

平成 29 年度  
共同実験結果報告書  
—水中の浮遊性物質—

平成 30 年 4 月

神奈川県環境計量協議会 技術部会  
精度管理グループ

## 目次

1. 共同実験の実施要領	3
2. 試料の設定目標濃度及び調製方法	3
3. 安定性試験及び均質性試験	4
3.1 浮遊性物質	4
4. 外れ値の棄却及び正規性の解析	4
4.1 解析方法の説明	4
4.2 解析結果	7
5. $z$ スコア、昇順バーチャート及びユーテンプロット	11
5.1 $z$ スコアによる評価	11
5.2 $z$ スコア、昇順バーチャート及びユーテンプロットの結果	12
5.3 試験所間 ( $S_i$ ) 及び試験所内 ( $D_i$ ) の算出方法	16
5.4 単純評価	16
5.5 複合評価	17
5.6 信頼域だ円	18
6. アンケートの集計及び解析	19
6.1 試験日	19
6.2 試験者の経験年数	20
7. 考察	21
8. 気づいた点及び共同実験に対してのご意見	23
平成 29 年度 共同実験 参加事業所	24
アンケート資料	25

## 1. 共同実験の実施要領

- 1) 分析項目 水中の浮遊性物質
- 2) 送付試料 水溶液2試料（配付試料をそのままの試料とする）
- 3) 調製濃度 SS : 20～200 mg/L
- 4) 実施方法 A,B試料について、日を変えて2回測定する  
SSをそれぞれ個別にろ過・分析し、合計4データを報告

## 2. 試料の設定目標濃度及び添加試薬調製濃度

### 1) 試料A

設定目標濃度 SS（カオリン） 約85 mg/L  
(ニリン酸ナトリウム十水和物 : 11.4 mg/L)

### 2) 試料B

設定目標濃度 SS（カオリン） 約70 mg/L  
(塩化ナトリウム : 5000 mg/L ニリン酸ナトリウム十水和物 : 11.4 mg/L)

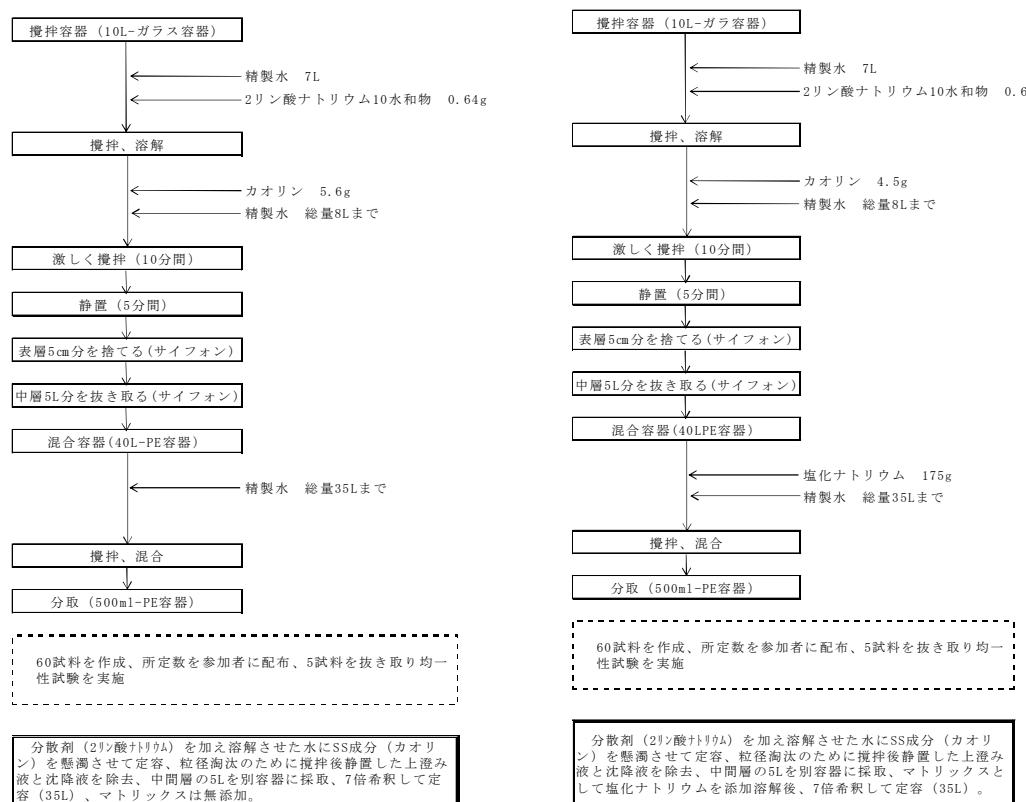


図2-1 試料Aの調製方法

図2-2 試料Bの調製方法

### 3. 安定性試験及び均質性試験

安定性試験及び均質性試験のデータを埼玉県環境計量協議会技術委員会より頂いた。これらのデータをもとに JIS Z 8405 (ISO 13528) 附属書 B (規定) 『試料の均質性試験及び安定性試験』に準拠して、まとめた。その結果、試料は均質であり、安定であると考えられた。

$0.3\sigma$  は、1回目、2回目の平均値で計算した。 $\sigma$  は、外れ値を除いたデータによる標準偏差である。

#### 3. 1 浮遊性物質

##### 1) 試料 A

###### ① 均質性試験

表3-1 開始時

$\bar{x}_{..}$	81.5
$s_s$	0.3873
$0.3\sigma$	0.7185

$s_s \leq 0.3\sigma$  であり、  
均質であるとみなされる。

###### ② 安定性試験

表3-2 2週間後

$\bar{y}_{..}$	81.1
$ \bar{x}_{..} - \bar{y}_{..} $	0.4
$0.3\sigma$	0.7185

$|\bar{x}_{..} - \bar{y}_{..}| \leq 0.3\sigma$  であり、  
安定であると考えられる。

##### 2) 試料 B

###### ① 均質性試験

表3-3 開始時

$\bar{x}_{..}$	70.5
$s_s$	$7.0682 \times 10^{-8}$
$0.3\sigma$	1.0215

$s_s \leq 0.3\sigma$  であり、  
均質であるとみなされる。

###### ② 安定性試験

表3-4 2週間後

$\bar{y}_{..}$	70.8
$ \bar{x}_{..} - \bar{y}_{..} $	0.3
$0.3\sigma$	1.0215

$|\bar{x}_{..} - \bar{y}_{..}| \leq 0.3\sigma$  であり、  
安定であると考えられる。

### 4. 外れ値の棄却及び正規性の解析

#### 4. 1 解析方法の説明

##### 4. 1. 1 外れ値の検定及び正規性の検定

外れ値の検定は、JIS Z 8402-2 (ISO 5725-2) 7.3.4 “グラップズ (Grubbs) の検定” 7.3.4.1 “外れ値が一つの場合” に従った。また、最初のグラップズの検定が最大値と最小値をともに外れ値と見なさないときには、7.3.4.2 “外れ値が二つの場合の検定” を適用し、その後、7.3.4.1 “外れ値が一つの場合” に従った。ここで帰無仮説は、“すべてのデータは同じ母集団からのものである” ことを示す。一方、対立仮説は、“データのうち、最小のものは外れ値である” 又は “データのうち、最大のものは外れ値である” ことを示す。

正規性の検定は、ISO 5479 8 Omnibus test 8.2 Shapiro-Wilk test に従った。ここで帰無仮説は、“分布は正規分布である”。対立仮説は、“分布は正規分布ではない” ことを示す。

グラップズの検定から最小値又は最大値の統計量を比較し、大きい統計量のデータを有意水準 5% で棄却した。そして、帰無仮説が有意水準 5% で棄却されないまで繰り返した。

シャピロ-ウィルク検定で正規性の確認を行った。

#### 4. 1. 2 ヒストグラム及び表の見方

##### 1) ヒストグラムとガウス・カーネル密度推定

ヒストグラムは、 bin (ヒストグラム中のひとつの柱状のもの) の採用する位置、範囲により、形が大きく変わることが多い。いろいろな bin 幅を決める計算方法があるが、決定的な方法はまだ開発されていない。

本報告では、ガウス・カーネル密度推定を用いて、その形状にヒストグラムを当てはめ、作成した。ガウス・カーネル密度推定だけでも良いが、視覚的に分かりやすいためヒストグラムを適用した。

ガウス・カーネル密度推定とは、数直線上にデータを当てて、各データに適当なガウス分布 (正規分布) を当てはめ、それらの分布を合成することにより、確率密度関数を推定する方法である。ガウス・カーネル密度推定は、次式によって求められる。

$$\hat{f}_h(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x-x_i}{h}\right)$$

$\hat{f}_h(x)$  : 確率密度関数の推定値

$K$  : カーネル関数

$h$  : バンド幅 (平滑化パラメータ)

$$K(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad (\text{平均が } 0 \text{ で分散が } 1) \quad h = \frac{0.9\sigma}{\sqrt{\frac{1}{n^5}}}$$

ガウス・カーネル密度推定のイメージは、図 4-0 である。データの密度は濃いところはピークが大きくなり、密度推定の形状は、バンド幅の違いによりピークの刻みに変化するが、全体的には大きく変わることはない。この性質を利用して、ヒストグラムを作成した。

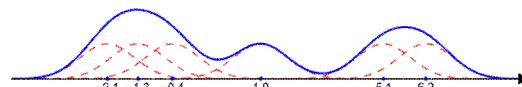


図 4-0 ガウス・カーネル密度推定のイメージ図

ヒストグラムは、検定棄却 (検定を繰り返し終了した時点でのデータ棄却) を施した後のヒストグラムを表示してある。

外れ値棄却後のヒストグラムは、ガウス・カーネル密度推定 (細い曲線)、ヒストグラム、正規分布 (太い曲線) 及び設定値 (点線) を当てはめた。また、図に “ラグプロット” を付けた。これは、濃度又は  $z$  スコアの数直線とグラフの間にあるバーコードみたいなもので、それぞれの縦線が各データの数直線上の位置を示す。この表示により、どこにデータが集中していて、カーネル密度推定の分布及びヒストグラムに影響を与えているかがわかる。

## 2) 統計量及び検定結果の主な見方

### ① 基本統計量

外れ値の棄却後のデータ数、平均値、標準偏差、変動係数、最小値及び最大値を載せた。

試験所内 ( $D_i$ ) の変動係数は、平均値が 0 付近又は 0 になる可能性があるので、計算を行わなかった。

### ② シャピロ-ウィルクの正規性検定

正規性の確認のため、シャピロ-ウィルクの検定の結果を載せた。

W は、シャピロ-ウィルク検定の検定統計量を表わす。

$p$  値は有意確率または、限界水準ともいい、検定結果を解釈しやすくするために、検定統計量の値を 0~1 の数値に変換したものである。

### ③ 歪度

歪度の計算は、ISO 5479 6 Directional tests 6.1 General に従った。 $\sqrt{\beta_1} = 0$  は、母平均について左右対称である。 $\sqrt{\beta_1} > 0$  は、分布が右にすそを引いている。 $\sqrt{\beta_1} < 0$  は、分布が左にすそを引いている。 $\sqrt{\beta_1}$  の推定量は、 $\sqrt{b_1}$  である。

歪度の検定は、ISO 5479 6 Directional tests 6.2 Directional test for skewness using  $\sqrt{b_1}$  に従った。 $\sqrt{b_1} = b_1$  であり、 $\sqrt{b_1}$  は記号である。 $\sqrt{\phantom{b}}$  には意味があまりないので、本報告書の表中では  $\text{ö}b\text{ö}$  という表示にした。帰無仮説は  $\sqrt{\beta_1} = 0$  である。対立仮説は、正のときは  $\sqrt{\beta_1} > 0$  であり、歪度が負のときは  $\sqrt{\beta_1} < 0$  である。検定統計量は、 $|b_1|$  であり、棄却限界値  $1-\alpha=0.95$  を超えた場合、帰無仮説を棄却する。

### ④ 尖度

尖度の計算は、ISO 5479 6 Directional tests 6.1 General に従った。ただし、 $\beta_{2-3}$  を採用した。 $\beta_{2-3}=0$  は、正規分布のとがりとなる。 $\beta_{2-3}>0$  は、正規分布よりとがりが急尖で、すそが長い。 $\beta_{2-3}<0$  は、緩尖で、すそが短い。 $\beta_2$  の推定量は、 $b_2$  である。

尖度の検定は、ISO 5479 6 Directional tests 6.3 Directional test for kurtosis using  $b_2$  に従った。検定統計量は、 $b_{2-3}$  である。帰無仮説は、 $\beta_{2-3}=0$  である。 $b_{2-3}>0$  のときの対立仮説は、 $\beta_{2-3}>0$  であり、棄却限界値  $1-\alpha=0.95$  を超えた場合、帰無仮説を棄却する。 $b_{2-3}<0$  のときの対立仮説は、 $\beta_{2-3}<0$  であり、棄却限界値  $\alpha=0.05$  より小さい場合、帰無仮説を棄却する。

### ⑤ $\theta$

金藤他 (2011)<sup>1)</sup> の方法 (5.3 参照) による角度を示す。単位はラジアンである。

1) 金藤 浩司, 津越 敏寿, 岩瀬 晃盛: 分析化学, Vol.60, No.7 (2011)

## 4. 2 解析結果

### 4. 2. 1 浮遊性物質 試料 A 1回目

表 4-1 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

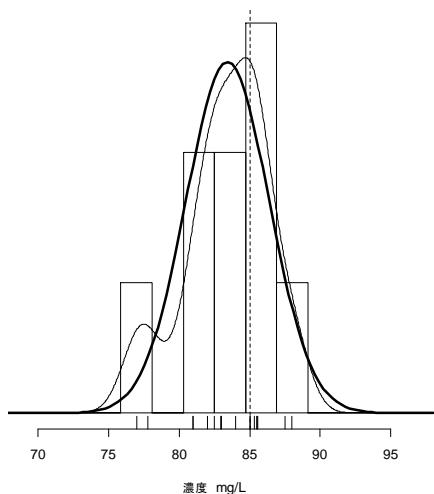


図 4-1 外れ値棄却後のヒストグラム

データ数	18
平均値	83.4 mg/L
標準偏差	2.95 mg/L
変動係数	3.53 %
最小値	77.0 mg/L
最大値	88.0 mg/L
シャピロ-ウィルクの正規性検定	$W = 0.9408$ $p$ 値 = 0.2991
歪度 $b_1$	-0.59
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1  = 0.80$
尖度 $b_{2-3}$	-0.37
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.22

### 4. 2. 2 浮遊性物質 試料 B 1回目

表 4-2 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

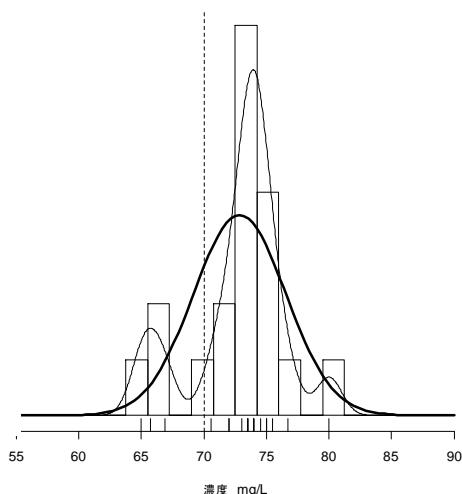


図 4-2 外れ値棄却後のヒストグラム

データ数	19
平均値	72.9 mg/L
標準偏差	3.69 mg/L
変動係数	5.06 %
最小値	65.0 mg/L
最大値	80.0 mg/L
シャピロ-ウィルクの正規性検定	$W = 0.8974$ $p$ 値 = 0.04375
歪度 $b_1$	-0.64
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1  = 0.79$
尖度 $b_{2-3}$	0.03
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	1.16

4. 2. 3 浮遊性物質 試験所間 ( $S_i$ )  $B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$  1回目

表 4-3 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

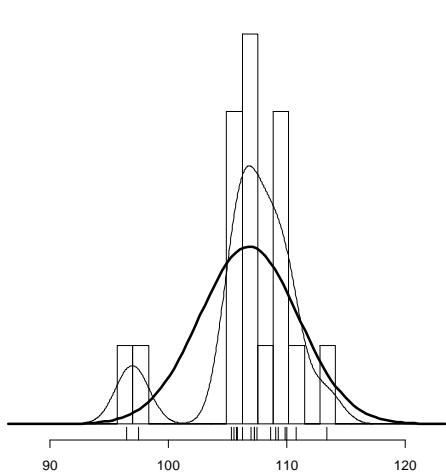


図 4-3 外れ値棄却後のヒストグラム

$\theta$	$0.183\pi$
データ数	10
平均値	106.81
標準偏差	4.163
変動係数	3.90 %
最小値	96.43
最大値	113.4
シャピロ-ウィルクの正規性検定	$W = 0.8514$ $p$ 値 = 0.008927
歪度 $b_1$	-1.16
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1  = 0.95$
尖度 $b_{2-3}$	0.99
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	0.95

4. 2. 4 浮遊性物質 試験所内 ( $D_i$ )  $- B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$  1回目

表 4-4 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

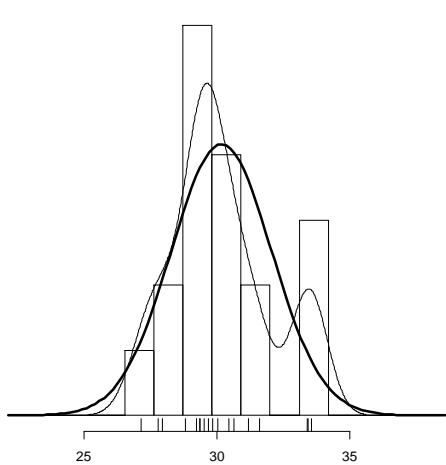


図 4-4 外れ値棄却後のヒストグラム

$\theta$	$0.183\pi$
データ数	18
平均値	30.17
標準偏差	1.885
最小値	27.15
最大値	33.57
シャピロ-ウィルクの正規性検定	$W = 0.9319$ $p$ 値 = 0.2097
歪度 $b_1$	0.46
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1  = 0.80$
尖度 $b_{2-3}$	-0.78
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.22

#### 4. 2. 5 浮遊性物質 試料 A 2回目

表 4-5 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

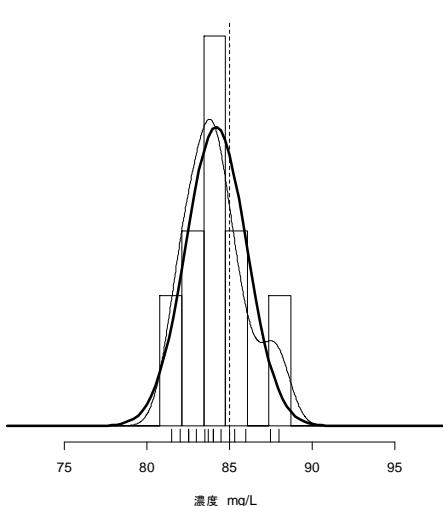


図 4-5 外れ値棄却後のヒストグラム

データ数	16
平均値	84.2 mg/L
標準偏差	1.84 mg/L
変動係数	2.18 %
最小値	81.5 mg/L
最大値	88.0 mg/L
シャピロ-ウィルクの正規性検定	$W = 0.9467$ $p$ 値 = 0.4399
歪度 $b_1$	0.58
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1  = 0.83$
尖度 $b_{2-3}$	-0.61
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.26

#### 4. 2. 6 浮遊性物質 試料 B 2回目

表 4-6 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

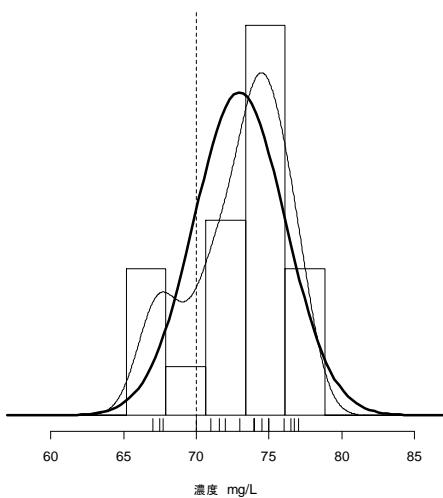


図 4-6 外れ値棄却後のヒストグラム

データ数	19
平均値	73.0 mg/L
標準偏差	3.12 mg/L
変動係数	4.28 %
最小値	67.0 mg/L
最大値	77.0 mg/L
シャピロ-ウィルクの正規性検定	$W = 0.9121$ $p$ 値 = 0.08097
歪度 $b_1$	-0.60
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1  = 0.79$
尖度 $b_{2-3}$	-0.91
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.22

4. 2. 7 浮遊性物質 試験所間 ( $S_i$ )  $B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$  2 回目

表 4-7 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

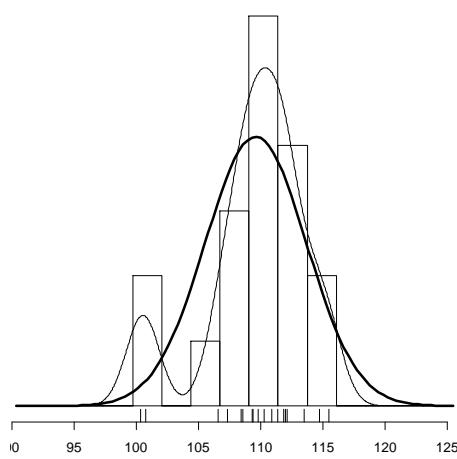


図 4-7 外れ値棄却後のヒストグラム

$\theta$	$0.221\pi$
データ数	18
平均値	109.60
標準偏差	4.062
変動係数	3.71 %
最小値	100.3
最大値	115.5
シャピロ-ウィルクの正規性検定	$W = 0.9041$ $p$ 値 = 0.06783
歪度 $b_1$	-0.90
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1  = 0.80$
尖度 $b_{2-3}$	0.25
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	1.37

4. 2. 8 浮遊性物質 試験所内 ( $D_i$ )  $- B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$  2 回目

表 4-8 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

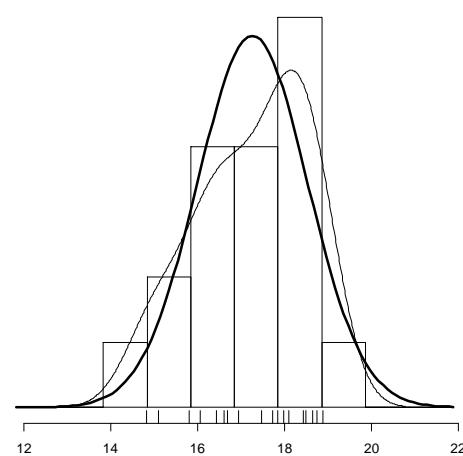


図 4-8 外れ値棄却後のヒストグラム

$\theta$	$0.221\pi$
データ数	18
平均値	17.26
標準偏差	1.264
最小値	14.82
最大値	18.87
シャピロ-ウィルクの正規性検定	$W = 0.9343$ $p$ 値 = 0.2311
歪度 $b_1$	-0.44
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1  = 0.80$
尖度 $b_{2-3}$	-1.14
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.22

5.  $z$  スコア、昇順バーチャート及びユーデンプロット

5. 1  $z$  スコアによる評価

5. 1. 1  $z$  スコアの計算

$z$  スコアは次の計算式により求めた。

$$z = \frac{(x - X)}{s}$$

ここで

$x$  = 参加事業所の報告値

$X$  (付与値) = 外れ値棄却後のデータの平均値

$s$  (ばらつきの規準値) = 外れ値棄却後のデータの標準偏差

である。

5. 1. 2  $z$  スコアによる評価の基準

$z$  スコアの評価は次の基準によって行う。

表 5-1  $z$  スコアの評価基準

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

## 5. 2 $z$ スコア、昇順バーチャート及びユーデンプロットの結果

### 5. 2. 1 浮遊性物質 1 回目

表 5-2 浮遊性物質 1 回目の  $z$  スコア計算結果

事 業 所 名 略 名	試料 A			試料 B			試験所間			試験所内		
	$A_i$ (mg/L)	順位	$z$ スコア	$B_i$ (mg/L)	順位	$z$ スコア	$B_i \cos\theta + A_i \sin\theta$	順位	$z$ スコア ( $zB$ )	$-B_i \sin\theta + A_i \cos\theta$	順位	$z$ スコア ( $zW$ )
1	85.5	16	<b>0.70</b>	74.5	15	<b>0.44</b>	109.0	15	<b>0.53</b>	31.20	16	<b>0.55</b>
2	81.0	5	<b>-0.82</b>	73.5	9	<b>0.17</b>	105.7	7	<b>-0.26</b>	27.97	5	<b>-1.17</b>
3	85.3	15	<b>0.63</b>	76.7	19	<b>1.04</b>	110.8	19	<b>0.95</b>	29.83	12	<b>-0.18</b>
4	85.0	13	<b>0.53</b>	73.0	8	<b>0.04</b>	107.5	13	<b>0.17</b>	31.60	17	<b>0.76</b>
5	83.0	9	<b>-0.15</b>	74.0	12	<b>0.31</b>	107.2	11	<b>0.11</b>	29.37	8	<b>-0.42</b>
6	77.8	4	<b>-1.91</b>	65.7	3	<b>-1.94</b>	97.46	4	<b>-2.25</b>	29.53	10	<b>-0.34</b>
7	88.0	20	<b>1.55</b>	74.0	12	<b>0.31</b>	110.0	18	<b>0.76</b>	33.57	20	<b>1.80</b>
8	83.0	9	<b>-0.15</b>	74.0	12	<b>0.31</b>	107.2	11	<b>0.11</b>	29.37	8	<b>-0.42</b>
9	84.0	12	<b>0.19</b>	75.0	16	<b>0.58</b>	108.6	14	<b>0.44</b>	29.67	11	<b>-0.27</b>
10	87.5	19	<b>1.38</b>	73.5	9	<b>0.17</b>	109.3	16	<b>0.59</b>	33.42	19	<b>1.72</b>
11	58.0	2	<b>-8.62</b>	66.9	4	<b>-1.62</b>	87.69	2	<b>-4.59</b>	12.26	1	<b>-9.50</b>
12	52.3	1	<b>-10.56</b>	49.1	1	<b>-6.44</b>	69.65	1	<b>-8.92</b>	17.16	2	<b>-6.90</b>
13	77.0	3	<b>-2.18</b>	65.0	2	<b>-2.13</b>	96.43	3	<b>-2.49</b>	29.24	7	<b>-0.50</b>
14	85.5	16	<b>0.70</b>	75.5	18	<b>0.71</b>	109.9	17	<b>0.74</b>	30.66	15	<b>0.26</b>
15	82.0	7	<b>-0.48</b>	73.5	9	<b>0.17</b>	106.3	9	<b>-0.13</b>	28.81	6	<b>-0.72</b>
16	82.5	8	<b>-0.31</b>	72.0	6	<b>-0.23</b>	105.3	5	<b>-0.36</b>	30.04	13	<b>-0.07</b>
17	81.0	5	<b>-0.82</b>	75.0	16	<b>0.58</b>	107.0	10	<b>0.05</b>	27.15	3	<b>-1.60</b>
18	83.0	9	<b>-0.15</b>	72.0	6	<b>-0.23</b>	105.6	6	<b>-0.30</b>	30.46	14	<b>0.15</b>
19	85.6	18	<b>0.74</b>	70.6	5	<b>-0.61</b>	105.8	8	<b>-0.24</b>	33.41	18	<b>1.72</b>
20	85.0	13	<b>0.53</b>	80.0	20	<b>1.94</b>	113.4	20	<b>1.58</b>	27.79	4	<b>-1.26</b>

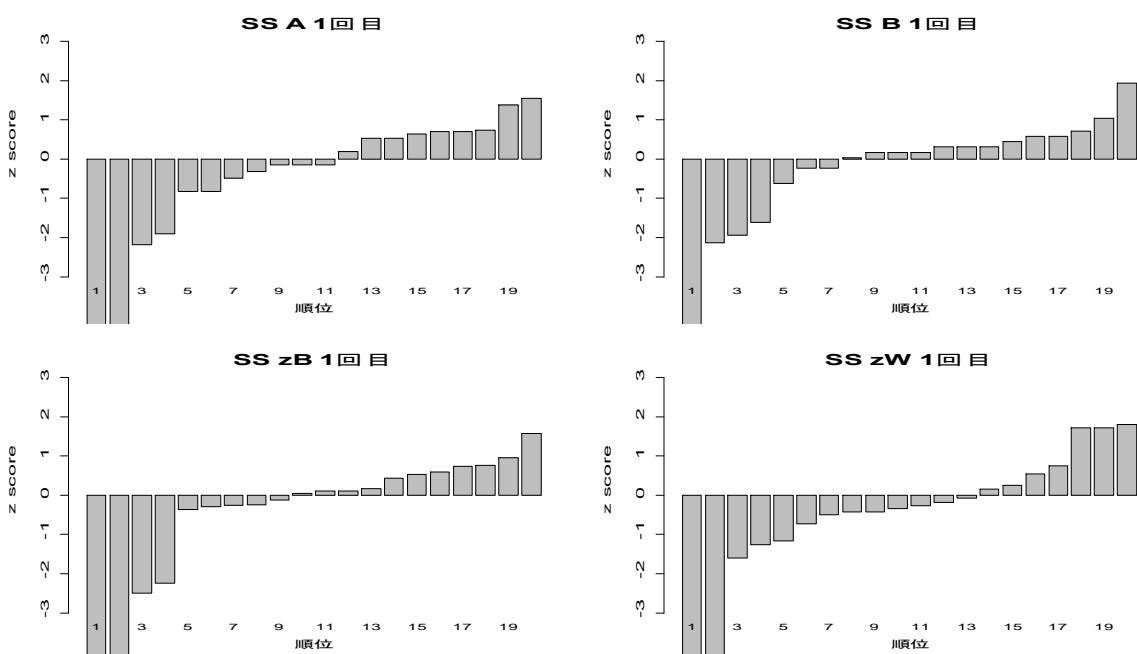


図 5-1 浮遊性物質 1 回目の昇順バーチャート

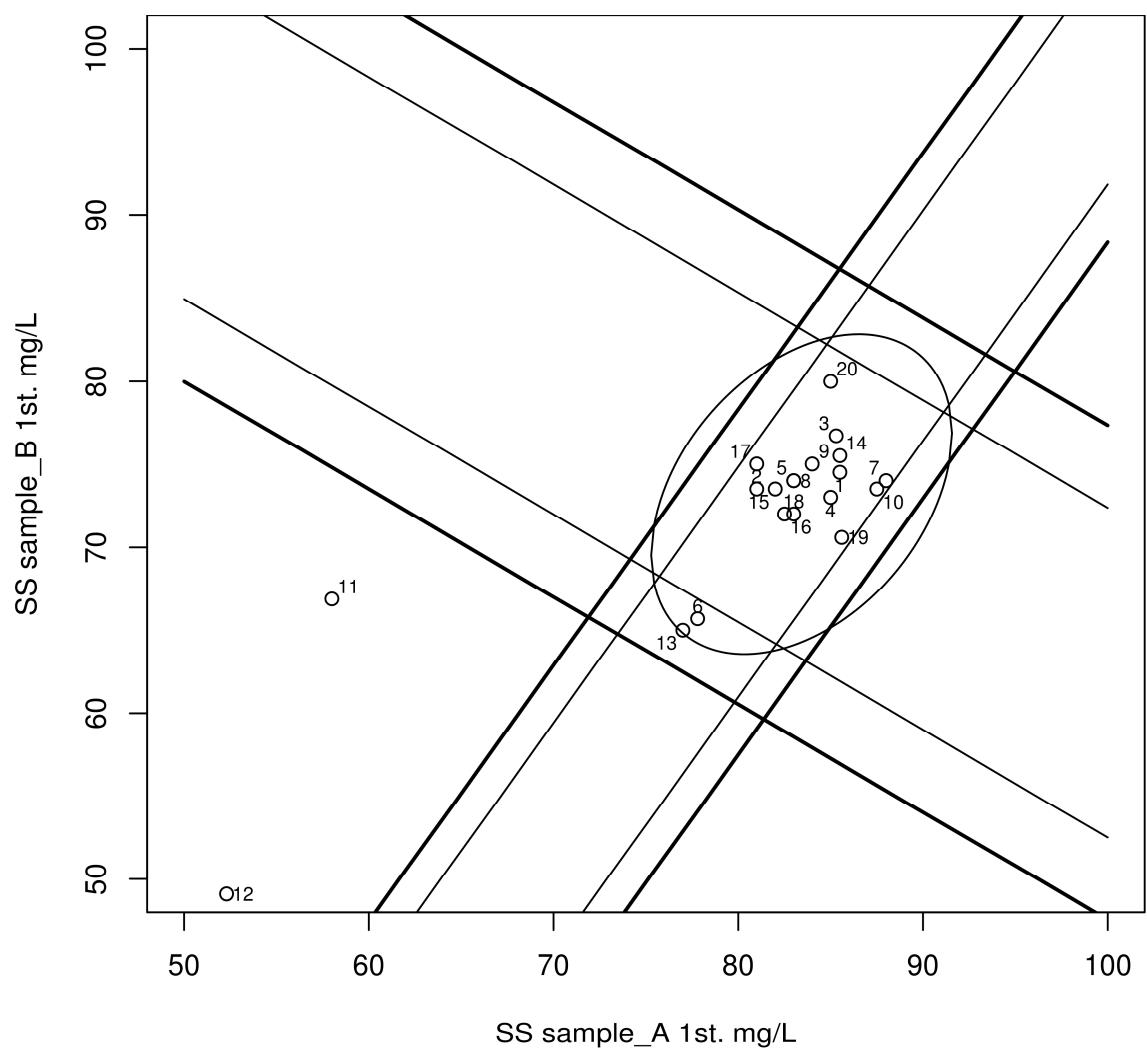


図 5-2 浮遊性物質 1 回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

表 5-3 順位相関検定

スピアマンの相関係数	データ点数
0.3805	18
棄却限界値 有意水準 5%	棄却限界値 有意水準 1%
0.476	0.625

### 5. 2. 2 浮遊性物質 2回目

表5-4 浮遊性物質2回目の $z$ スコア計算結果

試験番号	試料A			試料B			試験所間			試験所内		
	$A_i$	順位	$z$ スコア	$B_i$	順位	$z$ スコア	$B_i \cos\theta + A_i \sin\theta$	順位	$z$ スコア ( $zB$ )	$-B_i \sin\theta + A_i \cos\theta$	順位	$z$ スコア ( $zW$ )
1	84.5	15	<b>0.17</b>	74.0	10	<b>0.33</b>	110.9	13	<b>0.32</b>	17.72	12	<b>0.36</b>
2	83.5	10	<b>-0.37</b>	74.0	10	<b>0.33</b>	110.3	12	<b>0.17</b>	16.95	10	<b>-0.25</b>
3	85.3	17	<b>0.61</b>	76.7	19	<b>1.19</b>	113.5	18	<b>0.96</b>	16.61	8	<b>-0.52</b>
4	83.0	9	<b>-0.65</b>	72.0	8	<b>-0.31</b>	108.4	7	<b>-0.29</b>	17.84	13	<b>0.46</b>
5	84.0	12	<b>-0.10</b>	73.0	9	<b>0.01</b>	109.8	11	<b>0.06</b>	17.97	14	<b>0.56</b>
6	75.5	3	<b>-4.72</b>	67.7	4	<b>-1.69</b>	100.3	3	<b>-2.28</b>	14.82	3	<b>-1.93</b>
7	85.0	16	<b>0.44</b>	75.0	15	<b>0.65</b>	112.0	16	<b>0.59</b>	17.47	11	<b>0.16</b>
8	88.0	20	<b>2.07</b>	77.0	20	<b>1.29</b>	115.5	20	<b>1.44</b>	18.50	17	<b>0.98</b>
9	84.0	12	<b>-0.10</b>	75.0	15	<b>0.65</b>	111.4	14	<b>0.44</b>	16.70	9	<b>-0.45</b>
10	87.5	19	<b>1.80</b>	76.5	18	<b>1.13</b>	114.8	19	<b>1.27</b>	18.43	16	<b>0.92</b>
11	58.8	2	<b>-13.81</b>	67.5	3	<b>-1.75</b>	89.49	2	<b>-4.95</b>	2.103	1	<b>-11.99</b>
12	53.6	1	<b>-16.63</b>	49.1	1	<b>-7.65</b>	72.02	1	<b>-9.25</b>	9.860	2	<b>-5.86</b>
13	77.0	4	<b>-3.91</b>	67.0	2	<b>-1.91</b>	100.7	4	<b>-2.18</b>	16.42	7	<b>-0.66</b>
14	86.0	18	<b>0.99</b>	74.0	10	<b>0.33</b>	111.9	15	<b>0.56</b>	18.87	20	<b>1.27</b>
15	82.0	6	<b>-1.19</b>	74.0	10	<b>0.33</b>	109.3	9	<b>-0.07</b>	15.80	5	<b>-1.16</b>
16	82.5	7	<b>-0.92</b>	71.0	6	<b>-0.63</b>	107.3	6	<b>-0.56</b>	18.10	15	<b>0.66</b>
17	81.5	5	<b>-1.46</b>	74.5	14	<b>0.49</b>	109.4	10	<b>-0.05</b>	15.09	4	<b>-1.72</b>
18	82.5	7	<b>-0.92</b>	70.0	5	<b>-0.95</b>	106.6	5	<b>-0.75</b>	18.74	19	<b>1.17</b>
19	83.7	11	<b>-0.27</b>	71.6	7	<b>-0.44</b>	108.6	8	<b>-0.26</b>	18.64	18	<b>1.09</b>
20	84.0	12	<b>-0.10</b>	76.0	17	<b>0.97</b>	112.1	17	<b>0.62</b>	16.06	6	<b>-0.95</b>

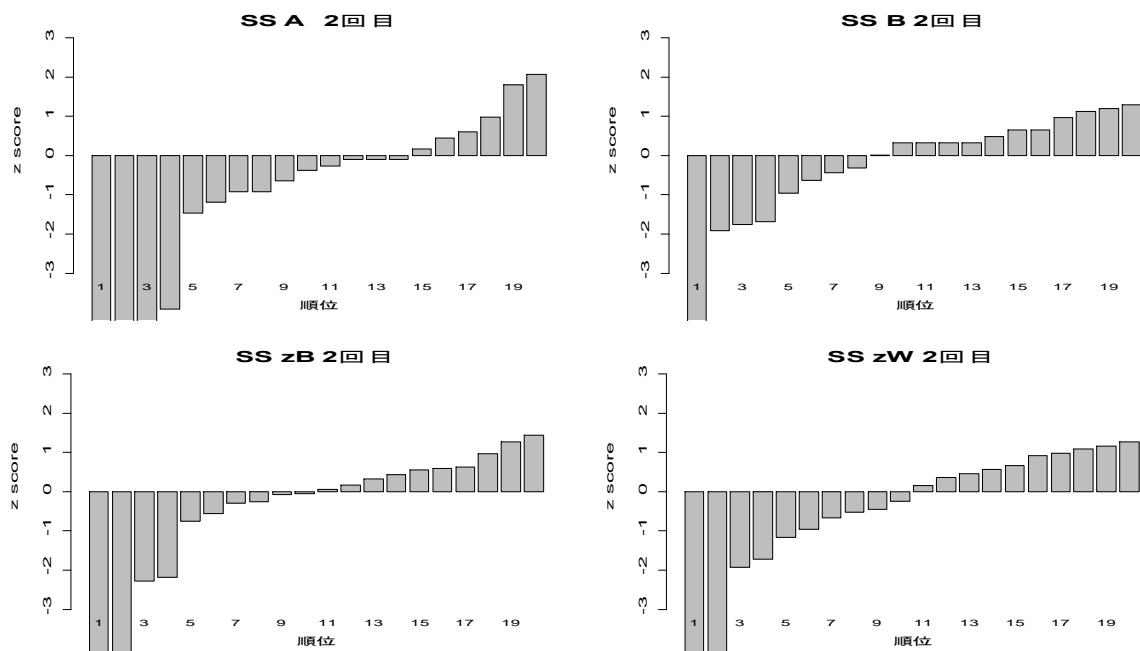


図5-3 浮遊性物質2回目の昇順バーチャート

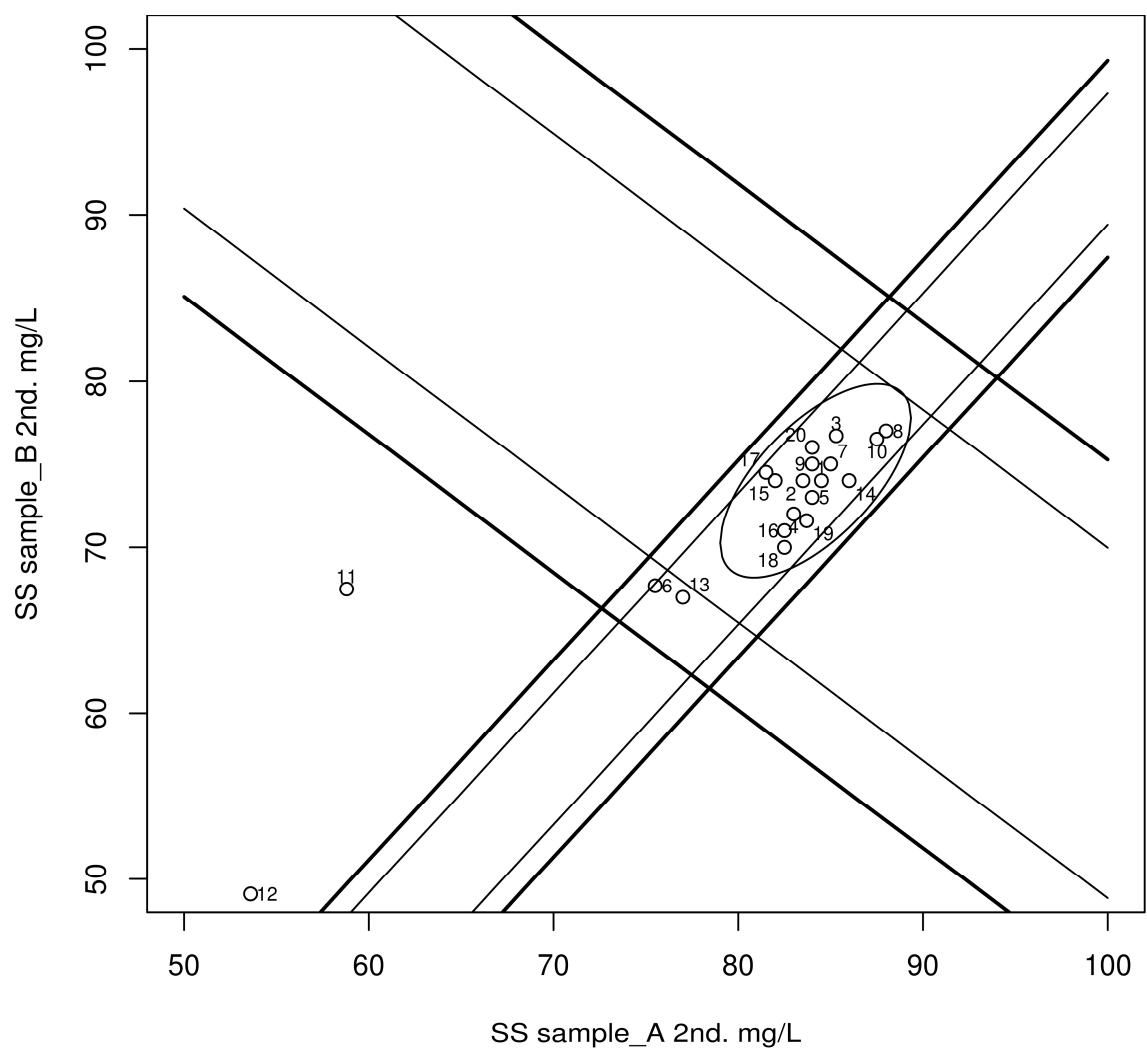


図 5-4 浮遊性物質 2 回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーテンプロット

表 5-5 順位相関検定

スピアマンの相関係数	データ点数
0.6473	16
棄却限界値 有意水準 5%	棄却限界値 有意水準 1%
0.507	0.666

### 5. 3 試験所間 ( $S_i$ ) 及び試験所内 ( $D_i$ ) の算出方法

各事業所の試料A及び試料Bのデータを利用して、試験所間 ( $S_i$ ) 及び試験所内 ( $D_i$ ) を算出する。その計算式は、次式によって計算される。

$$\begin{aligned} S_i &= x_i \cos \theta - y_i \sin \theta \\ D_i &= x_i \sin \theta + y_i \cos \theta \end{aligned} \quad \dots \quad (1)$$

$x_i$  :  $x$  軸に対応するデータ  $y_i$  :  $y$  軸に対応するデータ

従来の方法は、負の方向に  $45^\circ$  回転させて計算されるので、次式のように計算されている。

$$\theta = -\frac{\pi}{4} \quad \dots \quad (2)$$

$$\begin{aligned} S_i &= x_i \cos \frac{\pi}{4} + y_i \sin \frac{\pi}{4} = \frac{x_i + y_i}{\sqrt{2}} \\ D_i &= -x_i \sin \frac{\pi}{4} + y_i \cos \frac{\pi}{4} = \frac{-x_i + y_i}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad \dots \quad (3)$$

この $-45^\circ$  というのは、“二つの試験試料の濃度にあまり相違がないことを前提としてのこと”で定めている。しかし、実際は試料Aと試料Bは同じ濃度ではなく、若干の差があるため、(3)の式では複合評価図と信頼域だ円の角度にずれが生じる。

そこで、この報告書では、金藤他の文献 \* から (1) 式を (4) 式のように、負の回転方向に変換し、(5) 式により  $\theta$  を推定した。

$$\begin{aligned} S_i &= x_i \cos \ddot{\theta} + y_i \sin \ddot{\theta} \\ D_i &= -x_i \sin \ddot{\theta} + y_i \cos \ddot{\theta} \end{aligned} \quad \dots \quad (4)$$

$$\ddot{\theta} = \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{2\ddot{\rho}}{\ddot{\sigma}_x - \ddot{\sigma}_y} \quad \dots \quad (5)$$

$$\ddot{\sigma}_x > \ddot{\sigma}_y$$

$\ddot{\rho}$  : 標本相関係数  $\ddot{\sigma}_x, \ddot{\sigma}_y$  :  $x, y$  の標本標準偏差

標本相関係数の計算に採用したデータは、試料A及び試料Bで  $3 \leq |z|$  のデータを除き、JIS Z 8405 (ISO 13528) 8.5.2 信頼域だ円 (ジャクソンの方法に基づく) における結合  $z$  スコアで  $3 \leq |z|$  の除いたデータである。

\* 金藤 浩司, 津越 敬寿, 岩瀬 晃盛: 分析化学, Vol.60, No.7 (2011)

### 5. 4 単純評価

$z$  スコアを 4. 1. 2 の評価基準に照合して当該項目についての技術レベルを評価することができる。

ここで、試料A試料B及び試験所間 ( $zB$ ) の  $z$  スコアに関しては、

- 1)  $3 \leq z$  の場合には大きい方に偏っている
- 2)  $z \leq -3$  の場合には小さい方に偏っている

ことを示している。

また、試験所内 ( $zW$ ) の  $z$  スコアが  $3 \leq |z|$  の場合は、ばらつきが大きいことを示しているので、該当事業所は自己の技術レベルについてそのような評価が与えられた原因を追究して頂きたい。

## 5. 5 複合評価

試料 A と試料 B の散布図上に  $|zB|=3$  又は 2、及び  $|zW|=3$  又は 2 の線を描いた複合評価図に基づいて評価が出来る。複合評価の算出方法は、前述の 5. 3 試験所間 ( $S_i$ ) 及び試験所内 ( $D_i$ ) の算出方法で述べたとおりである。

図 5-10 に示すモデル複合評価図に基づいて、各区画の評価方法表を表 5-10 に示す。偏りやばらつきが生じる原因を表 5-11 に示したので、各事業所では自社の位置を確認し、自社の技術レベルを評価して頂きたい。

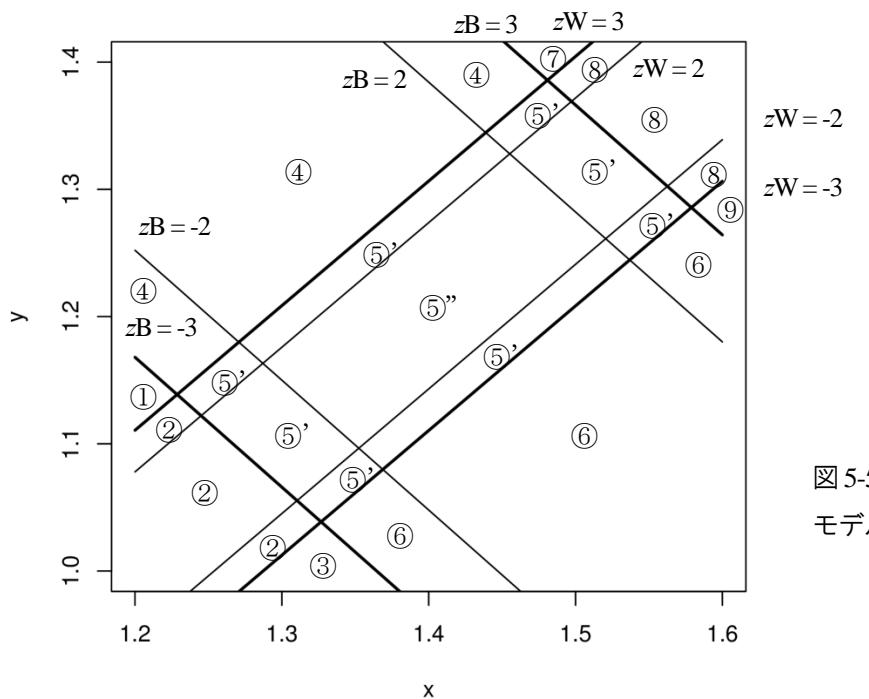


図 5-5  
モデル複合評価図

表 5-6 複合評価図の 10 個の区画とその評価

区画	所間変動	所内変動	評価	
①	$zB \leq -3$	$zW \leq -3$	小さい方に偏りがあり、ばらつきも大きい (A, B いずれかに引きずられている場合もある)。	
③	$zB \leq -3$	$zW \geq 3$		
⑦	$zB \geq 3$	$zW \leq -3$	大きい方に偏りがあり、ばらつきも大きい (A, B いずれかに引きずられている場合もある)。	
⑨	$zB \geq 3$	$zW \geq 3$		
②	$zB \leq -3$	$-3 < zW < 3$	小さい方に偏りがあるが、ばらつきは小さい。	
⑧	$zB \geq 3$	$-3 < zW < 3$	大きい方に偏りがあるが、ばらつきは小さい。	
④	$-3 < zB < 3$	$zW \leq -3$	偏りは少ないが、ばらつきが大きい (A, B いずれかが大きく離れている場合がある)。	
⑥	$-3 < zB < 3$	$zW \geq 3$		
⑤	⑤'	$2 <  zB  < 3$	$2 <  zW  < 3$	偏りか、ばらつきのいずれか、あるいは両方に疑わしい点がある。
	⑤''	$ zB  \leq 2$	$ zW  \leq 2$	偏りもなく、ばらつきも小さい。

表 5-7 偏り及びばらつきの原因となる事項（通常の測定方法の場合）

	該当事業所	注意する点
( i )	②, ⑧の区画	標準溶液の濃度の変化 使用する水、試薬の汚染 試料の準備操作 計算式の誤り 等
( ii )	④, ⑥の区画	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） 等
( iii )	①, ③, ⑦, ⑨の区画	偏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 何れかの値が大きくずれているために、このようになった可能性がある。）
( iv )	⑤' の区画	偏りかばらつきの何れか、あるいは両方に疑わしい点があるので上記の( i ), ( ii )の諸点に留意する必要がある。
( v )	⑤" の区画	偏りもばらつきも小さく、技術的に満足している。

## 5. 6 信頼域橙円

JIS K 8405 (ISO 13528) 8.5.2 信頼域橙円（ジャクソンの方法に基づく）により 95% 信頼域橙円を加えた。採用したデータは、試料 A 及び試料 B で  $3 \leq |z|$  のデータを除き、JIS Z 8405 (ISO 13528) 8.5.2 信頼域だ円（ジャクソンの方法に基づく）における結合 z スコアで  $3 \leq |z|$  の除いたデータである。

順位相関検定は、同規格の 8.5.3 順位相関検定に従った。スピアマンの相関係数が、棄却限界値（有意水準 1% 又は 5%）より大きければ、二つの変数の関係を統計的に有意であるとする。

## 6. アンケートの集計及び解析

### 6. 1 試験日

配布日から1回目の測定にかかる日数によるデータの影響、また、1回目の測定から2回目の測定にかかる日数によるデータの影響を散布図と相関係数で解析した。なお、試料A又は試料Bの $z$ スコアが $|z| \geq 3$ になる報告値は解析の対象から除いた。番号は、事業所番号であり、プロット点のない番号は、 $|z| \geq 3$ の事業所番号である。

#### 6. 1. 1 浮遊性物質

試料Aは図6-1及び6-2に示し、試料Bは図6-3及び6-4に散布図及び相関係数を示した。

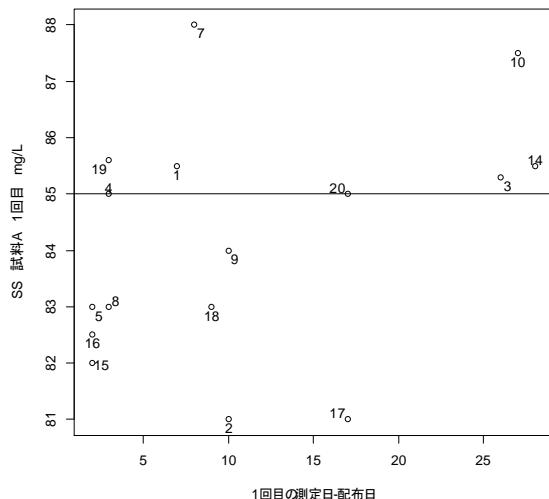


図6-1 1回目の測定日-配布日、  
試料A 1回目のデータとの散布図  
相関係数：0.3550

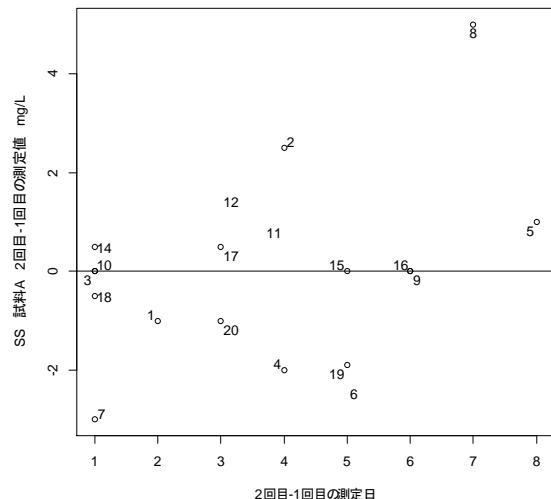


図6-2 2回目-1回目の測定日、  
試料A 2回目-1回目のデータとの散布図  
相関係数：0.4356

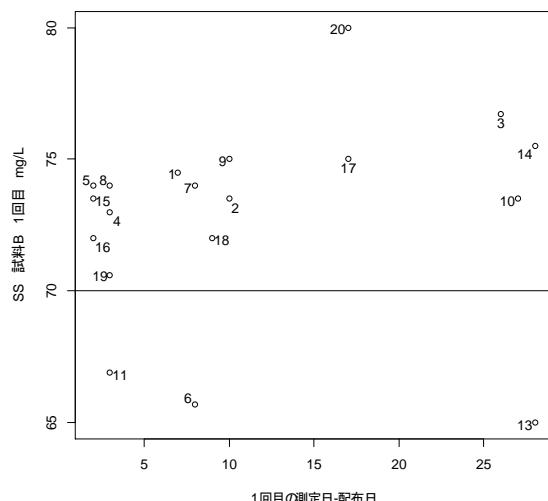


図6-3 1回目の測定日-配布日、  
試料B 1回目のデータとの散布図  
相関係数：0.1446

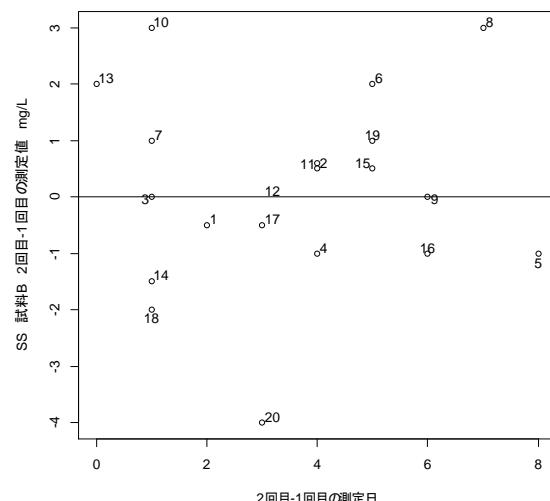


図6-4 2回目-1回目の測定日、  
試料B 2回目-1回目のデータとの散布図  
相関係数：0.0477

## 6. 2 試験者の経験年数

試験者の経験年数によるデータの影響を散布図で解析をした。なお、試料A又は試料Bの $z$ スコアが $|z| \geq 3$ になる報告値は解析の対象から除いた。番号は、事業所番号であり、プロット点のない番号は、 $|z| \geq 3$ の事業所番号である。

### 6. 2. 1 浮遊性物質

浮遊性物質における試験者の経験年数の集計等を表6-1に示した。また、経験年数と測定値の散布図を図6-13～6-16に示し、設定値の値を直線で示した。

表6-1

経験年数	1年以下	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11年以上
試験者数	7	3	1	0	1	1	1	0	2	2	2

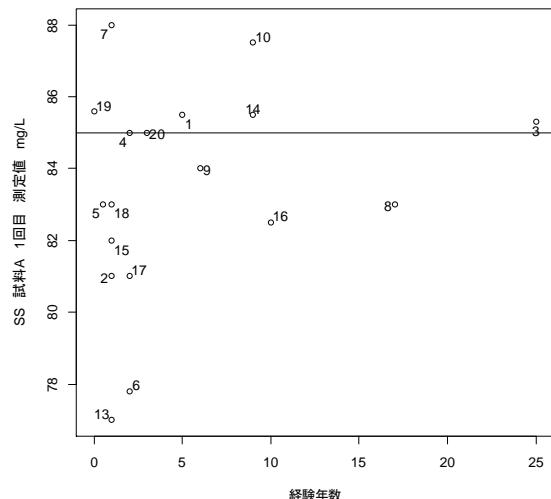


図6-5 1回目 試料A

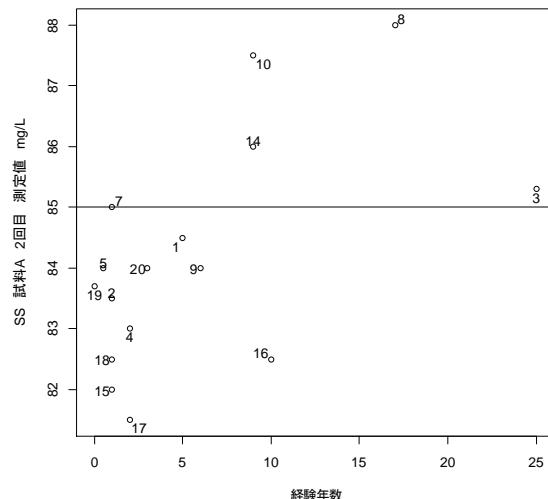


図6-6 1回目 試料B

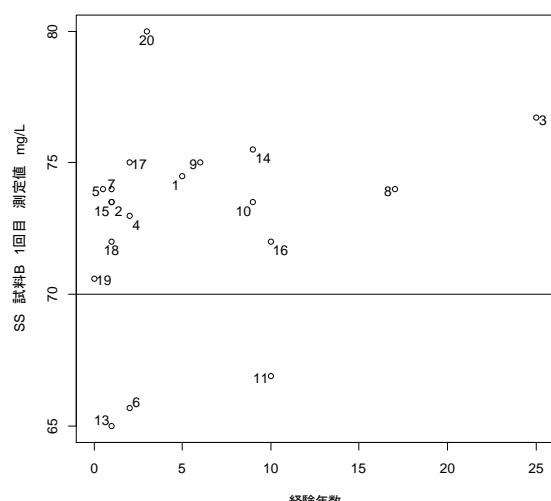


図6-7 2回目 試料A

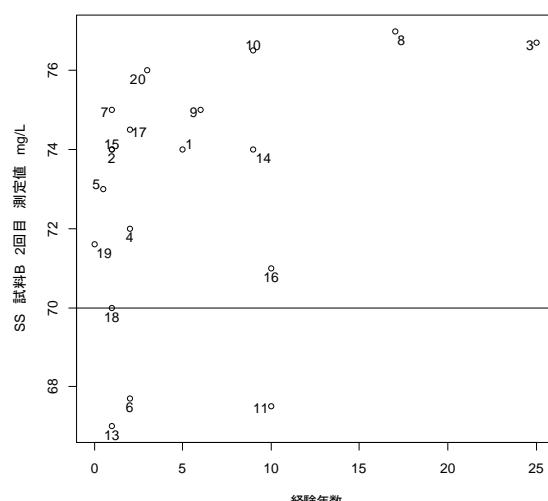


図6-8 2回目 試料B

## 7. 考察

SS (suspended solids) とは、水中に懸濁している不溶解性物質のことで、JIS では懸濁物質、環境基準や排水基準では浮遊物質といい、2 mm のふるいを通過し 1 m のろ過材上に残留する物質と定義(平成21年3月 国土交通省水質連絡会 「河川水質試験方法(案)」より転記)されている。

そのため JIS 等公定法では、孔径 1 m のろ紙を使用することとなっているが、メーカーによって、保持粒子径 0.6 ~ 1.2 m が「孔径 1 m」とされていることに注意が必要である。

今回、孔径が 1  $\mu\text{m}$  以外で報告されている 4 事業所 (事業番号 1, 15, 16, 20) では、この保持粒子を孔径としたのではないかと思われる。

試験結果の分布は一般的には正規性を示すところであるが、今回の試験では、外れ値及び Z スコアの「疑わしい」又は「不満足」の評価を与えた結果はいずれも低い値に偏っていたことが特徴的であった。

結果に誤差を与える要因として次の 3 点が考えられた。

- 1) 秤量する重量と測定範囲などの天秤の仕様との不一致
- 2) 天秤の校正状態
- 3) 操作上で生じる誤差

各々の内容について検討した

### 1) 秤量する重量と測定範囲などの天秤の仕様との不一致

- ① 試験に使用した天秤の仕様と試験結果との関係性は認められなかった。
- ② 試験に使用した液量を推定すると、100mL が 10 件、150mL が 1 件、200mL が 7 件、250mL が 1 件 (事業所 No.15 は不明) であった。使用液量が多ければ秤量の重量が大きくなるので、誤差が小さくなると考えられたが、使用液量と結果との相関は認められなかった。

### 2) 天秤の校正状態

内部精度管理 (天秤精度) の確認は 17 件の記載があったが、試験結果との相関は認められなかった。

### 3) 操作上で生じる誤差

操作上で生じる誤差の要因として以下の点が考えられた。

- ① 試料の振り混ぜが不十分で、溶液中の浮遊物質量が均一に存在していなかった
- ② ろ過操作時、(ファンネルなど壁面への付着によって) ろ紙上に SS 分を全て回収できなかった場合
- ③ ろ過操作時に溶液がろ紙を回り込むことで SS 分をロス
- ④ 乾燥時や秤量操作時のロス
- ⑤ 使用するろ紙を事前に洗浄、乾燥して空の重量を正確に測っていない。

①~④の場合、試料 A もしくは試料 B の 1 回目と 2 回目に大きな差が生じること (すなわち、ばらつきが大きいこと) が予想された。

しかし、試料 A 1 回目と 2 回目の測定値の差と平均値の比は  $\pm 0\%$  ～  $\pm 5.8\%$ 、試料 B 1 回目と 2 回目の測定値の差と平均値の比は  $\pm 0\%$  ～  $\pm 5.1\%$  であり、各々の事業所内での日間変動は小さいことから、①～④による要因の可能性は低いものと推定された。

⑤の場合、バインダー処理のないろ紙の使用が考えられる。バインダー処理のないろ紙を使用された 3 事業所のうち 2 事業所（事業所番号 11, 12）で、報告値が棄却された。

ガラス繊維ろ紙は、ガラス繊維が離脱する恐れがあり、空袋の測定前には、十分な量の水によりろ紙に吸引洗浄する必要がある。この操作が不十分であると、空袋の重量が重くなり、試料を吸引ろ過した時に、ガラス繊維が離脱して本来の重量よりも軽くなる。その結果、SS は小さな値となる。

どのくらいの量で安定するか、色々な量で検討しておくことが良い。但し、ロットによって違いがあるかも知れないので、確認が必要である。

以上のことから、今回の試験で小さい値に偏りが見られた現象は、使用するろ紙の取り扱いが要因の一つと推定された。

試料を吸引ろ過した後、フィルターの洗浄が十分でない場合、塩化ナトリウムのような水溶性の塩がフィルター上に残り、実際の測定値より高い値となり、プラスの誤差が生じる恐れがある。従って、水によるフィルター上の残留物質の洗浄は、十分に行う必要がある。

浮遊物質量の分析では、使用する天秤の精度維持、分析試料は均一にして容量を正確にはかりとること、および試験に使用するろ紙は、事前に純水で十分に洗浄して水溶性不純物を確実に除去した後、良く乾燥して使用することが重要である。

SS の分析工程は、試料を分取しろ過をするという単純な作業ではあるが、いかに均一な試料を分取できるか、今回のように塩がふくまれている場合の洗浄作業など、結果に大きく影響する工程があるので注意が必要である。

また、試料の適量目安として、環境省告示第 59 号では、「浮遊物質量が 5mg 以上になるように」、JIS K 0102 では、「乾燥後の懸濁物質の量が 2 mg 以上になるように」との記載がある。

試料性状によっては、規定量をろ過する前にろ紙が詰まってしまうものもあるので、後洗浄が十分にできる量を判断すると同時に、自社で使用している天秤の定量下限値を確認しておくと良い。

定量下限値の求め方については、下記の資料を参考にされたい。  
「環境分析における不確かさの評価に関する報告書」 H17.5 （社団法人日本環境測定分析協会 水質・土壤技術委員会）

## 8. 気づいた点及び共同実験に対してのご意見

測定値は、電子天秤の設置状況（水平、安定性等）や皿部分の汚れ等に大きく影響を受けるように感じた。

試料の容量を計量する際に使用する体積計は何が適切かを知りたい。（弊社はメスシリンダーを使用した）

### 【回答】

電子天秤の測定に影響を与える要因として、傾斜、気流（対流）、静電気、温度、振動、重力、浮力、磁気などがあります。

電子天秤では、天秤に対し垂直方向にかかる力（質量×重力加速度）を検出してお、傾きがあると正確な測定ができないため、水平を保って測定することが大切です。

また温度変化により感度も変化するため、温度変化が小さい環境に設置、測定することが望ましいです。電子天秤では通電（電源投入）直後に、電気回路を構成する電子部品の発熱等により温度変化がおきるため、それらが落ち着くまで十分時間を取り（暖機運転）ことが、正確な測定には必要となります。

電子天秤の周辺や計量皿の埃や汚れは、外力（磁力、帯電等）として作用し、天秤が重量変化として感知するリスクがあるとともに、それらが天秤内部に入った場合は故障の原因ともなり、さらには作業者の安全確保のためにも天秤周辺や計量皿を清浄に保つことは重要です。

体積を計量する器具としてメスシリンダー、メスフラスコ、ピペット、ビュレットなどがあります。

それぞれJIS R 3505に定められている許容誤差の範囲が異なり、メスシリンダーはこの中で精度は良くありません。ガラス体積計の許容誤差は、例えば100mlのメスシリンダーで±0.5ml（Aクラス）、100mlの全量ピペットでは±0.08ml（Aクラス）です。当然ガラス体積計としては全量ピペットのほうが高い精度で液体試料を一定量はかりとることができます。しかし、精度の高い分析結果を得るために試験の目的に合致した操作や機材を選定する必要があります。

SSの分析では水試料を良く振り混せてSSを均一に分散させる必要がありますが、時間をかけすぎるとSSの成分によっては沈殿や浮上によって均一な状態が失われるため、ある程度のスピードも必要です。全量ピペットを使用すると、静置状態で一定量をはかりとるため、どうしても時間がかかるため、均一性が失われます。また、先端の内径が細いため、試料の性状によっては目詰まりしてはかり取り自体出来なくなる恐れがあります。

一方、メスシリンダーのほうが素早くはかり取りができるため均一に近い状態で試料をはかり取りすることができます。

SS分析については、試料のはかり取り方法がガラス体積計の精度よりも操作が結果に与える影響が大きいと考えられるため、メスシリンダーを使用することが妥当であると考えられます。

試験項目や操作内容によって器具機材を使い分けることが重要です。

## 平成 29 年度 共同実験 参加事業所

株式会社 アクアパレス  
株式会社 アサヒ産業環境  
株式会社 エスク横浜分析センター  
株式会社 オオスミ  
化工機プラント環境エンジ 株式会社  
株式会社 神奈川環境研究所  
株式会社 酒井化学研究所  
三友プラントサービス 株式会社 横浜工場  
JEF テクノリサーチ 株式会社  
株式会社 湘南分析センター  
株式会社 総合環境分析  
株式会社 相新 日本環境調査センター  
株式会社 ダイワ  
株式会社 タツタ環境分析センター 神奈川事業部  
株式会社 タツノ  
東芝環境ソリューション 株式会社  
株式会社 ニチユ・テクノ  
富士産業 株式会社  
ムラタ計測器サービス 株式会社  
株式会社 横須賀環境技術センター

(五十音順・この順番は事業所番号順ではありません)

事業所番号		1	2	3	4	5
<b>■基本的事項</b>						
試料の保存	(選択) 1. 冷蔵保存 2. 室温保存 3. 保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始月日	月日 を記入	10月10日	10月13日	10月29日	10月6日	10月5日
分析終了月日	月日 を記入	10月12日	10月17日	10月30日	10月10日	10月13日
分析担当者	(選択) 1. 1名 2. 複数	1名	1名	1名	1名	1名
	複数の場合は内容を記入					
分析担当者の経験年数	経験年数(数値)を記入	5	1	25	2	0.5
分析方法	(選択) 1. ろ過法 2. 遠心分離法 3. その他	ろ過法	ろ過法	ろ過法	ろ過法	ろ過法
	その他を選択した場合、具体的な方法を記入					
使用した水	(選択) 1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 純水 4. 精製水(市販品) 5. 超純水 6. その他	蒸留水	イオン交換水	蒸留水	純水	超純水
	その他の場合は内容を記入					
<b>■分析操作</b>						
操作	ろ過材	(選択) 1. ガラス繊維ろ紙(バインダーの有無) 2. メンブレンフィルター 3. セルロースろ紙 4. 金属性ろ過膜 5. その他	ガラス繊維ろ紙(バインダーあり)	ガラス繊維ろ紙(バインダーあり)	ガラス繊維ろ紙(バインダーなし)	ガラス繊維ろ紙(バインダーあり)
	その他の場合は内容を記入					
ろ過材孔径	数値を入力(単位:μm)	0.6	1	1	1	1
ろ過材質量	使用したろ過材の平均質量:数値を入力(単位:mg)	159.6	125.6	245.2	174.6	120.2
ろ過方法	(選択) 1. 減圧ろ過 2. 加圧ろ過 3. 自然ろ過 4. 遠心分離 5. その他	減圧ろ過	減圧ろ過	減圧ろ過	減圧ろ過	減圧ろ過
	その他の場合は内容を記入					
試料量の決定方法	(選択) 1. ろ過速度 2. ろ過材上に残留した物質の量 3. その他	ろ過材上に残留した物質の量	ろ過速度	その他	ろ過材上に残留した物質の量	ろ過材上に残留した物質の量
	その他の場合は内容を記入			試料量(500mL)のn=2+予備1回分不足しないように採取		
吸引ろ過後の洗浄量	洗浄水の数値を入力(単位:mL)	100	90	150	20	200
加熱温度	数値を入力(単位:℃)	105	105	105	110	105
加熱時間	数値を入力(単位:h)	2	2	2	2	2
放冷時間	数値を入力(単位:分)	90	30	30	30	15
装置設置環境 (秤量環境)	温度	(選択) 1. 管理なし 2. 管理あり	管理なし	管理なし	管理なし	管理なし
	管理ありの場合は、数値を入力(単位:℃)					
湿度	(選択) 1. 管理なし 2. 管理あり	管理なし	管理なし	管理なし	管理なし	管理なし
	管理ありの場合は、数値を入力(単位:%)					
装置	天びんの種類	(選択) 1. 電子天びん(種類) 2. 物理(機械式)天びん(種類) 3. その他	電子天びん(ロードセル型(電気抵抗式))	電子天びん(ロードセル型(電気抵抗式))	電子天びん(ロードセル型(電気抵抗式))	電子天びん(電磁式(電磁力平行式))
	その他の場合は内容を記入					電子天びん(ロードセル型(電気抵抗式))
	装置(天びん)	メーカー	エー・アンド・ディ	メトラートレド	METTLER TOLEDO	メトラートレド
	型式	HM-202	AG-285	AG245	AE-163	MS204S
	最大ひょう量	(選択) 1. μg 2. mg 3. g 4. その他の場合、直接入力	g	g	g	g
			210	210	210	162
最小表示	(選択) 1. μg 2. mg 3. g 4. その他の場合、直接入力	mg	mg	mg	mg	mg
		0.01	0.1	0.1	0.01	0.1

参考資料 アンケート一覧表 事業所番号 1~5(2)

事業所番号		1	2	3	4	5
■試験情報						
実試料の質量（乾燥後の懸濁物質の量）	試料A 1回目： 数値を記入（単位：mg）	17.10	16.2	12.8	8.5	8.3
	試料A 2回目： 数値を記入（単位：mg）	16.90	16.7	12.8	8.3	8.4
	試料B 1回目： 数値を記入（単位：mg）	14.90	14.7	11.5	7.3	7.4
	試料B 2回目： 数値を記入（単位：mg）	74.00	14.8	11.5	7.2	7.3
空試験(操作プランク)	測定 (選択) 1. 測定している 2. 測定していない	測定していない	測定していない	測定していない	測定していない	測定していない
	操作プランクの質量(mg)	数値を入力（単位：mg）				
	操作プランクの濃度(mg/L)	1Lあたりの濃度を算出： 数値を入力（単位：mg/L）				
★計算式		SS(mg/L) = (176.3-159.2) × 1000 ÷ 200	SS(mg/L) = [(a-b) × 1000/V a:乾燥後のろ過材及び浮遊物質の質量(141.0mg) b:ろ過材の質量(124.8mg) V:試料採取量(200mL)]	SS(mg/L) = [乾燥後ろ紙重量(g) - ろ紙風袋(g)] × 1000(g-mg換算) × 1000(mL)/試料量(mL) 85.3(mg/L) = [0.2574(g)-0.2446(g)] × 1000 × 1000 / 150(mL)	SS(mg/L) = (濾過後ろ紙重量(mg)-濾過前ろ紙重量(mg)) / 濾過量(L)	SS(mg/L) = 実試料の質量(mg) / 採水量(L)
★内部精度管理： 天秤精度の確認など自社で精度管理として行っている事		使用ごとの目視点検、年に1回の分銅による検査。	使用前に重量既知の分銅を秤量し、秤量値が許容範囲内にあることを確認してから天秤を使用している。	管理用分銅を用いた日常点検	年二回トレーサビリティのついた標準分銅を用いて、内部精度管理を行っている。	年1回メーカーによる定期点検 使用前の内部校正
★その他(気付いた点、ご意見など)						

事業所番号		6	7	8	9	10
<b>■基本的事項</b>						
試料の保存	(選択) 1. 冷蔵保存 2. 室温保存 3. 保存しない(直ちに分析)	室温保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始月日	月日を記入	10月11日	10月11日	10月6日	10月13日	10月30日
分析終了月日	月日を記入	10月16日	10月12日	10月13日	10月19日	10月31日
分析担当者	(選択) 1. 1名 2. 複数 複数の場合は内容を記入	1名	1名	1名	1名	1名
分析担当者の経験年数	経験年数(数値)を記入	2	1	17	6	9
分析方法	(選択) 1. ろ過法 2. 遠心分離法 3. その他 その他を選択した場合、具体的な方法を記入	ろ過法	ろ過法	ろ過法	ろ過法	ろ過法
使用した水	(選択) 1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 純水 4. 新製水(市販品) 5. 純粋水 6. その他 その他の場合は内容を記入	純水	純水	超純水	蒸留水	イオン交換水
<b>■分析操作</b>						
操作	ろ過材	(選択) 1. ガラス繊維ろ紙(パインダーの有無) 2. メンブレンフィルター 3. セルロースろ紙 4. 金属性ろ過膜 5. その他 その他の場合は内容を記入	ガラス繊維ろ紙(パインダーあり)	ガラス繊維ろ紙(パインダーあり)	ガラス繊維ろ紙(パインダーあり)	ガラス繊維ろ紙(パインダーあり)
	ろ過材孔径	数値を入力(単位:μm)	1	1	1	1
	ろ過材質量	使用したろ過材の平均質量:数値を入力(単位:mg)	120	120	120.5	0.1659
	ろ過方法	(選択) 1. 減圧ろ過 2. 加圧ろ過 3. 自然ろ過 4. 遠心分離 5. その他 その他の場合は内容を記入	減圧ろ過	減圧ろ過	減圧ろ過	減圧ろ過
	試料量の決定方法	(選択) 1. ろ過速度 2. ろ過材上に残留した物質の量 3. その他 その他の場合は内容を記入	その他	ろ過材上に残留した物質の量	ろ過材上に残留した物質の量	ろ過材上に残留した物質の量
	吸引ろ過後の洗浄量	洗浄水の数値を入力(単位:mL)	200	500	90	1000
	加熱温度	数値を入力(単位:°C)	100	105	110	105
	加熱時間	数値を入力(単位:h)	2	2	2	2
	放冷時間	数値を入力(単位:分)	20	60	40	30
装置設置環境 (秤量環境)	温度	(選択) 1. 管理なし 2. 管理あり 管理ありの場合は、数値を入力(単位:°C)	管理なし	管理なし	管理あり	管理なし
					20~22	
	湿度	(選択) 1. 管理なし 2. 管理あり 管理ありの場合は、数値を入力(単位:%)	管理なし	管理なし	管理なし	管理なし
装置	天びんの種類	(選択) 1. 電子天びん(種類) 2. 物理(機械式)天びん(種類) 3. その他 その他の場合は内容を記入	電子天びん(電磁式(電磁力平行式))	電子天びん(電磁式(電磁力平行式))	その他	電子天びん(電磁式(電磁力平行式))
					ニューモノリスイック計量セル	
	装置(天びん)	メーカー	A & D	島津製作所	ザルトリウス	メトラー・トレド
		型式	GR202	AG204	CP224S	AT-201
	最大ひょう量	(選択) 1. μg 2. mg 3. g 4. その他の場合、直接入力	g	g	g	g
			210	210	220	205
最小表示	(選択) 1. μg 2. mg 3. g 4. その他の場合、直接入力	mg	mg	mg	μg	g
		1	0.1	0.1	10	0.0001

## 参考資料 アンケート一覧表 事業所番号 6~10(2)

事業所番号		6	7	8	9	10
■試験情報						
実試料の質量（乾燥後の懸濁物質の量）	試料A 1回目： 数値を記入(単位:mg)	7.7	8.8	8.3	8.4	17.5
	試料A 2回目： 数値を記入(単位:mg)	7.4	8.5	8.8	8.4	17.5
	試料B 1回目： 数値を記入(単位:mg)	6.5	7.4	7.4	7.5	14.7
	試料B 2回目： 数値を記入(単位:mg)	6.7	7.5	7.7	7.5	15.3
空試験(操作プランク)	測定 (選択) 1. 測定している 2. 測定していない	測定していない	測定している	測定していない	測定していない	測定していない
	操作プランクの質量(mg)	数値を入力 (単位:mg)	0			
	操作プランクの濃度(mg/L)	1Lあたりの濃度を算出： 数値を入力 (単位:mg/L)	0			
★計算式	SS(mg/L) = (A-B)*1000/V A:ろ紙の風袋重量+乾燥後の懸濁物質量=0.1269g B:ろ紙の風袋重量=0.1192g V:試料量=99.0mL	SS(mg/L) = [ろ過後重量 126.9(mg) - ろ過前重量 118.1(mg)] ÷ 試料量 0.1(L)	SS(mg/L) = (0.1294-0.1211)/100×1000000 浮遊性物質(mg/L) = (ろ紙後秤量値(g)-ろ紙前秤量値(g)) / 試料量(mL) × 1000000	SS(mg/L) = (0.1747g-0.1663g)*1000/(100mL/1000)	SS(mg/L) = 17.5 ÷ 200 × 1000	
★内部精度管理： 天秤精度の確認など自社で精度管理として行っている事	10gの標準分銅を用いて自社基準内であることを確認	定期的に標準分銅で性能確認を行っている	電子天びんは年1回定期点検を実施し感度及び再現性を確認し、基準に入らない場合は校正、修理する。 感度：一級標準分銅(100mg)の重量をその都度ゼロ点を確認して連続3回測定し、平均値及び範囲が100±0.2mg及び0.2mg以内であること。 再現性：1級分銅(1g)の重量をその都度ゼロ点を確認して連続11回測定し標準偏差(mg)を求め、標準偏差が±0.1以下であること。	年2回の偏差確認		
★その他(気付いた点、ご意見など)				測定値は電子天秤の設置状況(水平、安定性等)や皿部分の汚れ等に大きく影響を受けるように感じた。 試料の容皿を計量する際に使用する体積計は何が適切かを知りたい。(弊社はメスリンダーを使用した)		

事業所番号		11	12	13	14	15	
<b>■基本的事項</b>							
試料の保存	(選択) 1. 冷蔵保存 2. 室温保存 3. 保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	
分析開始月日	月日 を記入	10月6日	10月10日	10月31日	11月1日	10月5日	
分析終了月日	月日 を記入	10月10日	10月13日	11月1日	11月2日	10月10日	
分析担当者	(選択) 1. 1名 2. 複数 複数の場合は内容を記入	複数 2名	1名	1名	1名	1名	
分析担当者の経験年数	経験年数(数値)を記入	10	7	1	9	1	
分析方法	(選択) 1. ろ過法 2. 遠心分離法 3. その他 その他を選択した場合、具体的な方法を記入	ろ過法	ろ過法	ろ過法	ろ過法	ろ過法	
使用した水	(選択) 1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 純水 4. 稲穀水(市販品) 5. 超純水 6. その他 その他の場合は内容を記入	イオン交換水	超純水	蒸留水	イオン交換水	超純水	
<b>■分析操作</b>							
操作	ろ過材	(選択) 1. ガラス繊維ろ紙(バインダーの有無) 2. メンブレンフィルター 3. セルロースろ紙 4. 金属性ろ過膜 5. その他 その他の場合は内容を記入	ガラス繊維ろ紙(バインダーなし)	ガラス繊維ろ紙(バインダーなし)	ガラス繊維ろ紙(バインダーあり)	ガラス繊維ろ紙(バインダーあり)	ガラス繊維ろ紙(バインダーあり)
	ろ過材孔径	数値を入力(単位:μm)	1	1	1	1	0.45
ろ過材質量	使用したろ過材の平均質量 : 数値を入力(単位:mg)	120	194.7125	0.1212	121.8	120	
ろ過方法	(選択) 1. 減圧ろ過 2. 加圧ろ過 3. 自然ろ過 4. 遠心分離 5. その他 その他の場合は内容を記入	減圧ろ過	減圧ろ過	減圧ろ過	減圧ろ過	減圧ろ過	
	試料量の決定方法	(選択) 1. ろ過速度 2. ろ過材上に残留した物質の量 3. その他 その他の場合は内容を記入	ろ過材上に残留した物質の量	ろ過材上に残留した物質の量	ろ過材上に残留した物質の量	ろ過速度	ろ過速度
吸引ろ過後の洗浄量	洗浄水の数値を入力(単位:mL)	100	100	300	100	100	
加熱温度	数値を入力(単位:°C)	105	105	105	105	105	
加熱時間	数値を入力(単位:h)	2	2	2	2	2	
放冷時間	数値を入力(単位:分)	60	15	30	30~60	15	
装置設置環境 (秤量環境)	温度	(選択) 1. 管理なし 2. 管理あり 管理ありの場合は、数値を入力(単位:°C)	管理なし	管理なし	管理あり	管理なし	管理あり
	湿度	(選択) 1. 管理なし 2. 管理あり 管理ありの場合は、数値を入力(単位:%)	管理なし	管理なし	管理なし	管理なし	管理なし
装置	天びんの種類	(選択) 1. 電子天びん(種類) 2. 物理(機械式)天びん(種類) 3. その他 その他の場合は内容を記入	電子天びん(電磁式(電磁力平行式))	電子天びん(電磁式(電磁力平行式))	電子天びん(電磁式(電磁力平行式))	電子天びん(電磁式(電磁力平行式))	電子天びん(電磁式(電磁力平行式))
	装置(天びん)	メーカー	ザルトリウス	島津製作所	METTLER TOLEDO	エーアンドディ	METTLER TOLEDO
		型式	SECURA225D-1SJD	AUW220D	AG204	GH-252	XS105 DUX
	最大ひょう量	(選択) 1. $\mu$ g 2. mg 3. g 4. その他の場合、直接入力	g	g	g	mg	g
			120	82			41
	最小表示	(選択) 1. $\mu$ g 2. mg 3. g 4. その他の場合、直接入力	mg	mg	$\mu$ g	mg	g
			0.01	0.01			0.0001

## 参考資料 アンケート一覧表 事業所番号 11~15(2)

事業所番号		11	12	13	14	15
■試験情報						
実試料の質量（乾燥後の懸濁物質の量）	試料A 1回目： 数値を記入（単位：mg）	5.8	13.07	7.7	17.1	82.0
	試料A 2回目： 数値を記入（単位：mg）	5.88	13.40	7.7	8.6	82.0
	試料B 1回目： 数値を記入（単位：mg）	6.69	12.28	6.5	15.1	73.5
	試料B 2回目： 数値を記入（単位：mg）	6.75	12.28	6.7	7.4	74.0
空試験(操作プランク)	測定 (選択) 1. 測定している 2. 測定していない	測定していない	測定していない	測定している	測定していない	測定している
	操作プランクの質量(mg)	数値を入力（単位：mg）		0		0
	操作プランクの濃度(mg/L)	1Lあたりの濃度を算出： 数値を入力（単位：mg/L）		0		0
★計算式		SS(mg/L) = 実試料の質量 × 1000 ÷ 試料量	SS(mg/L) = (ろ過後重量(206.18mg) - ろ過前重量(193.11mg)) ÷ 試料量(0.25L)	SS(mg/L) = 実試料の質量(mg) × 1000 / 試料量(ml)	SS(mg/L) = (0.1385g - 0.1214g) × 1000 ÷ 200(ml) = 85.5 (mg/l)	SS(mg/L) = (乾燥後指示(g) - 空滤紙重量(g)) × 1000 ÷ 試料量(L)
★内部精度管理： 天秤精度の確認など自社で精度管理として行っている事		内部分銅および標準分銅を計測して管理	日常的な校正是天秤内蔵の自動校正機能を使用、年に2回分銅を用いて繰り返し精度や四隅位置の誤差を確認	・プランク試験(蒸留水)による空試験の実施 ・安定性試験(分析前後の分銅による確認)	分銅(F1級)による点検	繰返し性、四隅検査、直線性検査、精度検査
★その他(気付いた点、ご意見など)						

事業所番号		16	17	18	19	20
<b>■基本的事項</b>						
試料の保存	(選択) 1. 冷蔵保存 2. 室温保存 3. 保存しない(直ちに分析)	室温保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析開始月日	月日を記入	10月5日	10月20日	10月12日	10月6日	10月20日
分析終了月日	月日を記入	10月11日	10月23日	10月13日	10月11日	10月23日
分析担当者	(選択) 1. 1名 2. 複数 複数の場合は内容を記入	1名	1名	1名	1名	1名
	分析担当者の経験年数	経験年数(数値)を記入	10	2	1	0
分析方法	(選択) 1. ろ過法 2. 速心分離法 3. その他 その他を選択した場合、具体的な方法を記入	ろ過法	ろ過法	ろ過法	ろ過法	ろ過法
	使用した水	(選択) 1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 純水 4. 新製水(市販品) 5. 超純水 6. その他 その他の場合は内容を記入	純水	純水	蒸留水	純水
<b>■分析操作</b>						
操作	ろ過材	(選択) 1. ガラス繊維ろ紙(パインダーの有無) 2. メンブレンフィルター 3. セルロースろ紙 4. 金属性ろ過膜 5. その他 その他の場合は内容を記入	ガラス繊維ろ紙(パインダーあり)	ガラス繊維ろ紙(パインダーあり)	ガラス繊維ろ紙(パインダーあり)	ガラス繊維ろ紙(パインダーあり)
	ろ過材孔径	数値を入力(単位:μm)	0.6	1	1	1
ろ過材質量	使用したろ過材の平均質量:数値を入力(単位:mg)	125.1	175	120	121.3	124.6
	ろ過方法	(選択) 1. 減圧ろ過 2. 加圧ろ過 3. 自然ろ過 4. 速心分離 5. その他 その他の場合は内容を記入	減圧ろ過	減圧ろ過	減圧ろ過	減圧ろ過
試料量の決定方法	(選択) 1. ろ過速度 2. ろ過材上に残留した物質の量 3. その他 その他の場合は内容を記入	ろ過材上に残留した物質の量	ろ過材上に残留した物質の量	ろ過材上に残留した物質の量	ろ過材上に残留した物質の量	ろ過速度
	吸引ろ過後の洗浄量	洗浄水の数値を入力(単位:mL)	30	150	100	150
装置設置環境 (秤量環境)	加熱温度	数値を入力(単位:°C)	105	110	105	100
	加熱時間	数値を入力(単位:h)	2	2	2	2
	放冷時間	数値を入力(単位:分)	60	30	60	30
	温度	(選択) 1. 管理なし 2. 管理あり 管理ありの場合は、数値を入力(単位:°C)	管理あり 25	管理あり 20.4~20.9	管理なし 20	管理あり 20
	湿度	(選択) 1. 管理なし 2. 管理あり 管理ありの場合は、数値を入力(単位:%)	管理なし 56~59	管理あり 56~59	管理なし 56~59	管理なし 56~59
装置	天びんの種類	(選択) 1. 電子天びん(種類) 2. 物理(機械式)天びん(種類) 3. その他 その他の場合は内容を記入	その他 1.電子天秤 方式不明	電子天びん(電磁式(電磁力平行式))	電子天びん(電磁式(電磁力平行式))	電子天びん(電磁式(電磁力平行式))
	装置(天びん)	メーカー	島津	エー・アンド・ディー	メトラー・トレド	メトラー・トレド
		型式	AEL-200	GR-202	ML-104	AB204-S/FACT
	最大ひょう量	(選択) 1. μg 2. mg 3. g 4. その他の場合、直接入力	g 200	g 210	mg 220	g 220
	最小表示	(選択) 1. μg 2. mg 3. g 4. その他の場合、直接入力	mg 0.1	mg 0.1	mg 0.1	mg 0.1

## 参考資料 アンケート一覧表 事業所番号 16~20(2)

事業所番号		16	17	18	19	20
■試験情報						
実試料の質量(乾燥後の懸濁物質の量)	試料A 1回目: 数値を記入(単位:mg)	16.5	16.2	8.3	17.12	8.5
	試料A 2回目: 数値を記入(単位:mg)	16.5	15.0	8.2	16.74	8.4
	試料B 1回目: 数値を記入(単位:mg)	14.2	16.3	7.2	14.11	8.0
	試料B 2回目: 数値を記入(単位:mg)	14.4	14.9	7.0	14.33	7.6
空試験(操作プランク)	測定 (選択) 1. 測定している 2. 測定していない	測定していない	測定していない	測定していない	測定していない	測定していない
	操作プランクの質量(mg)	数値を入力(単位:mg)				
	操作プランクの濃度(mg/L)	1Lあたりの濃度を算出: 数値を入力(単位:mg/L)				
★計算式		SS(mg/L) = (ろ過乾燥後のろ過材及び浮遊物質の質量(mg) - ろ過材の質量(mg)) / (1000 × 試料量(mL)) ※今回の試料量: 200mL	SS(mg/L) = (ろ過後重量(mg) - ろ過前重量(mg)) / ろ過量(L) = (192.1 - 175.9mg) / 0.2L = 81.0mg/L	SS(mg/L) = 乾燥後の懸濁物質の量(mg) × 1000 / 試料量(mL)	SS(mg/L) = (ろ過後重量(mg) - ろ過前重量(mg)) × 1000 × 1000 / ろ過量(mL)	SS(mg/L) = 実試料の質量 × 1000 / 100
★内部精度管理: 天秤精度の確認など自社で精度管理として行っている事		天秤は基準分銅にて点検を実施(1回/日)	・実用分銅(10gと100g)による日常点検 ・参照分銅を用いた秤量の繰り返し確認と偏置誤差の確認による定期点検		天秤について3ヶ月に1回の較正を行っている。	
★その他(気付いた点、ご意見など)						