

平成 23 年度
分析試料クロスチェック結果報告書
ー水中の全窒素及び全りんー

平成 24 年 4 月

神奈川県環境計量協議会 技術部会

目次

はじめに	2
1. クロスチェックの実施要領	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	6
4. z_i スコア、昇順バーチャート及びユーデンプロット	22
4. 1 z_i スコアによる評価	22
4. 2 z_i スコア、昇順バーチャート及びユーデンプロットの結果	24
4. 3 試験所間 (S_i) 及び試験所内 (D_i) の算出方法	32
4. 4 単純評価	32
4. 5 複合評価	33
4. 6 信頼域だ円	34
5. 1 回目及び2 回目測定と比較	35
5. 1 比較の方法	35
5. 2 全窒素 試料A	36
5. 3 全窒素 試料B	37
5. 4 全りん 試料A	38
5. 5 全りん 試料B	39
6. アンケートの集計及び解析	40
6. 1 試験日	40
6. 2 試験者の経験年数	42
6. 3 試験方法	42
6. 4 試料の希釈等に使用した水	43
6. 5 標準原液の調製	43
6. 6 検量線	44
6. 7 操作ブランク	46
7. おわりに	48
参考文献	50
平成23年度 分析試料クロスチェック 参加事業所	51

平成 23 年度分析試料クロスチェック結果報告書

－水中の全窒素及び全りん－

神奈川県環境計量協議会技術部会

はじめに

本年度は、昨年同様、埼玉県環境計量協議会技術委員会の共同実験に参加し、神環協としてのデータについては神環協技術部会が報告書の取りまとめることとなった。

技能試験の実施及び評価方法は、JIS K 0043 や JIS Z 8405 (ISO 13528) を基に実施される。具体的な解析方法は、APLAC 及び JNLA で行なった共同実験を参考にした藤井 (2000) の文献^{1) 2) 3)} の方法を基に実施されていることが多い。

その内容のなかで、まず外れ値の棄却を簡易的に行うため、四分位数法を採用している。この方法は、試験所数がかかなり多いときには有効であるが、試験所数が数十事業所と少数の場合、 Q_3-Q_1 に 0.7413 を掛けて標準偏差を推定する四分位数法では、情報量が減少するため、正規分布で推定するには無理があるように思われる。少数のデータで正規分布を推測する訳であるから、データをなるべく残して t 分布で評価したほうが比較的良好い。

そこで、今回 21 事業所の参加なので、四分位数法を採用せずに、JIS Z 8402-2 (ISO 5725-2) の数値的な外れ値の検定方法のうち、環境省、厚生労働省の精度管理 (技能試験) で採用している、グラップズの検定を利用した。残ったデータで ISO 5479 の正規性の総括的検定のうち、シャピロ-ウィルク検定を採用して、正規性の確認を行なった。その後で t 分布を用いて、 z スコアを算出した。評価方法としては、 z スコアと同じように利用できる。

さらに、昨年、金藤他 (2011) の報告⁴⁾ にあった、“濃度が異なる二つの試験物質の試験に基づく評価”を採用した。この方法は、従来、複合評価図を作成するとき、濃度を近接させた試料 A 及び試料 B の濃度が同じような扱いで、座標に対して 45° の角度を基に作成していた。しかし、実際は試料 A と試料 B は、濃度に差があり複合評価図と信頼域だ円にずれが生じる。この 45° の角度を固定せずに、報告にある相関係数及び試料 A、B の各標準偏差を用いて角度を決める方法に従った。

データの報告に際し、1 回目及び 2 回目の測定を、日にちを変えて報告して頂いた。1 回目と 2 回目の平均値などにして取り扱う方法もあるが、JIS Z 8402-1 (ISO 5725-1) における“併行条件”の定義の一つである“短時間のうちに独立な測定結果を得る”に適合しないので、併行条件であるとは解釈しなかった。1 回目と 2 回目の比較は、平均値の差の検定を行なった。1 回目と 2 回目のデータ結果をそれぞれひとまとめにした“対応のない検定”と各事業所の 1 回目と 2 回目の影響も踏まえた“対応のある検定”の両方を行なった。

以上、主な変更点や採用した内容を示したが、詳細は各箇所で説明する。

なお、グラフの作成、計算に関しては、オープンソースでフリーソフトウェアの統計プログラミング言語である R 言語を用いた。R 言語は無保証であるが、多数の書籍も出版され、大学などの研究室でも多く利用され、信頼性は高いものである。

1. クロスチェックの実施要領

- 1) 試験項目 全窒素及び全りん
- 2) 試験方法 T-N (JIS K 0102-2008 「工場排水試験方法」 45.などによる)
T-P (JIS K 0102-2008 「工場排水試験方法」 46.3 などによる)
- 3) 送付試料 水溶液 2 試料 (試料量各約 500mL)
- 4) 調製濃度 環境濃度レベルを想定
T-N : 1~50 mg/L T-P : 0.1~5 mg/L
- 5) 実施方法 両試料について、日を変えて 2 回測定する (各項目計 4 データ)

2. 試料の設定目標濃度及び調製方法

1) 試料 A

設定目標濃度 T-N 11 mg/L

T-P 1.2 mg/L

(硫酸 : 0.05 mol/L)

調製方法 硝酸カリウム (特級 99.5%) 3.990g、りん酸二水素カリウム (pH 標準液用 99.6%) 0.265g、硫酸 (特級 96.6%) 138mL を量りとり、超純水に溶解して全量を 50L とした。(関東化学株式会社により調製)

(参考) 関東化学株式会社による分析結果

T-N : 11.1 mg/L T-P : 1.18 mg/L

2) 試料 B

設定目標濃度 T-N 13 mg/L

T-P 1.4 mg/L

(硫酸 : 0.05 mol/L, 塩化ナトリウム : 5,000 mg/L)

調製方法 硝酸カリウム (特級 99.5%) 4.716g、りん酸二水素カリウム (pH 標準液用 99.6%) 0.309g、硫酸 (特級 96.6%) 138mL、塩化ナトリウム (特級 99.9%) 250.01g を量りとり、超純水に溶解して全量を 50L とした。(関東化学株式会社により調製)

(参考) 関東化学株式会社による分析結果

T-N : 13.3 mg/L T-P : 1.39 mg/L

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。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”。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”。

正規性の検定は、ISO 5479 8 Omnibus test 8.2 Shapiro-Wilk test に従った。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”。

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) ヒストグラムの主な見方

ヒストグラムは、全データのヒストグラム及び検定棄却後のヒストグラム（検定を繰り返し終了した時点でのデータ棄却後のヒストグラム）を表示してある。全データのヒストグラムは、 y 軸が度数の場合と、確率密度の 2 種類載せた。度数はヒストグラムに対応し、確率密度は標本平均、標本標準偏差から算出した正規分布に対応している。確率密度に対して x 軸が濃度の場合、厳密にいうと正規分布の確率密度関数の全積分が 1 にならないが、ヒストグラムの見やすさを優先して x 軸を濃度にした。

全データでグラッブズの検定が終了すれば、検定棄却後のヒストグラムは載せていない。

2) 統計量及び検定結果の主な見方

① グラッブズの外れ値検定：

グラッブズの検定が終了するまでの結果を載せた。

G は、グラッブズ検定の検定統計量を表し、添字の 1, 2, …, 20, 21 は、データの順位を表し、高い数字ほどデータは高くなる。

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。具体的には、有意水準 0.05 (5%) で検定したので、 p 値が 0.05 以上で帰無仮説を棄却しないで、0.05 未満で棄却した。

p 値の数値の後の (H) は、高いデータ値の p 値を採用していることを表し、(L) は、低いデータ値の p 値を採用していることを表している。

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す。

p 値は、グラッブズの検定と同様である。

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 "b₁" 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、 β_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)⁴⁾ の方法 (4.3 参照) による角度を示す。試料 A、試料 B の中で、 z_t スコアが $|z_t| > 3$ になる測定値がある場合、その値に対応する測定値も除いて計算を行なった。単位はラジアン。

3. 2 解析結果

3. 2. 1 全窒素 試料A 1回目

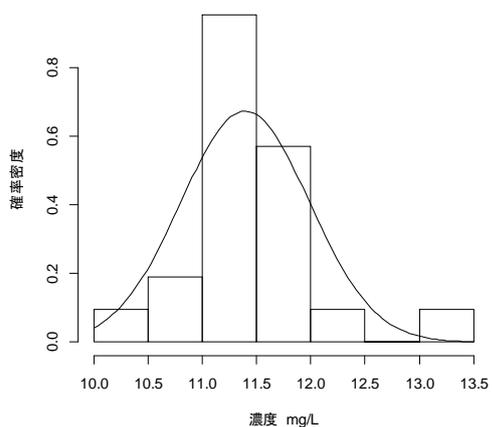
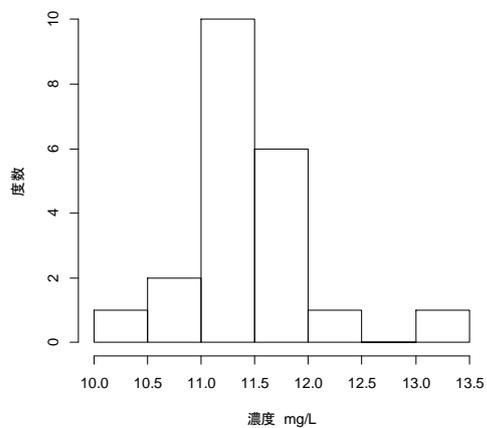


図 3-1 全データのヒストグラム

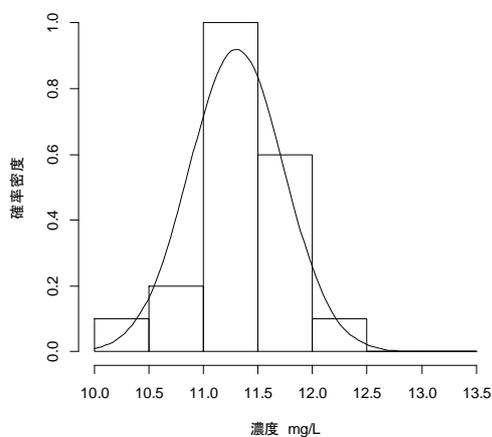


図 3-2 検定棄却後のヒストグラム

表 3-1 全データの統計量及び検定結果

平均値	11.40 mg/L
標準偏差	0.593 mg/L
変動係数	5.2 %
最小値	10.36 mg/L
最大値	13.21 mg/L
グラッブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 1.747 \quad G_{21} = 3.060$ p 値 = 0.004195 (H)
	$n = 20$ $G_1 = 2.178 \quad G_{20} = 1.717$ p 値 = 0.208 (L)
歪度 b_1	1.02
尖度 b_2-3	2.03

表 3-2 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	11.31 mg/L
標準偏差	0.434 mg/L
変動係数	3.8 %
最小値	10.36 mg/L
最大値	12.05 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9623$ p 値 = 0.5898
歪度 b_1	-0.32
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.77$
尖度 b_2-3	-0.39
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.18

3. 2. 2 全窒素 試料B 1回目

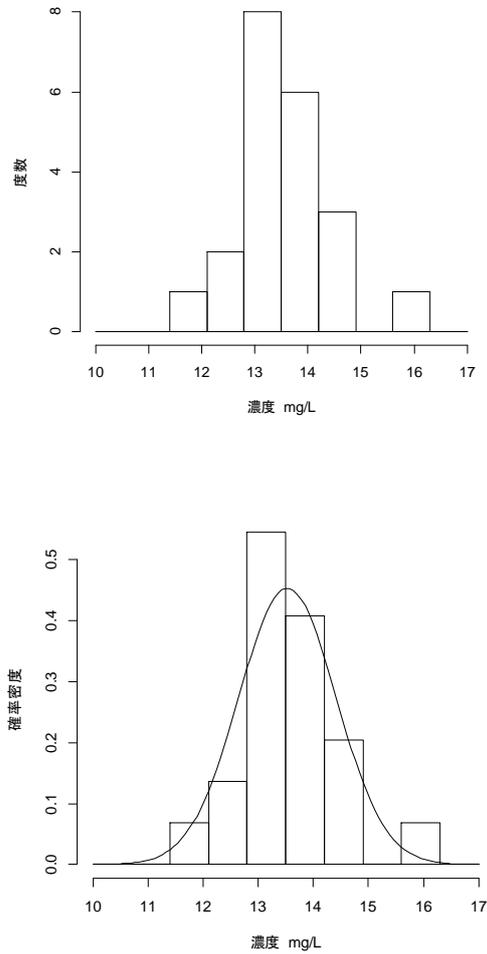


図 3-3 全データのヒストグラム

表 3-3 全データの統計量及び検定結果

平均値	13.53 mg/L
標準偏差	0.880 mg/L
変動係数	6.5 %
最小値	11.97 mg/L
最大値	15.74 mg/L
グループズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 1.771 \quad G_{21} = 2.512$ p 値 = 0.06657 (H)
	$n = 21$ $G_1, G_2 = 0.689$ $G_{20}, G_{21} = 0.532$ p 値 = 0.08593 (H)
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9585$ p 値 = 0.4866
歪度 b_1	0.37
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.76$
尖度 b_2-3	0.23
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	1.17

3. 2. 3 全窒素 試験所間 (S_i) $B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$ 1 回目

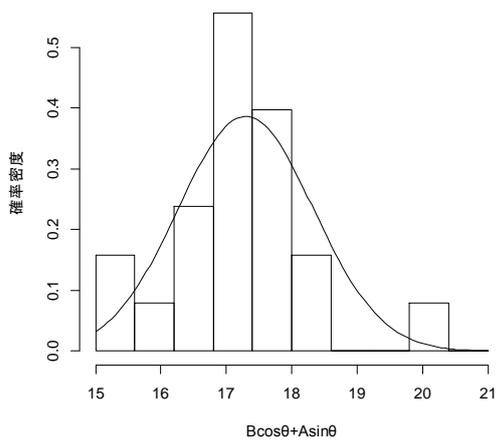
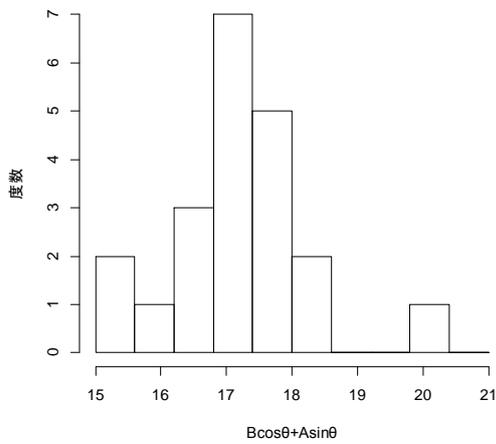


図 3-4 全データのヒストグラム

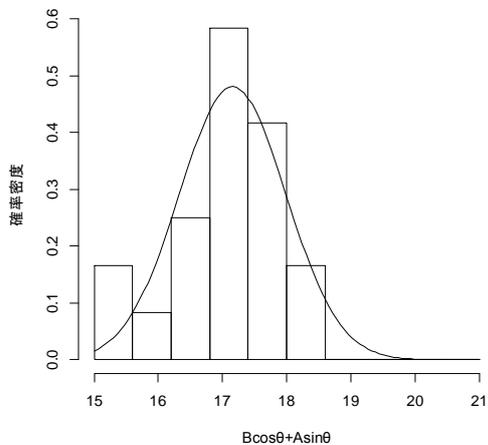


図 3-5 検定棄却後のヒストグラム

表 3-4 全データの統計量及び検定結果

θ	0.156π
平均値	17.30
標準偏差	1.033
変動係数	6.0%
最小値	15.53
最大値	20.10
グラッブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 1.708 \quad G_{21} = 2.715$ p 値 = 0.02736 (H)
	$n = 20$ $G_1 = 1.957 \quad G_{20} = 1.679$ p 値 = 0.4094 (L)
歪度 b_1	0.52
尖度 b_2-3	0.75

表 3-5 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	17.16
標準偏差	0.830
変動係数	4.8%
最小値	15.53
最大値	18.55
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9433$ p 値 = 0.2764
歪度 b_1	-0.39
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.77$
尖度 b_2-3	-0.50
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.18

3. 2. 4 全窒素 試験所内 (D_i) - $B\sin\theta + A\cos\theta$ 1 回目

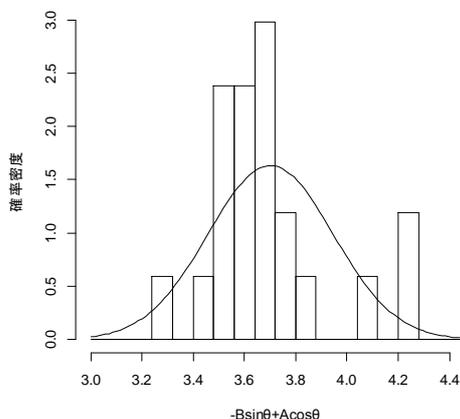
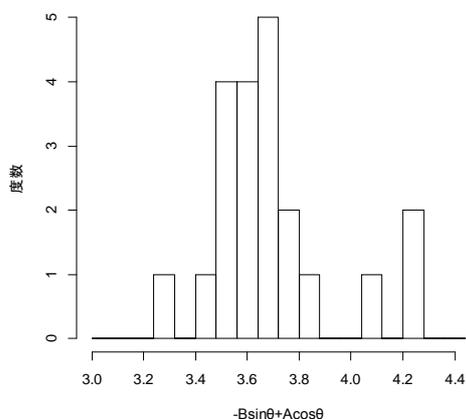


図 3-6 全データのヒストグラム

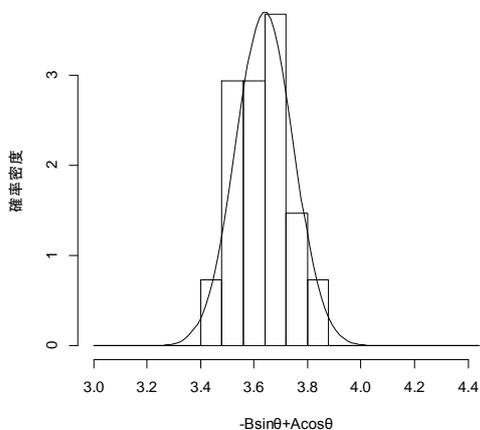


図 3-7 検定棄却後のヒストグラム

表 3-6 全データの統計量及び検定結果

θ	0.156π
平均値	3.70
標準偏差	0.244
変動係数	6.6 %
最小値	3.27
最大値	4.26
グラブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 1.785 \quad G_{21} = 2.305$ p 値 = 0.1457 (H)
	$n = 21$ $G_1, G_2 = 0.762$ $G_{20}, G_{21} = 0.460$ p 値 = 0.02627 (H)
	$n = 19$ $G_1 = 2.172 \quad G_{19} = 2.679$ p 値 = 0.02524 (H)
	$n = 18$ $G_1 = 2.584 \quad G_{18} = 1.680$ p 値 = 0.03473 (L)
	$n = 17$ $G_2 = 1.854 \quad G_{18} = 1.940$ p 値 = 0.3486 (H)
歪度 b_1	0.87
尖度 b_2-3	0.28

表 3-7 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	3.64
標準偏差	0.108
変動係数	3.0 %
最小値	3.44
最大値	3.85
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9844$ p 値 = 0.9866
歪度 b_1	0.13
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.82$
尖度 b_2-3	-0.84
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.24

3. 2. 5 全窒素 試料A 2回目

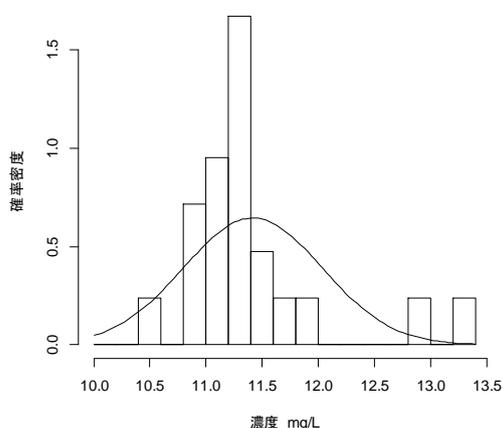
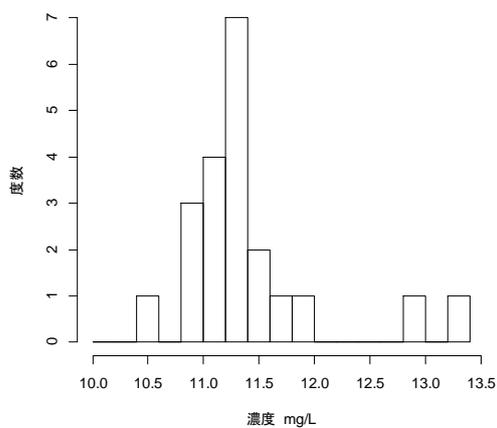


図 3-8 全データのヒストグラム

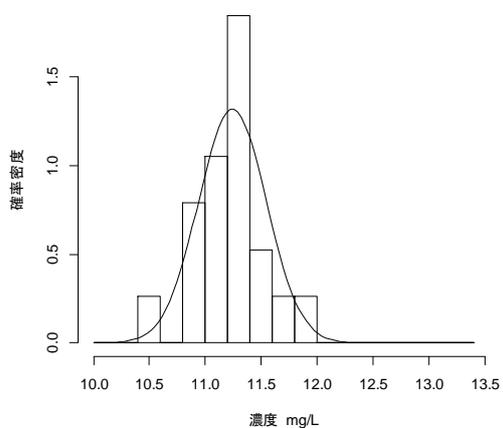


図 3-9 検定棄却後のヒストグラム

表 3-8 全データの統計量及び検定結果

平均値	11.42 mg/L
標準偏差	0.620 mg/L
変動係数	5.4 %
最小値	10.58 mg/L
最大値	13.22 mg/L
グループズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 1.349 \quad G_{21} = 2.912$ p 値 = 0.009991 (H)
	$n = 20$ $G_1 = 1.575 \quad G_{20} = 3.326$ p 値 = 0.0004505 (H)
	$n = 19$ $G_1 = 2.189 \quad G_{19} = 2.370$ p 値 = 0.09675 (H)
歪度 b_1	1.67
尖度 b_{2-3}	2.24

表 3-9 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	11.24 mg/L
標準偏差	0.303 mg/L
変動係数	2.7 %
最小値	10.58 mg/L
最大値	11.96 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9425$ p 値 = 0.2924
歪度 b_1	0.32
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.79$
尖度 b_{2-3}	0.53
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	1.16

3. 2. 6 全窒素 試料B 2回目

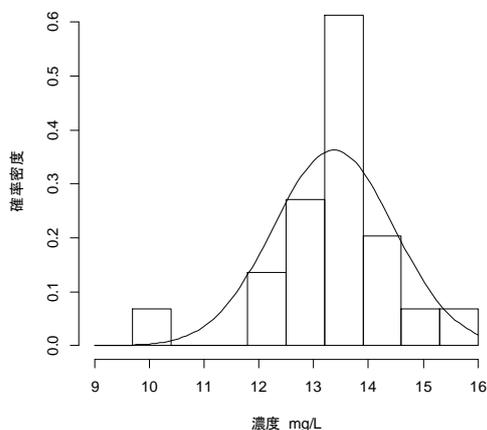
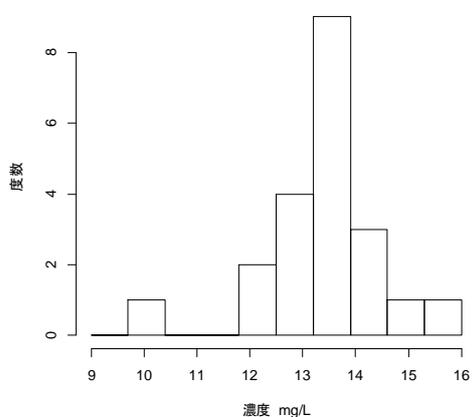


図 3-10 全データのヒストグラム

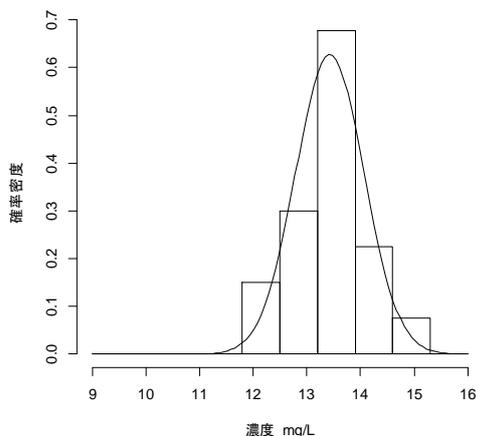


図 3-11 検定棄却後のヒストグラム

表 3-10 全データの統計量及び検定結果

平均値	13.36 mg/L
標準偏差	1.100 mg/L
変動係数	8.2 %
最小値	9.93 mg/L
最大値	15.61 mg/L
グループズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 3.122 \quad G_{21} = 2.041$ $p \text{ 値} = 0.002796 \text{ (L)}$
	$n = 20$ $G_2 = 1.771 \quad G_{21} = 2.630$ $p \text{ 値} = 0.03617 \text{ (H)}$
	$n = 19$ $G_2 = 2.023 \quad G_{20} = 1.953$ $p \text{ 値} = 0.3155 \text{ (L)}$
歪度 b_1	-1.03
尖度 b_{2-3}	2.63

表 3-11 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	13.43 mg/L
標準偏差	0.636 mg/L
最小値	12.14 mg/L
最大値	14.67 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9705$ $p \text{ 値} = 0.7869$
歪度 b_1	-0.22
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.79$
尖度 b_{2-3}	-0.27
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.20

3. 2. 7 全窒素 試験所間 (S_i) $B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$ 2 回目

表 3-12 全データの統計量及び検定結果

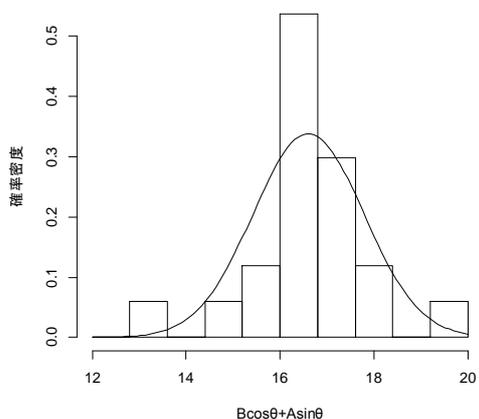
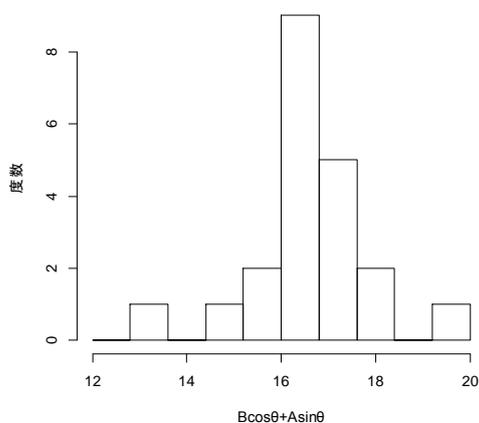


図 3-12 全データのヒストグラム

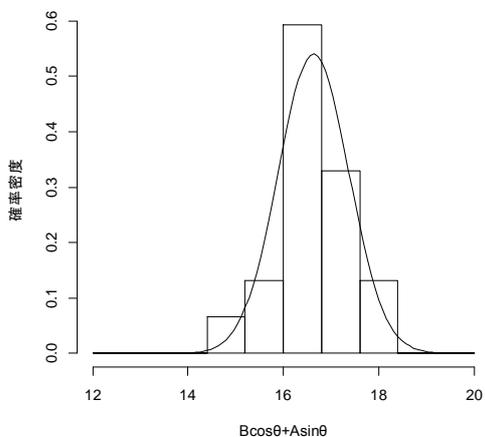


図 3-13 検定棄却後のヒストグラム

θ	0.119π
平均値	16.60
標準偏差	1.182
変動係数	7.1 %
最小値	13.35
最大値	19.35
グラッブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 2.751 \quad G_{21} = 2.325$ p 値 = 0.02304 (L)
	$n = 20$ $G_2 = 1.707 \quad G_{21} = 2.746$ p 値 = 0.02079 (H)
	$n = 19$ $G_2 = 1.993 \quad G_{20} = 2.343$ p 値 = 0.1073 (H)
歪度 b_1	-0.34
尖度 b_2-3	1.57

表 3-13 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	16.63
標準偏差	0.738
変動係数	4.4 %
最小値	15.16
最大値	18.36
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9628$ p 値 = 0.6295
歪度 b_1	0.16
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.79$
尖度 b_2-3	0.24
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	1.16

3. 2. 8 全窒素 試験所内 (D_i) - $B\sin\theta + A\cos\theta$ 2回目

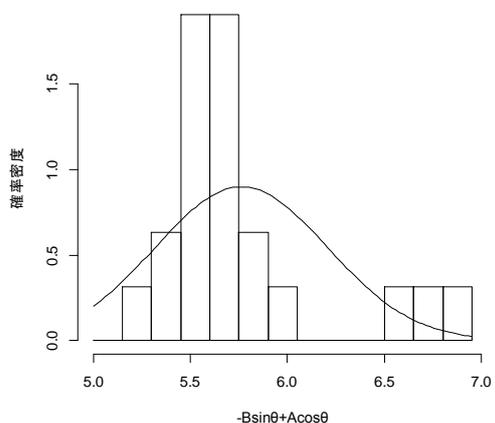
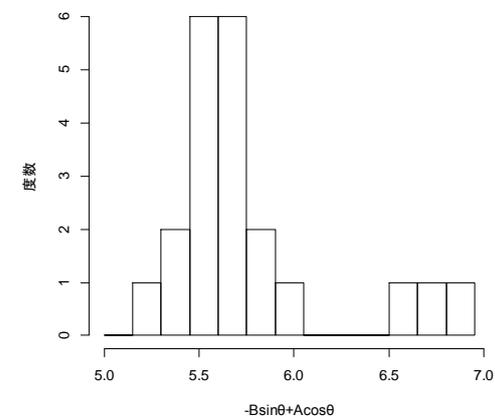


図 3-14 全データのヒストグラム

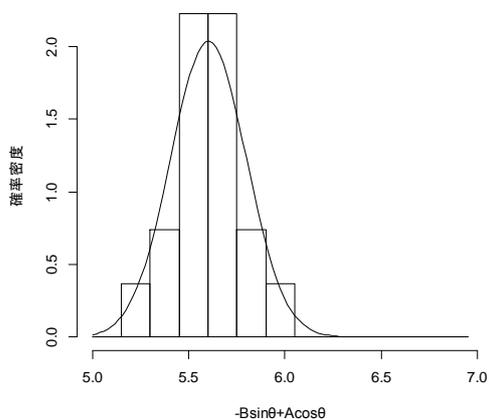


図 3-15 検定棄却後のヒストグラム

表 3-14 全データの統計量及び検定結果

θ	0.119π
平均値	5.76
標準偏差	0.443
変動係数	7.7 %
最小値	5.21
最大値	6.88
グラップズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 1.253 \quad G_{21} = 2.518$ p 値 = 0.06494 (H)
	$n = 21$ $G_1, G_2 = 0.859$ $G_{20}, G_{21} = 0.419$ p 値 = 0.01206 (H)
	$n = 19$ $G_1 = 1.484 \quad G_{19} = 3.207$ p 値 = 0.0008787 (H)
	$n = 18$ $G_1 = 2.015 \quad G_{18} = 1.964$ p 値 = 0.3009 (L)
歪度 b_1	1.31
尖度 b_2-3	0.65

表 3-15 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	5.60
標準偏差	0.196
変動係数	3.5 %
最小値	5.21
最大値	5.99
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9854$ p 値 = 0.9887
歪度 b_1	0.04
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.80$
尖度 b_2-3	-0.55
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.22

3. 2. 9 全りん 試料A 1回目

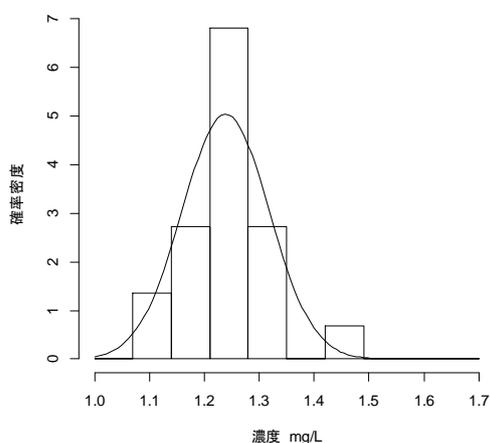
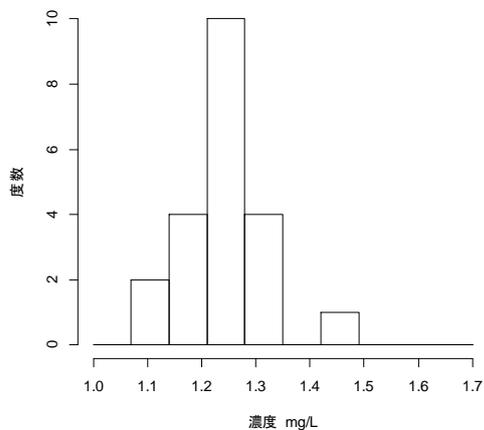


図 3-16 全データのヒストグラム

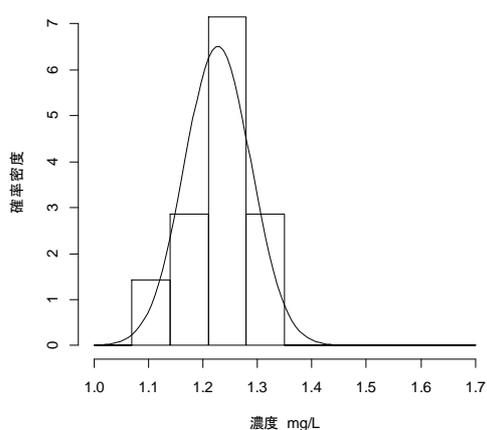


図 3-17 検定棄却後のヒストグラム

表 3-16 全データの統計量及び検定結果

平均値	1.239 mg/L
標準偏差	0.0792 mg/L
変動係数	6.4 %
最小値	1.121 mg/L
最大値	1.466 mg/L
グラッブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 1.488 \quad G_{21} = 2.871$ p 値 = 0.01252 (H)
	$n = 20$ $G_1 = 1.739 \quad G_{20} = 1.710$ p 値 = 0.7307 (L)
歪度 b_1	0.95
尖度 b_2-3	0.96

表 3-17 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	1.227 mg/L
標準偏差	0.0612 mg/L
変動係数	5.0 %
最小値	1.121 mg/L
最大値	1.332 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9482$ p 値 = 0.3406
歪度 b_1	0.13
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.77$
尖度 b_2-3	-0.95
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.18

3. 2. 10 全りん 試料B 1回目

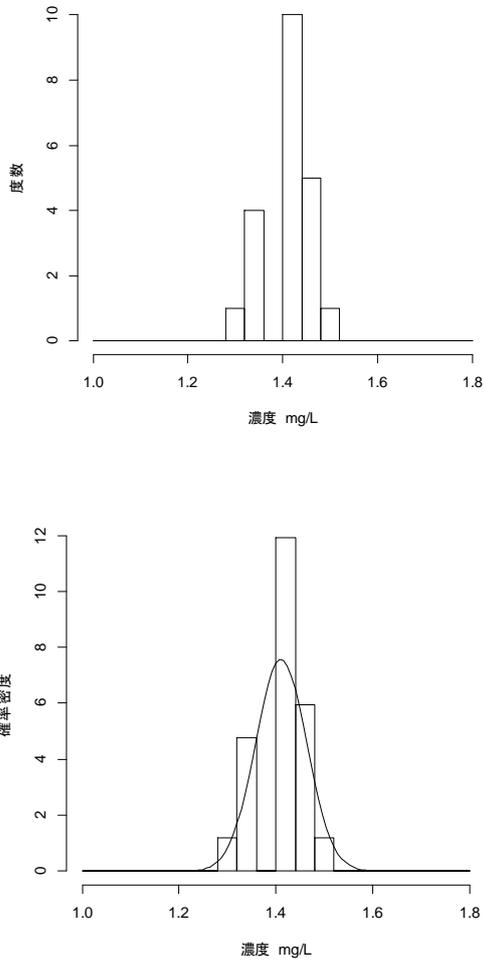


図 3-18 全データのヒストグラム

表 3-18 全データの統計量及び検定結果

平均値	1.411 mg/L
標準偏差	0.0526 mg/L
変動係数	3.7 %
最小値	1.291 mg/L
最大値	1.516 mg/L
グラッブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 2.275 \quad G_{21} = 2.001$ p 値 = 0.1617 (L)
	$n = 21$ $G_1, G_2 = 0.586$ $G_{20}, G_{21} = 0.723$ p 値 = 0.1804 (L)
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.925$ p 値 = 0.1095
歪度 b_1	-0.50
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.76$
尖度 $b_2 - 3$	-0.23
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.16

3. 2. 11 全りん 試験所間 (S_i) $A_i \cos \theta + B_i \sin \theta$ 1回目

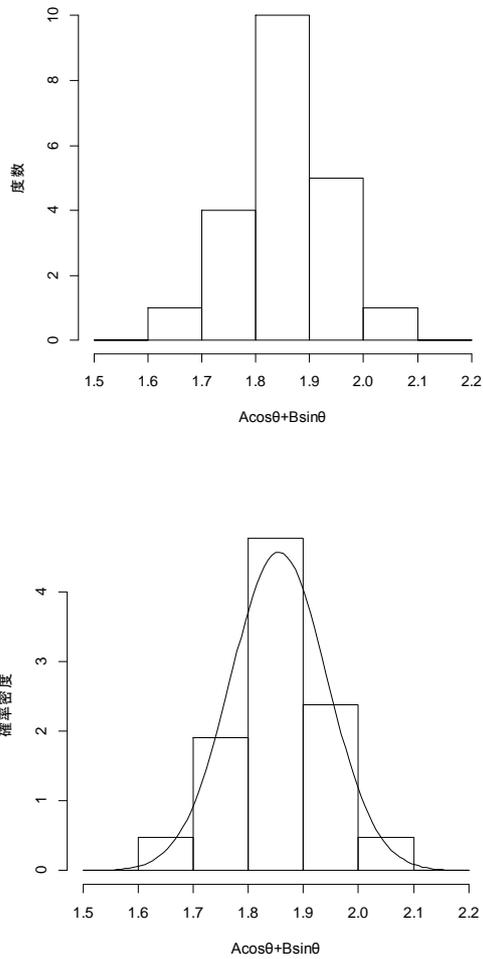


図 3-19 全データのヒストグラム

表 3-19 全データの統計量及び検定結果

θ	0.222π
平均値	1.856
標準偏差	0.0873
変動係数	4.7 %
最小値	1.688
最大値	2.052
グラッブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 1.915 \quad G_{21} = 2.248$ p 値 = 0.1771 (H)
	$n = 21$ $G_1, G_2 = 0.700$ $G_{20}, G_{21} = 0.595$ p 値 = 0.2032 (H)
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9839$ p 値 = 0.9698
歪度 b_1	0.17
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.76$
尖度 $b_2 - 3$	-0.38
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.16

3. 2. 12 全りん 試験所内 (D_i) $-A_i \sin \theta + B_i \cos \theta$ 1回目

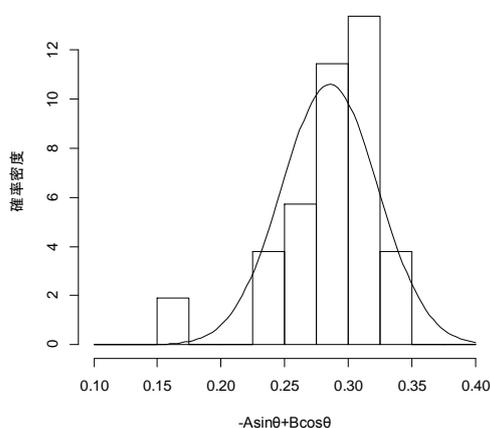
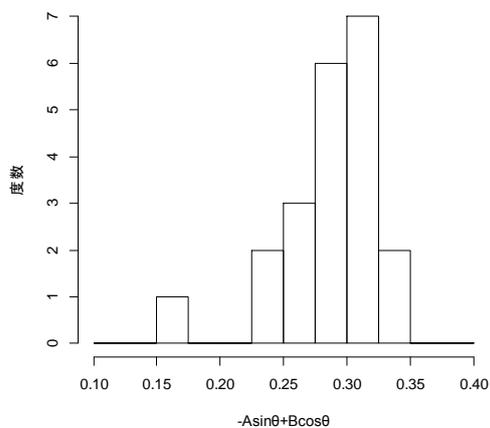


図 3-20 全データのヒストグラム

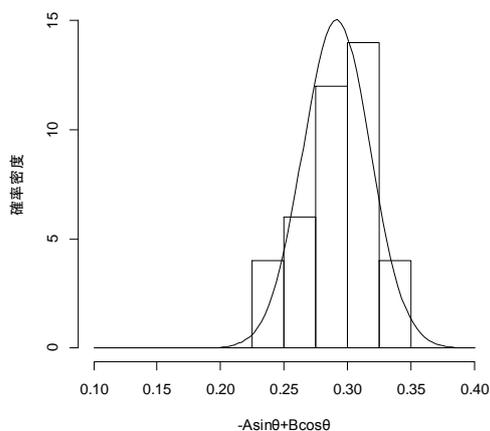


図 3-21 検定棄却後のヒストグラム

表 3-20 全データの統計量及び検定結果

θ	0.222π
平均値	0.285
標準偏差	0.0377
変動係数	13.2 %
最小値	0.166
最大値	0.327
グループズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 3.176 \quad G_{21} = 1.106$ p 値 = 0.001943 (L)
	$n = 20$ $G_2 = 2.104 \quad G_{21} = 1.345$ p 値 = 0.2644 (L)
歪度 b_1	-1.53
尖度 b_2-3	2.33

表 3-21 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.291
標準偏差	0.0265
変動係数	9.1 %
最小値	0.236
最大値	0.327
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9133$ p 値 = 0.07354
歪度 b_1	-0.66
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.77$
尖度 b_2-3	-0.63
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.18

3. 2. 13 全りん 試料A 2回目

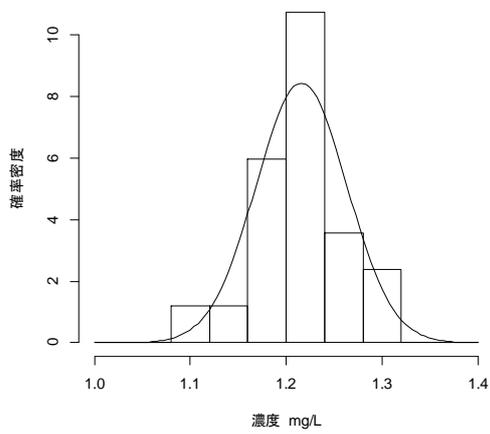
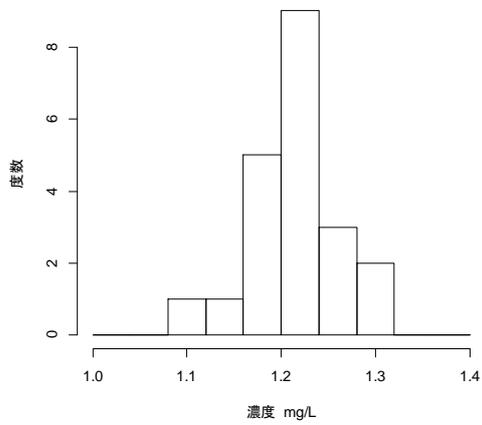


図 3-22 全データのヒストグラム

表 3-22 全データの統計量及び検定結果

平均値	1.216 mg/L
標準偏差	0.0473 mg/L
変動係数	3.9 %
最小値	1.107 mg/L
最大値	1.303 mg/L
グラブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 2.300 \quad G_{21} = 1.841$ p 値 = 0.148 (L)
	$n = 21$ $G_1, G_2 = 0.634$ $G_{20}, G_{21} = 0.630$ p 値 = 0.3177 (L)
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9783$ p 値 = 0.8992
歪度 b_1	-0.05
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.76$
尖度 $b_2 - 3$	-0.26
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.16

3. 2. 14 全りん 試料B 2回目

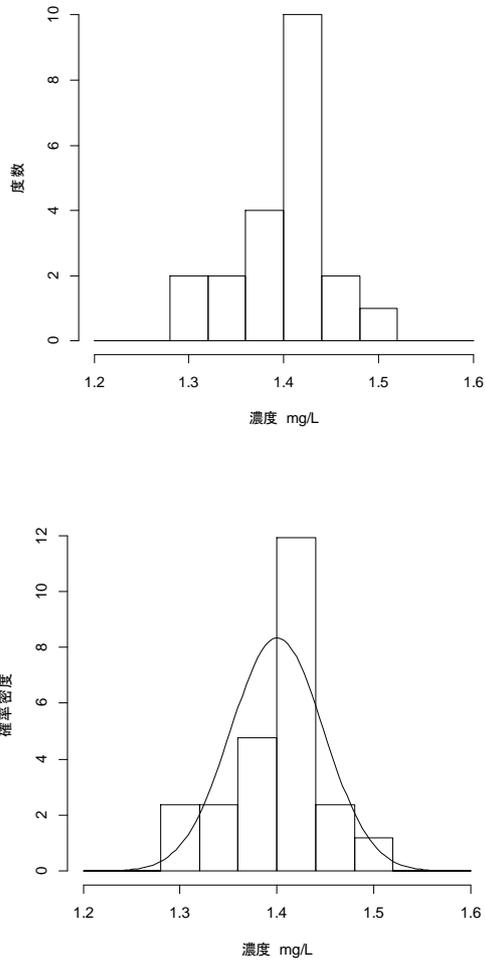


図 3-23 全データのヒストグラム

表 3-23 全データの統計量及び検定結果

平均値	1.400 mg/L
標準偏差	0.0478 mg/L
変動係数	3.4 %
最小値	1.305 mg/L
最大値	1.499 mg/L
グラッブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 1.993 \quad G_{21} = 2.066$ p 値 = 0.3167 (H)
	$n = 21$ $G_1, G_2 = 0.584$ $G_{20}, G_{21} = 0.694$ p 値 = 0.5484 (H)
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9602$ p 値 = 0.5199
歪度 b_1	-0.31
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.76$
尖度 $b_2 - 3$	-0.36
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.16

3. 2. 15 全りん 試験所間 (S_i) $B\cos\theta + A\sin\theta$ 2回目

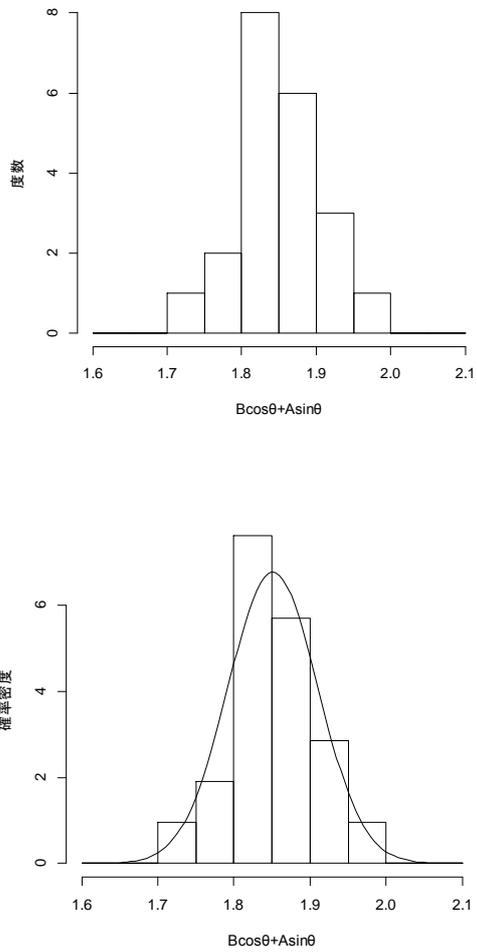


図 3-24 全データのヒストグラム

表 3-24 全データの統計量及び検定結果

θ	0.247π
平均値	1.851
標準偏差	0.0588
変動係数	3.2 %
最小値	1.707
最大値	1.983
グラッブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 2.451 \quad G_{21} = 2.235$ p 値 = 0.08474 (L)
	$n = 21$ $G_1, G_2 = 0.603$ $G_{20}, G_{21} = 0.600$ p 値 = 0.2229 (L)
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9776$ p 値 = 0.8869
歪度 b_1	-0.08
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.76$
尖度 $b_2 - 3$	0.40
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	1.17

3. 2. 16 全りん 試験所内 (D_i) - $B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$ 2回目

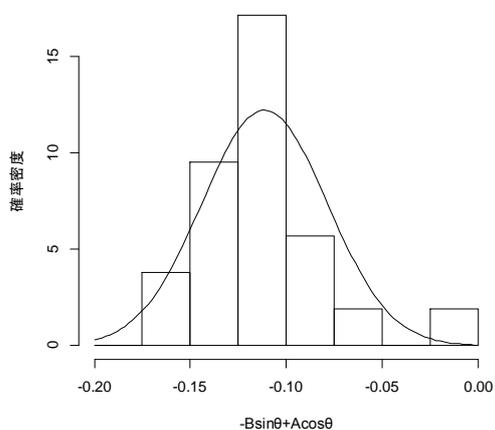
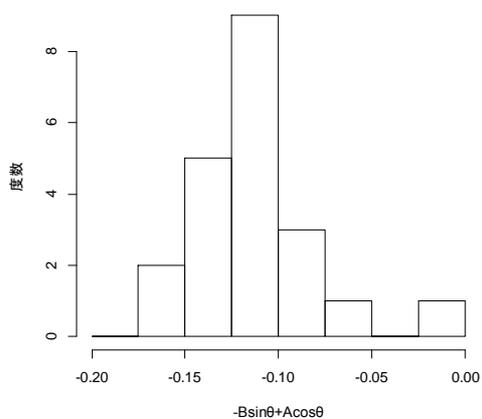


図 3-25 全データのヒストグラム

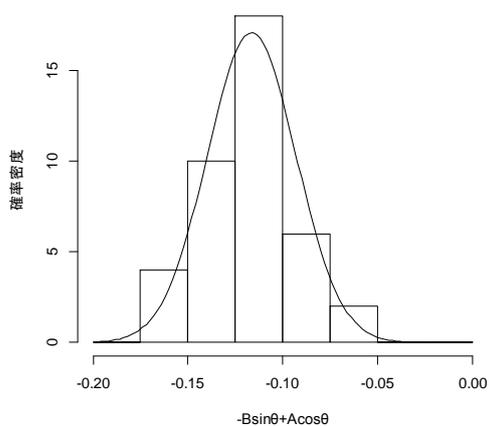


図 3-26 検定棄却後のヒストグラム

表 3-25 全データの統計量及び検定結果

θ	0.247π
平均値	-0.111
標準偏差	0.0326
変動係数	29.4 %
最小値	-0.153
最大値	-0.009
グループズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 1.265 \quad G_{21} = 3.124$ p 値 = 0.002762 (H)
	$n = 20$ $G_1 = 1.548 \quad G_{20} = 2.210$ p 値 = 0.187 (H)
歪度 b_1	1.38
尖度 b_2-3	2.13

表 3-26 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	-0.116
標準偏差	0.0233
変動係数	20.1 %
最小値	-0.153
最大値	-0.065
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9697$ p 値 = 0.7487
歪度 b_1	0.42
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.77$
尖度 b_2-3	-0.53
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.18

4. zスコア、昇順バーチャート及びクーデンプロット

4. 1 zスコアによる評価

4. 1. 1 zスコアの計算

従来のzスコアは次の計算式により求める。

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

また、四分位数法より、報告値を最小値から最大値へと昇順に並べ、四分位数(Q1, Q2, Q3)を求めて、zスコアを算出する。

ここで

x = 参加事業所の報告値

X (付与値) = (Q2)

s (ばらつきの規準値) = (Q3 - Q1) × 0.7413

である。

本報告では、グラップズの検定の棄却後データから求めた平均値及び標準偏差から次式により、zスコアを算出した。

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

$$F(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\sqrt{n\pi}\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(1 + \frac{t^2}{n}\right)^{-\frac{n+1}{2}} dt$$

$$z_t = \sqrt{2} \operatorname{erf}^{-1}\{2F(t) - 1\} = \Phi^{-1}\{F(t)\}$$

x = 参加事業所の報告値

X = 検定棄却後のデータの平均値

s = 検定棄却後のデータの標準偏差

n = 検定棄却後のデータ数

$\operatorname{erf}^{-1}\{\}$ = 誤差関数の逆関数

$\Phi^{-1}\{\}$ = 標準正規分布の累積分布関数の逆関数

今回、このzスコアを求めた理由は、zスコアを求める式で標本標準偏差を使用しているが、標本標準偏差を使用する場合は、t分布を利用するのが適当であると考えた。t分布は、少ないデータから標本標準偏差を使用して、母平均を推定するのによく利用されている。

t分布から算出されたt値では、従来のzスコアによる評価が利用できないため、t値から累積確率密度を求め、その累積確率密度から標準正規分布で分位点を求めて、zスコアとした。実際の計算は、R言語の関数ptでt分布の累積確率密度を求め、その累積確率密度を利用して、関数qnormを用いて標準正規分布の分位点を求めた。従ってzスコアとは、t分布から求めたzスコアを意味する。

4. 1. 2 z_1 スコアによる評価の基準

z_1 スコアの評価は次の基準によって行う。

表 4-1 z_1 スコアの評価基準

$ z_1 \leq 2$	満足
$2 < z_1 < 3$	疑わしい
$3 \leq z_1 $	不満足

4. 2 z_t スコア、昇順バーチャート及びユードンプロットの結果

4. 2. 1 全窒素 1回目

表 4-2 全窒素 1 回目の z_t 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	順位	z_t スコア	B_i	順位	z_t スコア	$B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$	順位	z_t スコア (z_tB)	$-B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$	順位	z_t スコア (z_tW)
1	10.70	3	-1.34	12.24	3	-1.41	15.83	3	-1.53	3.69	13	0.49
2	11.30	11	-0.01	13.56	13	0.03	17.28	13	0.15	3.60	9	-0.34
3	11.60	16	0.67	14.84	20	1.43	18.55	20	1.60	3.27	1	-2.95
4	11.85	18	1.22	14.07	17	0.60	17.99	17	0.98	3.85	18	1.81
5	11.28	10	-0.06	13.55	12	0.02	17.26	12	0.12	3.59	7	-0.46
6	11.08	4	-0.51	13.08	6	-0.50	16.75	5	-0.48	3.63	10	-0.05
7	11.97	19	1.47	14.49	19	1.06	18.42	19	1.45	3.76	16	1.05
8	11.59	15	0.64	14.21	18	0.76	17.99	18	0.98	3.55	5	-0.78
9	11.30	11	-0.01	13.44	10	-0.10	17.17	11	0.02	3.66	11	0.18
10	11.20	8	-0.24	13.39	8	-0.16	17.08	8	-0.09	3.59	8	-0.41
11	10.36	1	-2.03	12.14	2	-1.51	15.58	2	-1.79	3.44	2	-1.74
12	12.05	20	1.63	13.66	14	0.15	17.72	16	0.67	4.22	20	4.00
13	10.57	2	-1.61	11.97	1	-1.69	15.53	1	-1.84	3.71	15	0.60
14	11.13	5	-0.40	13.05	5	-0.54	16.75	4	-0.48	3.69	12	0.48
15	11.42	13	0.26	13.89	16	0.40	17.63	14	0.56	3.55	6	-0.78
16	13.21	21	3.60	15.74	21	2.31	20.10	21	3.07	4.26	21	4.20
17	11.16	7	-0.33	13.42	9	-0.12	17.09	9	-0.08	3.54	4	-0.86
18	11.51	14	0.47	12.87	4	-0.73	16.77	6	-0.46	4.11	19	3.51
19	11.13	5	-0.40	13.45	11	-0.09	17.10	10	-0.06	3.50	3	-1.21
20	11.26	9	-0.10	13.27	7	-0.29	17.00	7	-0.18	3.70	14	0.58
21	11.64	17	0.76	13.78	15	0.28	17.63	15	0.56	3.80	17	1.41

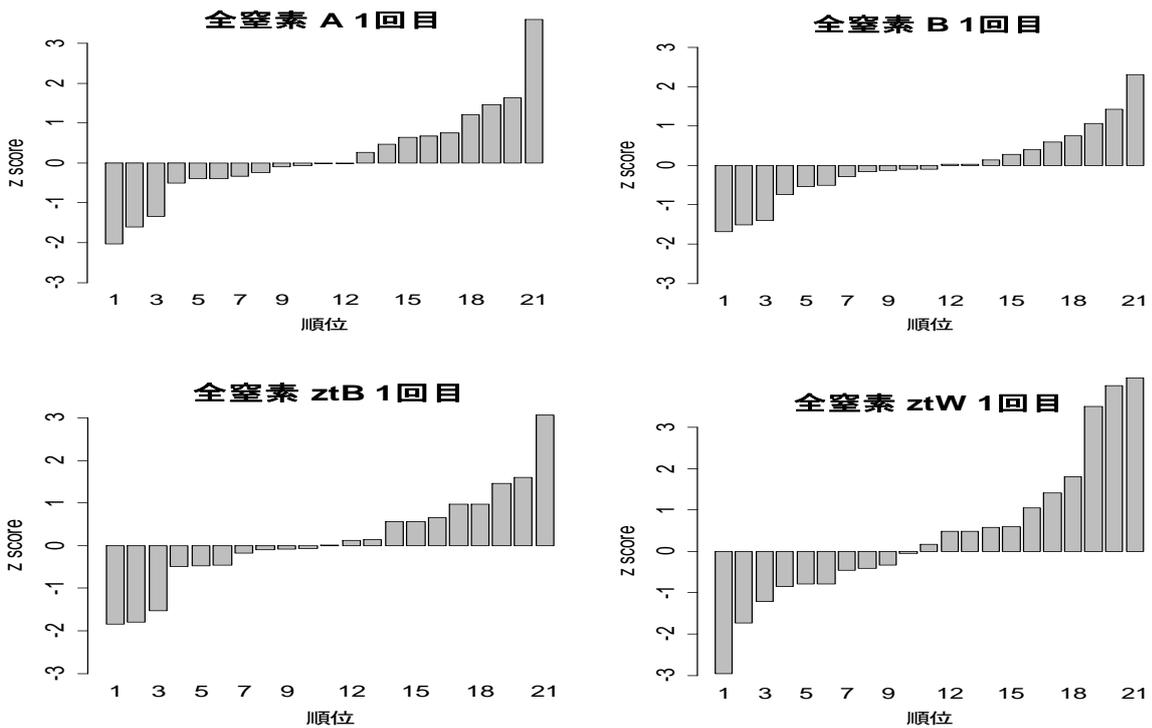


図 4-1 全窒素 1 回目の昇順バーチャート

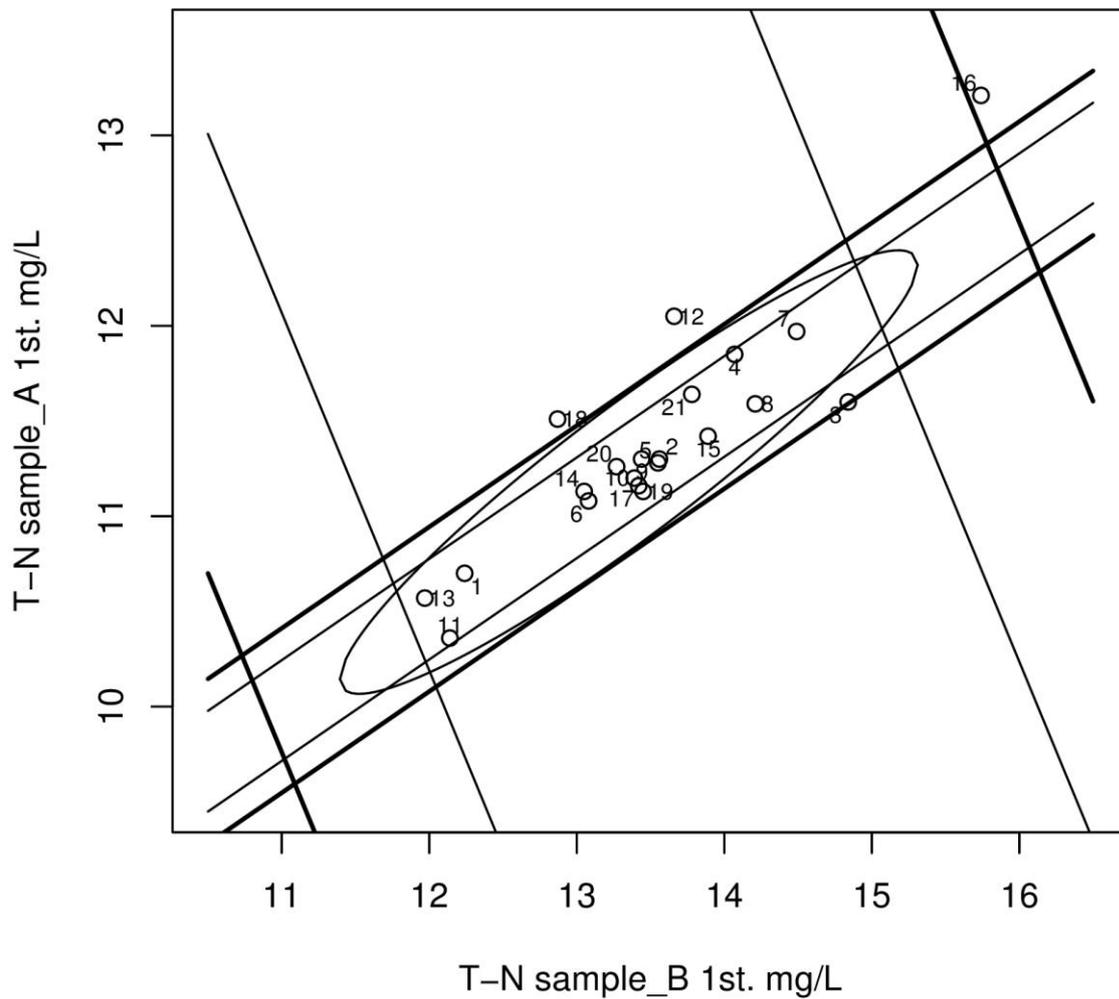


図4-2 全窒素1回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

表4-3 順位相関検定

スピアマンの相関係数	データ点数	棄却限界値 有意水準5%	棄却限界値 有意水準1%
0.934	17	0.490	0.645

4. 2. 2 全窒素 2回目

表 4-4 全窒素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	順位	z_i スコア	B_i	順位	z_i スコア	$B\cos\theta+$ $A\sin\theta$	順位	z_i スコア (z_iB)	$-B\sin\theta+$ $A\cos\theta$	順位	z_i スコア (z_iW)
1	10.99	3	-0.82	13.80	15	0.57	16.86	14	0.30	5.21	1	-1.88
2	11.25	9	0.02	13.62	13	0.30	16.78	13	0.20	5.52	7	-0.44
3	11.35	13	0.35	13.46	12	0.05	16.67	12	0.05	5.67	11	0.32
4	12.90	20	4.15	14.67	20	1.83	18.36	20	2.16	6.67	20	4.09
5	11.00	4	-0.78	13.13	6	-0.46	16.23	6	-0.53	5.46	4	-0.71
6	11.36	14	0.38	13.41	10	-0.03	16.63	11	-0.01	5.69	13	0.46
7	11.96	19	2.18	14.39	19	1.45	17.76	19	1.46	5.90	17	1.43
8	11.36	14	0.38	13.96	18	0.82	17.14	18	0.67	5.49	5	-0.54
9	10.93	2	-1.00	12.22	3	-1.79	15.36	3	-1.63	5.73	15	0.62
10	11.01	5	-0.75	13.01	5	-0.64	16.13	5	-0.67	5.51	6	-0.44
11	10.58	1	-2.03	12.14	2	-1.89	15.16	2	-1.87	5.43	3	-0.86
12	11.78	18	1.68	13.68	14	0.39	17.03	16	0.53	5.99	18	1.84
13	11.27	11	0.09	9.93	1	-4.16	13.35	1	-3.60	6.88	21	4.55
14	11.28	12	0.12	13.23	8	-0.31	16.43	8	-0.27	5.69	12	0.42
15	11.12	6	-0.40	13.82	16	0.61	16.92	15	0.39	5.32	2	-1.37
16	13.22	21	4.62	15.61	21	2.97	19.35	21	3.14	6.63	19	3.98
17	11.16	8	-0.27	13.32	9	-0.17	16.47	9	-0.22	5.54	8	-0.31
18	11.13	7	-0.37	12.80	4	-0.96	15.97	4	-0.87	5.70	14	0.50
19	11.41	16	0.54	13.14	7	-0.44	16.39	7	-0.32	5.84	16	1.17
20	11.26	10	0.06	13.41	10	-0.03	16.59	10	-0.05	5.60	10	-0.01
21	11.41	16	0.54	13.91	17	0.74	17.11	17	0.64	5.56	9	-0.22

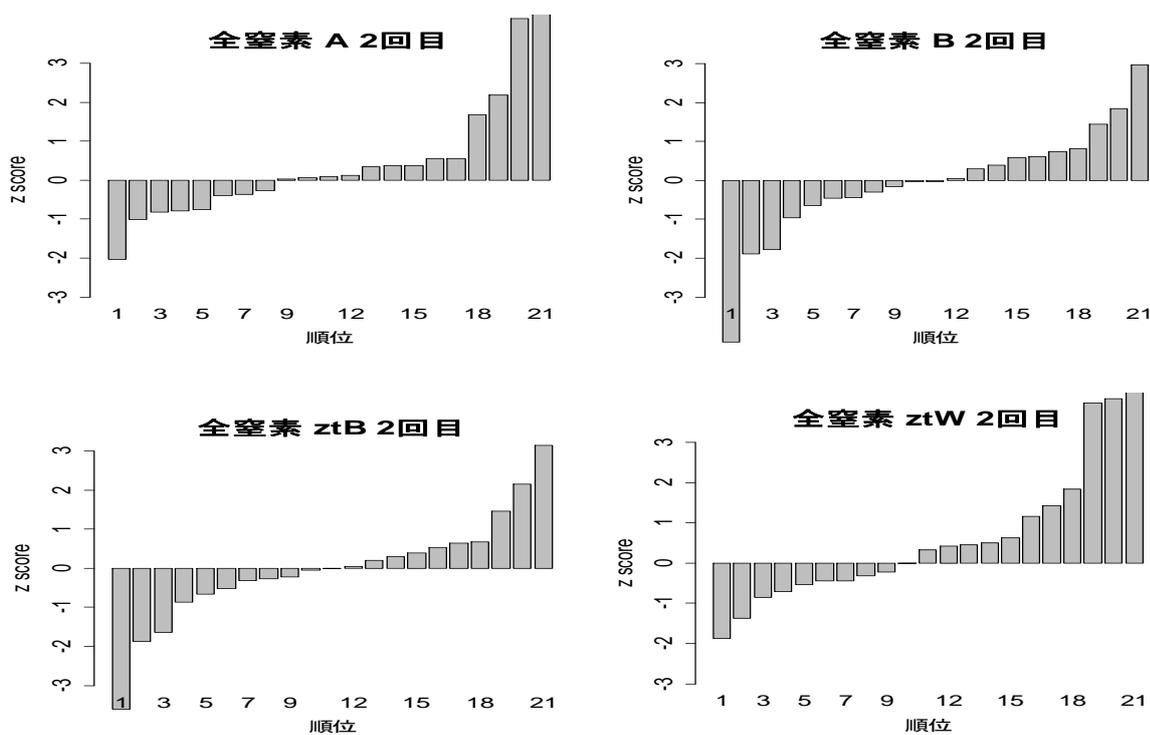


図 4-3 全窒素2回目の昇順バーチャート

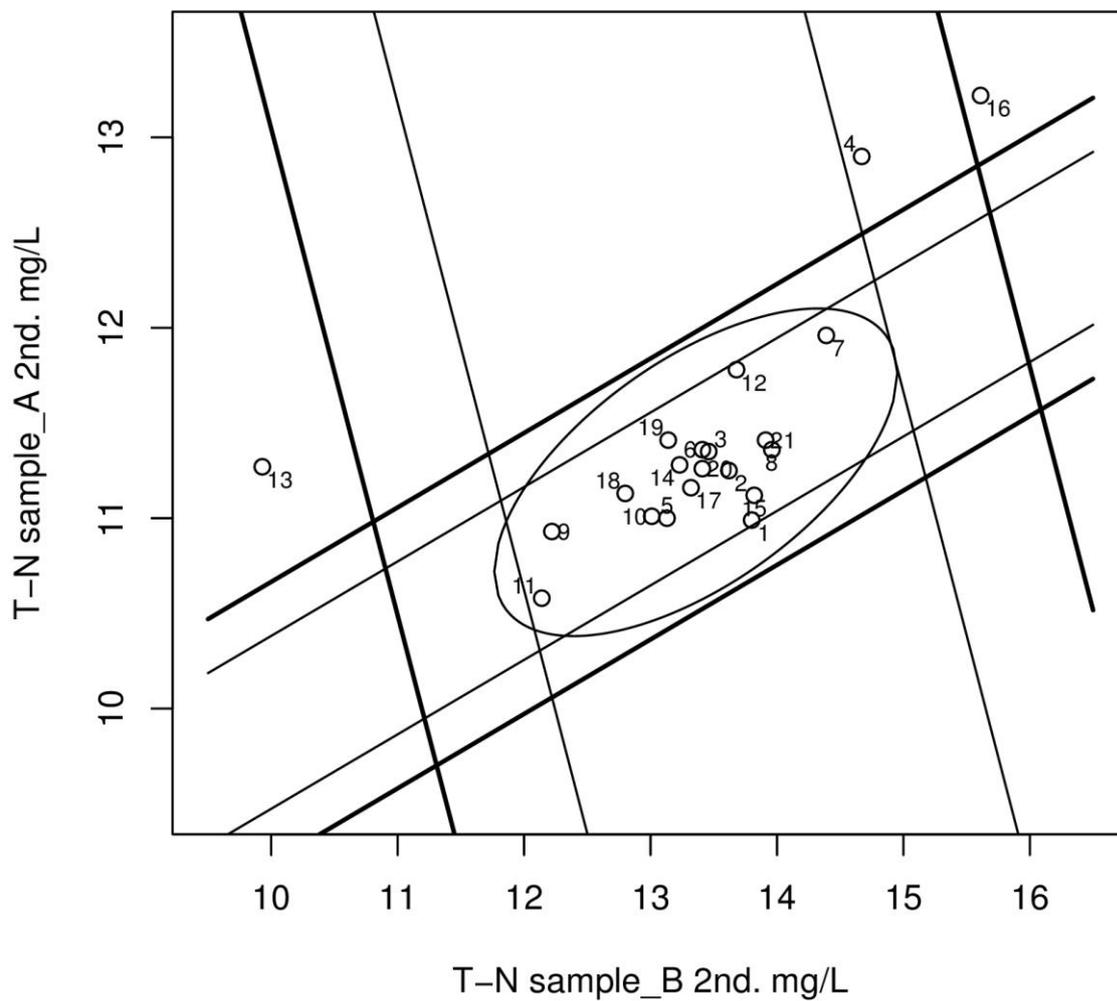


図4-4 全窒素2回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

表4-5 順位相関検定

スピアマンの相関係数	データ点数	棄却限界値 有意水準5%	棄却限界値 有意水準1%
0.606	18	0.476	0.625

4. 2. 3 全りん 1回目

表 4-6 全りん1回目の z_t 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	順位	z_t スコア	B_i	順位	z_t スコア	$A\cos\theta+$ $B\sin\theta$	順位	z_t スコア (z_tB)	$-A\sin\theta+$ $B\cos\theta$	順位	z_t スコア (z_tW)
1	1.323	19	1.50	1.516	21	1.89	1.988	20	1.45	0.312	18	0.76
2	1.220	11	-0.12	1.416	9	0.10	1.845	11	-0.12	0.302	13	0.38
3	1.220	11	-0.12	1.330	2	-1.47	1.789	5	-0.74	0.236	2	-1.97
4	1.228	13	0.01	1.452	19	0.77	1.874	14	0.21	0.324	19	1.19
5	1.332	20	1.63	1.446	17	0.66	1.950	19	1.05	0.253	4	-1.41
6	1.217	9	-0.17	1.411	8	0.01	1.839	9	-0.19	0.300	12	0.31
7	1.186	5	-0.66	1.420	11	0.17	1.821	6	-0.40	0.326	20	1.27
8	1.216	8	-0.18	1.446	17	0.66	1.861	12	0.06	0.327	21	1.30
9	1.138	2	-1.40	1.350	5	-1.12	1.739	2	-1.29	0.304	16	0.45
10	1.304	17	1.21	1.436	14	0.47	1.922	17	0.74	0.263	5	-1.05
11	1.213	7	-0.23	1.406	6	-0.09	1.833	8	-0.26	0.298	10	0.26
12	1.272	16	0.71	1.465	20	1.00	1.916	16	0.68	0.306	17	0.53
13	1.466	21	3.30	1.445	16	0.64	2.052	21	2.09	0.166	1	-3.80
14	1.121	1	-1.65	1.291	1	-2.12	1.688	1	-1.81	0.269	6	-0.81
15	1.320	18	1.45	1.422	12	0.21	1.925	18	0.78	0.242	3	-1.77
16	1.266	15	0.62	1.437	15	0.49	1.893	15	0.43	0.288	8	-0.12
17	1.218	10	-0.15	1.416	9	0.10	1.843	10	-0.14	0.303	14	0.42
18	1.163	4	-1.02	1.343	4	-1.25	1.754	4	-1.13	0.282	7	-0.34
19	1.146	3	-1.28	1.341	3	-1.28	1.740	3	-1.28	0.292	9	0.01
20	1.205	6	-0.36	1.406	6	-0.09	1.827	7	-0.33	0.304	15	0.45
21	1.240	14	0.20	1.430	13	0.36	1.869	13	0.15	0.299	11	0.30

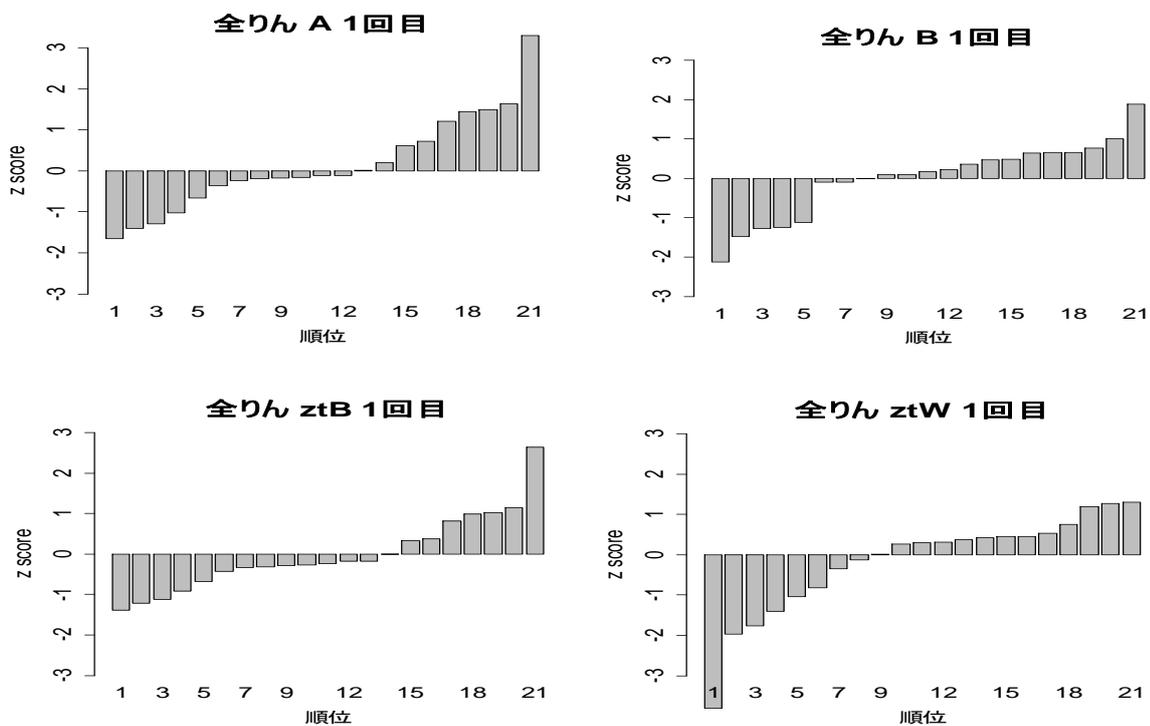


図 4-5 全りん1回目の昇順バーチャート

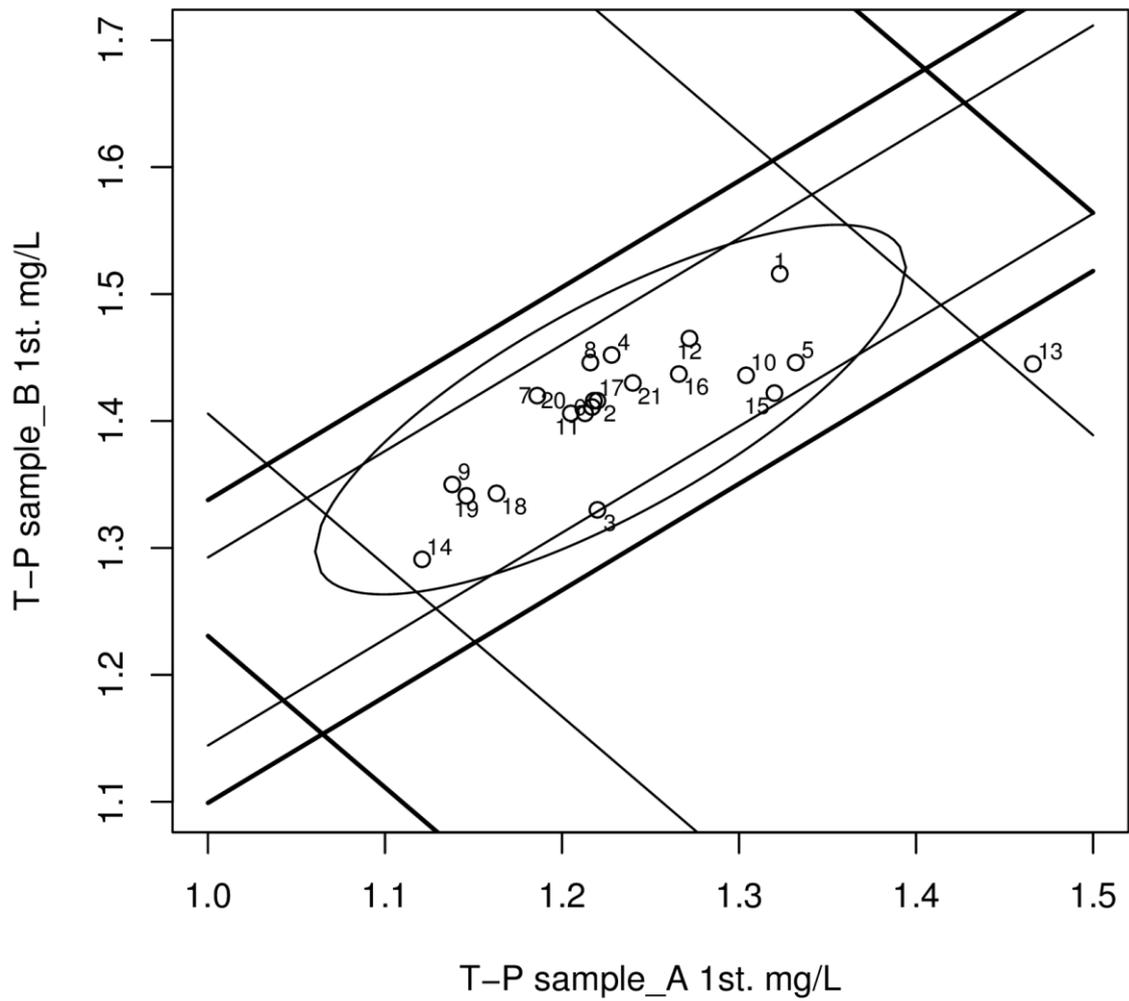


図4-6 全りん1回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

表4-7 順位相関検定

スピアマンの相関係数	データ点数	棄却限界値 有意水準5%	棄却限界値 有意水準1%
0.769	20	0.450	0.591

4. 2. 4 全りん 2 回目

表 4-8 全りん 2 回目の z_t 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	順位	z_t スコア	B_i	順位	z_t スコア	$B \cos \theta + A \sin \theta$	順位	z_t スコア ($z_t B$)	$-B \sin \theta + A \cos \theta$	順位	z_t スコア ($z_t W$)
1	1.167	3	-1.01	1.408	12	0.16	1.822	6	-0.48	-0.152	2	-1.45
2	1.206	10	-0.21	1.394	8	-0.13	1.840	9	-0.19	-0.114	12	0.10
3	1.270	19	1.11	1.310	2	-1.79	1.825	7	-0.44	-0.009	21	3.71
4	1.201	8	-0.31	1.444	19	0.90	1.872	14	0.35	-0.153	1	-1.48
5	1.302	20	1.73	1.440	18	0.81	1.940	20	1.45	-0.078	19	1.59
6	1.257	18	0.85	1.436	17	0.73	1.905	18	0.90	-0.107	15	0.40
7	1.217	11	0.02	1.392	7	-0.17	1.846	11	-0.09	-0.105	16	0.49
8	1.202	9	-0.29	1.430	16	0.61	1.863	12	0.19	-0.142	3	-1.07
9	1.160	2	-1.15	1.369	5	-0.64	1.790	3	-1.02	-0.129	6	-0.55
10	1.303	21	1.75	1.499	21	1.94	1.983	21	2.09	-0.118	11	-0.07
11	1.198	7	-0.37	1.406	10	0.12	1.843	10	-0.14	-0.128	7	-0.49
12	1.234	14	0.38	1.415	13	0.30	1.874	15	0.39	-0.109	14	0.33
13	1.220	13	0.09	1.338	3	-1.26	1.810	5	-0.69	-0.065	20	2.06
14	1.107	1	-2.14	1.305	1	-1.88	1.707	1	-2.26	-0.122	8	-0.25
15	1.255	17	0.81	1.403	9	0.06	1.880	16	0.49	-0.085	18	1.29
16	1.239	15	0.48	1.455	20	1.11	1.906	19	0.92	-0.133	5	-0.70
17	1.218	12	0.04	1.416	14	0.33	1.864	13	0.21	-0.121	10	-0.19
18	1.181	5	-0.72	1.342	4	-1.18	1.785	2	-1.09	-0.095	17	0.88
19	1.176	4	-0.82	1.375	6	-0.52	1.805	4	-0.76	-0.122	9	-0.24
20	1.181	5	-0.72	1.406	10	0.12	1.831	8	-0.34	-0.140	4	-0.99
21	1.239	15	0.48	1.422	15	0.45	1.883	17	0.53	-0.110	13	0.27

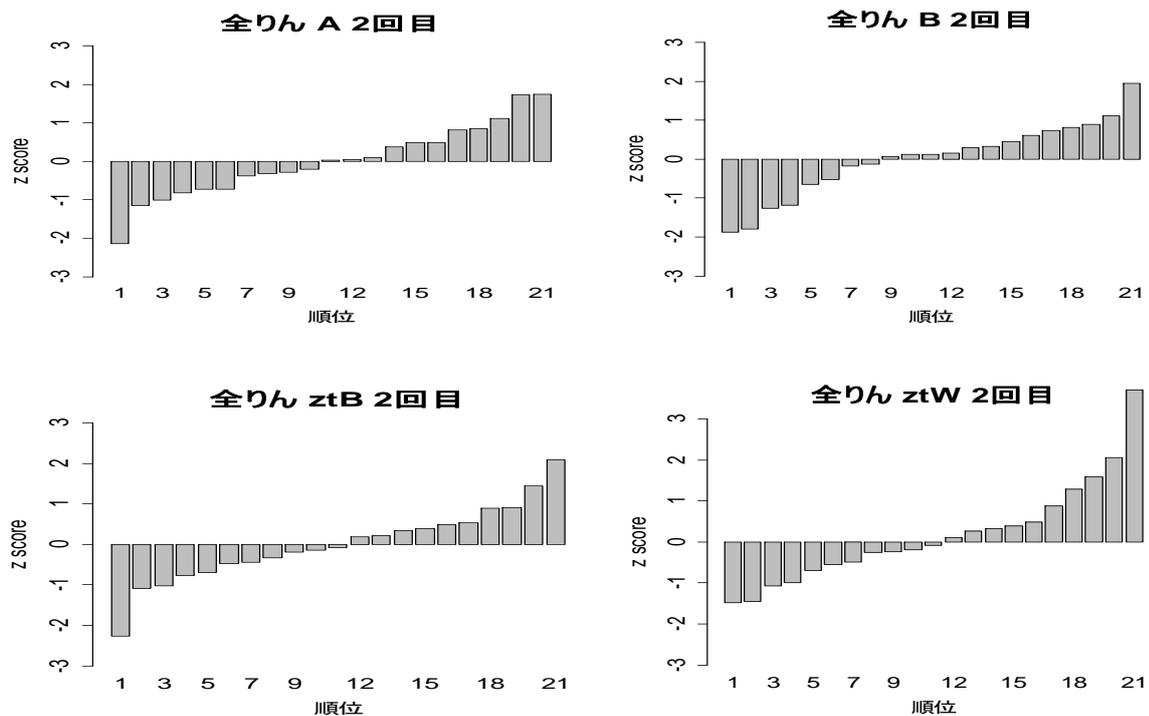


図 4-7 全りん 2 回目の昇順バーチャート

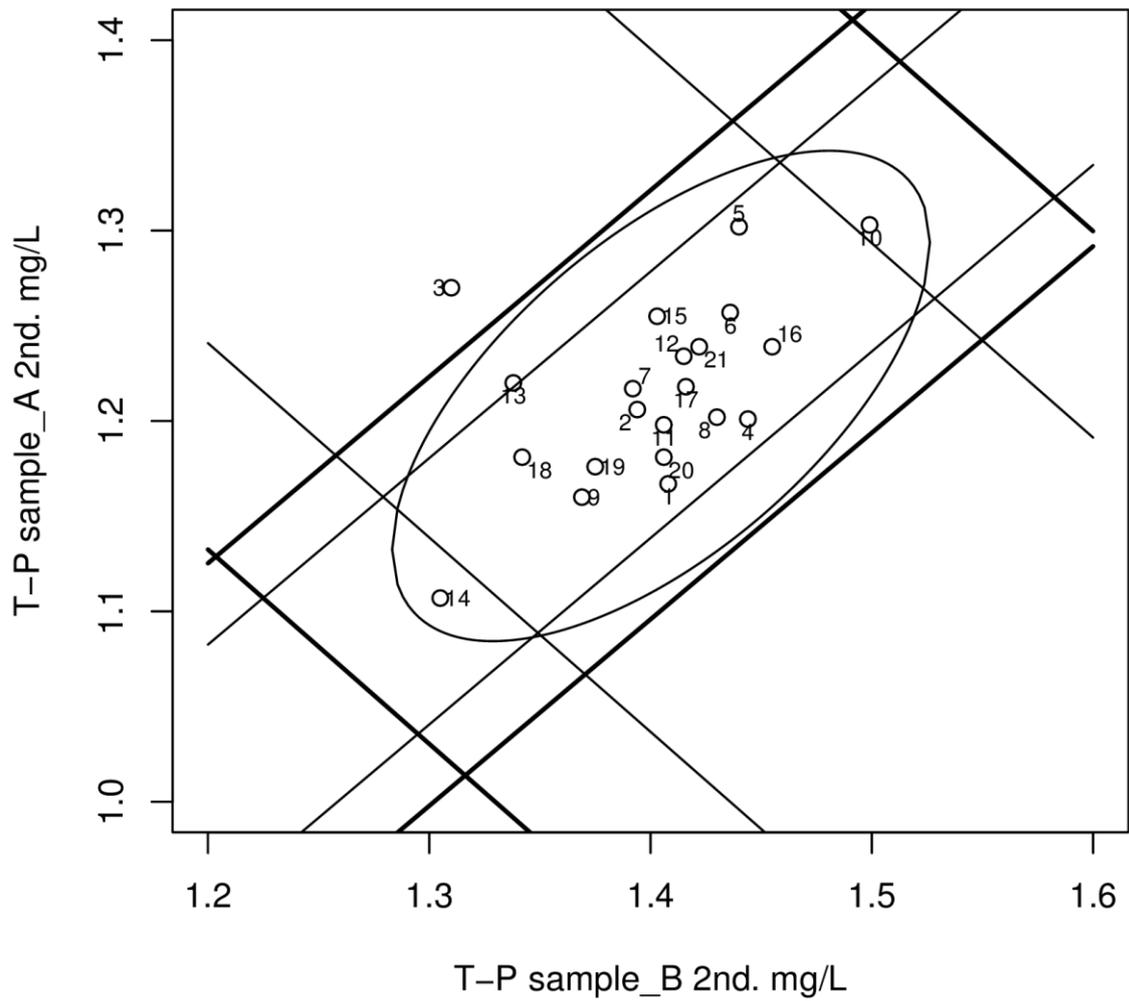


図48 全りん2回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

表49 順位相関検定

スピアマンの相関係数	データ点数	棄却限界値 有意水準5%	棄却限界値 有意水準1%
0.626	20	0.450	0.591

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、“二つの試験資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⁴⁾ 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

試料 A 及び試料 B のどちらのデータを x 軸に y 軸にするかは、標本標準偏差の大きい方を x 軸に当てた。

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 (z_B) 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 (z_W) 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、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 $|z_B| = 3$ 又は2、及び $|z_W| = 3$ 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4-9に示すモデル複合評価図に基づいて、各区画の評価方法を表4-10に示す。偏りやばらつきが生じる原因を表4-11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。

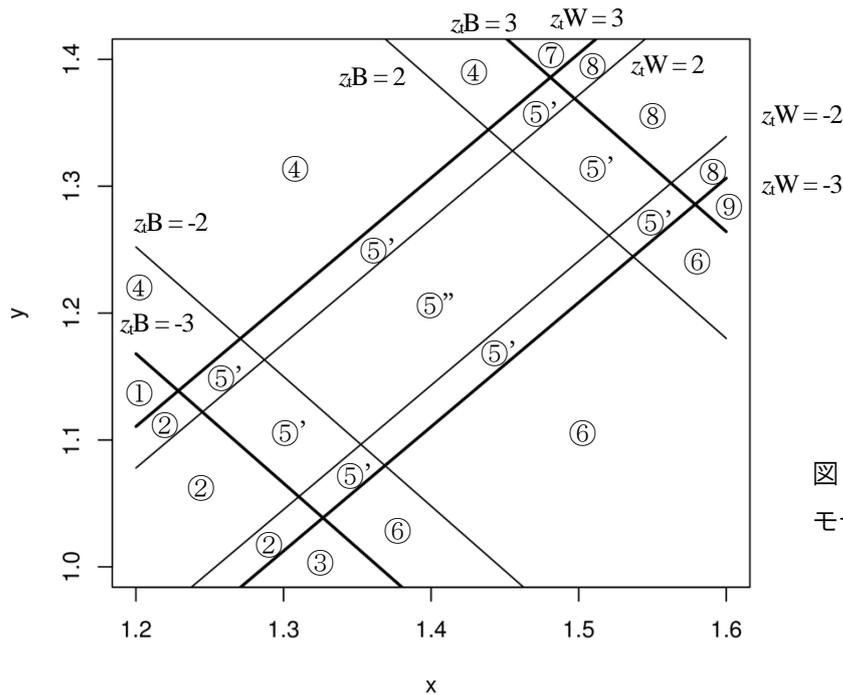


図4-9
モデル複合評価図

表4-10 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	$z_B \leq -3$	$z_W \leq -3$	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	$z_B \leq -3$	$z_W \geq 3$	
⑦	$z_B \geq 3$	$z_W \leq -3$	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	$z_B \geq 3$	$z_W \geq 3$	
②	$z_B \leq -3$	$-3 < z_W < 3$	小さい方に偏りがあるが、ばらつきは小さい。
⑧	$z_B \geq 3$	$-3 < z_W < 3$	大きい方に偏りがあるが、ばらつきは小さい。
④	$-3 < z_B < 3$	$z_W \leq -3$	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	$-3 < z_B < 3$	$z_W \geq 3$	
⑤	⑤'	$2 < z_B < 3$	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''	$ z_B \leq 2$	

表 4-11 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 何れかの値が大きすぎていないために、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 信頼域楕円

JIS K 8405 (ISO 13528) 8.5.2 信頼域楕円（ジャクソンの方法に基づく）により 95%信頼域楕円を加えた。採用したデータは、4種類の α スコア（A, B, α B, α W）のうち1種類でもグラブスの検定で棄却されなかったデータである。

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. 1回目及び2回目測定と比較

5. 1 比較の方法

全窒素及び全りんを試料A及び試料Bの各全データにおいて、1回目と2回目の測定に差があるか比較検討を行なった。検定の方法は、以下の通りである。

1) 独立な2群の平均値の差に関する検定

各事業所の1回目と2回目の関連を考慮しないで、1回目のデータ全体のグループ(群)と2回目のデータ全体のグループ(群)とで平均値の差の検定を行なった。

平均値の差の検定を行う場合、2群のそれぞれの分散が等しいか等しくないかで、検定の方法が違う。そこで、まず等分散の検定を行なった。その結果により、検定方法を選択するところではあるが、等分散の検定で帰無仮説が棄却されない場合、等分散であると言い切れないところもあり、選択する意味がなく、最初から分散が等しくない方法で検定をしたほうが良いという意見もある。今回は、“等分散であることがこのデータからは否定されない”という結果になった場合、両方の検定を行なった。

① 等分散の検定

帰無仮説は、 $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ であり、対立仮説は、 $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$ である。検定統計量はF値であるが、p値で判定した。有意水準は、0.05である。

1回目、2回目で、それぞれのzスコアが $|z| > 3$ になる測定値を除いて検定を行なった。

② 2群の平均値の差に関するt検定

分散が等しい場合でも、等しくない場合でも、帰無仮説は、 $\mu_1 - \mu_2 = 0$ であり、対立仮説は、 $\mu_1 - \mu_2 \neq 0$ である。検定統計量はt値であるが、p値で判定した。有意水準は、0.05である。

1回目、2回目で、それぞれのzスコアが $|z| > 3$ になる測定値を除いて検定を行なった。

2) 対応のある2群の平均値の差に関する検定

各事業所の1回目と2回目の関連を考慮して、1回目のデータ全体のグループ(群)と2回目のデータ全体のグループ(群)とで平均値の差の検定を行なった。

帰無仮説は、 $\mu_1 - \mu_2 = 0$ であり、対立仮説は、 $\mu_1 - \mu_2 \neq 0$ である。検定統計量はt値であるが、p値で判定した。有意水準は、0.05である。

1回目、2回目の中で、zスコアが $|z| > 3$ になる測定値がある場合、その値に対応する測定値も除いて検定を行なった。

5. 2 全窒素 試料 A

5. 2. 1 独立な 2 群の平均値の差に関する検定

1) 等分散の検定

表 5-1 結果

	自由度	標本分散	F 値	有意水準	p 値
1 回目	19	0.1882	2.0542	0.05	0.1331
2 回目	18	0.0916			

2) 2 群の平均値の差に関する *t* 検定 (等分散)

表 5-2 結果

1 回目の 平均値	2 回目の 平均値	自由度	<i>t</i> 値	有意水準	p 値
11.31	11.24	37	0.5181	0.05	0.6075

3) 2 群の平均値の差に関する *t* 検定 (分散が等しくない場合)

表 5-3 結果

1 回目の 平均値	2 回目の 平均値	自由度	<i>t</i> 値	有意水準	p 値
11.31	11.24	34.029	0.5228	0.05	0.6045

5. 2. 2 対応のある 2 群の平均値の差に関する検定

表 5-4 結果

差の平均値	自由度	<i>t</i> 値	有意水準	p 値
0.0337	18	0.507	0.05	0.6183

5. 2. 3 総合的評価

以上の検定すべて、*p* 値が 0.05 以上である。

全窒素の試料 A において、1 回目と 2 回目とでは、等分散であることがこのデータからは否定されない、また母平均に差がないこともこのデータからは否定されなかった。

5. 3 全窒素 試料 B

5. 3. 1 独立な 2 群の平均値の差に関する検定

1) 等分散の検定

表 5-5 結果

	自由度	標本分散	F 値	有意水準	p 値
1 回目	20	0.7749	1.2464	0.05	0.6347
2 回目	19	0.6217			

2) 2 群の平均値の差に関する t 検定 (等分散)

表 5-6 結果

1 回目の 平均値	2 回目の 平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
13.53	13.54	39	-0.0285	0.05	0.9774

3) 2 群の平均値の差に関する t 検定 (分散が等しくない場合)

表 5-7 結果

1 回目の 平均値	2 回目の 平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
13.53	13.54	38.861	-0.0286	0.05	0.9773

5. 3. 2 対応のある 2 群の平均値の差に関する検定

表 5-8 結果

差の平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
0.0705	19	0.5272	0.05	0.6041

5. 3. 3 総合的評価

以上の検定すべて、 p 値が 0.05 以上である。

全窒素の試料 B において、1 回目と 2 回目とでは、等分散であることがこのデータからは否定されない、また母平均に差がないこともこのデータからは否定されなかった。

5. 4 全りん 試料 A

5. 4. 1 独立な 2 群の平均値の差に関する検定

1) 分散の等質性の検定

表 5-9 結果

	自由度	標本分散	F 値	有意水準	p 値
1 回目	19	0.003742	1.6708	0.05	0.2632
2 回目	20	0.002240			

2) 2 群の平均値の差に関する t 検定 (等分散)

表 5-10 結果

1 回目の 平均値	2 回目の 平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
1.227	1.216	39	0.6777	0.05	0.502

3) 2 群の平均値の差に関する t 検定 (分散が等しくない場合)

表 5-11 結果

1 回目の 平均値	2 回目の 平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
1.227	1.216	35.787	0.6734	0.05	0.505

5. 4. 2 対応のある 2 群の平均値の差に関する検定

表 5-12 結果

差の平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
0.0118	19	1.1787	0.05	0.2531

5. 4. 3 総合的評価

以上の検定すべて、 p 値が 0.05 以上である。

全りんの試料 A において、1 回目と 2 回目とでは、等分散であることがこのデータからは否定されない、また母平均に差がないこともこのデータからは否定されなかった。

5. 5 全りん 試料 B

5. 5. 1 独立な 2 群の平均値の差に関する検定

1) 分散の等質性の検定

表 5-13 結果

	自由度	標本分散	F 値	有意水準	p 値
1 回目	20	0.002770	1.2125	0.05	0.6706
2 回目	20	0.002284			

2) 2 群の平均値の差に関する t 検定 (等分散)

表 5-14 結果

1 回目の 平均値	2 回目の 平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
1.411	1.400	40	0.6753	0.05	0.5034

3) 2 群の平均値の差に関する t 検定 (分散が等しくない場合)

表 5-15 結果

1 回目の 平均値	2 回目の 平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
1.411	1.400	39.634	0.6753	0.05	0.5034

5. 5. 2 対応のある 2 群の平均値の差に関する検定

表 5-16 結果

差の平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
0.0105	20	1.193	0.05	0.2468

5. 5. 3 総合的評価

以上の検定すべて、 p 値が 0.05 以上である。

全りんの試料 B において、1 回目と 2 回目とでは、等分散であることがこのデータからは否定されない、また母平均に差がないこともこのデータからは否定されなかった。

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をした。

6. 1. 1 全窒素

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。

いずれも相関は見られず、試験日の日数変化によるデータへの大きな影響は無さそうである。

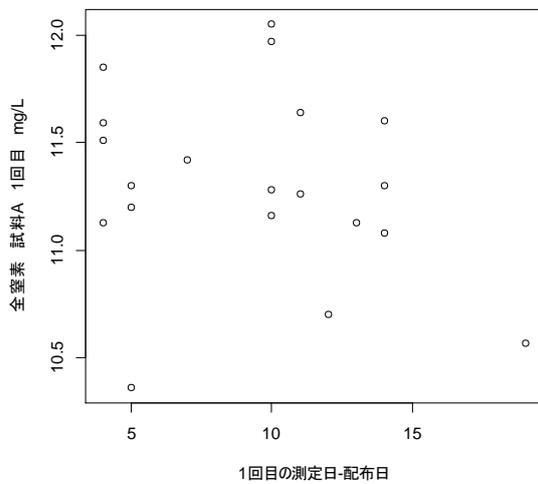


図6-1 1回目の測定日-配布日、
試料A 1回目のデータとの散布図
相関係数：-0.2231

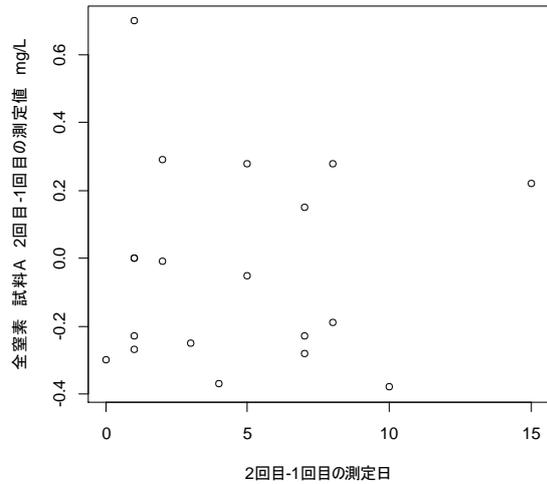


図6-2 2回目-1回目の測定日、
試料A 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：0.0167

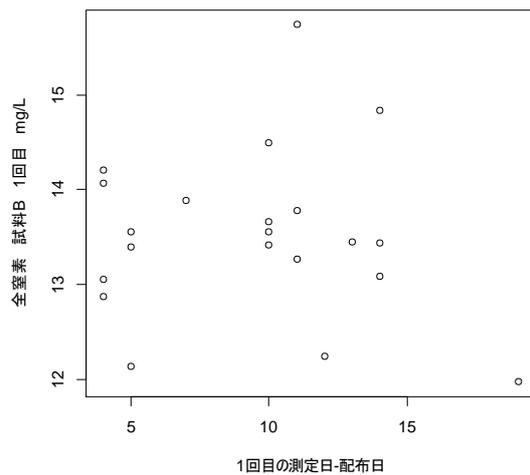
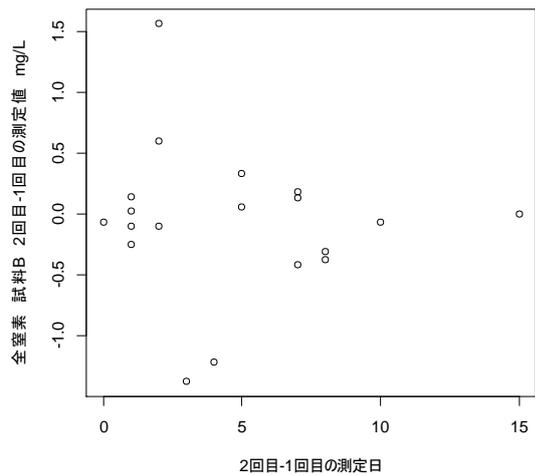


図6-1 1回目の測定日-配布日、
試料B 1回目のデータとの散布図
相関係数：-0.0752



6. 1. 2 全りん

試料Aは図6-5及び6-6に示し、試料Bは図6-7及び6-8に散布図及び相関係数を示した。

いずれも相関は見られず、試験日の日数変化によるデータへの大きな影響は無さそうである。

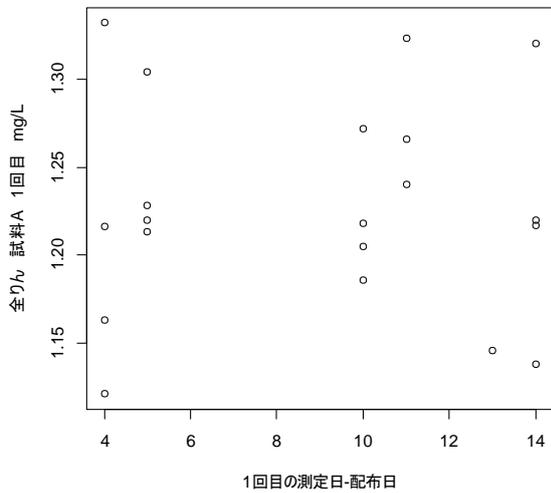


図6-5 1回目の測定日-配布日、
試料A 1回目のデータとの散布図
相関係数：0.0072

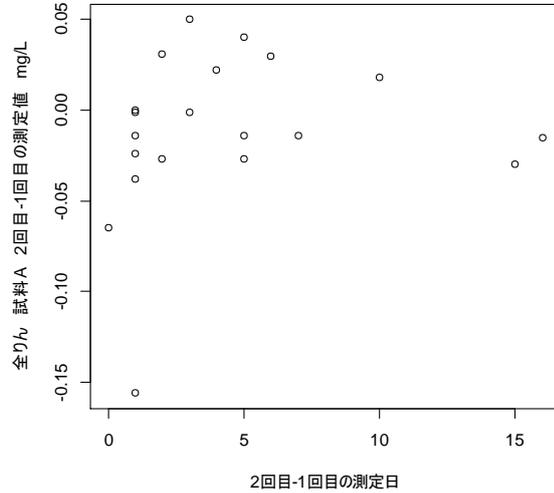


図6-6 2回目-1回目の測定日、
試料A 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：0.1617

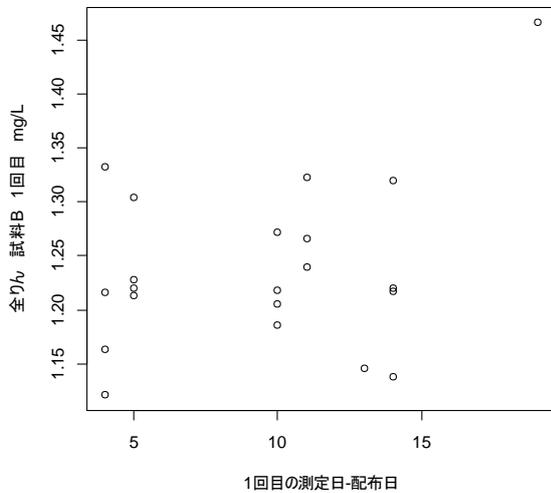


図6-7 1回目の測定日-配布日、
試料B 1回目のデータとの散布図
相関係数：0.0206

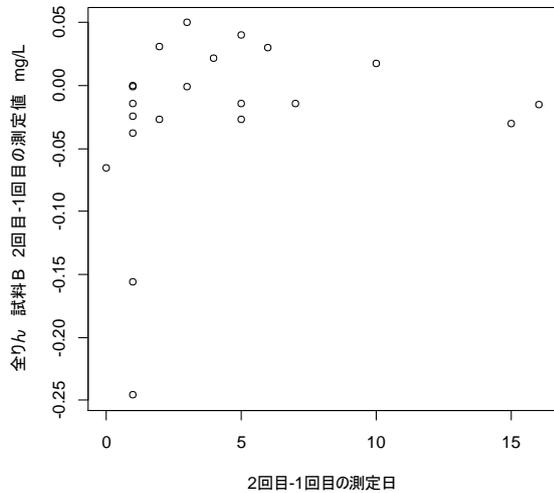


図6-8 2回目-1回目の測定日、
試料B 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：0.2415

6. 2 試験者の経験年数

全窒素における試験者の経験年数の集計等を表 6-1 に示した。全りんにおける試験者の経験年数の集計等を表 6-2 に示した。

各事業所とも、ほぼ全窒素と全りんの経験年数が同じところが多い。経験年数の 1, 2 年の試験者が最も多かった。z スコアの 3 を超えた試験者の経験年数について、特に特徴はないように思われる。

表 6-1 全窒素

経験年数	1 年未満	1	2	3	4	5	9	10	11 年以上	無回答
試験者数	1	4	7	1	1	1	1	3	1	1
z>3 の試験者数	1	1	1	0	1	0	1	0	0	0

表 6-2 全りん

経験年数	1 年未満	1	2	3	4	5	9	10	11 年以上	無回答
試験者数	2	4	7	1	1	1	1	1	2	1
z>3 の試験者数	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0

6. 3 試験方法

全窒素における試験方法の集計等を表 6-3 に示し、全りんにおける試験方法の集計等を表 6-4 に示した。

全窒素では、参加した事業所のほとんどが紫外吸光光度法であった。全りんでは、ペルオキシ二硫酸カリウム分解法がほとんどであった。z スコアの 3 を超えた試験方法について、特に特徴はないように思われる。

表 6-3 全窒素

試験方法	総和法	紫外吸光光度法	硫酸ヒドロジウム還元法	銅・カドミウムカラム還元法
事業者数	1	19	0	1
z>3 の試験者数	1	4	0	0

表 6-4 全りん

試験方法	ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	硝酸-過塩素酸分解法	硝酸-硫酸分解法
事業者数	19	0	2
z>3 の試験者数	1	0	1

6. 4 試料の希釈等に使用した水

全窒素における試料の希釈等に使用した水の集計等を表 6-5 に示し、全りんにおける試料の希釈等に使用した水の集計等を表 6-6 に示した。

全窒素及び全りんでは、蒸留水及び純水が多かった。z スコアの 3 を超えた水について、特に特徴はないように思われる。

表 6-5 全窒素

使用水	蒸留水	イオン交換水	純水	精製水（市販水）	超純水
事業者数	10	2	8	0	1
z>3 の試験者数	3	0	2	0	0

表 6-6 全りん

使用水	蒸留水	イオン交換水	純水	精製水（市販水）	超純水
事業者数	10	2	8	0	1
z>3 の試験者数	1	1	0	0	0

6. 5 標準原液の調製

全窒素における標準原液の調製の集計等を表 6-6 に示し、全りんにおける標準原液の調製の集計等を表 6-7 に示した。

全窒素及び全りん共に、比較的メーカー製標準原液が多かった。z スコアの 3 を超えた標準原液の調製について、特に特徴はないように思われる。

表 6-6 全窒素

使用水	メーカー製標準液	自社調製
事業者数	13	8
z>3 の試験者数	4	1

表 6-7 全りん

使用水	メーカー製標準液	自社調製
事業者数	14	7
z>3 の試験者数	1	1

6. 6 検量線

アンケートの回答をもとに表 6-8～表 6-9 にまとめた。

最低濃度及び最高濃度は、アンケートの計算をもとに mg/L に換算し直して統一した。また、最高濃度と最低濃度の比を記載した。吸光度も同じように最高吸光度と最低吸光度の比を記載した。

ここで、検量線の濃度と吸光度の比例関係を調べるために、検量線比例評価値というのを考え、次式により計算した。

$$\text{検量線比例評価値} = \frac{\text{最高吸光度/最低吸光度}}{\text{最高濃度/最低濃度}}$$

すなわち、“最高濃度と最低濃度の比”の値と“最高吸光度と最低吸光度の比”の値が一致するとき、濃度と吸光度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、検量線比例評価値は 1 を示す。

一方、検量線比例評価値が 1 より大きい検量線は比例定数が大きくなる傾向がある。例えば、下に凸の二次曲線、ばらつき等となる場合が考えられる。

これに対し、検量線比例評価値が 1 より小さい検量線は比例定数が小さくなる傾向にある。例えば、検量線幅が大きすぎて検量線に直線性がなくなっている、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吸光度に上乘せになっている、ばらつき等が考えられる。

予想試料吸光度は、アンケートの計算をもとに試料 A 1 回目の吸光度を予測した。予想吸光度位置は、予想吸光度をもとに検量線の中での位置（最低吸光度 0～最高吸光度 1）を予想した。

$|\Delta| > 3$ が 1 つでもある事業所には“★”印を付けた。

6. 6. 1 全窒素

検量線比例評価値（以下、“評価値”とよぶ）が全体的に 1 よりも若干小さくなっている。 $|\Delta| > 3$ を含む事業所 13, 16 では、比較的评价値が小さい。事業所 4, 12, 18 は、評価値が 1 よりも 1%以上大きい値となっている。事業所 3, 21 は、評価値 0.90 と低いが $|\Delta| > 3$ を 1 つも含んでいない。

実際に検量線を見ていないので、細かいコメントは避けた。

表 6-8(1) 各事業所の検量線情報（全窒素）

事業所番号	1	2	3	4	5	6	7	8
点数(ゼロ点を含む)	4	6	4	5	5	6	5	7
最低濃度 Nmg/L	0.24	0.226	0.4	0.16	0.2	0.1814	0.45	0.2
最高濃度 Nmg/L	2.4	1.8072	2.8	3.2	2	2.268	4.5	2
最高濃度/最低濃度	10	7.99646	7	20	10	12.50276	10	10
最低吸光度	0.047	0.052	0.101	0.035	0.0435	0.039	0.033	0.047
最高吸光度	0.466	0.412	0.637	0.7078	0.4261	0.481	0.33	0.465
最高吸光度/最低吸光度	9.914894	7.923077	6.306931	20.22286	9.795402	12.33333	10	9.893617
検量線比例評価値	0.991489	0.99082	0.90099	1.01114	0.97954	0.986449	1	0.989362
予想試料吸光度	0.362	0.253	0.452	—	0.2016	0.208	0.177	0.244
予想吸光度位置	0.7519	0.5583	0.6549	—	0.4133	0.3831	0.4847	0.4707
$ \Delta > 3$				★				

表 6-8(2) 各事業所の検量線情報（全窒素）

事業所番号	9	10	11	12	13	14	15	16
点数(ゼロ点を含む)	5	6	5	7	8	5	6	6
最低濃度 Nmg/L	0.25	0.1	0.2	0.2	0.1	0.8	0.24	0.2
最高濃度 Nmg/L	5	2	2	2	5	3.2	4.08	2
最高濃度/最低濃度	20	20	10	10	50	4	17	10
最低吸光度	—	0.024	0.043	0.043	0.036	0.164	0.043	0.041
最高吸光度	—	0.466	0.419	0.439	1.053	0.635	0.7324	0.383
最高吸光度/最低吸光度	—	19.41667	9.744186	10.2093	29.25	3.871951	17.03256	9.341463
検量線比例評価値	—	0.97083	0.974419	1.0209	0.59	0.967988	1.00192	0.934146
予想試料吸光度	—	0.238	0.197	0.251	—	0.389	0.0935	0.421
予想吸光度位置	—	0.4842	0.4096	0.5253	—	0.4777	0.0732	1.112
$ z > 3$				★	★			★

表 6-8(3) 各事業所の検量線情報（全窒素）

事業所番号	17	18	19	20	21
点数(ゼロ点を含む)	6	5	5	4	5
最低濃度 Nmg/L	0.08	0.24	0.4	0.4	0.18072
最高濃度 Nmg/L	2	2.4	2.4	4	2.259
最高濃度/最低濃度	25	10	6	10	12.5
最低吸光度	0.018	0.0409	0.093	0.093	0.051
最高吸光度	0.438	0.4351	0.539	0.911	0.575
最高吸光度/最低吸光度	24.33333	10.63814	5.795699	9.795699	11.27451
検量線比例評価値	0.97333	1.06381	0.96595	0.97957	0.901961
予想試料吸光度	0.218	0.1807	0.246	0.449	—
予想吸光度位置	0.4755	0.3547	0.343	0.4356	—
$ z > 3$		★			

6. 6. 2 全りん

評価値は、全体的に1よりも若干大きいところが多い。 $|z| > 3$ を含む事業所3, 13は、比較的评价値が小さくなっている。事業所7（オートアナライザー測定）も評価値が0.67と小さいが $|z| > 3$ は、1つも含んでいない。

実際に検量線を見ていないので、細かいコメントは避けた。

表 6-9(1) 各事業所の検量線情報（全りん）

事業所番号	1	2	3	4	5	6	7	8
点数(ゼロ点を含む)	5	6	4	5	6	6	5	8
最低濃度 Pmg/L	0.06	0.03261	0.05	0.05	0.05	0.05236	0.033	0.025
最高濃度 Pmg/L	1.2	0.9783	1	1	1	1.048	0.65	1
最高濃度/最低濃度	20	30	20	20	20	20.01528	19.69697	40
最低吸光度	0.024	0.019	0.045	0.0326	0.0231	0.035	0.014	0.017
最高吸光度	0.504	0.645	0.673	0.6611	0.4871	0.704	0.185	0.689
最高吸光度/最低吸光度	21	33.94737	14.95556	20.27914	21.08658	20.11429	13.21429	40.52941
検量線比例評価値	1.05	1.13158	0.74778	1.01396	1.05433	1.00495	0.67088	1.01324
予想試料吸光度	0.371	0.336	0.33	—	0.0529	0.2725	0.076	0.274
予想吸光度位置	0.7221	0.5064	0.4538	—	0.0642	0.355	0.3634	0.3831
$ z > 3$			★					

表 6-9(2) 各事業所の検量線情報（全りん）

事業所番号	9	10	11	12	13	14	15	16
点数(ゼロ点を含む)	5	6	6	7	6	5	6	6
最低濃度 Pmg/L	0.125	0.05	0.0163	0.04	0.05	0.2	0.06	0.05
最高濃度 Pmg/L	1.25	1	0.489	1	2.5	0.8	1.2	1
最高濃度/最低濃度	10	20	30	25	50	4	20	20
最低吸光度	—	0.029	0.021	0.023	0.081	0.134	0.0332	0.026
最高吸光度	—	0.687	0.657	0.667	1.43	0.543	0.6643	0.656
最高吸光度/最低吸光度	—	23.68966	31.28571	29	17.65432	4.052239	20.00904	25.23077
検量線比例評価値	—	1.18448	1.04286	1.16	0.35309	1.01306	1.00045	1.26154
予想試料吸光度	—	0.144	0.164	0.213	—	0.317	0.2885	0.273
予想吸光度位置	—	0.1748	0.2248	0.295	—	0.4474	0.4046	0.3916
検量線情報					★			

表 6-9(3) 各事業所の検量線情報（全りん）

事業所番号	17	18	19	20	21
点数(ゼロ点を含む)	6	5	5	4	5
最低濃度 Pmg/L	0.05	0.096	0.1	0.2	0.05
最高濃度 Pmg/L	1	0.96	0.6	1	1
最高濃度/最低濃度	20	10	6	5	20
最低吸光度	0.024	0.0515	0.067	0.137	0.035
最高吸光度	0.484	0.4986	0.424	0.682	0.687
最高吸光度/最低吸光度	20.16667	9.681553	6.328358	4.978102	19.62857
検量線比例評価値	1.00833	0.968155	1.054726	0.99562	0.98143
予想試料吸光度	0.2416	0.0524	0.064	0.3427	—
予想吸光度位置	0.4731	0.002	-0.008	0.3775	—
検量線情報					

6. 7 操作ブランク

アンケートの回答をもとに表 6-10～表 6-11 にまとめた。

検量線情報で $|\Delta| > 3$ が 1 つでもある事業所には“★”印を付けた。

6. 7. 1 全窒素

検量線情報で $|\Delta| > 3$ が 1 つでもある事業所では、比較的ブランクが大きく検出されたり、ブランクの確認をしていないところなどが見受けられる。

表 6-10(1) 操作ブランクの集計（全窒素）

事業所番号	1	2	3	4	5	6	7	8
操作ブランク値 mg/L	0.096	0.21	0.340	2.048	0.07～0.09	0.0577	0.019	0.08
補正の有無	有	有	有	無	有	有	有	有
ブランク測定の頻度	毎回	毎回	毎回	毎回	毎回	毎回	毎回	毎回
検量線情報				★				

表 6-10(2) 操作ブランクの集計 (全窒素)

事業所番号	9	10	11	12	13	14	15	16
操作ブランク値 mg/L	0.096	0.11	0.06	1.80	-0.001	0.10	0.16	—
補正の有無	有	有	有	有	—	有	有	(有)
ブランク測定の種類	毎回	毎回	毎回	毎回	—	毎回	毎回	※
$ d > 3$				★	★			★

(有) ブランクを差し引いた値で計算している。 ※ 毎回のブランクは確認していない。

表 6-10(3) 操作ブランクの集計 (全窒素)

事業所番号	17	18	19	20	21
操作ブランク値 mg/L	0.06	0.053 0.061	0.17	0.092	4.4474
補正の有無	有	有	有	有	有
ブランク測定の種類	毎回	毎回	毎回	毎回	毎回
$ d > 3$		★			

6. 7. 2 全りん

$|d| > 3$ が 1 つでもある事業所では、回答が不明確なところがあるため解析ができない。

表 6-11(1) 操作ブランクの集計 (全りん)

事業所番号	1	2	3	4	5	6	7	8
操作ブランク値 mg/L	0.001	0.004	—	0.0714	0.005 未満	—	0.020	0
補正の有無	有	有	—	無	有	有※1	有	有
ブランク測定の種類	毎回	毎回	※	毎回	毎回	※	毎回	毎回
$ d > 3$			★					

※：毎回のブランクは確認していない。 有※1：ブランク対象なので毎回のブランクは確認していない。

表 6-11(2) 操作ブランクの集計 (全りん)

事業所番号	9	10	11	12	13	14	15	16
操作ブランク値 mg/L	0.026	0.00	0.003	0.029	0	0.000	0.007	—
補正の有無	有	有	有	有	—	有	有	(有)
ブランク測定の種類	毎回	毎回	毎回	毎回	—	毎回	毎回	※
$ d > 3$					★			

(有)：ブランクを差し引いた値で計算している。 ※：毎回のブランクは確認していない。

表 6-11(3) 操作ブランクの集計 (全りん)

事業所番号	17	18	19	20	21
操作ブランク値 mg/L	0	0.00009 0	0.001	0	0
補正の有無	有※2	有	有	有	無
ブランク測定の種類	毎回	毎回	毎回	毎回	毎回
$ d > 3$					

有※2：ブランクは測定時に補正している。

7. おわりに

本報告書の初稿において、特定非営利活動法人 環境統計統合機構（www.jies.or.jp）に、統計的内容の部分の検討をお願いした。最終報告書においては、その指摘の中で修正すべき点は修正した。しかし、検定の反復、正規性の根拠などで指摘された課題はあったが、次の理由によりグラッブズの検定、及び t 分布による z スコアを採用した。

- 1) 外れ値の影響を受けないようにする四分位数法では、 Q_3-Q_1 の範囲から0.7413を掛けて母標準偏差を推定するが、今回の調査のようにデータ数が少ない場合、良いデータの影響を大きく受けて評価が厳しくなる可能性があることから、四分位数法を採用しなかった。

つまり、何回も測定をしてその中から良いと思われるデータを選ぶとそのデータの分布の幅が狭くなることが考えられる。なるべくデータの数を多く残しその情報から母標準偏差を推定するほうが良いと思われるのでグラッブズの検定を採用して極力外れ値の影響を少なくした。

グラッブズの検定による検定の繰り返しが多いと、第一種の過誤を起こす可能性が高くなるが、JIS Z 8402-2 (ISO 5725-2) 7.3.2 “数値的な外れ値の検定方法”により室間変動の検定では7.3.4 “グラッブズの検定”を適用することとなっている。この規格では、繰り返すことがルールになっており、環境省や厚生労働省などの精度管理にも利用されているので採用した。

- 2) z スコアは正規分布から算出しなかった。JIS Q 17043 (ISO/IEC 17043) 付属書B (参考) “技能試験の統計的手法”及びJIS Z 8405 (ISO 13528) 7.4 “ z スコア”による z スコアの式は、

$$z = \frac{x - X}{\hat{\sigma}}$$

x : 参加者の結果 X : 付与値 $\hat{\sigma}$: 技能評価の標準偏差

である。

$\hat{\sigma}$ は、標準偏差の推定値であり、データ数が多い場合は正規分布に近似できると思われるが、データ数が少ない場合は、一般的に t 分布を適用するのが妥当であると考えられる。

また、JIS Z 8405 (ISO 13528) 8.5 “Youden プロット”で、このプロットの解釈を補助するためには、8.5.2 “信頼域だ円 (ジャクソンの方法に基づく)”に従って計算した信頼域だ円を使用することになっている。この規格には、複合評価図については記載されていない。信頼域だ円の作成は、相関係数及びホテリングの T^2 を用いて計算される。ホテリングの T^2 は、1変量 t 分布に類似した多変量分布に従う統計量なので、正規分布ではなく t 分布を用いた方が、複合評価図と信頼域だ円の当てはまりが比較的良くなると思われる。

図 7-1 から図 7-12 に、次に示す3種類の方法の複合評価図及び信頼域だ円を載せた。

- ① 従来の四分位数を用いて標準正規分布を適用する方法
- ② 四分位数法を用いて金藤他 (2010) ⁴⁾ の複合評価図の角度を変える処理を行った後、標準正規分布を適用する方法
- ③ 本報告書で採用したグラッブズの検定を用いて金藤他 (2010) の複合評価図の角度を変える処理を行った後、 t 分布を適用する方法

本報告書で採用した方法が、比較的複合評価図及び信頼域だ円の当てはめが良いと思われる。

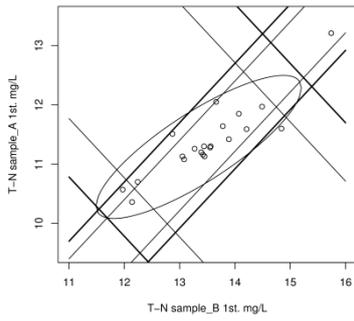


図7-1 全窒素1回目
四分位数法-標準正規分布

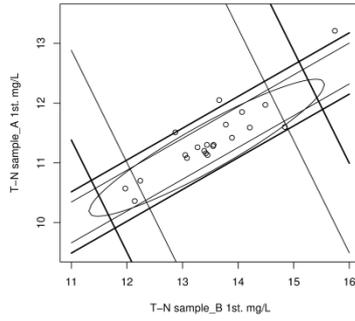


図7-2 全窒素1回目
四分位数法-金藤他⁴⁾の方法-標準正規分布

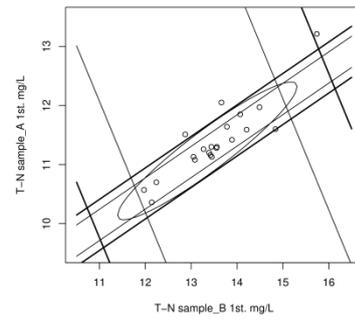


図7-3 全窒素1回目
Grubbsの検定-金藤他⁴⁾の方法-t分布

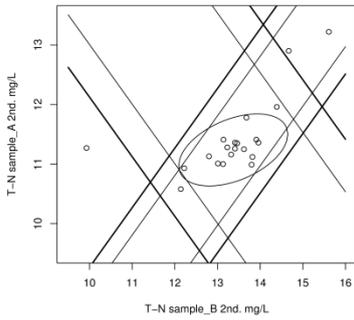


図7-4 全窒素2回目
四分位数法-標準正規分布

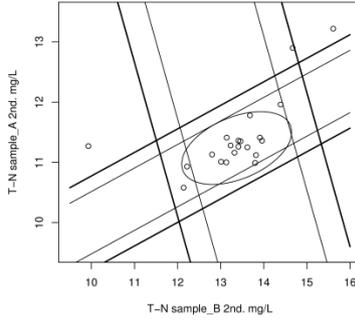


図7-5 全窒素2回目
四分位数法-金藤他⁴⁾の方法-標準正規分布

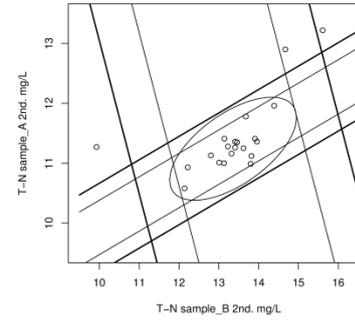


図7-6 全窒素2回目
Grubbsの検定-金藤他⁴⁾の方法-t分布

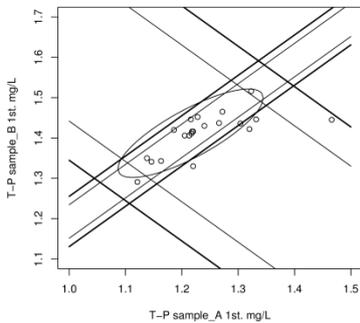


図7-7 全りん1回目
四分位数法-標準正規分布

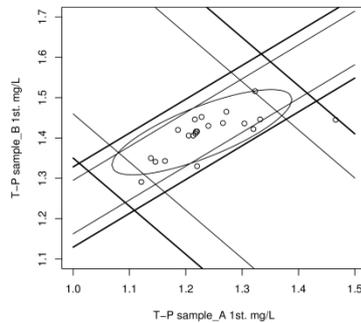


図7-8 全りん1回目
四分位数法-金藤他⁴⁾の方法-標準正規分布

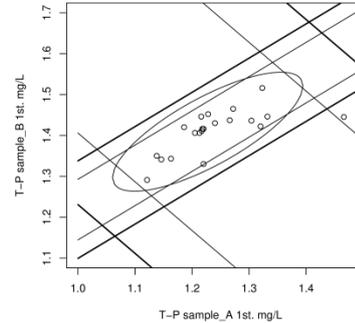


図7-9 全りん1回目
Grubbsの検定-金藤他⁴⁾の方法-t分布

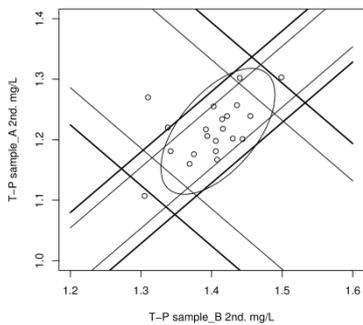


図7-10 全りん2回目
四分位数法-標準正規分布

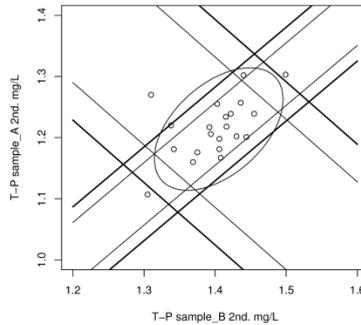


図7-11 全りん2回目
四分位数法-金藤他⁴⁾の方法-標準正規分布

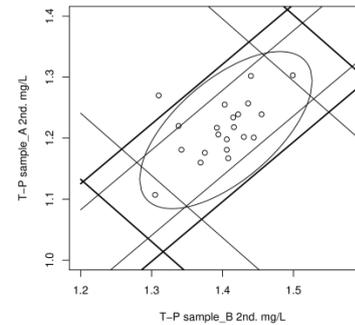


図7-12 全りん2回目
Grubbsの検定-金藤他⁴⁾の方法-t分布

今回のデータによるクロスチェックの解析の結果、1回目及び2回目測定の比較、試験日による影響、経験年数、試験方法、使用した水、標準原液の調製では、特に明確な特徴は見られなかった。しかし、あくまでも今回のデータによる結果であり、アンケート項目以外から発生した可能性もあるため、 z スコアの結果を踏まえ検討されることが望ましい。

検量線に関しては、新たな指標の検量線比例評価値を導入した。全窒素では、検量線比例評価値が比較的大きいところや小さいところがデータに影響を与えているようなので検討されたい。しかし、 $|z| < 3$ であっても検量線比例評価値が低い値を示した事業所も確認をして戴きたい。全りんでは、比較的検量線比例評価値が小さいところがデータに影響されているようである。なお、事業所番号7は、オートアナライザーで測定しているため、測定方法由来の傾向なのかもしれない。今回の試験では、全りんの結果で検量線比例評価値が1より大きくても、 $|z| > 3$ になる事業所はなかった。

操作ブランクに関しては、全窒素の場合、比較的ブランク値の大きいところや、ブランク値の確認をしていないところで結果に影響が見られるので検討されるのが望ましい。全りんではブランク値の回答が不明確なところが多いので解析は不可とした。

本報告書では、新しい方法、試みを導入した。今後のより良い報告書の作成のため感想、意見を戴ければと思う。

この結果報告書を参考に各参加者の技術向上、精度管理向上に役立てれば幸いである。

参考文献

- 1) 藤井 賢三：環境と測定技術, vol.27, No.2 (2000)
- 2) 藤井 賢三：環境と測定技術, vol.27, No.3 (2000)
- 3) 藤井 賢三：環境と測定技術, vol.27, No.5 (2000)
- 4) 金藤 浩司, 津越 敬寿, 岩瀬 晃盛：分析化学, Vol.60, No.7 (2011)
- 5) JIS Z 8405, 試験所間比較による技能試験のための統計的方法 (2008)
- 6) ISO 5479, Statistical interpretation of data - Tests for departure from the normal distribution (1997)
- 7) JIS Z 8402-2, 測定方法及び測定結果の精確さ (真度及び精度) - 第2部：標準測定方法の併行精度及び再現精度を求めるための基本的方法 (1999)
- 8) 永田 靖：統計的方法のしくみ (1996), (日科技連)
- 9) 石田 基広：R 言語逆引ハンドブック (2012), (C&R 研究所)
- 10) 津越 敬寿：ISO/IEC 17043 (JIS Q 17043) に基づく技能試験の解説 (改訂版) (2011), (日本環境測定分析協会 技能試験実行委員会)
- 11) z スコア理論編, (日本環境測定分析協会 技能試験実行委員会)
- 12) 舟尾 暢男：The R Tips (2005), (九天社)
- 13) 環境測定データの統計処理法 (第3版・2011年), (日本環境測定分析協会 教育企画委員会)
- 14) 石村 貞夫, デズモンド・アレン：すぐわかる統計用語 (1997), (東京図書)
- 15) Graham Upton, Ian Cook (白旗 慎吾 監訳)：統計学辞典 (2010), (共立出版)

平成 23 年度 分析試料クロスチェック 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
オルガノ 株式会社
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
株式会社 サンカン
三友プラントサービス 株式会社
JFE テクノリサーチ 株式会社 ソリューション本部
JFE 東日本ジーエス 株式会社
習和産業 株式会社
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 神奈川事業所
東芝ナノアナリシス 株式会社
日本環境 株式会社
株式会社 日本水処理技研
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)