ABS	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES
$ \Delta \geq 3$						

6. 5 試料の希釈等に使用した水

ふっ素における試料の希釈等に使用した水の集計等を表 6-7 に示し、ほう素における試料の希釈等に使用した水の集計等を表 6-8 に示した。

ふっ素では、蒸留水、イオン交換水、超純水とほぼ同程度に用いられている。超純水で $|\Delta| \geq 3$ であるデータが比較的多かった。ほう素では、超純水が多く、蒸留水では、設定値に近い回答が得られた。

表 6-7 ふっ素

使用水	蒸留水	イオン交換水	精製水 (市販水)	超純水	純水	RO 浸透膜 イオン交換水
事業所数	8	5	0	7	2	1
$ \Delta \geq 3$ の事業所数	1	0	—	3	0	1

表 6-8 ほう素

使用水	蒸留水	イオン交換水	精製水 (市販水)	超純水	純水	RO 浸透膜 処理水
事業所数	6	3	0	11	0	1
$ \Delta \geq 3$ の事業所数	1	0	—	2	—	0

6. 6 標準原液の調製

ふっ素における標準原液の調製の集計等を表 6-9 に示し、ほう素における標準原液の調製の集計等を表 6-10 に示した。メーカー製標準原液の使用が多いが、特徴はないようである。

表 6-9 ふっ素

使用水	メーカー製標準液	自社調製
事業所数	19	5
$ \Delta \geq 3$ の事業所数	4	1

表 6-10 ほう素

使用水	メーカー製標準液	自社調製
事業所数	20	1
$ \Delta \geq 3$ の事業所数	2	1

6. 7 検量線

アンケートの回答をもとにふっ素は表 6-11、ほう素は表 6-12 に検量線情報としてまとめた。

検量線情報には、最高濃度と最低濃度の比を記載した。指示値（機器による目的物質による反応指示値）も同じように最高指示値と最低指示値の比を記載した。

ここで、検量線の濃度と指示値の比例関係を調べるために、検量線比例評価値（ P ）というのを考え、次式により計算した。

$$P = \frac{y_{\max}/y_{\min}}{x_{\max}/x_{\min}}$$

P ：検量線比例評価値

y_{\max} ：最高指示値 y_{\min} ：最低指示値

x_{\max} ：最高濃度 x_{\min} ：最低濃度

すなわち、“最高濃度（ x_{\max} ）と最低濃度（ x_{\min} ）の比”の値と“最高指示値（ y_{\max} ）と最低指示値（ y_{\min} ）の比”の値が一致するとき、濃度と指示値は完全な比例関係を示し、最も理想的な直線検量線となる。このとき、検量線比例評価値（ P ）は 1 を示す。

一方、 P が 1 より大きい検量線は比例定数が大きくなる傾向がある。例えば、下に凸の二次曲線、ばらつき（特に検量線の濃度幅が大きいとき最低濃度の最低指示値が低いと影響する）の等でなる場合が考えられる。

これに対し、 P が 1 より小さい検量線は比例定数が小さくなる傾向にある。例えば、検量線幅が大きすぎて検量線に直線性がなくなっている、上に凸の二次曲線、ブランクで目的物質が大きく検出されて吸光度に上乘せになっている、ばらつき（特に検量線の濃度幅が大きいとき最低濃度の最低指示値が高いと影響する）等が考えられる。

指示値位置は、各試料の指示値をもとに検量線の中での位置（ $y_{\min} = 0 \sim y_{\max} = 1$ ）を示した。

各事業所において、 $|z| \geq 3$ になったところは、“★”印を付けた。

ふっ素及びほう素のデータを見ると 試験所間精度・試験所内精度の良好でない回答に検量線に用いた標準液の最低濃度付近で定量しているものが見受けられる。検量線の直線性が良好であるとき、不確かさが最小となるのは検量線の中央付近であるので、試料の指示値が得られる範囲（試料の指示値を上下ではさむよう標準液の濃度）に設定することが望ましい。

なお、検量線の作成において注意しなければならないのが、 x 軸と y 軸である。基本的に（特殊な最小二乗法を除く） x 軸には変動のないものを当て、 y 軸には変動のあるものを当てることになっている。つまり、 x 軸に標準物質の質量または濃度、 y 軸に機器の反応値を当てるということである。検量線は回帰直線を引くために最小二乗法で計算されるが、最小二乗法は、残差の二乗和が最小になるように計算されるので、変動する値（機器の反応値など）を y 軸に当てはめることが必要である。

検量線比例評価値では、1 より小さい値が見受けられるが、これはブランクの吸光度を補正しない結果であるものが多い。補正後の吸光度で再度、計算してみたい。また、1 より大きい値は検量線が曲線であるもの、機器の反応値と濃度の比例関係がないもの、検量線の濃度幅が大きく高濃度側では良好であるが低濃度側でばらつきがあるものが見受けられた。

検量線の散布図の状態、機器の反応値と濃度の比例関係、検量線の作成後に検量線で用いた機器の反応値を検量線の式で計算して対応する濃度にずれがないか確認する必要がある。

6. 7. 1 ふっ素

表 6-11(1) 各事業所の検量線情報（ふっ素）

事業所番号		1	2	3	4	5		6
点数（ゼロ点を含む）		7	7	6	3	6		6
最低濃度 mg/L		0.08	0.2	0.05	0.1	0.08		0.08
最高濃度 mg/L		1	4.2	1.0	10	1		1.0
最高濃度/最低濃度		12.5	21	20	—	12.5		12.5
1 回 四	最低指示値	0.046	0.035	0.016	61.0	0.042	0.041	0.0491
	最高指示値	0.742	0.728	0.458	-73.0	0.734	0.673	0.7432
	最高指示値/最低指示値	16.13	20.80	28.63	—	17.48	16.41	15.14
	検量線比例評価値	1.29	0.99	1.43	—	1.40	1.31	1.21
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—
		x	0.014738	14.542	0.46148	—	0.0149	0.01332811
		y 切片	—	-0.0023	-0.00978	—	-0.0136	0.00905880
		その他	—	—	$0.7989e^{-(0.034x)}$	—	—	—
	寄与率（決定係数）	0.9987	0.9998	0.99794	0.9998	0.9999	0.9995	0.9998
	試料 A 指示値	0.190	0.231	0.127	—	0.062	—	0.5020
	指示値位置	0.21	0.28	0.25	—	0.03	—	0.65
	\bar{e}_i ×3				★	★	—	
	試料 B 指示値	0.152	0.203	0.112	—	—	0.049	0.4214
	指示値位置	0.15	0.24	0.22	—	—	0.01	0.54
	\bar{e}_i ×3				★	—		
	\bar{e}_B ×3				★			
	\bar{e}_W ×3				★	★		
2 回 四	最低指示値	0.046	0.035	0.019	57.5	0.042	0.042	0.0508
	最高指示値	0.742	0.728	0.455	-74.4	0.726	0.734	0.7262
	最高指示値/最低指示値	16.13	20.8	23.95	—	17.29	17.48	14.30
	検量線比例評価値	1.29	0.99	1.20	—	1.38	1.40	1.14
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—
		x	0.014738	14.542	0.45833	—	0.0150	0.01371246
		y 切片	—	-0.0023	-0.00498	—	-0.0186	0.00500416
		その他	—	—	$0.7296e^{-(0.035x)}$	—	—	—
	寄与率（決定係数）	0.9987	0.9998	0.99959	0.9998	0.9999	0.9999	0.9999
	試料 A 指示値	0.181	0.225	0.116	—	0.062	—	0.4857
	指示値位置	0.19	0.27	0.22	—	0.03	—	0.64
	\bar{e}_i ×3					★	—	
	試料 B 指示値	0.153	0.191	0.106	—	—	0.060	0.4197
	指示値位置	0.15	0.23	0.20	—	—	0.03	0.55
	\bar{e}_i ×3				★	—		
	\bar{e}_B ×3				★			
	\bar{e}_W ×3					★		
重み付け		無	無	無	無	無		無
分析方法		ABS	ABS	ABS	イオン電極	ABS		AA
備考								

表 6-11(2) 各事業所の検量線情報（ふっ素）

事業所番号		7	8	9	10	11	12	13
点数（ゼロ点を含む）		—	5	5	3	4	6	6
最低濃度 mg/L		—	0.08	0.002	0.05	0.1	0.05	0.08
最高濃度 mg/L		—	1	0.05	1	1.0	5	1
最高濃度/最低濃度		—	12.5	25	20	10	100	12.5
1 回 目	最低指示値	—	0.477	0.0266	0.053	0.139	0.0068	0.048
	最高指示値	—	1.170	0.7371	1.000	0.739	0.6040	0.731
	最高指示値/最低指示値	—	2.45	27.71	18.87	5.32	88.82	15.23
	検量線比例評価値	—	0.20	1.11	0.94	0.53	0.89	1.22
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—
		x	—	0.0151	14.80366	—	14.832	67.642(K1)
		y 切片	—	-0.0087	-0.00510	—	-0.004	0.884(K0)
		その他	—	—	—	—	—	—
	寄与率（決定係数）	—	1.0000	0.99994	0.99998	1.00	0.99998	1.000
	試料 A 指示値	0.51	0.610	0.0595	—	0.229	0.160	0.217
	指示値位置	—	0.19	0.05	—	0.15	0.26	0.25
	ϵ ×3				★			
	試料 B 指示値	0.43	0.583	0.0501	—	0.206	0.138	0.158
	指示値位置	—	0.15	0.03	—	0.11	0.22	0.16
	ϵ ×3				★			
	ϵ B ×3				★			
	ϵ W ×3							
2 回 目	最低指示値	—	0.520	0.0289	0.058	0.071	0.0092	0.048
	最高指示値	—	1.219	0.7457	1.000	0.747	0.6116	0.731
	最高指示値/最低指示値	—	2.34	25.80	17.24	10.52	66.48	15.23
	検量線比例評価値	—	0.19	1.03	0.86	1.05	0.66	1.22
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—
		x	—	0.0152	14.92573	—	14.952	67.642(K1)
		y 切片	—	-0.0109	-0.00272	—	-0.003	0.884(K0)
		その他	—	—	—	—	—	—
	寄与率（決定係数）	—	0.9999	0.99995	0.99987	1.00	0.99996	1.000
	試料 A 指示値	0.51	0.649	0.0658	—	0.229	0.159	0.217
	指示値位置	—	0.18	0.05	—	0.23	0.25	0.25
	ϵ ×3				★			
	試料 B 指示値	0.45	0.610	0.0561	—	0.208	0.136	0.155
	指示値位置	—	0.13	0.04	—	0.20	0.21	0.16
	ϵ ×3				★			
	ϵ B ×3				★			
	ϵ W ×3				★			
重み付け		—	無	無	無	無	無	無
分析方法		イオン濃度	ABS	ABS	IC	ABS	AA	ABS
備考					指示値が濃度である。			

表 6-11(3) 各事業所の検量線情報（ふっ素）

事業所番号		14	15	16	17	18	19	20
点数（ゼロ点を含む）		6	5	6	5	7	6	5
最低濃度 mg/L		0.12	0.25	0.04	0.08	0.04	0.1	0.08
最高濃度 mg/L		0.4	2	1	0.32	1	2	1.0
最高濃度/最低濃度		3.33	8	25	4	25	20	12.5
1 回 目	最低指示値	0.0809	0.858	0.0193	0.058	0.0268	0.10838	0.046
	最高指示値	0.2768	7.697	0.7101	0.241	0.7426	2.01044	0.723
	最高指示値/最低指示値	3.42	8.97	36.79	4.16	27.71	18.55	15.72
	検量線比例評価値	1.03	1.12	1.47	1.04	1.11	0.93	1.26
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—
		x	0.0139	3.834	14.33377	15.023	0.0150	0.03655614
		y 切片	-0.0015	—	-0.00906	—	-0.0041	0.01721792
		その他	—	—	—	—	—	—
	寄与率（決定係数）	0.9996	0.9999	0.99964	0.9991	0.9998	0.99980	0.9996
	試料 A 指示値	0.1669	—	0.577	0.184	0.0848	—	0.116
	指示値位置	0.44	—	0.81	0.69	0.08	—	0.10
	$ e \times 3$				★	★		
	試料 B 指示値	0.1422	—	0.493	0.137	0.0753	—	0.092
	指示値位置	0.31	—	0.69	0.43	0.07	—	0.07
	$ e \times 3$				★	★		
	$ e_B \times 3$				★	★		
	$ e_W \times 3$							
2 回 目	最低指示値	0.0829	0.854	0.0190	0.059	0.0209	0.09569	0.046
	最高指示値	0.2919	7.695	0.7055	0.240	0.7201	2.00008	0.723
	最高指示値/最低指示値	3.52	9.01	37.13	4.07	34.45	20.90	15.72
	検量線比例評価値	1.06	1.13	1.49	1.02	1.38	1.05	1.26
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—
		x	0.0146	3.835	14.23878	14.986	0.0147	0.03575612
		y 切片	-0.0036	—	-0.00889	—	-0.073	0.02823386
		その他	—	—	—	—	—	—
	寄与率（決定係数）	0.9992	0.9998	0.99965	0.9981	0.9990	0.99968	0.9996
	試料 A 指示値	0.1728	—	0.578	0.080	0.0819	—	0.113
	指示値位置	0.43	—	0.81	0.12	0.09	—	0.10
	$ e \times 3$				★	★		
	試料 B 指示値	0.1466	—	0.492	0.076	0.0719	—	0.100
	指示値位置	0.30	—	0.69	0.09	0.07	—	0.08
	$ e \times 3$				★	★		
	$ e_B \times 3$				★	★		
	$ e_W \times 3$				★	★		
重み付け		無	無	無	無	無	—	無
分析方法		ABS	IC	ABS	ABS	ABS	AA	ABS
備考								

表 6-11(4) 各事業所の検量線情報（ふっ素）

事業所番号		21	22	23	24
点数（ゼロ点を含む）		5	5	7	5
最低濃度 mg/L		0.13	0.1	0.05	0.08
最高濃度 mg/L		1.0	5.0	2.0	2.0
最高濃度/最低濃度		7.69	50	40	25
1 回 Ⅲ	最低指示値	0.048	0.0020	0.04827	0.011
	最高指示値	0.439	0.1543	2.00223	0.240
	最高指示値/最低指示値	9.15	77.15	41.48	21.82
	検量線比例評価値	1.19	1.54	1.04	0.87
	検量線の式	x ²	—	—	—
		x	67.579	0.0312	8.602893
		y 切片	0.5834	-0.0024	-0.0095495
		その他	—	—	—
	寄与率（決定係数）	0.9988	0.9998	0.99996	0.99998
	試料 A 指示値	0.226	—	1.28850	0.164
	指示値位置	0.46	—	0.63	0.67
	㌒×3				
	試料 B 指示値	0.207	—	1.11486	0.139
	指示値位置	0.41	—	0.55	0.56
	㌒×3				
	㌒B×3				
	㌒W×3				
2 回 Ⅲ	最低指示値	0.048	0.0026	0.03905	0.012
	最高指示値	0.439	0.1429	1.99224	0.252
	最高指示値/最低指示値	9.15	54.96	51.02	21
	検量線比例評価値	1.19	1.10	1.28	0.84
	検量線の式	x ²	—	—	—
		x	67.083	0.0286	8.63868
		y 切片	0.4825	-0.0007	-0.0104583
		その他	—	—	—
	寄与率（決定係数）	0.9992	0.9999	0.99990	0.00072
	試料 A 指示値	0.232	—	1.29508	0.165
	指示値位置	0.47	—	0.64	0.64
	㌒×3				
	試料 B 指示値	0.196	—	1.15756	0.141
	指示値位置	0.38	—	0.57	0.54
	㌒×3				
	㌒B×3				
	㌒W×3				
重み付け		無	無	無	無
分析方法		ABS	AA	AA	AA
備考					

6. 7. 2 ほう素

表 6-12(1) 各事業所の検量線情報（ほう素）

事業所番号		1	2	3	4	5		6
点数（ゼロ点を含む）		6	6	6	5	4		5
最低濃度 mg/L		0.02	0.5	0.1	0.005	0.01		0.1
最高濃度 mg/L		5.00	8.0	6.0	0.25	0.5		1
最高濃度/最低濃度		250	16	60	50	50		10
1 回 目	最低指示値	554.03	11629	177.2	2.706	0.00782	0.008918	1236.11
	最高指示値	131450	191152	9485	103.5	0.3364	0.3706	8981.50
	最高指示値/最低指示値	237.26	16.44	53.53	38.25	43.02	41.56	7.27
	検量線比例評価値	0.95	1.03	0.89	0.76	0.86	0.83	0.73
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—
		x	26262	23760.7	1578.6	0.6710	0.7850	8637.2
		y 切片	-12.4	112.0	7.3	0.001035	0.001403	339.5
		その他	—	—	—	—	—	—
	寄与率（決定係数）	0.999994	0.9999	0.999991	1.000	1.000	1.000	0.999884
	試料 A 指示値	101884	112720	5546	32.29	0.1702081	—	4608.084
	指示値位置	0.77	0.56	0.58	0.29	0.49	—	0.44
	ϵ ×3						—	
	試料 B 指示値	83293	100411	4988	28.51	—	0.1619143	4081.06
	指示値位置	0.63	0.49	0.52	0.26	—	0.42	0.37
	ϵ ×3					—		
	ϵ B ×3							
	ϵ W ×3							
2 回 目	最低指示値	508.43	11733	168.1	※25.11	0.005841	0.005859	1108.63
	最高指示値	122670	192070	9630	113.3	0.2508	0.2601	8617.96
	最高指示値/最低指示値	241.27	16.37	57.29	4.51	42.94	44.39	7.77
	検量線比例評価値	0.97	1.02	0.95	0.90	0.89	0.89	0.78
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—
		x	24430	23677.3	1604.3	0.5005	0.5189	8681.3
		y 切片	-13.66	138.1	-3.0	0.0006106	0.0005494	239.7
		その他	—	—	—	—	—	—
	寄与率（決定係数）	0.999958	0.9999	0.999991	1.000	1.000	1.0000	0.999922
	試料 A 指示値	102935	114428	5749	35.42	0.1265507	—	4367.412
	指示値位置	0.84	0.57	0.59	0.12	0.49	—	0.43
	ϵ ×3						—	
	試料 B 指示値	82317	102871	5081	30.97	—	0.1131821	3868.682
	指示値位置	0.67	0.51	0.52	0.07	—	0.42	0.37
	ϵ ×3					—		
	ϵ B ×3							
	ϵ W ×3							
重み付け		1/Conc	無	無	1/(SD*SD)	無		無
分析方法		ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	ICP-MS	ICP-MS		ICP-AES
備考					※2 回目の検量線で最低濃度は 0.05mg/L である。			

表 6-12(2) 各事業所の検量線情報（ほう素）

事業所番号		7	8	9	10	11	12	13
点数（ゼロ点を含む）		5	6	5	5	6	5	5
最低濃度 mg/L		0.02	0.01	0.01	5	0.08	0.1	0.05
最高濃度 mg/L		1.0	1	0.5	25	1.0	1	0.50
最高濃度/最低濃度		50	100	50	5	12.5	10	10
1 回 目	最低指示値	0.01886	440.032	0.74196749	0.071	0.038	599.796	15.593
	最高指示値	1.0007	35852.9	40.0971435	0.453	0.501	5194.14	141.49
	最高指示値/最低指示値	53.06	81.48	54.04	6.38	13.18	8.66	9.07
	検量線比例評価値	1.06	0.81	1.08	1.28	1.05	0.87	0.91
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—
		x	—	35717.2	0.07956544	—	19.878	5104.9
		y 切片	—	1.1	—	—	-0.007	84.5
		その他	—	—	—	—	—	—
	寄与率（決定係数）	0.999962	0.9999	0.99984	—	0.997	0.999968	0.9997
	試料 A 指示値	0.3807	16109.7	28.8534875	0.164	0.379	2320	67.14
	指示値位置	0.37	0.44	0.71	0.24	0.74	0.37	0.41
	$ e \times 3$							★
	試料 B 指示値	0.3399	14175.8	25.6491916	0.142	0.319	2005	74.00
	指示値位置	0.33	0.39	0.63	0.19	0.61	0.31	0.46
	$ e \times 3$							★
	$ e_B \times 3$							★
	$ e_W \times 3$					★		
2 回 目	最低指示値	0.01886	428.198	0.70863186	0.071	0.026	642.666	15.068
	最高指示値	1.0007	35535.4	38.3248634	0.453	0.473	5590.20	138.28
	最高指示値/最低指示値	53.06	83.0	54.08	6.38	18.19	8.70	9.18
	検量線比例評価値	1.06	0.83	1.08	1.28	1.46	0.87	0.92
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—
		x	—	35488.2	0.07594881	—	19.173	5488.1
		y 切片	—	62.4	—	—	-0.013	9317
		その他	—	—	—	—	—	—
	寄与率（決定係数）	—	0.9999	0.99977	—	0.997	0.999978	0.9998
	試料 A 指示値	0.3696	16172.0	28.0303025	0.124	0.366	2347	66.81
	指示値位置	0.36	0.45	0.73	0.14	0.76	0.34	0.42
	$ e \times 3$							★
	試料 B 指示値	0.3239	14197.5	24.4289837	0.256	0.312	2059	72.41
	指示値位置	0.31	0.39	0.63	0.48	0.64	0.29	0.47
	$ e \times 3$							★
	$ e_B \times 3$							★
	$ e_W \times 3$				★			
重み付け		無	無	無	無	無	無	無
分析方法		ICP-AES	ICP-AES	ICP-MS	ABS	ABS	ICP-AES	ICP-AES
備考								

表 6-12(3) 各事業所の検量線情報（ほう素）

事業所番号		14	15	16	17	18	19	20	21
点数（ゼロ点を含む）		7	4	6	4	5	4	7	8
最低濃度 mg/L		0.1	1	0.1	0.14	0.02	0.05	0.05	0.05
最高濃度 mg/L		1.0	5	3.0	0.43	0.2	2.0	10	0.80
最高濃度/最低濃度		10	5	30	3.07	10	40	200	16
1 回 目	最低指示値	4694.08	—	0.030671	0.100	0.176568	107	0.00097	879.951
	最高指示値	47654.7	—	0.628129	0.295	1.73833	2908	0.15427	13253.8
	最高指示値/最低指示値	10.15	—	20.48	2.95	9.85	27.18	159.04	15.06
	検量線比例評価値	1.02	—	0.68	0.96	0.98	0.68	0.80	0.94
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—	—
		x	47327.0	—	4.853	19.929	8.665	1447.2	0.015304
		y 切片	75.6	—	-0.053048	—	-0.0034	28.5	0.000218
		その他	—	—	—	—	—	—	—
	寄与率（決定係数）	0.9999	—	0.999962	0.9990	0.9996	0.999876	1.000	0.999823
	試料 A 指示値	10055.7	—	0.170406	0.271	0.737989	1151.5	0.05929	6706.58
	指示値位置	0.12	—	0.23	0.88	0.36	0.37	0.38	0.47
	ℓ _d ×3								
	試料 B 指示値	8885.06	—	0.153900	0.252	0.654929	985	0.05281	5970.65
	指示値位置	0.10	—	0.21	0.78	0.31	0.31	0.34	0.41
	ℓ _d ×3								
	ℓ _B ×3								
	ℓ _W ×3								
2 回 目	最低指示値	4546.36	—	0.029858	0.104	0.176249	90.7	0.00084	829.893
	最高指示値	45948.9	—	0.593535	0.300	1.73296	2657	0.12520	13080.6
	最高指示値/最低指示値	10.11	—	19.88	2.88	9.83	29.29	149.05	15.76
	検量線比例評価値	1.01	—	0.66	0.94	0.98	0.73	0.75	0.99
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—	—
		x	45706.7	—	5.1396	20.314	8.637	1327.3	0.0128503
		y 切片	62.3	—	-0.054751	—	-0.0009	24.3	0.000185
		その他	—	—	—	—	—	—	—
	寄与率（決定係数）	0.9999	—	0.999970	0.9988	0.9999	0.999711	1.000	0.999601
	試料 A 指示値	9707.54	—	0.158788	0.260	0.74770	1078.5	0.04943	6523.24
	指示値位置	0.12	—	0.23	0.80	0.37	0.38	0.39	0.46
	ℓ _d ×3								
	試料 B 指示値	8682.74	—	0.140814	0.240	0.651381	899.5	0.04354	5716.71
	指示値位置	0.10	—	0.20	0.69	0.31	0.32	0.34	0.40
	ℓ _d ×3								
	ℓ _B ×3								
	ℓ _W ×3								
重み付け		無	無	無	無	無	無	1/conc	無
分析方法		ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	ABS	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES
備考									

6. 8 操作ブランク

アンケートの回答をもとに表6-13～表6-14にまとめた。

㊦ ≥ 3 が1 つでもある事業所には“★”印を付けた。

6. 8. 1 ふっ素

特徴は見られなかった。

表6-13(1) 操作ブランクの集計（ふっ素）

事業所番号	1	2	3	4	5	6	7	8
操作ブランク値 mg/L	—	<0.2	—	—	—	0.0091 0.0050	—	0
補正の有無	—	無	—	—	—	有	—	無
毎回のブランク値の確認	無	有	無	無	無	有	—	有
㊦ ≥ 3				★	★			

表6-13(2) 操作ブランクの集計（ふっ素）

事業所番号	9	10	11	12	13	14	15	16
操作ブランク値 mg/L	—	0	—	0	0.00	0.2656	0	0.00
補正の有無	—	無	無	無	有	有	無	有
毎回のブランク値の確認	無	有	—	有	有	有	有	有
㊦ ≥ 3		★						

表6-13(3) 操作ブランクの集計（ふっ素）

事業所番号	17	18	19	20	21	22	23	24
操作ブランク値 mg/L	0	0.43 0.39	—	0	0.047	0	0	0.047
補正の有無	無	無	—	無	無	有	無	無
毎回のブランク値の確認	有	有	無	有	有	有	有	有
㊦ ≥ 3	★	★						

6. 8. 2 ほう素

ブランク補正有の方が、ばらつき・偏りとも少なかった。

表6-14(1) 操作ブランクの集計（ほう素）

事業所番号	1	2	3	4	5	6	7	8
操作ブランク値 mg/L	0.0016 0.0032	< 0.5	—	—	—	—	-0.0003	0.00216
補正の有無	有	無	—	—	—	—	有	有
毎回のブランク値の確認	有	有	無	無	無	無	有	有
㊦ ≥ 3								

表6-14(2) 操作ブランクの集計（ほう素）

事業所番号	9	10	11	12	13	14	15	16
操作ブランク値 mg/L	0.0015	—	—	0.019	0.0000	0	0.0014	0.00
補正の有無	有	—	無	有	有	有	有	有
毎回のブランク値の確認	有	—	—	有	有	有	有	有
㊦ ≥ 3		★	★		★			

表 6-14(3) 操作ブランクの集計（ほう素）

事業所番号	17	18	19	20	21
操作ブランク値 mg/L	0.1806 0.1732	0.00163	-0.007	0	0.005716
補正の有無	有	有	有	無	有
毎回のブランク値の確認	有	有	有	有	有
$ x \geq 3$					

7. まとめ

7. 1 ふっ素

ふっ素は概ね正規分布に近い分布を示していた。また、蒸留操作を行ったほうがやや設定値に近い値を示した。今回の試料にはマトリックスとして塩化ナトリウムが0.5%含まれていたため、蒸留操作を行うことにより塩化水素が発生する。蒸留中は、留出液を常に微アルカリ性に保つことが重要である。

蒸留に使用する二酸化けい素の加熱処理後からの保管時間によって回収率が変わるので注意が必要である。

試験方法を比較すると、オートアナライザー法の結果は全て良好な結果を示していた。一般的な手法の蒸留－吸光度法やイオンクロマトグラフ法では、蒸留操作によるロス、発色によるハンドリング誤差、イオンクロマトグラフ法における希釈誤差及びウォーターディップによるピークの読み取り誤差など、人為的要因による操作上の誤差が発生しやすいが、オートアナライザー法は、蒸留から発色、測定までの一連の操作を自動で行っていることで誤差要因が少ないためと考えられる。

試料の性状（マトリックス）によっても分析方法を選択する必要もあるであろう。

7. 2 ほう素

今回のヒストグラムは正值に偏っているが、高値を与える要因として前処理において使用する水・ろ紙・試薬・器具からの汚染、メモリー効果対策、測定波長の選択等に留意されたい。しかし、意外と ICP-MS や酸分解が安定していることが今回の結果でわかった。また、ろ紙からの溶出（材料や洗浄回数）や検量線濃度によつての誤差が異なるため検量線の重み付けが必要かと思われる。

8. 気づいた点及び共同実験に対してのご意見

8. 1 ふっ素

- ① 蒸留中に蒸留液が酸性にかたむきやすかった。
 - 試料に塩化ナトリウムが多く含まれていたため、蒸留時に塩酸となり、酸性に傾いたと思われる。
- ② マトリックスが小さかったためか、繰り返し結果のバラツキがほとんどありませんでした。
 - 操作上の誤差も少なかったものと考えられる。
- ③ 流出量調整がむずかしい（火の加減、季節による部屋の温度 等）
 - 装置のセッティング、部屋のコンディションを出来るだけ一定に保つ検討をする。
 - 部屋の温度にあわせた火力の調整も検討する（季節ごとの最適条件を決めておく）。
- ④ n 数を増やしたかったため、2 回目は、1 回目よりも検水量を少なくした。試料量を多くしてほしい。
- ⑤ 試料が 500mL と少なく感じました。
 - 埼環協により試薬メーカーに依頼して試料の調製を行っており、価格の問題もあるが、検討する。

8. 2 ほう素

- ① 測定方法により数値に差が出るのかまとめられるでしょうか。また、さらなる高マトリックス試料での測定方法による差がどの程度になるのかも興味があります。
 - 各測定方法のデータ数がある程度揃っていれば可能であるが、測定方法は各事業所で違うため困難である。各測定方法を色分けしたヒストグラムを作成したが、網掛けができないため、本報告書には記載しなかった。高マトリックスに関しては、適当な濃度設定が難しいと思われるが、検討する。

平成 25 年度 共同実験 参加事業所

株式会社 アクアパルス
株式会社 エスク横浜分析センター
株式会社 オオスミ
化工機プラント環境エンジ 株式会社
株式会社 神奈川環境研究所
三友プラントサービス 株式会社 第二工場 分析室
三友プラントサービス 株式会社 横浜工場
JFE テクノリサーチ 株式会社
JFE 東日本ジーエス 株式会社
株式会社 湘南分析センター
株式会社 総合環境分析
株式会社 相新 日本環境調査センター
株式会社 タツタ環境分析センター 神奈川事業所
株式会社 タツノ
株式会社 テルム
東芝ナノアナリシス 株式会社
株式会社 ニチュ・テクノ
株式会社 日本水処理技研
富士産業 株式会社
ムラタ計測器サービス 株式会社
株式会社 横須賀環境技術センター

(五十音順・この順番は事業所番号順ではありません)