

平成22年度  
外部精度管理評価結果  
(水質)  
(ひ素)

平成22年11月

社団法人 静岡県計量協会  
環境計量証明部会 技術グループ第1委員会

# 平成22年度 外部精度管理評価結果

静計協技術第1グループ

1.実施年月 平成22年9月

2.参加事業者数 32事業所

## 3.配布試料

ひ素の模擬排水として、0.1%アルセナゾⅢおよび硝酸を添加し調製した。

調製濃度はひ素として高濃度試料Aが0.08mg/L、低濃度試料Bとして0.04mg/Lとした。

## 4.分析方法

分析法は下記の分析法から各事業所が選択して実施した。

### ひ素前処理法

- 1 硝酸－硫酸
- 2 硝酸－硫酸－過マンガン酸カリウム
- 3 硝酸－過塩素酸
- 4 その他

### ひ素測定法

- |   |                 |                     |
|---|-----------------|---------------------|
| 1 | JIS K 0102 61.1 | ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法 |
| 2 | JIS K 0102 61.2 | 水素化物発生原子吸光法         |
| 3 | JIS K 0102 61.3 | 水素化物発生ICP発光分光分析法    |
| 4 | JIS K 0102 61.4 | ICP質量分析法            |

## 5.評価結果

### (1)報告値の解析方法

各事業所の報告値からZスコアを算出した。この方法は、ISO/IECガイド43-1(JIS Q 0043-1)付属書Aに記載されている統計手法である。Zスコアの算出にはメジアン及び正規四分位数法(ロバスト法)を用いた。

### (2)判定基準

Zスコアの判定基準は、ISO/IECガイド43-1に従い下記の通りとした。

- |               |      |
|---------------|------|
| $ Z  \leq 2$  | 満足   |
| $2 <  Z  < 3$ | 疑わしい |
| $3 \leq  Z $  | 不満足  |

### (3)Zスコアによる評価結果の概要

Zスコアの範囲	試料A	試料B	試験所間	試験所内
$ Z  \leq 2$	25	27	26	28
$2 <  Z  < 3$	5	1	4	3
$3 \leq  Z $	2	4	2	1

#### ①試料、試験所間、または試験所内のZスコアについての単純評価

試料と試験所間のZスコアに関しては、

$3 \leq Z$  の場合は大きい方に偏っている。

$Z \leq -3$  の場合は小さい方に偏っている。

また、試験所内のZスコアに関しては、

$3 \leq |Z|$  の場合はばらつきが大きい。

(4)各事業所が選択した分析法

ひ素前処理法

1 硝酸－硫酸	11 事業所
2 硝酸－硫酸－過マンガン酸カリウム	14 "
3 硝酸－過塩素酸	0 "
4 その他	7 "

ひ素測定法

1 JIS K 0102 (ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法)	4 事業所
2 JIS K 0102 (水素化物発生原子吸光法)	15 "
3 JIS K 0102 (水素化物発生ICP発光分光分析法)	9 "
4 JIS K 0102 (ICP質量分析法)	4 "

(5)各事業所報告値の統計解析結果について

1. 繰り返し回数を2回以上で報告することを期待したが、1回で報告した3事業所があった。
2. 有効数字3桁のところを、2桁で報告した事業所が、2事業所あった。
3. 変動係数は試料A:14.4%、試料B:14.7%とバラツキが多い結果となった。
4. Zスコアが「±3以上」の事業所は、試料A:2事業所、試料B:4事業所であった。
5. 試験所間でZスコアが「±3以上」の事業所は2事業所であった。
6. 試験所内でZスコアが「±3以上」の事業所は1事業所であった。
7. 試料Aと試料BのZスコアの散布図をみると、マイナス側でのばらつきが大きくなった
8. ICP－MS法による分析値が、一番設定濃度に近い値を示した。

Zスコアが「±3以上」の事業所について、以下のようなことが推定されます。

特に、測定値が低値となった場合は、①～③の原因が大きいと思われる。

- ①試料の分解が不完全である
- ②前処理に使用した硝酸が残留している
- ③測定前にAs(V)からAs(III)の還元が不十分である
- ④試料採取量、分取量等が間違っている
- ⑤濃度の計算式が間違っている

(参考)用語の説明

Q1 : 第1四分位数(25%点)

Q2 : 測定結果のデータにおける中央値(50%点) = メジアン

Q3 : 第3四分位数(75%点)

IQR : 四分位数範囲(inter-quartile-range)

$IQR \times 0.7413$  : 正規四分位数範囲(0.7413は正規分布に関連づけるための係数)

Zスコア : (測定値-メジアン)/正規四分位数範囲

# 平成22年度 精度管理評価結果

表1. ひ素の測定値とZスコア

試料 番号	試料A(高濃度)			試料B(低濃度)			試験所間			試験所内			前 処理	分 析 方 法
	報告値1	昇順 順位	Zスコア	報告値2	昇順 順位	Zスコア	報告値(1+2)	昇順 順位	Zスコア	報告値(1-2)	昇順 順位	Zスコア		
1	0.0993	32	2.162	0.0580	32	3.556	0.157	32	2.354	0.041	26	0.680	2	2
2	0.0714	14	-0.394	0.0328	9	-0.947	0.104	13	-0.612	0.039	19	0.268	1	3
3	0.0766	18	0.082	0.0387	18	0.107	0.115	18	0.008	0.038	18	0.161	2	2
5	0.0200	1	-5.103	0.0115	1	-4.753	0.032	1	-4.673	0.009	1	-4.334	1	3
6	0.0794	21	0.339	0.0358	14	-0.411	0.115	17	0.003	0.044	30	1.032	2	2
7	0.0686	11	-0.650	0.0346	13	-0.625	0.103	12	-0.668	0.034	11	-0.436	2	2
8	0.0802	25	0.412	0.0407	27	0.465	0.121	22	0.321	0.040	22	0.405	2	2
9	0.0472	3	-2.611	0.0277	6	-1.858	0.075	5	-2.248	0.020	3	-2.652	2	2
10	0.0814	26	0.522	0.0379	16	-0.036	0.119	21	0.232	0.044	29	1.017	2	2
11	0.0496	4	-2.391	0.0224	4	-2.805	0.072	4	-2.410	0.027	5	-1.475	1	3
14	0.0695	13	-0.568	0.0383	17	0.036	0.108	14	-0.411	0.031	8	-0.864	4	4
15	0.0733	15	-0.220	0.0368	15	-0.232	0.110	15	-0.282	0.037	16	-0.054	2	2
16	0.080	22	0.394	0.040	22	0.339	0.120	21	0.271	0.040	24	0.482	4	3
17	0.0518	5	-2.190	0.0162	2	-3.913	0.068	3	-2.634	0.036	14	-0.191	1	1
18	0.0563	7	-1.777	0.0255	5	-2.251	0.082	6	-1.863	0.031	7	-0.925	2	2
19	0.0765	17	0.073	0.0393	20	0.214	0.116	19	0.036	0.037	17	0.054	2	2
20	0.0791	20	0.311	0.0387	18	0.107	0.118	20	0.148	0.040	25	0.543	1	3
21	0.0779	19	0.202	0.0483	31	1.822	0.126	30	0.617	0.030	6	-1.108	2	2
22	0.0525	6	-2.125	0.0332	11	-0.875	0.086	7	-1.645	0.019	2	-2.683	4	3
23	0.0749	16	-0.073	0.0402	24	0.375	0.115	16	-0.003	0.035	12	-0.329	2	3
24	0.04	2	-3.271	0.02	3	-3.234	0.060	2	-3.081	0.020	4	-2.576	1	1
25	0.0801	23	0.403	0.0413	28	0.572	0.121	25	0.349	0.039	20	0.298	4	4
26	0.0648	8	-0.999	0.0322	8	-1.054	0.097	9	-1.014	0.033	10	-0.650	2	2
27	0.0656	9	-0.925	0.0343	12	-0.679	0.100	10	-0.852	0.031	9	-0.848	1	3
29	0.0842	30	0.779	0.0405	26	0.429	0.125	28	0.533	0.044	31	1.047	4	4
30	0.0660	10	-0.889	0.0305	7	-1.358	0.097	8	-1.042	0.036	13	-0.206	1	1
31	0.0825	28	0.623	0.0393	20	0.214	0.122	26	0.371	0.043	28	0.971	2	2
32	0.0847	31	0.825	0.0421	29	0.715	0.127	31	0.651	0.043	27	0.879	4	4
33	0.0801	23	0.403	0.0402	24	0.375	0.120	23	0.288	0.040	23	0.466	1	2
34	0.0837	29	0.733	0.0400	22	0.339	0.124	27	0.478	0.044	31	1.047	1	3
36	0.0820	27	0.577	0.0427	30	0.822	0.125	28	0.533	0.039	21	0.375	4	2
37	0.0688	12	-0.632	0.0328	9	-0.947	0.102	11	-0.757	0.036	15	-0.130	1	1
Q <sub>1</sub>	0.0654			0.0327			0.097			0.031				
Q <sub>2</sub>	0.0757			0.0381			0.115			0.037				
Q <sub>3</sub>	0.0801			0.0402			0.121			0.040				
IQR	0.0147			0.0076			0.024			0.009				
IQR × 0.7413	0.0109			0.0056			0.017902			0.006542				
変動係 数%	14.4			14.7			15.5			17.8				

N= 32

Excel の計算式

Q1 : QUARTILE("データの範囲",1)

Q2 : MEDIAN("データの範囲")

Q3 : QUARTILE("データの範囲",3)

データ区間	事業所数
0.01	0
0.02	1
0.03	0
0.04	1
0.05	2
0.06	3
0.07	6
0.08	9
0.09	9
0.10	1
次の級	0

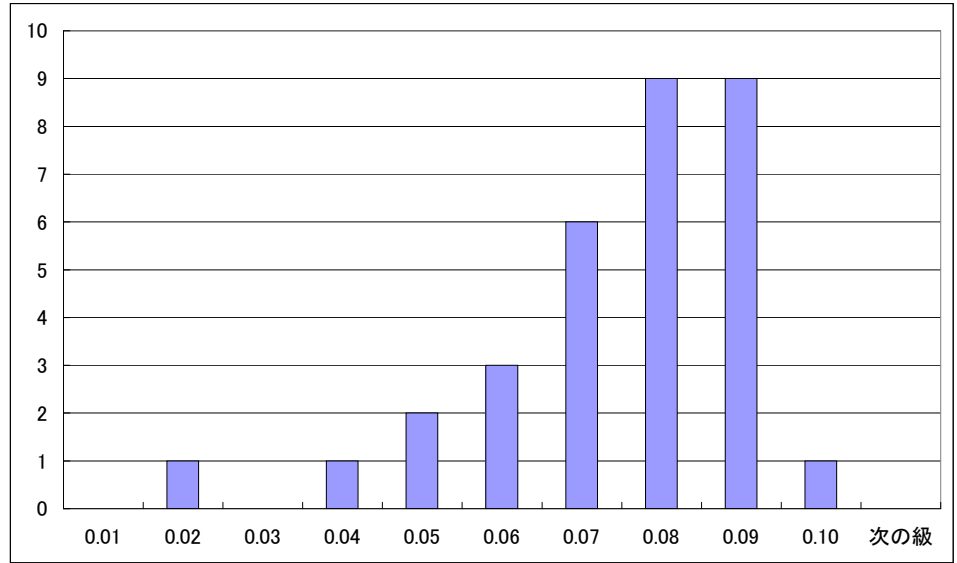


図1. 試料Aのヒストグラム

データ区間	事業所数
0.01	0
0.02	3
0.03	3
0.04	17
0.05	8
0.06	1
0.07	0
0.08	0
0.09	0
0.10	0
次の級	0

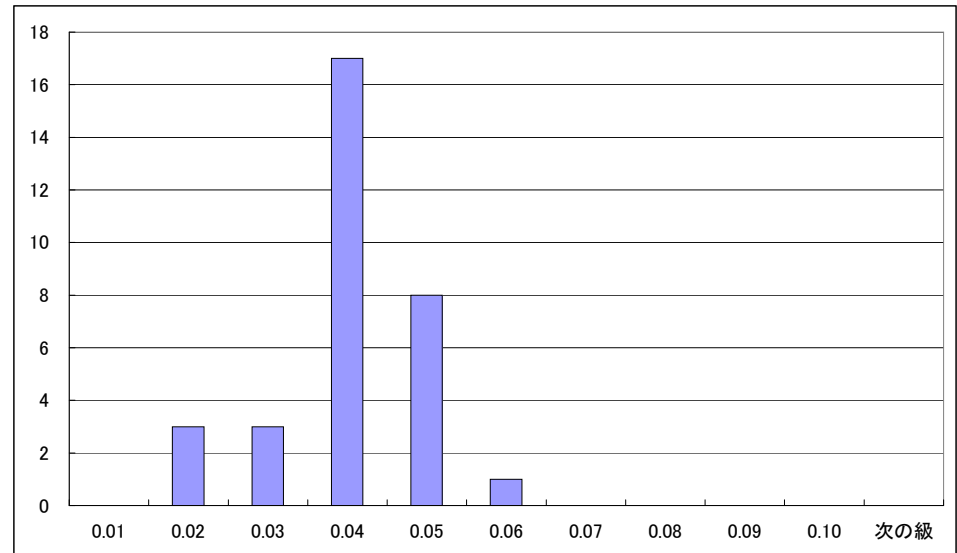


図2. 試料Bのヒストグラム

表2. 測定方法ごとの平均値の比較

測定方法	試料A	試料B
ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法	0.0567	0.0249
水素化物発生原子吸光法	0.0751	0.0385
水素化物発生ICP発光分光分析法	0.0641	0.0325
ICP質量分析法	0.0796	0.0406

単位:[mg/L]

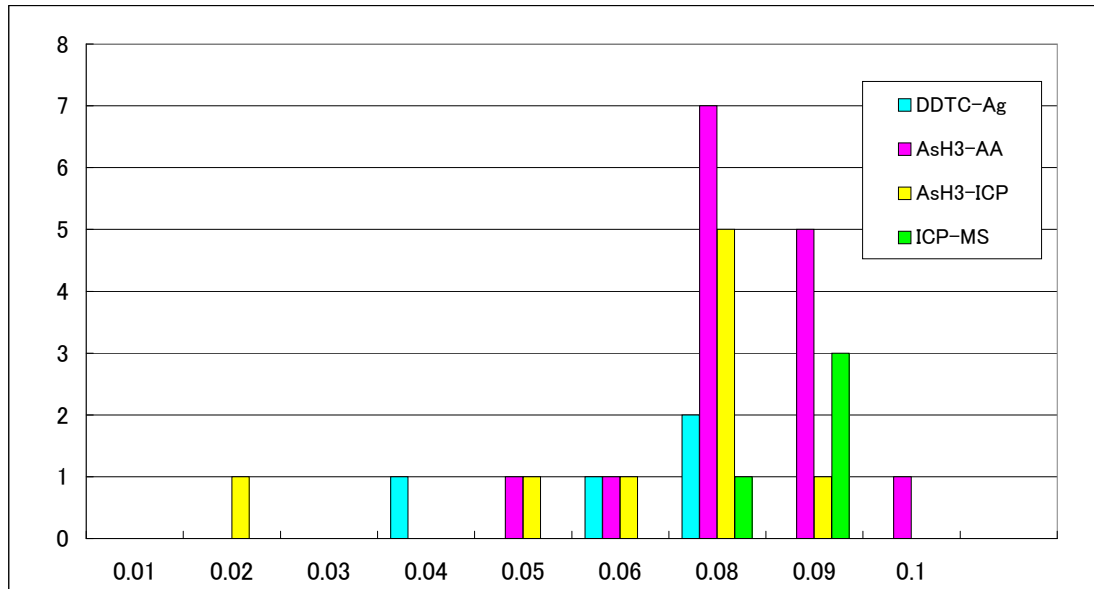


図3. 測定方法ごとのヒストグラム(試料A)

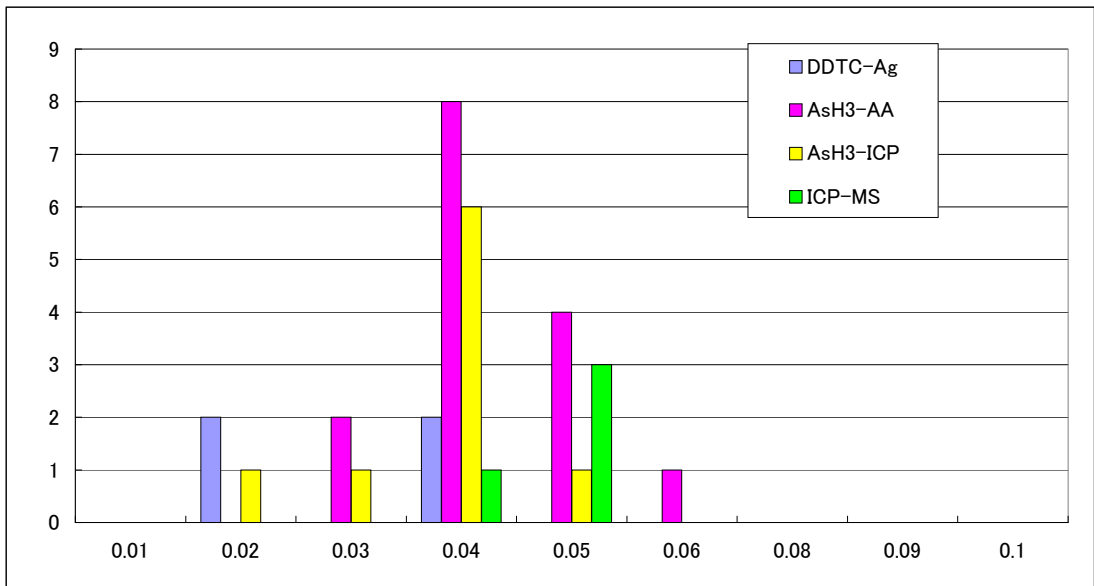


図4. 測定方法ごとのヒストグラム(試料B)

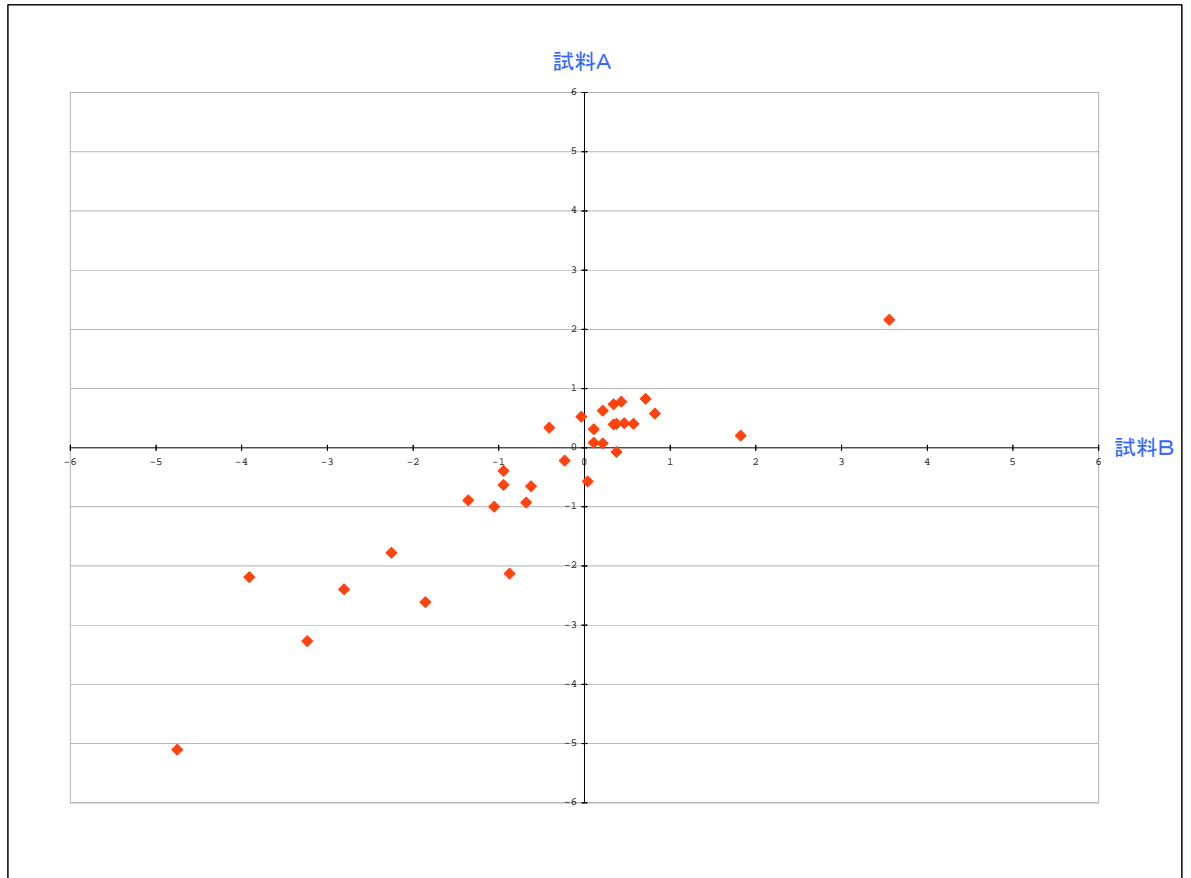


図5. 試料A(高濃度)と試料B(低濃度)のZスコア散布図

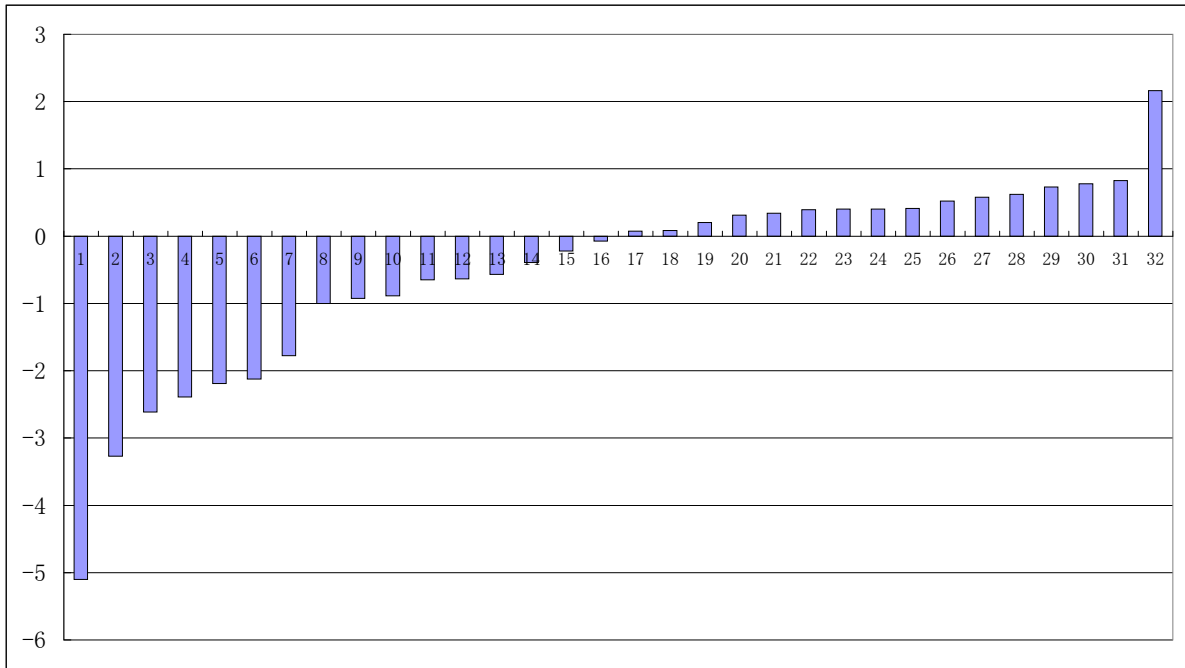


図6. 試料AのZスコア(昇順)

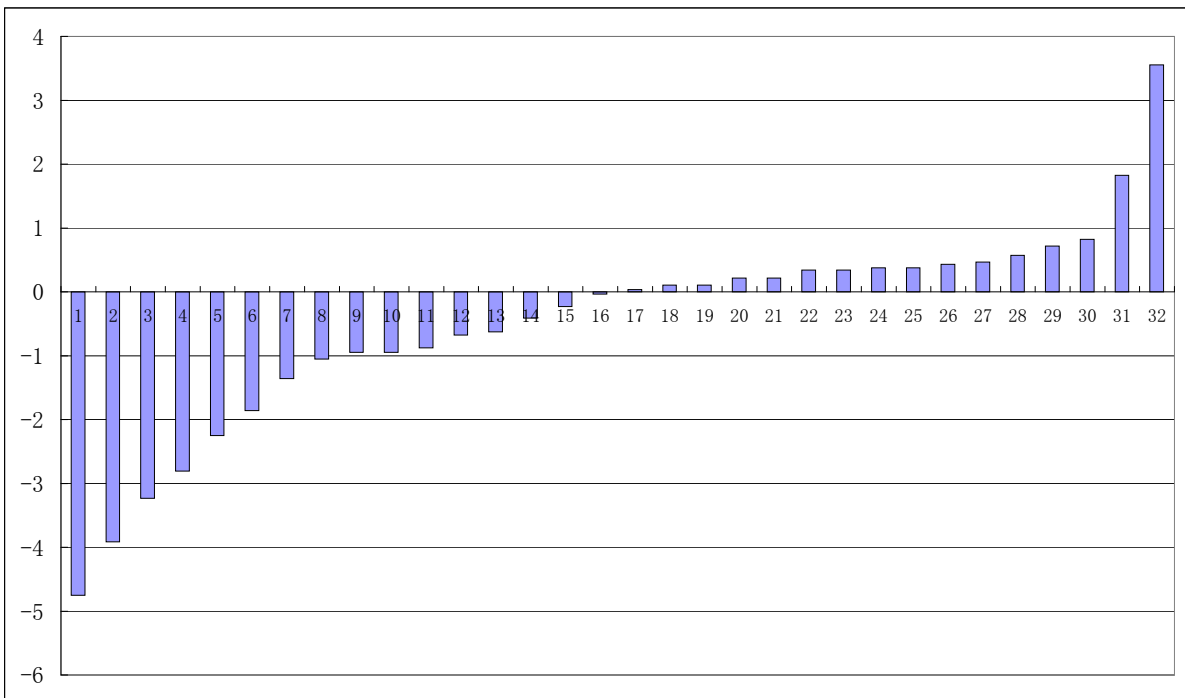


図7. 試料BのZスコア(昇順)



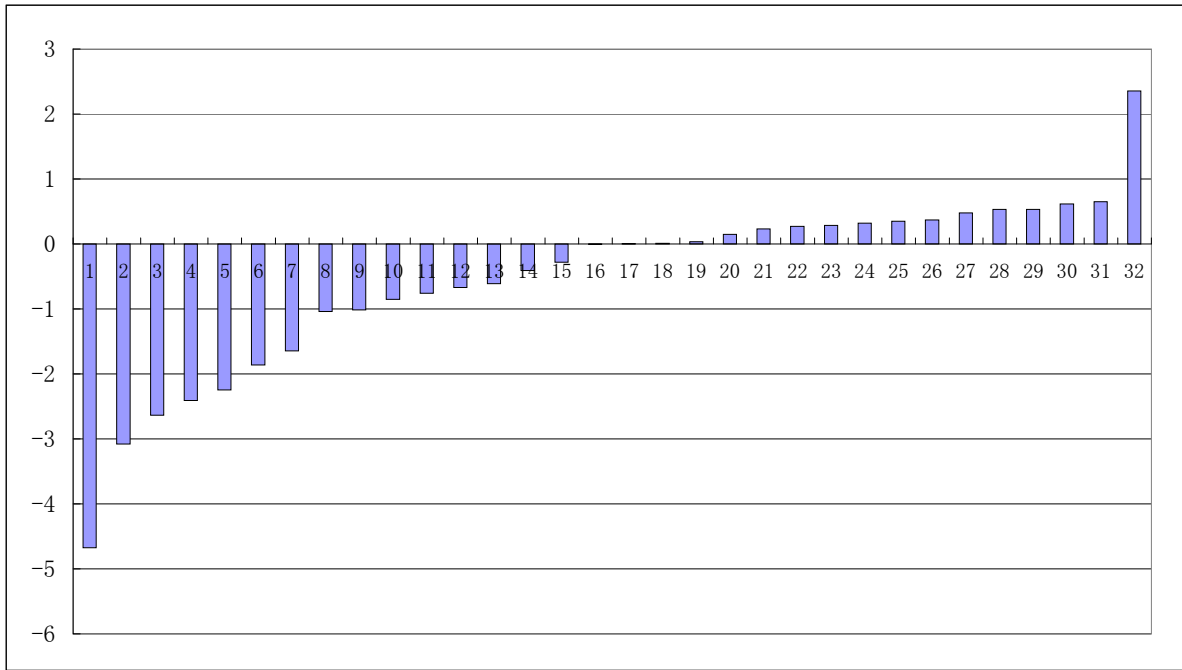


図8. 試験所間Zスコア(昇順)

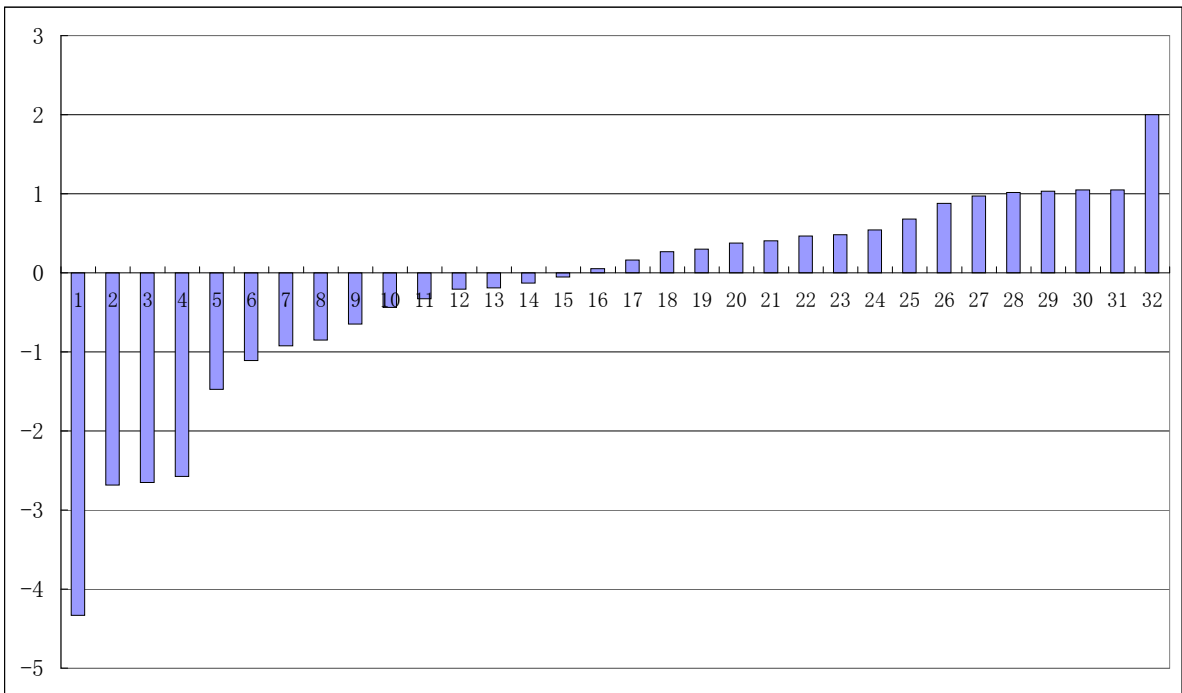


図9. 試験所内Zスコア(昇順)