

共同実験報告

水試料中の全窒素および全りん共同実験について

(平成 23 年 9 月配布試料)

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

渡辺季之¹・浄土真佐実²・齋藤友子³・池田昭彦⁴・加納浩司⁵・深谷朋子⁶・角井信一⁷

1 (社)埼玉県環境検査研究協会、2 (株)東京久栄、3 松田産業(株)開発センター、4 東邦化研(株)環境分析センター、
5 (株)産業分析センター、6 エヌエス環境(株)東京支社 東京技術センター、7 (株)環境管理センター 北関東支社

1. はじめに

全窒素と全りんは生物に必須な元素であるが、富栄養化の原因とされている。湖沼や海域に環境基準値が設定され、また排水基準も設けられている。したがって、水質調査を行う計量証明事業所においては日常的に扱っている項目である。

今回は、塩分濃度の異なる 2 つの濃度水準の試料を作成し、その測定値の分布を調べた。

2. 試料の調製方法

今回は、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 : 硝酸カリウム(特級) : 3.990g、りん酸二水素カリウム(pH標準液用) : 0.265g、硫酸(特級) : 138mL を量りとり、超純水に溶解して全量を 50L とした。

試料 B : 硝酸カリウム : 4.716g、りん酸二水素カリウム : 0.309g、硫酸 : 138mL、塩化ナトリウム(特級)250.01g を量りとり、超純水に溶解して全量を 50L とした。

調製設計濃度は以下のとおりである。

試料 A : 全窒素 : 11mg/L、全りん : 1.2mg/L、硫酸 : 0.05mol/L

試料 B : 全窒素 : 13mg/L、全りん : 1.4mg/L、硫酸 : 0.05mol/L、

塩化ナトリウム : 5000mg/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 : 全窒素 : 11.1mg/L、全りん : 1.18mg/L

試料 B : 全窒素 : 13.3mg/L、全りん : 1.39mg/L

3. 共同実験の参加機関

今回の共同実験には下記の 27 機関に参加していただいた。

表 1 共同実験参加機関

山根技研(株)	エヌエス環境(株)東京分析センター
埼玉県鍍金工業組合	(社)埼玉県環境検査研究協会
(株)環境工学研究所	(株)熊谷環境分析センター
(株)環境技研	(株)関東環境科学

東邦化研(株)	(株)高見沢分析化学研究所
(株)本庄分析センター	(株)産業分析センター
日本総合住生活(株)	内藤環境管理(株)
(株)ビー・エム・エル	(株)環境総合研究所
(株)環境テクノ	(株)環境管理センター 北関東支社
三菱マテリアル(株) セメント事業カンパニー セメント研究所	(株)建設環境研究所 環境科学技術センター
(株)東京久栄	関東化学(株) 草加工場
松田産業(株)	協和化工(株)
(株)放技研	(株)武田エンジニアリング
さいたま市健康科学研究センター	

なお、以降の結果一覧表の並び順との関連は無い。

4. 安定性・均質性の検討

ワーキンググループの試験所において、複数本の試料について時間を置いて測定を行った。

表－２－１ 全窒素・試料Aの複数回の測定結果

測定時期	試験所	測定結果			総平均
		1本目	2本目	3本目	
到着直後	①	11.4	11.5	11.3	11.03
	②	11.23	10.83	10.90	
	③	11.15	11.12	11.23	
	④	10.288	10.837	10.585	
約2週間後	①	11.5	11.4	11.3	11.01
	②	11.02	10.95	10.98	
	③	11.22	11.17	11.26	
	④	10.224	10.512	10.574	

表－２－２ 全窒素・試料Bの複数回の測定結果

測定時期	試験所	測定結果			総平均
		1本目	2本目	3本目	
到着直後	①	13.5	13.4	13.7	12.55
	②	13.11	12.99	12.96	
	③	12.77	12.83	12.89	
	④	11.136	10.309	11.030	
約2週間後	①	14.0	14.0	14.2	13.19
	②	12.93	12.97	12.99	
	③	12.77	12.84	12.79	
	④	13.136	12.413	13.278	

表－２－３ 全りん・試料Aの複数回の測定結果

測定時期	試験所	測定結果			総平均
		1本目	2本目	3本目	
到着直後	①	1.19	1.22	1.22	1.211
	②	1.215	1.212	1.212	
	③	1.237	1.250	1.244	
	④	1.137	1.226	1.169	
約2週間後	①	1.22	1.23	1.23	1.219
	②	1.216	1.224	1.222	
	③	1.244	1.249	1.242	
	④	1.179	1.194	1.182	

表－２－４ 全りん・試料Bの複数回の測定結果

測定時期	試験所	測定結果			総平均
		1本目	2本目	3本目	
到着直後	①	1.38	1.41	1.40	1.396
	②	1.407	1.422	1.399	
	③	1.452	1.463	1.464	
	④	1.276	1.346	1.331	
約2週間後	①	1.43	1.45	1.45	1.425
	②	1.403	1.400	1.406	
	③	1.462	1.464	1.460	
	④	1.430	1.360	1.385	

同一試験所内の結果を見ると、各6データのばらつき（CV%）は、全窒素が0.4～10%、全りんが0.3～4%の範囲で、指定した分析方法（JIS K0102）に規定されている繰り返し精度の範囲内（CVとして全窒素：3～10%、全りん：2～10%）であった。従って、配布した試料について均一性、保存性について特に問題はなかったものと考えられる。

なお、(社)日本環境測定分析協会の技能試験の手法により、試料の均質性や安定性を検討しようとしたが、試験所間の差が大きすぎるために、正当な評価をすることができなかった。この評価を行うことは今後の懸案事項である。

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－３－１～表－４－３に示す。なお掲載の都合上、一部を略記した。

表-3-1 調査結果一覧表 (全窒素; 1/3)

事業所		1	2	3	4	5	6	7	8	9
試料A	1回目	11.13	10.06	10.88	10.74	11.1	11.09	11.54	10.96	11.85
	2回目	11.28	10.2	11.04	10.52	10.42	10.6	11.77	10.87	12.09
	平均	11.205	10.13	10.96	10.63	10.76	10.845	11.655	10.915	11.97
	Zスコア	0.3538	-2.4986	-0.2924	-1.1996	-0.824	-0.5981	1.555	-0.412	2.3923
試料B	1回目	12.95	11.86	12.93	12.74	12.49	13.57	13.88	13.03	13.44
	2回目	12.59	11.81	12.83	12.52	12.36	12.28	13.91	12.76	13.39
	平均	12.77	11.835	12.88	12.63	12.425	12.925	13.895	12.895	13.415
	Zスコア	-0.3254	-2.2885	-0.0945	-0.6194	-1.0498	0	2.0366	-0.063	1.0288
試験所間	(A1+B1)/√2	16.9529	15.5316	16.8574	16.4473	16.3943	16.8079	18.0666	16.8362	17.9499
	Zスコア	0.0292	-2.9021	-0.1677	-1.0136	-1.1229	-0.2698	2.3261	-0.2115	2.0855
試験所内	(B1-A1)/√2	1.1066	1.2056	1.3576	1.4142	1.1773	1.4708	1.5839	1.4001	1.0218
	Zスコア	-1.2967	-0.7111	0.1882	0.5229	-0.8784	0.8575	1.5268	0.4392	-1.7986
測定日	1回目	9月21日	9月17日	9月26日	9月30日	9月21日	9月20日	9月27日	9月22日	9月21日
	2回目	9月22日	9月20日	9月29日	10月4日	9月27日	9月21日	10月4日	9月28日	9月22日
経過年数	2	5	7	20	11	3	1	3	1	6
使用した水	(超)純水	UV法	市販精製水	(超)純水	蒸留水	(超)純水	蒸留水	蒸留水	蒸留水	市販精製水
	分析法	UV法	UV法	UV法	UV法	UV法	UV法	UV法	UV法	UV法
検量線 (濃度単位 無記入は mg/L)	標準液	メカ品	メカ品	自社調製	自社調製	メカ品	メカ品	メカ品	自社調製	メカ品
	検量点	5	5	5	4	5	4	3	6	5
	最低濃度	0.2	0.3333	0.2	10	10μg	0.24	2	2μg	0.2
	Abs等	0.04993	0	0.047	0.105	0.043	0.045	0.421	0.017	0.059
	最高濃度	2	1.3333	2	50	100μg	2.39	4	50μg	2
操作BL	Abs等	0.4409	0.2602	0.468	0.463	0.434	0.436	0.835	0.42	0.429
	濃度	0.0018		0.07		0.066	0.12	0.11	1.4157μg	0
補正方法	計算時補正	毎回確認無	計算時補正	毎回確認無	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正

表-3-2 調査結果一覧表 (全窒素; 2/3)

事業所		10	11	12	13	14	15	16	17	18
試料A	1回目	11.09	11.22	12.51	10.36	11.45	10.45	12.01	10.98	11.56
	2回目	11.04	11.05	11.17	10.7	11.42	10.61	10.44	11.02	11.46
	平均	11.065	11.135	11.84	10.53	11.435	10.53	11.225	11	11.51
	Zスコア	-0.0133	0.1728	2.0467	-1.4354	0.9702	-1.4354	0.412	-0.1861	1.1696
試料B	1回目	12.63	13.13	14.31	11.21	13.79	13.2	13.97	12.97	13.33
	2回目	12.78	13.21	13.33	11.64	14.06	13.21	12.94	13.01	13.44
	平均	12.705	13.17	13.82	11.425	13.925	13.205	13.455	12.99	13.385
	Zスコア	-0.4619	0.5144	1.8791	-3.1494	2.0996	0.5879	1.1128	0.1365	0.9658
試験所間	(A1+B1)/√2	16.8079	17.1862	18.1444	15.5245	17.9322	16.7832	17.4514	16.9635	17.6034
	Zスコア	-0.2698	0.5104	2.4865	-2.9187	2.049	-0.3208	1.0573	0.051	1.3709
試験所内	(B1-A1)/√2	1.1597	1.439	1.4001	0.6329	1.7607	1.8915	1.5768	1.4071	1.3258
	Zスコア	-0.983	0.6693	0.4392	-4.0992	2.5725	3.3463	1.4849	0.481	0
測定日	1回目	9月21日	10月3日	9月22日	9月21日	9月21日	9月30日	9月26日	9月27日	9月20日
	2回目	9月22日	10月4日	9月27日	9月22日	10月6日	10月4日	10月5日	10月5日	9月21日
経過年数		24	10	7	1	2	4	2	5	3
使用した水	(超)純水		(超)純水	浄交換水	市販精製水	(超)純水	(超)純水	(超)純水	浄交換水	(超)純水
	分析法	UV法	UV法	UV法	UV法	流れ分析	流れ分析	UV法	UV法	UV法
検量線 (濃度単位 無記入は mg/L)	標準液	メカ品	メカ品	自社調製	自社調製	メカ品	自社調製	自社調製	メカ品	メカ品
	検量点	7	3	7	7	5	5	4	4	6
	最低濃度	0.005mg	0.8	0.166	0.24	0.1	0.4	0.2	3μg	0.08
	Abs等	0.042	0.159	0.045	0.053	0.0049	0.025	0.035	0.063	0.016
	最高濃度	0.075mg	1.6	4.166	2.4	5	10	2	30μg	2
操作BL	Abs等	0.624	0.32	1.04	0.559	0.1682	0.467	0.385	0.631	0.418
	濃度	0.097		0.1				0.25~0.65	0.119	0.05~0.1
補正方法		計算時補正	計算時補正	毎回確認無	計算時補正	計算時補正	毎回確認無	計算時補正	計算時補正	計算時補正

表-3-3 調査結果一覧表 (全窒素; 3/3)

事業所		19	20	21	22	23	24	25	26	27
試料A	1回目	11.54	10.91	12.74	11.21	10.9	10.98	11.15	11.17	11.07
	2回目	11.14	10.54	11.83	11.43	10.7	11.11	11.22	11.43	11.07
	平均	11.34	10.725	12.285	11.32	10.8	11.045	11.185	11.3	11.07
	Zスコア	0.7177	-0.917	3.2296	0.8645	-0.7177	-0.0665	0.3057	0.6114	0
試料B	1回目	13.34	12.64	14.85	13.17	12.54	12.93	12.77	13.33	12.83
	2回目	13.07	12.42	14.16	13.22	12.73	12.75	12.77	13.42	12.83
	平均	13.205	12.53	14.505	13.195	12.635	12.84	12.77	13.375	12.83
	Zスコア	0.5879	-0.8293	3.3173	0.5669	-0.6039	-0.1785	-0.3254	0.9448	-0.1995
試験所間	(A1+B1)/√2	17.3559	16.4438	18.9434	17.3347	16.571	16.8892	16.9387	17.4479	16.8999
	Zスコア	0.8604	-1.0209	4.1344	0.8167	-0.7583	-0.1021	0	1.05	-0.0802
試験所内	(B1-A1)/√2	1.3188	1.2763	1.5698	1.3258	1.2975	1.2693	1.1208	1.4672	1.2445
	Zスコア	-0.0418	-0.2928	1.4431	0	-0.1673	-0.3346	-1.213	0.8366	-0.481
測定日	1回目	9月21日	9月24日	9月30日	10月6日	10月4日	10月4日	9月30日	9月28日	9月29日
	2回目	10月3日	9月30日	10月4日	10月7日	10月5日	10月5日	10月4日	10月6日	9月30日
経過年数		9	1	3	20	12	1	4	3	10
使用した水	(超)純水	(超)純水	(超)純水	(超)純水	(超)純水	(超)純水	付交換水	(超)純水	蒸留水	(超)純水
	分析法	UV法	UV法	UV法	UV法	UV法	流れ分析	UV法	UV法	UV法
検量線 (濃度単位 無記入は mg/L)	標準液	メカ品	メカ品	メカ品	メカ品	自社調製	メカ品	自社調製	自社調製	自社調製
	検量点	6	6	7	6	4	5	6	5	4
	最低濃度	0.1	0.2	0.05	0.025 *	0.4	0.5	0.2	0.2	0.603
	Abs等	0.019	0.04	0.026	0.221	0.094	0.049	0.0457	0.041	0.141
	最高濃度	2.5	2.4	2.5	0.125 *	4	5	3	3	2.011
操作B/L	Abs等	0.446	0.491	0.611	1.081	0.827	0.41	0.6683	0.614	0.469
	濃度	0.081	0.08	0.039	0.00024	0.067		0.985	0.17	0.067
補正方法	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正	毎回確認無	計算時補正	計算時補正	計算時補正

* No.22の検量線濃度単位は、μg/25ml

表-4-1 調査結果一覧表 (全りん ; 1/3)

事業所		1	2	3	4	5	6	7	8	9
試料A	1回目	1.285	1.276	1.178	1.259	1.234	1.184	1.195	1.196	1.253
	2回目	1.12	1.264	1.216	1.259	1.234	1.207	1.249	1.18	1.266
	平均	1.2025	1.27	1.196	1.259	1.234	1.1955	1.222	1.188	1.2595
	Zスコア	-0.2516	1.6356	-0.4334	1.328	0.6291	-0.4473	0.2936	-0.657	1.342
試料B	1回目	1.428	1.439	1.37	1.407	1.424	1.397	1.388	1.381	1.382
	2回目	1.41	1.387	1.397	1.37	1.452	1.371	1.448	1.372	1.391
	平均	1.419	1.413	1.3835	1.3885	1.438	1.384	1.418	1.3765	1.3765
	Zスコア	0.4055	0.2183	-0.7018	-0.5458	0.9981	-0.6862	0.3743	-0.9201	-0.9201
試験所間	(A1+B1)/√2	1.8537	1.8972	1.824	1.8721	1.8894	1.824	1.8668	1.8134	1.8639
	Zスコア	0	1.1062	-0.7554	0.4676	0.9083	-0.7554	0.3327	-1.0252	0.2608
試験所内	(B1-A1)/√2	0.1531	0.1011	0.1326	0.0916	0.1442	0.1333	0.1386	0.1333	0.0827
	Zスコア	1.5738	-2.5574	-0.0562	-3.3162	0.8712	0	0.4216	0	-4.0188
測定日	1回目	9月21日	9月17日	9月26日	9月30日	9月21日	9月20日	9月27日	9月22日	9月21日
	2回目	9月22日	9月20日	9月29日	10月4日	9月27日	9月21日	9月21日	9月28日	9月22日
経過年数	2	5	7	20	11	1	1	3	1	6
使用した水	(超)純水		市販精製水	(超)純水	蒸留水	(超)純水	蒸留水	蒸留水	蒸留水	市販精製水
	分析法	吸光光度法	吸光光度法	吸光光度法	吸光光度法	吸光光度法	吸光光度法	吸光光度法	吸光光度法	吸光光度法
検量線 (濃度単位 無記入は mg/L)	標準液	メカ品	メカ品	自社調製	自社調製	メカ品	メカ品	メカ品	自社調製	メカ品
	検量点	5	5	6	4	5	5	3	6	5
	最低濃度	0.05	0.23	0.0652	1	2.5μg	0.059	0.5	1μg	0.05
	Abs等	0.03751	0.164	0.044	0.054	0.034	0.033	0.331	0.024	0.03
	最高濃度	0.5	0.93	0.978	5	50μg	1.2	1	25μg	1
操作BL	Abs等	0.33807	0.686	0.667	0.3	0.662	0.675	0.667	0.633	0.634
	濃度	-0.0005		0			0	0.0015	0.0298μg	0
補正方法	計算時補正	毎回確認無	計算時補正	毎回確認無	計算時補正無	計算時補正無	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正

表-4-2 調査結果一覧表 (全りん ; 2/3)

事業所		10	11	12	13	14	15	16	17	18
試料A	1回目	1.189	1.217	1.281	1.31	1.196	1.165	1.18	1.213	1.25
	2回目	1.162	1.193	1.252	1.166	1.227	1.163	1.184	1.222	1.252
	平均	1.1755	1.205	1.2565	1.238	1.2115	1.164	1.182	1.2175	1.251
	Zスコア	-1.0065	-0.1817	1.2581	0.7409	0	-1.328	-0.8248	0.1677	1.1043
試料B	1回目	1.424	1.418	1.482	1.303	1.41	1.313	1.396	1.406	1.448
	2回目	1.332	1.4	1.4	1.352	1.443	1.369	1.391	1.406	1.449
	平均	1.378	1.409	1.441	1.3275	1.4265	1.341	1.3935	1.406	1.4485
	Zスコア	-0.8733	0.0936	1.0917	-2.4484	0.6394	-2.0274	-0.3899	0	1.3256
試験所間	(A1+B1)/√2	1.8056	1.8484	1.9074	1.8141	1.8653	1.7713	1.8212	1.8551	1.9088
	Zスコア	-1.2231	-0.1349	1.367	-1.0072	0.2968	-2.0954	-0.8274	0.036	1.4029
試験所内	(B1-A1)/√2	0.1432	0.1442	0.1305	0.0633	0.152	0.1252	0.1496	0.1333	0.1397
	Zスコア	0.7869	0.8712	-0.2248	-5.5645	1.4895	-0.6464	1.2928	0	0.5059
測定日	1回目	9月22日	10月5日	9月22日	9月21日	9月21日	9月30日	9月26日	9月27日	9月20日
	2回目	9月27日	10月6日	9月27日	9月22日	10月6日	10月4日	10月5日	10月5日	9月21日
経過年数		5	10	3	1	2	4	2	5	3
使用した水		(超)純水	(超)純水	浄交換水	市販精製水	(超)純水	(超)純水	(超)純水	浄交換水	(超)純水
分析法	標準液	吸光度法*	吸光度法	吸光度法	吸光度法	流れ分析	流れ分析	吸光度法	吸光度法	吸光度法
	検量線	メカ品	メカ品	自社調製	自社調製	メカ品	自社調製	自社調製	メカ品	メカ品
	検量点	7	3	6	6	5	5	4	4	6
	最低濃度	0.002mg	0.15	0.0463	0.06	0.02	0.04	0.1	4μg	0.04
	無記入は mg/L	0.041	0.103	0.034	0.034	0.00691	0.014	0.058	0.045	0.026
	最高濃度	0.030mg	0.3	0.9259	1.2	1	1	1	30μg	0.8
操作BL		0.593	0.205	0.678	0.707	0.35615	0.325	0.656	0.343	0.54
濃度		0	<0.005				0.005~0.01			0.001~
補正方法		計算補正無	計算時補正	毎回確認無	計算補正無	毎回確認無	毎回確認無	計算時補正	計算補正無	計算時補正

* No.10の分析法は、ベルオキソ&硫磺酸分解後吸光度法

表-4-3 調査結果一覧表 (全りん; 3/3)

事業所		19	20	21	22	23	24	25	26	27
試料A	1回目	1.215	1.158	1.23	1.049	1.29	1.155	1.237	1.189	1.088
	2回目	1.214	1.167	1.208	1.03	1.212	1.233	1.244	1.206	1.111
	平均	1.2145	1.1625	1.219	1.0395	1.251	1.194	1.2405	1.1975	1.0995
	Zスコア	0.0839	-1.37	0.2097	-4.8088	1.1043	-0.4893	0.8108	-0.3914	-3.1313
試料B	1回目	1.425	1.351	1.403	1.204	1.467	1.398	1.452	1.351	1.271
	2回目	1.413	1.376	1.43	1.208	1.41	1.443	1.462	1.398	1.294
	平均	1.419	1.3635	1.4165	1.206	1.4385	1.4205	1.457	1.3745	1.2825
	Zスコア	0.4055	-1.3256	0.3275	-6.2381	1.0137	0.4523	1.5907	-0.9825	-3.852
試験所間	(Al+Bi)/Γ ₂	1.8822	1.7882	1.8636	1.5878	1.9018	1.8487	1.9074	1.8187	1.6843
	Zスコア	0.2158	-1.7177	0.2518	-6.7629	1.2231	-0.1259	1.367	-0.8903	-4.3077
試験所内	(Bi-Ai)/Γ ₂	0.1446	0.1421	0.1397	0.1177	0.1326	0.1602	0.1531	0.1252	0.1294
	Zスコア	0.8993	0.7026	0.5059	-1.2366	-0.0562	2.1359	1.5738	-0.6464	-0.3091
測定日	1回目	9月20日	9月24日	9月30日	10月4日	10月4日	10月6日	9月30日	9月26日	10月6日
	2回目	9月26日	9月30日	10月4日	10月6日	10月5日	10月7日	10月4日	10月5日	10月7日
経過年数	1	1	3	20	12	1	1	4	3	10
使用した水	(超)純水	(超)純水	(超)純水	(超)純水	(超)純水	(超)純水	交代換水	(超)純水	蒸留水	(超)純水
分析法	分光光度法	分光光度法	分光光度法	分光光度法	分光光度法	分光光度法	硝酸分解-ICF発光	分光光度法	分光光度法	分光光度法
	メカ品	メカ品	メカ品	メカ品	メカ品	自社調製	メカ品	自社調製	自社調製	自社調製
	8	6	8	6	4	3	6	6	6	4
	0.0025	0.04	0.008	0.005*	0.1	0.1	0.08	0.04	0.04	0.05
	0.008	0.026	0.014	0.13	0.061	188	0.0557	0.024	0.024	0.024
最高濃度 Abs等	0.2	0.8	1.6	0.035*	1	1	1.2	0.8	0.8	1
操作BL	Abs等	0.56	0.515	1.738	0.94	0.651	1931	0.8184	0.541	0.65
	濃度	0	0.002	0.0026	0.0005	0.003	0.026	0.0042	0.003	0
補正方法	計算補正無	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正	計算時補正

* No.22の検量線濃度単位は、μg/25ml

6. 統計的な検討

全窒素の基本的な統計量は、表-5のとおりであった(2個のデータの平均値を使用)。またすべてのデータを用いての分散分析表は、表-6のとおりとなった。

表-5 基本的な統計量(全窒素)

		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	27	27	メジアン	16.938	1.326
平均値	\bar{x}	11.126	13.024	第1四分位	16.796	1.225
最大値	max	12.285	14.505	第3四分位	17.450	1.453
最小値	min	10.130	11.425	IQR	0.654	0.228
範囲	R	2.155	3.080	IQR× 0.7413	0.485	0.169
標準偏差	s	0.470	0.630			
変動係数	RSD%	4.23	4.84			
中央値(メジアン)	x	11.070	12.925			
第1四分位数	Q ₁	10.822	12.738			
第3四分位数	Q ₃	11.330	13.380			
四分位数範囲	IQR	0.507	0.642			
正規四分 位数範囲	IQR× 0.7413	0.376	0.476			

表-6 分散分析表(全窒素の全データ)

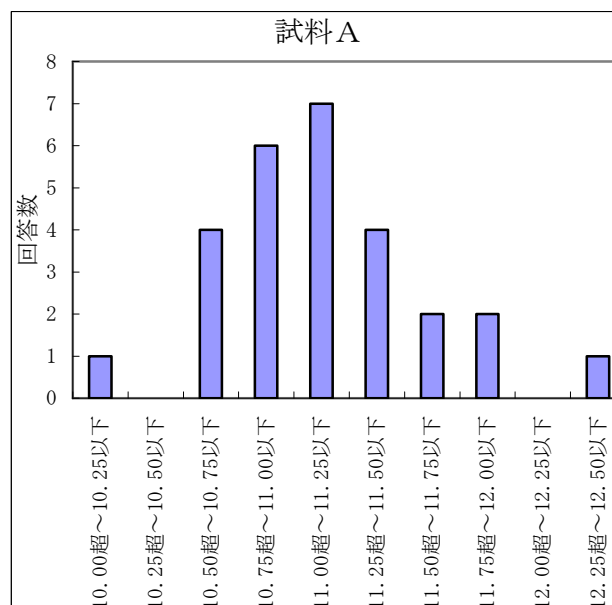
試料A	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P値
事業所間	11.502	26	0.4424	3.57	**	0.000786
残差	3.342	27	0.1238			
合計	14.845	53				
平均値	x	11.126	RSD%			
併行精度	σ_w	0.352	3.2			
再現精度	σ_L	0.532	4.8			
併行許容差	D ₂ (0.95) σ_w	0.975				
再現許容差	D ₂ (0.95) σ_L	1.473				

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	20.672	26	0.7951	8.68	**	1.571E-07
残差	2.473	27	0.0916			
合計	23.145	53				
平均値	x	13.024	RSD%			
併行精度	σ_w	0.303	2.3			
再現精度	σ_L	0.666	5.1			
併行許容差	D ₂ (0.95) σ_w	0.838				
再現許容差	D ₂ (0.95) σ_L	1.844				

D₂(0.95)は2.77を用いた

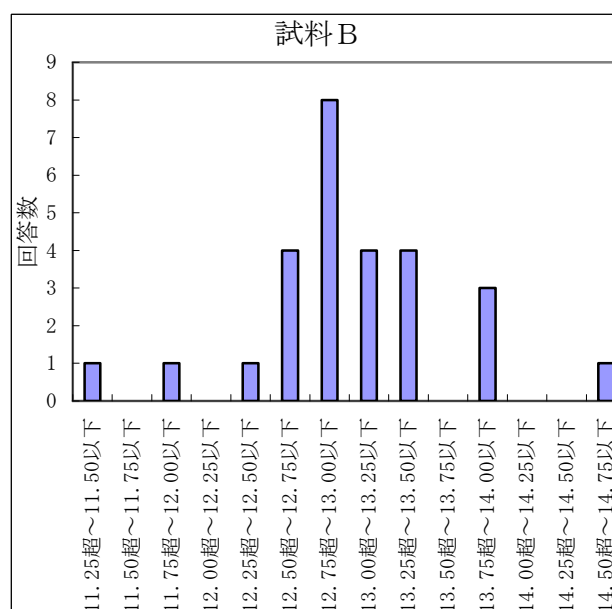
全室素の分布状況は以下のとおりとなった(Excelの仕様上、一般的な区間のとり方は異なる)。

データ区間	頻度
10.00超～10.25以下	1
10.25超～10.50以下	0
10.50超～10.75以下	4
10.75超～11.00以下	6
11.00超～11.25以下	7
11.25超～11.50以下	4
11.50超～11.75以下	2
11.75超～12.00以下	2
12.00超～12.25以下	0
12.25超～12.50以下	1



図－1 試料Aの頻度分布

データ区間	頻度
11.25超～11.50以下	1
11.50超～11.75以下	0
11.75超～12.00以下	1
12.00超～12.25以下	0
12.25超～12.50以下	1
12.50超～12.75以下	4
12.75超～13.00以下	8
13.00超～13.25以下	4
13.25超～13.50以下	4
13.50超～13.75以下	0
13.75超～14.00以下	3
14.00超～14.25以下	0
14.25超～14.50以下	0
14.50超～14.75以下	1



図－2 試料Bの頻度分布

試料A、試料B、試験所間、試験所内の各Zスコアを次に示す。なお、両試料ともZスコアが3を超えているNo.21のデータについて、Grubbsの棄却検定($\alpha=0.05$)を行ったところ、棄却されないとの判定になった。

表-7 全窒素の各Zスコア

No.	試料A	試料B	試験所間	試験所内	No.	試料A	試料B	試験所間	試験所内
1	0.359	-0.325	0.029	-1.297	15	-1.435	0.588	-0.321	3.346
2	-2.499	-2.289	-2.902	-0.711	16	0.412	1.113	1.057	1.485
3	-0.292	-0.094	-0.168	0.188	17	-0.186	0.136	0.051	0.481
4	-1.170	-0.619	-1.014	0.523	18	1.170	0.966	1.371	0.000
5	-0.824	-1.050	-1.123	-0.878	19	0.718	0.588	0.860	-0.042
6	-0.598	0.000	-0.270	0.857	20	-0.917	-0.829	-1.021	-0.293
7	1.555	2.037	2.326	1.527	21	3.230	3.317	4.134	1.443
8	-0.412	-0.063	-0.211	0.439	22	0.665	0.567	0.817	0.000
9	2.392	1.029	2.085	-1.799	23	-0.718	-0.609	-0.758	-0.167
10	-0.013	-0.462	-0.270	-0.983	24	-0.066	-0.178	-0.102	-0.335
11	0.173	0.514	0.510	0.669	25	0.306	-0.325	0.000	-1.213
12	2.047	1.879	2.487	0.439	26	0.611	0.945	1.050	0.837
13	-1.435	-3.149	-2.917	-4.099	27	0.000	-0.199	-0.080	-0.481
14	0.970	2.100	2.049	2.572		Z = 2 ~ 3			Z > 3

また複合評価図を描くと、図-3のとおりとなった。

なお回帰式は、(試料Bの値)=1.136×(試料Aの値)+0.387 ($r=0.847$) となった。

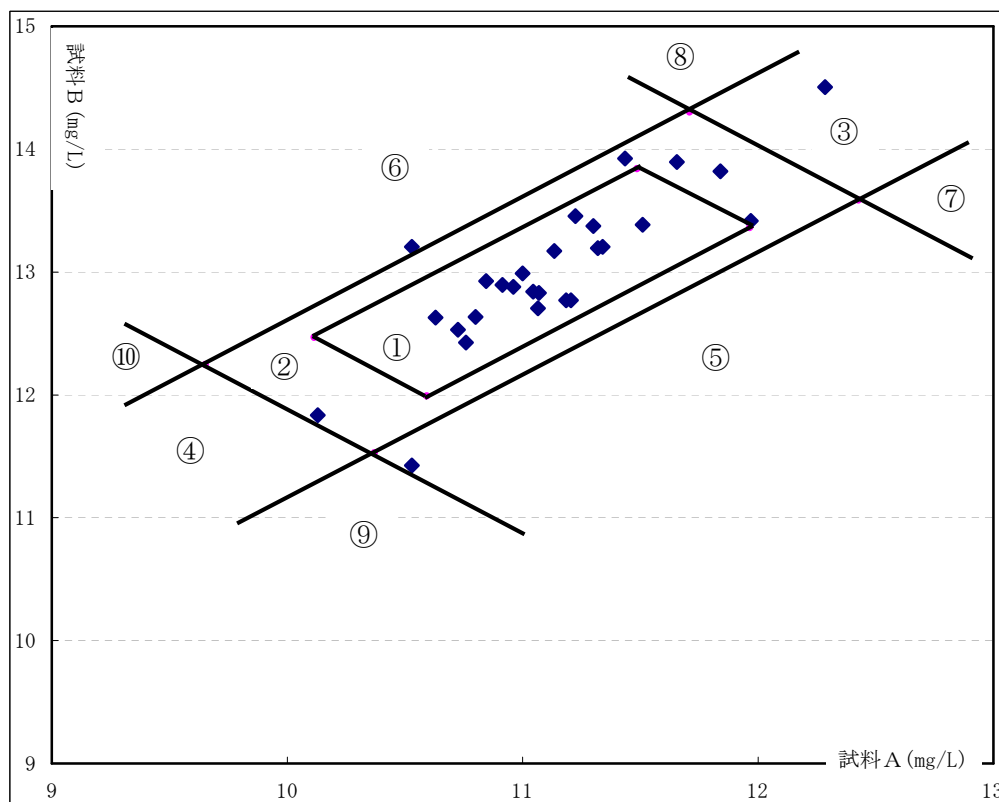


図-3 複合評価図(全窒素)

全りんの基本的な統計量は、表－８のとおりであった(２個のデータの平均値を使用)。またすべてのデータを用いての分散分析表は、表－９のとおりとなった。

表－８ 基本的な統計量(全りん)

		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	27	27	メジアン	1.8537	0.1333
平均値	\bar{x}	1.2054	1.3906	第1四分位	1.8164	0.1273
最大値	max	1.2700	1.4570	第3四分位	1.8694	0.1443
最小値	min	1.0395	1.2060	IQR	0.0530	0.0170
範囲	R	0.2305	0.2510	IQR× 0.7413	0.0393	0.0126
標準偏差	s	0.0500	0.0537			
変動係数	RSD%	4.15	3.86			
中央値(メジアン)	x	1.2115	1.4060			
第1四分位数	Q ₁	1.1910	1.3765			
第3四分位数	Q ₃	1.2393	1.4198			
四分位数範囲	IQR	0.0483	0.0433			
正規四分 位数範囲	IQR× 0.7413	0.0358	0.0321			

表－９ 分散分析表(全りんの全データ)

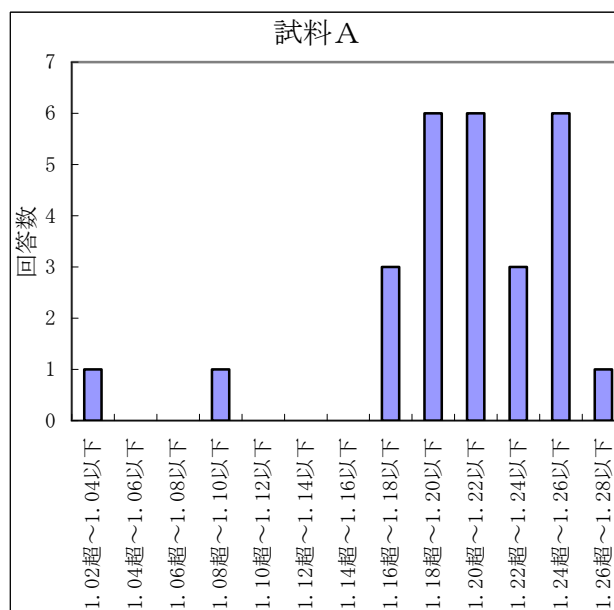
試料A	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P値
事業所間	0.1300	26	0.005000	3.86	**	0.000419
残差	0.0350	27	0.001296			
合計	0.1650	53				
平均値	x	1.2054	RSD%			
併行精度	σ_w	0.0360	3.0			
再現精度	σ_L	0.0561	4.7			
併行許容差	D ₂ (0.95) σ_w	0.0997				
再現許容差	D ₂ (0.95) σ_L	0.1554				

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	0.1500	26	0.005769	7.26	**	1.05E-06
残差	0.0214	27	0.000794			
合計	0.1714	53				
平均値	x	1.3906	RSD%			
併行精度	σ_w	0.0282	2.0			
再現精度	σ_L	0.0573	4.1			
併行許容差	D ₂ (0.95) σ_w	0.0781				
再現許容差	D ₂ (0.95) σ_L	0.1587				

D₂(0.95)は2.77を用いた

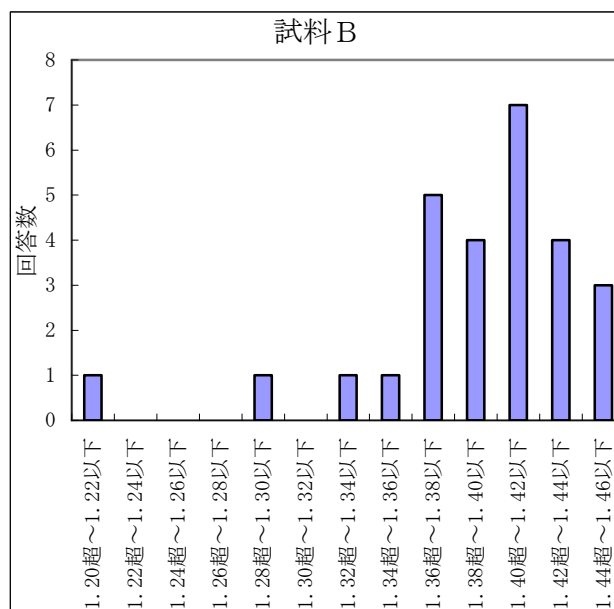
全りんの分布状況は以下のとおりとなった(Excel の仕様上、一般的な区間のとり方は異なる)。

データ区間	頻度
1.02超～1.04以下	1
1.04超～1.06以下	0
1.06超～1.08以下	0
1.08超～1.10以下	1
1.10超～1.12以下	0
1.12超～1.14以下	0
1.14超～1.16以下	0
1.16超～1.18以下	3
1.18超～1.20以下	6
1.20超～1.22以下	6
1.22超～1.24以下	3
1.24超～1.26以下	6
1.26超～1.28以下	1



図－4 試料Aの頻度分布

データ区間	頻度
1.20超～1.22以下	1
1.22超～1.24以下	0
1.24超～1.26以下	0
1.26超～1.28以下	0
1.28超～1.30以下	1
1.30超～1.32以下	0
1.32超～1.34以下	1
1.34超～1.36以下	1
1.36超～1.38以下	5
1.38超～1.40以下	4
1.40超～1.42以下	7
1.42超～1.44以下	4
1.44超～1.46以下	3



図－5 試料Bの頻度分布

試料A、試料B、試験所間、試験所内の各Zスコアを表-10に示す。なお、両試料ともZスコアが3を大きく超えているNo.22のデータについて、Grubbsの棄却検定を行ったところ、危険率5%で棄却された。

表-10 全りんの各Zスコア

No.	試料A	試料B	試験所間	試験所内	No.	試料A	試料B	試験所間	試験所内
1	-0.252	0.405	0.000	1.574	15	-1.328	-2.027	-2.095	-0.646
2	1.636	0.218	1.106	-2.557	16	-0.825	-0.390	-0.827	1.293
3	-0.433	-0.702	-0.755	-0.056	17	0.168	0.000	0.036	0.000
4	1.328	-0.546	0.468	-3.316	18	1.104	1.326	1.403	0.506
5	0.629	0.998	0.908	0.871	19	0.084	0.405	0.216	0.899
6	-0.447	-0.686	-0.755	0.000	20	-1.370	-1.326	-1.718	0.703
7	0.294	0.374	0.333	0.422	21	0.210	0.327	0.252	0.506
8	-0.657	-0.920	-1.025	0.000	22	-4.809	-6.238	-6.763	-1.237
9	1.342	-0.920	0.261	-4.019	23	1.104	1.014	1.223	-0.056
10	-1.006	-0.873	-1.223	0.787	24	-0.489	0.452	-0.126	2.136
11	-0.182	0.094	-0.135	0.871	25	0.811	1.591	1.367	1.574
12	1.258	1.092	1.367	-0.225	26	-0.391	-0.982	-0.890	-0.646
13	0.741	-2.448	-1.007	-5.565	27	-3.131	-3.852	-4.308	-0.309
14	0.000	0.639	0.297	1.490		Z = 2 ~ 3		Z > 3	

また複合評価図を描くと、図-6のとおりとなった。

なお回帰式は、(試料Bの値)=0.8729×(試料Aの値)+0.3384 (r=0.660)であった。

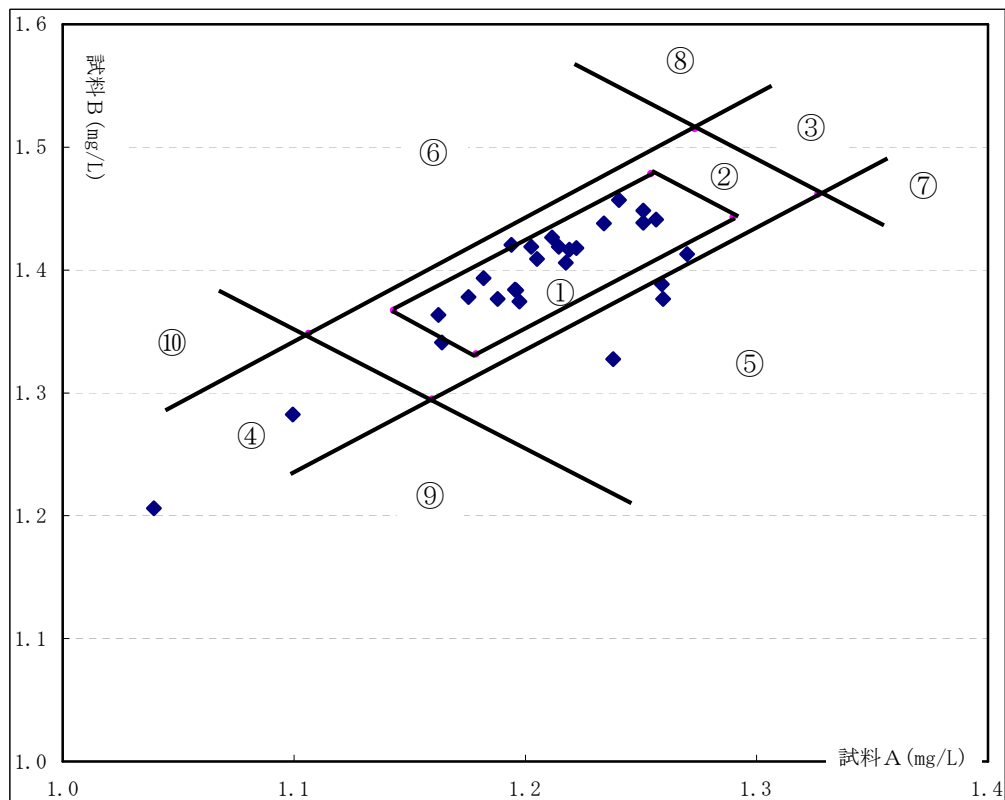


図-6 複合評価図(全りん)

複合評価図の各区画の意味は以下のとおりである。

表-11 複合評価図の10つの区画の評価

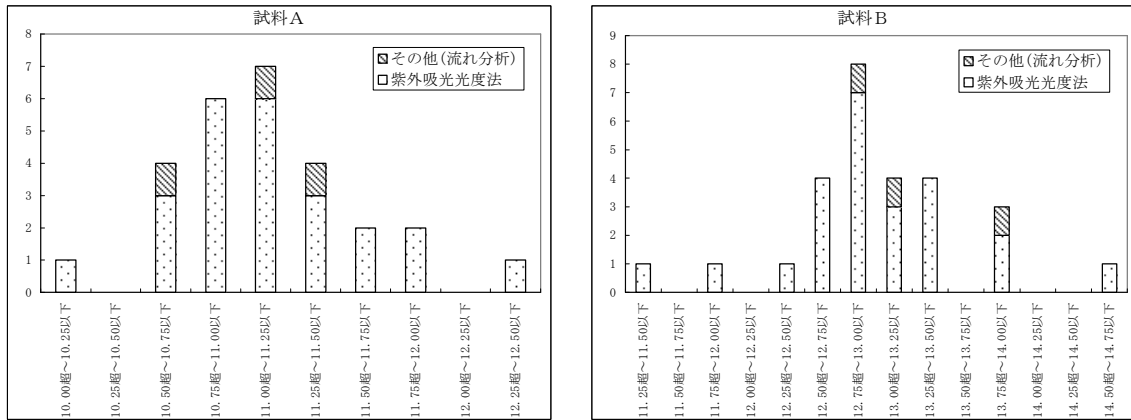
区画	試験所間 zスコア	試験所内 zスコア	評価
①	$ z_B \leq 2$	$ z_w \leq 2$	かたよりもなく、ばらつきもない。
②	$2 < z_B < 3$ 又は/及び $2 < z_w < 3$		かたよるか、ばらつきのいずれか、 又は両方に疑わしい点がある。
③	$z_B \geq 3$	$-3 < z_w < 3$	大きい方にかたよりのあるが、 ばらつきは小さい。
④	$z_B \leq -3$	$-3 < z_w < 3$	小さい方にかたよりのあるが、 ばらつきは小さい。
⑤	$-3 < z_B < 3$	$z_w \leq -3$	かたよりはなすが、ばらつきが大き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

- (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。

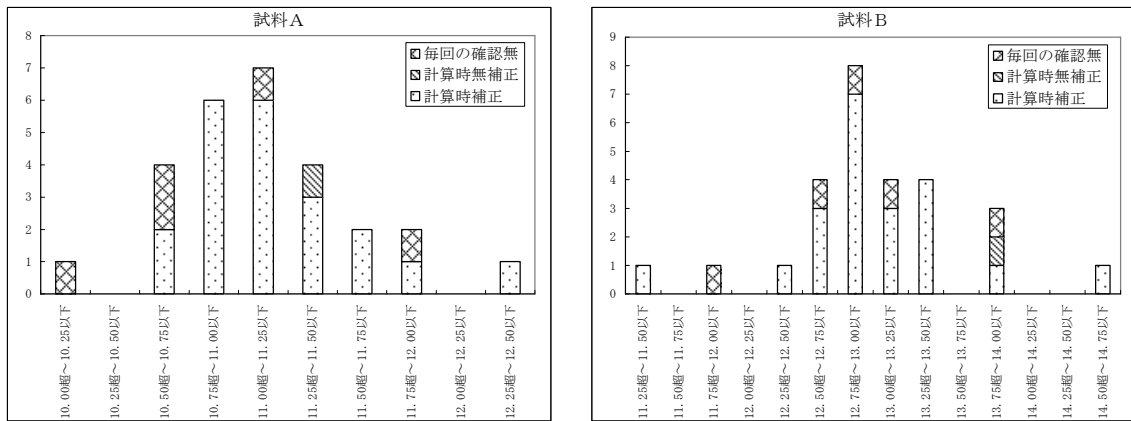
出典：日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説

7. 分析条件の違いによる値の分布状況

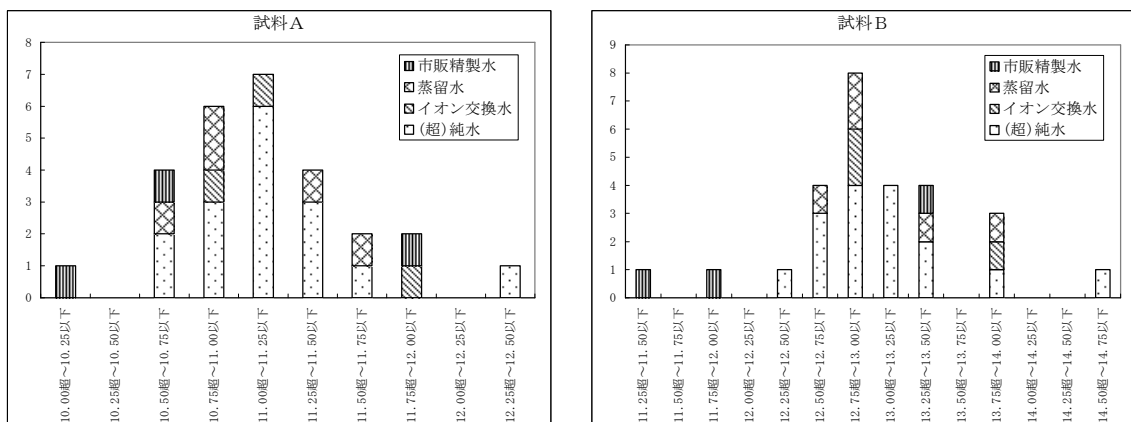
値の報告とともに、さまざまな分析条件の情報を回答してもらった。これらの方法の違いによる値の分布の傾向を調べた。



図－7 測定方法別の度数分布(全窒素)



図－8 ブランク補正方法別の度数分布(全窒素)



図－9 使用した水の違いによる度数分布(全窒素)

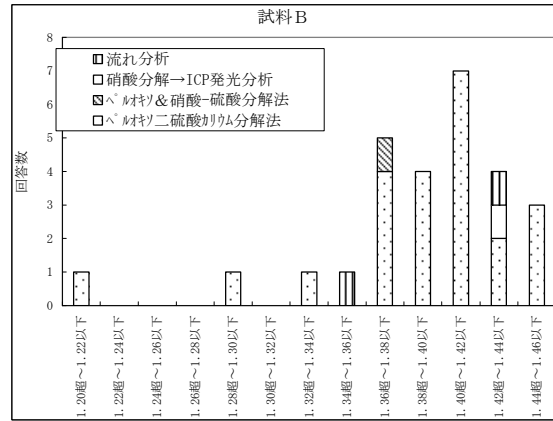
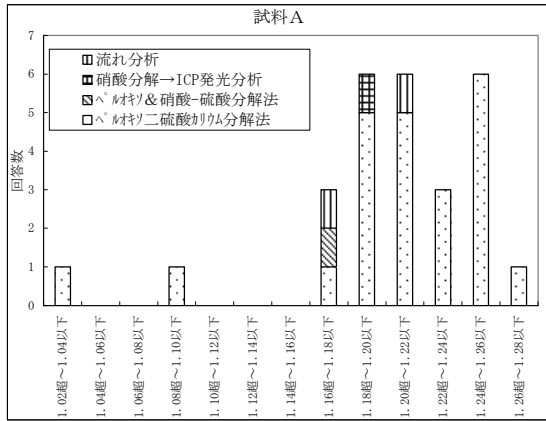


図-10 測定方法別の度数分布(全りん)

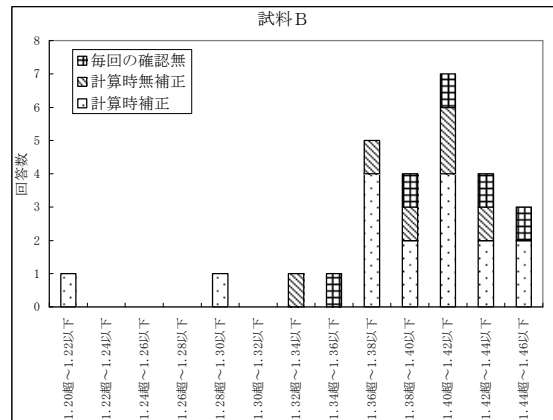
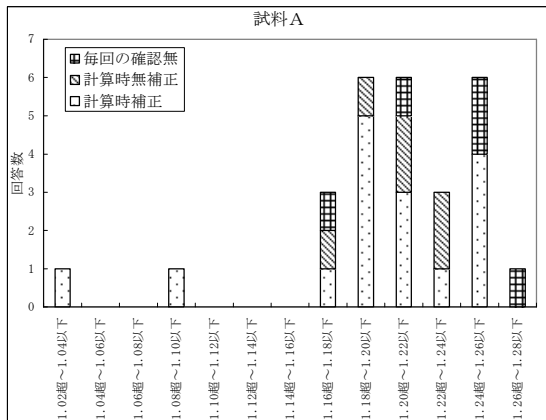


図-11 ブランク補正方法別の度数分布(全りん)

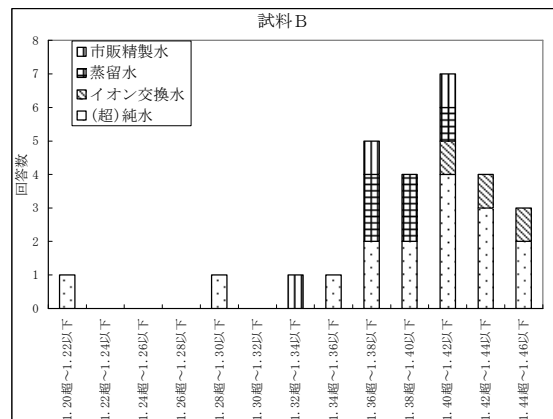
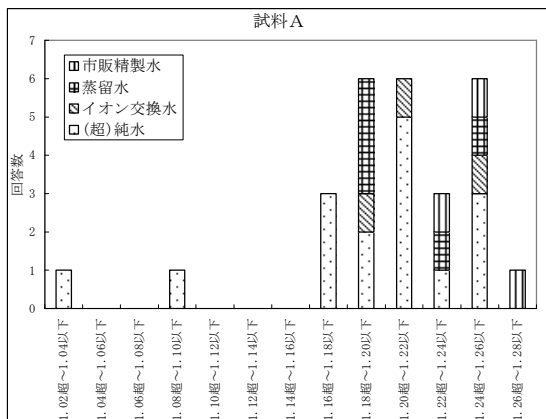


図-12 使用した水の違いによる度数分布(全りん)

表-12 その他の条件別集計表

経験年数

	全窒素	全りん
1年以下	5	6
2～3年	7	8
4～9年	8	7
10年超	7	6

標準液の調製方法

	全窒素	全りん
メーカー調製品(を希釈)	16	18
自社調製	11	9

分析条件の違いによる、測定値の差異は確認できなかった。

8. まとめ

全窒素は分析室の雰囲気からのコンタミネーションも懸念され、注意を要する項目である。全りんについては、吸着や凝集・沈殿が起こりやすい項目である。

そのような懸念にもかかわらず、今回行った両項目とも変動係数5%以下で、非常に近接した良好な結果であったと思われる。

また、今回の塩分濃度(0.5%)であれば、分析値に影響が無いことが分かった。

【参考資料】

詳解 工場排水試験方法 改定4版、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)、

社団法人 日本環境測定分析協会 https://prc.jemca.or.jp/other_pdf/explanation.pdf

分析技術者のための統計的方法 第2版、日本環境測定分析協会