

令和 2 年度
共同実験結果報告書
ー水中の六価クロムー

令和 2 年 2 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. 外れ値の棄却及び正規性の解析	4
3.1 解析方法の説明	4
3.2 解析結果	7
4. z スコア、昇順バーチャート及びユーデンプロット	11
4.1 z スコアによる評価	11
4.2 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	12
4.3 試験所間 (S_i) 及び試験所内 (D_i) の算出方法	16
4.4 単純評価	16
4.5 複合評価	17
4.6 信頼域だ円	18
5. アンケートの集計及び解析	19
5.1 試験日	19
5.2 試験者の経験年数	20
5.3 試験方法	21
5.4 試料の希釈に使用した水	21
5.5 標準原液の調製	21
5.6 検量線	21
6. 考察	22
7. 気づいた点及び共同実験に対してのご意見	23
令和2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 六価クロム
- 2) 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、計 4 データを報告する。
※処理ロットを別にすれば、同一日の 2 回分析も可。
- 3) 想定濃度 Cr(VI) : 0.02~1 mg/L (0.1M-硝酸酸性です)

2. 試料の設定目標濃度及び調製方法

埼玉県環境計量協議会技術委員会より試料を調製して頂いた。

1) 試料 A

設定目標濃度 六価クロム (クロム標準液 1) として 0.20 mg/L

[三価クロム (クロム標準液 2) として: 0.20 mg/L 塩化ナトリウム: 3000 mg/L 硝酸: 0.1 mol/L]

2) 試料 B

設定目標濃度 六価クロム (クロム標準液 1) として 0.30 mg/L

[三価クロム (クロム標準液 2) として: 0.20 mg/L 塩化ナトリウム: 3000 mg/L 硝酸: 0.1 mol/L]

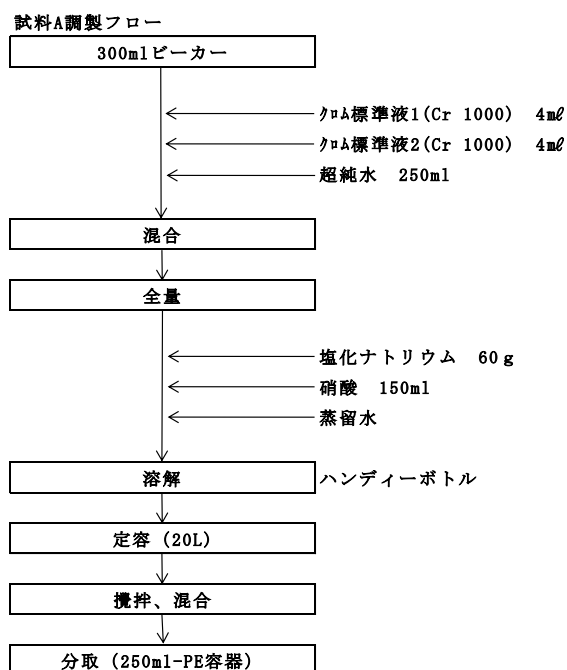


図 2-1 試料 A の調製方法

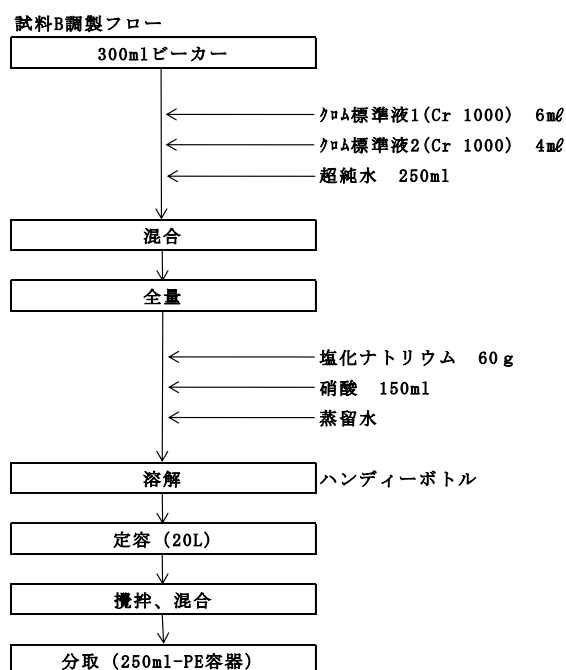


図 2-2 試料 B の調製方法

3. 外れ値の棄却及び正規性の解析

3. 1 解析方法の説明

3. 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 “グラッブズ (Grubbs) の検定” 7.3.4.1 “外れ値が一つの場合” に従った。また、最初のグラッブ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。ここでの帰無仮説は、“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。ここでの帰無仮説は、“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。

グラッブ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。

3. 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、ビン（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、形が大きく変わる場合が多い。いろいろなビン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）

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

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。

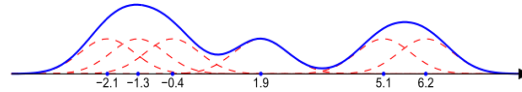


図 3-0 ガウス・カーネル密度推定のイメージ図

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。 $\sqrt{\quad}$ には意味があまりないので、本報告書の表中では“ b_1 ”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。 β_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 θ

金藤他 (2011)¹⁾ の方法 (4.3 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 敬寿, 岩瀬 晃盛: 分析化学, Vol.60, No.7 (2011)

3. 2 解析結果

3. 2. 1 六価クロム 試料A 1回目

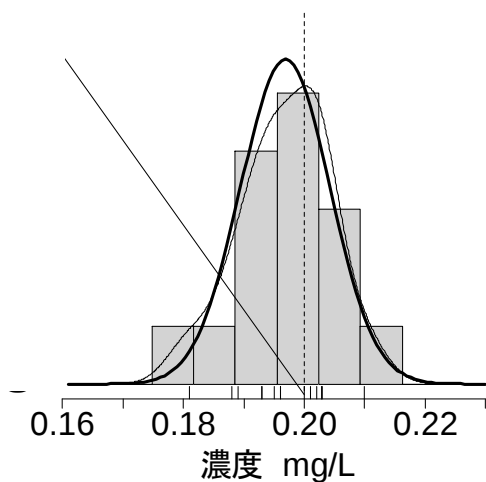


図 3-1 外れ値棄却後のヒストグラム

表 3-1 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

データ数	15
平均値	0.197 mg/L
標準偏差	0.0074 mg/L
変動係数	3.76 %
最小値	0.181 mg/L
最大値	0.210 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.96508$ p 値 = 0.7797
歪度 b_1	-0.35
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.85$
尖度 b_{2-3}	-0.57
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.28

3. 2. 2 六価クロム 試料B 1回目

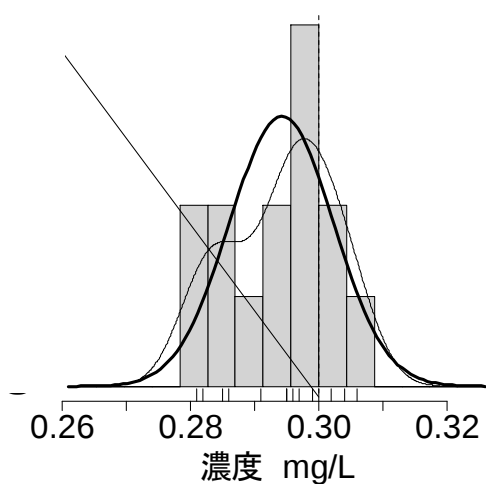


図 3-2 外れ値棄却後のヒストグラム

表 3-2 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

データ数	14
平均値	0.294 mg/L
標準偏差	0.0081 mg/L
変動係数	2.75 %
最小値	0.281 mg/L
最大値	0.306 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9413$ p 値 = 0.4352
歪度 b_1	-0.29
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.87$
尖度 b_{2-3}	-1.36
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.31

3. 2. 3 六価クロム 試験所間 (S_i) $B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$ 1 回目

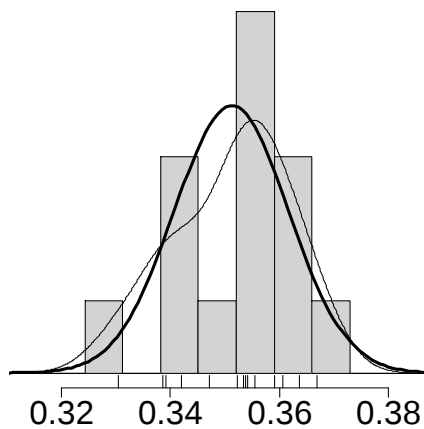


図 3-3 外れ値棄却後のヒストグラム

表 3-3 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

θ	0.231π
データ数	14
平均値	0.351
標準偏差	0.0105
変動係数	2.99 %
最小値	0.330
最大値	0.367
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9572$ $p \text{ 値} = 0.6768$
歪度 b_1	-0.40
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.87$
尖度 b_{2-3}	-1.01
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.31

3. 2. 4 六価クロム 試験所内 (D_i) $-B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$ 1 回目

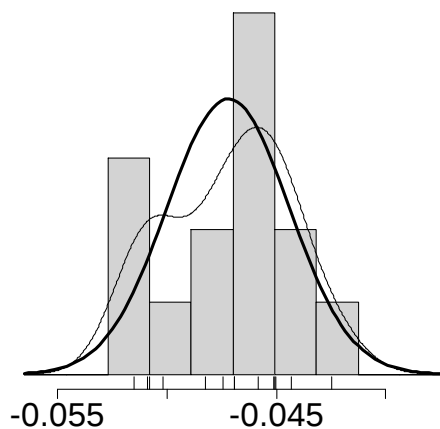


図 3-4 外れ値棄却後のヒストグラム

表 3-4 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

θ	0.231π
データ数	14
平均値	-0.0472
標準偏差	0.00279
最小値	-0.0515
最大値	-0.0425
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.94182$ $p \text{ 値} = 0.4422$
歪度 b_1	-0.14
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.87$
尖度 b_{2-3}	-1.34
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.31

3. 2. 5 六価クロム 試料A 2回目

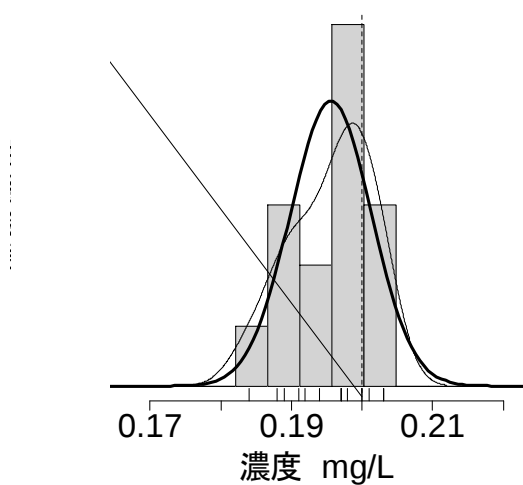


図 3-5 外れ値棄却後のヒストグラム

表 3-5 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

データ数	15
平均値	0.196 mg/L
標準偏差	0.0057 mg/L
変動係数	2.94 %
最小値	0.184 mg/L
最大値	0.203 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.94298$ $p \text{ 値} = 0.4213$
歪度 b_1	-0.45
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.85$
尖度 b_{2-3}	-1.06
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.28

3. 2. 6 六価クロム 試料B 2回目

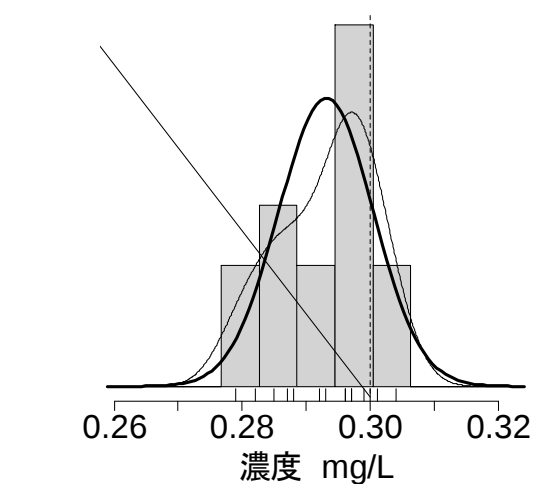


図 3-6 外れ値棄却後のヒストグラム

表 3-6 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

データ数	15
平均値	0.293 mg/L
標準偏差	0.0074 mg/L
変動係数	2.52 %
最小値	0.279 mg/L
最大値	0.304 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.95137$ $p \text{ 値} = 0.5463$
歪度 b_1	-0.41
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.85$
尖度 b_{2-3}	-1.14
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.28

3. 2. 7 六価クロム 試験所間 (S_i) $B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$ 2 回目

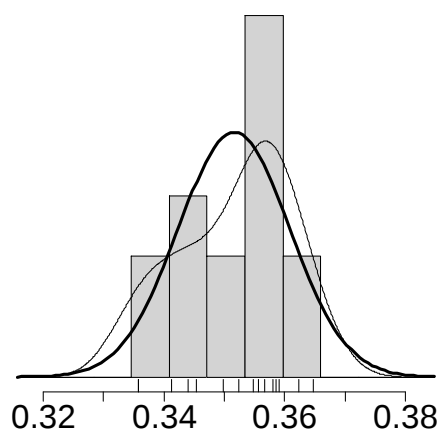


図 3-7 外れ値棄却後のヒストグラム

表 3-7 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

θ	0.208π
データ数	15
平均値	0.352
標準偏差	0.0092
変動係数	2.63 %
最小値	0.336
最大値	0.365
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.93179$ $p \text{ 値} = 0.2902$
歪度 b_1	-0.42
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.85$
尖度 $b_2 - 3$	-1.32
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.28

3. 2. 8 六価クロム 試験所内 (D_i) $-B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$ 2 回目

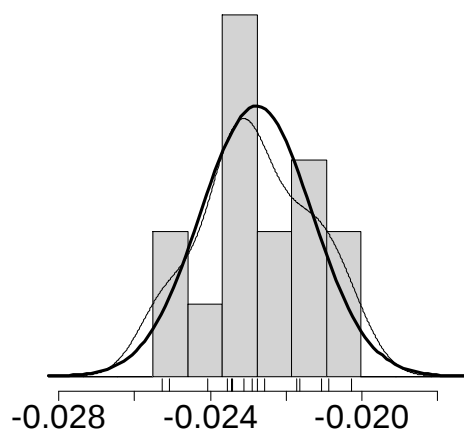


図 3-8 外れ値棄却後のヒストグラム

表 3-8 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

θ	0.208π
データ数	15
平均値	-0.0228
標準偏差	0.00146
最小値	-0.0253
最大値	-0.0203
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.96941$ $p \text{ 値} = 0.8492$
歪度 b_1	-0.01
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.85$
尖度 $b_2 - 3$	-1.05
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.28

4. z スコア、昇順バーチャート及びユーデンプロット

4. 1 z スコアによる評価

4. 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。

4. 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 4-1 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

4. 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

4. 2. 1 六価クロム 1 回目

表 4-2 六価クロム 1 回目の z スコア計算結果

事業所番号	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 cosθ+A _i sinθ	順位	zスコア (zB)	-B _i sinθ+A _i cosθ	順位	zスコア (zW)
1	0.200	9	0.42	0.295	7	0.10	0.353	8	0.21	-0.0458	9	0.48
2	0.203	12	0.83	0.300	12	0.72	0.359	12	0.76	-0.0469	8	0.10
3	0.188	2	-1.20	0.240	1	-6.70	0.304	1	-4.47	-0.0184	15	10.34
4	0.196	7	-0.12	0.297	10	0.34	0.352	7	0.10	-0.0502	4	-1.07
5	0.195	6	-0.25	0.291	6	-0.40	0.347	6	-0.39	-0.0469	7	0.09
6	0.193	4	-0.52	0.282	3	-1.51	0.339	3	-1.16	-0.0425	14	1.70
7	0.202	11	0.69	0.296	9	0.22	0.356	11	0.41	-0.0450	12	0.78
8	0.203	12	0.83	0.302	13	0.96	0.361	13	0.90	-0.0482	5	-0.37
9	0.201	10	0.56	0.295	7	0.10	0.354	9	0.28	-0.0451	10	0.75
10	0.210	15	1.78	0.304	14	1.21	0.367	15	1.49	-0.0443	13	1.03
11	0.181	1	-2.15	0.281	2	-1.63	0.330	2	-1.99	-0.0508	3	-1.29
12	0.193	4	-0.52	0.286	5	-1.02	0.342	5	-0.87	-0.0451	10	0.74
13	0.203	12	0.83	0.306	15	1.46	0.364	14	1.19	-0.0509	2	-1.33
14	0.196	7	-0.12	0.299	11	0.59	0.354	9	0.25	-0.0515	1	-1.54
15	0.189	3	-1.06	0.285	4	-1.14	0.339	3	-1.19	-0.0475	6	-0.09

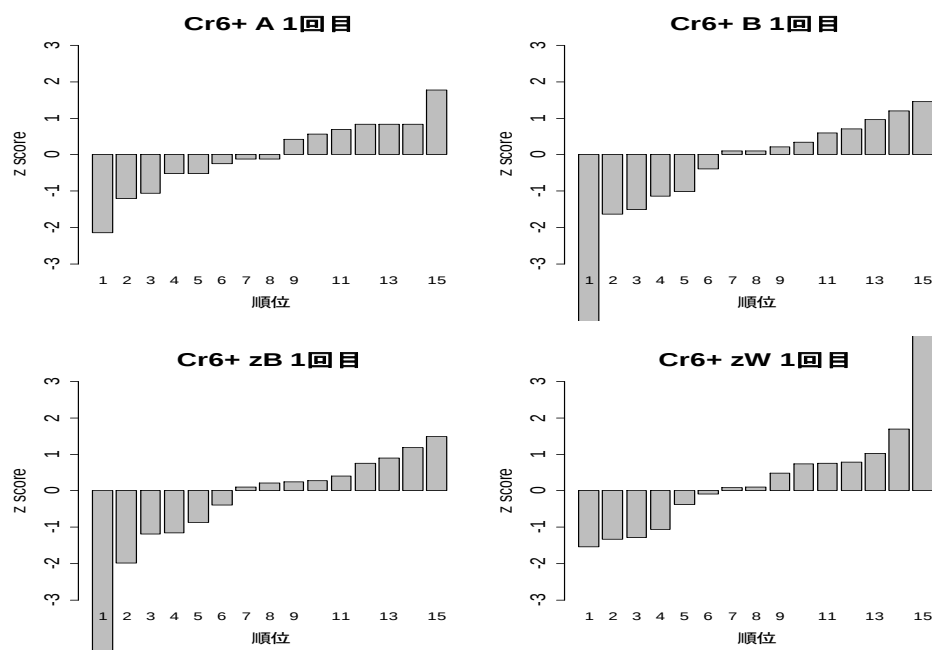


図 4-1 六価クロム 1 回目の昇順バーチャート

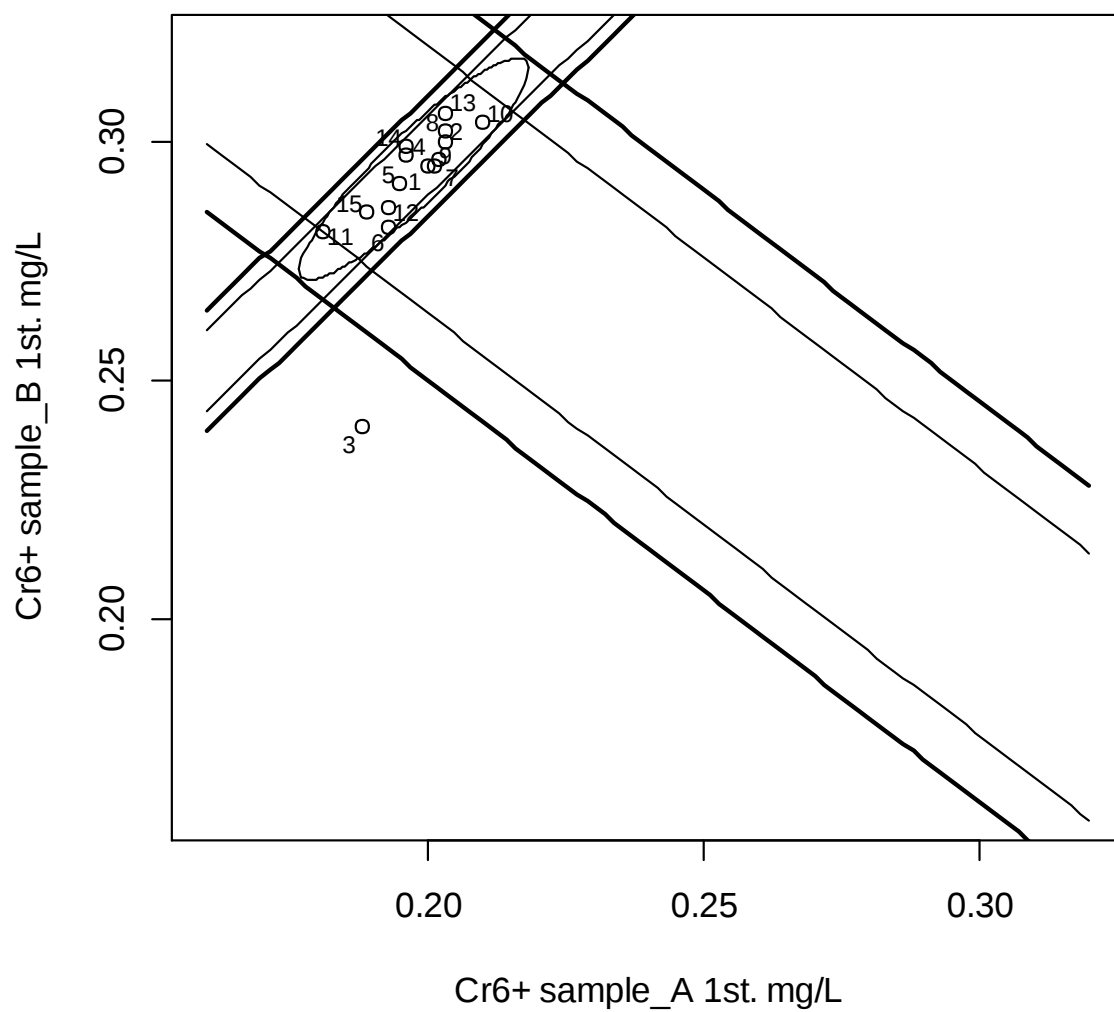


図 4-2 六価クロム 1 回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

表 4-3 順位相関検定

スピアマンの相関係数	データ点数
0.910313	14
棄却限界値 有意水準 5%	棄却限界値 有意水準 1%
0.545	0.716

4. 2. 2 六価クロム 2回目

表 4-4 六価クロム 2 回目の z スコア計算結果

事業所番号	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) _i	順位	z スコア	$B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$	順位	z スコア (z_B)	$-B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$	順位	z スコア (z_W)
1	0.201	13	0.94	0.297	10	0.53	0.358	11	0.69	-0.0209	14	1.30
2	0.203	14	1.29	0.301	14	1.07	0.362	14	1.17	-0.0217	11	0.72
3	0.192	5	-0.63	0.288	5	-0.69	0.345	5	-0.67	-0.0226	10	0.15
4	0.197	7	0.24	0.297	10	0.53	0.356	9	0.43	-0.0241	3	-0.87
5	0.194	6	-0.28	0.292	6	-0.14	0.350	6	-0.20	-0.0234	6	-0.42
6	0.188	2	-1.32	0.279	1	-1.91	0.336	1	-1.71	-0.0203	15	1.72
7	0.198	10	0.42	0.300	13	0.94	0.359	12	0.75	-0.0251	2	-1.58
8	0.197	7	0.24	0.296	8	0.40	0.355	8	0.34	-0.0235	5	-0.46
9	0.200	11	0.77	0.296	8	0.40	0.357	10	0.54	-0.0211	13	1.17
10	0.200	11	0.77	0.299	12	0.80	0.359	12	0.80	-0.0229	8	-0.08
11	0.184	1	-2.02	0.282	2	-1.50	0.336	1	-1.71	-0.0253	1	-1.70
12	0.191	4	-0.80	0.287	4	-0.82	0.344	4	-0.82	-0.0227	9	0.02
13	0.203	14	1.29	0.304	15	1.48	0.365	15	1.43	-0.0235	4	-0.52
14	0.197	7	0.24	0.293	7	-0.01	0.352	7	0.09	-0.0216	12	0.79
15	0.189	3	-1.15	0.285	3	-1.09	0.341	3	-1.13	-0.0231	7	-0.23

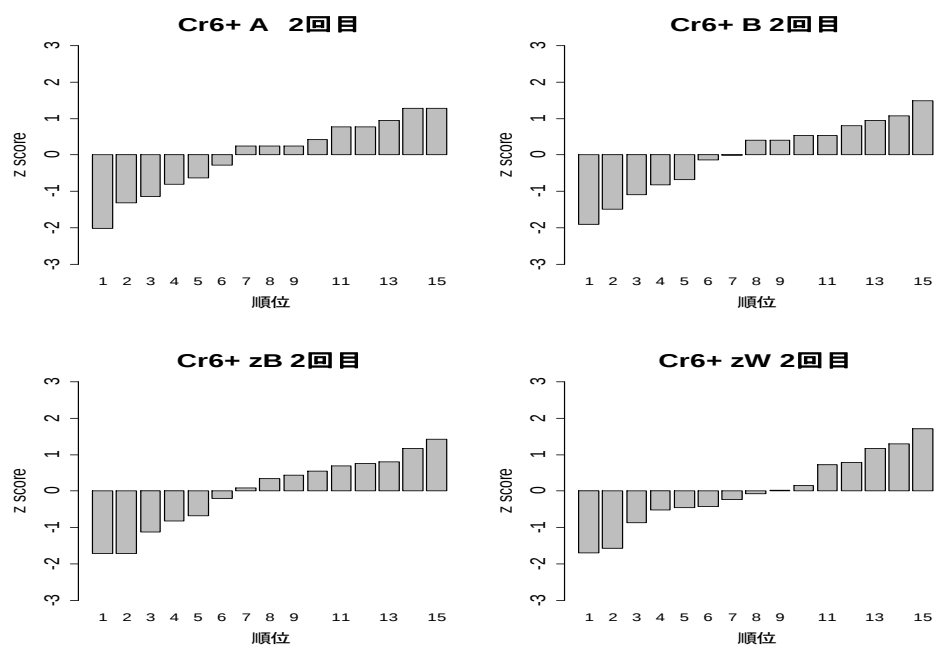


図 4-3 六価クロム 2 回目の昇順バーチャート

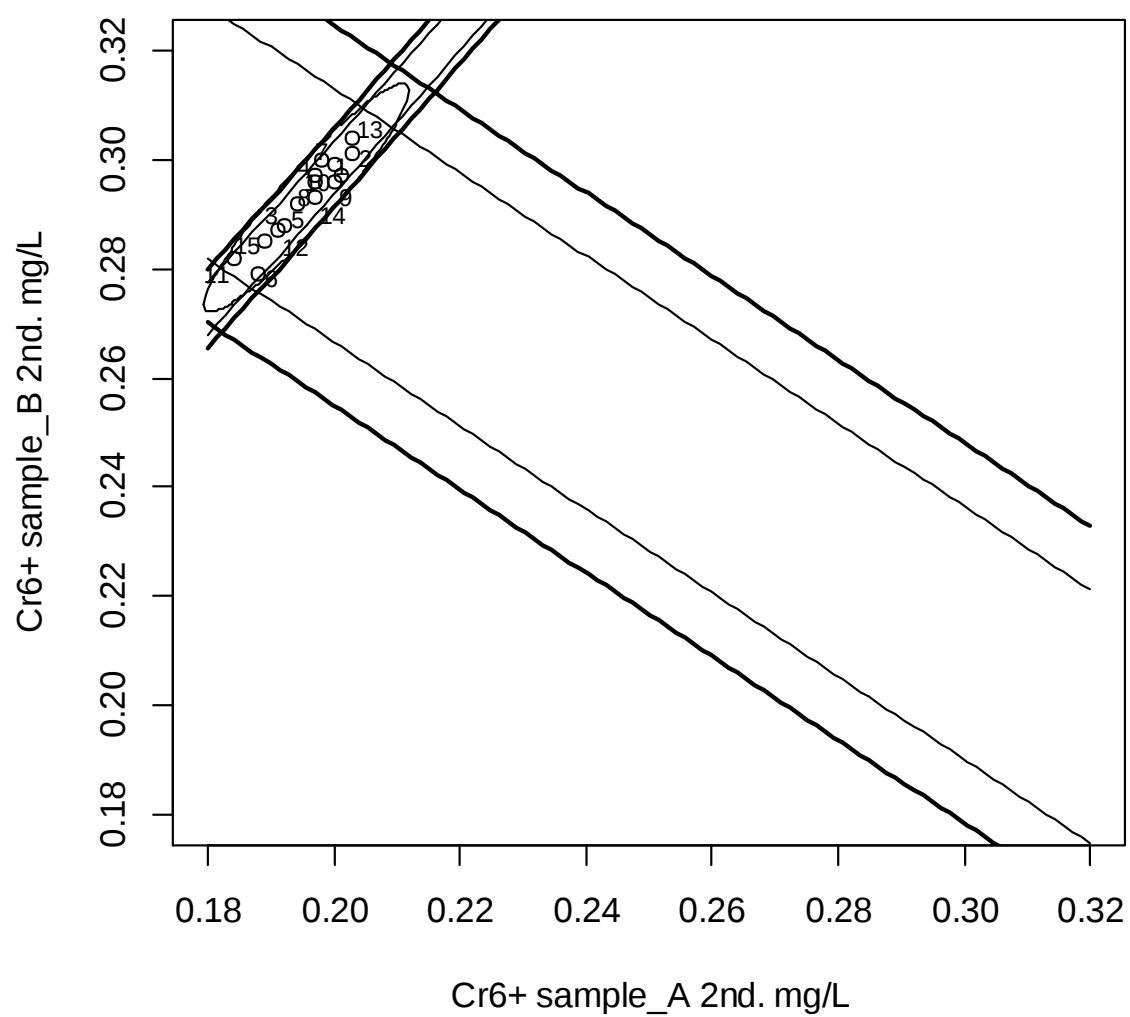


図 4-4 六価クロム 2 回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

表 4-5 順位相関検定

スピアマンの相関係数	データ点数
0.9379557	15
棄却限界値 有意水準 5%	棄却限界値 有意水準 1%
0.525	0.689

4. 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。

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

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° 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。

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

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

この 45° 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 θ を推定した。

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

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

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

$\hat{\rho}$: 標本相関係数 $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y$: 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)

4. 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。

4. 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 4. 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 4-5 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 4-6 に示す。偏りやばらつきが生じる原因を表 4-7 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。

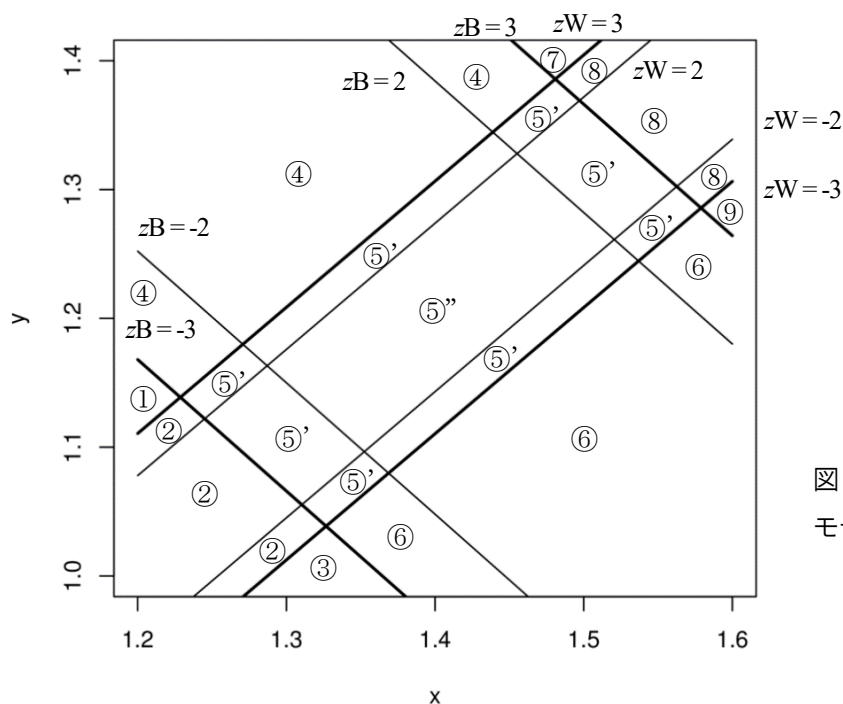


図 4-5
モデル複合評価図

表 4-6 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 4-7 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 何れかの値が大きい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。

4. 6 信頼域だ円

JIS K 8405 (ISO 13528) 8.5.2 信頼域橢円（ジャクソンの方法に基づく）により 95%信頼域橢円を加えた。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。

5. アンケートの集計及び解析

5. 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をした。なお、試料A又は試料Bの Σ 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。

5. 1. 1 六価クロム

試料Aは図5-1及び5-2に示し、試料Bは図5-3及び5-4に散布図及び相関係数を示した。

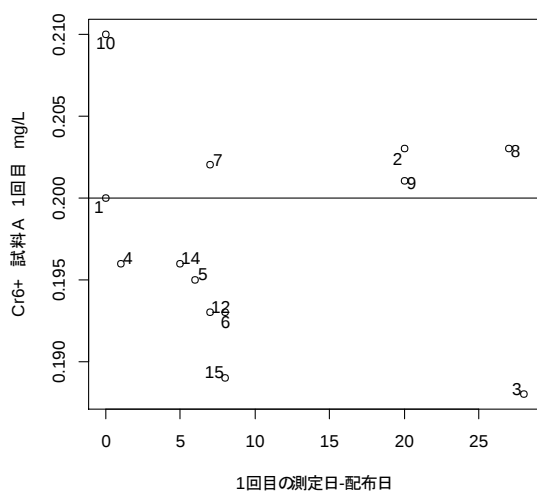


図5-1 1回目の測定日-配布日、
試料A 1回目のデータとの散布図
相関係数：-0.1103569

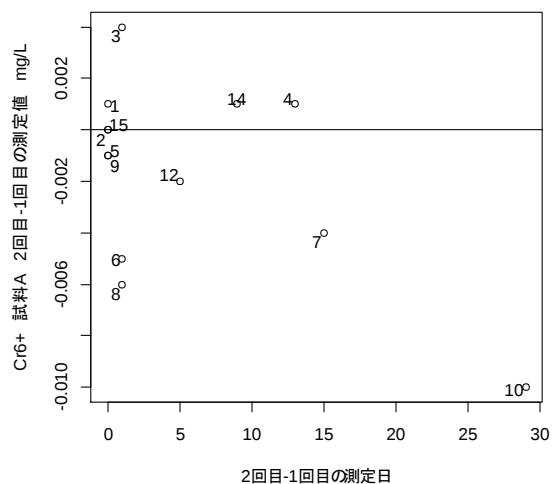


図5-2 2回目-1回目の測定日、
試料A 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：-0.5636147

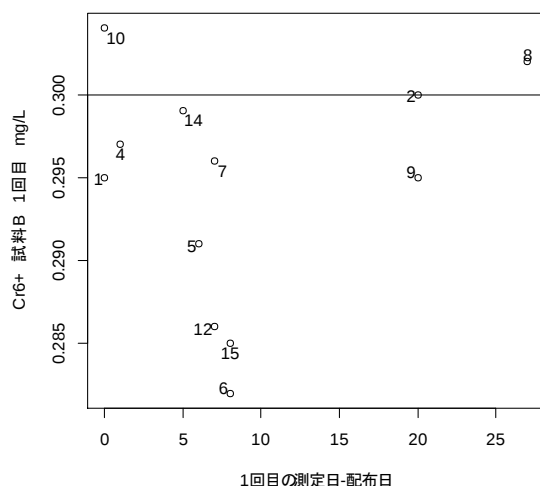


図5-3 1回目の測定日-配布日、
試料B 1回目のデータとの散布図
相関係数：0.1796346

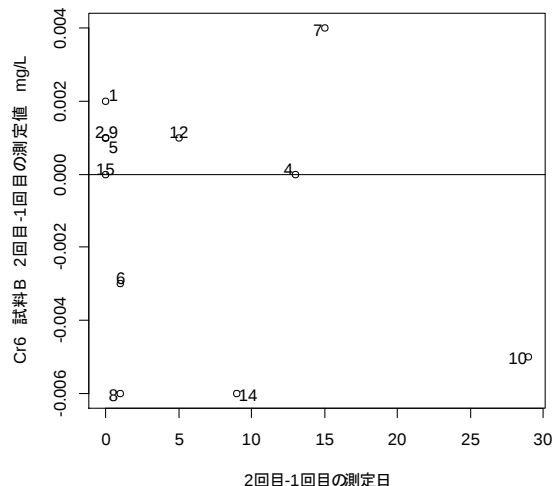


図5-4 2回目-1回目の測定日、
試料B 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：0.02845037

5. 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。

5. 2. 1 六価クロム

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5-5～5-8に示し、設定値の値を直線で示した。

表 5-1

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	3	5	1	1	1	0	1	0	1	0	2

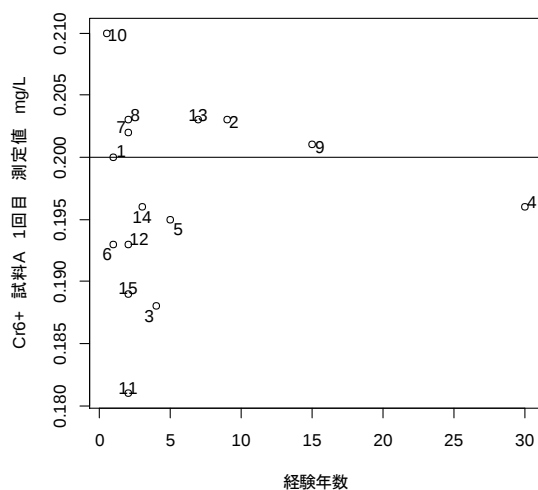


図 5-5 1 回目 試料 A

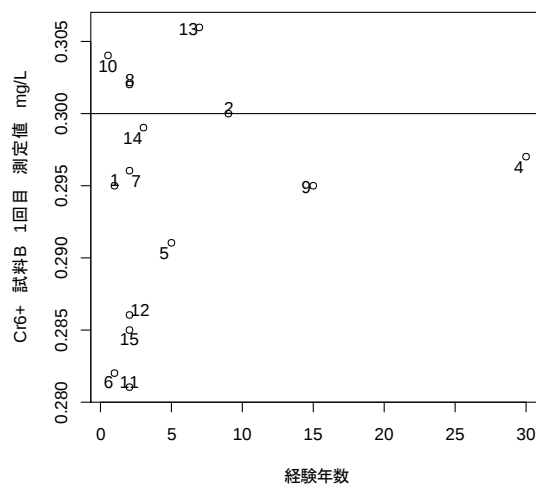


図 5-6 1 回目 試料 B

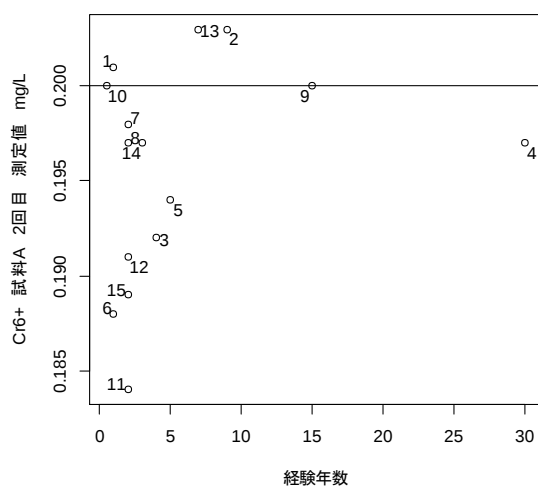


図 5-7 2 回目 試料 A

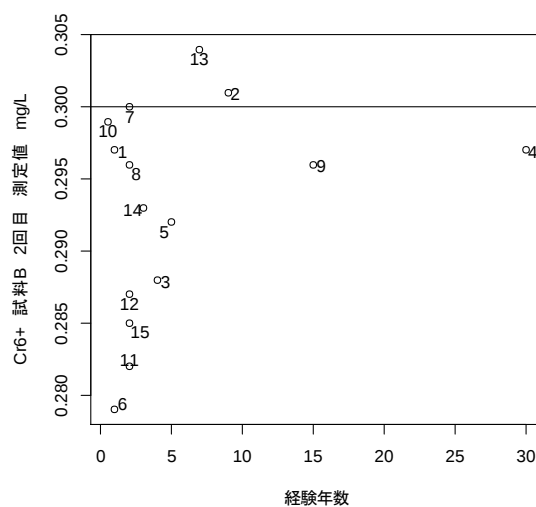


図 5-8 2 回目 試料 B

5. 3 試験方法

5. 3. 1 六価クロム

表 5-2

試験方法	ジフェニル カルバジド 吸光光度法	フレイム 原子吸光法	電気加熱 原子吸光法	ICP 発光 分析法	ICP 質量 分析法	流れ分析法 (CFA、FIA)
事業所数	14	0	0	0	0	1

5. 4 試料の希釈等に使した水

5. 4. 1 六価クロム

表 5-3

使用水	蒸留水	イオン交換水	超純水	RO 水
事業所数	3	6	5	1

5. 5 標準原液の調製

5. 5. 1 六価クロム

表 5-4

使用水	メーカー製標準液	自社調製
事業所数	14	1

5. 6 検量線

検量線情報には、最高濃度と最低濃度の比を記載した。指示値（機器による目的物質による反応指示値）も同じように最高指示値と最低指示値の比を記載した。

ここで、検量線の濃度と指示値の比例関係を調べるために、検量線比例評価値（ P ）というのを考え、次式により計算した。

$$P = \frac{y_{\max}/y_{\min}}{x_{\max}/x_{\min}}$$

P ：検量線比例評価値

$y_{\max}$ ：最高指示値 $y_{\min}$ ：最低指示値

$x_{\max}$ ：最高濃度 $x_{\min}$ ：最低濃度

すなわち、“最高濃度（ $x_{\max}$ ）と最低濃度（ $x_{\min}$ ）の比”の値と“最高指示値（ $y_{\max}$ ）と最低指示値（ $y_{\min}$ ）の比”の値が一致するとき、濃度と指示値は完全な比例関係を示し、最も理想的な直線検量線となる。このとき、検量線比例評価値（ P ）は1を示す。

但し、 $P=1$ が最良の検量線という意味ではない。また、 $P=1$ からずれた場合でも、この検量線で定量できないということではない。 $P=1$ から大きなずれが生じたときに、問題がある可能性があるため、確認が必要であることを示唆するものである。

P が 1 より大きい検量線は y 切片が負になる傾向がある。例えば、下に凸の二次曲線、ばらつき（特に検量線の最低濃度の最低指示値が低いと影響する）がある等が考えられる。

これに対し、 P が 1 より小さい検量線は y 切片が正になる傾向にある。例えば、上に凸の二次曲線、ブランクで目的物質が大きく検出されて指示値に上乘せになっている、ばらつき（特に検量線の最低濃度の最低指示値が高いと影響する）がある等が考えられる。

指示値位置は、各試料の指示値をもとに検量線の中での位置（ $y_{\min} = 0 \sim y_{\max} = 1$ ）を示した。

各事業所のデータは、末巻のアンケート資料を参照。

6. 考察

今回の目標濃度は、試料 A が 0.20mg/L、試料 B が 0.30mg/L で設定されており、その他の成分として三価クロム、塩化ナトリウム、硝酸が添加されている。参加事業所の平均値は、1 回目、2 回目の順で、試料 A が 0.197mg/L、0.196mg/L、試料 B が 0.294mg/L、0.293mg/L となり、目標値に対して 98% と良好な結果となった。

分析方法は、ジフェニルカルバジド吸光光度法 14/15、流れ分析法（CFA）1/15 で、原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法で測定した事業所はなかった。

ジフェニルカルバジド吸光光度法は、試料の性質により以下の様な問題が起こり得る。

- ①試料を硫酸で酸性としたとき、六価クロムを還元するような物質が含まれている場合、測定が困難である。
- ②鉛、バリウム及び銀イオン（塩類）の存在下で、六価クロムは、難溶性のクロム酸塩を生じ、これらに含まれる六価クロムは定量されない。
- ③三価鉄、バナジウム、モリブデン、水銀塩類は試薬により、黄色や青に発色する。

このような試料は、試料の性質を見極め、還元性物質又は酸化性物質の除去操作等の、その都度適切な前処理が必要となる。

また、測定上の留意事項として、以下の点についても注意されたい。

- ・六価クロムは還元されやすいので有機化合物を含む還元剤との接触を避ける
- ・発色試薬の褪色時間前での吸光度測定、試薬調製時期、硫酸添加量
- ・測定セルの熱硝酸過水等での洗浄、分光光度計光路及び窓板の清掃
- ・分光光度計の暖機時間、光源ランプ波長校正の実施及び総点灯時間

分析日については、多くの事業所が試料到着日当日から 10 日以内に着手されており、配布日から 1 回目の測定にかかる日数と測定値、及び 1 回目の測定から 2 回目の測定にかかる日数と測定値の関係性ともにみられなかった。六価クロムの試料は、JIS K 0102 3 によると、そのままの状態でも 0~10℃ の暗所に保存するとなっており、長期保存はできない。したがって、試料採取後早めの測定を行うことが原則となる。

試験者の経験年数は、5 年以下が大半の 11 事業所であったが、試料 A、試料 B 共に測定値にばらつきがみられた。試験者の経験年数が 5 年を超える場合の測定値は、試料 A の 1 回目は平均値 0.197mg/L に対し、

0.196～0.203mg/L の範囲、試料 B の 1 回目は平均値 0.294mg/L に対し、0.295～0.306mg/L の範囲であり、経験年数が 5 年以下の測定値と比較するとばらつきはやや小さい結果となった。

今回の配布試料は、0.1M 硝酸酸性となっていたので、ジフェニルカルバジド吸光光度法を使用する際には、中和操作が必要となる。アンケート集計結果より、水酸化ナトリウム溶液で pH 調整を行った事業所は、11/15、空欄及び調整なしが 3/15、硫酸（1+35）の添加が 1/15 であった。pH 調整の有無による報告値を確認したところ、顕著な差はみられなかったが、試料中のマトリックスによっては影響が考えられるので、試料の液性を事前に確認されると良い。

また、2019 年 12 月改正の環境庁告示第 13 号では、硫酸(1+9)とジフェニルカルバジド溶液の添加順序を逆にする方法が追加されており、妨害物質の多い試料では、この逆添加法が有効であることが検証されている。JISK0102 65.2.1 備考 9、JISK0400 65-20 の妨害除去方法と併せ、参考にされたい。日々の工程内で発色妨害を確認する簡単な手法としては、測定後の試料に標準溶液を滴加し、発色するかどうかで確認するのが簡単である。

今回採用されなかった鉄共沈法は、沈殿熟成のための pH 調整など微妙な条件が回収率に影響する手法である。回収率改善の検討については多くの報告が出されているので、参考までに以下紹介する。

・環境化学（Journal of Environmental Chemistry）Vol.30, pp.140-144, 2020

「鉄共沈操作を用いた排水試料の六価クロム測定における添加回収率向上のための分析手法検討」

・三重保環研年報 第 17 号（通巻第 60 号），74—80 頁（2015）

「工場排水等の六価クロム測定手法の確立に関する研究」

参考文献

1) 詳解 工場排水試験方法 改訂 6 版（JIS 使い方シリーズ）：並木博 編

7. 気づいた点及び共同実験に対してのご意見

今回の共同実験に関して特筆すべきご意見は提出されなかった。

令和2年度 共同実験 参加事業所

株式会社 アクアパルス
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
三菱化工機アドバンス 株式会社
株式会社 神奈川環境研究所
株式会社 島津テクノリサーチ
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 タツタ環境分析センター
株式会社 ニチュ・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)

参考資料 アンケート一覧 事業所番号1～5

事業所番号		1	2	3	4	5
■基本的事項						
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)	保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存
分析日		1回目:月日を記入	11月4日	12月2日	11月5日	11月10日
試料A、試料Bで異なる場合は、並記		2回目:月日を記入	11月4日	12月3日	11月18日	11月10日
分析担当者の経験年数		経験年数(数値)を記入(繰数については、四捨五入)	1	9	4	30
分析方法	(選択)	1. ジフェニルカルバジド吸光度法 2. フレーム原子吸光法 3. 電気加熱原子吸光法 4. ICP発光分析法 5. ICP質量分析法 6. 流れ分析法(ジフェニルカルバジド発色) 7. その他	ジフェニルカルバジド吸光度法	ジフェニルカルバジド吸光度法	ジフェニルカルバジド吸光度法	ジフェニルカルバジド吸光度法
		「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. 超純水 4. RO水 5. その他	蒸留水	イオン交換水	超純水	蒸留水
		その他の場合は内容を記入				イオン交換水

■分析操作：吸光度法を選択した場合						
装置	装置の種類	(選択)	1. 分光光度計 2. 光電光度計 3. その他	分光光度計	分光光度計	分光光度計
			「その他」を選択した場合、内容を記入			
	メーカー		メーカー名を記入	(株)日立ハイテックサイエンス	日立ハイテックサイエンス	島津製作所
	型式		型式を記入	UH-5300	UV-1800	UV-1900
試料量			数値を入力(単位: mL)	40	25	20
pHの調整	(選択)	1. 水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)の添加 2. 硫酸(1+35)の添加 3. その他	水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)の添加	硫酸(1+35)の添加	水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)の添加	水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)の添加
			「その他」を選択した場合、内容を記入			
波長			数値を入力(単位: nm)	540	540	540
吸収セルの光路長			数値を入力(単位: mm)	10	10	10
吸収セルの材質	(選択)	1. ガラス 2. 石英 3. プラスチック 4. その他	ガラス製	石英製	石英製	ガラス製
			「その他」を選択した場合、内容を記入			

■検査線情報						
標準液の調製方法	(選択)	1. 市販の標準液 2. 自社調製	市販の標準液	市販の標準液	市販の標準液	市販の標準液
		「市販の標準液」を選択した場合、メーカー名を記入		富士フイルム和光純薬工業	関東化学	富士フイルム和光純薬株式会社
		「自社調製」を選択した場合、調製の概要を記入				
標準液濃度			標準液の濃度 および 単位を記入	100mg/L	99.4mg/L	100 mg/L
検査線の種類	(選択)	1. 絶対検量線法 2. 標準添加法 3. 内標準法 4. その他	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法
			「その他」を選択した場合、内容を記入			
検査線の点数(ゼロ点も含む)			数値を記入	5	4	4
検査線の濃度単位	(選択)	1. μg 2. mg/L 3. その他の場合、直接入力	mg	μg	mg/L	μg
検査線の範囲(ゼロ点を除く)			最低濃度: 数値を記入	0.004	0.005	0.002
			最高濃度: 数値を記入	0.024	0.040	0.010
検査線の指示値(ゼロ点を除く)			最低濃度の指示値(吸光度・シグナル強度等): 数値を記入	0.059	0.032	0.034
			最高濃度の指示値(吸光度・シグナル強度等): 数値を記入	0.371	0.6621	0.172
検査線の重みづけ	(選択)	1. 使用している 2. 使用していない	使用していない	使用していない	使用していない	使用していない
			使用している場合は種類を記入			
検査線の回帰式			回帰式を記入	$y=17.05x-0.0002$	$y=16.586x$	$y=17.2x$
相関係数、又は寄与率(決定係数)	(選択)	1. 相関係数(R) 2. 寄与率(決定係数)(R^2)	寄与率(決定係数)(R^2)	寄与率(決定係数)(R^2)	寄与率(決定係数)(R^2)	相関係数(R)
			数値を記入	0.9998	1	1.00
検査線の評価			最高濃度・最低濃度	0.02	0.035	0.008
			最高濃度/最低濃度	6	20	5
			最高指示値・最低指示値	0.312	0.622	0.138
			最高指示値/最低指示値	6.288135593	20.4375	5.058823529
			検査線比例評価値	1.048022599	1.021875	1.011764706
					0.991167665	0.988239548

■試験情報						
実試料の指示値		試料A 1回目:数値を記入(吸光度・シグナル強度等)	0.136	0.333	0.078	0.067
		指示値位置	0.20754717	0.460244648	-0.008306902	0.191860465
		試料A 2回目:数値を記入(吸光度・シグナル強度等)	0.137	0.333	0.099	0.063751
		指示値位置	0.210242588	0.460244648	0.023410361	0.191860465
		試料B 1回目:数値を記入(吸光度・シグナル強度等)	0.201	0.369	0.08	0.100
		指示値位置	0.382749326	0.51529052	-0.005286211	0.38372093
		試料B 2回目:数値を記入(吸光度・シグナル強度等)	0.202	0.370	0.121	0.101
		指示値位置	0.385444744	0.516819572	0.05663797	0.389534884
空試験 (操作ブランク)	ブランク値の確認	(選択)	1. 確認している 2. 毎回のブランク値は確認していない 「確認している」を選択した場合、 ブランクの濃度:数値を記入(単位:mg/L)	確認している	毎回のブランク値は確認していない	確認している
	ブランクの濃度(mg/L)		0		0	0.000
	指示値		0.0000		0	0.000
	ブランク補正		1. 計算時に補正している 2. 補正していない	計算時に補正している	補正していない	計算時に補正している
★計算式			六価クロム(mg/L)=(実試料の濃度指示値-ブランク試験の濃度指示値)×ファクター×1000/分取量	六価クロム(mg/L)=((指示値-切片)/傾き)/試料量=((0.333-0.0002)/(0.819))/20=0.203	六価クロム(mg/L)=(0.0047mg - 0mg) ÷ 25mL × 1000mL	六価クロム(mg/L)=(サンプルの吸光度-ブランクの吸光度)/回帰係数/分取量×1000
						六価クロム(mg/L)=(実試料の指示値(0.063965)-0.000188)/0.016394x/分取量(20)

参考資料 アンケート一覧 事業所番号6～10

事業所番号		6	7	8	9	10
■基本的事項						
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
分析日		1回目:月日を記入	11月12日	2020.11.11	12月1日	11月4日
試料A、試料Bで異なる場合は、並記		2回目:月日を記入	11月13日	2020.11.26	12月2日	12月3日
分析担当者の経験年数		経験年数(数値)を記入(繰数については、四捨五入)	1	2	15	0.5
分析方法	(選択)	1. ジフェニルカルバジド吸光度法 2. フレーム原子吸光度法 3. 電気加熱原子吸光度法 5. ICP質量分析法 6. 流れ分析法(ジフェニルカルバジド発色) 7. その他	ジフェニルカルバジド吸光度法	ジフェニルカルバジド吸光度法	ジフェニルカルバジド吸光度法	ジフェニルカルバジド吸光度法
		「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. 超純水 4. RO水 5. その他	RO水	超純水	イオン交換水	イオン交換水
		その他の場合は内容を記入				

■分析操作 : 吸光度法 を選択した場合						
装置	装置の種類	(選択)	1. 分光光度計 2. 光電光度計 3. その他	分光光度計	分光光度計	分光光度計
			「その他」を選択した場合、内容を記入			
	メーカー		メーカー名を記入	日立	日本分光株式会社	島津
	型式		型式を記入	V-730	UV-630	UV-1800
試料量			数値を入力(単位: mL)	10	40	10
pHの調整	(選択)	1. 水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)の添加 2. 硫酸(1+35)の添加 3. その他	水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)の添加	水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)の添加	水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)の添加	水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)の添加
			「その他」を選択した場合、内容を記入			
波長			数値を入力(単位: nm)	540	540	540
吸収セルの光路長			数値を入力(単位: mm)	100	10	50
吸収セルの材質	(選択)	1. ガラス 2. 石英 3. プラスチック 4. その他	ガラス製	ガラス製	ガラス製	石英製
			「その他」を選択した場合、内容を記入			

■検量線情報						
標準液の調製方法	(選択)	1. 市販の標準液 2. 自社調製	市販の標準液	市販の標準液	市販の標準液	自社調製
		「市販の標準液」を選択した場合、メーカー名を記入	富士フィルム和光純薬工業株式会社	富士フィルム和光純薬株式会社	関東化学株式会社	和光
		「自社調製」を選択した場合、調製の概要を記入				
標準液濃度			標準液の 濃度 および 単位 を記入	1000mg/L	1000 mg/L	100.3mg/L
検量線の種類	(選択)	1. 絶対検量線法 2. 標準添加法 3. 内標準法 4. その他	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法	絶対検量線法
			「その他」を選択した場合、内容を記入			
検量線の点数(ゼロ点も含む)			数値を記入	8	5	6
検量線の濃度単位	(選択)	1. μg 2. mg/L 3. その他の場合、直接入力	mg	μg	μg	μg
検量線の範囲(ゼロ点を除く)			最低濃度 : 数値を記入	0.0002	2	2
			最高濃度 : 数値を記入	0.005	20	50
検量線の指示値(ゼロ点を除く)			最低濃度の指示値(吸光度・シグナル強度等) : 数値を記入	0.034	0.0313(1回目)、0.0316(2回目)	0.0310079
			最高濃度の指示値(吸光度・シグナル強度等) : 数値を記入	0.822	0.3322(1回目)、0.3027(2回目)	0.15952
検量線の重みづけ	(選択)	1. 使用している 2. 使用していない	使用していない	使用していない	使用していない	使用していない
			使用している場合は種類を記入			
検量線の回帰式			回帰式を記入	y=164.2x+0.002	y=0.0167x-0.0022(1回目)、y=0.015x+0.0036(2回目)	Y=0.0315745X
						conc=62.224ABS-0.0744
相関係数、又は寄与率(決定係数)	(選択)	1. 相関係数(R) 2. 寄与率(決定係数)(R^2)	寄与率(決定係数)(R^2)	寄与率(決定係数)(R^2)	相関係数(R)	寄与率(決定係数)(R^2)
			数値を記入	1	0.9999(1回目)、1.000(2回目)	1.000
検量線の評価			最高濃度-最低濃度	0.0048	18	4
			最高濃度/最低濃度	25	10	5
			最高指示値-最低指示値	0.788	0.3009(1回目)、0.2711(2回目)	0.1285121
			最高指示値/最低指示値	24.17647059	10.61341853(1回目)、9.579113924(2回目)	5.144495435
			検量線比例評価値	0.967056824	1.061341853(1回目)、0.957911392(2回目)	1.028899087

■試験情報						
実試料の指示値		試料A 1回目:数値を記入(吸光度・シグナル強度等)	0.319	0.1331	0.0642122	0.065
		指示値位置	0.346715328	0.306441902	0.208151329	0.03985056
		試料A 2回目:数値を記入(吸光度・シグナル強度等)	0.311	0.1229	0.06626876	0.064
		指示値位置	0.336982968	0.275737508	0.221043506	0.03880523
		試料B 1回目:数値を記入(吸光度・シグナル強度等)	0.465	0.1959	0.095489222	0.095
		指示値位置	0.5243309	0.542781632	0.404220925	0.077210461
		試料B 2回目:数値を記入(吸光度・シグナル強度等)	0.461	0.1844	0.09986602	0.095
		指示値位置	0.51946472	0.504790221	0.43162174	0.077210461
空試験 (操作ブランク)	ブランク値の確認	(選択)	1. 確認している 2. 毎回のブランク値は確認していない	確認している	毎回のブランク値は確認していない	確認している
			「確認している」を選択した場合、 ブランクの濃度:数値を記入(単位:mg/L)	0		
	指示値		指示値(吸光度・シグナル強度等):数値を記入	0.000		-0.00197
	ブランク補正		1. 計算時に補正している 2. 補正していない	計算時に補正している	補正していない	計算時に補正している

★計算式		六価クロム(mg/L) = (吸光度A-吸光度B液-y切片)/傾き × 1000/試料量	六価クロム(mg/L) = (実試料の指示値-y切片) ÷ 傾き ÷ 分取量 = [0.1331 - (-0.0022)] ÷ 0.0167 ÷ 40	六価クロム(mg/L) = 実試料の濃度指示値(μg) ÷ 1000 × 1000 ÷ 検水量(mL)	六価クロム(mg/L) = [試料の濃度(μg) - ブランクの濃度(μg)] × 10^{-3} × $A777$ 量(mL)/分取量(mL) × 1000 (mL)/検水量(mL)	六価クロム(mg/L) = 0.172 × 1/0.08190 × 1/10
------	--	--	---	--	--	--

参考資料 アンケート一覧 事業所番号11～15

事業所番号		11	12	13	14	15
■基本的事項						
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
分析日		1回目:月日を入力	10月27日	11月11日	11月9日	11月12日
試料A、試料B で異なる場合は、並記		2回目:月日を入力	10月30日	11月16日	11月18日	11月12日
分析担当者の経験年数		経験年数(数値)を入力(端数については、四捨五入)	2	7	3	2
分析方法	(選択)	1. ジェニカルバジド吸光度法 2. プレウム原子吸光法 3. 電気加熱原子吸光法 6. ICP発光分析法 5. ICP質量分析法 6. 流れ分析法(ジェニカルバジド発色) 7. その他 「その他」を選択した場合、具体的な方法を記入	流れ分析法(ジェニカルバジド発色)	ジェニカルバジド吸光度法	ジェニカルバジド吸光度法	ジェニカルバジド吸光度法
使用した水	(選択)	1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 超純水 4. RO水 5. その他 その他の場合は内容を記入	超純水	イオン交換水	超純水	蒸留水

■分析操作 : 吸光度法 を選択した場合						
装置	装置の種類	(選択)	1. 分光光度計 2. 光電光度計 3. その他	分光光度計	分光光度計	分光光度計
			「その他」を選択した場合、内容を記入			
	メーカー		メーカー名を記入	株式会社島津製作所	日立	島津製作所
	型式		型式を記入	U-1800	U-2900	JASCO V-730
試料量			数値を入力(単位: mL)	40	40	10
pHの調整	(選択)	1. 水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)の添加 2. 硫酸(1+35)の添加 3. その他 「その他」を選択した場合、内容を記入	水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)の添加			水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)の添加
波長			数値を入力(単位: nm)	540	540	540
吸収セルの光路長			数値を入力(単位: mm)	10	10	50
吸収セルの材質	(選択)	1. ガラス 2. 石英 3. プラスチック 4. その他	ガラス製	ガラス製	ガラス製	ガラス製
			「その他」を選択した場合、内容を記入			

■検査線情報						
標準液の調製方法	(選択)	1. 市販の標準液 2. 自社調製 「市販の標準液」を選択した場合、メーカー名を記入 「自社調製」を選択した場合、調製の概要を記入	市販の標準液 富士フィルム和光純薬株式会社	市販の標準液 関東化学(1000 mg/Lの母液として)	市販の標準液 関東化学	市販の標準液 関東化学株式会社
標準液濃度		標準液の濃度 および 単位 を記入	100mg/L(呼称濃度) 100.3mg/L(値付け結果)	10 mg/L(母液1000 mg/Lを100倍希釈)	1000 mg/L	99.6 mg/L
検査線の種類	(選択)	1. 絶対検査線法 2. 標準添加法 3. 内標準法 4. その他 「その他」を選択した場合、内容を記入	絶対検査線法	絶対検査線法	絶対検査線法	絶対検査線法
検査線の点数(ゼロ点も含む)			数値を記入	6	5	7
検査線の濃度単位	(選択)	1. μg 2. mg/L 3. その他の場合、直接入力	mg/L	μg	μg	μg
検査線の範囲(ゼロ点を除く)		最低濃度 : 数値を記入 最高濃度 : 数値を記入	0.0100 0.5015	4 20	2 50	0.2 10
検査線の指示値(ゼロ点を除く)		最低濃度の指示値(吸光度・シグナル強度等) : 数値を記入 最高濃度の指示値(吸光度・シグナル強度等) : 数値を記入	4296 56487	0.0632 0.3353	0.033 0.816	0.019 0.829
検査線の重みづけ	(選択)	1. 使用している 2. 使用していない 使用している場合は種類を記入	使用していない	使用していない	使用していない	使用していない
検査線の回帰式		回帰式を記入	$y=a+bx$ y =濃度 x =ピーク高さ $a=-30240E-002$ $b=9.4172E-4$	$y=0.00001+2+0.01668x+0.00000$	$\text{Conc.}=61.300 \times \text{ABS} - 0.079$	吸光度=0.0830 * 含有量+0.0003
相関係数、又は寄与率(決定係数)	(選択)	1. 相関係数(R) 2. 寄与率(決定係数)(R^2) 数値を記入	相関係数(R) 1.0000	寄与率(決定係数)(R^2) 0.99982	寄与率(決定係数)(R^2) 1	寄与率(決定係数)(R^2) 1
検査線の評価		最高濃度-最低濃度 最高濃度/最低濃度 最高指示値-最低指示値 最高指示値/最低指示値 検査線比例評価値	0.4915 50.15 52191 13.14874302 0.262188295	16 5 0.2721 5.305379747 1.061075949	48 25 0.783 24.72727273 0.989090909	9.8 50 0.81 43.63157895 0.872631579

試験情報						
実試料の指示値	試料A 1回目:数値を記入(吸光度・シグナル強度等)		23826	0.1290	0.134	0.163
	指示値位置		0.345743268	0.196242171	0.12377451	0.173703257
	試料A 2回目:数値を記入(吸光度・シグナル強度等)		34485	0.1279	0.133	0.249
	指示値位置		0.534441553	0.192961527	0.12254902	0.277442702
	試料B 1回目:数値を記入(吸光度・シグナル強度等)		24328	0.1916	0.201	0.164
	指示値位置		0.354630269	0.38294065	0.205882353	0.17490953
	試料B 2回目:数値を記入(吸光度・シグナル強度等)		34850	0.1920	0.2	0.244
	指示値位置		0.540903217	0.384133612	0.204656863	0.271411339
空白試験 (操作ブランク)	ブランク値の確認	(選択) 1. 確認している 2. 毎回のブランク値は確認していない	確認している	毎回のブランク値は確認していない	確認している	毎回のブランク値は確認していない
	ブランクの濃度(mg/L)	「確認している」を選択した場合、 ブランクの濃度:数値を記入(単位:mg/L)	0.0004	0	0	0
	指示値	指示値(吸光度・シグナル強度等):数値を記入	3253	0	0	0
	ブランク補正	1. 計算時に補正している 2. 補正していない	補正していない	計算時に補正している		補正していない
★計算式		六価クロム(mg/L)=[実試料の濃度指示値-試料ブランクの濃度指示値]÷0.1941-0.0130=0.1811	六価クロム(mg/L)=実試料の濃度指示値(μg)×1000÷分取量(mL)÷1000	六価クロム(mg/L)=[実試料の濃度指示値(μg)-ブランク試験の濃度指示値(μg)]/試料分取量(mL)=(8.106-0)/40=0.203(μg/mL)	六価クロム(mg/L)=[(実試料)÷含有量/分取量×希釈倍率=1.96139/10×1÷0.196]	六価クロム(mg/L)=[(実試料の指示値-ブランク試験の指示値)/検査線の傾き×定容量]/(分取量×定容量)=[(0.080-0)/(0.0848)×50]/(5×50)