

## 平成 27 年度 水試料中の硝酸性窒素の共同実験について

浄土真佐実<sup>1</sup>・渡辺季之<sup>2</sup>・加納浩司<sup>3</sup>・角井信一<sup>4</sup>・長山一茂<sup>5</sup>・米田哲也<sup>6</sup>・田口紀明<sup>7</sup>

1(株)東京久栄,2(一社)埼玉県環境検査研究協会,3(株)産業分析センター,4(株)環境管理センター,5 協和化工(株),

6 三菱マテリアルテクノ(株)環境技術センター,7 アイエスエンジニアリング(株)環境分析開発センター

### 1. はじめに

平成 27 年度の共同実験は硝酸性窒素について行った。

硝酸性窒素は過剰施肥、家畜排せつ物の不適正処理、生活雑排水の地下浸透、工場・事業所からの排水等に由来するといわれている。

硝酸性窒素は体内に取り込まれたときに、強い毒性を示す亜硝酸性窒素に変化するため、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素として飲料水の基準、地下水の環境基準、公共用水域水、またアンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素の合計として排水基準、下水道排水基準などが設定されてきた。

硝酸性窒素の試験方法としては、JIS K 0102-43.2.1(還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法)、43.2.3(銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法)、43.2.5(イオンクロマトグラフ法)、43.2.6(流れ分析法)などがある。

### 2. 調製試料について

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、配布を委託した。

なお試料Aについては、同時に行ったBODの共同実験と共通試料としたため、BOD成分も混合している。

各試料の調製方法は以下のとおりである。

試料A：ラクトースー水和物(80℃、3時間乾燥)12.50g、L-グルタミン酸(105℃、3時間乾燥)62.50g、硝酸カリウム 72.33g、塩化ナトリウム(いずれも特級試薬)250.50gを適量の超純水の中に入れ、攪拌、溶解させ、超純水 25Lにした後、0.25 $\mu$ mのろ紙でろ過滅菌し、250mLのポリエチレン製容器 65本に分取した。

試料B：硝酸カリウム 90.41g、塩化ナトリウム(いずれも特級試薬)250.50gを適量の超純水に入れ、攪拌、溶解させ、超純水で 25Lにした後、250mLのポリエチレン製容器 65本に分取した。

調製設計濃度は下記のとおりとなる。

試料A：ラクトースー水和物 500mg/L、L-グルタミン酸 2500mg/L、硝酸性窒素 400mg/L、塩化ナトリウム 10000mg/L

試料B：硝酸性窒素 500mg/L、塩化ナトリウム 10000mg/L

関東化学株式会社が測定した結果は、試料AはBOD1800mg/L、硝酸性窒素 399mg/L、試料Bは硝酸性窒素 498mg/Lであった。

本共同実験ではこの試料を各参加機関で50倍希釈したものを報告していただいた。以降は50倍希釈した試料の結果を表す。

### 3. 共同実験の参加機関

今年度の共同実験(硝酸性窒素)では、下記の24機関から参加していただいた。

表-1 共同実験参加機関

アルファー・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	(株)東京久栄
(株)環境管理センター 北関東支社	(株)東京建設コンサルタント
(株)環境技研	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	ビーエルテック(株)
協和化工(株)	松田産業(株)
(株)熊谷環境分析センター	前澤工業(株)
(一社)埼玉県環境検査研究協会 技術本部	三菱マテリアル(株) セメント研究所
埼玉ゴム工業(株)	山根技研(株)
(株)産業分析センター 草加試験所	さいたま市健康科学研究センター

なお、後述の結果一覧表の並び順とは関連はない。

#### 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、試験開始時と 2 週間経過後にそれぞれ独立した 5 つの試料瓶から 2 回の分析を行った。その結果を表-2 に示す。

表-2-1 安定性・均質性試験結果(試料A)

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	8.001	8.002	8.002	8.0022
	No. 2	8.002	8.004	8.003	
	No. 3	8.002	8.004	8.003	
	No. 4	8.001	8.005	8.003	
	No. 5	8.001	8.000	8.001	
2 週間後	No. 1	8.000	8.000	8.000	8.0014
	No. 2	8.003	8.001	8.002	
	No. 3	8.000	8.002	8.001	
	No. 4	8.002	8.003	8.003	
	No. 5	8.003	8.000	8.002	

(単位 : mg/L)

表-2-2 安定性・均質性試験結果(試料B)

測定時期	試料	測定結果(mg/L)		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	10.001	10.000	10.001	10.0011
	No. 2	10.002	10.003	10.003	
	No. 3	10.003	9.992	9.998	
	No. 4	10.007	10.002	10.005	
	No. 5	10.000	10.001	10.001	
2 週間後	No. 1	10.005	10.004	10.005	10.0021
	No. 2	10.005	10.002	10.004	
	No. 3	10.002	9.998	10.000	
	No. 4	10.007	9.997	10.002	
	No. 5	10.004	9.997	10.001	

(単位 : mg/L)

これらの結果を、一般社団法人 日本環境測定分析協会の「均質性・安定性試験実施要綱(日環-77 まで)」にしたがって安定性の評価を行った。この結果を表-3 に示す。

表-3 安定性試験評価結果

	$X_{\max}$	$X_{\min}$	$X_{\max} - X_{\min}$	$0.3\sigma_R$	$X_{\max} - X_{\min} \leq 0.3\sigma_R$
試料A	8.0022	8.0014	0.0008	0.0663	○
試料B	10.0021	10.0011	0.0010	0.0843	○

$X_{\max}$  : 各試験日における測定値の平均値の大きい方

$X_{\min}$  : 各試験日における測定値の平均値の小さい方

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

また同じ結果を用いて、容器間の均質性の評価も行った(表-4)。

表-4 均質性試験評価結果

	$s_s$	$0.3\sigma_R$	$s_s \leq 0.3\sigma_R$
試料A	0.00016	0.0663	○
試料B	0	0.0843	○

$s_s$  : 容器間標準偏差

$0.3\sigma_R$  : 技能試験標準偏差(正規四分位数範囲)

本試料の安定性、均質性ともに判定基準を満たし、問題なしと判断された。

## 5. 調査結果

今回の報告値および付随して取ったアンケートの結果を表-5-1、表-5-2 に示す。

表-5-1 調査結果一覧表(1/2)

事業所 No.	A 試料結果 (mg/L)				B 試料結果 (mg/L)				分析日	試験者 経験 年数	分析方法	標準原液	点数 (ゼロ含む)	最低濃度 mg/L	指示値 Abs等	最高濃度 mg/L	指示値 Abs等	検量線 (1回目を代表で入力)		寄与率 (決定係数)		
	1回目	2回目	平均	1回目	2回目	平均	1回目	2回目										1回目	2回目		重み付け	検量線の式 (y = )
1	8.09	8.09	8.090	10.1	10.1	10.100	11/13	11/14	5	待分析法	市販品	4	20	1.407	60	4.742	無	11.984x+3.4983	0.9991			
2	8.00	8.02	8.010	9.99	9.93	9.960	11/12	11/17	4	待分析法	市販品	6	0.02	705	1.4	47271	有 1/A	33671.8x+0.58289	0.9999			
3	7.54	7.93	7.735	10.6	10.3	10.450	11/9	11/11	2	待分析法	市販品	7	0.02		10		無	0.145x-0.009	0.9996			
4	7.63	7.53	7.580	9.57	9.64	9.605	11/6	11/9	4	待分析法	市販品	6	0.3	0.294	30		無	5.7916x+0.2216	0.9998			
5	8.47	8.32	8.395	10.7	10.8	10.750	11/5	11/9	15	待分析法	市販品	4	3	0.2156	30	2.3363	無	0.0782x-0.0216	0.9995			
6	8.05	8.03	8.040	10.0	10.1	10.050	11/9	11/17	30	待分析法	市販品	6	1	1.0307	100	99.7995	無:3次曲線	0.070x+0.001x^2	0.9991			
7	7.69	7.64	7.665	9.72	9.65	9.685	11/10	11/28	14	待分析法	市販品	4	1.254	0.3	5.015	1.29	無	0.2542x	0.9989			
8	7.70	7.97	7.835	9.49	10.0	9.745	11/10	11/17	11	待分析法	市販品	4	3	0.294	30	1.936	無	0.0647x	0.9953			
9	7.99	7.79	7.890	9.98	9.74	9.860	1/6	1/7	5	流れ分析法	市販品	5	0.01	0.009	0.5	0.217	無	0.4337x-0.0007	0.9998			
10	7.88	7.78	7.830	9.85	9.78	9.815	11/9	11/30	10	待分析法	市販品	6	0.02	1.2089	2	85.5752	無	42.585x-0.157	0.9996			
11	8.12	7.99	8.055	9.71	9.72	9.715	11/25	11/27	3	待分析法	市販品	7	0.02	0.522	2	50.3967	無	0.384x^2+24.3570x+0.129	1.0000			
12	8.03	8.03	8.030	10.1	10.0	10.050	11/16	11/19	5	待分析法	市販品	6	0.5	27517	10	565430	無	指示/600000/0.094217	1.0000			
13	7.83	7.77	7.800	9.75	9.61	9.680	11/5	11/9	3	待分析法	自社調製	6	0.3	428	15	23010	無	1543.9x-210.47	0.9997			
14	7.88	7.82	7.850	9.67	9.62	9.645	11/6	12/1	1	待分析法	市販品	5	0.05	1.493	6	149.897	無	装置内検量線	1.0000			
15	8.00	8.00	8.000	10.0	10.0	10.000	11/6	11/11	3	待分析法	市販品	8	0.1	0.007	25	2.0015	無	0.0005x^2+0.0683x	1.0000			
16	8.01	7.76	7.885	10.2	10.0	10.100	11/26	12/3	3	待分析法	市販品	4	0.3	0.0204	30	2.165	無	0.072098x	1.0000			
17	6.53	7.10	6.815	7.55	7.18	7.365	11/9	12/1	10	吸光度法	市販品	6	5(μg)	0.035	75	0.524	無	143.13x+0.009	0.9990			
18	7.61	7.65	7.630	9.50	9.53	9.515	11/11	11/20	8	待分析法	市販品	9	0.12	0.01474	15	12.77493	無	0.1856x-0.0047	1.0000			
19	7.67	7.53	7.600	10.3	10.2	10.250	11/27	12/2	7	待分析法	市販品	5	0.2259	0.066	2.259	0.63	無	0.2798x	0.9999			
20	7.33	7.31	7.320	9.14	9.21	9.175	11/6	11/10	1	待分析法	市販品	7	0.02	0.006 (μs・分)	10	3.057	無	0.2995x	0.9982			
21	9.18	8.80	8.990	11.80	11.6	11.700	11/6	11/17	10	待分析法	市販品	5	0		60		無					
22	7.85	7.94	7.895	9.89	9.85	9.870	11/7	11/9	6	待分析法	市販品	4	0.6	0.071	30	4.898	無	0.16x-0.0236	0.9999			
23	7.91	8.11	8.010	9.94	10.1	10.020	12/1	12/2	3	待分析法	市販品	5	2	0.153	12	0.9523	無	0.0802x-0.008	0.9999			
24	7.76	7.86	7.810	9.73	9.80	9.765	11/26	11/27	6	流れ分析法	自社調製	2	0	0.0001	0.28	0.28	無					

表-5-2 調査結果一覧表(2/2)

事業所 No.	亜硝酸測定 (吸光度法)		試料A 指示値		試料B 指示値		標準・試料 の希釈水	濃度計算 〈代表的な一例のみ掲載〉	備考 (特記事項)
	測定 の有無	補正の 有無	1回目	2回目	1回目	2回目			
1	有	無	2.646	2.642	3.383	3.4	超純水	硝酸濃度+亜硝酸濃度(0)-亜硝酸濃度(0)	検量線式と寄与率はエクセルで計算(通常算出してない)
2	無		8	8.02	9.99	9.93	超純水	硝酸態窒素濃度指示値(直読)	
3							超純水	硝酸イオン濃度*希釈倍率*f*0.2259	
4			2.872	2.884	3.621	3.615	超純水	(試料指示値-BL(0))*傾き+切片*希釈倍率*0.2259	
5			2.9131	2.8119	3.704	3.6685	超純水	指示値*0.2259[14.0067/62.0049]	
6			35.6424	35.567	44.309	44.6893	超純水	硝酸イオン*0.2259	
7			0.433	0.435	0.547	0.55	超純水	硝酸イオン*希釈倍率*0.2259	
8			1.103	1.142	1.359	1.437	蒸留水	硝酸イオン*希釈倍率*0.2259	
9	有	有	0.068	0.08	0.085	0.1	超純水	(硝酸+亜硝酸濃度指示値)*希釈倍率-亜硝酸濃度指示値	カドミウム還元-塩酸性-NEDA発色-CFA法
10			33.419	33.048	41.789	41.495	超純水	指示値*希釈倍率	
11							超純水	指示値*希釈倍率	
12			200941	198220	251698	248080	超純水	指示値(イオン)*希釈倍率*0.2259	
13			10487	10194	13118	12627	超純水	(指示値(イオン)-BL(0))*希釈倍率*0.2259	
14	有	無	90.625	89.896	109.832	109.048	超純水	硝酸イオン*14.01/62.01[0.2259]	
15	無						超純水	硝酸イオン*0.2259	
16			0.5108*5	0.2476*10	0.6512*5	0.3191*10	純水	硝酸イオン*希釈倍率*0.226	
17	有	無	0.188	0.218	0.198	0.2	純水	(NH4指示値-NO2指示値)*定容量等*0.7764*f	43.2.1 (0.7766=NH4+→NH4-N)
18			0.30723	0.31624	0.38455	0.39468	超純水	硝酸イオン*0.2259	
19			0.2145	0.218	0.2885	0.2955	超純水	指示値*希釈倍率	
20	無		0.439	0.439	0.548	0.553	超純水	指示値*希釈倍率	
21							付交換水		
22			2.267	2.304	2.856	2.858	超純水	硝酸イオン*定容量/分取量*0.2259[14.0067/62.0049]	
23			0.5537	0.5317	0.698	0.6725	超純水	硝酸イオン*希釈倍率*0.2259	
24	有	有	0.206925	0.209725	0.194575	0.196325	超純水	(指示値-NO2-N)*分取量等	1点検量

## 6. 統計的な検討

基本的な統計量を表-6 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として、全報告値の中央値(メジアン)を採用した。すべてのデータを用いた分散分析表を表-7 に、頻度分布図(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(併行精度)は試料Aが RSD 1.8%、試料Bが RSD 1.3%、室間精度(再現精度)は試料Aが RSD 5.1%、試料Bが RSD 7.4%であり良好であった。

また、Grubbs の方法により外れ値の検定をしたところ、危険率 5%で試料Aで 1 機関(No. 21)、試料Bで 1 機関(No. 17)のデータが棄却と判断された。

試料A、試料B、試験所間、試験所内の各 z スコアを表-8 に示す。試料Aでは z スコア±2 以上が 4 データあり、そのうち 2 データが z スコア±3 を超過した。試料Bでは z スコア±2 以上が 5 データ、そのうち 3 データが z スコア±3 を超過した。

複合評価図を図-3 に示す。また参考として複合評価図の各区間の意味を(一社)日本環境測定分析協会の技能試験解説より引用し、表-9 に添付した。

表-6 基本的な統計量

		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	24	24	メジアン	12.564	1.409
平均値	$\bar{x}$	7.865	9.870	第1四分位	12.368	1.346
最大値	max	8.990	11.700	第3四分位	12.758	1.429
最小値	min	6.815	7.365	IQR	0.390	0.083
範囲	R	2.175	4.335	IQR×0.7413	0.289	0.062
標準偏差	s	0.386	0.721			
変動係数	RSD%	4.9	7.3			
中央値(メジアン)	$\bar{x}$	7.868	9.865			
第1四分位数	Q1	7.718	9.684			
第3四分位数	Q3	8.015	10.063			
四分位数範囲	IQR	0.298	0.379			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.221	0.281			
ロバストな変動係数		2.8	2.8			
平方和	S	3.426	11.951			
分散	V	0.149	0.520			

表-7 分散分析表

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	6.852	23	0.2979	15.11	**	2.60783E-09
残差	0.473	24	0.0197			
合計	7.325	47				

平均値	$\bar{x}$	7.8650	RSD%
併行精度	$\sigma_w$	0.140416	1.8
再現精度	$\sigma_L$	0.398516	5.1
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.388952	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	1.103889	

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	23.902	23	1.0392	67.14	**	1.33772E-16
残差	0.372	24	0.0155			
合計	24.274	47				

平均値	$\bar{x}$	9.8696	RSD%
併行精度	$\sigma_w$	0.12442	1.3
再現精度	$\sigma_L$	0.7262	7.4
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.3446	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	2.0116	

$D_2(0.95)$ は2.77を用いた

データ区間	頻度	相対度数 (%)
～6.99未満	1	4.2
6.99以上～7.21未満	0	0.0
7.21以上～7.43未満	1	4.2
7.43以上～7.65未満	3	12.5
7.65以上～7.87未満	7	29.2
7.87以上～8.09未満	9	37.5
8.09以上～8.31未満	1	4.2
8.31以上～8.53未満	1	4.2
8.53以上～8.75未満	0	0.0
8.75以上～	1	4.2
	24	

中央値	7.87
Z= 3	8.53
Z=-3	7.21

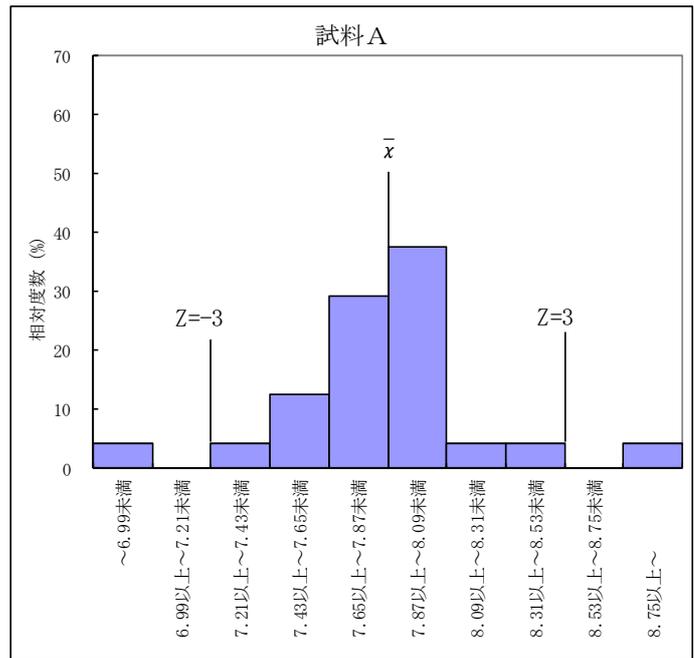


図-1 試料Aの頻度分布

データ区間	頻度	相対度数 (%)
～8.74未満	1	4.3
8.74以上～9.02未満	0	0.0
9.02以上～9.30未満	1	4.3
9.30以上～9.58未満	1	4.3
9.58以上～9.87未満	9	39.1
9.87以上～10.15未満	8	34.8
10.15以上～10.43未満	1	4.3
10.43以上～10.71未満	1	4.3
10.71以上～10.99未満	1	4.3
10.99以上～	1	4.3
	24	

中央値	9.87
Z= 3	10.71
Z=-3	9.02

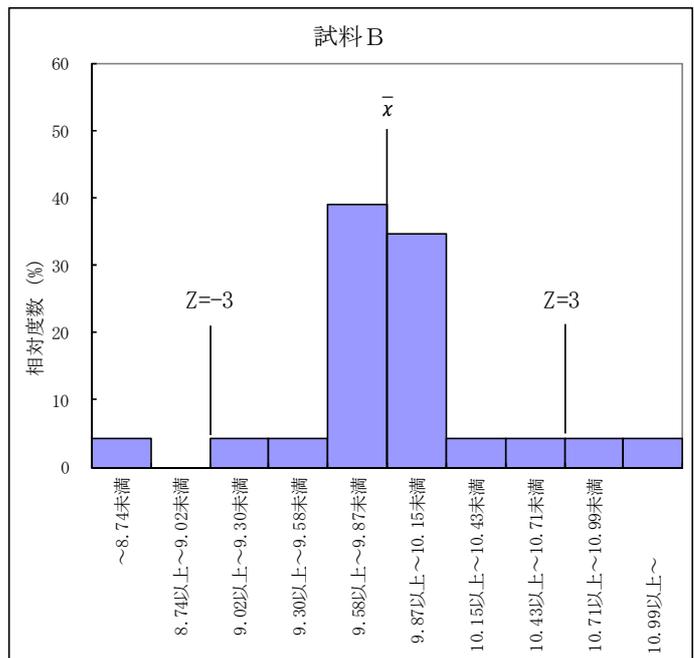


図-2 試料Bの頻度分布

表-8 各 z スコア

No.	試料A	試料B	試験所間	試験所内
1	1.009	0.837	1.034	0.201
2	0.646	0.338	0.496	-0.488
3	-0.601	<b>2.084</b>	1.022	<b>8.295</b>
4	-1.304	-0.926	-1.425	0.373
5	<b>2.392</b>	<b>3.152</b>	<b>3.371</b>	<b>4.162</b>
6	0.782	0.659	0.789	0.201
7	-0.918	-0.641	-1.022	0.316
8	-0.147	-0.427	-0.459	-0.947
9	0.102	-0.018	-0.043	-0.258
10	-0.170	-0.178	-0.300	-0.086
11	0.850	-0.534	0.006	<b>-3.817</b>
12	0.737	0.659	0.765	0.316
13	-0.306	-0.659	-0.704	-1.292
14	-0.079	-0.784	-0.667	<b>-2.267</b>
15	0.601	0.481	0.569	0.086
16	0.079	0.837	0.532	<b>2.554</b>
17	<b>-4.772</b>	<b>-8.904</b>	<b>-8.779</b>	<b>-16.561</b>
18	-1.077	-1.247	-1.523	-1.234
19	-1.213	1.371	0.202	<b>7.549</b>
20	<b>-2.483</b>	<b>-2.458</b>	<b>-3.114</b>	-1.579
21	<b>5.090</b>	<b>6.536</b>	<b>7.152</b>	<b>8.237</b>
22	0.125	0.018	-0.006	-0.201
23	0.646	0.552	0.642	0.201
24	-0.261	-0.356	-0.471	-0.431
	<b>太</b>	<b>z</b>	<b>= 2 ~ 3</b>	<b>太斜 / z / &gt; 3</b>

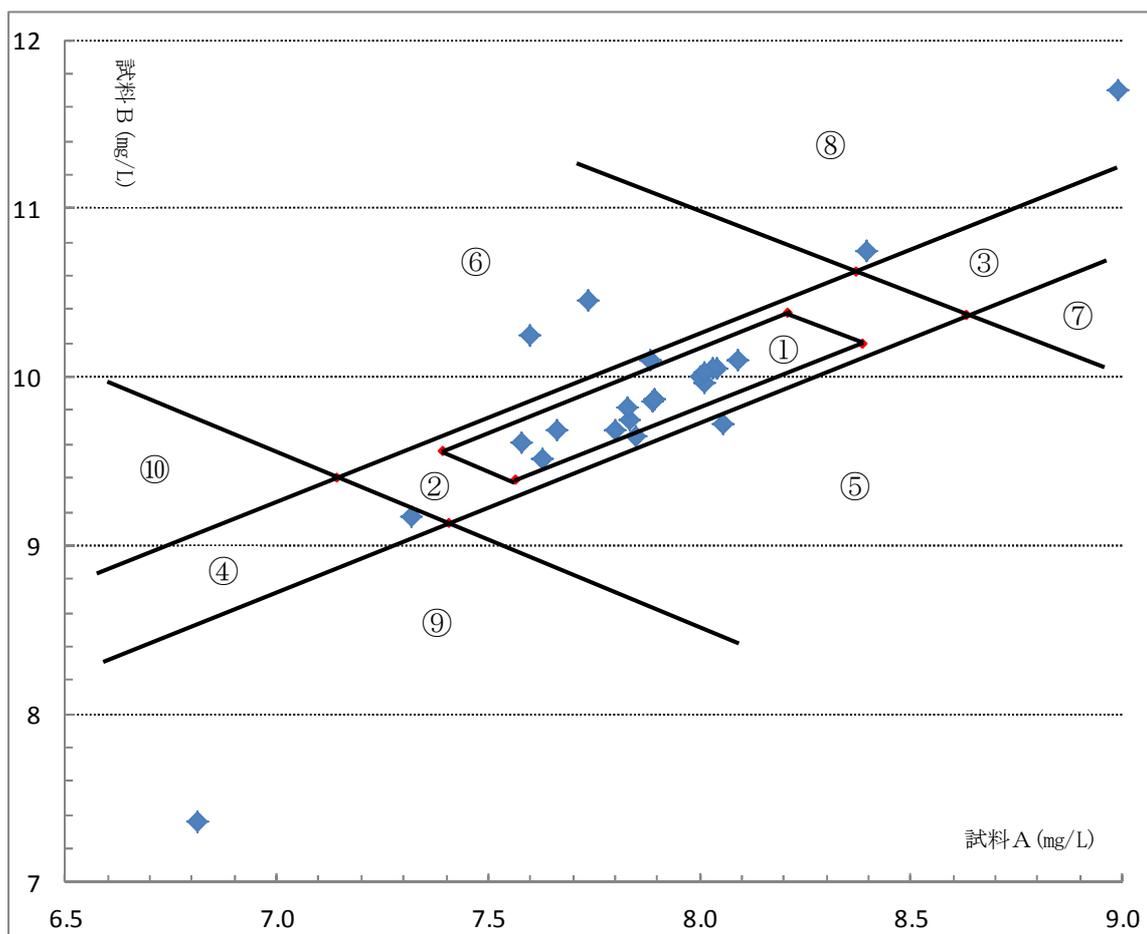


図-3 複合評価図

表-9 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 (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があがり、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がり、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すぎて、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すぎて、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：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

なお、先の Grubbs 検定で外れ値と判定された No. 17 と No. 21 のデータを除いた基本統計量と分散分析表は表-10、表-11 のとおりである。よりばらつきの少ない値となった。

表-10 基本的な統計量 (No. 17, 21 除く)

		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	22	22	メジアン	12.564	1.409
平均値	$\bar{x}$	7.862	9.900	第1四分位	12.385	1.358
最大値	max	8.395	10.750	第3四分位	12.744	1.428
最小値	min	7.320	9.175	IQR	0.359	0.071
範囲	R	1.075	1.575	$IQR \times 0.7413$	0.266	0.052
標準偏差	s	0.224	0.331			
変動係数	RSD%	2.9	3.3			
中央値(メジアン)	$\tilde{x}$	7.868	9.865			
第1四分位数	Q1	7.751	9.693			
第3四分位数	Q3	8.010	10.050			
四分位数範囲	IQR	0.259	0.358			
正規四分位数範囲	$IQR \times 0.7413$	0.192	0.265			
ロバストな変動係数		2.4	2.7			
平方和	S	1.058	2.307			
分散	V	0.050	0.110			

表-11 分散分析表 (No. 17, 21 除く)

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	2.115	21	0.1007	9.29	**	1.12755E-06
残差	0.239	22	0.0108			
合計	2.354	43				

平均値	$\bar{x}$	7.8616	RSD%
併行精度	$\sigma_w$	0.104131	1.3
再現精度	$\sigma_L$	0.236187	3.0
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.288442	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.654239	

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	4.614	21	0.2197	17.08	**	3.51353E-09
残差	0.283	22	0.0129			
合計	4.897	47				

平均値	$\bar{x}$	9.9002	RSD%
併行精度	$\sigma_w$	0.11343	1.1
再現精度	$\sigma_L$	0.3410	3.4
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.3142	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	0.9447	

$D_2(0.95)$  は 2.77 を用いた

### 7. 分析条件等による値の分布状況

測定値の情報のほかに、アンケートで回答いただいたいくつかの分析条件について以下に図示する。

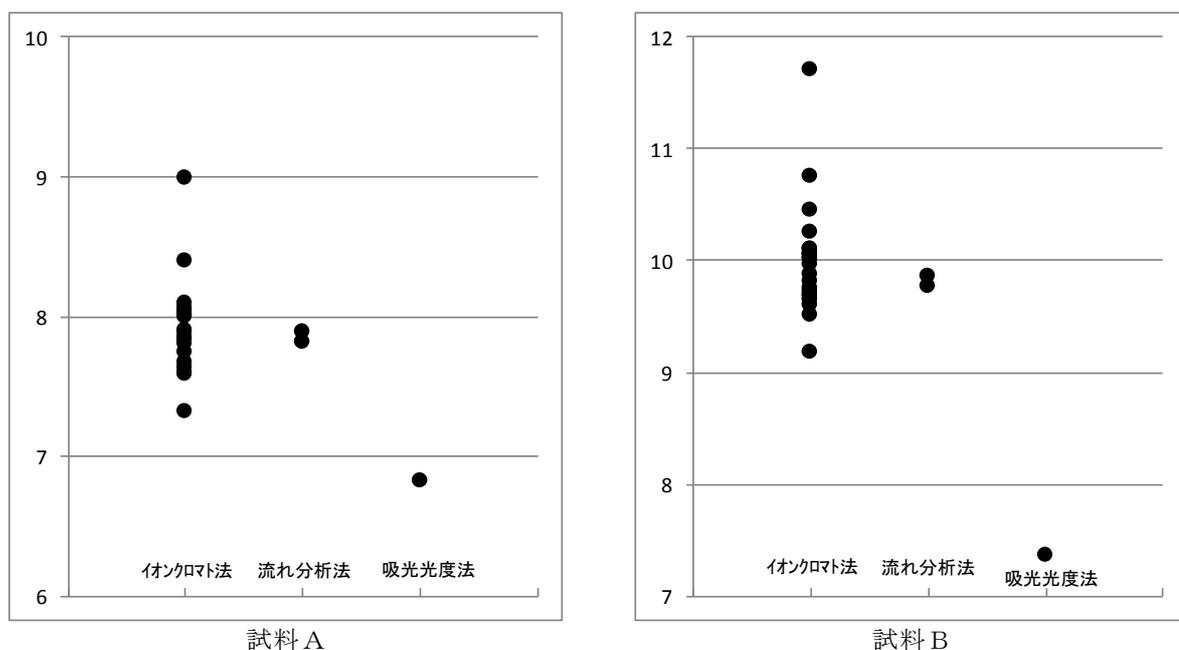


図-4 分析方法別の分布状況

(イオンクロマト法…21、流れ分析法…2、吸光光度法…1)

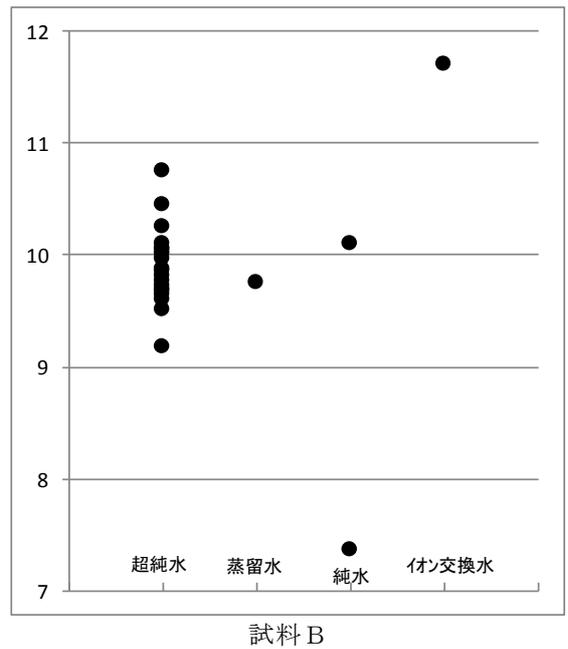
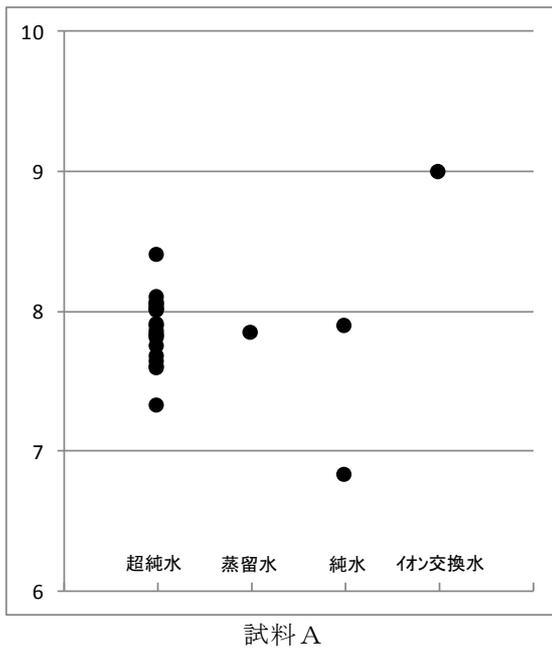


図-5 使用した水の違いによる分布状況  
(超純水…20、蒸留水…1、純水…2、イオン交換水…1)

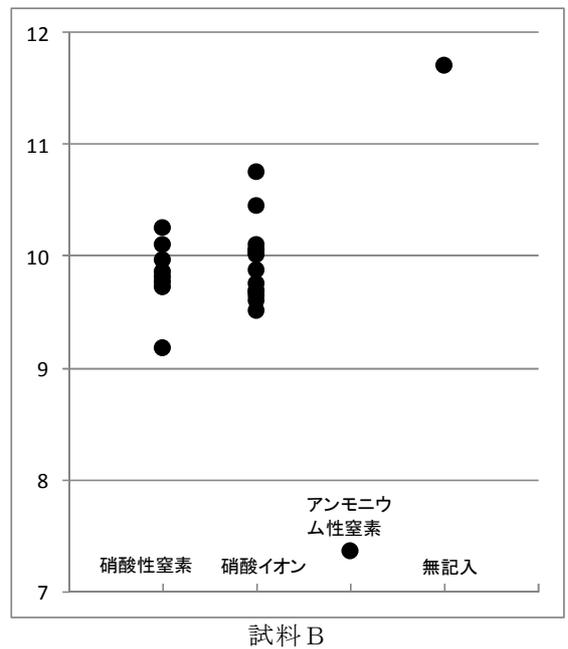
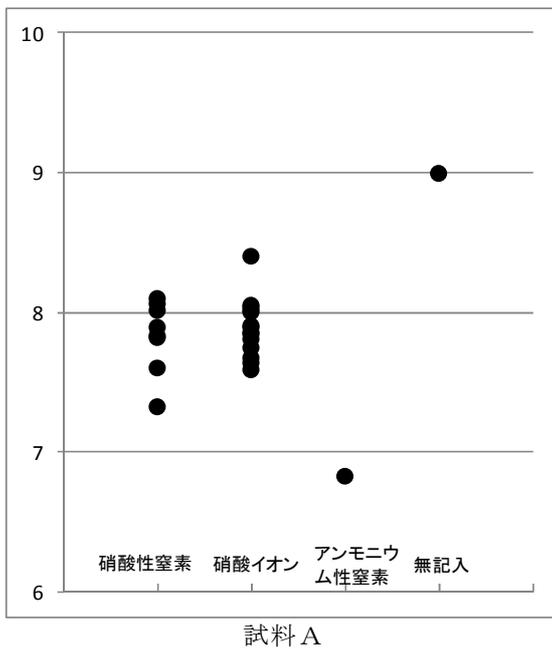


図-6 定量時の形態別の分布状況  
(硝酸性窒素…8、硝酸イオンから換算…14、アンモニウム性窒素…1、無記入…1)

アンモニウム性窒素まで還元してから吸光光度法により測定、純水やイオン交換水の使用などで大きいまたは小さな値がみられるが、その手法で行ったものが少数であるため、その要因のみが原因であるのか、他の要因が絡んでいるのか判断することはできなかった。

## 9. まとめ

試料Aは調製設計濃度(400÷50倍希釈=8 mg/L)に対して、平均値 7.865 mg/L(98.3%)、中央値 7.868 mg/L(98.4%)であった。また試料Bは設計値(500÷50=10 mg/L)に対して、平均値 9.870 mg/L(98.7%)、中央値 9.865 mg/L(98.7%)であり、良好な結果であった。また室内精度、室間精度ともに10%以下であり、全体的には良好な結果であったといえる。

しかし、Grubbsの検定により2つのデータが棄却された。これらの原因は複合評価図の箇所で挙げた要因のほかに、50倍希釈操作時の誤り、(アンモニウム性窒素までの)還元効率の低下、夾雑成分(塩化ナトリウム)による妨害なども考えられる。これらの要因を一つずつ検討していく必要がある。

なお、解析にあたってはzスコアの手法を用いたが、設計値または中央値からのずれなども多角的に検討して、さらなる分析精度の向上に役立てていただきたい。

### 【参考資料】

- 1) JIS 使い方シリーズ 詳解 工場排水試験方法(JIS K0102:2013) 改訂5版 一般財団法人 日本規格協会
- 2) 一般社団法人 日本環境測定分析協会 HP TOP→測定分析の信頼性→技能試験→技能試験結果の解説
- 3) 分析技術者のための統計的方法 第2版・改訂増補 一般社団法人 日本環境測定分析協会