

平成29年度精度管理結果報告書

(鉛、カドミウム)

平成30年2月
一般社団法人 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

1. 実施年月

平成29年11月

2. 参加事業所数

25事業所

3. 配布試料

工場排水を想定し、鉛、カドミウムともに0.1mg/L以下の濃度で調整した。

4. 分析方法

分析方法は下記の分析方法から各事業所が選択して実施した。

	鉛	事業所数	カドミウム	事業所数
1	JIS K 0102 54.17レーム原子吸光法	4	JIS K 0102 55.17レーム原子吸光法	4
2	JIS K 0102 54.2電気加熱原子吸光法	2	JIS K 0102 55.2電気加熱原子吸光法	2
3	JIS K 0102 54.3ICP発光分光分析法	10	JIS K 0102 55.3ICP発光分光分析法	10
4	JIS K 0102 54.4ICP質量分析法	9	JIS K 0102 55.4ICP質量分析法	9
5	その他	0	その他	0
	参加事業所数	25	参加事業所数	25

準備操作は下記の方法から各事業所が選択して実施した。

	鉛	事業所数	カドミウム	事業所数
1	DDTC溶媒抽出	3	DDTC溶媒抽出	3
2	APDC溶媒抽出	0	APDC溶媒抽出	0
3	キレート樹脂による分離濃縮(固相抽出)	2	キレート樹脂による分離濃縮(固相抽出)	2
4	APDC-HMA・HMDC溶媒抽出	0	APDC-HMA・HMDC溶媒抽出	0
5	実施なし(JIS K 0102 5.5による前処理のみ)	20	実施なし(JIS K 0102 5.5による前処理のみ)	20
6	その他	0	その他	0
	参加事業所数	25	参加事業所数	25

5. 分析結果

	鉛		カドミウム	
	試料A	試料B	試料A	試料B
報告数	25	25	25	25
最大値(mg/L)	0.0585	0.0773	0.0448	0.0600
最小値(mg/L)	0.0394	0.0438	0.0333	0.0417
ロバストな変動係数(%)	5.7	6.2	7.3	8.5
中央値(mg/L)	0.0510	0.0602	0.0396	0.0513

6. 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/IEC17043付属書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/IEC17043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

☆ 鉛

Zスコアの範囲	試料A	試料B	試験所間	試験所内
$ Z \leq 2$	19	19	20	18
$2 < Z < 3$	3	4	3	5
$3 \leq Z $	3	2	2	2

☆ カドミウム

Zスコアの範囲	試料A	試料B	試験所間	試験所内
$ Z \leq 2$	23	24	25	21
$2 < Z < 3$	2	1	0	2
$3 \leq Z $	0	0	0	2

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) 各事業所報告値の統計解析結果について

(鉛)

濃度は試料Aが0.05mg/L、試料Bが0.06mg/Lで調整した。試料Aは範囲0.0394～0.0585mg/L、変動係数5.7%、試料Bは範囲0.0438～0.0773mg/L、変動係数6.2%であった。中央値は試料Aが0.0510mg/L、試料Bが0.0602mg/Lで良好な結果であった。

Zスコアによる評価で「満足」であったのは、試料Aは25社中19社、試料Bは25社中19社であった。「疑わしい」及び「不満足」の内訳を分析方法別でみると、試料Aではフレーム原子吸光法で1社、電気加熱原子吸光法で2社、ICP発光分光分析法で2社、ICP質量分析法で1社、試料Bではフレーム原子吸光法で1社、電気加熱原子吸光法で2社、ICP発光分光分析法で2社、ICP質量分析法で1社という結果であった。

(カドミウム)

濃度は試料Aが0.04mg/L、試料Bが0.05mg/Lで調整した。試料Aは範囲0.0333～0.0448mg/L、変動係数7.3%、試料Bは範囲0.0417～0.0600mg/L、変動係数8.5%であった。中央値は試料Aが0.0396mg/L、試料Bが0.0513mg/Lで良好な結果であった。

Zスコアによる評価で「満足」であったのは、試料Aは25社中23社、試料Bは25社中24社であった。「不満足」の報告値は無く、「疑わしい」の内訳を分析方法別でみると、試料Aでは電気加熱原子吸光法で1社、ICP質量分析法で1社、試料BではICP質量分析法で1社という結果であった。

(全体を通して)

今回の試料は前回と同様に排水を想定した試料であり、妨害物質として塩化ナトリウムを200 ppm程度になるように添加した。今回の精度管理では全ての事業所が鉛及びカドミウムについて同じ前処理及び分析方法を選択していた。その結果、鉛及びカドミウムの変動係数が10%以下であり、まずまずの結果であったと思われる。カドミウムについては試料A及びBともに、Zスコアが「不満足」の評価の報告値は無かった。鉛については、Zスコアの評価が「疑わしい」及び「不満足」の報告値と分析方法との相関が認められなかった。

鉛及びカドミウムの精度管理を4回実施してきたが、事業所毎にZスコアの経年変化を確認し、プラス側又はマイナス側に偏っているようであったら、その原因を探り是正していくことに、この精度管理を利用して頂きたい。また、Zスコアの評価が「疑わしい」及び「不満足」であった試験所において報告値と分析方法の相関が認められなかったため、分析者の操作方法等に要因があるとも考えられる。今後については、検量線の作成方法等の試験方法を確認し、要因を探っていく必要があると考えられる。

表1. 鉛の測定値とZスコア

試料番号	試料A(低濃度)			試料B(高濃度)			試験所間			試験所内			分析法	準備操作
	報告値1	昇順	Zスコア	報告値2	昇順	Zスコア	報告値(1+2)	昇順	Zスコア	報告値(2-1)	昇順	Zスコア		
24	0.0437	4	-2.525	0.0501	3	-2.725	0.0938	4	-2.698	0.0064	3	-2.361	4	5
7	0.0504	10	-0.208	0.0574	6	-0.755	0.1078	7	-0.710	0.0070	4	-1.686	1	5
6	0.0479	6	-1.072	0.0553	5	-1.322	0.1032	5	-1.363	0.0074	5	-1.237	4	5
20	0.0556	22	1.591	0.0661	22	1.592	0.1217	22	1.264	0.0105	22	2.248	4	5
5	0.0544	21	1.176	0.0629	19	0.728	0.1173	19	0.639	0.0085	13	0.000	3	5
28	0.0533	18	0.796	0.0595	12	-0.189	0.1128	13	0.000	0.0062	2	-2.586	3	5
8	0.0529	16	0.657	0.0608	14	0.162	0.1137	15	0.128	0.0079	7	-0.674	4	5
21	0.0510	13	0.000	0.0602	13	0.000	0.1112	12	-0.227	0.0092	20	0.787	3	5
2	0.0531	17	0.726	0.0615	16	0.351	0.1146	17	0.256	0.0084	10	-0.112	3	5
31	0.0505	11	-0.173	0.0590	9	-0.324	0.1095	10	-0.469	0.0085	12	0.000	3	5
35	0.0535	19	0.865	0.0622	18	0.540	0.1157	18	0.412	0.0087	16	0.225	4	5
25	0.0556	22	1.591	0.0630	20	0.755	0.1186	21	0.824	0.0074	5	-1.237	4	5
26	0.0510	13	0.000	0.0620	17	0.486	0.1130	14	0.028	0.0110	24	2.810	1	1
1	0.0499	9	-0.380	0.0590	9	-0.324	0.1089	9	-0.554	0.0091	19	0.674	3	5
10	0.0415	2	-3.286	0.0499	2	-2.779	0.0914	2	-3.039	0.0084	10	-0.112	3	5
3	0.0473	5	-1.280	0.0773	25	4.614	0.1246	24	1.676	0.0300	25	24.169	1	1
16	0.0508	12	-0.069	0.0590	9	-0.324	0.1098	11	-0.426	0.0082	8	-0.337	4	5
9	0.0568	24	2.006	0.0662	23	1.619	0.1230	23	1.448	0.0094	21	1.012	1	1
15	0.0496	7	-0.484	0.0579	7	-0.621	0.1075	6	-0.753	0.0083	9	-0.225	3	5
27	0.0585	25	2.594	0.0693	24	2.455	0.1278	25	2.130	0.0108	23	2.586	2	5
17	0.0525	15	0.519	0.0614	15	0.324	0.1139	16	0.156	0.0089	17	0.450	3	5
13	0.0543	20	1.141	0.0633	21	0.836	0.1176	20	0.682	0.0090	18	0.562	4	3
12	0.0498	8	-0.415	0.0584	8	-0.486	0.1082	8	-0.653	0.0086	14	0.112	4	5
14	0.0394	1	-4.012	0.0438	1	-4.425	0.0832	1	-4.203	0.0044	1	-4.609	2	5
11	0.0416	3	-3.251	0.0502	4	-2.698	0.0918	3	-2.982	0.0086	14	0.112	3	3
Q1	0.0496			0.0579			0.1078			0.0079				
Q2	0.0510			0.0602			0.1128			0.0085				
Q3	0.0535			0.0629			0.1173			0.0091				
IQR	0.0039			0.0050			0.0095			0.0012				
IQR × 0.7413	0.0029			0.0037			0.0070			0.0009				
変動係数%	5.7			6.2			6.2			10.5				

表2. カドミウムの測定値とZスコア

試料 番号	試料A(低濃度)			試料B(高濃度)			試験所間			試験所内			分析 方法	準備 操作
	報告値1	昇順	Zスコア	報告値2	昇順	Zスコア	報告値(1+2)	昇順	Zスコア	報告値(2-1)	昇順	Zスコア		
24	0.0333	1	-2.179	0.0427	2	-1.966	0.0760	1	-1.894	0.0094	3	-1.734	4	5
7	0.0400	16	0.138	0.0513	13	0.000	0.0913	14	0.091	0.0113	15	0.096	1	5
6	0.0380	8	-0.553	0.0479	8	-0.777	0.0859	8	-0.610	0.0099	5	-1.253	4	5
20	0.0448	25	1.799	0.0560	23	1.075	0.1008	25	1.323	0.0112	13	0.000	4	5
5	0.0436	24	1.384	0.0562	24	1.120	0.0998	23	1.193	0.0126	22	1.349	3	5
28	0.0421	21	0.865	0.0529	18	0.366	0.0950	19	0.571	0.0108	10	-0.385	3	5
8	0.0405	18	0.311	0.0523	16	0.229	0.0928	16	0.285	0.0118	19	0.578	4	5
21	0.0387	9	-0.311	0.0485	9	-0.640	0.0872	9	-0.441	0.0098	4	-1.349	3	5
2	0.0425	22	1.003	0.0544	22	0.709	0.0969	22	0.817	0.0119	20	0.674	3	5
31	0.0399	15	0.104	0.0516	14	0.069	0.0915	15	0.117	0.0117	18	0.482	3	5
35	0.0420	20	0.830	0.0542	21	0.663	0.0962	20	0.726	0.0122	21	0.964	4	5
25	0.0428	23	1.107	0.0539	20	0.594	0.0967	21	0.791	0.0111	12	-0.096	4	5
26	0.0398	14	0.069	0.0533	19	0.457	0.0931	17	0.324	0.0135	24	2.216	1	1
1	0.0411	19	0.519	0.0527	17	0.320	0.0938	18	0.415	0.0116	17	0.385	3	5
10	0.0346	4	-1.729	0.0456	5	-1.303	0.0802	5	-1.349	0.0110	11	-0.193	3	5
3	0.0343	3	-1.833	0.0429	3	-1.921	0.0772	3	-1.738	0.0086	2	-2.505	1	1
16	0.0396	13	0.000	0.0510	12	-0.069	0.0906	12	0.000	0.0114	16	0.193	4	5
9	0.0372	7	-0.830	0.0474	7	-0.892	0.0846	7	-0.778	0.0102	6	-0.964	1	1
15	0.0391	11	-0.173	0.0498	10	-0.343	0.0889	10	-0.221	0.0107	9	-0.482	3	5
27	0.0400	16	0.138	0.0600	25	1.989	0.1000	24	1.219	0.0200	25	8.479	2	5
17	0.0388	10	-0.277	0.0518	15	0.114	0.0906	12	0.000	0.0130	23	1.734	3	5
13	0.0348	5	-1.660	0.0417	1	-2.195	0.0765	2	-1.829	0.0069	1	-4.143	4	3
12	0.0392	12	-0.138	0.0504	11	-0.206	0.0896	11	-0.130	0.0112	13	0.000	4	5
14	0.0338	2	-2.006	0.0444	4	-1.578	0.0782	4	-1.608	0.0106	8	-0.578	2	5
11	0.0353	6	-1.487	0.0457	6	-1.280	0.0810	6	-1.245	0.0104	7	-0.771	3	3
Q1	0.03720			0.0474			0.0846			0.01040				
Q2	0.03960			0.0513			0.0906			0.01120				
Q3	0.04110			0.0533			0.0950			0.01180				
IQR	0.00390			0.00590			0.01040			0.00140				
IQR × 0.7413	0.00289			0.00437			0.00771			0.00104				
変動 係数 %	7.3			8.5			8.5			9.3				

