

# 水試料中のひ素及びセレンの共同実験について

埼玉県環境計量協議会 技術委員会 共同実験ワーキンググループ

浄土真佐実<sup>1</sup>・渡辺季之<sup>2</sup>・齋藤友子<sup>3</sup>・清水圭介<sup>4</sup>・角井信一<sup>5</sup>・加納浩司<sup>6</sup>・池田昭彦<sup>7</sup>

1 ㈱東京久栄 2 (一社)埼玉県環境検査研究協会 3 松田産業㈱ 4 内藤環境管理㈱ 5 ㈱環境管理センター 6 ㈱産業分析センター 7 東邦化研㈱

## 1. はじめに

今回の共同実験では、2013年のJIS K 0102（工場排水試験方法）の改正において一部操作が変更されたひ素を取り上げた。また、環境基準項目としてひ素と類似の分析方法が定められているセレンについても取り上げ、この2項目について共同実験を実施した。今回は送付試料を希釈して測定することを測定条件とし、希釈操作の影響も加味したばらつきの程度を調査することを目的とした。

液性としては、塩濃度が高い場合の分析を想定して、試料A、Bともに塩化ナトリウムを共存物質として添加した。なお、今回の分析方法としては、「JIS K 0102 など」としており分析方法を選択しての報告も可能とした。

## 2. 試料の調製方法

ワーキンググループで設計した試料について、関東化学株式会社に調製、試料配布を委託した。

調製方法は以下のとおりである。

試料A：ひ素標準液 1002mg/L (JCSS) : 2.794g、セレン標準液 (JCSS) 1004mg/L : 1.793g、塩化ナトリウム (特級) 99.9% : 50.00g、塩酸 (ひ素分析用) 36.3% : 172mL を量りとり、超純水に溶解して全量を 20L とした。

試料B：ひ素標準液 1002mg/L (JCSS) : 1.797g、セレン標準液 (JCSS) 1004mg/L : 2.789g、塩化ナトリウム (特級) 99.9% : 50.00g、塩酸 (ひ素分析用) 36.3% : 172mL を量りとり、超純水に溶解して全量を 20L とした。

調製設計濃度は以下のとおりである。

試料A：ひ素 : 0.14mg/L、セレン : 0.09mg/L、塩化ナトリウム 2500mg/L、塩酸 0.1mol/L

試料B：ひ素 : 0.09mg/L、セレン : 0.14mg/L、塩化ナトリウム 2500mg/L、塩酸 0.1mol/L

試料の作成時、関東化学株式会社が分析した結果は以下のとおりであった。

試料A：ひ素 : 0.14mg/L、セレン : 0.09mg/L

試料B：ひ素 : 0.09mg/L、セレン : 0.14mg/L

参加事業所には、上記の配布試料を 10 倍希釈した溶液を作成し、その希釈溶液を測定し、その結果を報告いただいた。

## 3. 共同実験の参加機関

今回の共同実験においては、表-1 に示した 19 機関に参加していただき、ひ素、セレン

共に 19 機関から 19 の結果報告をいただいた。

表-1 共同実験参加機関（\*順不同）

エヌエス環境株式会社東京支社 東京分析センター	三菱マテリアル株式会社セメント事業 カンパニーセメント研究所
一般社団法人埼玉県環境検査研究協会	株式会社熊谷環境分析センター
山根技研株式会社	株式会社環境テクノ
株式会社環境総合研究所	アイエスエンジニアリング株式会社
ラボテック株式会社	日本総合住生活株式会社
株式会社産業分析センター	株式会社高見沢分析化学研究所
前澤工業株式会社	さいたま市健康科学研究センター
株式会社環境管理センター北関東支社	内藤環境管理株式会社
株式会社東京建設コンサルタント 環境モニタリング研究所環境分析センター	中央開発株式会社
東邦化研株式会社	

なお、後述の結果一覧表の並び順との関連はない。

#### 4. 安定性・均質性の検討

ワーキンググループ内の試験所において、試験開始時及び約 2 週間後にそれぞれ独立した 5 つの試料瓶から n=2 で分析を実施した。試験結果を表-2 に示す。

表-2-1 ひ素の安定性・均質性試験結果（試料 A）

（単位：mg/L）

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	0.01410	0.01440	0.01425	0.01431
	No. 2	0.01420	0.01440	0.01430	
	No. 3	0.01430	0.01430	0.01430	
	No. 4	0.01420	0.01440	0.01430	
	No. 5	0.01460	0.01420	0.01440	
約 2 週間後	No. 6	0.01430	0.01420	0.01425	0.01406
	No. 7	0.01390	0.01400	0.01395	
	No. 8	0.01430	0.01390	0.01410	
	No. 9	0.01400	0.01400	0.01400	
	No. 10	0.01410	0.01390	0.01400	

表-2-2 ひ素の安定性・均質性試験結果（試料 B）

（単位：mg/L）

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	0.00930	0.00918	0.00924	0.00915
	No. 2	0.00914	0.00908	0.00911	
	No. 3	0.00929	0.00910	0.00920	
	No. 4	0.00910	0.00911	0.00911	
	No. 5	0.00907	0.00908	0.00908	
約2週間後	No. 6	0.00903	0.00920	0.00912	0.00911
	No. 7	0.00898	0.00889	0.00894	
	No. 8	0.00916	0.00924	0.00920	
	No. 9	0.00910	0.00914	0.00912	
	No. 10	0.00909	0.00925	0.00917	

表-2-3 セレンの安定性・均質性試験結果（試料 A）

（単位：mg/L）

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	0.00937	0.00947	0.00942	0.00934
	No. 2	0.00931	0.00941	0.00936	
	No. 3	0.00920	0.00950	0.00935	
	No. 4	0.00941	0.00907	0.00924	
	No. 5	0.00920	0.00947	0.00934	
約2週間後	No. 6	0.00931	0.00923	0.00927	0.00933
	No. 7	0.00922	0.00907	0.00915	
	No. 8	0.00947	0.00923	0.00935	
	No. 9	0.00967	0.00926	0.00947	
	No. 10	0.00967	0.00913	0.00940	

表-2-4 セレンの安定性・均質性試験結果 (試料B)

(単位:mg/L)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	0.01450	0.01440	0.01445	0.01466
	No. 2	0.01440	0.01470	0.01455	
	No. 3	0.01500	0.01500	0.01500	
	No. 4	0.01470	0.01450	0.01460	
	No. 5	0.01500	0.01440	0.01470	
約2週間後	No. 6	0.01430	0.01430	0.01430	0.01441
	No. 7	0.01440	0.01450	0.01445	
	No. 8	0.01440	0.01410	0.01425	
	No. 9	0.01480	0.01420	0.01450	
	No. 10	0.01480	0.01430	0.01455	

これらの結果から、(社)日本環境測定分析協会の「均質性・安定性試験実施要綱」にしたがって配布試料の安定性を評価した。結果を表-3に示す。

表-3 安定性試験評価結果

(単位:mg/L)

試験項目	試料	$\chi_{\max} - \chi_{\min}$	$0.3\sigma R$	$\chi_{\max} - \chi_{\min} \leq 0.3\sigma R$
ひ素	A	0.00025	0.000278	○
	B	0.00004	0.000176	○
セレン	A	0.00001	0.000237	○
	B	0.00025	0.000311	○

$\chi_{\max}$ :安定性期間内各試験日における測定値の平均値の最大値

$\chi_{\min}$ :安定性期間内各試験日における測定値の平均値の最小値

$\sigma R$ :技能試験標準偏差 (正規四分位数範囲)

同様に、同一日に測定した安定性試験の結果を用い、容器間標準偏差を求めて配布試料の均質性を評価した。結果を表-4に示す。

表-4 均質試験評価結果

(単位:mg/L)

試験項目	試料	$s_s$	$0.3\sigma R$	$s_s \leq 0.3\sigma R$
ひ素	A	0.000106	0.000278	○
	B	0.000064	0.000176	○
セレン	A	0.000160	0.000237	○
	B	0.000248	0.000311	○

$s_s$ :容器間標準偏差

$\sigma R$ :技能試験標準偏差 (正規四分位数範囲)

$\sigma R$ は後述の表-7、10に示す正規四分位数範囲の値である。

安定性試験結果の評価は、安定性が要求される期間内の試験各回の平均値の差が、技能試験標準偏差 $\sigma R$ の0.3倍を超えない事とした。結果は判定基準を満たしていたので、試料作製後2週間は安定性に問題ないと判断した。

また、均質性試験の評価は、容器間標準偏差が技能試験標準偏差 $\sigma R$ の0.3倍を超えない事とした。結果は判定基準を満たしたので、均質性に問題ないと判断した。

なお、本共同実験は神環協と共通の試料により実施した事を踏まえ、安定性均一性試験に神環協のデータも使用して評価した。

## 5. 調査結果

今回の報告値および付随するアンケートの結果を表-5、表-6に示す。なお、掲載の都合上、集計した一部を割愛して記載した。

## 6. 統計的な検討

ひ素の基本的な統計量を表-7に示す(2個のデータの平均値を使用)。評価に用いる付与された値として、全報告値のメジアン(中央値)を採用した。また、すべてのデータを用いた分散分析表を表-8に、ヒストグラムを図-1、図-2に示す。

分散分析表より、室内精度は試料AがRSD2.0%、試料BがRSD2.7%、室間精度は試料AがRSD4.6%、試料BがRSD4.8%と極めて良好であった。また、Grubbsの方法により外れ値の検定をした( $\alpha=0.05$ )ところ、試料A,Bとも外れ値はないと判定された。

試料A、試料B、試験所間、試験所内の各Zスコアを表-9に示す。試料Aについて、zスコア $\pm 2$ 以上の報告が3件あり、内1件は、zスコア $\pm 3$ を超過していた。

ひ素の複合評価図を図-3に示す。

回帰式は、(試料Bの値) $=0.5572 \times$ (試料Aの値) $+0.0013$  ( $r=0.852$ )となった。

次に、セレンの基本的な統計量を表-10に示す(2個のデータの平均値を使用)。評価に用いる付与値はひ素と同様にメジアン(中央値)を採用した。また、すべてのデータを用いた分散分析表を表-11に、セレンのヒストグラムを図-4、図-5に示す。

分散分析表より、室内精度は試料AがRSD3.2%、試料BがRSD9.7%、室間精度は資料AがRSD9.7%、試料BがRSD11.1%とAsほどではないが概ね良好であった。また、Grubbsの方法により外れ値の検定をした( $\alpha=0.05$ )ところ、試料A,Bとも外れ値はないと判定された。

試料A、試料B、試験所間、試験所内の各Zスコアを表-12に示す。試料Aについて、zスコア $\pm 2$ 以上の報告が5件あり、内4件は、zスコア $\pm 3$ を超過していた。試料Bについては、zスコア $\pm 3$ を超過する報告が4あった。

セレンの複合評価図を図-6に示す。

なお、回帰式は、(試料Bの値) $=1.4696 \times$ (試料Aの値) $+0.0008$  ( $r=0.816$ )となった。

参考として、複合評価図の各区画の意味を日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説より引用し、表-13として添付した。

表-5-1 調査結果一覧表(元素:1/2)

事業所	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	
A試料 結果	1回目	0.0144	0.0138	0.0142	0.0138	0.0132	0.0140	0.0129	0.0141	0.0152	
	2回目	0.0143	0.0134	0.0142	0.0146	0.0128	0.0139	0.0136	0.0142	0.0141	
	平均	0.01435	0.0136	0.0142	0.0142	0.013	0.01395	0.01325	0.01415	0.01465	
Zスコア	-1.4076329	0	0	0	-2.8152658	-0.5865137	-2.2287521	-0.1173027	1.05572467	-0.5865137	
B試料 結果	1回目	0.00941	0.00872	0.00922	0.00909	0.00871	0.00918	0.00882	0.00940	0.00979	
	2回目	0.00971	0.00845	0.00908	0.00963	0.00832	0.00887	0.00886	0.00910	0.00919	
	平均	0.00956	0.008585	0.00915	0.00936	0.008515	0.009025	0.00884	0.00925	0.00949	
Zスコア	0.66909483	-1.4353163	-0.215837	0.23742075	-1.5864023	-0.4856333	-0.8849319	0	0.5180089	0.20504519	
試験所間	$(A_i+B_i)/\sqrt{2}$	0.01690692	0.01568716	0.01651094	0.01665944	0.0152134	0.01624578	0.01561999	0.0165463	0.01706956	
	Zスコア	0.51923062	-1.2369906	-0.050905	0.16289588	-1.9191171	-0.4326922	-1.33371	0	0.75339345	-0.1069004
	$(B_i-A_i)/\sqrt{2}$	0.00338704	0.00354614	0.00357089	0.0034224	0.00317137	0.0034825	0.00311834	0.00346482	0.00364867	
Zスコア	-0.6796395	0.24714165	0.39130762	-0.4736882	-1.9359429	-0.1235708	-2.24487	-0.2265465	0.84440065	-1.4416596	
測定日	1回目	11/11	11/11	11/18	11/19	11/04	11/21	11/18	11/19	11/14	
	2回目	11/19	11/14	11/20	11/20	11/17	11/25	11/24	11/21	11/16	
経年数	測定	10	3	1	14	4	1	2	1	5	
	使用した水	純水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	
分析法	測定機器	ICP-MS	ICP-MS	原子吸光度法 (水素化物発生)	ICP-AES (水素化物発生)	ICP-AES (水素化物発生)	ICP-MS	原子吸光度法 (水素化物発生)	原子吸光度法 (水素化物発生)	ICP-MS	
	標準液	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	
検量線	検量点	8	8	5	4	7	7	5	4	6	
	最低濃度	0.0001	0.0005	0.002	0.005	0.001	0.0001	0.001	0	0.005	
	ABSなど	282	1342	0.0689	10.1	51.5	84.33	0.0087	0.0008	5846.69	
	最高濃度	0.2	0.05	0.02	0.03	0.05	0.05	0.01	0.01	0.03	
	ABSなど	278073	124500	0.5371	53.4	2643.6	33009	0.1113	0.117	33418.21	
操作 BLANK	濃度	0.00016	0.000017	-	-	0.00025	0.00001	-0.000136	-	0.000032	
	補正有無	計算時補正	計算時無補正	毎回の確認無	毎回の確認無	計算時無補正	計算時補正	計算時補正	計算時無補正	計算時補正	

表-5-2 調査結果一覧表(元素:2/2)

事業所		S-11	S-12	S-13	S-14	S-15	S-16	S-17	S-18	S-19
A試料 結果	1回目	0.0144	0.0149	0.0136	0.0136	0.0149	0.0140	0.0145	0.0155	0.0144
	2回目	0.0143	0.0149	0.0136	0.0134	0.0151	0.0142	0.0142	0.0155	0.0143
	平均	0.01435	0.0149	0.0136	0.0135	0.015	0.0141	0.01435	0.0155	0.01435
B試料 結果	Zスコア	0.35190822	1.64223837	-1.4076329	-1.6422384	1.87684385	-0.2346055	0.35190822	3.04987126	0.35190822
	1回目	0.00940	0.00947	0.00852	0.00897	0.00957	0.00895	0.00960	0.00990	0.00921
	2回目	0.00939	0.00957	0.00841	0.00834	0.01000	0.00889	0.00950	0.00918	0.00929
試験所間	平均	0.009395	0.00952	0.008465	0.008655	0.009785	0.00892	0.00955	0.00954	0.00925
	Zスコア	0.31296371	0.58276002	-1.6943208	-1.2842304	1.15472818	-0.7122622	0.64751113	0.62592742	-3.744E-15
	$(A_i+B_i)/\sqrt{2}$	0.01679025	0.01726755	0.01560231	0.01566595	0.01752564	0.0162776	0.01689985	0.01770595	0.01668772
試験所内	Zスコア	0.35124424	1.03846124	-1.3591625	-1.2675336	1.41006747	-0.3868777	0.50904963	1.66968279	0.20361985
	$(B_i-A_i)/\sqrt{2}$	0.00350371	0.00380423	0.00363099	0.00342593	0.00368756	0.00366281	0.00339411	0.00421436	0.00360624
	Zスコア	0	1.7505867	0.74142496	-0.453093	1.07094716	0.9267812	-0.6384493	4.13962268	0.59725899
測定日	1回目	11/11	11/25	11/20	11/04	11/11	11/19	11/10	12/08	11/04
	2回目	11/26	11/27	11/25	11/27	11/25	11/26	11/20	12/10	11/05
経過年数	測定	7	2	8	8	2	1	2	5	9
使用した水		超純水	超純水	純水	超純水	超純水	超純水	蒸留水	超純水	超純水
分析法	測定機器	ICP-MS	ICP-MS	ICP-AES (水素化合物発生)	ICP-AES (水素化合物発生)	ICP-MS	ICP-MS	原子吸光度法 (水素化合物発生)	原子吸光度法 (水素化合物発生)	ICP-MS
	標準液	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品
検量線	検量点	6	9	6	4	6	9	5	5	6
	最低濃度	0.001	0.0005	0.002	0.0025	0.0005	0.05	0.005	0.001	0.005
	ABSなど	290.7	627	101.589	63166	103	93.41	0.0602	0.0064	0.0423
	最高濃度	0.05	0.1	0.1	0.01	0.02	10	0.02	0.02	0.025
	ABSなど	13835	117565	4405.93	206570	3612	18840	0.2208	0.1228	0.2127
操作 BLANK	濃度	0	0	0.00013	<0.001	-0.047	0.0168	-0.0001	0	0.0002
	補正有無	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時無補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時無補正	計算時補正

表-6-1 調査結果一覧表(セレン;1/2)

事業所	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10
A試料 結果	1回目	0.00832	0.00685	0.0114	0.0105	0.00924	0.00875	0.0092	0.00937	0.00892
	2回目	0.00801	0.00714	0.0104	0.0104	0.00924	0.00898	0.00944	0.00914	0.00883
	平均	0.008165	0.006995	0.0109	0.01045	0.00924	0.008865	0.00932	0.009255	0.008875
	Zスコア	-2.7361418	-5.7140821	2.2511193	3.07975026	0	0.07635744	-0.9544681	0.20361985	0.03817872
B試料 結果	1回目	0.0122	0.0108	0.017	0.0167	0.0139	0.0136	0.01500	0.014	0.0139
	2回目	0.0128	0.0109	0.0162	0.016	0.0134	0.0144	0.01520	0.0139	0.014
	平均	0.0125	0.01085	0.0166	0.01635	0.01365	0.014	0.0151	0.01395	0.01395
	Zスコア	-1.8628792	-3.9827073	3.4045724	3.08338633	-0.3854233	0.06423722	1.47745595	0	0
試験所間	(A1+Bi)/√2	0.01461236	0.01261832	0.01944544	0.01895046	0.01618567	0.016168	0.01726755	0.01640841	0.01613971
	Zスコア	-1.93025	-4.4044795	4.06668575	3.4525153	0.02193466	0.83790397	0	1.36433578	0.29831136
	(Bi-Ai)/√2	0.00306531	0.00272259	0.00403051	0.00417193	0.00311834	0.00373352	0.00363099	0.00331987	0.00358857
試験所内	Zスコア	-1.1709634	-1.9305073	0.9889938	1.30546599	-1.0522847	0.32438852	0.09494298	1.11558002	-0.6013055
	1回目	11/11	11/11	11/18	11/19	11/04	11/18	11/19	11/14	11/24
測定日	2回目	11/19	11/14	11/20	11/20	11/17	11/24	11/21	11/16	11/27
	測定	10	3	1	14	4	2	1	5	5
経験年数	使用した水	純水	超純水	超純水	超純水	超純水	蒸留水	超純水	超純水	純水
	測定機器	ICP-MS	ICP-MS	原子吸光度法 (水素化物発生)	ICP-AES (水素化物発生)	ICP-MS	原子吸光度法 (水素化物発生)	原子吸光度法 (水素化物発生)	ICP-MS	原子吸光度法 (水素化物発生)
分析法	標準液	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品	メカ-調製品
	検量点	8	8	5	4	6	5	5	6	4
	最低濃度	0.0001	0.0005	0.002	0.005	0.001	0.0001	0.001	0	0.005
	ABSなど	8	780.8	0.0464	15.5	37.2	87	0.0096	0.0009	1215.79
	最高濃度	0.2	0.05	0.02	0.03	0.02	0.05	0.01	0.1	0.03
検量線	ABSなど	68759	72270	0.3957	92	679.1	40632	0.0887	0.4199	7494.72
	濃度	0.00009	0.000081	-	-	0.0000711	0.00002	-0.000387	-	0.00029
操作 BLANK	補正有無	計算時補正	計算時無補正	毎回の確認無	毎回の確認無	計算時無補正	計算時補正	計算時無補正	計算時補正	計算時補正
		計算時補正	計算時無補正	毎回の確認無	毎回の確認無	計算時補正	計算時補正	計算時無補正	計算時補正	計算時補正

表-6-2 調査結果一覧表(セレン;2/2)

事業所		S-11	S-12	S-13	S-14	S-15	S-16	S-17	S-18	S-19
A試料 結果	1回目	0.00899	0.00906	0.008	0.00887	0.00911	0.0088	0.0098	0.0102	0.00952
	2回目	0.00863	0.00863	0.00763	0.00911	0.0095	0.00909	0.0091	0.00952	0.00946
	平均	0.00881	0.008845	0.007815	0.00899	0.009305	0.008945	0.00945	0.00986	0.00949
B試料 結果	Zスコア	-1.0944567	-1.005373	-3.6269786	-0.636312	0.16544113	-0.7508482	0.53450211	1.57805385	0.63631204
	1回目	0.01400	0.0137	0.0145	0.0136	0.0136	0.0136	0.01260	0.01840	0.0148
	2回目	0.014	0.0135	0.0129	0.0136	0.01450	0.0142	0.01290	0.0174	0.0148
試験所間	平均	0.014	0.0136	0.0137	0.0136	0.01405	0.0139	0.01275	0.0179	0.0148
	Zスコア	0.06423722	-0.4496605	-0.3211861	-0.4496605	0.12847443	-0.0642372	-1.5416932	5.07474	1.09203266
	(Ai+Bi)/√2	0.01612911	0.01587101	0.0152134	0.01597354	0.01651448	0.01615385	0.01569777	0.01962928	0.01717562
試験所内	Zスコア	-0.0482562	-0.3685023	-1.1844716	-0.2412812	0.42991931	-0.0175477	-0.5834619	4.2948062	1.25027555
	(Bi-Ai)/√2	0.00366988	0.00336229	0.00416132	0.00325976	0.00335522	0.00350371	0.00233345	0.00568514	0.00375474
	Zスコア	0.18197405	-0.5063626	1.28173024	-0.7358081	-0.5221864	-0.189886	-2.8087298	4.69176563	0.37186001
測定日	1回目	11/11	11/25	11/25	11/04	11/11	11/19	11/10	12/08	11/04
	2回目	11/26	11/27	11/26	11/26	11/25	11/26	11/20	12/10	11/05
経過年数	測定	6	2	8	8	2	1	2	5	9
分析法	測定機器	超純水	超純水	純水	超純水	超純水	超純水	蒸留水	超純水	超純水
	標準液	ICP-MS	ICP-MS	ICP-AES (水素化物発生)	ICP-AES (水素化物発生)	ICP-MS	ICP-MS	原子吸光度法 (水素化物発生)	原子吸光度法 (水素化物発生)	ICP-MS
検量線	検量点	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品	メーカ調製品
	最低濃度	6	9	6	4	6	9	6	6	6
	ABSなど	0.001	0.0005	0.001	0.004	0.0005	0.05	0.002	0.002	0.005
	最高濃度	7.4	350	61.455	69802	58	63.82	10	0.0146	0.0066
	補正有無	0.05	0.1	0.05	0.02	0.02	10	0.02	0.025	0.025
操作 BLANK	濃度	339.4	37018	934.842	290944	2089	12600	0.1365	0.1006	0.019
	補正有無	0	0	0.000074	<0.001	-0.037	0.0493	0.00007	0	0.0001
		計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時無補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時無補正	計算時補正

表-7 基本的な統計量(ひ素)

		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	19	19	メジアン	0.0165	0.0035
平均値	$\bar{x}$	0.01416	0.009168	第1四分位	0.015966	0.003408
最大値	max	0.0155	0.009785	第3四分位	0.016903	0.003640
最小値	min	0.0130	0.008465	IQR	0.000937	0.000232
範囲	R	0.0025	0.00132	IQR× 0.7413	0.000695	0.000172
標準偏差	s	0.000613	0.000401			
変動係数	RSD%	4.33	4.37			
中央値(メジアン)	$x$	0.01420	0.00925			
第1四分位数	Q <sub>1</sub>	0.01378	0.00888			
第3四分位数	Q <sub>3</sub>	0.01435	0.00951			
四分位数範囲	IQR	0.000575	0.000625			
正規四分 位数範囲	IQR× 0.7413	0.000426	0.000463			
ロバストな変動係数		3.0	5.0			

表-8 分散分析表(ひ素の全データ)

試料A	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	1.35289E-05	18	0.0000008	9.01	**	7.36071E-06
残差	0.000001585	19	0.0000001			
合計	1.51139E-05	37				
平均値	$\bar{x}$	0.0142	RSD%			
併行精度	$\sigma_w$	0.00029	2.0			
再現精度	$\sigma_L$	0.0006	4.6			
併行許容差	D <sub>2</sub> (0.95) $\sigma_w$	0.0008				
再現許容差	D <sub>2</sub> (0.95) $\sigma_L$	0.0018				
試料B	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	5.78591E-06	18	0.0000003	4.73	**	0.000878922
残差	1.1586E-06	19	0.0000001			
合計	6.94451E-06	37				
平均値	$\bar{x}$	0.0092	RSD%			
併行精度	$\sigma_w$	0.00025	2.7			
再現精度	$\sigma_L$	0.0004	4.8			
併行許容差	D <sub>2</sub> (0.95) $\sigma_w$	0.0007				
再現許容差	D <sub>2</sub> (0.95) $\sigma_L$	0.0012				

D<sub>2</sub>(0.95)は2.77を用いた

データ区間	頻度	相対 度数(%)
～0.0129 未満	0	0
0.0129以上～0.0133未満	2	10.5
0.0133以上～0.0138未満	3	15.8
0.0138以上～0.0142未満	6	31.6
0.0142以上～0.0146未満	4	21.1
0.0146以上～0.0151未満	3	15.8
0.0151以上～0.0155未満	0	0
0.0155 超～	1	5.3
	19	

中央値 0.0142  
 $Z=-3$  0.0129  
 $Z=3$  0.0155

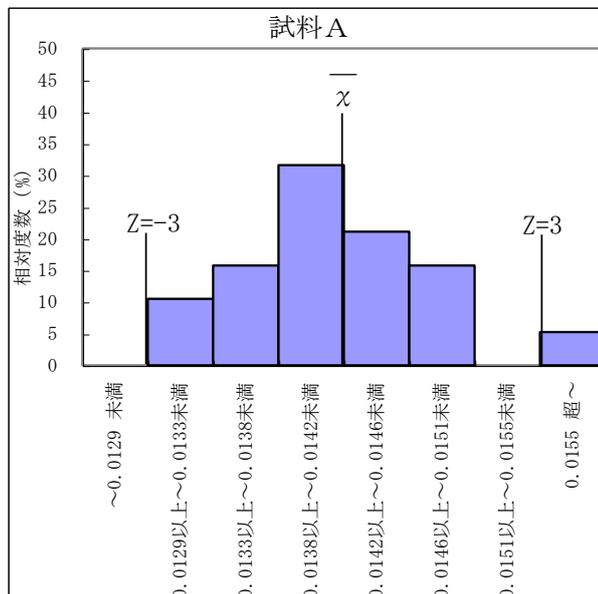


図-1 試料Aの頻度分布 (ひ素)

データ区間	頻度	相対 度数(%)
～0.00832 未満	0	0
0.00832以上～0.00879未満	4	21.1
0.00879以上～0.00925未満	6	31.6
0.00925以上～0.00971未満	8	42.1
0.00971以上～0.01018未満	1	5.3
0.01018 超～	0	0
	19	

中央値 0.00925  
 $Z=-3$  0.00786  
 $Z=3$  0.01064

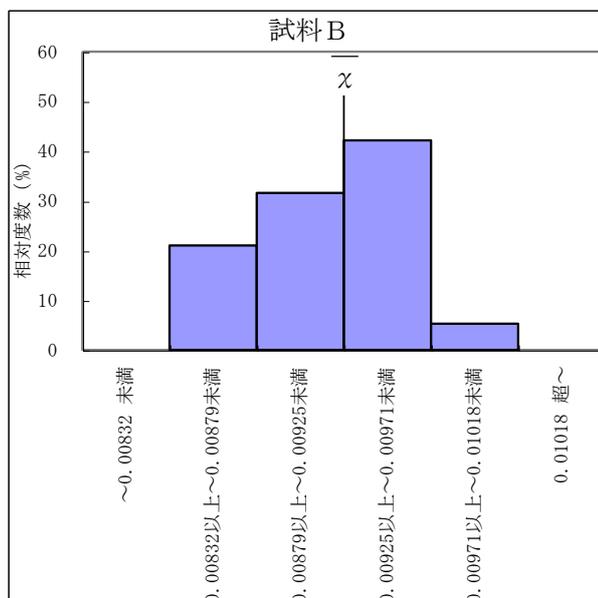


図-2 試料Bの頻度分布 (ひ素)

表-9 ひ素の各Zスコア

No.	試料A	試料B	試験所間	試験所内
S-1	0.352	0.669	0.519	-0.680
S-2	-1.408	-1.435	-1.237	0.247
S-3	0.000	-0.216	-0.051	0.391
S-4	0.000	0.237	0.163	-0.474
S-5	-2.815	-1.586	-1.919	-1.936
S-6	-0.587	-0.486	-0.433	-0.124
S-7	-2.229	-0.885	-1.334	-2.245
S-8	-0.117	0.000	0.000	-0.227
S-9	1.056	0.518	0.753	0.844
S-10	-0.587	0.205	-0.107	-1.442
S-11	0.352	0.313	0.351	0.000
S-12	1.642	0.583	1.038	1.751
S-13	-1.408	-1.694	-1.359	0.741
S-14	-1.642	-1.284	-1.268	-0.453
S-15	1.877	1.155	1.410	1.071
S-16	-0.235	-0.712	-0.387	0.927
S-17	0.352	0.648	0.509	-0.638
S-18	3.050	0.626	1.670	4.140
S-19	0.352	0.000	0.204	0.597

$2 \leq |Z| \leq 3$ 
 $|Z| > 3$

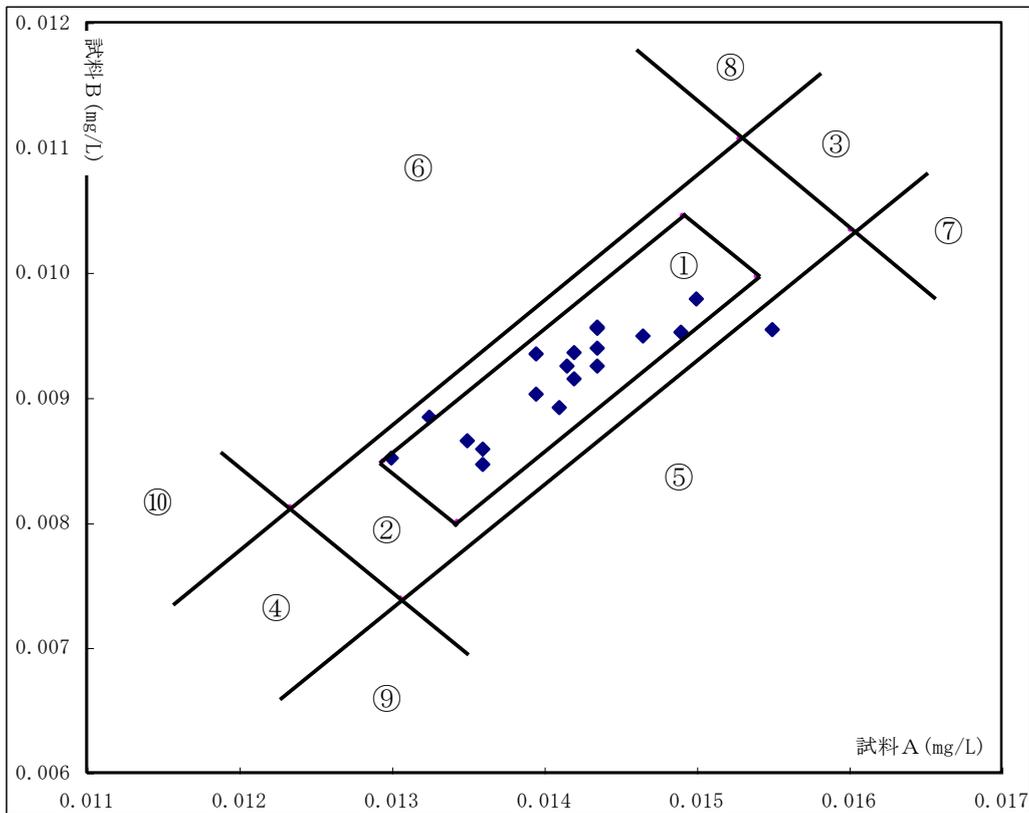


図-3 複合評価図 (ひ素)

表-10 基本的な統計量(セレン)

		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	19	19	メジアン	0.0162	0.0036
平均値	$\bar{x}$	0.00910	0.01420	第1四分位	0.015922	0.003290
最大値	max	0.01090	0.01790	第3四分位	0.017009	0.003893
最小値	min	0.00700	0.01085	IQR	0.001087	0.000603
範囲	R	0.003905	0.007050	IQR× 0.7413	0.000806	0.000447
標準偏差	s	0.000860	0.001549			
変動係数	RSD%	9.46	10.91			
中央値(メジアン)	$x$	0.00924	0.01395			
第1四分位数	Q <sub>1</sub>	0.00886	0.01363			
第3四分位数	Q <sub>3</sub>	0.00939	0.01468			
四分位数範囲	IQR	0.00053	0.00105			
正規四分 位数範囲	IQR× 0.7413	0.000393	0.000778			
ロバストな変動係数		4.3	5.6			

表-11 分散分析表(セレンの全データ)

試料A	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	2.66501E-05	18	0.0000015	17.97	**	2.54779E-08
残差	1.56525E-06	19	0.0000001			
合計	2.82154E-05	37				
平均値	$\bar{x}$	0.0091	RSD%			
併行精度	$\sigma_w$	0.00029	3.2			
再現精度	$\sigma_L$	0.0009	9.7			
併行許容差	D <sub>2</sub> (0.95) $\sigma_w$	0.0008				
再現許容差	D <sub>2</sub> (0.95) $\sigma_L$	0.0024				
試料B	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	0.00008634	18	0.0000045	20.15	**	1.81331E-08
残差	0.00000406	19	0.0000002			
合計	0.0000904	37				
平均値	$\bar{x}$	0.0142	RSD%			
併行精度	$\sigma_w$	0.00047	3.3			
再現精度	$\sigma_L$	0.0015	11.1			
併行許容差	D <sub>2</sub> (0.95) $\sigma_w$	0.0013				

再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.0043
-------	----------------------	--------

$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

データ区間	頻度	相対度数(%)
0.0077未満	1	5.3
0.0077以上～0.0081未満	1	5.3
0.0081以上～0.0085未満	1	5.3
0.0085以上～0.0088未満	0	0.0
0.0088以上～0.0092未満	6	31.6
0.0092以上～0.0096未満	7	36.8
0.0096以上～0.0100未満	1	5.3
0.0100以上～0.0104未満	0	0.0
0.0104以上～0.0108未満	1	5.3
0.0108以上	1	5.3
		19
中央値	0.0092	
Z=-3	0.0081	
Z= 3	0.0104	

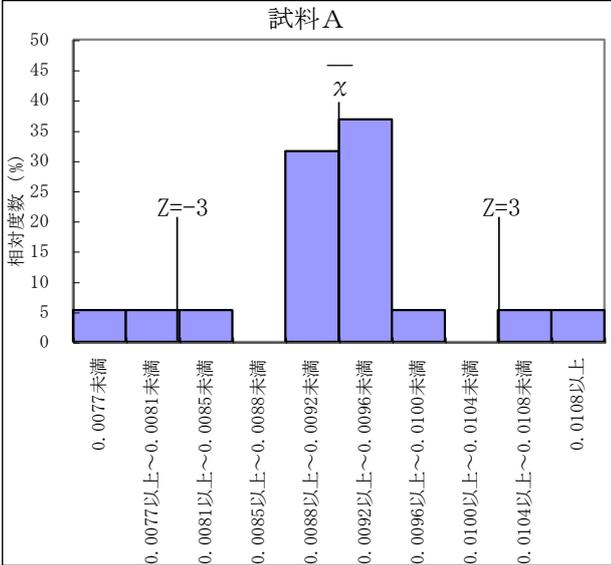


図-4 試料Aの頻度分布（セレン）

データ区間	頻度	相対度数(%)
0.0108未満	0	0.0
0.0108以上～0.0116未満	2	10.5
0.0116以上～0.0124未満	0	0.0
0.0124以上～0.0132未満	2	10.5
0.0132以上～0.0140未満	7	36.8
0.0140以上～0.0147未満	4	21.1
0.0147以上～0.0155未満	2	10.5
0.0155以上～0.0163未満	0	0.0
0.0163以上～0.0171未満	1	5.3
0.0171以上	1	5.3
		19
中央値	0.01395	
Z=-3	0.01161	
Z= 3	0.01629	

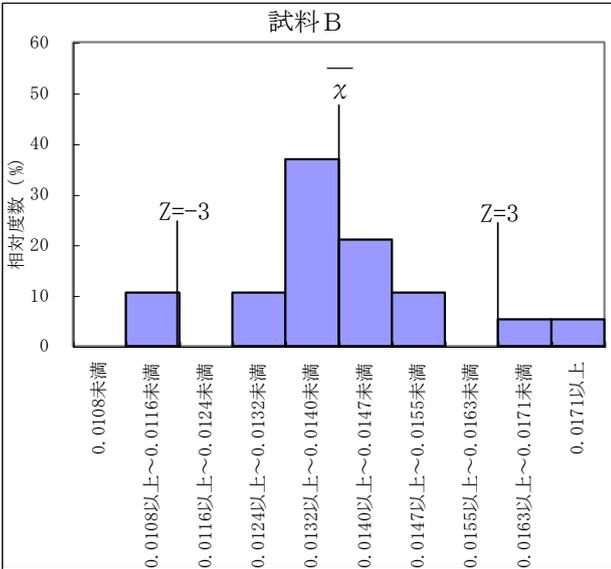


図-5 試料Bの頻度分布（セレン）





表-13 複合評価図の 10 の区画の評価

区画	試験所間 z スコア	試験所内 z スコア	評価
①	$ z_B  \leq 2$	$ z_w  \leq 2$	かたよりもなく、ばらつきもない。
②	$2 <  z_B  < 3$ 又は/及び $2 <  z_w  < 3$		かたよるか、ばらつきのいずれか、 又は両方に疑わしい点がある。
③	$z_B \geq 3$	$-3 < z_w < 3$	大きい方にかたよりのあるが、 ばらつきは小さい。
④	$z_B \leq -3$	$-3 < z_w < 3$	小さい方にかたよりのあるが、 ばらつきは小さい。
⑤	$-3 < z_B < 3$	$z_w \leq -3$	かたよりはなすが、ばらつきが大きい (A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑥	$-3 < z_B < 3$	$z_w \geq 3$	
⑦	$z_B \geq 3$	$z_w \leq -3$	大きい方にかたよりのあり、ばらつきも大きい (A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑧	$z_B \geq 3$	$z_w \geq 3$	
⑨	$z_B \leq -3$	$z_w \leq -3$	小さい方にかたよりのあり、ばらつきも大きい (A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑩	$z_B \leq -3$	$z_w \geq 3$	

- (i) ③、④の区画に該当する試験所は次の点に注意する必要がある。
- ・標準溶液の濃度の変化
  - ・使用する水、試薬等の汚染
  - ・試料の準備操作
  - ・計算式の誤り
- (ii) ⑤、⑥の区画に該当する試験所は次の点に注意する必要がある(場合によってはA、Bいずれかの値が大きくずれているために、このような結果になった可能性もある)。
- ・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)
- (iii) ⑦、⑧、⑨、⑩の区画に該当する試験所は、かたよ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いずれかの値が大きくずれているために、このような結果になった可能性もある)。
- (iv) ②の区画に該当する試験所は、かたより又は/及びばらつきに疑わしい点があるので、(i)、(ii)について留意すること。
- (v) ①の区画に該当する事業所は、かたよりもばらつきも小さく、技術的に満足しているといえる。

出典：日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説

得られたメジアン値を設計濃度と比較すると、ひ素については試料 A で+1.4%、試料 B で+2.7%と、高め側ではあるが良好な一致をみた。Grubbs の検定では試料 A, B ともに外れ値は無いと判定され、ばらつきも大きくなかった。塩による妨害はあまりないと見られるが、高め側の偏りに影響を与えたかは不明である。

セレンについては試料 A で 2.6%、試料 B で-0.4%と、試料 A は高めになったが、試料 B はほぼ設計濃度に近い値となり試料による違いがやや見られた。また、Grubbs の検定では試料 A, B ともに外れ値は無いと判定されたが、z スコアによる評価では試験所間での偏りの大きい機関が見られた。ひ素では見られない傾向だが、原因は不明である。

複合評価図からは、大部分の機関においてかたより、ばらつきともないと判定され、たが、いくつかの機関でかたよるか、ばらつきのいずれか、又は両方が疑わしい〜大きいと評価された。だが、今回の共同実験においては室内精度、室間精度とも比較的良好であり、特に問題ない結果と評価している。複合評価図の位置についても、試験所内評価の軸については参考と捉えていただきたい。つまり、ここで挙げた統計量はあくまで規定の z スコアの手法に当てはめて算出したものなので、数値の評価については値を機械的に運用することなく、各試験所それぞれで統計手法の意味と限界を理解した上で結果を吟味し、分析手法、分析技術の改善に役立てていただきたい。

## 7. その他アンケート結果による値の分布状況

測定値の報告と共に、分析条件等の情報を回答いただいた。

以下にその内容を取りまとめて示す。

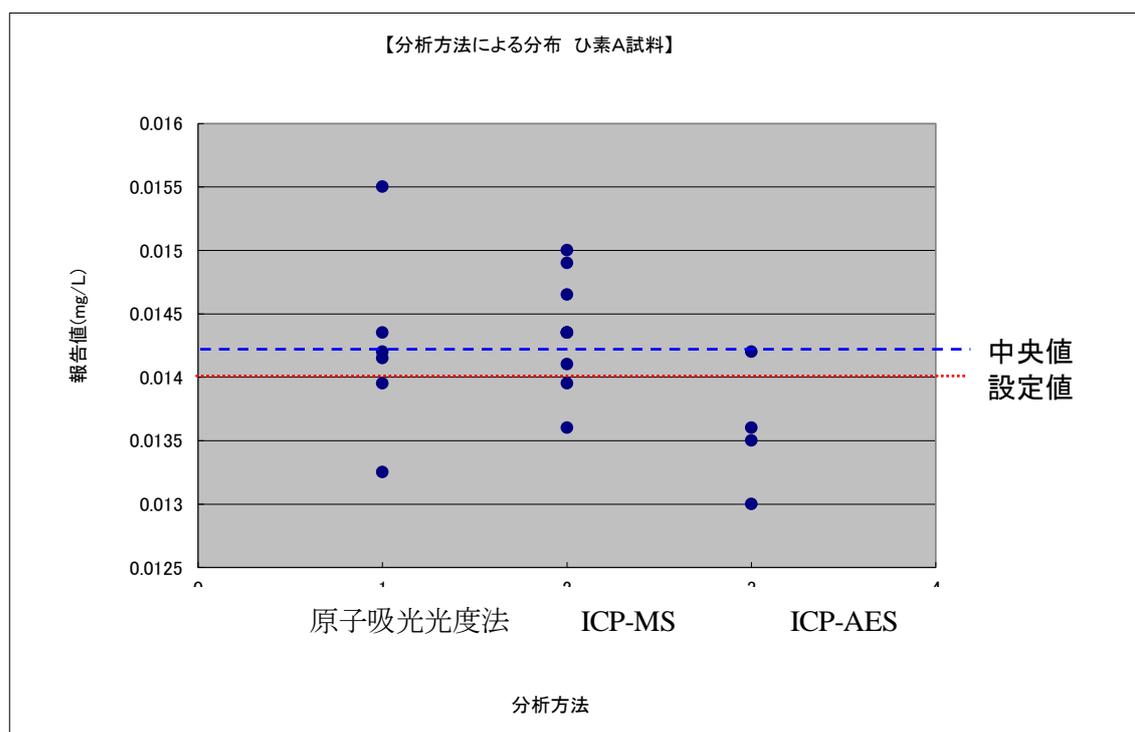


図-7 分析方法別による分布 (ひ素・試料A)

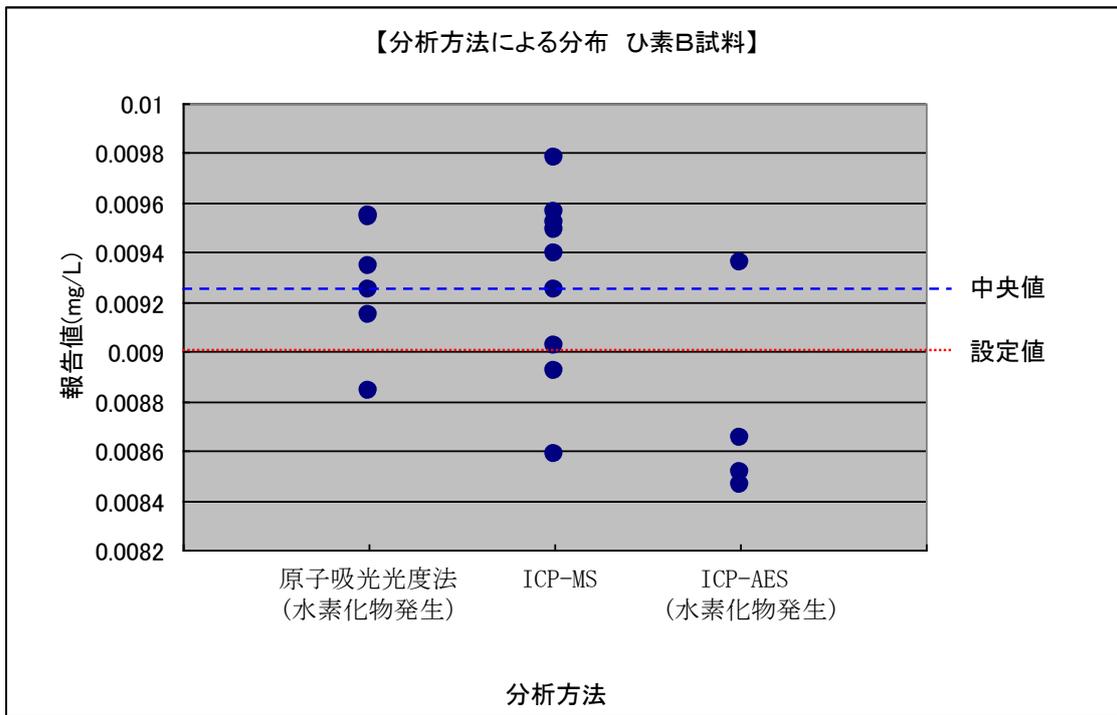


図-8 分析方法別による分布 (ひ素・試料B)

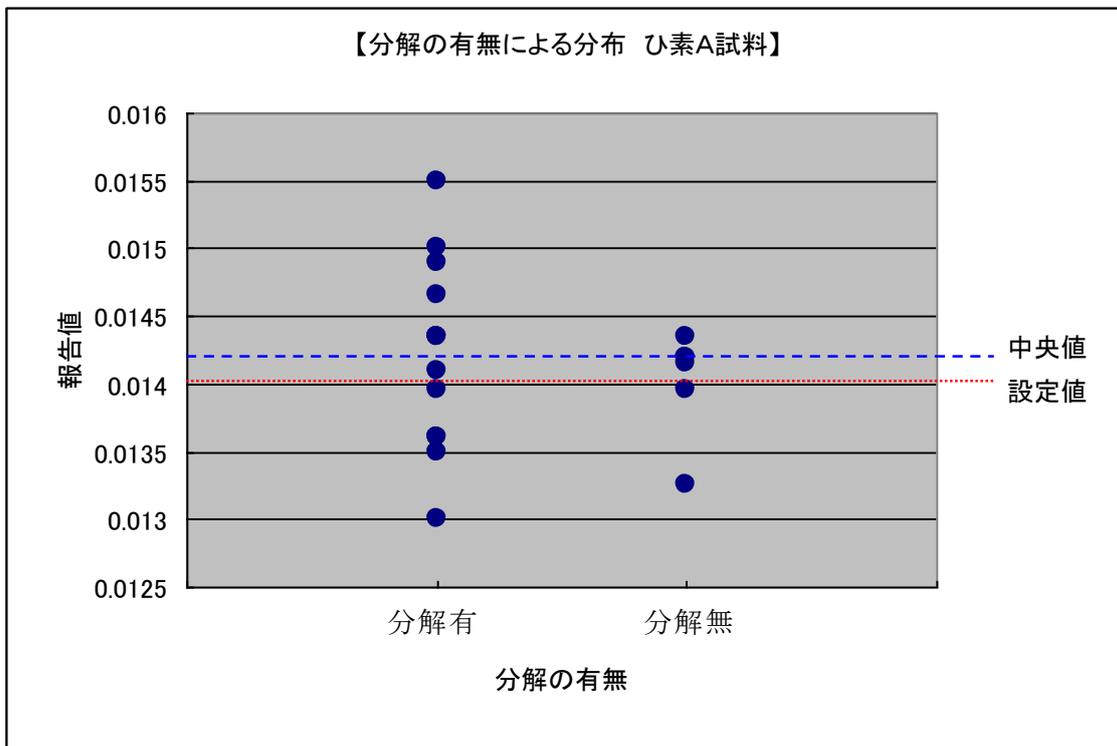


図-9 分解の有無別による分布 (ひ素・試料A)

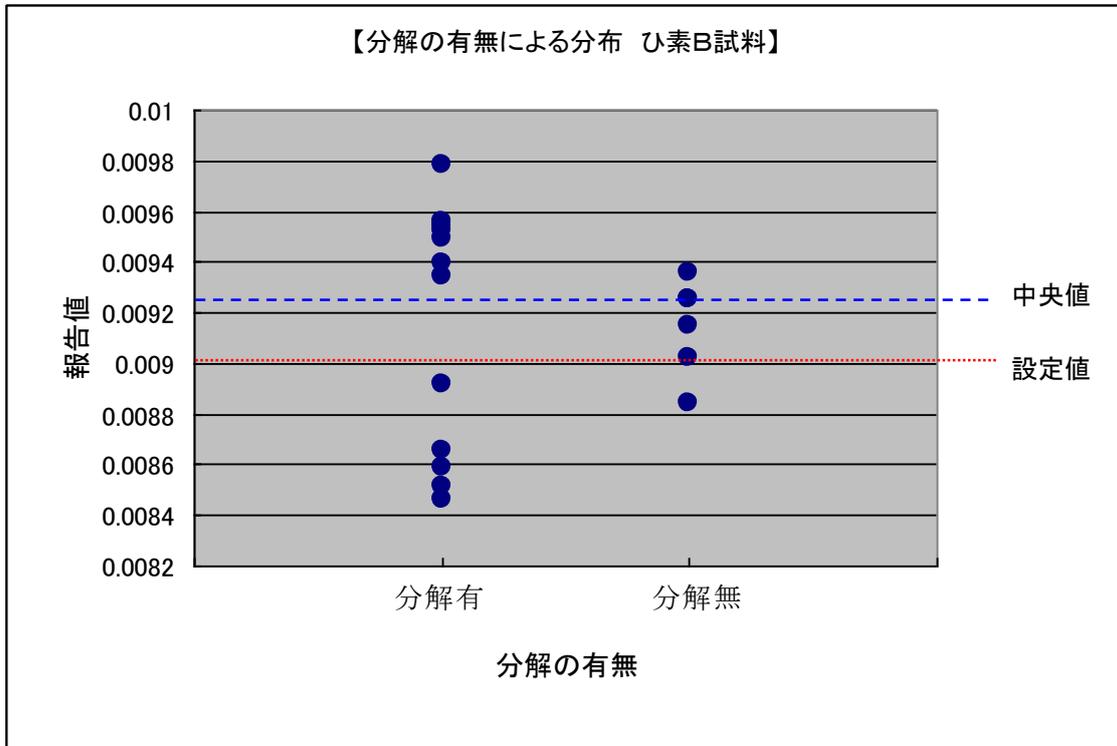


図-10 分解の有無別による分布 (ひ素・試料B)

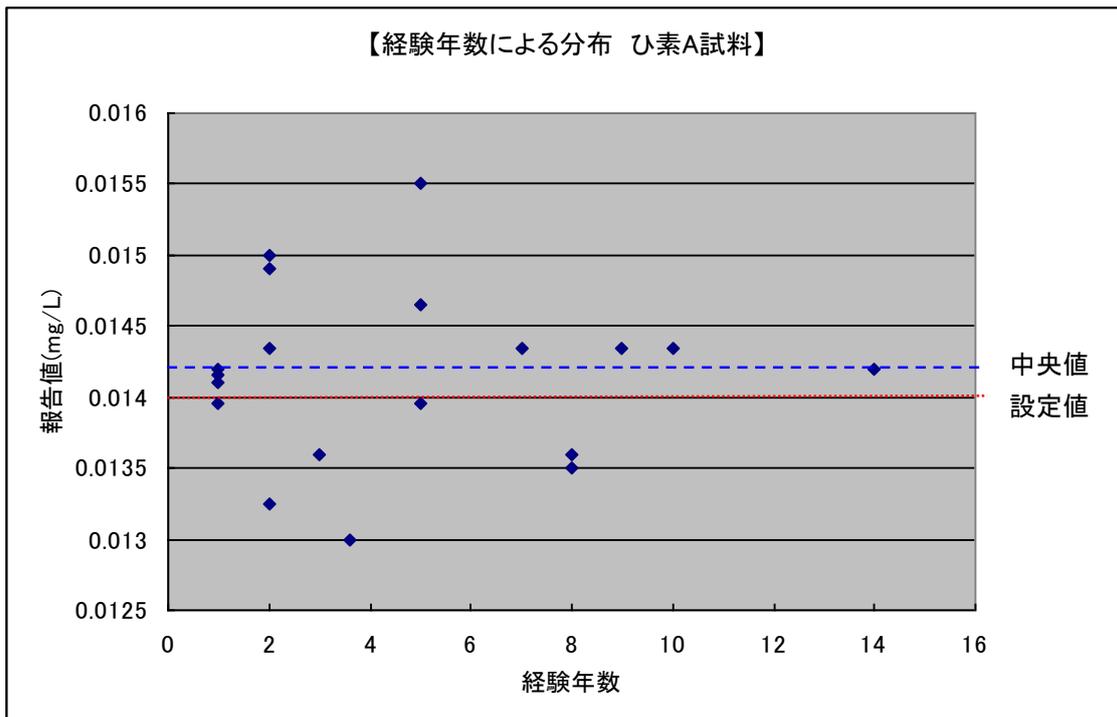


図-11 経験年数別による分布 (ひ素・試料A)

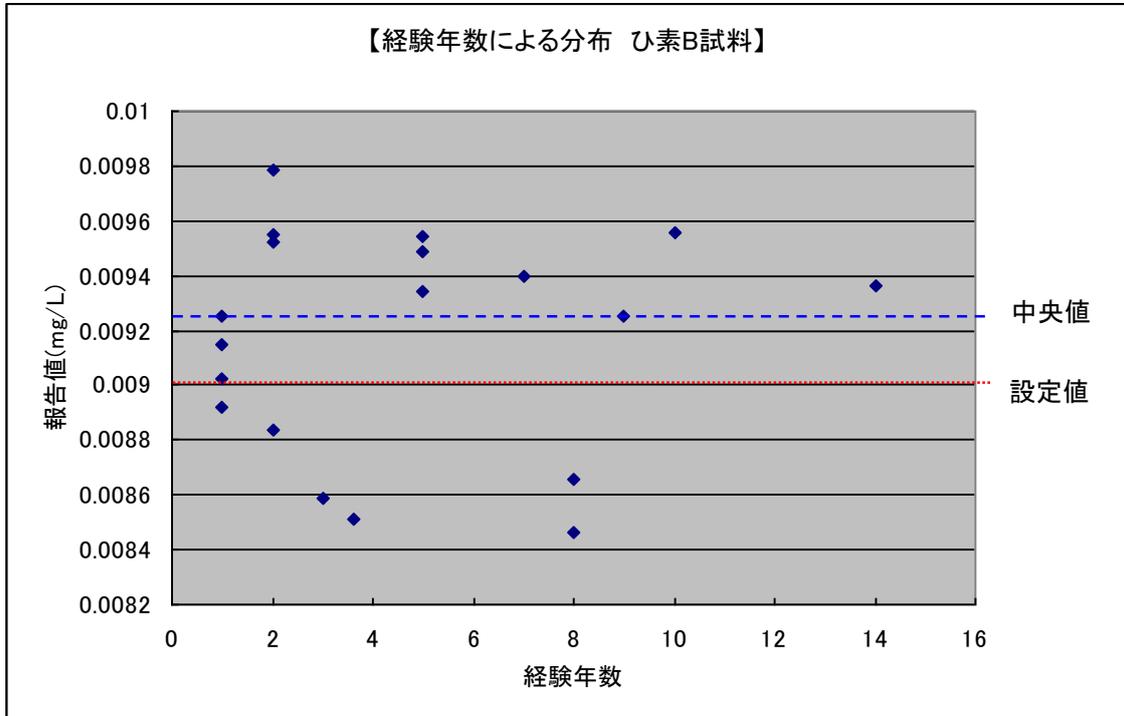


図-12 経験年数別による分布 (ひ素・試料B)

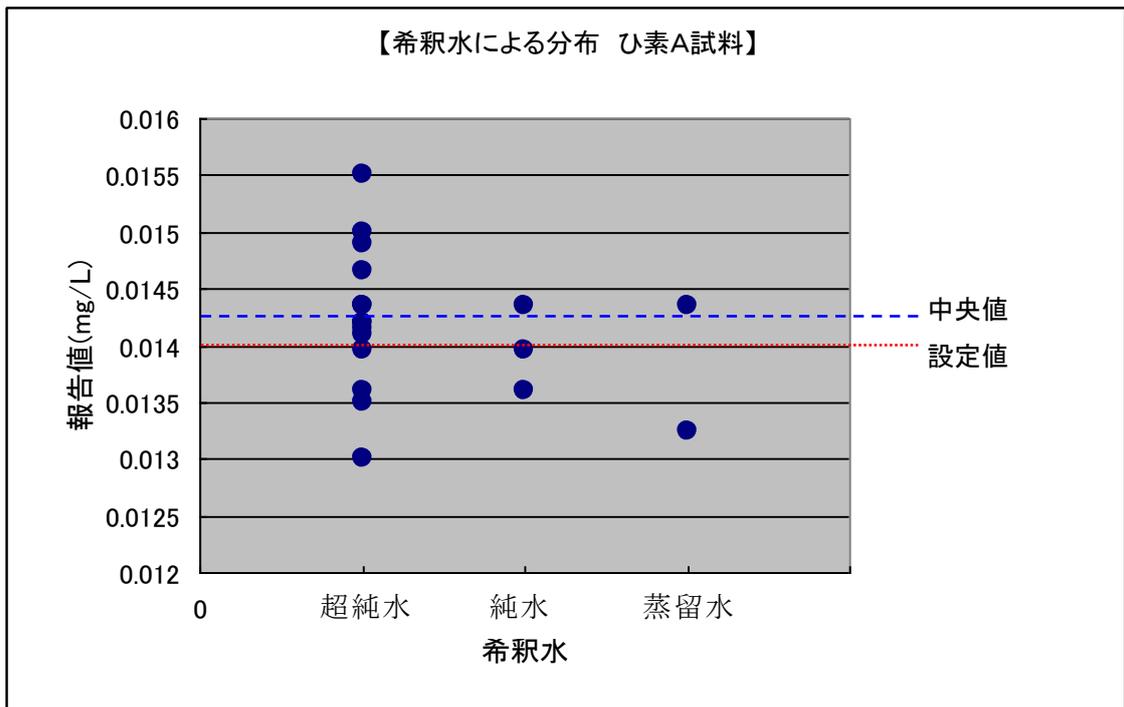


図-13 希釈水別による分布 (ひ素・試料A)

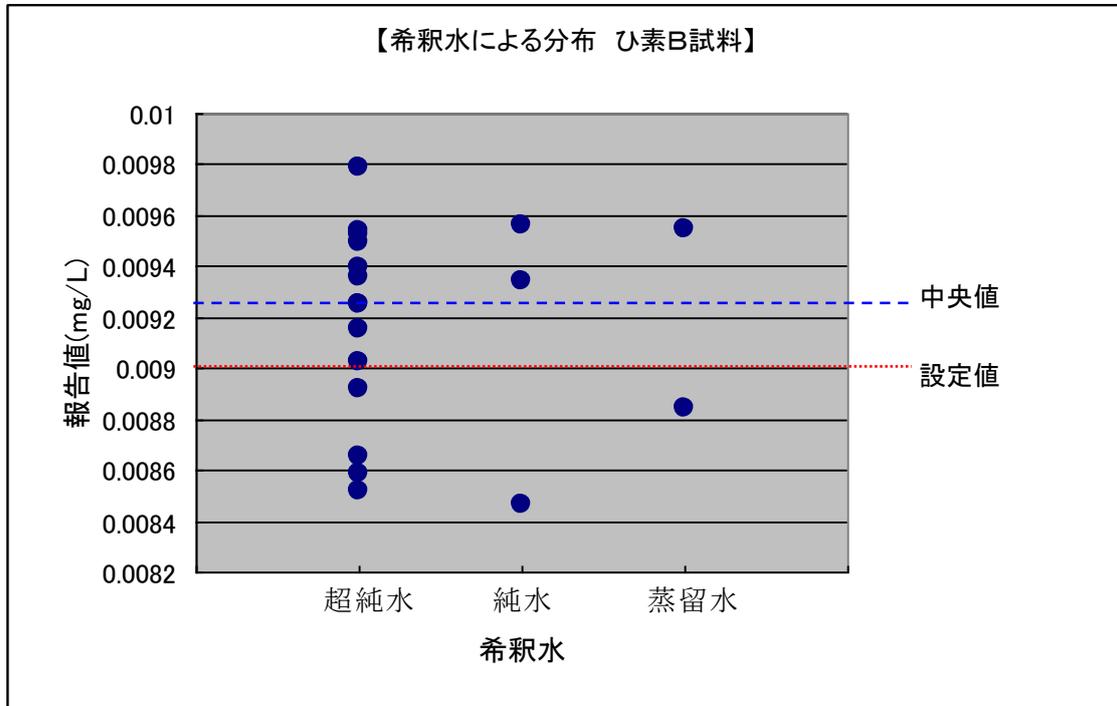


図-14 希釈水別による分布 (ひ素・試料B)

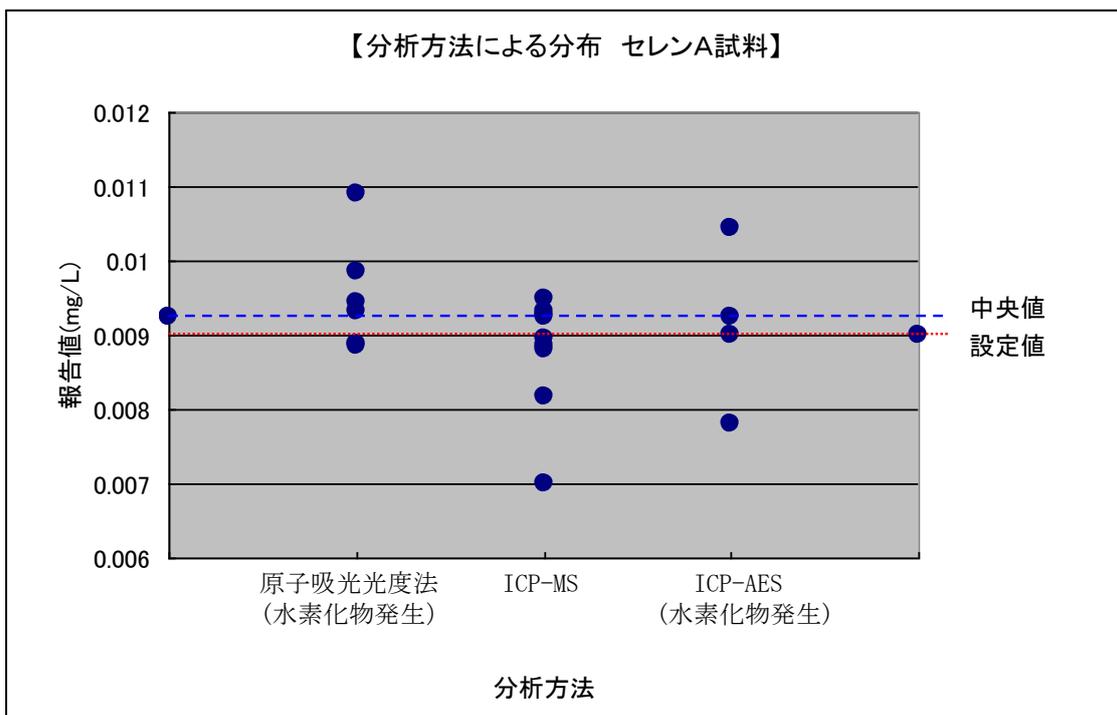


図-15 分析方法別による分布 (セレン・試料A)

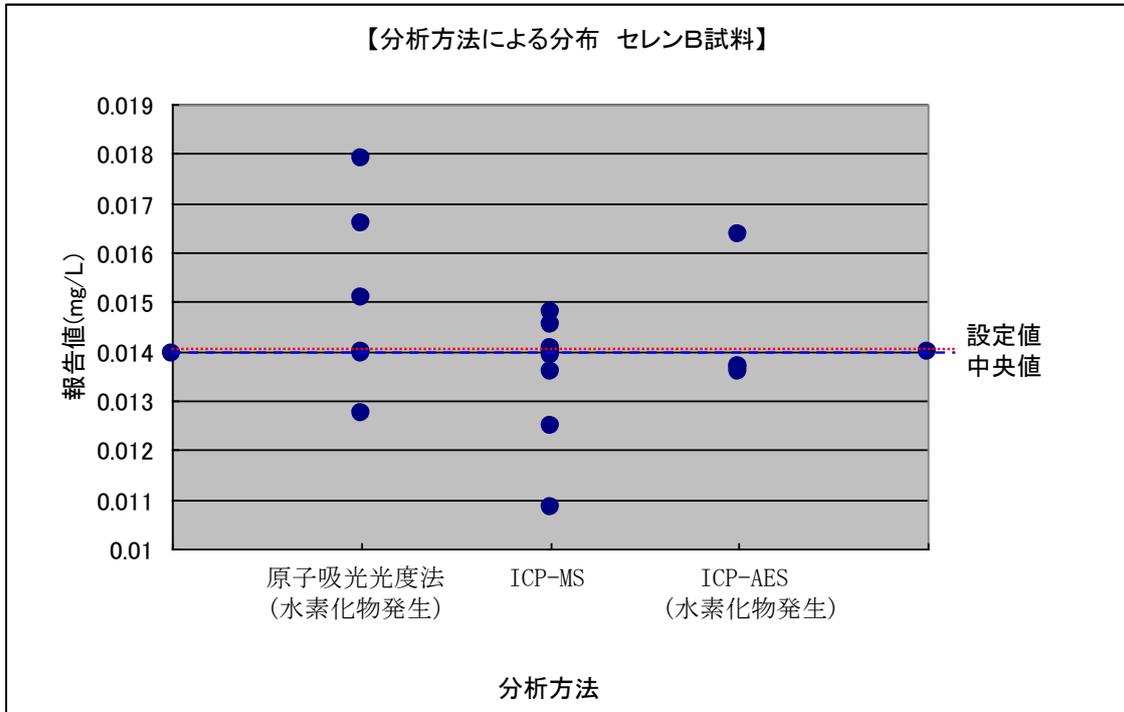


図-16 分析方法別による分布 (セレン・試料B)

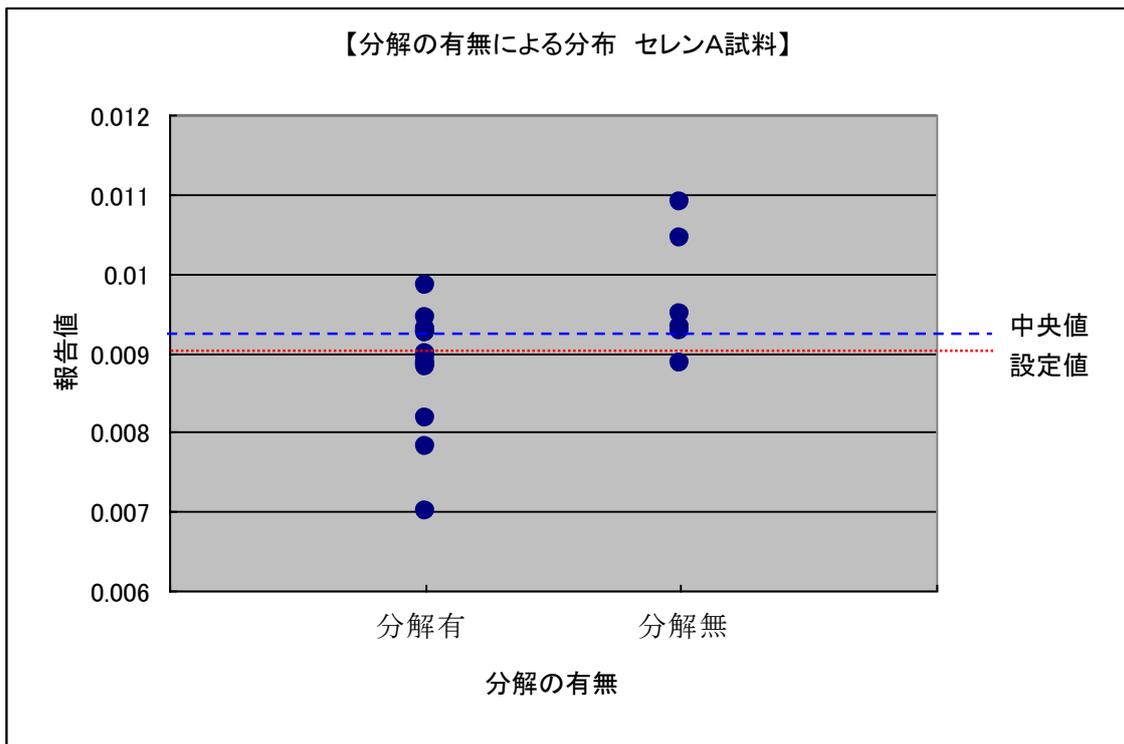


図-17 分解の有無別による分布 (セレン・試料A)

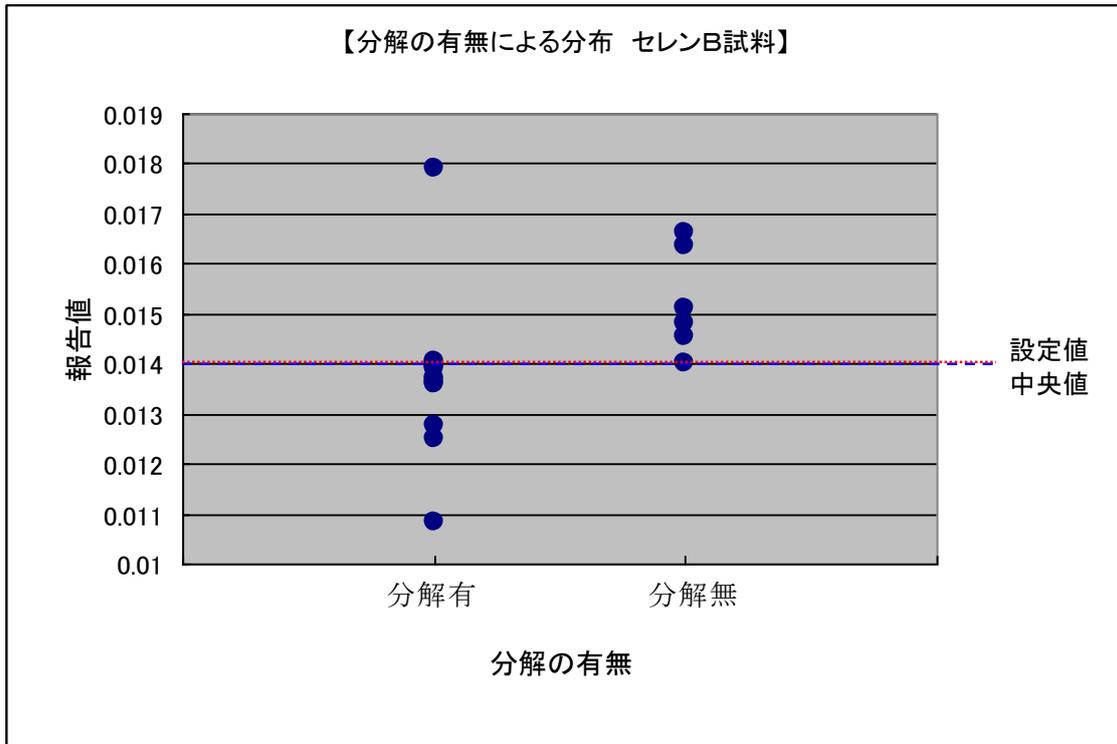


図-18 分解の有無別による分布 (セレン・試料B)

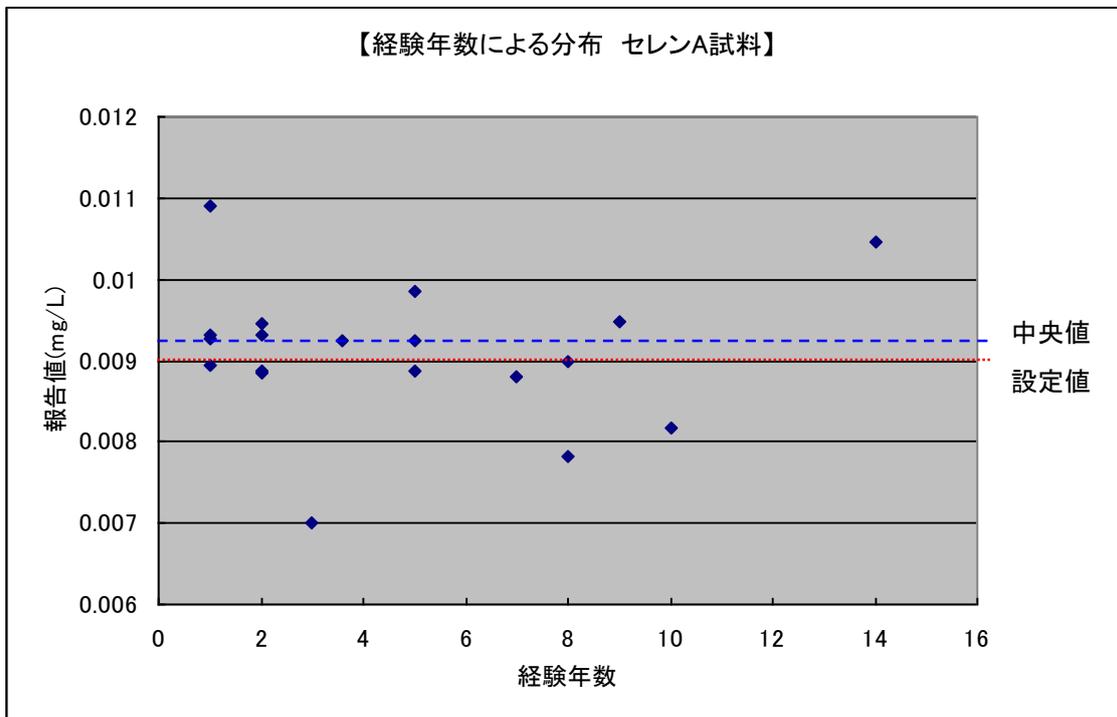


図-19 経験年数別による分布 (セレン・試料A)

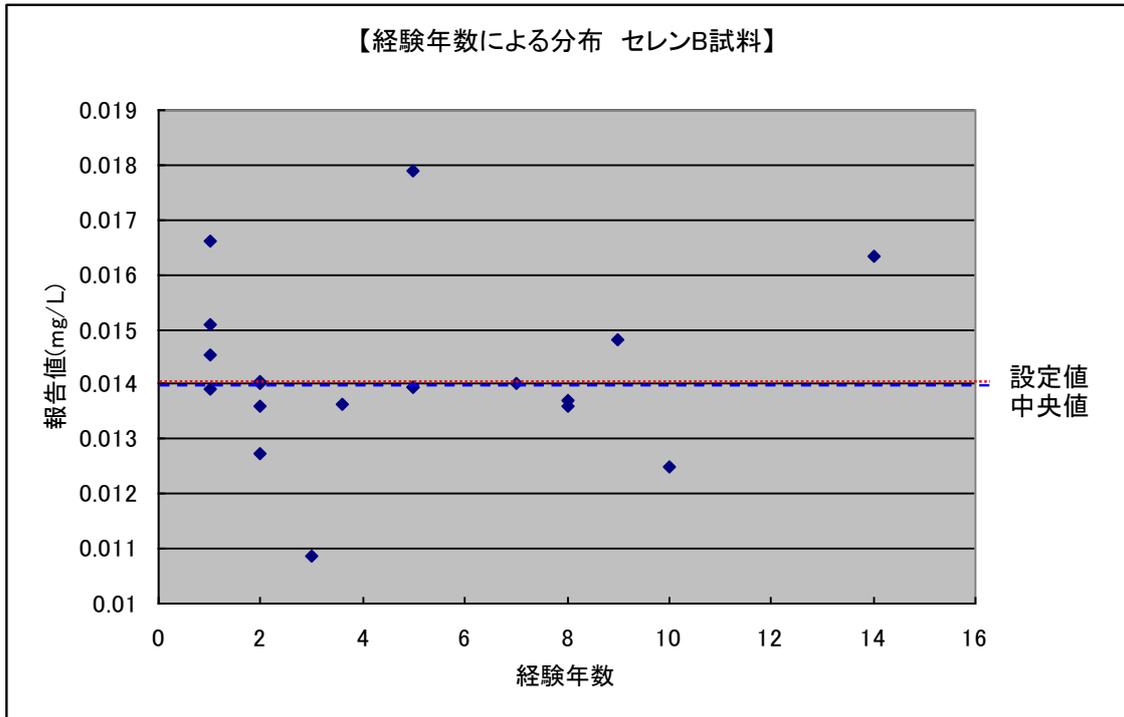


図-20 経験年数別による分布 (セレン・試料B)

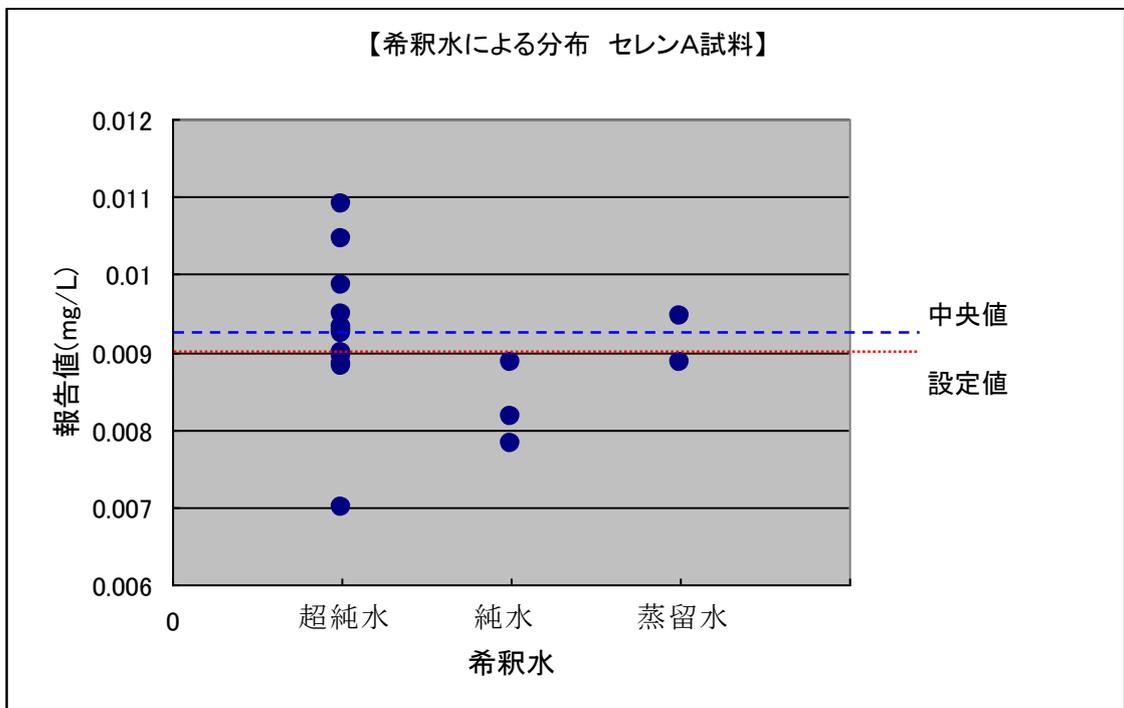


図-21 希釈水別による分布 (セレン・試料A)

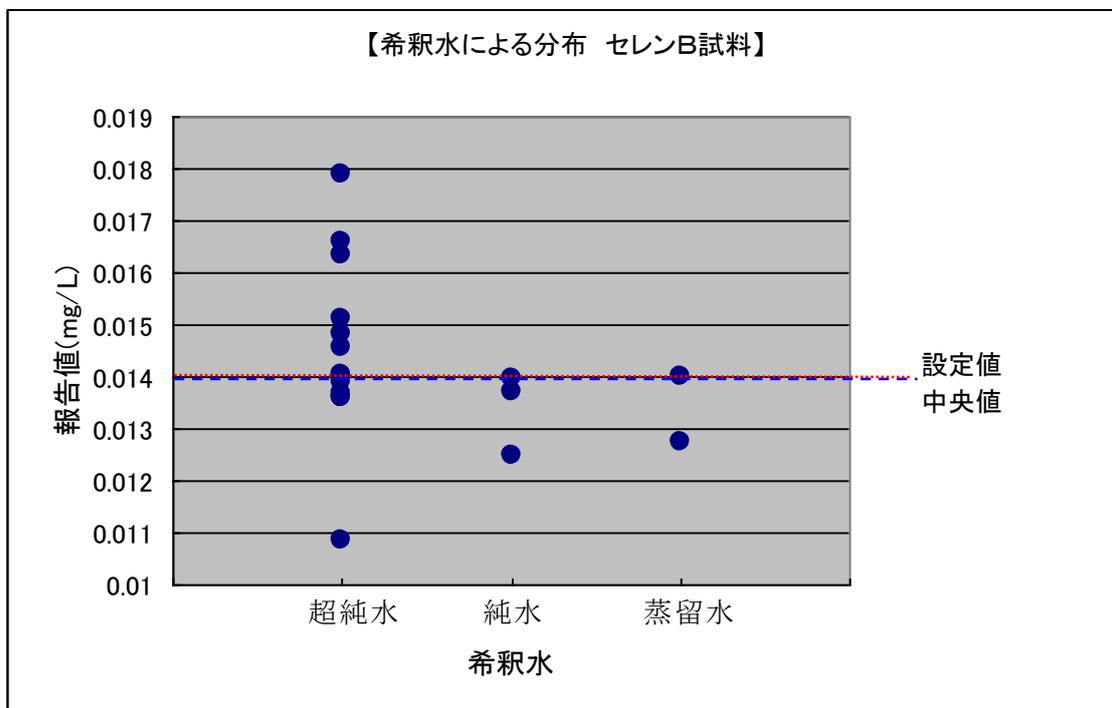


図-22 希釈水別による分布 (セレン・試料B)

ひ素、セレン共に 19 機関中 9 機関 (約 47%) が ICP-MS を採用していた。次いで 6 機関 (32 約%) が原子吸光光度法 (水素化物発生) を、4 機関 (21 約%) が ICP-AES (水素化物発生) を採用しており、ICP-MS の普及が伺えた。

ひ素では原子吸光光度法と ICP-MS とでの違いはあまり見られず、ICP-AES での測定値が幾分低い方へ偏る傾向が見られた。一方、セレンでは原子吸光光度法が高く、ICP-MS が低い方へ偏る傾向が見られたが、ICP-AES では偏りの傾向は見られなかった。但し、ICP-AES は実施機関が少ないので、あくまで参考である。

分解操作の有無では、19 機関中 13 機関 (約 68%) が分解操作を行い、6 機関 (約 32%) が分解操作を行わなかった。ひ素では分解操作を行ったグループのばらつきが大きくなり、分解操作による影響を伺わせたが、セレンでは分解操作を行ったグループの測定値が低い方へ、分解操作無しのグループは高い方へ偏る傾向が見られた。図には示していないが、分解操作の有無に関わらず原子吸光光度法では高い方へ偏りが見られた。また、分解操作を行った後に ICP 測定をした場合には低い方へ偏る傾向が見られたが理由は不明である。

両分析において、経験年数別による分析値の分布に特に傾向は見られなかった。また、使用した水については超純水が最も多く 14 機関、純水が 3 機関、蒸留水が 2 機関だった。希釈水による相違は、超純水のばらつきの範囲に純水、蒸留水のばらつきが含まれ、特に傾向は見られなかった。

## 9. まとめ

ひ素について同様な共同実験等は、日本環境測定分析協会の技能試験では近年実施されておらず、土壌中含有量試験(日環-65)があるが、比較するのは難しい。環境省の統一精度管理調査では平成 25 年度に人工海水中の重金属として実施されており、その際の室間精度は変動係数で 12%程度であった。これと比較すると今回の結果のロバストな変動係数は 3.0、4.0%と良好な結果であった。

セレンについてはさらに実施例が少なく、日環-16(平成 15 年度)で水中の金属分析として実施されており、その際のロバストな変動係数は 12%程度で、これと比較すると今回の結果のロバストな変動係数は 4.3、5.6%と良好な結果であった。但し比較の対象が 10 年以上前のデータなので、分析技術の向上や分析装置の性能向上などの要素も含まれていると思われる。

今回取り上げたひ素とセレンは分析方法が類似であり、どの機関も両物質について同じ分析方法で報告されているが、その結果については物質によって異なる傾向がいくつか見られた。特にひ素においては分解操作を行った場合、未実施の場合と比べて、ばらつきの範囲が増加しており、ひ素の分析時には酸分解の操作に注意する必要性が示唆された。

### 【参考資料】

- 1) 工場排水試験法 JIS K 0102 :2013(平成 25 年 9 月 20 日改正)一般財団法人日本規格協会, ISO/IEC17043 (JIS Q 17043)に基づく技能試験結果の解説(改訂版),
- 2) 社団法人 日本環境測定分析協会 HP  
[https://prc.jemca.or.jp/other\\_pdf/explanation.pdf](https://prc.jemca.or.jp/other_pdf/explanation.pdf)
- 3) 藤森利美, 分析技術者のための統計的方法 第 2 版・改訂増補, 2008, 日本環境測定分析協会

以上