

平成 27 年 4 月「第 2 回外部精度管理」結果報告書

—全燐及び燐酸態燐—

平成 27 年 6 月

一般社団法人神奈川県環境計量協議会
プロジェクトチーム
技術部会精度管理チーム

1. はじめに

一般社団法人 神奈川県環境計量協議会（以下「神環協」）では、神奈川県産業技術センター計量検定所様と神奈川県環境科学センター様のご協力を頂き、今回で 2 回目の「外部精度管理」を行った。

試験実施要領は、神奈川県環境科学センター様主催の「平成 27 年度公共用水域水質測定調査業務委託分析機関への精度管理調査について」と同じ内容とした。但し、参加事業所には、生データの提出の負担を掛けずに、統計処理・解析に必要な報告値及び測定条件等をアンケート形式で報告して頂いた。

「外部精度管理」に参加された神環協会員事業所の試験結果については、神環協技術部会精度管理チームにおいて参加事業所間での統計処理・解析等を行い、本報告書を作成した。なお、参加事業所名は神環協事務局において、無作為に番号を付け、参加事業所名を伏せて統計処理・解析等を行った。

神環協がこれまでに実施してきた「埼環協/神環協共同実験」や「外部精度管理試験」では、「試験所間比較」の評価方法に z スコア、 z スコアもしくはその両方を試験の評価値として用いてきたが、複数の評価値によって混乱をきたす恐れがあると判断し、今回は z スコアで評価とすることとした。試験結果の外れ値の取り扱いについては、データ数が少ないこともあり、官公庁で一般的に利用されているグランプズの検定を採用することとし、 z スコアは、外れ値棄却後データの平均値と標準偏差から求めた。

本報告書に先立って、5 月 1 日に「平成 27 年 4 月 神環協「第 2 回外部精度管理」 暫定基本統計量のご報告」を電子メールにて参加事業所に配信した。統計処理を行った平均値、室間精度の標準偏差等を早く連絡することによって、精度管理の一助になればと思い、今後も結果が出次第、速報版として早めに配信したいと考えている。なお、速報による平均値及び標準偏差で、 z スコアを計算すると、本報告書の z スコアと多少の違いがある。これは、速報では有効数字 3 桁で報告しており、本報告書の z スコアは 2 重丸め、多重丸めの誤差を避けるため計算途中の数値（平均値、標準偏差）は丸めないように処理したためである。速報は目安であり、「暫定値」として扱って頂きたい。

神環協では、今後も神奈川県産業技術センター計量検定所様及び神奈川県環境科学センター様との技術的な交流、ご指導を戴きながら「外部精度管理」を継続的に実施する予定である。この外部精度管理は、官民一体で「技術力の神環協」をめざしていく一つ手段として考えており、今後も多くの会員の皆様に参加をしていただくことを希望している。

2. 実施要領

次の実施要領は、実施当時の内容である。

平成 27 年 4 月 神環協「第 2 回外部精度管理」 実施要領

1 参加機関

一般社団法人神奈川県環境計量協議会会員の分析機関とします。

2 分析内容等

(1) 測定対象項目

全燐、燐酸態燐

(2) 測定方法

測定方法の指定はありません。皆様が日頃お使いの方法で実施してください。

(参考として「神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定計画」で定める方法(表 1)を掲載)

(3) 試料の調製と配付

環境水を採水し、ろ過した試料を 1L のポリ瓶に分注し、密閉して配付します。

※試料引取り時には、保冷剤と移送用クーラーボックスをご持参下さい。

(4) 測定回数

5 回の並行測定を実施して下さい。

(5) 報告方法

5 回それぞれの測定について、試料 1 リットルあたりの量(単位: mg/L)を報告してください。

報告値は統計処理を行いますので、有効数字 3 桁の報告をお願いします。(定量下限値を下回った場合でもその旨を記載して 3 桁報告をお願いします。)

(6) 分析結果の評価

Z 値及び変動係数等から評価します。

3 分析試料の配付日時及び場所

(1) 日時 平成 27 年 4 月 2 日(木)10 時～12 時

(2) 場所 神奈川県環境科学センター(神奈川県平塚市四之宮 1-3-39) 1F 環境活動室

4 提出書類

次の書類を、平成 27 年 4 月 16 日(木)までに、メールにて(一社)神奈川県環境計量協議会事務局へ提出して下さい。

① 測定結果等報告書

② アンケートの回答(分析野帳の提出はありませんが、検量線情報や分析条件などの記載となります。ご協力をお願いします)

表 1 測定方法及び定量下限値(注)

項目	測定方法	定量下限値(mg/L)
全燐	JIS K 0102 46.3.1 ペルオキシ二硫酸カリウム分解法	0.003
	JIS K 0102 46.3.1 備考 12 加熱濃縮操作	0.001
燐酸態燐	JIS K 0102 46.1.1 吸光光度法	0.005
	JIS K 0102 43.1.1 備考 6 吸光光度法	0.001

(注) 本試験には、下限値の指定はありません。表 1 の定量下限値は、「神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定計画」に定める定量下限値であり、本試験の指定ではありません。分析を行う際の参考として掲載致しましたのでご注意ください。

3. 配付試料

配付試料は、配付前日に県内の河川で採水し、孔径 0.45 μ m のガラス繊維フィルターでろ過して混合後、直ちに 1L または 2L のポリ容器にできる限り空気が入らないよう充填したものである。環境科学センターで測定したところ、配付試料中の全磷濃度は、0.036 mg/L (JIS K 0102 46.3.1 ペルオキシ二硫酸カリウム分解法)、磷酸態磷濃度は 0.028 mg/L (JIS K 0102 46.1.1 吸光光度法) であった。

—平成 27 年度公共用水域水質測定調査委託分析機関への精度管理調査結果報告書（平成 27 年 5 月）抜粋—

4. 測定結果

提出書類の試験結果報告書の測定結果から表 4-1 にまとめた。

表 4-1 (1)

単位：mg/L

事業所番号		1		2		3		4	
項目		全磷	磷酸態磷	全磷	磷酸態磷	全磷	磷酸態磷	全磷	磷酸態磷
測定値	1	0.0329	0.0294	0.0364	0.0284	0.0346	0.0261	0.0326	0.0266
	2	0.0336	0.0294	0.0350	0.0281	0.0351	0.0251	0.0312	0.0254
	3	0.0340	0.0291	0.0357	0.0275	0.0325	0.026	0.0330	0.0278
	4	0.0344	0.0288	0.0361	0.0293	0.0338	0.0267	0.0330	0.0269
	5	0.0344	0.0291	0.0361	0.0293	0.0332	0.0264	0.0359	0.0272
定量下限値		0.012	0.0065	0.005	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003
平均		0.03386	0.02916	0.035860	0.02852	0.03384	0.02606	0.03314	0.02678
標準偏差		0.000631	0.000251	0.000541	0.000782	0.001045	0.000602	0.001711	0.000890
変動係数		1.9%	0.9%	1.5%	2.7%	3.1%	2.3%	5.2%	3.3%

表 4-1 (2)

単位：mg/L

事業所番号		5		6		7		8	
項目		全磷	磷酸態磷	全磷	磷酸態磷	全磷	磷酸態磷	全磷	磷酸態磷
測定値	1	0.0397	0.0293	0.0408	0.0332	0.0337	0.0265	0.0340	0.0286
	2	0.0372	0.0284	0.0398	0.0336	0.0348	0.0278	0.0344	0.0286
	3	0.0354	0.0299	0.0389	0.0324	0.0328	0.0282	0.0355	0.0286
	4	0.0365	0.0299	0.0403	0.0320	0.0359	0.0289	0.0344	0.0286
	5	0.0379	0.0302	0.0403	0.0336	0.0349	0.0286	0.0351	0.0286
定量下限値		0.003	0.004	0.01	0.008	0.006	0.005	0.0120	0.0130
平均		0.03734	0.02954	0.04002	0.03296	0.03442	0.028	0.03468	0.0286
標準偏差		0.001610	0.000716	0.000719	0.000727	0.001195	0.000935	0.000606	0.000000
変動係数		4.3%	2.4%	1.8%	2.2%	3.5%	3.3%	1.7%	0.0%

表 4-1 (3)

単位：mg/L

事業所番号		9		10		11		12	
項目		全燐	燐酸態燐	全燐	燐酸態燐	全燐	燐酸態燐	全燐	燐酸態燐
測定値	1	0.0325	0.0283	0.0338	0.0297	0.0337	0.0271	0.0344	0.0268
	2	0.0325	0.0288	0.0340	0.0297	0.0337	0.0266	0.0344	0.0256
	3	0.0341	0.0283	0.0342	0.0297	0.0335	0.0266	0.0341	0.0268
	4	0.0313	0.0278	0.0341	0.0296	0.0340	0.0275	0.0341	0.0277
	5	0.0374	0.0282	0.0342	0.0296	0.0334	0.0275	0.0344	0.0268
定量下限値		0.006	0.005	0.0030	0.002	0.005	0.005	0.003	0.005
平均		0.0336	0.0283	0.03406	0.02966	0.03366	0.02706	0.03428	0.02674
標準偏差		0.002382	0.000337	0.000167	0.000055	0.000230	0.000451	0.000164	0.000747
変動係数		7.1%	1.2%	0.5%	0.2%	0.7%	1.7%	0.5%	2.8%

表 4-1 (4)

単位：mg/L

事業所番号		13		14		15		16	
項目		全燐	燐酸態燐	全燐	燐酸態燐	全燐	燐酸態燐	全燐	燐酸態燐
測定値	1	0.100	—	0.0336	0.0280	0.0337	0.0269	0.035	0.031
	2	0.111	—	0.0346	0.0279	0.0339	0.0271	0.035	0.031
	3	0.115	—	0.0349	0.0283	0.0337	0.0269	0.035	0.030
	4	0.126	—	0.0348	0.0279	0.0341	0.0273	0.035	0.030
	5	0.123	—	0.0341	0.0280	0.0341	0.0271	0.035	0.031
定量下限値			—	0.003	0.005	0.006	0.005	0.010	0.007
平均		0.115	—	0.0344	0.02802	0.0339	0.0271	0.035	0.031
標準偏差		0.010320	—	0.000543	0.000164	0.000200	0.000167	0.000000	0.000548
変動係数		9.0%	—	1.6%	0.6%	0.6%	0.6%	0.0%	1.8%

5. 外れ値の棄却及び正規性の解析

5. 1 解析方法の説明

5. 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。

5. 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 5-0 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。

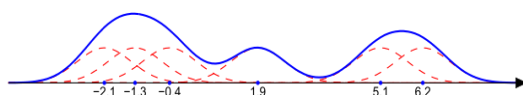


図 5-0 ガウス・カーネル密度推定のイメージ図

全データのヒストグラムは、 x 軸に濃度 (mg/L)、 y 軸に度数を設定し、ガウス・カーネル密度推定を基にヒストグラムを当てはめたが、データの全体を捉えるのみなので、ヒストグラムだけを掲載した。

検定棄却後のヒストグラムは、上図と下図に分けた。上図は、 x 軸に濃度 (mg/L) を当て、ガウス・カーネル密度推定（細い曲線）を基にヒストグラムを改めて作成した図である。下図は、 x 軸に z スコア、 y 軸に確率密度を設定し、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）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 グラップズの外れ値検定

グラップズの検定が終了するまでの結果を載せた。

G は、グラップ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。

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、グラップ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 " 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、 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. 2 解析結果

5. 2. 1 全燐

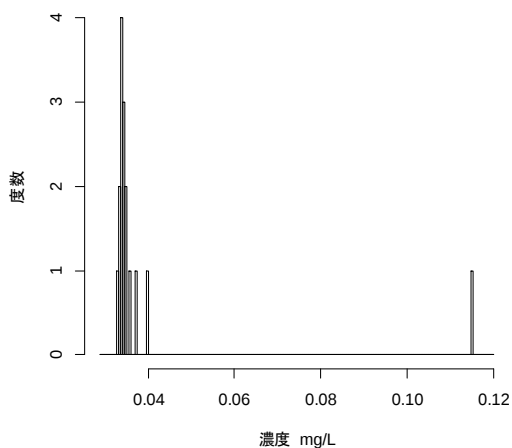


図 5-1 全データのヒストグラム

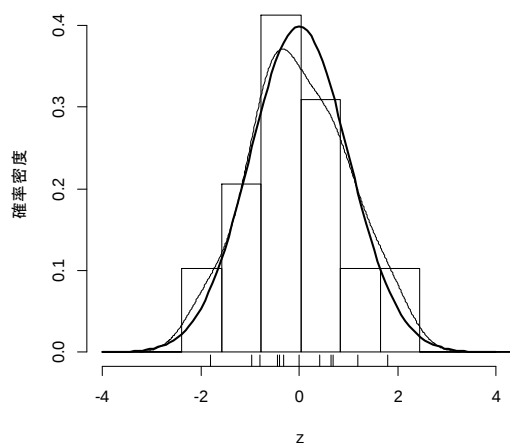
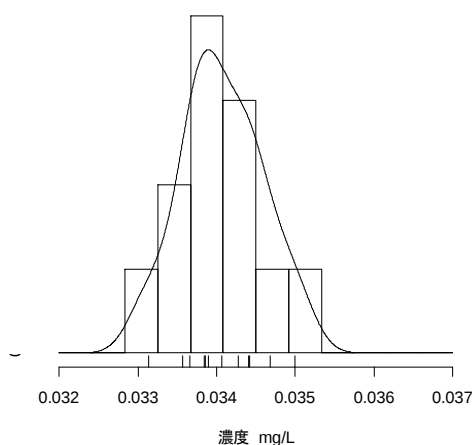


図 5-2 検定棄却後のヒストグラム

表 5-1 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.0398 mg/L
標準偏差	0.0201 mg/L
変動係数	50.5 %
最小値	0.03314 mg/L
最大値	0.115 mg/L
グラッブズの 外れ値検定	$n = 16$ $G_{16} = 3.736$ $p \text{ 値} = 1.78 \times 10^{-15}$
	$n = 15$ $G_{15} = 2.937$ $p \text{ 値} = 0.00174$
	$n = 14$ $G_{14} = 2.709$ $p \text{ 値} = 0.00707$
	$n = 13$ $G_{13} = 2.709$ $p \text{ 値} = 0.00707$
	$n = 12$ $G_{12} = 1.810$ $p \text{ 値} = 0.319$
歪度 b_1	3.24
尖度 b_2-3	9.19

表 5-2 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.0341 mg/L
標準偏差	0.000515 mg/L
変動係数	1.5 %
最小値	0.03314 mg/L
最大値	0.035 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.987$ $p \text{ 値} = 0.999$
歪度 b_1	0.07
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.91$
尖度 b_2-3	-0.92
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	-1.36

5. 2. 2 磷酸態磷

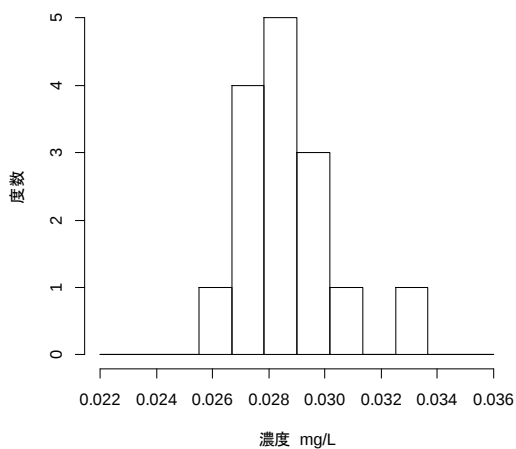


図 5-3 全データのヒストグラム

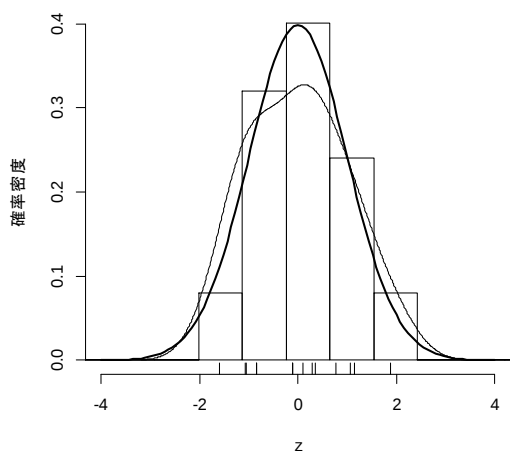
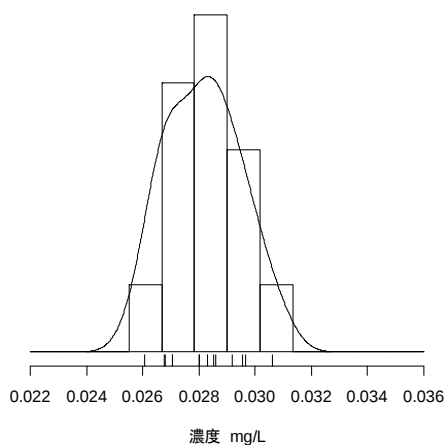


図 5-4 検定棄却後のヒストグラム

表 5-3 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.0285 mg/L
標準偏差	0.00177 mg/L
変動係数	6.2 %
最小値	0.02606 mg/L
最大値	0.03296 mg/L
グラッブズの 外れ値検定	$n = 15$ $G_{15} = 2.537$ p 値 = 0.0265
	$n = 14$ $G_{14} = 1.874$ p 値 = 0.326
歪度 b_1	0.89
尖度 b_{2-3}	0.33

表 5-4 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.0281 mg/L
標準偏差	0.00131 mg/L
変動係数	4.7 %
最小値	0.02606 mg/L
最大値	0.0306 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.970$ p 値 = 0.878
歪度 b_1	0.16
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.87$
尖度 b_{2-3}	-1.16
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.31

6. z スコア及び昇順バーチャート

6. 1 z スコア及び z_i スコアによる評価

6. 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) = 検定棄却後のデータの平均値

s (ばらつきの規準値) = 検定棄却後のデータの標準偏差

である。

6. 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 6-1 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

6. 2 zスコア及び昇順バーチャートの結果

6. 2. 1 全燐及び燐酸態燐

表 6-3 zスコア計算結果

事業所 番 号	全燐			燐酸態燐		
	測定結果 (mg/L)	順位	zスコア	測定結果 (mg/L)	順位	zスコア
1	0.03386	5	-0.40	0.02916	11	0.77
2	0.03586	13	3.48	0.02852	9	0.28
3	0.03384	4	-0.44	0.02606	1	-1.60
4	0.03314	1	-1.80	0.02678	3	-1.05
5	0.03734	14	6.35	0.02954	12	1.06
6	0.04002	15	11.6	0.03296	15	3.68
7	0.03442	10	0.68	0.028	6	-0.11
8	0.03468	11	1.19	0.0286	10	0.34
9	0.0335702	2	-0.97	0.0282904	8	0.11
10	0.03406	7	-0.01	0.02966	13	1.15
11	0.03366	3	-0.79	0.02706	4	-0.83
12	0.03428	8	0.41	0.02674	2	-1.08
13	0.115	16	157	—	—	—
14	0.0344	9	0.64	0.02802	7	-0.10
15	0.0339	6	-0.33	0.02706	5	-0.83
16	0.035	12	1.81	0.0306	14	1.87

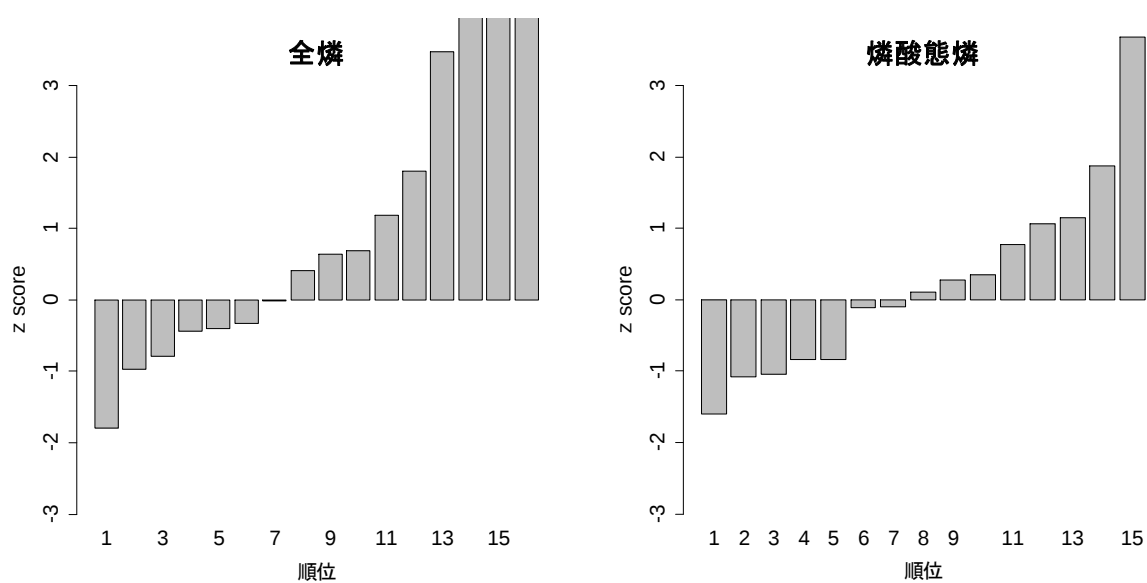


図 6-1 昇順バーチャート

7. アンケートの解析

7. 1 基本的事項、測定方法及び操作ブランク

試料の保存は、全燐で冷蔵保存が 15/16 事業所であった。燐酸態燐は、冷蔵保存が 11/15 事業所であった。冷蔵保存を行わない事業所は、いずれも 4 月 2 日に分析を行っていた。

分析担当者は、全て 1 名であり、分担作業はなかった。

分析方法は、全燐では、全て JIS K 0102 46.3.1 ペルオキシニ硫酸カリウム分解法であった。その内、溶媒濃縮が 1 事業所、加熱濃縮が 1 事業所であった。燐酸態燐では、全て JIS K 0102 46.1.1 モリブデン青吸光光度法であり、その内、溶媒濃縮が 2 事業所あった。

試験に使用した水は、全燐では、超純水が 8/16 事業所、蒸留水が 7/16 事業所、RO 水が 1/16 事業所であった。燐酸態燐では、超純水が 8/15 事業所、蒸留水が 6/15 事業所、RO 水が 1/15 事業所であった。

全燐での分解瓶の種類は、ガラス製が 13/16 事業所、四フッ化エチレン樹脂が 2/16 事業所、ポリプロピレンが 1/16 事業所であった。

全燐で、塩化物イオンの妨害処理を行った事業所は、3/16 事業所であった。

発色操作の放置時間は、全燐、燐酸態燐共に 1 事業所 20 分であり、他全て、15 分であった。

発色操作の放置温度は、全燐では 20～27℃であり、燐酸態燐では 20～30℃であった。

セル長は、全燐では、10mm が 2/16 事業所（溶媒抽出・加熱濃縮）であり、50mm が 13/16 事業所、100mm が 1/16 事業所であった。燐酸態燐では、10mm が 2/15 事業所（溶媒抽出）であり、50mm が 12/15 事業所、100mm が 1/15 事業所であった。

測定波長は、全燐では、溶媒抽出の 1/16 事業所が 640nm であり、その他 13/16 事業所が 880nm、2/16 事業所が 710nm であった。燐酸態燐では、溶媒抽出の 2/15 事業所が 640nm であり、その他 11/15 事業所が 880nm、2/15 事業所が 710nm であった。

装置（光学系の仕様）は、シングルビーム方式が 1/16 事業所、ダブルビーム方式が 11/16 事業所、ダブルビーム方式及びシングルモノクロメーター方式が 3/16 事業所、瀬谷-波岡マウント レシオビームが 1/16 事業所であった。

操作ブランクは、全燐では、測定するが 13/16 事業所、測定しないが 2/16 事業所、無回答が 1/16 事業所であった。燐酸態燐では、測定するが 9/15 事業所、測定しないが 5/15 事業所、無回答が 1/15 事業所であった。

7. 2 検量線

提出資料をもとに全燐は表 7-1、磷酸態燐は表 7-2 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。

一方、 P 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（特に検量線の濃度幅が大きいとき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（特に検量線の濃度幅が大きいとき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。

試料の検量線内の位置は、基本的に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、試料の指示値が記入されていない場合、検量線からの試料の結果から位置を算出した。

各事業所において、 $3 > |z| > 2$ 、 $|z| \geq 3$ になったところは、それぞれの欄に“★”印を付けた。

7. 2. 1 解析結果

表 7-1 (1) 各事業所の検量線情報（全燐）

事業所番号		1	2	3	4	5	6
標準液	調製方法	市販	市販	市販		市販	市販
	標準物質の種類		りん酸二水素カリウム（pH用）		りん酸二水素ナトリウム		りん酸二水素ナトリウム
プロット	標準	燐	燐	燐	燐	燐	燐
	ゼロ点	含む	含む	含まない	含まない	含む	含まない
	原点通過	しない	する	しない	しない	しない	設定しない
	点数	6	4	5	6	7	4
検量線のブランク	μg (P)	0.0		0	0	0	0
	mg/L (P)		0				
	指示値	0.000	0.009	0.00	0.000	0	0
最高濃度	μg (P)	2	2	2.454	5	2.0	2
	mg/L (P)						
	指示値	0.268	0.276	0.334	0.659	0.268	0.1867
最低濃度	μg (P)	0.25	0.5	0.123	0.05	0.05	0.2
	mg/L (P)						
	指示値	0.033	0.070	0.016	0.007	0.005	0.0145
最高濃度－最低濃度		1.75	1.5	2.331	4.95	1.95	1.8
最高濃度／最低濃度		8	4	19.9512195	100	40	10
最高指示値－最低指示値		0.235	0.206	0.318	0.652	0.263	0.1722
最高指示値／最低指示値		8.12	3.94	20.88	94.14	53.60	12.88
検量線比例評価値		1.02	0.99	1.05	0.94	1.34	1.29
回帰式	x ²						
	x	0.1341	0.0073	7.35	0.13179	0.1346	0.096
	y 切片	0.0000		0.02	-0.00063	-0.0025	-0.0058
	その他						
相関係数又は寄与率	相関係数			1.000			0.99991
	寄与率	1	0.9990		0.99999	0.9999	
重み付け	有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	種類						
検量線からの試料の結果	μg (P)	0.6861		0.722		0.82838	0.85
	mg/L (P)		0.0364		0.0326		
検量線からの試料の指示値	指示値	0.094			0.089	0.109	
	指示値の読み取り	再計算	再計算	機器	再計算	再計算	機器
試料の検量線内の位置		0.26	—	0.26	0.13	0.40	0.36
測定方法	JIS K 0102	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1
3 > z > 2							
z ≥ 3			★			★	★
備考							

表 7-1 (2) 各事業所の検量線情報（全燐）

事業所番号		7	8	9	10	11	12
標準液	調製方法	市販	市販	市販	市販	市販	自社
	標準物質の種類					りん酸二水素カリウム	りん酸二水素ナトリウム
プロット	標準	燐	燐	燐	燐	燐	燐
	ゼロ点	含む	含む	含む	含む	含まない	含む
	原点通過	設定しない	設定しない	設定しない	設定しない	しない	する
	点数	6	5	5	4	5	8
検量線のブランク	μg (P)	0	0	0	0	0.07049	0
	mg/L (P)						
	指示値	0	0.000	0.0000	0	0.002	0.000
最高濃度	μg (P)	2.500	2	2.5	2.5	4.892	2.5
	mg/L (P)						
	指示値	0.333	0.262	0.3387	0.6811	0.560	0.343
最低濃度	μg (P)	0.125	0.25	0.125	0.5	0.245	0.0625
	mg/L (P)						
	指示値	0.018	0.031	0.0129	0.1335	0.022	0.010
最高濃度－最低濃度		2.375	1.75	2.375	2	4.647	2.4375
最高濃度／最低濃度		20	8	20	5	19.96734694	40
最高指示値－最低指示値		0.315	0.231	0.3258	0.5476	0.538	0.333
最高指示値／最低指示値		18.50	8.45	26.26	5.10	25.45	34.30
検量線比例評価値		0.93	1.06	1.31	1.02	1.27	0.86
回帰式	x^2						
	x	7.5103		0.13568	0.27283	0.1158	0.1374
	y 切片	0.0032		0.00402	0.00150	-0.0062	
	その他		$y=7.6161 \times AB$ $S+0.01295$				
相関係数又は寄与率	相関係数	1.0000			0.99998		
	寄与率		0.9998	0.99907		1.000	0.99995
重み付け	有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	種類						
検量線からの試料の結果	μg (P)	0.7027	0.7118	0.6777	0.7038	1.6850	
	mg/L (P)						0.034451
検量線からの試料の指示値	指示値	0.094	0.093		0.1905	0.189	0.097
	指示値の読み取り	機器	機器	再計算	機器	再計算	再計算
試料の検量線内の位置		0.24	0.27	0.23	0.10	0.31	0.26
測定方法	JIS K 0102	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1
$3 > z > 2$							
$ z \geq 3$							
備考							

表 7-1 (3) 各事業所の検量線情報（全燐）

事業所番号		13	14	15	16
標準液	調製方法	自社	自社	自社	市販
	標準物質の種類		りん酸二水素カリウム (pH 用)	りん酸二水素カリウム (pH 用)	りん酸二水素カリウム (pH 用)
プロット	標準	燐	燐	燐	燐
	ゼロ点	含まない	含む	含まない	含む
	原点通過	しない	しない	しない	しない
	点数	7	6	5	6
検量線のブランク	μg (P)		0	0	0
	mg/L (P)	0.000			
	指示値	0	0.0001	-0.0003	
最高濃度	μg (P)		2	2.5	5.00
	mg/L (P)	25			
	指示値	0.696	0.2620	0.3366	0.4832
最低濃度	μg (P)		0.2	0.125	0.20
	mg/L (P)	1.25			
	指示値	0.033	0.0234	0.0169	0.0176
最高濃度－最低濃度		23.75	1.8	2.375	4.8
最高濃度／最低濃度		20	10	20	25
最高指示値－最低指示値		0.663	0.2386	0.3197	0.4656
最高指示値／最低指示値		21.09	11.20	19.92	27.45
検量線比例評価値		1.05	1.12	1.00	1.10
回帰式	x^2				
	x	0.02783	0.131926	0.13475	0.0969
	y 切片	-0.0001	-0.00289317	-0.00052	-0.00119
	その他				
相関係数又は寄与率	相関係数	0.99995			0.99997
	寄与率		0.999505	1.0000	
重み付け	有無	なし	なし	なし	なし
	種類				
検量線からの試料の結果	μg (P)		0.7021		0.72
	mg/L (P)	0.100		0.0337	
検量線からの試料の指示値	指示値	0.058	0.0897		
	指示値の読み取り	再計算	機器	再計算	機器
試料の検量線内の位置		0.04	0.28	—	0.11
測定方法	JIS K 0102	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1
$3 > z > 2$					
$ z \geq 3$		★			
備考					

表 7-2(1) 各事業所の検量線情報（磷酸態磷）

事業所番号		1	2	3	4	5	6
標準液	調製方法	市販	市販	市販		市販	市販
	標準物質の種類		液体の状態で購入		りん酸二水素ナトリウム		りん酸二水素ナトリウム
プロット	標準	磷酸イオン	磷酸イオン	磷	磷	磷酸イオン	磷
	ゼロ点	含む	含む	含まない	含まない	含む	含まない
	原点通過	する	しない	しない	しない	しない	しない
	点数	6	5	5	6	6	4
検量線のブランク	μg (P)	0	0	0	0	0	0
	mg/L (P)						
	指示値	0.000	0	0.000	0.000	0	0
最高濃度	μg (P)	2.2827	1.30	2.454	5	2.4	2
	mg/L (P)						
	指示値	0.309	0.182	0.334	0.659	0.319	0.1867
最低濃度	μg (P)	0.16305	0.326	0.123	0.05	0.081	0.2
	mg/L (P)						
	指示値	0.021	0.045	0.016	0.007	0.011	0.0145
最高濃度－最低濃度		2.11965	0.974	2.331	4.95	2.319	1.8
最高濃度／最低濃度		14	3.987730061	19.95121951	100	29.62962963	10
最高指示値－最低指示値		0.288	0.137	0.318	0.652	0.308	0.1722
最高指示値／最低指示値		14.71	4.04	20.88	94.14	29.00	12.88
検量線比例評価値		1.05	1.01	1.05	0.94	0.98	1.29
回帰式	x^2						
	x	0.044	0.0227	7.35	0.13179	0.0427	0.096
	y 切片			0.02	-0.00063	-0.0001	-0.0058
	その他						
相関係数又は寄与率	相関係数			1.000			0.99991
	寄与率	0.9999	0.9955		0.99999	0.9999	
重み付け	有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	種類						
検量線からの試料の結果	μg (P)	0.73392		0.652		0.73391	0.83
	mg/L (P)		0.0284		0.0266		
検量線からの試料の指示値	指示値	0.099	0.096	0.088	0.087	0.096	0.0741
	指示値の読み取り	再計算	再計算	機器	再計算	再計算	機器
試料の検量線内の位置		0.27	0.37	0.23	0.12	0.28	0.35
測定方法	JIS K 0102	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1
$3 > z > 2$							
$ z \geq 3$							★
備考							

表 7-2(2) 各事業所の検量線情報（磷酸態磷）

事業所番号		7	8	9	10	11	12
標準液	調製方法	市販	市販	市販	市販	市販	自社
	標準物質の種類					りん酸二水素カリウム	りん酸二水素ナトリウム
プロット	標準	磷	磷酸イオン	磷酸イオン	磷	磷	磷
	ゼロ点	含む	含む	含む	含む	含まない	含む
	原点通過	しない	しない	しない	しない	しない	する
	点数	6	5	5	4	5	9
検量線のブランク	μg (P)	0	0	0	0	0.07049	0
	mg/L (P)						
	指示値	0	0.000	0.0000	0	0.002	0.000
最高濃度	μg (P)	2.500	1.63	4.8915	2.5	4.892	12.5
	mg/L (P)						
	指示値	0.333	0.215	0.3621	0.6811	0.560	0.741
最低濃度	μg (P)	0.125	0.326	0.16305	0.5	0.245	0.25
	mg/L (P)						
	指示値	0.018	0.041	0.0125	0.1335	0.022	0.015
最高濃度－最低濃度		2.375	1.304	4.72845	2	4.647	12.25
最高濃度／最低濃度		20	5	30	5	19.96734694	50
最高指示値－最低指示値		0.315	0.174	0.3496	0.5476	0.538	0.726
最高指示値／最低指示値		18.50	5.24	28.97	5.10	25.45	49.40
検量線比例評価値		0.93	1.05	0.97	1.02	1.27	0.99
回帰式	x^2						
	x	7.5103		0.02412	0.27283	0.1158	0.05892
	y 切片	-0.0032		0.00034	0.00150	-0.0062	
	その他		y=23.2019×A BS+0.0371				
相関係数又は寄与率	相関係数	1.0000			0.99998		
	寄与率		0.9997	0.99996		1.000	0.999096
重み付け	有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	種類						
検量線からの試料の結果	μg (P)	0.6637	0.6936	1.1335	0.7338	1.3569	
	mg/L (P)						0.026816
検量線からの試料の指示値	指示値	0.089	0.093	0.0835	0.1987	0.151	0.162
	指示値の読み取り	機器	再計算	再計算	機器	再計算	再計算
試料の検量線内の位置		0.23	0.30	0.20	0.12	0.24	0.20
測定方法	JIS K 0102	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1
$3 > z > 2$							
$ z \geq 3$							
備考							

表 7-2(3) 各事業所の検量線情報（磷酸態磷）

事業所番号		13	14	15	16
標準液	調製方法	—	自社	自社	市販
	標準物質の種類	—	りん酸二水素カリウム (pH 用)	りん酸二水素カリウム (pH 用)	りん酸二水素カリウム (pH 用)
プロット	標準	—	燐	燐	燐酸イオン
	ゼロ点	—	含む	含まない	含む
	原点通過	—	しない	しない	しない
	点数	—	6	5	6
検量線のブランク	μg (P)	—	0	0	0
	mg/L (P)	—			
	指示値	—	0.0000	-0.0003	0.0000
最高濃度	μg (P)	—	1.25	2.5	1.6305
	mg/L (P)	—			
	指示値	—	0.1657	0.3366	0.1609
最低濃度	μg (P)	—	0.125	0.125	0.16305
	mg/L (P)	—			
	指示値	—	0.0171	0.0169	0.0199
最高濃度－最低濃度		—	1.125	2.375	1.46745
最高濃度／最低濃度		—	10	20	10
最高指示値－最低指示値		—	0.1486	0.3197	0.141
最高指示値／最低指示値		—	9.69	19.92	8.09
検量線比例評価値		—	0.97	1.00	0.81
回帰式	x^2	—			
	x	—	0.132251	0.13475	0.03176
	y 切片	—	-0.00000586772	-0.00052	0.00289
	その他	—			
相関係数又は寄与率	相関係数	—			0.99927
	寄与率	—	0.999941	1.0000	
重み付け	有無	—	なし	なし	なし
	種類	—			
検量線からの試料の結果	μg (P)	—	0.7048		0.778
	mg/L (P)	—		0.0269	
検量線からの試料の指示値	指示値	—	0.0932	0.0925	
	指示値の読み取り	—	機器	再計算	機器
試料の検量線内の位置		—	0.51	0.24	0.42
測定方法	JIS K 0102	—	46.1.1	46.1.1	46.1.1
$3 > z > 2$					
$ z \geq 3$					
備考					

8. まとめ

外れ値の棄却及び正規性の解析において、検定棄却後の全磷の変動係数は1.5%であり、誤差率は、最小値で2.8%、最大値で2.6%であった。同じく磷酸態磷での変動係数は4.7%であり、誤差率は、最小値で7.3%、最大値で8.9%であった。このことから、検定棄却後のデータでは全て10%以下であり、良好な結果が得られた。

各事業所内の変動係数は、全磷、磷酸態磷共に10%以内であり、良好な結果である。

神奈川県環境科学センターで分析した結果は、全磷が0.036 mg/L、磷酸態磷が0.028 mg/Lであった。本報告の検定棄却後の平均値は、全磷で0.034 mg/L、磷酸態磷で0.028 mg/Lであり、全磷においてやや低めの値となった。

参考ではあるが、全磷の試験の着手日と試験結果の関係を図8-1に示した(事業所番号16のデータは、有効数字2桁であったため、アンケートから1回目の指示値より再計算して求めた)。但し、試験結果が $|z| \geq 3$ は除いた。着手日が遅くなると、試験結果は低くなる傾向があると考えられた。試験試料は環境水であることから、保管時間が長いと、測定成分の変化、瓶への吸着等が考えられるため、早目の着手が望ましい。

事業所番号13は、試験結果が他の結果より大幅に高い値であった。計算式から推察すると、加熱濃縮した時の希釈倍率が計算されていないものと考えられた。

また、全磷において事業所番号2及び5では、四フッ化エチレン樹脂が使用され、平均値と比べ、高めの値となっている。神奈川県環境科学センターでの分析値に近い値のため、四フッ化エチレン樹脂、ガラス製、ポリプロピレンなどの加熱分解の容器における種類による検討が必要と思われる。

全磷、磷酸態磷ともに棄却後の値は、標準偏差も小さく、まとまった結果となっている。

外れ値となった値も一部を除いて、かなり近い値での棄却となっており、大きな原因はないと思われるが、全磷、磷酸態磷において一般的に問題となる原因を考えると、①標準系列に起因するものか、②前処理に起因するものかの検証が必要であると思われる。

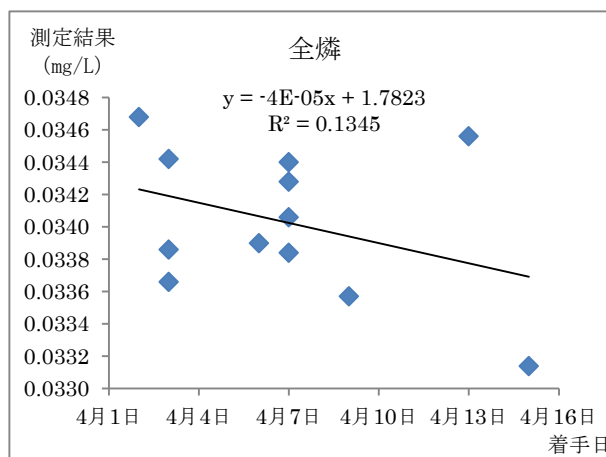


図 8-1 全磷の試験結果と着手日の相関図

①標準系列に起因するもの

・標準原液の希釈方法

大きな倍率での希釈は避ける。

マイクロピペットを使用している場合、重量でのチェックを行う。

(使用頻度が高いと中のフィルターの汚れ等により重量が変動する)

・適切な検量線範囲

検量線範囲が広い場合は、みかけの直線性は良好であるが、低濃度側の差が大きいことがあるので、試料濃度に対して適切な範囲を設定する。

②前処理に起因するもの

・ 分解温度

オートクレーブ分解時に設定温度と実温度を確認する。

・ 試薬類

試薬類のグレード、劣化及び保管状態に注意する。

・ 発色操作

試薬添加操作後、必ず混合し、反応させる。

特に検体数が多い場合には、1 試料ずつ混合を行う。

発色試薬濃度及び試料の液性は指定どおり調製する。特に酸濃度によって発色抑制や過剰発色がおこるので注意する。

平成 27 年 4 月 神環協「第 2 回外部精度管理」参加事業所

株式会社 アクアパルス
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
JFE テクノリサーチ 株式会社
株式会社 湘南分析センター
株式会社 総合環境分析
株式会社 相新 日本環境調査センター
株式会社 ダイワ
株式会社 タツタ環境分析センター
株式会社 タツノ
株式会社 日本水処理技研
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 基本的事項、測定方法、操作ブランク及び計算式一覧表

1. 全磷

アンケート項目			1	2	3	4	5	6	7	8	
基本的事項	試料保存		あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	
	保存方法	冷蔵保存（℃）	6	2	4	3	5	5	2		
		室温保存（℃）									
		クロロホルム保存処理									
	分析開始		04月03日	04月06日	04月07日	04月15日	04月03日	04月08日	04月03日	04月02日	
	分析終了		04月10日	04月13日	04月07日	04月15日	04月03日	04月08日	04月03日	04月02日	
	分析担当者	人数（人）	1	1	1	1	1	1	1	1	
		内容									
	測定方法	方法	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	
		濃縮操作	しない	しない		しない	しない	しない	しない	しない	
試験に使用した水		種類	超純水	蒸留水	超純水	蒸留水	超純水	蒸留水	蒸留水		
測定方法	吸光度法	分解操作	分取量（mL）	50	50	50	50	50	50	50	
			分解瓶の種類	ガラス製	四フツ化エチレン樹脂	ガラス製	ガラス製	四ふつ化エチレン樹脂	ガラス製	ガラス製	ガラス製
		妨害処理		しない	しない	しない	しない	しない	しない	しない	しない
		発色操作試料の分取量	分取量（mL）	25	25	25	25	25	25	25	25
			発色操作の条件	放置時間（分）	15	15	15	15	15	20	15
		放置温度（℃）		25	20	20	27	20	20	20	25
		測定	セル長（mm）	50	50	50	50	50	50	50	50
			波長（nm）	880	880	880	880	880	710	880	880
	装置（光学系の仕様）	光束	シングル	ダブル	ダブル	ダブル	ダブル	ダブル	ダブル	ダブル	
		分光器						シングル			
	流れ分析法	試験方法									
		測定条件	分解加熱槽の温度（℃）								
			恒温槽の温度(℃)								
			試料の流量（mL/min）								
			測定波長（nm）								
操作ブランク		測定	する	する	しない	しない	する	する	する	する	
		mg/L	0.0007	0			0	0.0029	0.000528	0	
		検液の指示値	0.002		（ブランク対照）		0	0.0004	0.02	0.000	
計算式		全燐 濃度（mg/L）=	（検量線による読取値(μg)×60mL(前処理後液量)）/（50mL(試料量)×25mL(測定に用いた液量)）	（試料指示値－ブランク指示値）ABS×0.0073×60/25（発色時分取量）×1000/50（試料分取量）	出力濃度（μg）×60（ml）÷25（ml）÷分解採取量（ml）	{（指示値+0.00063）/0.13179} × {60/25} × {1000/分取量} × 10 ⁻³	含有量/25×60/採取量×希釈	検出量(μg)/分取量(mL)×定容量(mL)/試料量(mL)	出力濃度×60/発色分取量×1/試料分取量=0.7027×60/25×1/50	（試料25mL中の全燐量－空試験の全燐量）(μg)×（60/25）×1/（試料の分取量(mL)）	
コメント											
※ 事業所番号Mo.3 検量線の最低濃度の単位の記載がありませんでしたが、「μg」と判断しました。											

アンケート項目			9	10	11	12	13	14	15	16		
基本的事項		試料保存	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり		
		保存方法	冷蔵保存（℃）	5	5	5	4	8	4	4	5	
			室温保存（℃）									
			クロロホルム保存処理									
		分析開始	04月09日	04月07日	04月03日	04月07日	04月03日	04月07日	04月06日	04月13日		
		分析終了	04月09日	04月09日	04月03日	04月07日	04月15日	04月07日	04月06日	04月13日		
		分析担当者	人数（人）	1	1	1	1	1	1	1	1	
			内容									
測定方法	吸光度法	測定方法	方法	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	46.3.1	
			濃縮操作	しない	しない	溶媒抽出	しない	加熱	しない	しない	しない	
		試験に使用した水	種類	超純水	超純水	RO水	超純水	蒸留水	超純水	超純水	蒸留水	
		分解操作	分取量（mL）	50	50	50	50	50	50	50	50	
			分解瓶の種類	ガラス製	ガラス製	ポリプロピレン	ガラス製	ガラス製	ガラス製	ガラス製	ガラス製	
		妨害処理		しない	しない	しない	塩化物イオン	しない	塩化物イオン	しない	塩化物イオン	
		発色操作試料の分取量	分取量（mL）	25	25	50	25	25	25	25	25	
		発色操作の条件	放置時間（分）	15	15	15	15	15	15	15	15	15
			放置温度（℃）	21	20	25	20	22	20	20	20	20
			セル長（mm）	50	100	10	50	10	50	50	50	50
	流れ分析法	測定	波長（nm）	880	880	640	880	880	880	880	710	
		装置（光学系の仕様）	光束	ダブル	ダブル	ダブル	ダブル	瀬谷一波岡マウント レシオビーム	ダブル	ダブル	ダブル	
			分光器			シングル			シングル			
		試験方法										
		測定条件	分解加熱槽の温度（℃）									
操作ブランク			恒温槽の温度(℃)									
			試料の流量（mL/min）									
			測定波長（nm）									
		測定	する	する	する	する	する	する	する	する		
		mg/L	0.00270	0.000264	0.003482	0.000	0.000	0.000634	0.000469	0.0352		
		検液の指示値	0.0035	0	0.014	0.000	0.000	-0.0012	0.0008			
計算式		全燐 濃度（mg/L）=	{[指示値-ブランク指示値]×7.36364+0.03047}×60/25×1000/50×1/1000	出力値(μg)×サンプルと試薬の合計60(ml)÷測定使用分取量25(ml)÷サンプル採取量50(ml)×1000(ml)÷1000	(吸光度+0.0062)/0.1158×1/分取量(mL)	指示値×1/0.1374×1/分取量×61/試料の分取量(mL)	{0.058[y]-(0.0001[a])/0.02783[b]*60/25[mL]/50[mL]	(測定濃度(μg)－ブランク(μg))×61/25/検水量(mL)	(サンプル吸光度－空試験吸光度－検量線切片)×1/検量線傾き×単位補正(μg/mg)×分解操作液量/発色操作分取量×単位補正(L/mL)/分解操作分取量=(0.0951-(0.0008)-(0.00052))×(1/0.13475)×(1/1000)×(60/25)×(1000/50)×1=0.00337(測定1回目)	(Conc.×定容容量(mL)/発色に用いた容量(mL))/検水量(mL)×希釈倍率×係数 Conc.…出力濃度		
コメント						p.1の測定結果の標準偏差の入力欄の計算式がエラーを起こしてしまい、“#NAME?”と表示されたので、別の計算式を入力しました。						
※ 事業所番号No.13 指示値の読み取り「機器」「再計算」両方にチェックがありました。また、操作ブランク測定「する」、「しない」両方にチェックがありました。												

2. 磷酸態磷

アンケート項目		1	2	3	4	5	6	7	8		
基本的事項	試料保存	あり	あり	あり	あり	なし	あり	あり	なし		
	保存方法	冷蔵保存（℃）	6	2	4	3		5	2		
		室温保存（℃）									
		クロロホルム保存処理									
	分析開始	04月03日	04月06日	04月06日	04月10日	04月02日	04月08日	04月02日	04月02日		
	分析終了	04月10日	04月13日	04月07日	04月10日	04月02日	04月08日	04月03日	04月02日		
	分析担当者	人数（人）	1	1	1	1	1	1	1		
		内容									
測定方法	方法	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1		
	濃縮操作	しない	しない	しない	しない	しない	しない	しない	しない		
試験に使用した水	種類	超純水	蒸留水	超純水	蒸留水	超純水	蒸留水	蒸留水	蒸留水		
測定方法	吸光度法	発色操作試料の分取量	分取量(mL)	25	25	25	25	25	25	25	
		発色操作の条件	放置時間（分）	15	15	15	15	15	15	15	
			放置温度（℃）	25	30	20	27	20	20	20	25
		測定	セル長（mm）	50	50	50	50	50	50	50	50
			波長（nm）	880	880	880	880	880	710	880	880
		装置（光学系の仕様）	光束	シングル	ダブル	ダブル	ダブル	ダブル	ダブル	ダブル	ダブル
	イオンクロマトグラフ法		分光器					シングル			
		分離カラム	名称								
			内径（mm）×長さ（mm）								
		カラム温調（℃）									
		試料導入量（μL）									
		サプレッサー									
	オートサンプラー										
		溶離液	組成								
			調製日								
	流れ分析法	試験方法									
		測定条件	恒温槽の温度(℃)								
			試料の流量（mL/min）								
			測定波長（nm）								
操作ブランク		測定	しない	しない	しない	しない	する	する	しない	する	
		mg/L					0	0.0029		0	
		検液の指示値				（ブランク対照）	0	0.0004		0	
計算式		燐酸態燐 濃度（mg/L）=	検量線による読取値(μg)/25mL（試料量）×0.3261	(試料指示値－ブランク指示値)ABS×0.0227×1000/25（試料分取量）×0.3261（りん酸体りん換算値）	出力濃度（μg）÷発色分取量（ml）	{（指示値+0.00063）/0.13179} × {1000/25} × 10 ⁻³	PO ₄ ³⁻ 含有量／採取量×希釈×0.3261	検出量(μg)/試料量(mL)	出力濃度×1/発色分取量=0.6637×1/25	(検液中の燐酸イオン量－空試験の燐酸イオンの量(μg))×0.3261×1/(検液量(mL))	
コメント											

アンケート項目		9	10	11	12	14	15	16
基本的事項	試料保存	あり	あり	なし	なし	あり	あり	あり
	保存方法	冷蔵保存 (°C)	5	5		4	4	5
		室温保存 (°C)						
		クロロホルム保存処理						
	分析開始	04月13日	04月07日	04月02日	04月02日	04月07日	04月06日	04月13日
	分析終了	04月13日	04月09日	04月02日	04月02日	04月07日	04月06日	04月13日
	分析担当者	人数 (人)	1	1	1	1	1	1
		内容						
測定方法	吸光度法	測定方法	方法	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1	46.1.1
			濃縮操作	しない	しない	溶媒抽出	溶媒抽出	しない
		試験に使用した水	種類	超純水	超純水	RO水	超純水	超純水
		発色操作試料の分取量	分取量(mL)	40	25	50	100	25
		発色操作の条件	放置時間 (分)	15	15	15	15	15
			放置温度 (°C)	21	20	25	20	20
		測定	セル長 (mm)	50	100	10	50	50
			波長 (nm)	880	880	640	880	710
	イオンクロマトグラフ法	装置 (光学系の仕様)	光束	ダブル	ダブル	ダブル	ダブル	ダブル
			分光器		シングル		シングル	
		分離カラム	名称					
			内径 (mm) × 長さ (mm)					
		カラム温調 (°C)						
		試料導入量 (μL)						
		サプレッサー						
		オートサンプラー						
	流れ分析法	溶離液	組成					
			調製日					
		試験方法						
		測定条件	恒温槽の温度(°C)					
操作ブランク			試料の流量 (mL/min)					
			測定波長 (nm)					
		測定	する	する	する	する	する	する
計算式	磷酸態磷 濃度 (mg/L) =	m g / L	0	0	0.00141	0.0007	0.000104	0.000776
		検液の指示値	-0.0005	0	0.002	0.004	0.0003	0.0021
コメント			(指示値×41.45419+0.01452)×1000/40×1/1000×0.3261	出力値(μg)÷測定使用分取量25(ml)×1000(ml)÷1000	(吸光度+0.0062)/0.1158×1/分取量(mL)	(試料の指示値-ブランクの指示値)×1/0.05892×1/分取量(mL)	(測定濃度(μg)-ブランク(μg))/1000×1000/検水量(mL)	(サンプル吸光度-空試験吸光度-検量線切片)×1/検量線傾き×単位補正(μg/mg)×単位補正(L/mL)/分取量=(0.0925-0.0021-(-0.00052))×(1/0.13475)×(1/1000)×(1000/25)=0.0269(測定1回目)
								Conc. × 1/25 Conc. … 出力濃度
						特に無し		