

平成 27 年度
共同実験結果報告書
—水中の硝酸性窒素—

平成 28 年 3 月

神奈川県環境計量協議会 技術部会
精度管理チーム

目次

0. はじめに	3
1. 共同実験の実施要領	4
2. 試料の設定目標濃度及び調製方法	4
3. 安定性試験及び均質性試験	5
3.1 硝酸性窒素	5
4. 外れ値の棄却及び正規性の解析	5
4.1 解析方法の説明	5
4.2 解析結果	8
5. z スコア、昇順バーチャート及びユーデンプロット	12
5.1 z スコアによる評価	12
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	13
5.3 試験所間 (S_i) 及び試験所内 (D_i) の算出方法	17
5.4 単純評価	17
5.5 複合評価	18
5.6 信頼域だ円	19
6. アンケートの集計及び解析	20
6.1 試験日	20
6.2 試験者の経験年数	21
6.3 試験方法	22
6.4 試料の希釈等に使用した水	22
6.5 標準原液の調製	22
6.6 検量線	23
6.7 亜硝酸性窒素の補正	28
7. 考察	28
8. 気づいた点及び共同実験に対してのご意見	29
平成 26 年度 共同実験 参加事業所	30

0. はじめに

埼環協/神環協共同実験は本年度も例年同様、（一社）埼玉県環境計量協議会 技術委員会の共同実験に参加し、（一社）神奈川環境計量協議会（以下「神環協」）のデータは神環協 技術部会 精度管理チームが報告書を取りまとめた。

神環協が実施する「埼環協/神環協共同実験」や「外部精度管理」では、他の団体が実施する報告書に比べて、統計処理の内容をかなり細かく記載している。その理由は、どのように統計処理がなされたのか明確にすることで、これまで技術者からいただいている統計処理に関する疑問を解決できるような形を目指している。この報告書には、細部にわたる統計処理結果及び考察を記載しているので、各参加事業所において、統計処理手法の題材として使用していただければと考えている。

統計処理は、解析する上で、主観的に成りがちな判断をなるべく客観的に判断できるように（数値化するなど）するための技術である。ここで「なるべく」としたのは、統計は完全に客観的に判断ができるわけではなく、傾向として表現される結果（統計結果）をもとに各規格・解析者によって判断することになるからである。しかし、完全な客観的判断ができなくても、人の主観的判断に比べればかなり有力な道具である。

前回の報告書でも記載したが、統計処理における多くの問題を抱えている。そのため統計的手法は、各方面で研究がなされ、開発が進んでいる。神環協技術部会精度管理チームとしては、最先端技術とは言わないまでも、例えば、今後、外れ値の影響を受けずに解析する「ロバスト統計」、アンケートにおいて多くの回答からまとめて解析する「多変量解析」などを検討し、より客観的な解析を提供していきたい。また、統計的手法だけでなく、会員の皆様からの意見も反映したいので、ご意見、ご感想をいただければ幸いである。

1. 共同実験の実施要領

- 1) 試験項目 水中の硝酸性窒素
- 2) 試験方法 JIS K 0102 など
- 3) 送付試料 水溶液 2 試料（試料量各 250mL）
- 4) 調製濃度 硝酸性窒素 : 1~50 mg/L
- 5) 実施方法 配布試料を 50 倍希釈して試験用試料とする。
両試料について、日を変えて 2 回測定する（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 硝酸性窒素 7.98 mg/L（50 倍希釈後の濃度）
（ラクトースー水和物：10 mg/L L-グルタミン酸：50 mg/L 塩化ナトリウム：
200.4mg/L）

調製方法 硝酸カリウム（特級 99.8%） 72.33 g、ラクトースー水和物（特級）12.50 g、
L-グルタミン酸（特級 99.3%） 62.50 g、塩化ナトリウム（特級 99.8%） 250.50
g を量りとり、超純水に混合して全量を 25L 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

硝酸態窒素：399 mg/L

2) 試料 B

設定目標濃度 硝酸性窒素 9.96 mg/L（50 倍希釈後の濃度）
（塩化ナトリウム：200.4 mg/L）

調製方法 硝酸カリウム（特級 99.8%） 90.41 g、塩化ナトリウム（特級 99.8%） 250.50
g を量りとり、超純水に混合して全量を 25L 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

硝酸態窒素：498 mg/L

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) 6 試料の均質性試験及び安定性試験⁶ 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。

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

3. 1 硝酸性窒素

1) 試料 A

① 均質性試験

表 3-1 開始時

$\bar{x}_{\cdot,\cdot}$	8.002
s_s	0.000822
$0.3\hat{\sigma}$	0.0663

$s_s \leq 0.3\hat{\sigma}$ 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

$\bar{y}_{\cdot,\cdot}$	8.001
$ \bar{x}_{\cdot,\cdot} - \bar{y}_{\cdot,\cdot} $	0.0009
$0.3\hat{\sigma}$	0.0663

$|\bar{x}_{\cdot,\cdot} - \bar{y}_{\cdot,\cdot}| \leq 0.3\hat{\sigma}$ 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 3-4 開始時

$\bar{x}_{\cdot,\cdot}$	10.001
s_s	0.00175
$0.3\hat{\sigma}$	0.0736

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

② 安定性試験

表 3-5 2 週間後

$\bar{y}_{\cdot,\cdot}$	10.002
$ \bar{x}_{\cdot,\cdot} - \bar{y}_{\cdot,\cdot} $	0.0010
$0.3\hat{\sigma}$	0.0736

$|\bar{x}_{\cdot,\cdot} - \bar{y}_{\cdot,\cdot}| \leq 0.3\hat{\sigma}$ 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、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。

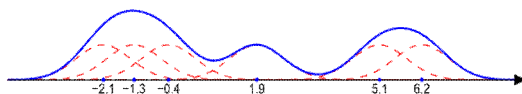


図 4-0 ガウス・カーネル密度推定のイメージ図

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。 $\sqrt{\quad}$ には意味があまりないので、本報告書の表中では $\hat{\sigma}_1$ 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、 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) * 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。

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

4. 2 解析結果

4. 2. 1 硝酸性窒素 試料 A 1 回目

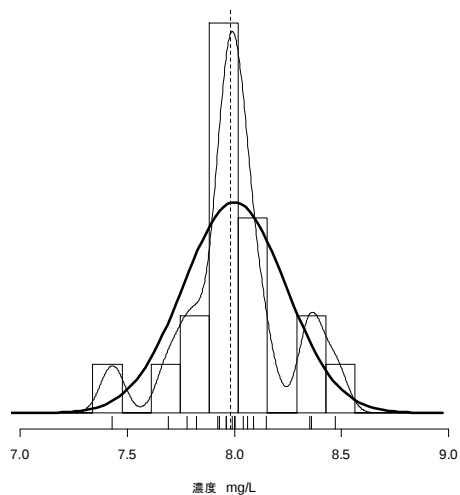


図 4-1 外れ値棄却後のヒストグラム

表 4-1 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

データ数	19
平均値	8.00 mg/L
標準偏差	0.2387 mg/L
変動係数	2.98 %
最小値	7.43 mg/L
最大値	8.47 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9464$ $p \text{ 値} = 0.3421$
歪度 b_1	-0.13
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 $1-\alpha=0.95$	1.15

4. 2. 2 硝酸性窒素 試料 B 1 回目

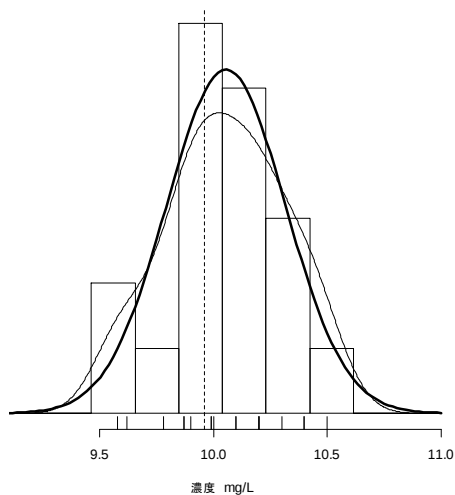


図 4-2 外れ値棄却後のヒストグラム

表 4-2 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

データ数	18
平均値	10.06 mg/L
標準偏差	0.2610 mg/L
変動係数	2.60 %
最小値	9.58 mg/L
最大値	10.5 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9735$ $p \text{ 値} = 0.8603$
歪度 b_1	-0.11
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.80$
尖度 b_2-3	-0.99
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.22

4. 2. 3 硝酸性窒素 試験所間 (S_i) $B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$ 1 回目

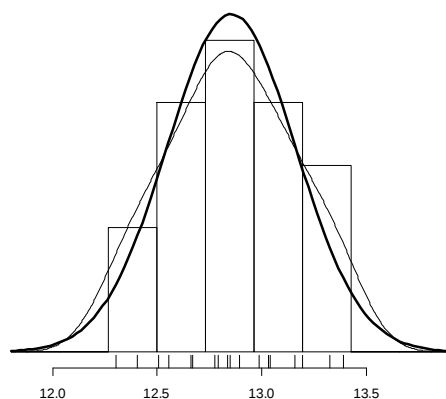


図 4-3 外れ値棄却後のヒストグラム

表 4-3 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

θ	0.198π
データ数	18
平均値	12.85
標準偏差	0.3073
変動係数	2.39 %
最小値	12.30
最大値	13.39
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9839$ $p \text{ 値} = 0.981$
歪度 b_1	-0.00
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.80$
尖度 b_{2-3}	-1.03
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.22

4. 2. 4 硝酸性窒素 試験所内 (D_i) $-B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$ 1 回目

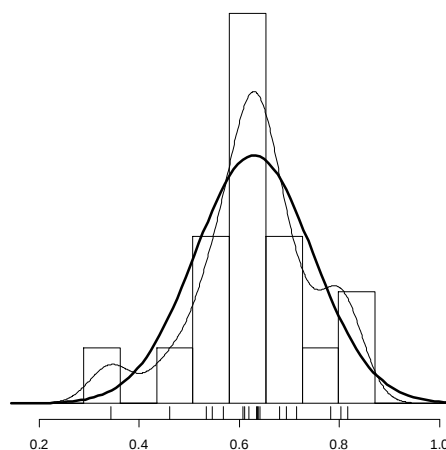


図 4-4 外れ値棄却後のヒストグラム

表 4-4 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

θ	0.198π
データ数	18
平均値	0.6293
標準偏差	0.1174
最小値	0.3436
最大値	0.8170
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9542$ $p \text{ 値} = 0.4955$
歪度 b_1	-0.46
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.80$
尖度 b_{2-3}	0.04
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	1.25

4. 2. 5 硝酸性窒素 試料A 2回目

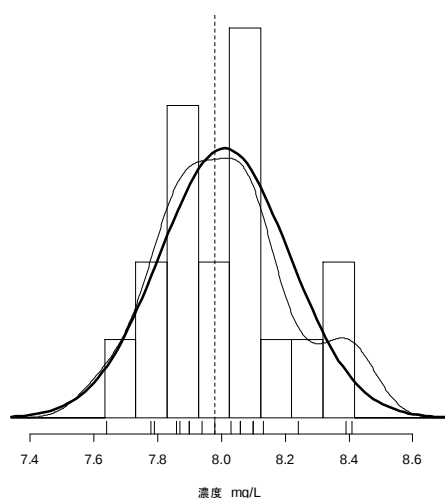


図 4-5 外れ値棄却後のヒストグラム

表 4-5 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

データ数	18
平均値	8.01 mg/L
標準偏差	0.2034 mg/L
変動係数	2.54 %
最小値	7.64 mg/L
最大値	8.41 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.967$ $p \text{ 値} = 0.7396$
歪度 b_1	0.34
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.80$
尖度 b_2-3	-0.58
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.22

4. 2. 6 硝酸性窒素 試料B 2回目

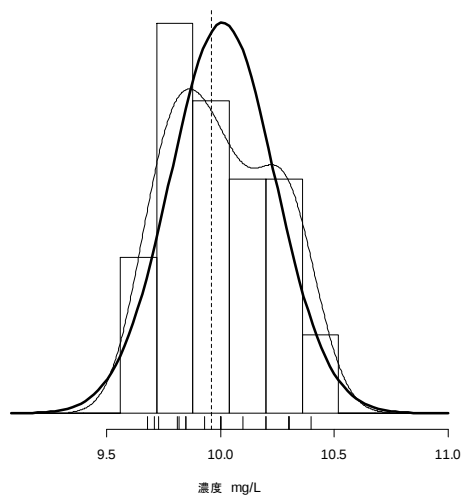


図 4-6 外れ値棄却後のヒストグラム

表 4-6 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

データ数	18
平均値	10.01 mg/L
標準偏差	0.2296 mg/L
変動係数	2.29 %
最小値	9.68 mg/L
最大値	10.4 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9345$ $p \text{ 値} = 0.2331$
歪度 b_1	0.18
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.80$
尖度 b_2-3	-1.45
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.22

4. 2. 7 硝酸性窒素 試験所間 (S_i) $B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$ 2 回目

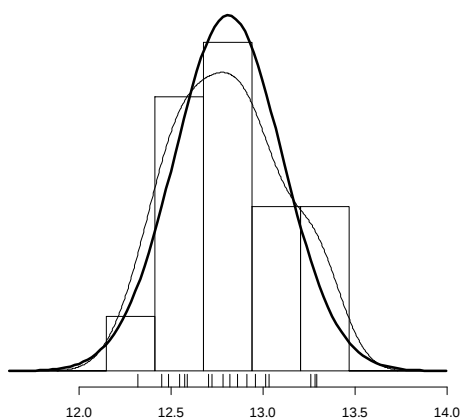


図 4-7 外れ値棄却後のヒストグラム

表 4-7 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

θ	0.227π
データ数	18
平均値	12.81
標準偏差	0.2918
変動係数	2.28 %
最小値	12.32
最大値	13.29
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9607$ $p \text{ 値} = 0.6151$
歪度 b_1	0.18
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

4. 2. 8 硝酸性窒素 試験所内 (D_i) $-B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$ 2 回目

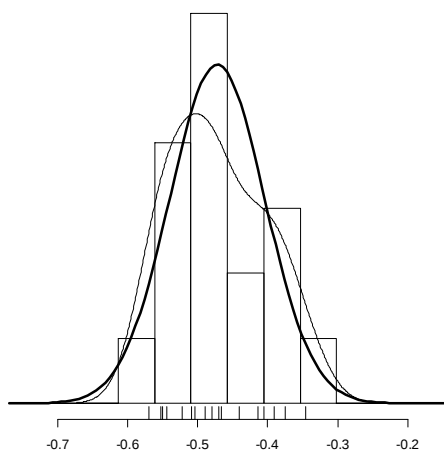


図 4-8 外れ値棄却後のヒストグラム

表 4-8 外れ値棄却後の統計量及び検定結果

θ	0.227π
データ数	17
平均値	-0.4719
標準偏差	0.06767
最小値	-0.5691
最大値	-0.3455
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9556$ $p \text{ 値} = 0.5509$
歪度 b_1	0.29
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.82$
尖度 $b_2 - 3$	-1.25
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.24

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ドンプロットの結果

5. 2. 1 硝酸性窒素 1回目

表5-2 硝酸性窒素 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			結合 z スコア
	A _i	順位	zスコア	B _i	順位	zスコア	Bcosθ+ Asinθ	順位	zスコア (zB)	-Bsinθ+ Acosθ	順位	zスコア (zW)	
1	8.00	9	0.00	10.0	8	-0.21	12.79	9	-0.21	0.6361	10	0.06	0.21
2	7.96	7	-0.17	9.87	5	-0.71	12.66	6	-0.63	0.6798	13	0.43	0.58
3	7.78	3	-0.92	9.87	5	-0.71	12.56	5	-0.97	0.5338	3	-0.81	0.55
4	8.06	11	0.25	10.2	10	0.55	12.99	13	0.44	0.5678	5	-0.52	0.38
5	7.92	5	-0.34	9.58	2	-1.82	12.40	3	-1.47	0.8170	18	1.60	1.57
6	8.35	14	1.47	10.2	10	0.55	13.16	16	0.99	0.8030	17	1.48	1.07
7	8.15	13	0.63	10.2	10	0.55	13.04	15	0.61	0.6408	12	0.10	0.38
8	8.00	9	0.00	10.5	13	1.70	13.20	17	1.11	0.3436	1	-2.43	1.70
9	8.04	10	0.17	10.1	9	0.17	12.89	12	0.13	0.6101	7	-0.16	0.11
10	8.47	16	1.97	10.4	12	1.32	13.39	19	1.74	0.7832	16	1.31	1.20
11	7.82	4	-0.75	9.78	4	-1.06	12.51	4	-1.13	0.6189	8	-0.09	0.63
12	7.43	1	-2.39	8.42	1	-6.27	11.18	1	-5.46	1.0984	19	3.99	4.57
13	7.93	6	-0.29	9.90	6	-0.60	12.67	7	-0.60	0.6379	11	0.07	0.40
14	8.09	12	0.38	9.99	7	-0.25	12.83	10	-0.06	0.7150	15	0.73	0.60
15(1)	7.69	2	-1.30	9.62	3	-1.67	12.30	2	-1.80	0.6071	6	-0.19	0.99
15(2)	8.00	9	0.00	10.3	11	0.94	13.03	14	0.58	0.4606	2	-1.44	0.94
16	8.36	15	1.51	10.4	12	1.32	13.33	18	1.53	0.6940	14	0.55	0.90
17	7.99	8	-0.04	9.99	7	-0.25	12.78	8	-0.25	0.6339	9	0.04	0.22
18	7.96	7	-0.17	10.1	9	0.17	12.85	11	-0.02	0.5452	4	-0.72	0.32

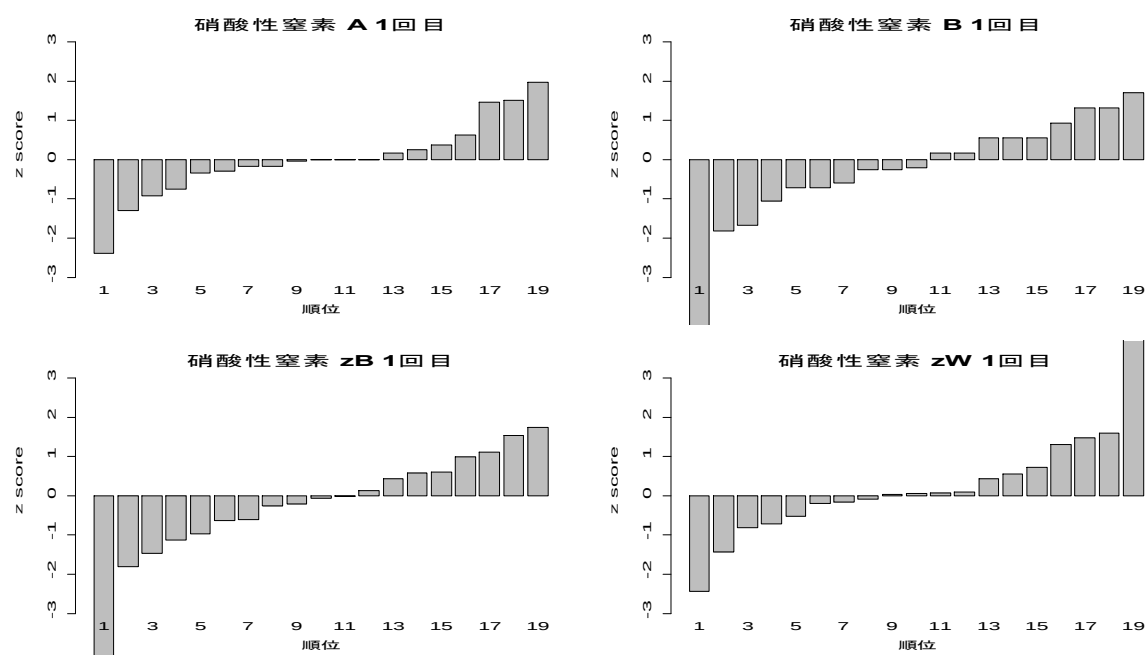


図 5-1 硝酸性窒素 1 回目の昇順バーチャート

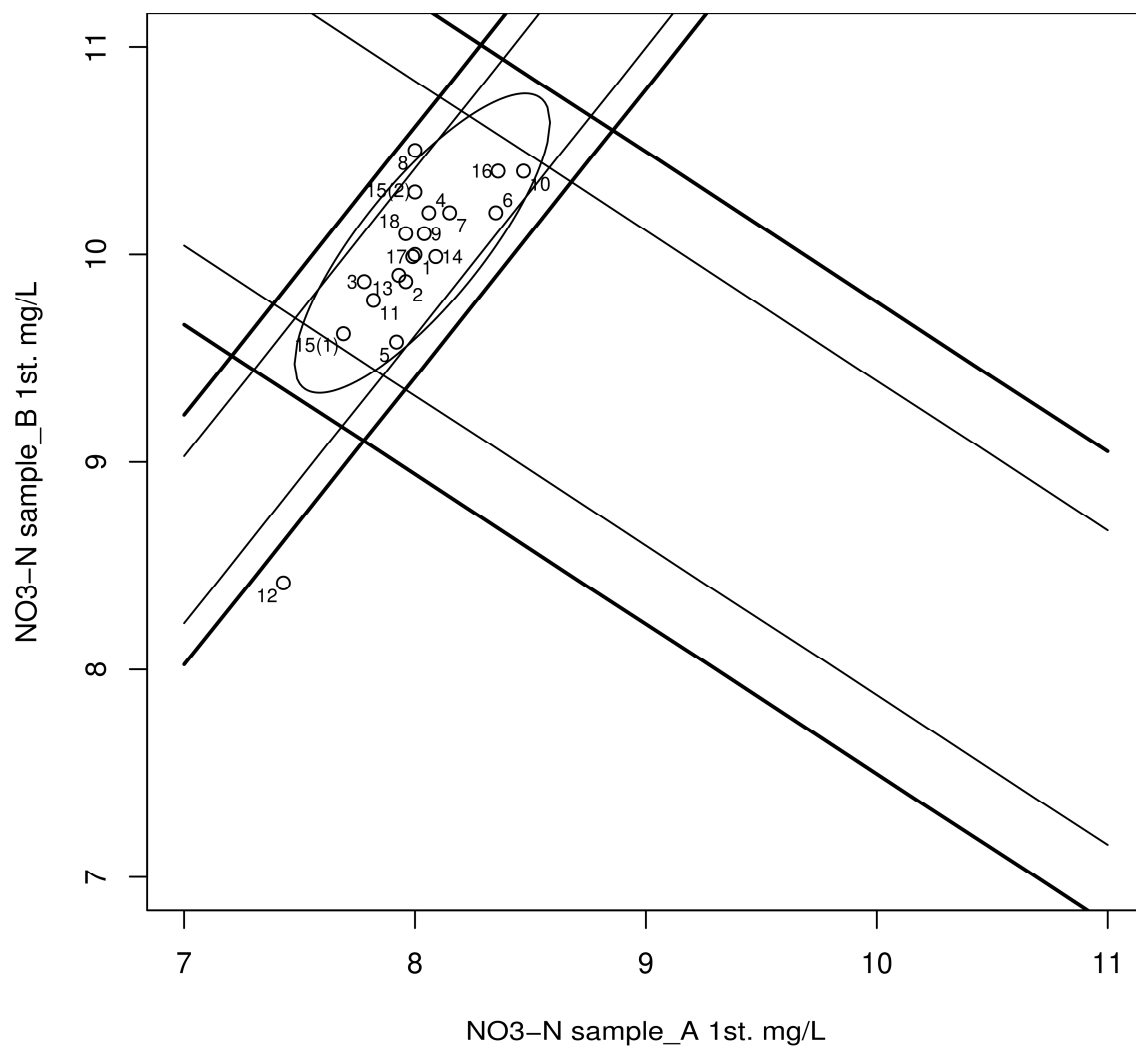


図 5-2 硝酸性窒素 1 回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

表 5-3 順位相関検定

スピアマンの相関係数	データ点数
0.805	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 硝酸性窒素 2 回目

表 5-4 硝酸性窒素 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			結合 z スコア
	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	7.98	9	-0.15	10.0	9	-0.04	12.78	10	-0.09	-0.5041	8	-0.48	0.11
2	7.90	7	-0.54	9.81	5	-0.87	12.59	7	-0.77	-0.4404	13	0.47	0.52
3	7.79	4	-1.08	9.85	7	-0.70	12.55	5	-0.91	-0.5497	4	-1.15	0.64
4	8.10	12	0.44	10.2	11	0.83	13.01	15	0.69	-0.5442	5	-1.07	0.52
5	8.06	11	0.25	9.85	7	-0.70	12.72	9	-0.30	-0.3455	18	1.87	0.91
6	8.41	16	1.97	10.3	12	1.26	13.29	19	1.65	-0.3751	17	1.43	1.16
7	8.13	13	0.59	10.2	11	0.83	13.03	16	0.76	-0.5215	6	-0.73	0.47
8	7.90	7	-0.54	10.3	12	1.26	12.96	14	0.51	-0.7609	1	-4.27	1.74
9	8.10	12	0.44	10.0	9	-0.04	12.86	12	0.18	-0.4133	14	0.87	0.48
10	8.39	15	1.87	10.3	12	1.26	13.28	18	1.60	-0.3902	16	1.21	1.08
11	7.86	5	-0.74	9.71	3	-1.31	12.49	4	-1.11	-0.4052	15	0.99	0.81
12	7.12	1	-4.37	8.45	1	-6.80	11.05	1	-6.04	-0.1409	19	4.89	3.99
13	7.87	6	-0.69	9.82	6	-0.83	12.58	6	-0.81	-0.4696	11	0.03	0.46
14	8.03	10	0.10	10.0	9	-0.04	12.82	11	0.02	-0.4663	12	0.08	0.14
15(1)	7.64	2	-1.82	9.68	2	-1.44	12.32	2	-1.68	-0.5520	3	-1.18	1.02
15(2)	8.24	14	1.13	10.4	13	1.70	13.26	17	1.53	-0.5691	2	-1.44	0.99
16	7.78	3	-1.13	9.73	4	-1.22	12.45	3	-1.24	-0.4788	10	-0.10	0.69
17	7.94	8	-0.34	9.93	8	-0.35	12.70	8	-0.36	-0.4886	9	-0.25	0.20
18	8.06	11	0.25	10.1	10	0.39	12.91	13	0.35	-0.5090	7	-0.55	0.23

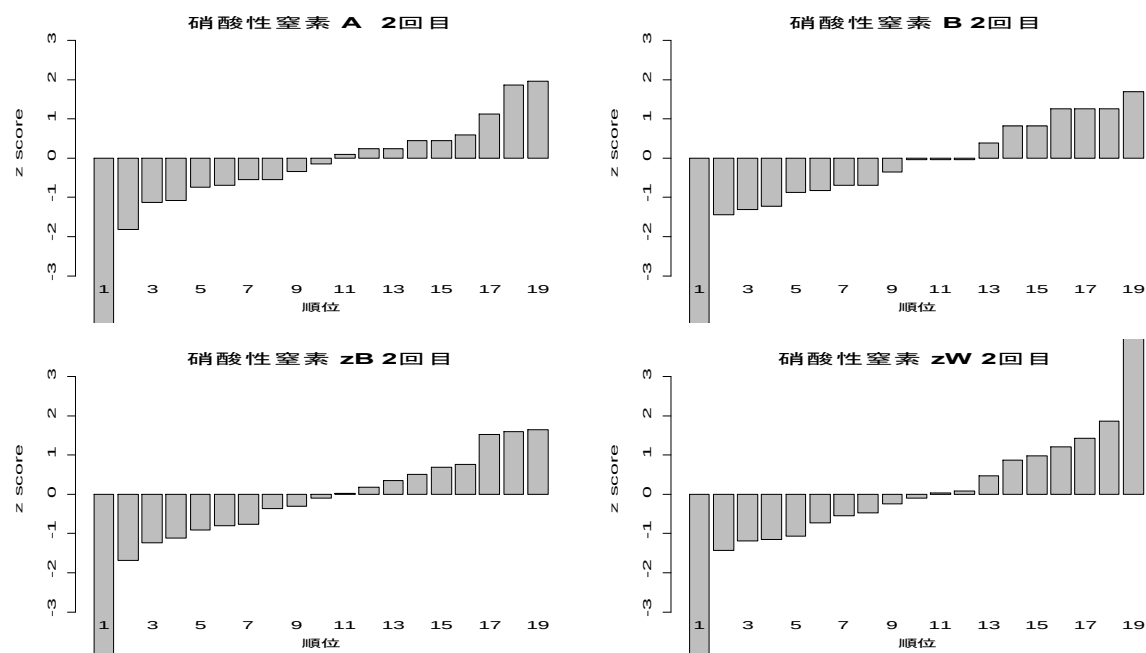


図 5-3 硝酸性窒素 2 回目の昇順バーチャート

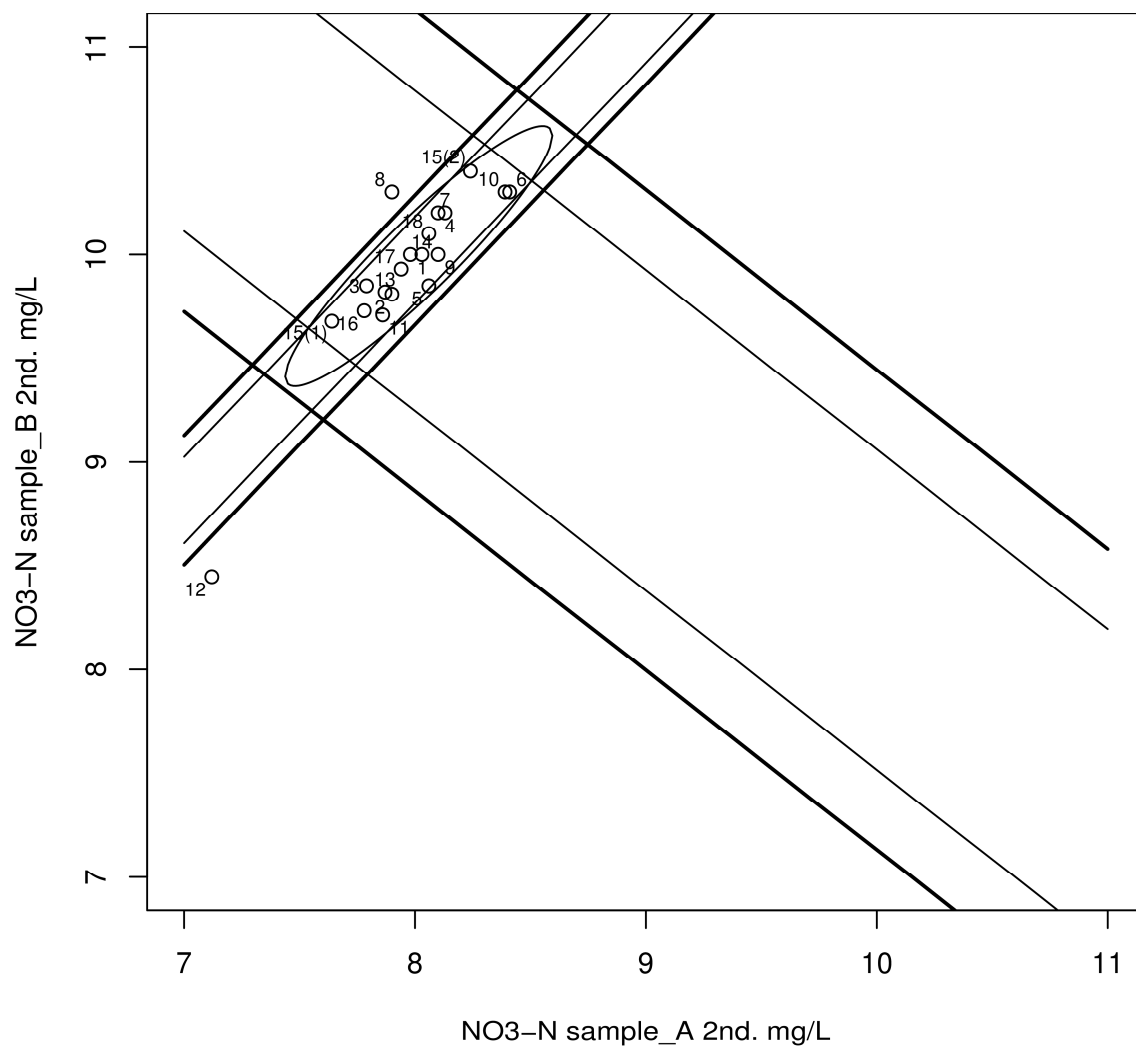


図 5-4 硝酸性窒素 2 回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

表 5-5 順位相関検定

スピアマンの相関係数	データ点数
0.830	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. 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。

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

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。

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

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{2\bar{r}}{\frac{\bar{\sigma}_x}{\bar{\sigma}_y} - \frac{\bar{\sigma}_y}{\bar{\sigma}_x}} \quad \dots (5) \\ \bar{\sigma}_x &> \bar{\sigma}_y \end{aligned}$$

$\bar{r}$: 標本相関係数 $\bar{\sigma}_x, \bar{\sigma}_y$: 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、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。

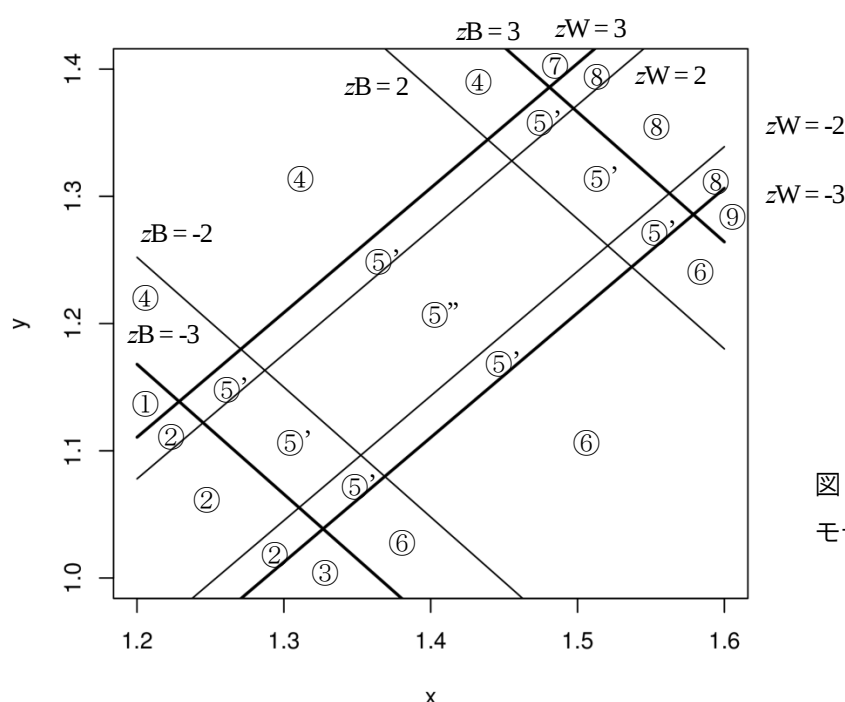


図 5-5
モデル複合評価図

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 信頼域橢円

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。

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。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 硝酸性窒素

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。

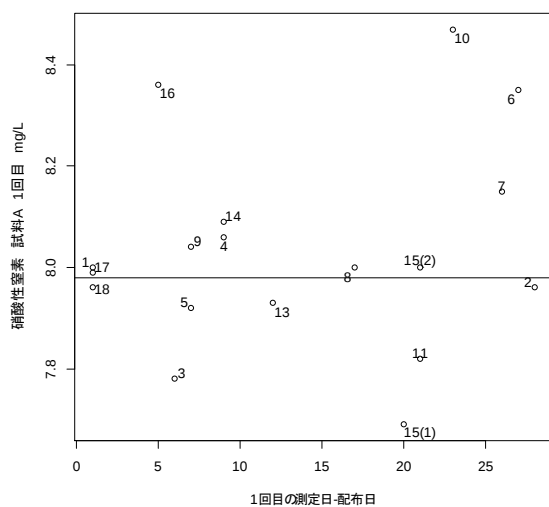


図6-1 1回目の測定日-配布日、
試料A 1回目のデータとの散布図
相関係数：0.1884

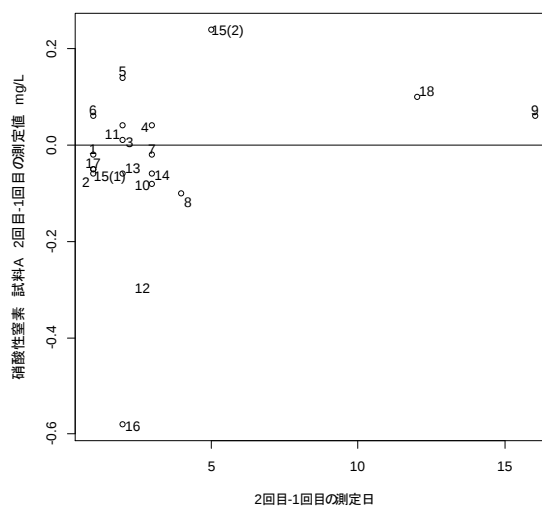


図6-2 2回目-1回目の測定日、
試料A 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：0.2644

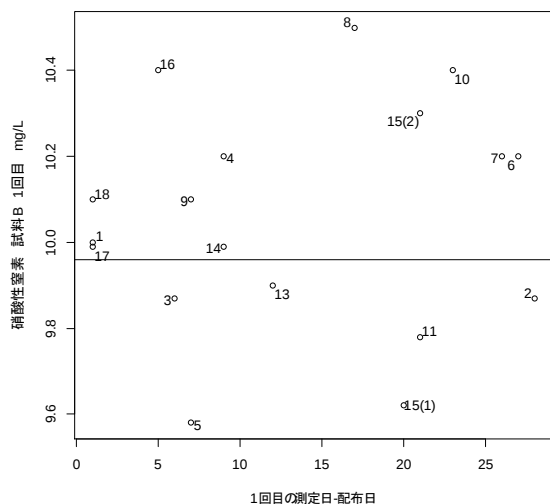


図6-3 1回目の測定日-配布日、
試料B 1回目のデータとの散布図
相関係数：0.1172

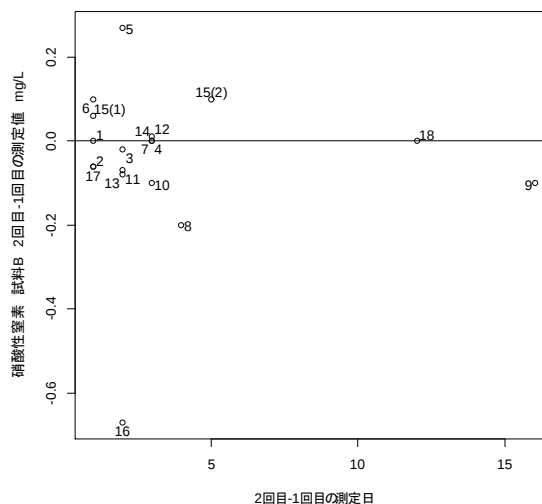


図6-4 2回目-1回目の測定日、
試料B 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：-0.0279

6. 2 試験者の経験年数

6. 2. 1 硝酸性窒素

硝酸性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。また、経験年数と測定値の散布図を図 6-9～6-12 に示し、設定値の値を直線で示した。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。

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	5	3	1	3	2	0	0	0	0	2	3
$ z \geq 3$ の試験者数	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0

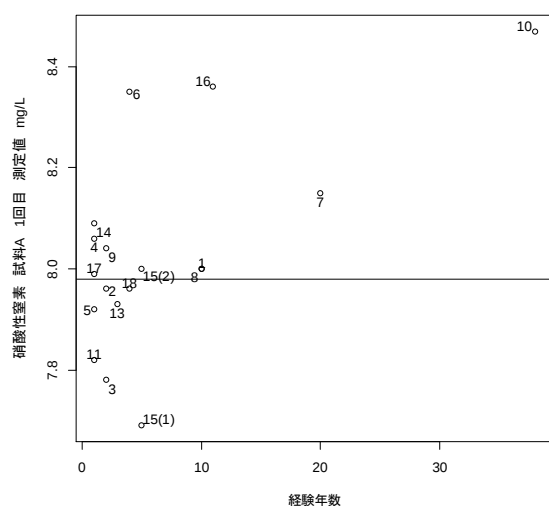


図 6-5 硝酸性窒素 1 回目 試料 A

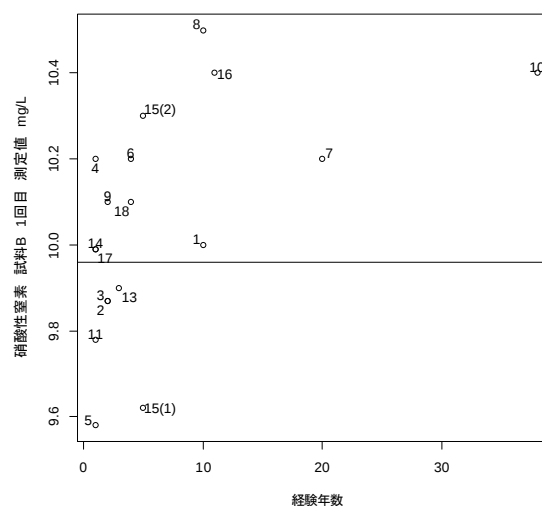


図 6-6 硝酸性窒素 1 回目 試料 B

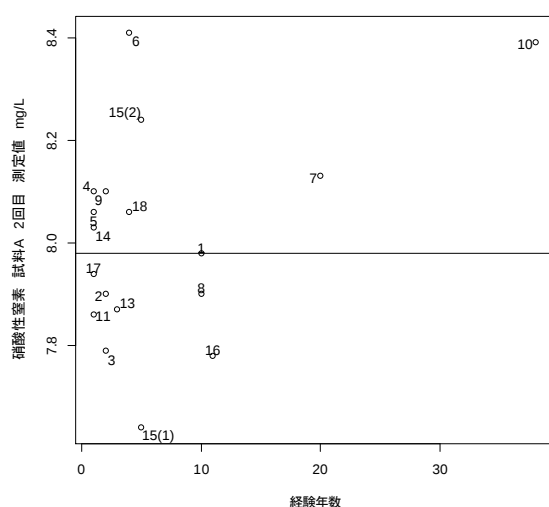


図 6-7 硝酸性窒素 2 回目 試料 A

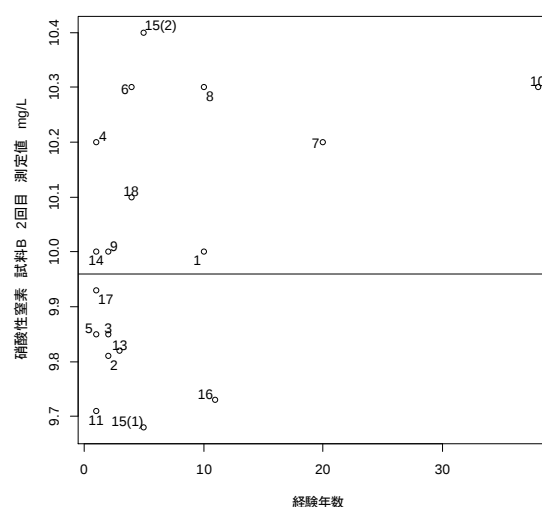


図 6-8 硝酸性窒素 2 回目 試料 B

6. 3 試験方法

硝酸性窒素における試験方法の集計等を表 6-2 に示した。

表 6-2

試験方法	吸光光度法 (還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法)	イオンクロマト グラフ法	流れ分析法 (FIA)	中和滴定法
事業所数	1	16	1	1
$ z \geq 3$ の試験者数	0	2	0	0

6. 4 試料の希釈等に使用した水

硝酸性窒素における試料の希釈等に使用した水の集計等を表 6-3 に示した。

表 6-3

使用水	蒸留水	イオン交換水	純水	精製水（市販水）	超純水	ミリポア水
事業所数	0	0	2	0	16	1
$ z \geq 3$ の試験者数	0	0	0	0	2	0

6. 5 標準原液の調製

硝酸性窒素における標準原液の調製の集計等を表 6-4 に示した。

表 6-4

使用水	メーカー製標準液	自社調製
事業所数	18	1
$ z \geq 3$ の試験者数	2	0

6. 6 検量線

アンケートの回答をもとに硝酸性窒素は表 6-5 に検量線情報としてまとめた。

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乗せになっている、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。

各事業所において、 $|z| \geq 3$ になったところは、“★”印を付けた。

表 6-5(1) 各事業所の検量線情報（硝酸性窒素）

事業所番号		1	2	3	4		5
点数(ゼロ点を含む)		8	6	5	5		5
最低濃度 mg/L		0.02	0.1	0.0677	2.5		0.5
最高濃度 mg/L		1	5	6.77	25		10
最高濃度/最低濃度		50	50	100	10		20
最低指示値		0.0195	0.0133	0.027	2.7846	2.5388	0.0291
最高指示値		1.1314	0.6094	2.707	32.4377	29.1267	0.6722
最高指示値/最低指示値		58.02	45.82	100.26	11.65	11.47	23.10
検量線比例評価値		1.16	0.92	1.00	1.16	1.15	1.15
検量線の式	x^2	—	—	—	—	—	—
	x	1.1302	0.1218	0.3957	1.308	1739	0.14746
	y 切片	—	-0.0005	—	-0.4361	-0.3852	0.00059
	その他	—	—	—	—	—	—
寄与率(決定係数)		0.99994	0.9999	0.9993	0.9963	0.9994	0.99991
相関係数		—	—	—	—	—	—
1 回 目	試料 A 指示値	0.9044	0.4275	1.538	10.1051	—	0.3417
	指示値位置	0.80	0.69	0.56	0.25	—	0.49
	$ z \geq 3$						
	試料 B 指示値	0.1133	0.2647	1.952	12.8682	—	0.4145
	指示値位置	0.08	0.42	0.72	0.34	—	0.60
	$ z \geq 3$						
	$ z_B \geq 3$						
	$ z_W \geq 3$						
2 回 目	試料 A 指示値	0.4386	0.5046	1.541	—	9.1331	0.3514
	指示値位置	0.38	0.82	0.56	—	0.25	0.50
	$ z \geq 3$						
	試料 B 指示値	0.5509	0.3122	1.948	—	11.612	0.4301
	指示値位置	0.48	0.50	0.72	—	0.34	0.62
	$ z \geq 3$						
	$ z_B \geq 3$						
	$ z_W \geq 3$						
重み付け		不使用	不使用	不使用	不使用		不使用
分析方法		IC 法	IC 法	IC 法	IC 法		吸光度法 (分光光度計)
備考							

表 6-5(2) 各事業所の検量線情報（硝酸性窒素）

事業所番号		6	7	8	9	10	11
点数(ゼロ点を含む)		4	4	4	5		6
最低濃度 mg/L		0.3	1	0.2	1		0.2
最高濃度 mg/L		3	5	2	8		20
最高濃度/最低濃度		10	5	10	8		100
最低指示値		0.175	7923750	0.23	0.072		2.947
最高指示値		2.162	39641500	2.358	0.587		283.986
最高指示値/最低指示値		12.35	5.00	10.25	8.15		96.36
検量線比例評価値		1.24	1.00	1.03	1.02		0.96
検量線の式	x^2	—	—	—	—		—
	x	—	7932005	—	13.5950		14.1585
	y 切片	—	-33931	—	0.0237		0.0506
	その他	—	—	—	—		—
寄与率(決定係数)		—	—	0.99716	1		0.9999
相関係数		0.9995	1	—	—		—
1 回 Ⅲ	試料 A 指示値	1.243	16127200	1.856	0.26		244.991
	指示値位置	0.54	0.26	0.76	0.37		0.86
	$ z \geq 3$						
	試料 B 指示値	1.558	20241300	2.441	0.327		204.144
	指示値位置	0.70	0.39	1.04	0.50		0.72
	$ z \geq 3$						
	$ zB \geq 3$						
	$ zW \geq 3$						
2 回 Ⅲ	試料 A 指示値	1.278	32229000	1.804	0.261		246.5
	指示値位置	0.56	0.77	0.74	0.37		0.87
	$ z \geq 3$						
	試料 B 指示値	1.595	40250600	2.35	0.324		203.573
	指示値位置	0.71	1.02	1.00	0.49		0.71
	$ z \geq 3$						
	$ zB \geq 3$						
	$ zW \geq 3$			★			
重み付け		不使用	不使用	不使用	不使用		不使用
分析方法		IC 法	IC 法	IC 法	IC 法	中和滴定法	IC 法
備考						中和滴定法のため、検量線の作成をしていません。	

表 6-5(3) 各事業所の検量線情報（硝酸性窒素）

事業所番号		12	13	14	15-1	15-2	16
点数(ゼロ点を含む)		5	5	7	6	6	7
最低濃度 mg/L		0.5	0.2258	0.02	0.1	0.3	0.2
最高濃度 mg/L		15	2.258	10	2	6	10
最高濃度/最低濃度		30	10	500	20	20	50
最低指示値		92	0.072	0.064	0.06208	0.016	0.0125
最高指示値		2391	0.76	32.462	1.01872	0.345	0.6976
最高指示値/最低指示値		25.99	10.56	507.22	16.41	21.56	55.81
検量線比例評価値		0.87	1.06	1.01	0.82	1.08	1.12
検量線の式	x^2	—	—	—	—	—	—
	x	159.15	0.3399	3.2549	0.5055	0.0570	14.4928
	y 切片	2.669	-0.00878	—	0.0061	—	—
	その他	—	—	—	—	—	—
寄与率(決定係数)		1	—	0.99996	0.9999	0.9994	0.9994
相関係数		—	0.9995	—	—	—	—
1 回 目	試料 A 指示値	—	0.261	11.653	0.39503	0.101	0.2548
	指示値位置	—	0.27	0.36	0.35	0.26	0.35
	$ z \geq 3$						
	試料 B 指示値	—	0.328	14.39	0.49243	0.129	0.2494
	指示値位置	—	0.37	0.44	0.45	0.34	0.35
	$ z \geq 3$	★					
	$ z_B \geq 3$	★					
	$ z_W \geq 3$	★					
2 回 目	試料 A 指示値	—	0.262	11.57	0.38749	0.103	0.3162
	指示値位置	—	0.28	0.36	0.34	0.26	0.44
	$ z \geq 3$	★					
	試料 B 指示値	—	0.324	14.435	0.49168	0.132	0.3121
	指示値位置	—	0.37	0.44	0.45	0.35	0.44
	$ z \geq 3$	★					
	$ z_B \geq 3$	★					
	$ z_W \geq 3$	★					
重み付け		不使用	不使用	不使用	不使用	不使用	不使用
分析方法		IC 法	IC 法	IC 法	流れ分析法 (FIA)	IC 法	IC 法
備考							

表 6-5(4) 各事業所の検量線情報（硝酸性窒素）

事業所番号		17	18
点数(ゼロ点を含む)		4	4
最低濃度 mg/L		0.11295	3
最高濃度 mg/L		1.1295	30
最高濃度/最低濃度		10	10
最低指示値		4529	0.247
最高指示値		47886	2.108
最高指示値/最低指示値		10.57	8.53
検量線比例評価値		1.06	0.85
検量線の式	x ²	—	—
	x	42600.7	—
	y 切片	-491.417	—
	その他	—	y=0.000079x2 +0.068
寄与率(決定係数)		0.9998	0.999
相関係数		—	—
1 回 Ⅲ	試料 A 指示値	26742	1.22
	指示値位置	0.51	0.52
	z ≥ 3		
	試料 B 指示値	25036	1.19
	指示値位置	0.47	0.51
	z ≥ 3		
	zB ≥ 3		
	zW ≥ 3		
2 回 Ⅲ	試料 A 指示値	33338	1.55
	指示値位置	0.66	0.70
	z ≥ 3		
	試料 B 指示値	33375	1.50
	指示値位置	0.67	0.67
	z ≥ 3		
	zB ≥ 3		
	zW ≥ 3		
重み付け		不使用	不使用
分析方法		IC 法	IC 法
備考			

6. 7 亜硝酸性窒素の補正

アンケートの回答をもとに表 6-6 にまとめた。

$|z| \geq 3$ が 1 つでもある事業所には“★”印を付けた。

表 6-6

事業所番号	5	10	15-1
分析方法	還元蒸留-インドフェノール青吸光度法	中和滴定法	流れ分析法 (FIA)
亜硝酸性窒素の測定	併行測定している	併行測定していない	併行測定している
亜硝酸性窒素の扱い	補正している	補正していない	補正している
$ z \geq 3$			

7. 考察

試料 A、B 共に外れ値を除いた報告値の変動係数が 3%以内であり、良好な結果となった。設定濃度との差も 1%以内であり、良好であった。

試料 A、B、zB（試験所間）、zW（試験所内）において、1 回目の測定に比べ、2 回目の測定では偏りがみられた。濃度がわかっている 2 回目測定時の慣れによる変動と考えられる。

試料 A にのみ添加されている、ラクトースー水和物及び L-グルタミン酸による測定値のばらつきはみられなかった。これらの添加物は、埼環協の共同実験において BOD の測定が行われたからである。

試験日と測定値の間に関係性はみられなかった。ただし、配付から測定までの日数が長く、測定値が高めになっている事業所は、硝酸による汚染の可能性があるため、試料の保管状況や室内の環境の確認が必要になる。

試験者の経験年数と測定値の間に関係性はみられなかった。

試験方法は、イオンクロマトグラフ法が大部分を占めており、吸光光度法、流れ分析、中和滴定法が各 1 事業所ずつ行われ、測定値は良好であった。

検量線において、試料の測定値が検量線の範囲内にない事業所がみられた。最小二乗法による検量線は、一般的に測定値が濃度範囲の平均値付近にあるほど誤差が小さく、外側になるほど誤差が大きくなる傾向にあるので、検量線の濃度範囲内で定量すること。

検量線比例評価値では、1 を下回る事業所は測定値が低値になる傾向がみられた。(5 事業所中 4 事業所)。イオンクロマトグラフ法では、検量線範囲を広くとると上に凸の二次曲線になりやすいので、今回のように検量線比例評価値を用いて確認するとよい。また曲線になるという意味で、参考に、四角目らの文献（分析化学, Vol.52, No.5 (2003)）に三次又は四次曲線にフィットするという報告もある。

イオンクロマトグラフ法は、前処理なしで多成分を同時に測定できる長所があるが、一般的に清浄な試料を測定する装置であるため、装置の状態を良好に保つための日常メンテナンスが重要である。また、溶離液の調整濃度や調整日についても、保持時間や分離能に影響を与える可能性があるので注意する。出所不明の試料については、必ず希釈して測定し、高濃度試料後のメモリー効果についてもデータ取りをしておくが良い。クリーンアップ用前処理カートリッジを使用する場合は、カートリッジブランク及び回収率の確認を行うと良い。分離カラムの劣化が始まると、各成分のリテンションタイムが早くなり、金属類に汚染されと磷酸イオンのピークが小さくなるので、劣化の目安にすると良い。

事業所番号 12 では、試料 A の 1 回目の z スコア以外、 z スコアの絶対値 3 を超過していた。計算式をみると「硝酸態窒素 (mg/L) = 指示値 $\times$ 標準液注入量 / 試料注入量 $\times$ 硝酸イオンから硝酸態窒素への換算値」となっており、標準液と試料量の注入量に違いがあったと見受けられる。今回は硝酸イオンなので影響は少なかったと思われるが注入量が変わるとウォーターデッブ等のシステムピークや感度が変わってしまい、定量に影響を与えてしまうこともあり得るので注意が必要である。測定対象イオンの濃度が高い、夾雑成分の除去が困難、pH 調整ができないなどの場合には、試料を希釈した後に測定する方が良いと思われる。また、注入量を可變的にする場合、注入量が少ない場合、精度の問題やシリンジ中に気泡が混入するなど注意が必要である。

8. 気づいた点及び共同実験に対してのご意見

【 質問 】

配布試料が前回は希釈後の濃度の報告であったが、希釈操作が間に入るのには意味があるのか？
(希釈操作時に誤差が生じないように注意した。)

【 回答 】

技能試験（共同実験）では、試験方法により多くの量の試料量が必要になったり、配布試料（試験試料）の濃度の精確性・均質性・保存安定性は、結果評価において重要であるが、低濃度試料では試料の調整・保存中の変化等により、それらについて問題になることがあるため、配布試料は高濃度とし、環境水や排水などの想定水質の濃度となるように各事業所で希釈し試験試料として頂くことがある。

平成 27 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
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
JFE 東日本ジーエス 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
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)