

(2) 第 26 回 共同実験 水溶液中の T-Cr

クロスチェックワーキンググループ
中外テクノス(株) 赤羽 徹

平成 17 年度 精度・計量管理ワーキンググループ

GL 中外テクノス(株)	赤羽 徹
(株)上総環境調査センター	吉田 常夫
(株)新日化環境エンジニアリング	竹中 英雄
日立プラン建設サービス(株)	片岡 正治
(株)住化分析センター	菅野 一也
環境エンジニアリング(株)	森田 健志

本調査は、千葉県環境計量協会の第26回クロスチェックとして実施し、今回の測定項目は、「水溶液中のT-Cr」としました。

本クロスチェック試験の結果報告は、事業所を対象とするものです。報告値は事業所を代表する値として評価されることを御認識ください。

なお、結果報告は、参加事業所に対してはISO/IECガイド43-1に規定するzスコアを用いた統計的手法による集計結果と、その事業所のz値を報告すると共に、結果の全体像及び参加事業所名を会誌等を通して公表いたします。

個々の事業所の結果を公表することはありません。

2. 参加事業所

千葉県環境計量協会会員事業所のうち、水質濃度登録されていない事業所及びクロスチェック試験を辞退された事業所を除く40事業所にクロスチェック用試料を送付、36事業所から合計で37の回答が得られ、回答率は92.5%でした。表2-1に参加事業所名を示します。

表2-1 参加事業所名

1. 旭硝子（株）	21. （株）ダイワ
2. イカリ消毒（株）	22. 妙中鉱業（株）
3. 出光興産（株）	23. 中外テクノス（株）
4. （株）上総環境調査センター	24. （株）東京化学分析センター
5. 環境エンジニアリング（株）	25. 東京公害防止（株）
6. （株）環境管理センター	26. 東電環境エンジニアリング（株）
7. （株）環境技術研究所	27. 東洋テクノ（株）
8. キッコーマン（株）	28. （株）永山環境科学研究所
9. 京葉ガス（株）	29. ニッカウキスキー（株）
10. （株）ケミコート	30. （株）日鐵テクノリサーチ
11. 合同資源産業（株）	31. 日本軽金属（株）
12. （株）三造試験センター	32. （社）日本工業用水協会
13. 習和産業（株）	33. （株）古河電工エンジニアリングサービス
14. （株）新日化環境エンジニアリング	34. （株）三井化学分析センター
15. （株）杉田製線	35. （株）ユーベック
16. （株）住化分析センター	36. ライト工業（株）
17. 住鉱テクノリサーチ（株）	
18. 住友大阪セメント（株）	
19. 住友金属鉱山（株）	
20. セイコーアイ・テクノリサーチ（株）	以上 36事業所（備考）50音順 敬称略

3. 調査の概要

3 - 1 調査の方法

会員各事業所に共通試料を送付し、測定値の回答を求めました。

回答のあったデータを ISO/IEC 43 - 1 (JIS Q 0043-1) 付属書 A に記載されている手法のうち「z スコア」で行うこととし、その計算は、APLAC T 001 及び JNLA の JNPT 10-03 で採用している四分位数法で行いました。

3 - 2 スケジュール

スケジュールは以下のとおり実施しました。

- ① 合同委員会で測定項目の決定
- ② クロスチェックのお知らせ配布
- ③ 実施要領・共通測定試料配布
- ④ 測定結果報告
- ⑤ 測定結果解析・まとめ
- ⑥ 結果発表

3 - 3 共通試料の調製

クロム標準液をイオン交換水に溶解させ、所定の濃度になるように希釈しました。設定濃度を表 3 - 1 に調製方法を図 3 - 1 に示します。

表 3 - 1 設定濃度

共通試料	設定濃度 (mg/L)
試料 1	0.20
試料 2	0.30

3 - 4 測定項目

水溶液中の T - C r (全クロム)

3 - 5 測定方法

測定方法は、以下の方法で行うこととしました。

- ・ JIS K 0102 (1998) 65.1.1 , 65.1.2 , 65.1.3 , 65.1.4 , 65.1.5

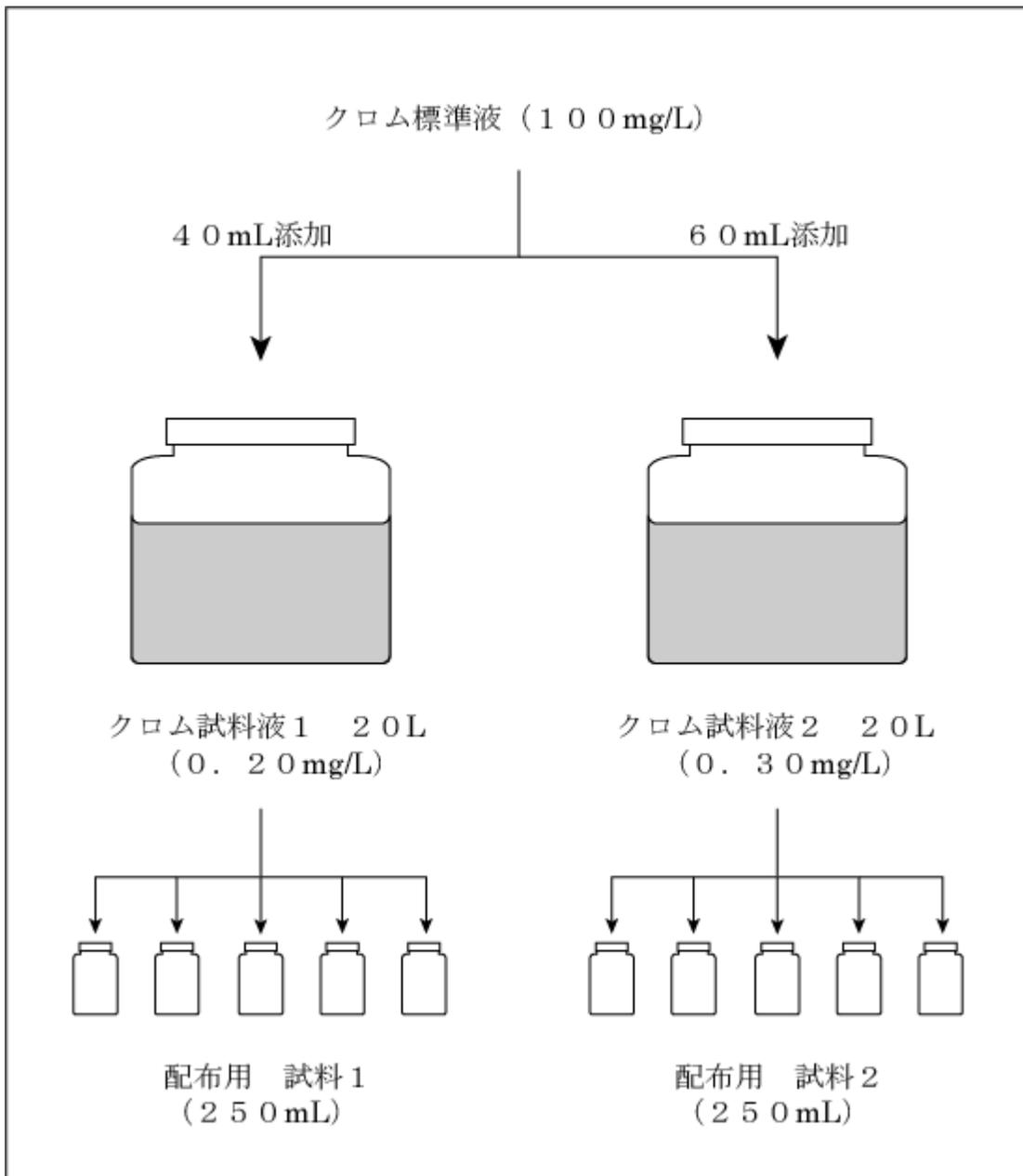


図 3 - 1 試料の調製方法

4. 報告書の統計的解析手法

4 - 1 報告値の z スコアへの計算

- (1) 報告値を最小値から最大値へと昇順に並べる。
- (2) 四分位数 (Q_1 、 Q_2 、 Q_3) を求める。
- (3) Z スコアの計算式 ① に

$$z = \frac{x - X}{s} \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

$x = x_i$ (i 番目の参加事業所の報告値)

X (付与された値) = Q_2

s (ばらつきの基準値) = $(Q_3 - Q_1) \times 0.7413$

を代入して i 番目の参加事業所の Z スコア (z_i) を次式によって求める。

$$z_i = \frac{x_i - X}{(Q_3 - Q_1) \times 0.7413} \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

4 - 2 事業所間 z スコア (z_B) 及び事業所内 z スコア (z_W) の計算

試料①と試料②の報告値を対にして、事業所間 z スコア (z_B) 及び事業内 z スコア (z_W) を求める。その手順を次に示す。

4 - 2 - 1 事業所間 z スコア (z_B)

i 番目の参加事業所の試料 1 の報告値を A_i

i 番目の参加事業所の試料 2 の報告値を B_i

とし、

その和 $S_i = (A_i + B_i)$ について 4 - 1 の (1), (2), (3) の手順により z スコア (z_B) を求める。

4 - 2 - 2 事業所内 z スコア (z_W)

A_i と B_i の差 $D_i = (A_i - B_i)$ (試料 1 の $Q_2 \geq$ 試料 2 の Q_2 の場合) 又は $D_i = (B_i - A_i)$

(試料 1 の $Q_2 <$ 試料 2 の Q_2 の場合) について 4 - 1 の (1), (2), (3) の手順により z スコア (z_W) を求める。

APLAC 及び JNLA の報告書では、 $S_i = (A_i + B_i)/\sqrt{2}$ 又は $D_i = (B_i - A_i)/\sqrt{2}$ で計算を行っているが、少なくとも z スコアの計算に際しては $\sqrt{2}$ で割る必要がない (計算中に約分されてしまう) ため、今回はこれを割愛し、 $(B_i - A_i)$ で計算することとした。

4 - 3 試験結果の評価方法

4 - 3 - 1 zスコアによる評価の基準

zスコアによる評価は次の基準によって行う。

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

4 - 3 - 2 試料1のzスコア、試料2のzスコア、事業所間zスコア(z_B)又は事業所内zスコア(z_W)についての単純評価

結果表に記載されている各事業所のzスコアを4 - 3 - 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1、試料2、事業所間zスコア(z_B)に関しては、 $z \geq 3$ の場合には大きい方に偏っていることを、 $z \leq -3$ の場合は小さい方に偏っていることを示している。また、事業所内zスコア(z_W)が $|z| \geq 3$ の場合はばらつきが大きいことを示している。

4 - 3 - 3 事業所間zスコア(z_B)と事業所内zスコア(z_W)による複合評価

事業所間zスコア(z_B)と事業所内zスコア(z_W)を表4 - 1の9つの区分の評価に当てはめ、評価することができる。各事業所の評価においては、各自の評価レベルについての評価を行って頂きたい。

表4 - 1 9つの評価の区分

区分	事業所間変動	事業所内変動	評価
①	$z \leq -3$	$z \leq -3$	小さい方に偏りがあり、ばらつきも大きい。
③	$z \leq -3$	$z \geq 3$	
⑦	$z \geq 3$	$z \leq -3$	大きい方に偏りがあり、ばらつきも大きい。
⑨	$z \geq 3$	$z \geq 3$	
②	$z \leq -3$	$-3 < z < 3$	小さい方に偏りがあるが、ばらつきはない。
⑧	$z \geq 3$	$-3 < z < 3$	大きい方に偏りがあるが、ばらつきはない。
④	$-3 < z < 3$	$z \leq -3$	偏りはないが、ばらつきが大きい。
⑥	$-3 < z < 3$	$z \geq 3$	
⑤	⑤' $2 < z < 3$ 又は/及び $2 < z < 3$		偏りか、ばらつきのいずれか、又は両方に疑わしい点がある。
	⑤'' $ z \leq 2$		偏りもなく、ばらつきもない。

5. 試験結果

5-1 統計解析結果の概要

水溶液中の T-C r 測定の統計解析結果の概要を表 5 - 1 に示します。

なお、報告値は、一試料あたり 2 回分析時の平均値を少数以下 3 桁（有効数字 3 桁）での解析を行いました。

各 z スコアの昇順バーチャートを図 5 - 1 ～図 5 - 4 に、また、試料 1 及び試料 2 のそれぞれの報告値の分布図を図 5 - 5, 図 5 - 6 に示します。

表 5 - 1 T-C r の統計解析結果の概要及び z スコアの出現率

統計解析結果	試料 1	試料 2	事業所間	事業所内
結果の数	37	37	37	37
T-C r 設定値	0.20	0.30	0.50	0.10
中央値（メジアン）：Q2	0.200	0.298	0.498	0.098
第 1 四分位数：Q1	0.186	0.287	0.473	0.089
第 3 四分位数：Q3	0.203	0.307	0.509	0.106
四分位数範囲 IQR=Q3-Q1	0.017	0.020	0.036	0.017
正規四分位数範囲 IQR×0.7413	0.0126021	0.0148260	0.0266868	0.0126021
z ≤ 2 : %	83.8(31)	81.1(30)	78.4(29)	83.8(31)
2 < z < 3 : %	0.0(0)	0.0(0)	5.4(2)	2.7(1)
3 ≤ z : %	16.2(6)	18.9(7)	16.2(6)	13.5(5)

備考 1：計算過程の検算に必要な数値については、桁数を多く記載してある。

備考 2：括弧内の数字は、該当する報告の数

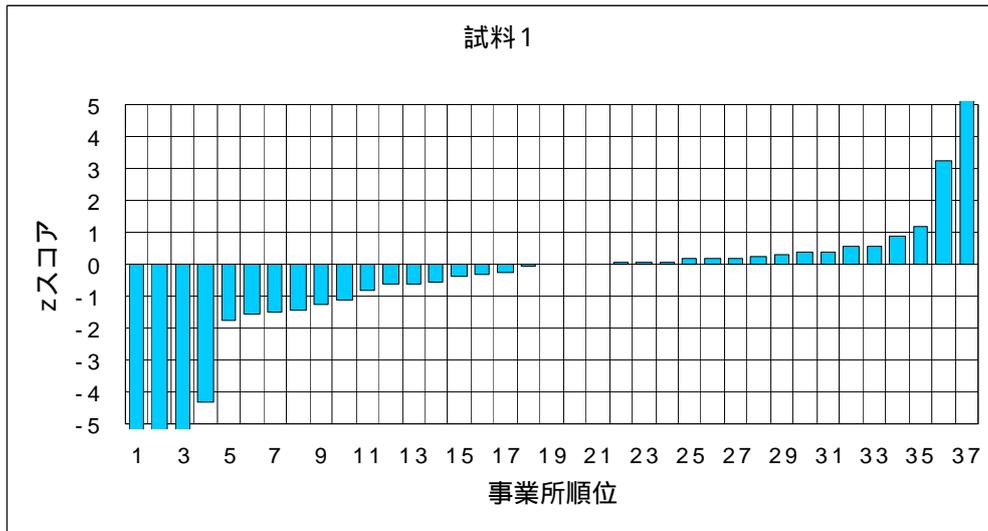


図5 - 1 試料1のzスコア昇順バーチャート

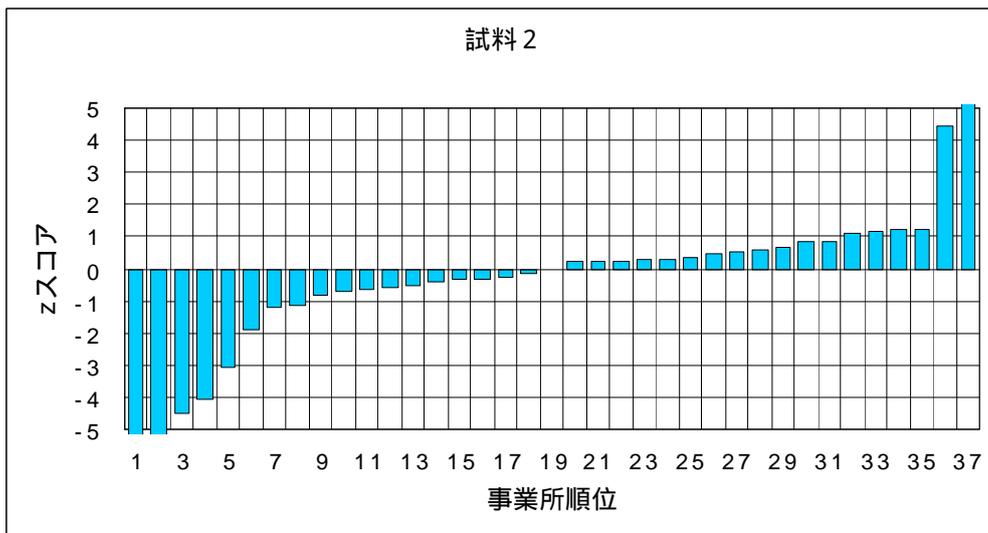


図5 - 2 試料2のzスコア昇順バーチャート

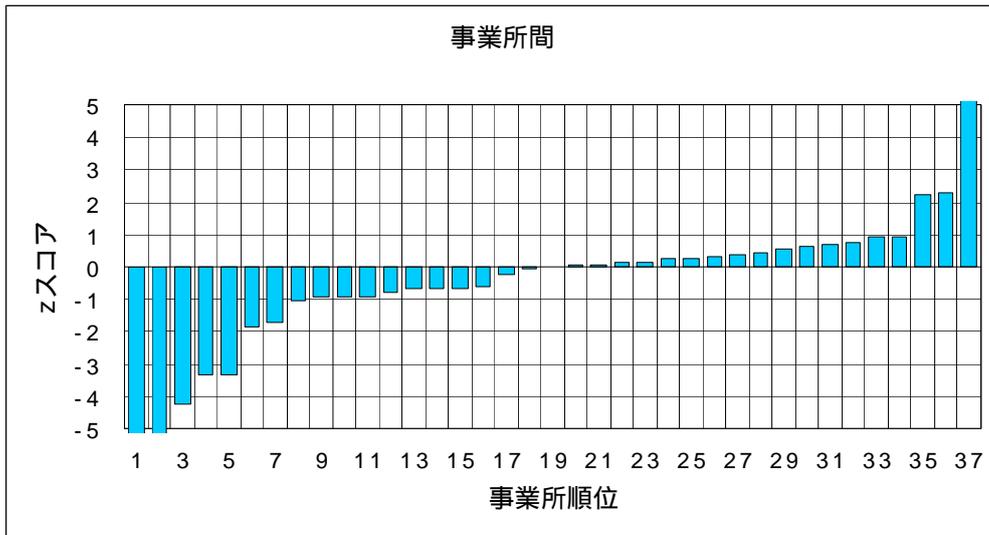


図 5 - 3 事業所間の z スコア昇順バーチャート

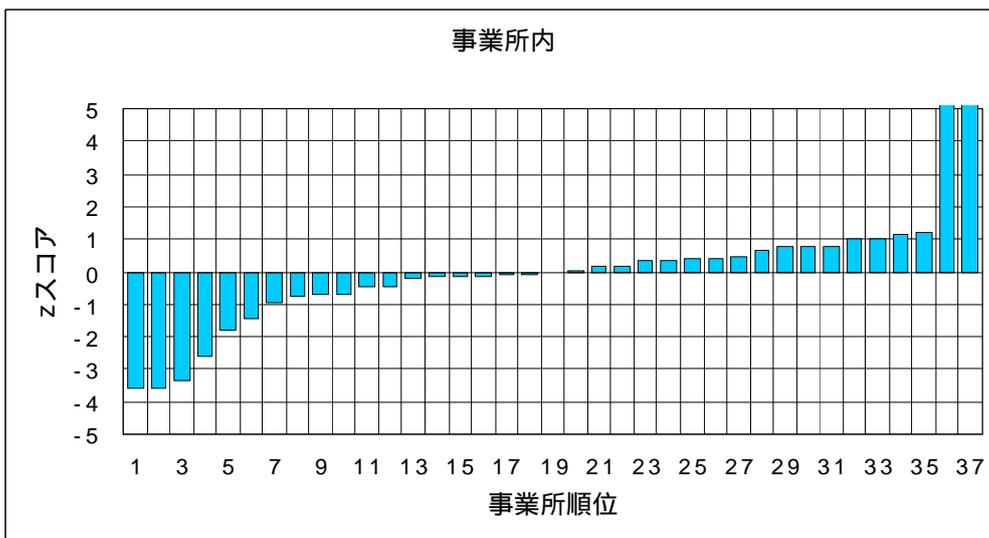


図 5 - 4 事業所内の z スコア昇順バーチャート

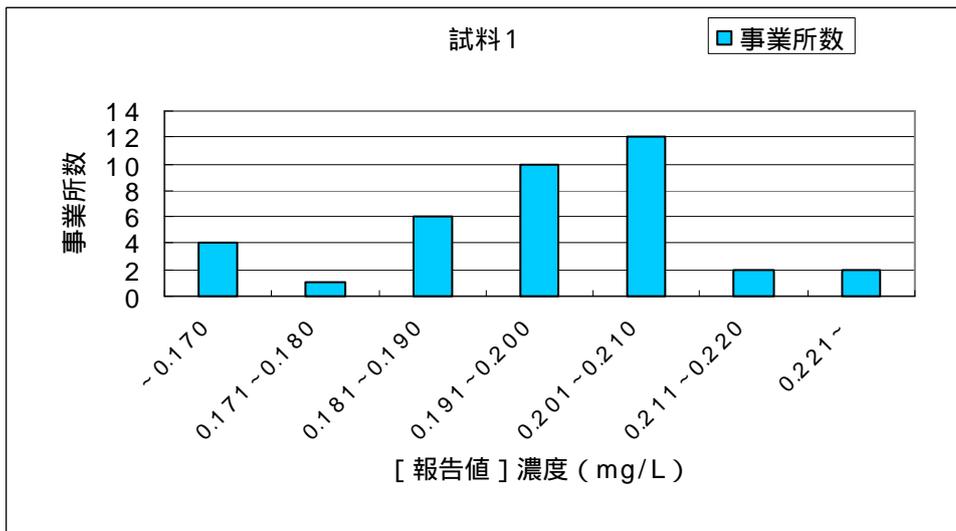


図 5 - 5 試料 1 の報告値分布

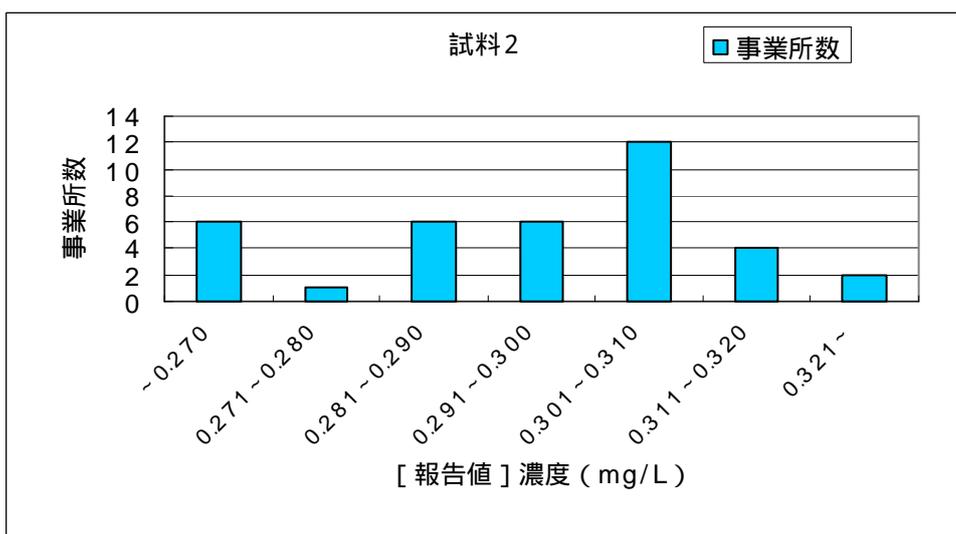


図 5 - 6 試料 2 の報告値分布

5 - 2 分析方法の割合

分析方法の割合を図5 - 7に示します。

分析方法は、ICP発光分析法が16事業所で最も多く、43.2%でした。

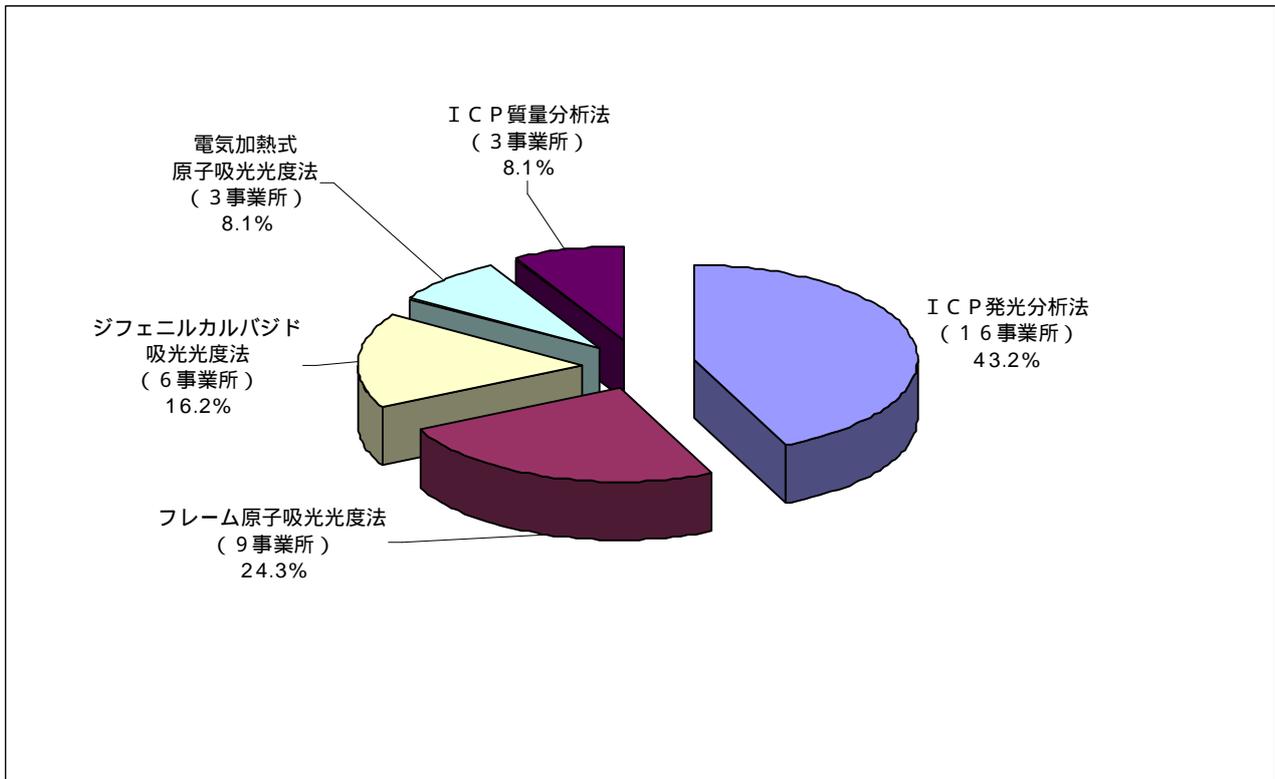


図5 - 7 分析方法の割合

5 - 3 分析経験年数

今回参加頂いた分析者の業務経験年数について、整理した結果を表5 - 2、図5 - 8に示します。

分析経験年数は、5年以上10年未満の方が最も多く、経験年数10年未満の方が全体の約7割を占めていました。また、幅広い年齢層及び業務経験の方が分析していました。

表5 - 2 分析業務経験年数

分析業務経験年数	分析者数 (人)	割合 (%)
5年未満	12	32.4
5年以上10年未満	13	35.1
10年以上15年未満	3	8.1
15年以上20年未満	4	10.8
20年以上	5	13.5
合計	37	—

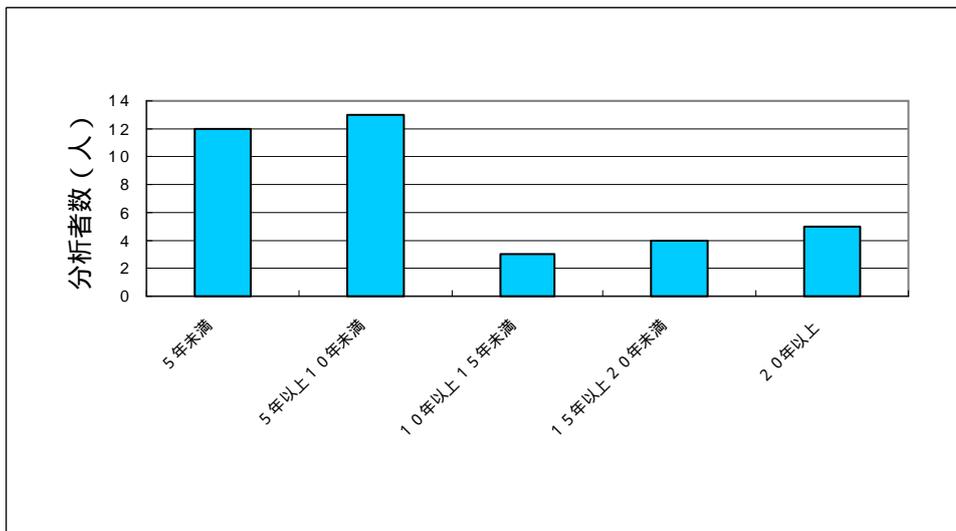


図 5 - 8 分析業務経験年数のヒストグラム

6. まとめ

- (1) クロスチェック用試料を 40 事業所に送付、36 事業所から 37 の回答が得られ、回答率は 92.5% でした。
- (2) 試料 1 において、z スコア 3 を超えたのは、6 事業所でした。
- (3) 試料 2 において、z スコア 3 を超えたのは、7 事業所でした。
- (4) 事業所間において、z スコア 3 を超えたのは、6 事業所でした。
- (5) 事業所内において、z スコア 3 を超えたのは、5 事業所でした。

7. あとがき

本試験は、環境測定分析に従事する諸機関が、均一に調製された環境試料を指定された方法又は、任意の方法により分析することによって得られる結果と前処理条件、測定機器の使用条件等との関係その他分析実施上の具体的な問題点等の調査を行うことにより、参加機関の分析者が自己の技術を客観的に認識して、環境測定分析技術の一層の向上を図る契機とするとともに、各分析方法についての得失を明らかにして、分析方法、分析技術の改善を図り、もって、環境測定分析の精度の向上を図り、環境測定データの信頼性の確保に資することを目的に考えています。

参考表 - 1 クロスチェックWGの活動経過

No.	年度	リーダー（敬称略）	内容
第1回	昭和55	永山（永山環境）、 久米（環境エンジ）	Cd,Zn,Cl イオン
2	57	橋本（旭硝子）	COD
3	58	橋本（旭硝子）	全リン（JIS法）
4	58	岡上（住化分析センター）	全窒素
5	59	神野（住化分析センター）	全リン（環境庁）
6	60	藤巻（房総ファイブ）	Pb,T-Cr
7	61	安田（セイコーアイ）	Fe,Pb
8	62	津上（習和産業）	Cu,Mn
9	63	岡崎（出光興産）	T-Cr,F イオン
10	平成元年	本田（住友セメント）	pH,Cd,Zn
11	2	河村（中外テクノス）	pH,Cd,Zn
12	3	安田（セイコーアイ）	COD 二水準
13	4	玉木（旭硝子）	COD 二水準
14	5	神野（住化分析センター）	COD 二水準
15	6	河村（中外テクノス）	全リン（JIS法）
16	7	津上（習和産業）	全リン
17	8	岩井（日立プラント建設サービス）	Pb
18	9	友池（出光興産）	Mn
19	10	安田（セイコーアイ）	Cd
20	11	安西（旭硝子）	B
21	12	和田（住化分析センター）	Se
22	13	石川（クリタス）	Se
23	14	田中（中外テクノス）	F ⁻
24	15	片岡（日立プラント建設サービス）	Mn（底質中）
25	16	村上（住化分析センター）	全リン
26	17	赤羽（中外テクノス）	T-Cr

参考表 - 2 クロスチェック結果一覧表（水溶液中の T - C r 測定値と z スコア）

試験所 No.	分析方法	前処理方法	水準 1 (試料 1)			水準 2 (試料 2)			事業所間			事業所内		
			報告値 (Ai)	昇順位	z スコア	報告値 (Bi)	昇順位	z スコア	報告値 (Ai + Bi)	昇順位	z スコア	報告値 (Bi - Ai)	昇順位	z スコア
1	65.1.4	酸分解	0.200	19	0.000	0.296	18	-0.135	0.496	18	-0.075	0.096	14	-0.159
2	65.1.1	酸分解	0.125	3	-5.951	0.190	2	-7.285	0.315	2	-6.857	0.065	4	-2.619
3	65.1.3	酸分解	0.113	2	-6.904	0.166	1	-8.903	0.279	1	-8.206	0.053	1	-3.571
4	65.1.2	酸分解	0.093	1	-8.491	0.316	34	1.214	0.409	4	-3.335	0.223	37	9.919
5	65.1.4	酸分解	0.205	30	0.397	0.308	29	0.674	0.513	29	0.562	0.103	26	0.397
6	65.1.2	-	0.205	31	0.397	0.303	25	0.337	0.508	27	0.375	0.098	20	0.000
7	65.1.1	酸分解	0.186	10	-1.111	0.294	17	-0.270	0.480	13	-0.674	0.108	29	0.794
8	65.1.5	酸分解	0.192	12	-0.635	0.288	11	-0.674	0.480	14	-0.674	0.096	15	-0.159
9	65.1.4	酸分解	0.193	14	-0.555	0.289	12	-0.607	0.482	16	-0.600	0.096	16	-0.159
10	65.1.4	酸分解	0.211	34	0.873	0.306	27	0.540	0.517	32	0.712	0.095	13	-0.238
11	65.1.1	酸分解	0.181	7	-1.508	0.292	14	-0.405	0.473	9	-0.937	0.111	32	1.032
12	65.1.3	酸分解	0.180	6	-1.587	0.293	15	-0.337	0.473	10	-0.937	0.113	35	1.190
13	65.1.3	酸分解	0.178	5	-1.746	0.231	3	-4.519	0.409	5	-3.335	0.053	2	-3.571
14	65.1.4	なし	0.182	8	-1.428	0.270	6	-1.889	0.452	7	-1.724	0.088	8	-0.794
15	65.1.4	酸分解	0.215	35	1.190	0.307	28	0.607	0.522	33	0.899	0.092	11	-0.476
16	65.1.4	酸分解	0.197	17	-0.238	0.301	20	0.202	0.498	19	0.000	0.104	27	0.476
17	65.1.2	酸分解	0.196	16	-0.317	0.252	5	-3.103	0.448	6	-1.874	0.056	3	-3.333
18	65.1.2	その他	0.202	25	0.159	0.302	23	0.270	0.504	24	0.225	0.100	21	0.159
19	65.1.2	酸分解	0.202	26	0.159	0.314	32	1.079	0.516	31	0.674	0.112	34	1.111
20	65.1.4	酸分解	0.201	22	0.079	0.298	19	0.000	0.499	20	0.037	0.097	17	-0.079
21	65.1.2	酸分解	0.284	37	6.666	0.392	37	6.340	0.676	37	6.670	0.108	31	0.794
22	65.1.4	酸分解	0.203	28	0.238	0.301	21	0.202	0.504	25	0.225	0.098	19	0.000
23	65.1.1	酸分解	0.200	20	0.000	0.302	24	0.270	0.502	22	0.150	0.102	23	0.317
24	65.1.2	酸分解	0.207	32	0.555	0.293	16	-0.337	0.500	21	0.075	0.086	7	-0.952
25	65.1.4	酸分解	0.146	4	-4.285	0.238	4	-4.047	0.384	3	-4.272	0.092	12	-0.476
26	65.1.2	酸分解	0.241	36	3.253	0.316	35	1.214	0.557	35	2.211	0.075	5	-1.825
27	65.1.5	なし	0.204	29	0.317	0.310	30	0.809	0.514	30	0.600	0.106	28	0.635
28	65.1.4	酸分解	0.199	18	-0.079	0.310	31	0.809	0.509	28	0.412	0.111	33	1.032
29	65.1.4	酸分解	0.201	23	0.079	0.301	22	0.202	0.502	23	0.150	0.100	22	0.159
30	65.1.4	酸分解	0.202	27	0.159	0.305	26	0.472	0.507	26	0.337	0.103	25	0.397
31	65.1.2	酸分解	0.207	33	0.555	0.315	33	1.147	0.522	34	0.899	0.108	30	0.794
32	65.1.4	なし	0.200	21	0.000	0.280	7	-1.214	0.480	15	-0.674	0.080	6	-1.428
33	65.1.5	酸分解	0.190	11	-0.794	0.287	10	-0.742	0.477	12	-0.787	0.097	18	-0.079
34	65.1.1	酸分解	0.195	15	-0.397	0.364	36	4.452	0.559	36	2.286	0.169	36	5.634
35	65.1.4	酸分解	0.192	13	-0.635	0.281	8	-1.147	0.473	11	-0.937	0.089	10	-0.714
36	65.1.1	酸分解	0.201	24	0.079	0.290	13	-0.540	0.491	17	-0.262	0.089	9	-0.714
37	65.1.4	なし	0.184	9	-1.270	0.286	9	-0.809	0.470	8	-1.049	0.102	24	0.317

※分析方法

65.1.1 : ジフェニルカルバジド吸光度法 65.1.2 : フレーム原子吸光度法

65.1.3 : 電気加熱原子吸光度法 65.1.4 : ICP 発光分光分析法

65.1.5 : ICP 質量分析法

注) 報告書中「表 2-1」の参加事業所の番号と本表における試験所番号とは関係ありません。