

## 2023 年度 模擬排水中の無機態窒素 共同実験の結果について

(一社) 埼玉県環境計量協議会 技術委員会  
鈴木智昭<sup>1</sup>、池田昭彦<sup>2</sup>、塩越圭<sup>3</sup>、浄土真佐実<sup>4</sup>、田口紀明<sup>5</sup>

### 1. はじめに

2023 年度の共同実験では、任意項目として、昨年の一部業種の暫定排水基準が延長された「無機態窒素」を実施した。

「無機態窒素」は、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素の三態の窒素およびその合計量を評価した。

硝酸態窒素および亜硝酸態窒素は窒素肥料、家畜の糞尿、腐敗した動植物、生活排水等に由来する。また、アンモニア態窒素は、下水、尿尿、工場排水などに由来する蛋白質や有機窒素化合物が腐敗、分解する過程でアンモニアとなることに由来する。

無機態窒素は、硝酸態窒素および亜硝酸態窒素として飲料水の基準、地下水の環境基準、また、アンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素の合計として排水基準、下水道排除基準に設定され、2022 年に一部業種の暫定排水基準が延長された。

各無機態窒素は、機器分析実施前に蒸留等の前処理を要する場合があるが、吸光光度法、イオンクロマトグラフ法、流れ分析法にて測定が行われる。

### 2. 共同実験概要

#### 2.1 実施概要

##### 【工程】

試料配布：2023 年 11 月 15 日（宅配クール便）

報告期限：2023 年 12 月 20 日

##### 【方法】

分析方法：JIS K 0102（2019）などによる

配布試料を 10 倍希釈（メスフラスコと全量ピペットを用いる）したものを分析試料とし、報告する（10 倍希釈液の濃度を記入する）。

実施要領：試料 A 及び試料 B について、異なるロットで 2 回分析し、三態窒素を個別に、計 12 データを報告する。

報告事項：10 倍希釈後の無機態窒素濃度（三態の窒素およびその合計量）、分析実施日、三態の窒素の測定方法、標準品の種類、使用した希釈水の種類

---

<sup>1</sup> (一社)埼玉県環境検査研究協会

<sup>2</sup> 東邦化研(株)

<sup>3</sup> 協和化工(株)

<sup>4</sup> (株)東京久栄

<sup>5</sup> アイエスエンジニアリング(株)

## 2.2 参加事業所

参加事業所一覧を、表 2-1 に示した。

埼環協 21 事業所、神環境 14 事業所、合計 35 事業所が参加した。

表 2-1. 参加事業所一覧

埼環協集計事業所名（全21事業所）	
アルファ・ラボラトリー(株)	(株)高見沢分析化学研究所
エヌエス環境(株)東京支社 東京分析センター	(株)東京久栄
(株)環境管理センター 北関東技術センター	(株)東京建設コンサルタント
(株)環境技研 戸田テクニカルセンター	東邦化研(株)
(株)環境工学研究所	内藤環境管理(株)
(株)環境総合研究所	日本総合住生活(株)
(株)環境テクノ	前澤工業(株)
協和化工(株)	松田産業(株) 武蔵工場
(株)建設環境研究所	山根技研(株)
(一社)埼玉県環境検査研究協会	(株)日本化学環境センター
埼玉ゴム工業(株)	

神環協事業所名（全14事業所）	
(株)アクアパルス	(株)相新 日本環境調査センター
(株)アサヒ産業環境	(株)ダイワ
(株)エスク横浜分析センター	(株)ニチュ・テクノ
(株)オオスミ	富士産業(株)
(株)神奈川環境研究所	三菱化工機アドバンス(株)
(株)湘南分析センター	ムラタ計測器サービス(株)
(株)総合環境分析	ユーロフィン日本環境(株)

※結果表に示した事業所 No. との関連はありません。

## 2.3 試料の調製

試料の調製・配布は、株式会社東京久栄に委託した。また、配布試料の均一性確認試験は、技術委員会共同実験 WG が実施した。

### 【使用試薬等】

使用試薬等一覧を表 2-2 に示した。

表 2-2. 使用試薬一覧

	使用試薬類	グレード等	前処理等
①	塩化アンモニウム	関東化学(株)試薬特級	無処理
②	亜硝酸ナトリウム	関東化学(株)試薬特級	無処理
③	硝酸カリウム	関東化学(株)試薬特級	無処理
④	D(+)-グルコース	関東化学(株)試薬特級	無処理
⑤	L-グルタミン酸	関東化学(株)試薬特級	無処理
⑥	蒸留水	共栄製薬(株)	-

【配布容器及び配布量】

ポリエチレン容器、試料 A、B 容量 各約 250mL

【調整方法】

各試薬の配布溶液調整濃度を表 2-3 に、調整フローを図 2-1 に示した。

具体的には、表 2 に示した①、②、③、④、⑤の試薬を、試料 A、試料 B にて比率を変えそれぞれ秤取り、水 (⑥) に溶解し、全量 20L として、60 試料分を配布容器に充填した。

表 2-3. 各試薬の配布溶液調整濃度

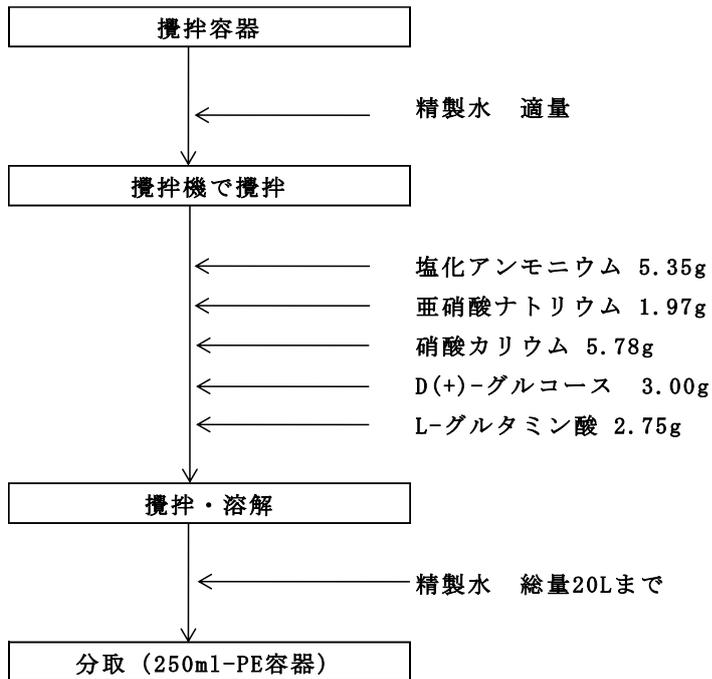
試料 A

項目	単位	配布試料調整濃度
塩化アンモニウム	mg/L	267
亜硝酸ナトリウム		98.5
硝酸カリウム		289
D(+)-グルコース		150
L-グルタミン酸		137.5

試料 B

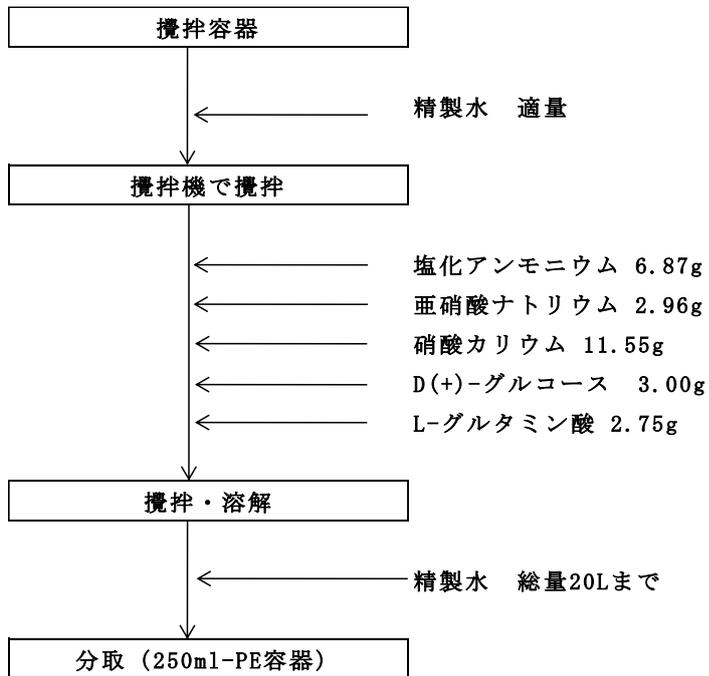
項目	単位	配布試料調整濃度
塩化アンモニウム	mg/L	344
亜硝酸ナトリウム		148
硝酸カリウム		577
D(+)-グルコース		150
L-グルタミン酸		137.5

試料 A



60試料を作成、所定数を参加者に配布、5試料を抜き取り均一性試験を実施

試料 B



60試料を作成、所定数を参加者に配布、5試料を抜き取り均一性試験を実施

図 2-1. 調整フロー

【目標調整濃度】

試料 A、試料 B の調整濃度期待値を表 2-4 に示した。

調整濃度は、10 倍希釈後に無機態窒素合計量として 10~200 mg/L の範囲に収まるように比率を変え、試料 A が 13mg/L、試料 B が 20mg/L となるように調整した。

また、過年度の共同実験と同様、共存成分として糖類とアミノ酸を混合した。

表 2-4. 調整濃度期待値

項目	単位	10倍希釈後期待値	
		試料A	試料B
無機態窒素	mg/L	13.0	20.0
アンモニア態窒素		7.0	9.0
亜硝酸態窒素		2.0	3.0
硝酸態窒素		4.0	8.0
D(+)-グルコース		15	
L-グルタミン酸		13.8	

### 3. 均一性・安定性の確認

#### 3.1 均一性の確認

均一性試験の結果を表 3-1 に示した。

調整した 60 試料の内の 5 試料をランダムに抜き出し、各試料につき無機態窒素の分析を各 2 回行い、分散分析の結果から配布試料の均一性を評価した。

表 3-1. 均一性試験の結果（無機態窒素：3 態窒素の合計値）

IN分散分析表

試料No.	1	10	20	30	40	分散分析用	
A均一性	1回目	12.8664	12.9923	12.9053	12.8591	12.8493	0.04062
	2回目	13.0208	12.8269	12.8200	12.8705	12.8694	
	平均	12.9436	12.9096	12.8627	12.8648	12.8594	
	標準偏差	0.1092	0.1170	0.0603	0.0081	0.0142	
	CV%	0.8%	0.9%	0.5%	0.1%	0.1%	
	群内平方和	0.0119	0.0137	0.0036	0.0001	0.0002	

分散分析表(全データ)

均一性チェック (I-N測定)	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
ann	0.01	4	0.00	0.47	**	0.757145346
残差	0.03	5	0.01			
合計	0.04	9				
平均値	x	12.8880	RSD%	D <sub>2</sub> (0.95)は3.31を用いた		
試料内精度	σ <sub>W</sub>	0.0768	0.6			
試料間精度	σ <sub>L</sub>	0.0659	0.5			
室内許容差	D <sub>2</sub> (0.95)σ <sub>W</sub>	0.2543				
室間許容差	D <sub>2</sub> (0.95)σ <sub>L</sub>	0.2181				

IN分散分析表

試料No.	1	10	20	30	40	分散分析用	
B均一性	1回目	20.0671	19.9968	19.8614	19.7448	19.5533	0.19648
	2回目	19.8402	19.7278	19.8674	19.7430	19.7245	
	平均	19.9537	19.8623	19.8644	19.7439	19.6389	
	標準偏差	0.1604	0.1902	0.0042	0.0013	0.1211	
	CV%	0.8%	1.0%	0.0%	0.0%	0.6%	
	群内平方和	0.0257	0.0362	0.0000	0.0000	0.0147	

分散分析表(全データ)

均一性チェック (I-N測定)	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
ann	0.12	4	0.03	1.96	**	0.239648224
残差	0.08	5	0.02			
合計	0.20	9				
平均値	x	19.8	RSD%	D <sub>2</sub> (0.95)は3.31を用いた		
試料内精度	σ <sub>W</sub>	0.1238	0.6			
試料間精度	σ <sub>L</sub>	0.1505	0.8			
室内許容差	D <sub>2</sub> (0.95)σ <sub>W</sub>	0.4097				
室間許容差	D <sub>2</sub> (0.95)σ <sub>L</sub>	0.4981				

これらの結果を、一般社団法人 日本環境測定分析協会の「均一性・安定性試験実施要領」にしたがって、均一性の評価を行った。この結果を表 3-2 に示した。

試料 A、試料 B とも均一性の判定基準を満たし、問題ないと判断された。

表 3-2. 均一性試験評価結果（無機態窒素）

	S <sub>s</sub>	0.3 × σ <sub>R</sub>	S <sub>s</sub> ≤ 0.3 × σ <sub>R</sub>
試料A	0.0659	0.1868	適合
試料B	0.1505	0.2213	適合

S<sub>s</sub> : 容器間標準偏差（試料間精度）

0.3σ<sub>R</sub> : 技能試験標準偏差（正規四分位数範囲） = 各位試料の IQR × 0.7413 の 0.3 倍  
 (IQR : 四分位数範囲（第 3 四分位数 - 第 1 四分位数）)

### 3.2 安定性の確認

安定性試験の結果を表 3-3 に示した。

調整した 60 試料の内の 5 試料をランダムに抜き出し、均一性試験とは別の日に改めて、各試料につき無機態窒素の分析を各 2 回行い、分散分析の結果から配布試料の安定性を評価した。

表 3-3. 安定性試験の結果（無機態窒素 : 3 態窒素の合計値）

IN分散分析表

試料No.	1	10	20	30	40	分散分析用	
A均一性	1回目	12.9436	12.9096	12.8627	12.8648	12.8594	0.03827
	2回目	12.8687	12.8106	12.7294	12.8021	12.7636	
	平均	12.9062	12.8601	12.7960	12.8334	12.8115	
	標準偏差	0.0530	0.0700	0.0942	0.0444	0.0677	
	CV%	0.4%	0.5%	0.7%	0.3%	0.5%	
群内平方和	0.0028	0.0049	0.0089	0.0020	0.0046	0.02315	

分散分析表(全データ)

均一性チェック (I-N測定)	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
ann	0.02	4	0.00	0.82	**	0.565588679
残差	0.02	5	0.00			
合計	0.04	9				
平均値	x	12.8414	RSD%	D <sub>2</sub> (0.95)は3.31を用いた		
試料内精度	σ <sub>w</sub>	0.0680	0.5			
試料間精度	σ <sub>L</sub>	0.0648	0.5			
室内許容差	D <sub>2</sub> (0.95) σ <sub>w</sub>	0.2252				
室間許容差	D <sub>2</sub> (0.95) σ <sub>L</sub>	0.2146				

IN分散分析表

試料No.	1	10	20	30	40	分散分析用	
B均一性	1回目	19.9537	19.8623	19.8644	19.7439	19.6389	1.26919
	2回目	20.5514	20.6387	20.3655	20.3815	20.5246	
	平均	20.2525	20.2505	20.1149	20.0627	20.0818	
	標準偏差	0.4227	0.5490	0.3543	0.4508	0.6263	
	CV%	2.1%	2.7%	1.8%	2.2%	3.1%	
群内平方和	0.1787	0.3014	0.1255	0.2032	0.3922	1.20100	

分散分析表(全データ)

均一性チェック (I-N測定)	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
ann	0.07	4	0.02	0.07	**	0.988045985
残差	1.20	5	0.24			
合計	1.27	9				
平均値	x	20.2	RSD%	D <sub>2</sub> (0.95)は3.31を用いた		
試料内精度	σ <sub>w</sub>	0.4901	2.4			
試料間精度	σ <sub>L</sub>	0.3586	1.8			
室内許容差	D <sub>2</sub> (0.95) σ <sub>w</sub>	1.6222				
室間許容差	D <sub>2</sub> (0.95) σ <sub>L</sub>	1.1871				

これらの結果を、均一性の評価と同様に、一般社団法人 日本環境測定分析協会の「均一性・安定性試験実施要領」にしたがって、安定性の評価を行った。この結果を表 3-4 に示した。

試料 A、試料 B とも安定性の判定基準を満し、安定性に問題ないと判断された。

表 3-4. 安定性試験評価結果（無機態窒素）

	$X_{max}$	$X_{min}$	$X_{max}-X_{min}$	$0.3 \times \sigma_R$	$X_{max}-X_{min} \leq 0.3 \sigma_R$
試料A	12.9062	12.7960	0.1101	0.1868	適合
試料B	20.2525	20.0627	0.1899	0.2213	適合

$X_{max}$  : 各試料の測定値の平均値の最大値

$X_{min}$  : 各試料の測定値の平均値の最小値

$0.3 \sigma_R$  : 技能試験標準偏差（正規四分位数範囲）＝各位試料の IQR $\times 0.7413$  の 0.3 倍

(IQR : 四分位数範囲（第 3 四分位数－第 1 四分位数）)

#### 4. 共同実験結果

共同実験の結果を表 4-1 に、基本統計量を表 4-2 に、分散分析表を表 4-3 に、標準化係数を表 4-4 に、z スコアを表 4-5 に示した。

ロバストな変動係数で、試料 A が 5.1%、試料 B が 3.4% と良好な結果が得られた。しかし、分散分析の結果、再現精度（事業所間精度）にて試料 A が 62.0%、試料 B が 76.8% と大きなばらつきが見られた。以降の検証のため、Grubbs の棄却検定を行った結果、危険率 5% で棄却された報告値が、試料 A で 1 データ、試料 B で 1 データあった。

z スコアによる評価にて、「疑わしい」( $2 < |z| \leq 3$ ) と判定された報告値が試料 B で 2 データ、「不満足」と判定された報告値が試料 A で 2 データ、試料 B で 2 データあった。

表 4-1. 共同試験結果（無機態窒素：3 態の窒素の合計値）

事業所 No.	試料A結果(mg/L)			試料B結果(mg/L)			事業所 No.	試料A結果(mg/L)			試料B結果(mg/L)		
	1回目	2回目	平均	1回目	2回目	平均		1回目	2回目	平均	1回目	2回目	平均
1	13.00	13.08	13.040	19.46	19.31	19.385	19	12.87	12.94	12.905	20.07	20.55	20.310
2	13.82	13.74	13.780	21.92	22.01	21.965	20	12.56	12.61	12.585	20.08	19.85	19.965
3	12.12	12.20	12.161	19.36	19.88	19.620	21	14.12	14.10	14.110	22.00	22.13	22.065
4	13.07	12.86	12.965	20.92	20.14	20.530	22	13.24	13.10	13.170	20.41	20.41	20.410
5	13.03	13.10	13.065	20.42	20.42	20.420	23	12.47	12.84	12.655	20.29	20.34	20.315
6	12.50	12.87	12.685	19.82	20.54	20.180	24	12.64	12.73	12.685	19.82	20.23	20.025
7	12.27	12.38	12.325	19.13	19.28	19.205	25	12.94	12.91	12.925	20.63	20.37	20.500
8	12.34	12.31	12.325	19.81	19.33	19.570	26	13.21	13.19	13.200	20.23	19.95	20.090
9	12.96	13.00	12.980	20.70	20.26	20.480	27	13.32	13.20	13.260	21.03	20.81	20.920
10	14.87	13.09	13.980	21.66	21.05	21.355	28	12.29	12.62	12.455	19.63	19.77	19.700
11	12.10	12.21	12.155	19.42	19.44	19.430	29	12.96	12.92	12.940	20.30	20.23	20.265
12	7.53	7.51	7.520	13.57	13.57	13.570	30	11.67	11.89	11.780	18.57	19.12	18.845
13	11.98	12.30	12.141	19.47	19.40	19.435	31	63.58	64.96	64.270	124.12	123.96	124.040
14	14.13	13.92	14.025	21.38	20.71	21.045	32	12.36	12.37	12.365	19.83	19.74	19.785
15	12.20	12.30	12.250	18.91	19.07	18.990	33	11.80	11.99	11.895	19.84	19.95	19.895
16	13.17	13.36	13.265	20.53	20.82	20.675	34	12.84	12.80	12.820	20.20	20.18	20.190
17	13.03	13.60	13.315	20.08	20.16	20.120	35	12.74	12.72	12.730	19.61	19.55	19.580
18	13.25	13.34	13.295	20.63	20.96	20.795							

表 4-2. 基本統計量（全データ）

基本統計量表(全データ)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	35	35	メジアン	23.342	5.211
平均値	x	14.172	22.964	第1四分位	22.643	5.058
最大値	max	64.270	124.040	第3四分位	23.715	5.303
最小値	min	7.520	13.570	IQR	1.071	0.246
範囲	R	56.750	110.470	IQR×0.7413	0.794	0.182
標準偏差	s	8.782	17.638			
変動係数	RSD%	62.0	76.8			
中央値(メジアン)	x	12.905	20.180			
第1四分位数	Q1	12.345	19.600			
第3四分位数	Q3	13.230	20.515			
四分位数範囲	IQR	0.885	0.915			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.656	0.678			
ロバストな変動係数		5.1	3.4			
平方和	S	2622.470	10577.4			
分散	V	77.131	311.099			

表 4-3. 分散分析表 (全データ)

分散分析表(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	5244.939	34	154.2629	1737.33	*	5.25404E-48
残差	3.108	35	0.0888			
合計	5248.047	69				
平均値	x	14.172	RSD%			
併行精度	$\sigma_W$	0.2980	2.1			
再現精度	$\sigma_L$	8.7850	62.0			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_W$	0.8254				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	24.3344		$D_2(0.95)$ は2.77を用いた		

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	21154.706	34	622.1972	11091.42	*	4.34746E-62
残差	1.963	35	0.0561			
合計	21156.669	69				
平均値	x	22.964	RSD%			
併行精度	$\sigma_W$	0.2368	1.0			
再現精度	$\sigma_L$	17.6388	76.8			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_W$	0.6561				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	48.8594		$D_2(0.95)$ は2.77を用いた		

表 4-4. 標準化係数 (Grubbs の棄却検定)

No.	標準化係数		No.	標準化係数		評価
	試料A	試料B		試料A	試料B	
1	-0.129	-0.203	19	-0.144	-0.150	危険率1%
2	-0.045	-0.057	20	-0.181	-0.170	n=35 ± 3.178
3	-0.229	-0.190	21	-0.007	-0.051	
4	-0.137	-0.138	22	-0.114	-0.145	危険率5%
5	-0.126	-0.144	23	-0.173	-0.150	n=35 ± 2.811
6	-0.169	-0.158	24	-0.169	-0.167	
7	-0.210	-0.213	25	-0.142	-0.140	
8	-0.210	-0.192	26	-0.111	-0.163	★危険率5%で棄却されたデータ
9	-0.136	-0.141	27	-0.104	-0.116	A試料: 1データ
10	-0.022	-0.091	28	-0.196	-0.185	B試料: 1データ
11	-0.230	-0.200	29	-0.140	-0.153	
12	-0.757	-0.533	30	-0.272	-0.234	
13	-0.231	-0.200	31	5.704	5.731	
14	-0.017	-0.109	32	-0.206	-0.180	
15	-0.219	-0.225	33	-0.259	-0.174	
16	-0.103	-0.130	34	-0.154	-0.157	
17	-0.098	-0.161	35	-0.164	-0.192	
18	-0.100	-0.123				

表 4-5. 各事業所の Z スコア (全データ)

No.	Zスコア		No.	Zスコア		評価
	試料A	試料B		試料A	試料B	
1	0.206	-1.172	19	0.000	0.192	$2 <  z  \leq 3$
2	1.334	2.632	20	-0.488	-0.317	試料A: なし
3	-1.134	-0.826	21	1.837	2.779	試料B: 2データ
4	0.091	0.516	22	0.404	0.339	$ z  > 3$
5	0.244	0.354	23	-0.381	0.199	試料A: 2データ
6	-0.335	0.000	24	-0.335	-0.229	試料B: 2データ
7	-0.884	-1.437	25	0.030	0.47	
8	-0.884	-0.899	26	0.450	-0.133	
9	0.114	0.442	27	0.541	1.091	
10	1.639	1.732	28	-0.686	-0.708	
11	-1.143	-1.106	29	0.053	0.125	
12	-8.208	-9.745	30	-1.715	-1.97	
13	-1.165	-1.098	31	78.294	153.12	
14	1.707	1.275	32	-0.823	-0.582	
15	-0.998	-1.754	33	-1.540	-0.42	
16	0.549	0.730	34	-0.130	0.015	
17	0.625	-0.088	35	-0.267	-0.885	
18	0.594	0.907				

Grubbs の棄却検定にて棄却された 1 事業所を除き、改めて統計解析を行った。棄却後の統計結果を、基本統計量を表 4-6 に、分散分析表を表 4-7 に示し、棄却後の頻度分布図（ヒストグラム）を図 4-1、図 4-2 に示した。

棄却後の結果は、試料 A が 7.520~14.110mg/L、試料 B が 13.570~22.065mg/L の範囲で、平均値は試料 A で 12.699mg/L、試料 B で 19.991mg/L、中央値は試料 A で 12.863mg/L、試料 B で 20.150mg/L であり、濃度期待値（試料 A : 13mg/L、試料 B : 20mg/L）と同程度の結果が得られた。ヒストグラムを見ると、中央値付近にピークが集まり、ロバストな変動係数にて、試料 A で 4.9%、試料 B で 3.3% と良好な値であった。

また、棄却後の分散分析の結果、再現精度（事業所間精度）にて試料 A が 8.7%、試料 B が 6.8% と良好な値であった。

表 4-6. 基本統計量 (Grubbs の棄却検定後)

基本統計量表 (1事業所棄却)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	34	34	メジアン	23.327	5.206
平均値	$\bar{x}$	12.699	19.991	第 1 四分位	22.598	5.027
最大値	max	14.110	22.065	第 3 四分位	23.683	5.302
最小値	min	7.520	13.570	IQR	1.085	0.276
範囲	R	6.590	8.495	IQR×0.7413	0.804	0.204
標準偏差	s	1.085	1.353			
変動係数	RSD%	8.5	6.8			
中央値 (メジアン)	$\tilde{x}$	12.863	20.150			
第 1 四分位数	Q1	12.335	19.590			
第 3 四分位数	Q3	13.193	20.495			
四分位数範囲	IQR	0.858	0.905			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.636	0.671			
ロバストな変動係数		4.9	3.3			
平方和	S	38.847	60.5			
分散	V	1.177	1.832			

表 4-7. 分散分析表 (Grubbs の棄却検定後)

分散分析表 (1事業所棄却)

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	77.693	33	2.3543	37.14	*	1.17427E-18
残差	2.156	34	0.0634			
合計	79.849	67				

平均値	$\bar{x}$	12.699	RSD%	
併行精度	$\sigma_W$	0.2518	2.0	
再現精度	$\sigma_L$	1.0995	8.7	
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_W$	0.6975		
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	3.0456		$D_2(0.95)$ は 2.77 を用いた

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	120.909	33	3.6639	63.86	*	1.67019E-22
残差	1.951	34	0.0574			
合計	122.860	67				

平均値	$\bar{x}$	19.991	RSD%	
併行精度	$\sigma_W$	0.2395	1.2	
再現精度	$\sigma_L$	1.3641	6.8	
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_W$	0.6635		
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	3.7784		$D_2(0.95)$ は 2.77 を用いた

データ区間	頻度	相対度数 (%)
10.00未満	1	2.9
10以上～10.75未満	0	0.0
10.75以上～11.5未満	0	0.0
11.5以上～12.25未満	5	14.7
12.25以上～13未満	16	47.1
13以上～13.75未満	8	23.5
13.75以上～14.5未満	4	11.8
14.5以上～15.25未満	0	0.0
15.25以上	0	0.0
	34	

中央値	12.863
Z= 3	14.769
Z=-3	10.956

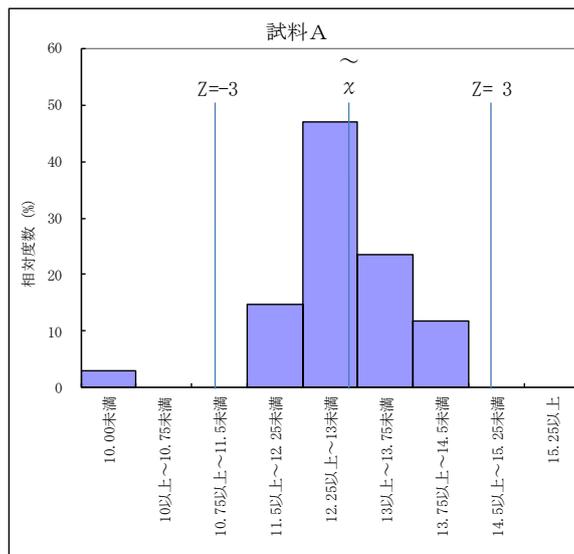


図 4-1. 試料 A の頻度分布

データ区間	頻度	相対度数 (%)
17.00未満	1	2.9
17以上～17.75未満	0	0.0
17.75以上～18.5未満	0	0.0
18.5以上～19.25未満	3	8.8
19.25以上～20未満	10	29.4
20以上～20.75未満	14	41.2
20.75以上～21.5未満	4	11.8
21.5以上～22.25未満	2	5.9
22.25以上	0	0.0
	34	

中央値	20.150
Z= 3	22.163
Z=-3	18.137

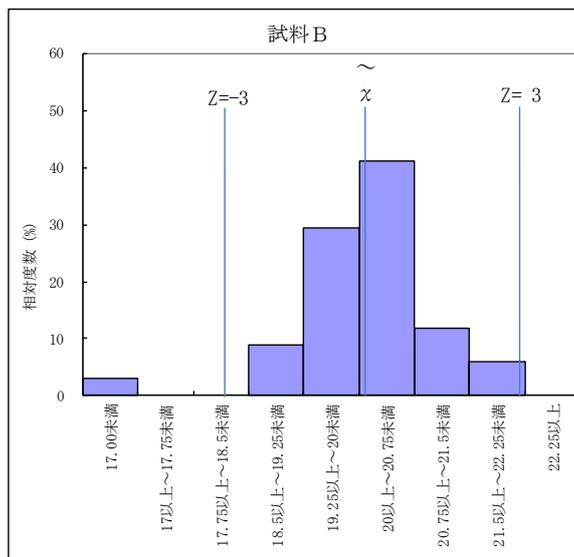


図 4-2. 試料 B の頻度分布

Grubbs の棄却検定にて棄却された 1 事業所を除いた結果の複合評価図を図 4-3 に示す。また、参考として複合評価図の各区間の意味を、一般社団法人 日本環境測定分析協会の技能試験解説より引用した。

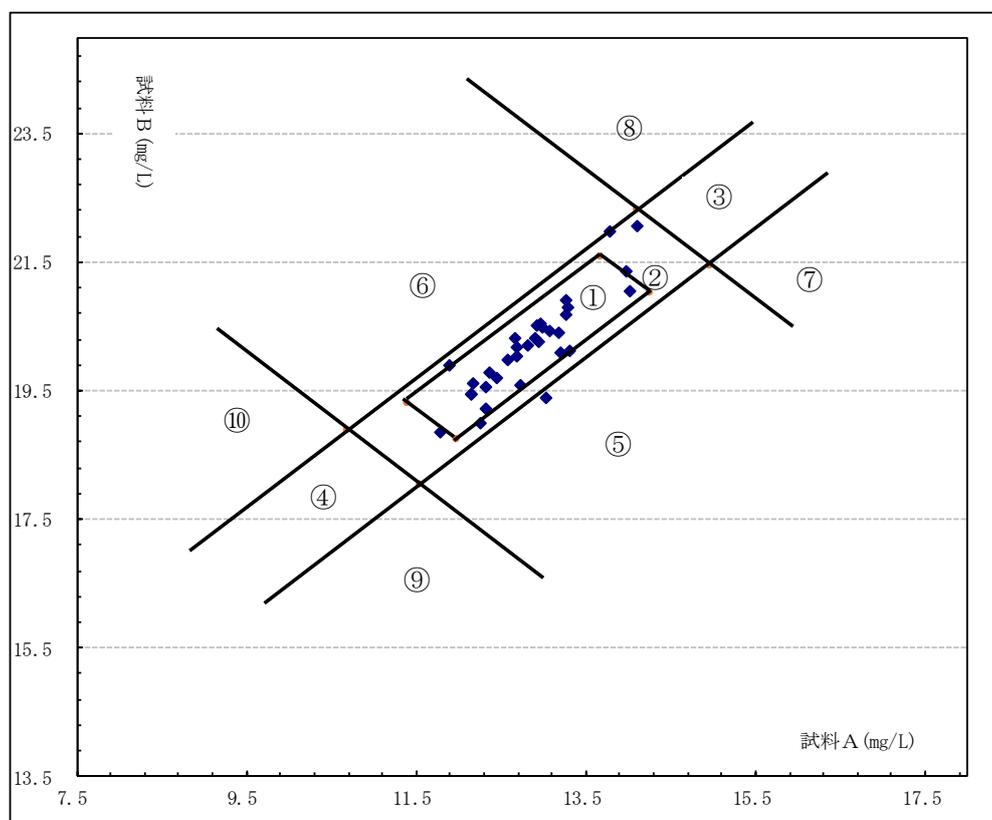


図 4-3. 複合評価図（無機態窒素）

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 $2 <  z_w  < 3$		かたよりか、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があがるが、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があがるが、ばらつきは小さい
⑤	$-3 < z_B < 3$	$z_w \leq -3$	かたよりはないが、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があり、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があり、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)

- (1) 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
- (2) 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。(場合により、A、Bいずれかの値が大きくずれているために、このような結果となった可能性がある。)
- ・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 (維持管理の不備)
- (3) 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。(場合により、A、Bいずれかの値が大きくずれているために、このような結果となった可能性がある。)
- (4) ②の区画に該当する試験所は、かたより、または/およびばらつきに疑わしい点があるので、(1)、(2)について留意すること。
- (5) ①の区画に該当する試験所は、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：一般社団法人 日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説)

## 5. その他の報告結果

### 5.1 形態別窒素の試験結果と統計解析結果

今回、3 態窒素（アンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素）の合計値の無機態窒素として評価を行ったが、参考値として個々の数値も報告して頂いた。これらの結果をもとに、統計解析を行った。合わせて、測定方法別の分布状況、経験年齢別の分布状況の検証を行った。

### 5.2 アンモニア態窒素

報告された結果をもとに、基本統計量を表 5-1 に、分散分析表を表 5-2 に示した。また、測定方法別の分布状況を図 5-1、経験年齢別の分布状況を図 5-2 に示した。

ロバストな変動係数で、試料 A が 6.7%、試料 B が 4.7% と良好な結果が得られた。しかし、分散分析の結果、再現精度（事業所間精度）にて試料 A が 14.8%、試料 B が 14.4% とばらつきが見られた。

表 5-1. 基本統計量（Grubbs の棄却検定前）

基本統計量表(全データ)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	35	35	メジアン	11.395	1.442
平均値	$\bar{x}$	6.959	8.937	第1四分位	10.909	1.315
最大値	max	8.610	10.970	第3四分位	11.749	1.508
最小値	min	1.865	2.510	IQR	0.840	0.193
範囲	R	6.745	8.460	IQR×0.7413	0.622	0.143
標準偏差	s	1.014	1.261			
変動係数	RSD%	14.6	14.1			
中央値(メジアン)	$\tilde{x}$	7.100	9.095			
第1四分位数	Q1	6.715	8.728			
第3四分位数	Q3	7.353	9.305			
四分位数範囲	IQR	0.638	0.578			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.473	0.428			
ロバストな変動係数		6.7	4.7			
平方和	S	34.929	54.1			
分散	V	1.027	1.591			

表 5-2. 分散分析表（全データ）

分散分析表(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	69.857	34	2.0546	28.93	*	2.2834E-17
残差	2.486	35	0.0710			
合計	72.343	69				

平均値	$\bar{x}$	6.959	RSD%			
併行精度	$\sigma_{\parallel}$	0.2665	3.8			
再現精度	$\sigma_{\perp}$	1.0309	14.8			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\parallel}$	0.7382				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\perp}$	2.8557				$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

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	108.200	34	3.1824	26.12	*	1.21032E-16
残差	4.265	35	0.1218			
合計	112.465	69				

平均値	$\bar{x}$	8.937	RSD%			
併行精度	$\sigma_{\parallel}$	0.3491	3.9			
再現精度	$\sigma_{\perp}$	1.2853	14.4			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\parallel}$	0.9669				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\perp}$	3.5604				$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

次に、危険率 5% を満たすまで、Grubbs の棄却検定を繰り返した結果、2 機関の結果

が棄却と判断された。棄却後の基本統計量を表 5-3 に、分散分析表を表 5-4 に示した。

棄却後の分散分析表より、室内精度（併行精度）は、試料 A が RSD3.8%、試料 B が RSD3.9%、室間精度（再現精度）は、試料 A が RSD6.7%、試料 B が RSD6.2%と良好な結果が得られた。

分析方法別の評価では、設定値に対して「流れ分析法」の結果が高い傾向が見られた。

経験年数別の評価では、経験年数が少ないほど結果がばらつく傾向がみられた。

表 5-3. 基本統計量（Grubbs の棄却検定後）

基本統計量表(2事業所棄却)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	33	33	メジアン	11.395	1.442
平均値	$\bar{x}$	7.063	9.070	第1四分位	10.971	1.322
最大値	max	8.025	10.175	第3四分位	11.724	1.499
最小値	min	6.115	7.840	IQR	0.753	0.177
範囲	R	1.910	2.335	IQR×0.7413	0.558	0.131
標準偏差	s	0.429	0.502			
変動係数	RSD%	6.1	5.5			
中央値(メジアン)	$\tilde{x}$	7.100	9.095			
第1四分位数	Q1	6.760	8.755			
第3四分位数	Q3	7.350	9.300			
四分位数範囲	IQR	0.590	0.545			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.437	0.404			
ロバストな変動係数		6.2	4.4			
平方和	S	5.894	8.1			
分散	V	0.184	0.252			

表 5-4. 分散分析表（Grubbs の棄却検定後）

分散分析表(2事業所棄却)

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	11.787	32	0.3684	5.01	*	6.519E-06
残差	2.428	33	0.0736			
合計	14.215	65				
平均値	$\bar{x}$	7.063	RSD%			
併行精度	$\sigma_{\parallel}$	0.2712	3.8			
再現精度	$\sigma_{\perp}$	0.4701	6.7			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\parallel}$	0.7513				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\perp}$	1.3021				

D<sub>2</sub>(0.95)は2.77を用いた

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	16.146	32	0.5046	3.93	*	8.82804E-05
残差	4.234	33	0.1283			
合計	20.380	65				
平均値	$\bar{x}$	9.070	RSD%			
併行精度	$\sigma_{\parallel}$	0.3582	3.9			
再現精度	$\sigma_{\perp}$	0.5625	6.2			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\parallel}$	0.9922				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\perp}$	1.5582				

D<sub>2</sub>(0.95)は2.77を用いた

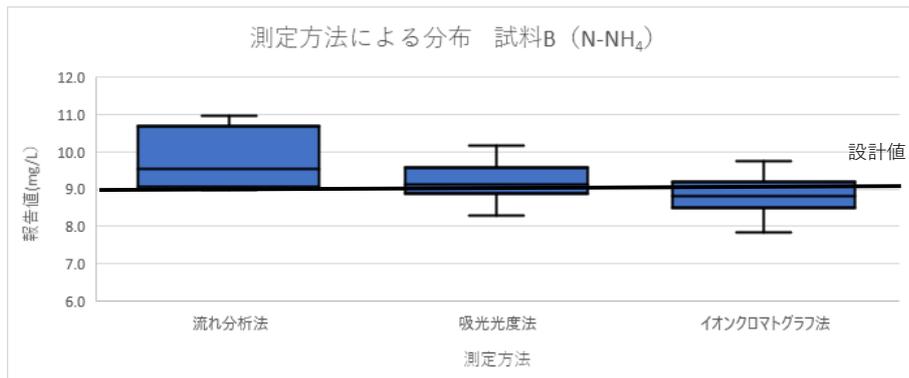
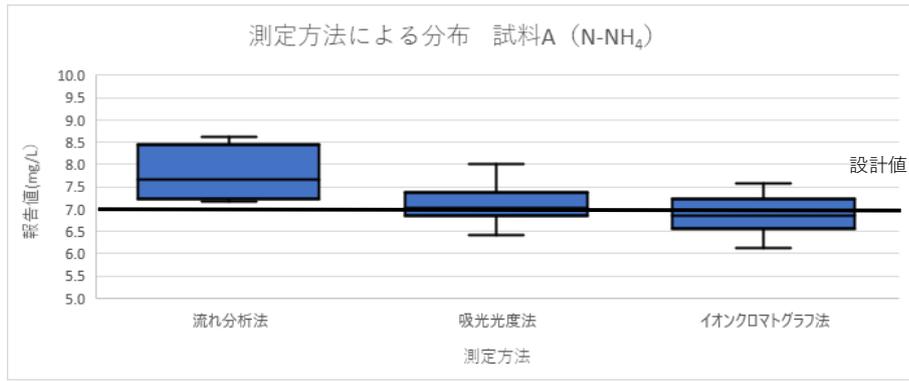


図 5-1 測定方法別の分布状況（全データ）

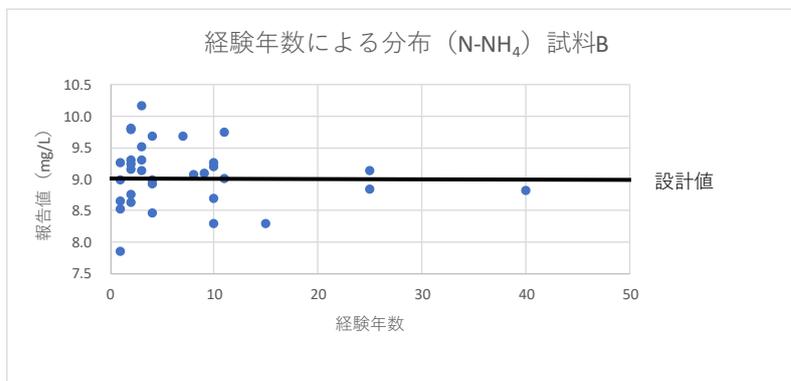
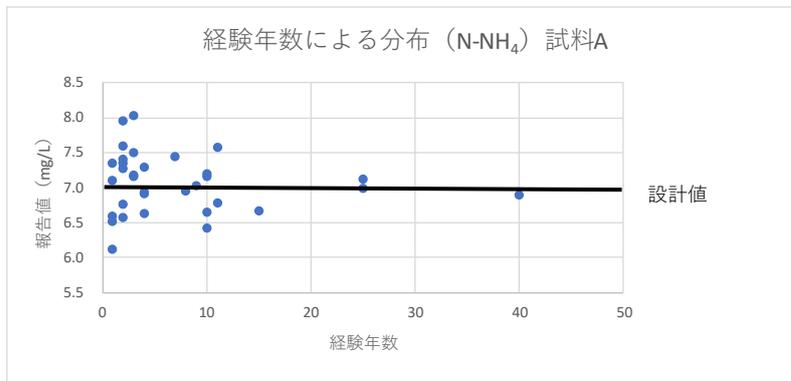


図 5-2 経験年数別の分布状況（Grubbs の棄却検定後）

### 5.3 亜硝酸態窒素

報告された結果をもとに、基本統計量を表 5-5 に、分散分析表を表 5-6 に示した。また、測定方法別の分布状況を図 5-3、経験年齢別の分布状況を図 5-4 に示した。

ロバストな変動係数で、試料 A が 23.4%、試料 B が 27.0% とばらつきが見られた。また、分散分析の結果、再現精度（事業所間精度）にて試料 A が 104.8%、試料 B が 108.6% と大きなばらつきが見られた。

表 5-5. 基本統計量 (Grubbs の棄却検定前)

基本統計量表(全データ)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	35	35	メジアン	2.574	0.484
平均値	$\bar{x}$	1.704	2.543	第1四分位	2.031	0.387
最大値	max	11.700	18.000	第3四分位	2.910	0.567
最小値	min	0.725	1.025	IQR	0.878	0.180
範囲	R	10.975	16.975	IQR×0.7413	0.651	0.134
標準偏差	s	1.783	2.756			
変動係数	RSD%	104.6	108.4			
中央値(メジアン)	$\tilde{x}$	1.475	2.130			
第1四分位数	Q1	1.168	1.705			
第3四分位数	Q3	1.633	2.480			
四分位数範囲	IQR	0.465	0.775			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.345	0.575			
ロバストな変動係数		23.4	27.0			
平方和	S	108.059	258.2			
分散	V	3.178	7.595			

表 5-6. 分散分析表 (全データ)

分散分析表(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	216.119	34	6.3564	310.40	*	5.9073E-35
残差	0.717	35	0.0205			
合計	216.836	69				

平均値	$\bar{x}$	1.704	RSD%	
併行精度	$\sigma_{\parallel}$	0.1431	8.4	
再現精度	$\sigma_{\perp}$	1.7856	104.8	
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\parallel}$	0.3964		
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\perp}$	4.9462		$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

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	516.458	34	15.1899	299.17	*	1.12122E-34
残差	1.777	35	0.0508			
合計	518.235	69				

平均値	$\bar{x}$	2.543	RSD%	
併行精度	$\sigma_{\parallel}$	0.2253	8.9	
再現精度	$\sigma_{\perp}$	2.7605	108.6	
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\parallel}$	0.6242		
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\perp}$	7.6466		$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

次に、危険率5%を満たすまで、Grubbsの棄却検定を繰り返した結果、2機関の結果が棄却と判断された。棄却後の基本統計量を表 5-7 に、分散分析表を表 5-8 に示した。

棄却後の分散分析表より、室内精度（併行精度）は、試料 A が RSD10.6%、試料 B が RSD11.5%、室間精度（再現精度）は、試料 A が RSD24.3%、試料 B が RSD25.1% とばらつきが見られた。

分析方法別の評価では、設定値に対してどの分析方法も結果が低い傾向が見られた。経験年数別の評価では、経験年数に違いは見られなかった。

表 5-7. 基本統計量 (Grubbs の棄却検定後)

基本統計量表(2事業所棄却)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	33	33	メジアン	2.556	0.460
平均値	$\bar{x}$	1.367	2.022	第1四分位	2.015	0.385
最大値	max	1.870	2.825	第3四分位	2.853	0.544
最小値	min	0.725	1.025	IQR	0.838	0.159
範囲	R	1.145	1.800	IQR×0.7413	0.621	0.118
標準偏差	s	0.316	0.481			
変動係数	RSD%	23.1	23.8			
中央値(シフト)	$\bar{x}$	1.460	2.120			
第1四分位数	Q1	1.161	1.675			
第3四分位数	Q3	1.615	2.420			
四分位数範囲	IQR	0.455	0.745			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.337	0.552			
ロバストな変動係数		23.1	26.1			
平方和	S	3.187	7.4			
分散	V	0.100	0.232			

表 5-8. 分散分析表 (Grubbs の棄却検定後)

分散分析表(2事業所棄却)

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	6.373	32	0.1992	9.45	*	2.33337E-09
残差	0.695	33	0.0211			
合計	7.069	65				

平均値	$\bar{x}$	1.367	RSD%			
併行精度	$\sigma_{\parallel}$	0.1452	10.6			
再現精度	$\sigma_{\perp}$	0.3318	24.3			
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_{\parallel}$	0.4021				
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_{\perp}$	0.9192				$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

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	14.838	32	0.4637	8.63	*	7.79987E-09
残差	1.772	33	0.0537			
合計	16.610	65				

平均値	$\bar{x}$	2.022	RSD%			
併行精度	$\sigma_{\parallel}$	0.2317	11.5			
再現精度	$\sigma_{\perp}$	0.5086	25.1			
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_{\parallel}$	0.6419				
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_{\perp}$	1.4089				$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

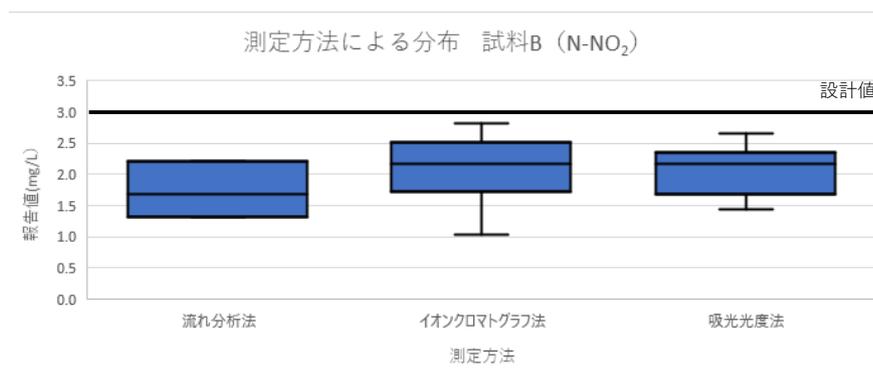
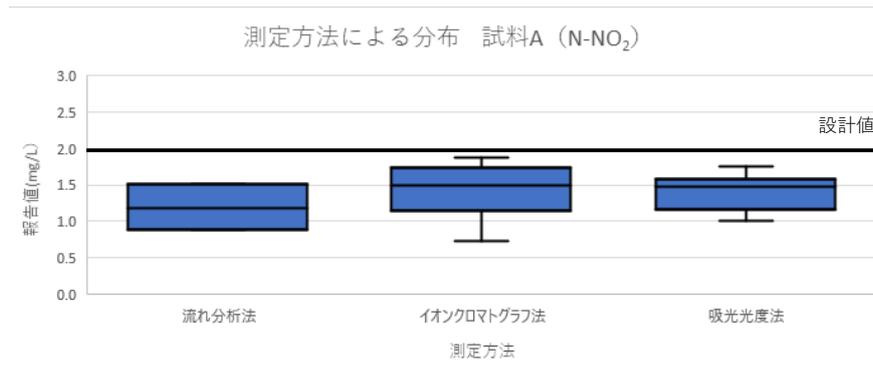


図 5-3 測定方法別の分布状況 (全データ)

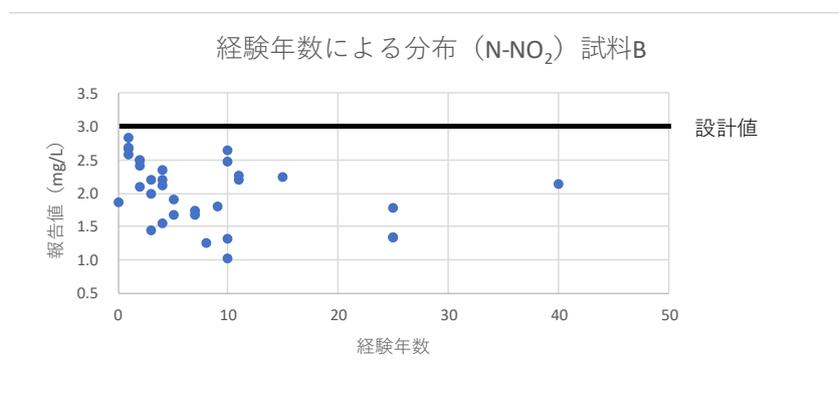
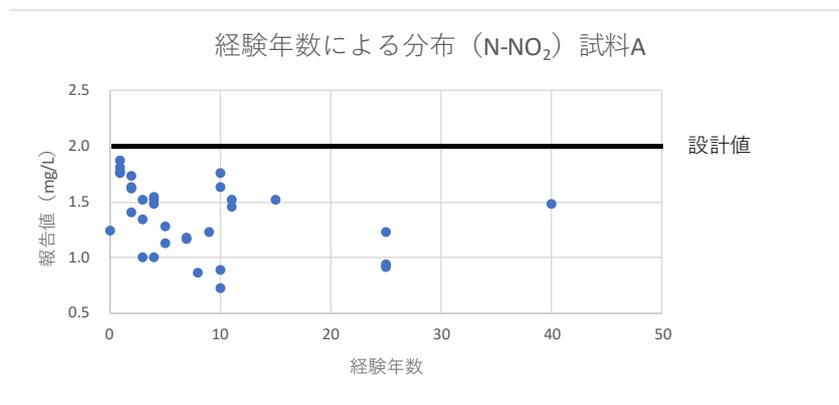


図 5-4 経験年数別の分布状況 (Grubbs の棄却検定後)

## 5.4 硝酸態窒素

報告された結果をもとに、基本統計量を表 5-9 に、分散分析表を表 5-10 に示した。また、測定方法別の分布状況を図 5-5、経験年齢別の分布状況を図 5-6 に示した。

ロバストな変動係数で、試料 A が 8.8%、試料 B が 7.0% と良好な結果が得られた。また、分散分析の結果、再現精度（事業所間精度）にて試料 A が 128.5%、試料 B が 130.9% と大きなばらつきが見られた。

表 5-9. 基本統計量 (Grubbs の棄却検定前)

基本統計量表(全データ)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	35	35	メジアン	9.309	3.253
平均値	$\bar{x}$	5.509	11.482	第1四分位	8.940	3.140
最大値	max	46.150	97.750	第3四分位	9.753	3.394
最小値	min	3.725	7.800	IQR	0.813	0.255
範囲	R	42.425	89.950	IQR×0.7413	0.603	0.189
標準偏差	s	7.080	15.024			
変動係数	RSD%	128.5	130.8			
中央値(メジアン)	$\tilde{x}$	4.290	8.895			
第1四分位数	Q1	4.048	8.455			
第3四分位数	Q3	4.555	9.293			
四分位数範囲	IQR	0.508	0.838			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.376	0.621			
ロバストな変動係数		8.8	7.0			
平方和	S	1704.127	7674.2			
分散	V	50.121	225.713			

表 5-10. 分散分析表 (全データ)

分散分析表(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	3408.255	34	100.2428	2046.55	*	2.99794E-49
残差	1.714	35	0.0490			
合計	3409.969	69				
平均値	$\bar{x}$	5.509	RSD%			
併行精度	$\sigma_{\parallel}$	0.2213	4.0			
再現精度	$\sigma_{\perp}$	7.0814	128.5			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\parallel}$	0.6130				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\perp}$	19.6154				$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

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	15348.453	34	451.4251	4180.14	*	1.1285E-54
残差	3.780	35	0.1080			
合計	15352.232	69				
平均値	$\bar{x}$	11.482	RSD%			
併行精度	$\sigma_{\parallel}$	0.3286	2.9			
再現精度	$\sigma_{\perp}$	15.0255	130.9			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\parallel}$	0.9103				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_{\perp}$	41.6207				$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

次に、危険率 5% を満たすまで、Grubbs の棄却検定を繰り返した結果、1 機関の結果が棄却と判断された。棄却後の基本統計量を表 5-11 に、分散分析表を表 5-12 に示した。

棄却後の分散分析表より、室内精度（併行精度）は、試料 A が RSD3.7%、試料 B が RSD3.7%、室間精度（再現精度）は、試料 A が RSD8.4%、試料 B が RSD7.5% と良好な結果が得られた。

分析方法別の評価では、設定値に対してどの分析方法も結果が高い傾向が見られた。

経験年数別の評価では、経験年数に違いは見られなかった。

表 5-11. 基本統計量 (Grubbs の棄却検定後)

基本統計量表 (1事業所棄却)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	34	34	メジアン	9.302	3.253
平均値	$\bar{x}$	4.314	8.945	第1四分位	8.939	3.138
最大値	max	5.010	10.345	第3四分位	9.737	3.381
最小値	min	3.725	7.800	IQR	0.798	0.243
範囲	R	1.285	2.545	IQR×0.7413	0.592	0.180
標準偏差	s	0.343	0.631			
変動係数	RSD%	7.9	7.1			
中央値(メジアン)	$\tilde{x}$	4.280	8.875			
第1四分位数	Q1	4.044	8.455			
第3四分位数	Q3	4.500	9.276			
四分位数範囲	IQR	0.456	0.821			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.338	0.609			
ロバストな変動係数		7.9	6.9			
平方和	S	3.881	13.1			
分散	V	0.118	0.398			

表 5-12. 分散分析表 (Grubbs の棄却検定後)

分散分析表 (1事業所棄却)

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	7.762	33	0.2352	9.20	*	1.96346E-09
残差	0.869	34	0.0256			
合計	8.632	67				
平均値	$\bar{x}$	4.314	RSD%			
併行精度	$\sigma_W$	0.1599	3.7			
再現精度	$\sigma_L$	0.3611	8.4			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_W$	0.4429				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	1.0003				

$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

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	26.292	33	0.7967	7.18	*	5.55364E-08
残差	3.775	34	0.1110			
合計	30.066	67				
平均値	$\bar{x}$	8.945	RSD%			
併行精度	$\sigma_W$	0.3332	3.7			
再現精度	$\sigma_L$	0.6737	7.5			
併行許容差	$D_2(0.95)\sigma_W$	0.9230				
再現許容差	$D_2(0.95)\sigma_L$	1.8661				

$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

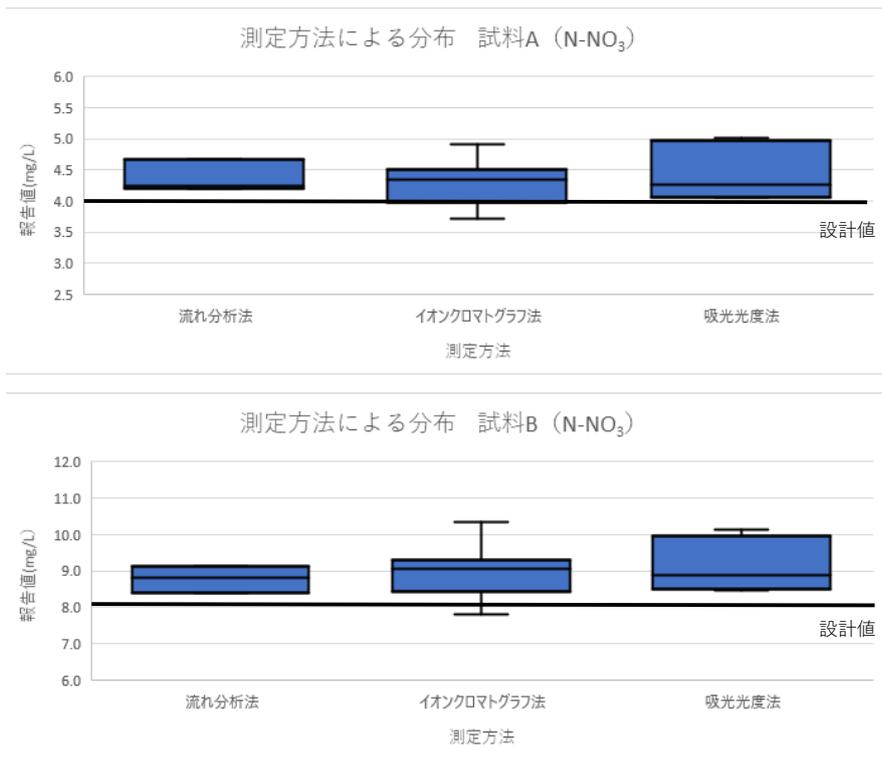


図 5-5 測定方法別の分布状況 (全データ)

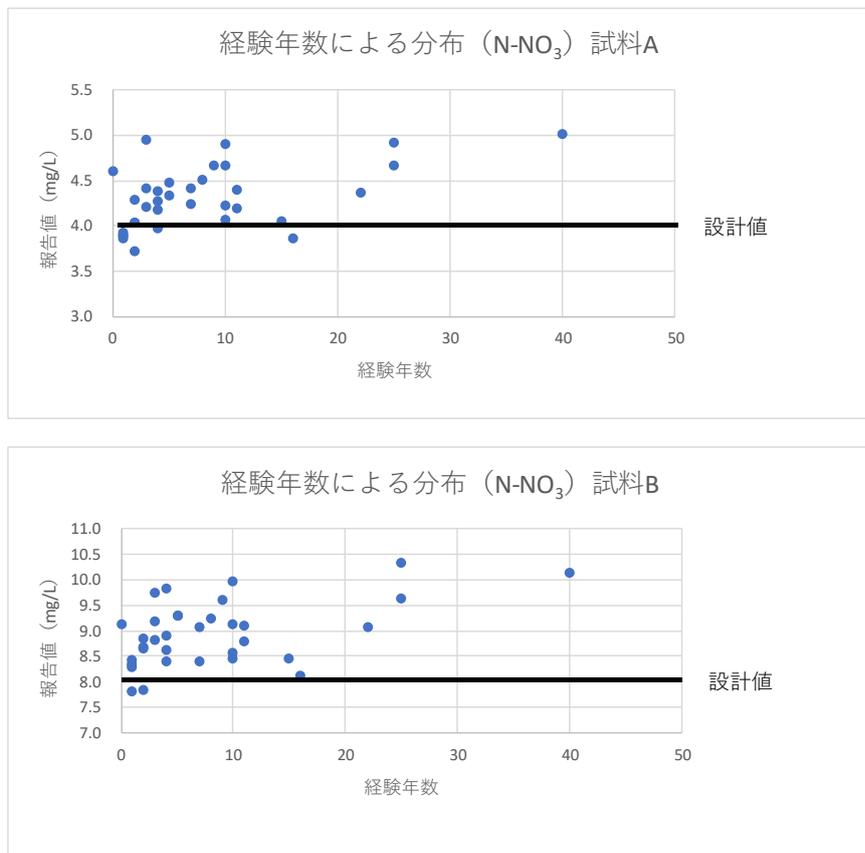


図 5-6 経験年数別の分布状況 (Grubbs の棄却検定後)

## 6. まとめ

### 【共同実験の結果概要】

3 態の窒素の合計値として表した無機態窒素の結果は、ロバストな変動係数で、試料 A が 5.1%、試料 B が 3.4% と良好な結果が得られた。しかし、分散分析の結果、再現精度（事業所間精度）にて試料 A が 62.0%、試料 B が 76.8% と大きなばらつきが見られた。以降の検証のため、危険率 5% で Grubbs の棄却検定を行った結果、試料 A で 1 データ、試料 B で 1 データ棄却された。

棄却後の結果では、試料 A が 7.520~14.110mg/L、試料 B が 13.570~22.065mg/L の範囲で、平均値は試料 A で 12.699mg/L、試料 B で 19.991mg/L、中央値は試料 A で 12.863mg/L、試料 B で 20.150mg/L であり、濃度期待値（試料 A:13mg/L、試料 B:20mg/L）と同程度の結果が得られた。また、棄却後の分散分析の結果、再現精度（事業所間精度）にて試料 A が 8.7%、試料 B が 6.8% と良好な値であり、全体的に良好な結果であった。

### 【形態別窒素の結果】

今回、参考値として個々の形態別窒素の数値、その分析方法、経験年数を報告いただいた。

アンモニア態窒素は、ロバストな変動係数で、試料 A が 6.7%、試料 B が 4.7% と良好な結果が得られた。しかし、分散分析の結果、再現精度（事業所間精度）にて試料 A が 14.8%、試料 B が 14.4% とばらつきが見られた。また、分析方法の比較では「流れ分析法」の数値が高い傾向があった。「流れ分析法」では、採取した試料が開放系にてオートサンプラーに仕掛けられることが多いので、実験室の周辺環境の影響を受けた可能性がある。

亜硝酸態窒素は、ロバストな変動係数で、試料 A が 23.4%、試料 B が 27.0% とばらつきが見られた。また、分散分析の結果、再現精度（事業所間精度）にて試料 A が 104.8%、試料 B が 108.6% と大きなばらつきが見られた。そのため危険率 5% にて Grubbs の棄却検定を行った結果、室内精度（併行精度）は、試料 A が RSD10.6%、試料 B が RSD11.5%、室間精度（再現精度）は、試料 A が RSD24.3%、試料 B が RSD25.1% と室間精度は良くなかったが、まだばらつきが残る結果となった。

測定値は、設定値に対してどの分析方法も結果が低い傾向が見られた。亜硝酸態窒素の一部が硝酸態窒素へと酸化されたためと推察される。

硝酸態窒素は、ロバストな変動係数で、試料 A が 8.8%、試料 B が 7.0% と良好な結果が得られた。また、分散分析の結果、再現精度（事業所間精度）にて試料 A が 128.5%、試料 B が 130.9% と大きなばらつきが見られた。そのため危険率 5% にて Grubbs の棄却検定を行った結果、室内精度（併行精度）は、試料 A が RSD3.7%、試料 B が RSD3.7%、室間精度（再現精度）は、試料 A が RSD8.4%、試料 B が RSD7.5% と良好な結果が得られた。

測定値は、設定値に対してどの分析方法も結果が高い傾向が見られた。亜硝酸態窒素の一部が硝酸態窒素へと酸化されたためと推察される。

### 【解析結果より】

解析にあたって、危険率 5%での Grubbs の棄却検定にて棄却される事業所が見受けられた。数値が棄却されてしまう結果となった要因が、実験室の環境によるものなのか、単なる計算間違いによるものなのかなど、共同実験の結果を参考に多角的な検討を行い、さらなる分析精度の向上に役立てて頂きたい。

参考資料：

- 1) 一般社団法人 日本環境測定分析協会 技能試験の解説
- 2) 分析技術者のための統計的手法 第2版・改訂増補  
一般社団法人 日本環境測定分析協会
- 3) 埼玉県環境計量協議会 平成27年度 技術委員会 共同実験報告書  
(水試料中の硝酸性窒素の共同実験について)
- 4) 埼玉県環境計量協議会 平成28年度 技術委員会 共同実験報告書  
(水試料中の無機態窒素の共同実験について)