

平成 20 年度
水質精度管理講評会

平成 21 年 3 月

東京都福祉保健局健康安全部
東京都健康安全研究センター

目次

I.	精度管理実施の目的	1
II.	実施の概要	1
1	参加機関	1
2	実施項目	1
3	配布試料	1
4	実施時期	1
5	実施方法	1
6	解析機関	2
7	評価方法	2
III.	精度管理の解析結果	2
1	マンガン及びその化合物	2
2	1,4-ジオキサン	3
3	まとめ	4
	表1 解析結果の概要	5
	表2 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数	6
	表3 各検査機関のzスコア及び誤差率	7
	図1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数	8
	図2 各検査機関のzスコアのヒストグラム	9
4	資料その他	
	参加機関	10
	マンガンの資料	11
	1,4-ジオキサンの資料	12
	棄却検定及びzスコアの計算法	15

I. 精度管理実施の目的

東京都では「東京都水道水質管理計画」（平成 5 年 12 月 14 日策定、平成 16 年 7 月 5 日改正）に基づき、東京都福祉保健局健康安全部及び健康安全研究センターが水道事業者及び厚生労働大臣の登録を受けた検査機関を対象とした外部精度管理を実施することとしている。

本外部精度管理の目的は、分析実施上の問題点やデータのバラツキの程度と正確さに関する実態を把握、解析し、その結果に基づき分析技術の改善を図ることにより、検査機関の水質検査の信頼性を一層高めることである。

II. 実施の概要

1. 参加機関

別紙のとおり（資料 p10）

2. 実施項目

マンガン及びその化合物、1,4-ジオキサンの 2 項目

3. 配布試料

マンガン及びその化合物の配布試料は、当センターの水道水にマンガンの標準原液（1mg/mL、原子吸光分析用）を添加して調製し、これを 500mL のポリエチレン容器に分注したものである。1,4-ジオキサンの配布試料は、当センターの水道水に 1,4-ジオキサンの標準原液（水質試験用、1mg/mL）を添加して調製し、これを 1L のガラス容器に分注したものである。これらの配布試料は配布日の前日（平成 20 年 10 月 6 日）に調製し、実施項目の設定濃度は、マンガンが約 11 μ g/L、1,4-ジオキサンが約 14 μ g/L とし、試料調製日にロット間に濃度の差がないことを確認した。なお、配布試料は「精度管理実施要領」に基づいて保管し、マンガンと 1,4-ジオキサン濃度の経時変化を調べたが、それらの濃度は配布後 2 週間変化しなかった。

4. 実施時期

平成 20 年 10 月 7 日に試料を配布し、10 月 21 日までに分析結果の提出を求めた。

5. 実施方法

各検査機関は試料受領後、各項目の検査を「精度管理実施要領」に従い実施することとした。なお、検査にあたっては、水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成 15 年 7 月 22 日付厚生労働省告示第 261 号、以下、「公定法」とする。）に準拠して 5 回分析を行い、結果を東京都福祉保健局健康安全部環境衛生課へ提出することとした。

6. 解析機関

東京都健康安全研究センター 環境保健部 水質・環境研究科

7. 評価方法

データ処理と評価は、厚生労働省の水道水質検査の外部精度管理に準じて行った。すなわち、各機関の5回の平均値を用いて Grubbs の棄却検定で外れた機関の値を棄却した後、データの第1四分位数、第2四分位数（中央値）及び第3四分位数の算出を行なった。その後、全機関の報告値について z スコア及び中央値の誤差率の計算を行った。

各項目の検査機関平均値において、以下の判定基準1) または2) にあてはまる場合、当該項目において判定基準外とし、原因究明及び改善報告書の提出を求めることとした。

- 1) $|z| \geq 3$ かつ検査機関間中央値の $\pm 10\%$ （マンガン）、中央値の $\pm 20\%$ （1,4-ジオキサン）を超えること。
- 2) 検査機関内変動係数が 10% （マンガン）、 20% （1,4-ジオキサン）を超えること。

III. 精度管理の解析結果

実施項目であるマンガンと1,4-ジオキサンの解析結果の概要を表1に示した。各検査機関内におけるマンガンと1,4-ジオキサンの濃度の平均値、標準偏差及び変動係数を表2に示した。また、項目別の誤差付ドットプロット及び変動係数を図1に示した。各プロットにおいて平均値を●で、最大値及び最小値をひげで示した。実線は中央値、点線は z スコア $=\pm 3$ 、破線は中央値 $\pm 10\%$ または 20% を示している。また、変動係数の値を棒グラフに示した。

棄却検定の方法と z スコアの算出方法を15ページに示した。検査機関における各項目の z スコアと誤差率の値を表3に示した。また、そのヒストグラムを図2に示した。

1. マンガン及びその化合物

参加機関数は36機関であったが、1機関は公定法でない方法（比色法：ホルムアルドキシム法）での任意参加であるため統計処理から除き、35機関について統計処理を行った。全参加機関の測定値（5回測定平均値濃度）の範囲は $9.76 \sim 11.80 \mu\text{g/L}$ であった。Grubbs の棄却検定で棄却された機関は無かった。中央値は $11.00 \mu\text{g/L}$ 、中央値 $\pm 10\%$ の範囲は $9.90 \sim 12.10 \mu\text{g/L}$ 、z スコア $=\pm 3$ の範囲は $9.31 \sim 12.69 \mu\text{g/L}$ で、z スコア $=\pm 3$ の範囲の方が中央値 $\pm 10\%$ の範囲より広がった。各機関の中央値に対する誤差率の範囲は $-11 \sim +7\%$ 、z スコアの範囲は $-2.20 \sim +1.42$ であった。機関内変動係数は 4.4% 以下で、厚生労働省の求める精度 10% の範囲内であった。以上の結果より、全ての機関が判定基準を満たしていた。また、検査機関間の変動係数は 5.1% であった。

検査法はフレームレス原子吸光光度計による一斉分析法（以下、「フレームレス原子吸光光度法」とする。）が2機関、誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法（以

下、「ICP法」とする。)が11機関、誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法(以下、「ICP-MS法」とする。)が22機関であった。フレームレス原子吸光光度法の平均値は $10.18 \mu\text{g/L}$ 、ICP法の平均値±標準偏差は $10.91 \pm 0.55 \mu\text{g/L}$ 、ICP-MS法の平均値±標準偏差は $11.03 \pm 0.53 \mu\text{g/L}$ であった。

2. 1,4-ジオキサン

参加機関数は33機関であり、全参加機関の測定値(5回測定平均値濃度)の範囲は $10.86 \sim 23.28 \mu\text{g/L}$ で、Grubbsの棄却検定により機関No.30の測定値は棄却された。Grubbsの棄却検定後の機関の測定値の範囲は $10.86 \sim 16.58 \mu\text{g/L}$ であった。中央値は $13.68 \mu\text{g/L}$ で、中央値±20%の範囲は $10.94 \sim 16.42 \mu\text{g/L}$ 、zスコア=±3の範囲は $11.83 \sim 15.53 \mu\text{g/L}$ で、中央値±20%の範囲の方がzスコア=±3の範囲より広がった。各機関のzスコアの範囲は $-4.58 \sim +15.60$ 、中央値に対する誤差率の範囲は $-21 \sim +70\%$ で、3機関(No.16、No.24及びNo.30)が判定基準外であった。機関内変動係数は全ての機関において9.5%以下、棄却された機関を除いた場合には5.9%で、厚生労働省の求める精度20%の範囲内であった。棄却された機関を除く検査機関間の変動係数は7.0%であった。

検査法はページ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法(以下、「PT-GC/MS法」とする。)が8機関、ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法(以下、「HS-GC/MS法」とする。)が3機関、固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法(以下、「固相抽出-GC/MS法」とする。)が22機関であった。判定基準内の検査機関を対象とした場合、PT-GC/MS法の平均値±標準偏差は $13.64 \pm 0.53 \mu\text{g/L}$ 、HS-GC/MS法の平均値は $13.62 \mu\text{g/L}$ 、固相抽出-GC/MS法の平均値±標準偏差は $13.81 \pm 0.72 \mu\text{g/L}$ であった。

判定基準外であった3検査機関(HS-GC/MS法の1機関、固相抽出-GC/MS法の2機関)に対して、原因究明及び改善報告書の提出を求めた。HS-GC/MS法の1機関の原因究明及び改善報告書の回答によると、zスコアが-3以下であった原因は、試料中の1,4-ジオキサンが揮発し、濃度が減少したためとの回答であった。健康安全研究センターにおいて、この回答について検討した。1,4-ジオキサンの物理化学的性状によれば、その揮発性は比較的 low、また、1,4-ジオキサンの揮発性を試験したところ、試料容器を何回か開閉した程度では1,4-ジオキサンは揮発しないことが明らかとなった(資料 p14)。そこで、当該機関にその旨を伝え、再度、原因究明及び改善報告書を依頼したところ、判定基準外であった原因は、十分な測定感度が得られない機器で測定したこと及び内部標準物質に関して検量線と試料の面積の取り方に違いが生じたことであると考えられ、精度管理試料のデータを再解析した結果、濃度が判定基準の範囲内に収まったとの回答であった。当該の検査機関からの改善策として、トラブルが発生しても十分対処できるように時間的余裕がある計画を立てる、機器の感度や精度の維持のため定期的な部品交換等チェックリストの点検項目を見直す等が挙げられた。

固相抽出-GC/MS法においてzスコアが10以上と判定基準を大きく外れた1機関の原因究明及び改善報告書の回答では、内部標準物質の回収率が10%程度と極端に低下していたにもかかわらず、定量計算したために非常に高い値を報告したことが明らかになったが、内部標準物質の低回収率の原因は特定されなかった。また、当該の検査機関からの改善策として、試料ごとに内部標準物質の回収率をチェックし、回収率が低い場合は再検査すること、器具の洗浄は通常の洗浄のみで充分であったことから有機溶媒による器具の洗浄を行わないこと、固相カラムの乾燥を十分に行なうことにより、内部標準物質の回収率が改善されたとのことであった。

固相抽出-GC/MS法で判定基準外となったもう1つの機関の原因究明及び改善報告書の回答では、報告濃度が高い値になった原因は測定時の検量線を使用しなかったことであり、改善策として自動計算装置の出力内容を改良し、試験の都度、適切な検量線を使用しているかどうか確認できるようにしたとのことであった。

3. まとめ

今年度はマンガン及びその化合物と1,4-ジオキサンとの2項目について精度管理を実施した。各項目の測定値の評価は厚生労働省が行っている精度管理調査に準じてGrubbsの棄却検定後、zスコア及び中央値の誤差率で行い、結果は次のとおりであった。

- 1) マンガン及びその化合物の参加機関は36機関で、公定法でない方法で参加した1機関を除く35機関で統計処理を行ったところ、判定基準外の検査機関はなかった。
- 2) 1,4-ジオキサンの参加機関は33機関で、判定基準外の検査機関が3機関あり、そのうち1機関はHS-GC/MS法、2機関は固相抽出-GC/MS法を使用していた。
- 3) 両実施項目ともに測定値の機関内変動係数は±10%の範囲内にあり、良好であった。機関間変動係数はマンガン及びその化合物が5.1%、1,4-ジオキサンが棄却された検査機関を除き7.0%であった。
- 4) 1,4-ジオキサンが判定基準外であった3機関に対して、原因究明及び改善報告書の提出を求めた。HS-GC/MS法で定量した1機関の原因は、機器の感度が悪く、データ解析が不十分であったことであり、その改善策は時間的余裕のある検査体制を整えること、機器の調整を十分に行なうとともに、試料と標準液での内部標準物質の面積が同じであるか確認することであった。

固相抽出-GC/MS法で定量した2機関のうち、1機関では内部標準物質の回収率が極端に低いにもかかわらず、定量計算したためであり、その改善策としては、内部標準物質の回収率のチェックを十分に行なうこと、器具の洗浄は通常の洗浄のみで充分であったことから有機溶媒での洗浄は行わないこと、固相カラムを十分に乾燥させることであった。他の1機関は検量線が不適切であったことが原因で、その改善策としては自動計算装置の出力内容を改良し、試験の都度適切な検量線であるか否かを確認するとのことであった。

表1 解析結果の概要

項目	マンガン	1,4-ジオキサン
参加検査機関数	36 機関*	33 機関
棄却検定後の機関数	35 機関	32 機関
最大値	11.80 μg/L (11.80) μg/L	16.58 μg/L (23.28) μg/L
最小値	9.76 μg/L	10.86 μg/L
平均値	10.94 μg/L	13.75 μg/L
標準偏差	0.56 μg/L	0.96 μg/L
機関間変動係数	5.1 %	7.0 %
中央値	11.00 μg/L	13.68 μg/L
中央値に対する誤差率-10%値(マンガン), -20%値(1,4-ジオキサン)	9.90 μg/L	10.94 μg/L
中央値に対する誤差率+10%値(マンガン), +20%値(1,4-ジオキサン)	12.10 μg/L	16.42 μg/L
zスコアの-3値	9.31 μg/L	11.83 μg/L
zスコアの+3値	12.69 μg/L	15.53 μg/L
判定基準外の機関数	0 機関	3 機関
判定基準 1)を外れた機関数	0 機関	3 機関
判定基準 2)を外れた機関数	0 機関	0 機関
水質基準値	50 μg/L	50 μg/L

(): 棄却検定前

* : このうち1機関はホルムアルドキシム法による参加で、検定には入れていない

表2 各検査機関の平均値、標準偏差及び変動係数

マンガン

検査機関	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)
1	10.82	0.13	1.2
2	11.80	0.00	0.0
3	11.22	0.04	0.4
4	10.62	0.04	0.4
5	11.48	0.13	1.1
6	10.96	0.05	0.5
7	11.00	0.00	0.0
8	11.64	0.21	1.8
9	11.26	0.05	0.5
10	11.72	0.04	0.4
11	11.62	0.04	0.4
12	11.00	0.07	0.6
13	11.34	0.05	0.5
14	11.50	0.00	0.0
15	10.60	0.12	1.2
16	11.04	0.26	2.4
17	11.38	0.50	4.4
18	10.06	0.05	0.5
19	10.14	0.05	0.5
20	10.06	0.05	0.5
21	10.94	0.11	1.0
22	11.72	0.20	1.7
23	11.00	0.00	0.0
24	10.66	0.25	2.4
25	10.10	0.07	0.7
26	9.76	0.19	2.0
27	10.88	0.16	1.5
28	11.14	0.13	1.2
29	10.74	0.05	0.5
30	11.04	0.15	1.4
31	11.36	0.21	1.8
32	10.58	0.08	0.8
33	11.40	0.07	0.6
34	9.92	0.12	1.2
35	10.42	0.04	0.4
36	*	*	*

* は任意参加機関

1,4-ジオキサン

検査機関	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	変動係数 (%)
1	14.96	0.17	1.1
2	15.02	0.13	0.9
3	14.18	0.26	1.8
4	13.04	0.15	1.2
5	13.98	0.08	0.6
6	14.80	0.47	3.2
7	13.52	0.08	0.6
8	14.56	0.24	1.7
9	14.04	0.51	3.7
10	-	-	-
11	13.48	0.08	0.6
12	13.60	0.10	0.7
13	14.06	0.09	0.6
14	12.92	0.15	1.1
15	12.84	0.05	0.4
16	10.86	0.31	2.9
17	14.04	0.15	1.1
18	-	-	-
19	14.20	0.07	0.5
20	13.56	0.17	1.2
21	13.72	0.16	1.2
22	13.56	0.09	0.7
23	13.22	0.13	1.0
24	16.58	0.36	2.1
25	14.26	0.19	1.4
26	13.40	0.16	1.2
27	13.56	0.21	1.5
28	12.72	0.46	3.6
29	12.64	0.11	0.9
30	23.28	2.21	9.5
31	13.72	0.22	1.6
32	13.64	0.21	1.5
33	14.50	0.86	5.9
34	13.76	0.21	1.5
35	12.96	0.29	2.2
36	-	-	-

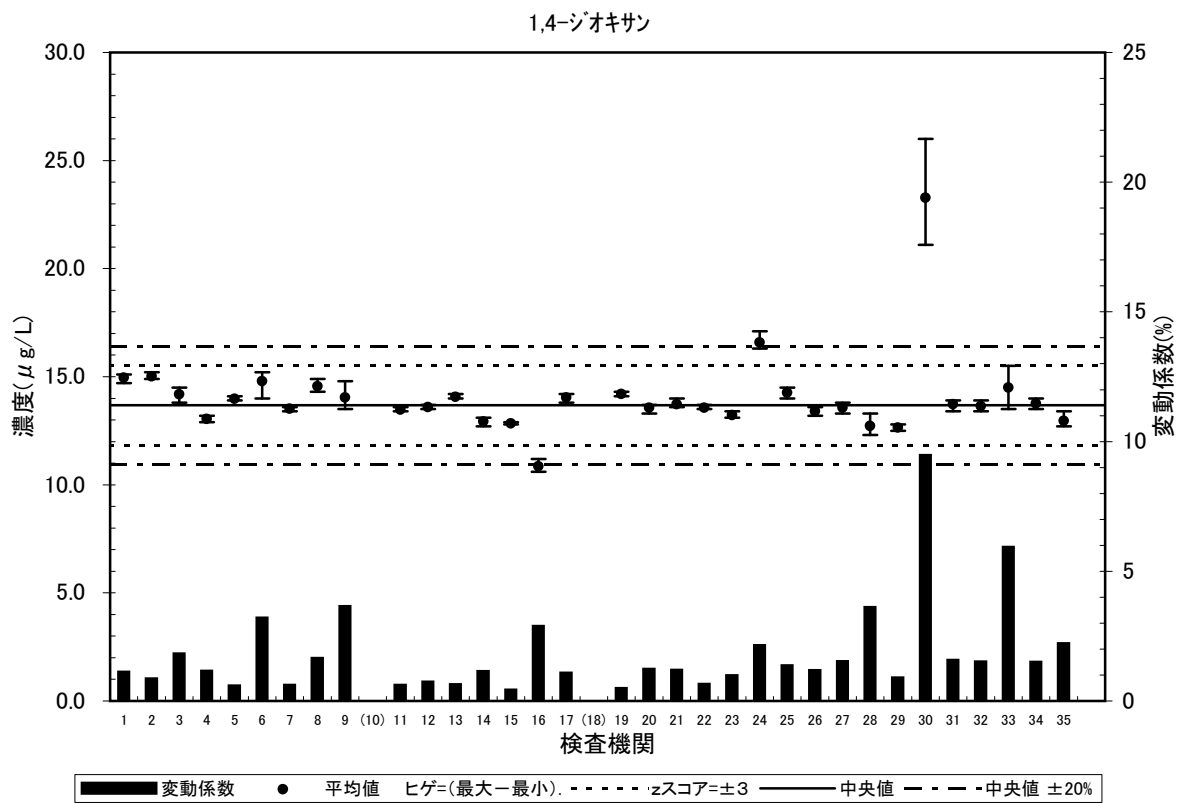
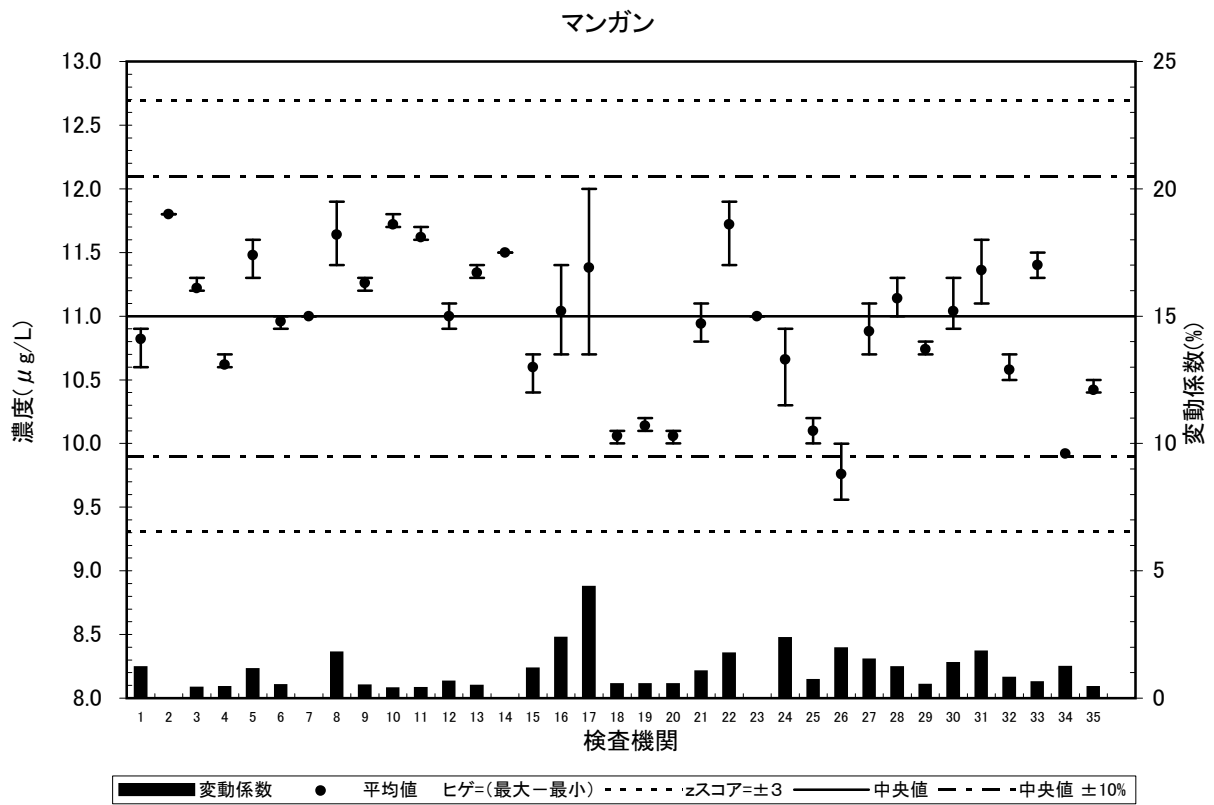
- は不参加

表3 各検査機関のzスコア及び誤差率

検査機関	マンガン		1,4-ジオキサン	
	zスコア	誤差率(%)	zスコア	誤差率(%)
1	-0.32	-2	2.08	9
2	1.42	7	2.18	10
3	0.39	2	0.81	4
4	-0.67	-3	-1.04	-5
5	0.85	4	0.49	2
6	-0.07	0	1.82	8
7	0.00	0	-0.26	-1
8	1.14	6	1.43	6
9	0.46	2	0.59	3
10	1.28	7	-	-
11	1.10	6	-0.33	-1
12	0.00	0	-0.13	-1
13	0.60	3	0.62	3
14	0.89	5	-1.24	-6
15	-0.71	-4	-1.37	-6
16	0.07	0	-4.58	-21
17	0.67	3	0.59	3
18	-1.67	-9	-	-
19	-1.53	-8	0.85	4
20	-1.67	-9	-0.20	-1
21	-0.11	-1	0.07	0
22	1.28	7	-0.20	-1
23	0.00	0	-0.75	-3
24	-0.60	-3	4.71	21
25	-1.60	-8	0.94	4
26	-2.20	-11	-0.46	-2
27	-0.21	-1	-0.20	-1
28	0.25	1	-1.56	-7
29	-0.46	-2	-1.69	-8
30	0.07	0	15.60	70
31	0.64	3	0.07	0
32	-0.75	-4	-0.07	0
33	0.71	4	1.33	6
34	-1.92	-10	0.13	1
35	-1.03	-5	-1.17	-5
36	*	*	-	-

* は任意参加

- は不参加



()内は当該項目不参加の施設。

図1 各検査機関の平均値、最小値、最大値及び変動係数

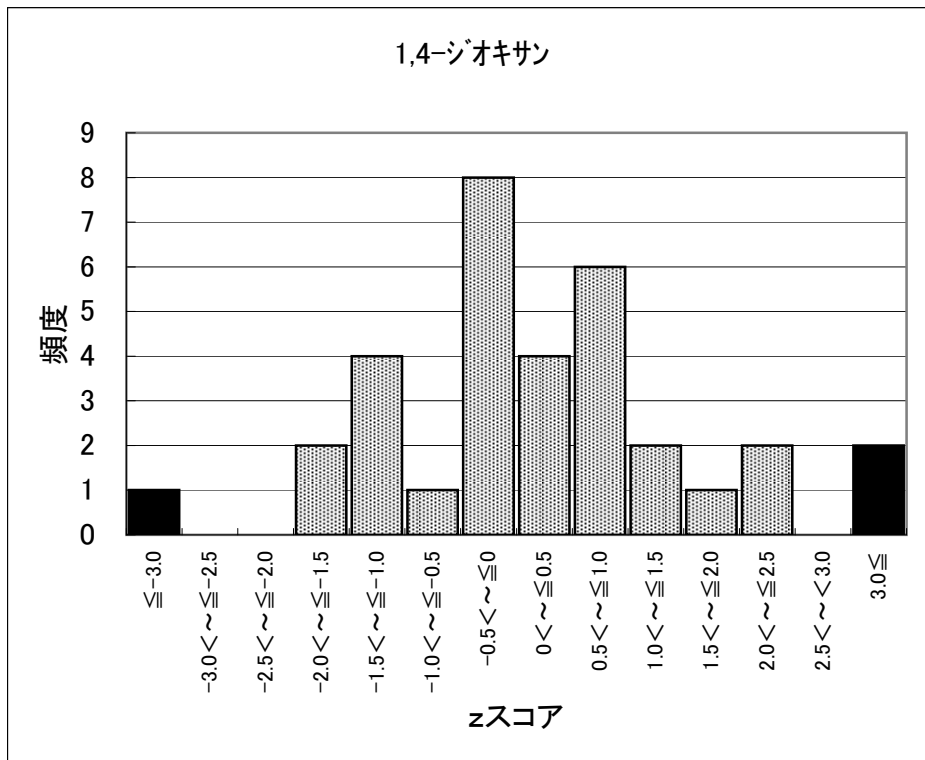
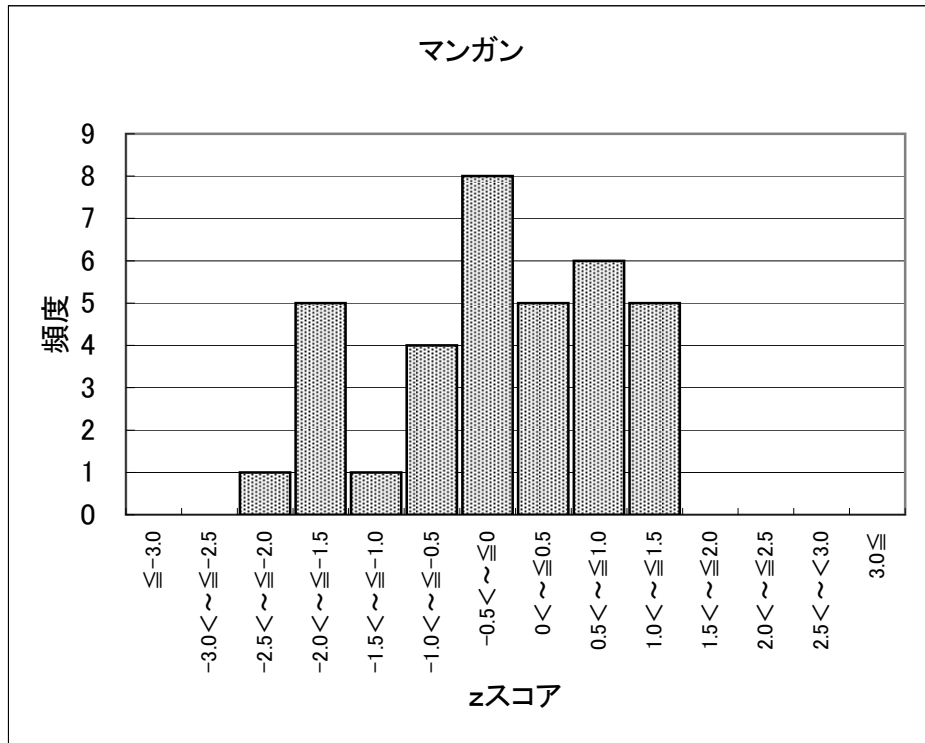


図2 各検査機関のzスコアのヒストグラム

参加機関

水道事業体(5機関)

昭島市水道部
羽村市水道事務所
小笠原村建設水道課
東京都水道局水質センター
東京都水道局多摩水道改革推進本部調整部

厚生労働大臣登録検査機関(31機関)

財団法人静岡県生活科学検査センター
財団法人東京都予防医学協会
社団法人東京都食品衛生協会
内藤環境管理株式会社
株式会社エヌ・イーサポート
株式会社江東微生物研究所
平成理研株式会社
中外テクノス株式会社
財団法人東京顕微鏡院
株式会社環境管理センター
オーヤラックスクリーンサービス株式会社
株式会社メイキョー
株式会社日水コン
いであ株式会社
株式会社東洋検査センター
財団法人日本食品分析センター
日本環境株式会社
株式会社山梨県環境科学検査センター
前澤工業株式会社
株式会社総合水研究所
株式会社ウエルシイ
東京テクニカル・サービス株式会社
東芝機械環境センター株式会社
株式会社ビー・エム・エル
アクアス株式会社
クリタ分析センター株式会社
ニッカウキスキー株式会社
株式会社エスアールエル
株式会社ユーベック
株式会社メデカジャパン・ラボラトリー
株式会社総合環境分析

検査機関におけるマンガンの分析条件

分析方法	機関数
フレイムレス原子吸光光度法	2
フレイム原子吸光光度法	0
ICP法	11
ICP-MS法	22
ホルムアルドキシム法	1

標準原液	機関数
市販標準原液(単品)	24
市販標準原液(混合品)	12

標準原液の製造元	機関数
和光純薬	13
関東化学	11
スペック社	9
ジーエルサイエンス	1
SCP サイエンス	1
純正化学	1

内部標準物質	機関数
イットリウム	15
コバルト	13
ガリウム	5

分析機器

フレイムレス-原子吸光光度法

メーカー名	型式	機関数
パーキン エルマー	4100ZL	1
バリアン	AA240Z	1

ICP法

メーカー名	型式	機関数
エスアイアイナテクノロジー	SPS7800	1
サーモ ジャーレル アッシュ	IRIS AP/Advantage	1
島津製作所	ICPS-7000	1
	ICPS-8000E	1
セイコーインスツルメンツ	SPS1700HUR	1
	SPS7800	1
パーキンエルマー	optima 2100DV	1
	optima 3300DV	1
	optima 5300DV	2
バリアン	VISTA-PRO AX	1

ICP/MS法

メーカー名	型式	機関数
パーキンエルマー	ELAN DRC II	1
アジレント	7500Series	12
	HP4500	3
エスアイアイナテクノロジー	SPQ9000	1
	SPQ-9200	1
サーモフィッシャー	XSERIES	2
島津製作所	ICPM-8500	2

検査機関における1,4-ジオキサンの分析条件1

分析方法	機関数
PT-GC/MS法	8
HS-GC/MS法	3
固相抽出-GC/MS法	22

標準原液	機関数
市販標準原液(単品)	30
市販標準原液(混合品)	3

標準原液の製造元	機関数
和光純薬	12
関東化学	20
ジーエルサイエンス	1

内部標準物質	機関数
1,4-ジオキサン-d ₈	32
p-ブロモフルオロベンゼン	1

吸着用固相カラム	機関数
Intersep mini RP-1/GL-Pak活性炭Jr	5
GL-Pak活性炭Jr	2
Intersep mini RP-1/Sep-Pak Plus AC-2	1
Sep-Pak Plus PS-2/AC-2	11
Sep-pak Plus AC-2	2
Autoprep PS@Lip/Sep-pak Plus AC-2	1

固相カラムの脱水法	機関数
パージ	11
吸引	3
パージ+吸引	7
その他	1

検査機関における1,4-ジオキサンの分析条件2

使用機器	メーカー名	型式	機関数
ヘッドスペース	サーモ フィッシャー	TriPlus HS	1
	CTC Analytics	Combi PAL System	1
	パーキン エルマー	TurboMatrix40	1
パーティトラップ	O.I. アナリティカル	MODEL 4660	1
	テクマー	AQUA PT 5000J 4000J	4 2
	東亜DDK	GAS-30	1
ガスクロマトグラフ	アジレント	6890	8
		6890N	6
		6890A	1
		G2579A	1
		5890	1
	島津製作所	GC-2010	8
		GC-17A	5
サーモ フィッシャー	TRACE GC Ultra	2	
パーキン エルマー	Clarus 500 GC	1	
質量分析計	アジレント	5972	1
		5973	5
		5973N	2
		5973i	2
		5975	3
	島津製作所	GCMS-QP5050	5
		GCMS-QP2010	8
	サーモ フィッシャー	DSQ II	1
		TRACE MS	1
	日本電子	JMS-AM II	1
パーキン エルマー	Clarus 500 MS	1	
日本電子	Automass Sun 200	3	
分離カラム	ジーエルサイエンス	AQUATIC	12
		InterCap 1	3
		InterCap 5MS/Sil	2
	アジレント	DB-1	3
		DB-624	4
		DB-1301	2
		DB-1701	1
		DB-WAX	1
		TC-624	1
		HP-5	1
	ユニフレックス	RTX5	1
	バリアン	VF-1ms	1
	レステック	Rtx-1	1

水試料中 1,4-ジオキサンの揮散性実験

【実験方法】

本実験には精度管理時の 1,4-ジオキサンの配布試料を用いた。満水状態の配布試料から 200mL を捨てて気相部分を作り、つぎの 4 条件下で保存した。

- ① 冷蔵 (4℃) で密封 (冷蔵密封)
- ② 室温で密封し、静置 (室温密封)
- ③ 室温で開封し、静置 (室温開封)
- ④ 室温で開封し、ドラフト内で気流下に静置 (室温開封 (ドラフト稼動))

上記の 4 試料について、実験開始日と 1 週間、2 週間後に試料中の 1,4-ジオキサンの濃度を HS-GC/MS 法により測定した。

【結果及び考察】

試料中の 1,4-ジオキサン濃度の経時変化を図 1 に示した。1,4-ジオキサンの減少が認められたのは室温開封 (ドラフト稼動) の場合のみであった。この結果より、試料中の 1,4-ジオキサン濃度は冷暗所に保存しておけば、容器内に気相がある状態でも殆ど変化しないことが示唆された。

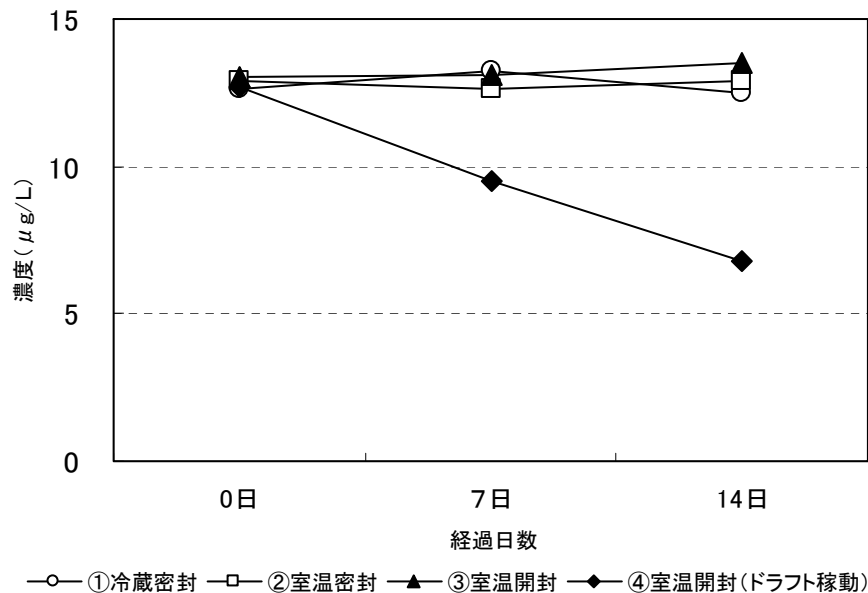


図 1. 水試料中の 1,4-ジオキサン濃度の経時変化

(参考1) Grubbs (グラッブズ) の棄却検定

外れ値の検定は、Grubbs 検定で行った。

疑わしい値が x_n であるとき

$$T_n = (x_n - \bar{x}) / s$$

T_n の値が棄却限界値以上なら、 x_n は危険率 α % で捨てることができる。

(参考2) z スコア

個々の報告値の評価は ISO/IEC43-1 (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、次の文献の四分位数法で行った。

藤井賢三 (2000) 試験所認定制度における技能試験(1). 環境と測定技術, 27, 51-56.

1. z スコアの計算

$$z = (x - X) / s$$

ここで、

x = 各データ

X = データの第 2 四分位数 (中央値)

$s = 0.7413 \times (\text{データの第 3 四分位} - \text{データの第 1 四分位数})$

データの第 i 四分位数とは、 N 個のデータを小さい順に並べた時の $[\{i(N-1)/4\} + 1]$ 番目のデータを示す (小数の場合はデータ間をその割合で補完して求める)。

2. z スコアの評価基準

$ z \leq 2$	満足
$2 < z < 3$	疑わしい
$ z \geq 3$	不満足