

平成 26 年度外部精度管理結果報告書

— 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素 —

平成 26 年 10 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」）では会員事業所の技術力向上を図るため、従来から継続的に会員事業所間でのクロスチェックを行っており、近年では一般社団法人埼玉県環境計量協議会（以下「埼環協」）とともに「埼環協/神環協共同実験」を年に 1 回定期的に実施している。

この度、神環協では更なる技術力の向上をめざし、従来のクロスチェックに加え、神奈川県産業技術センター計量検定所と神奈川県環境科学センターのご協力を頂き、合同で「外部精度管理」を開催することができた。

今回の「外部精度管理」は、「平成 26 年度 地下水質測定調査業務委託」を受注した分析機関の技術確認のために神奈川県環境科学センターが執り行うものに同一の試験実施要領で参加させて頂いた。

「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、神環協内部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。

今後も神奈川県産業技術センター計量検定所及び神奈川県環境科学センターとの技術的な交流、指導、アドバイスを頂きながら、継続的に外部精度管理を実施することで、官民一体で神奈川県全体の分析精度向上に努め、技術力の神環協をめざしていくものである。

「外部精度管理」に参加された会員事業所は、この試験結果を有効に活用し、日常業務の精度向上に反映して頂ければ幸いである。

2. 実施要領

平成 26 年度 神環協外部精度管理 実施要領

1 参加機関

神環協会員の分析機関

2 分析内容等

(1) 測定対象項目

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

(2) 測定方法

測定方法は、「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)

(3) 試料の調製と配付

環境水を採水して、神奈川県環境科学センターで調製した 1 試料を配付した。

配付試料量：1 L

(銅・カドミウムカラム還元-吸光光度法を使用する場合のみ、2L 配布)

(4) 測定回数

5 回の並行測定

(5) 報告方法

5 回それぞれの測定について、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素及びこれらの合算値の試料 1 リットルあたりの量 (単位：mg/L) を表 1 に定める定量下限値で報告した。

桁数処理は、「環境基本法に基づく環境基準の水域類型の指定及び水質汚濁防止法に基づく常時監視等の処理基準について」（平成13年5月31日環水企第92号）の報告下限値を表1に定める定量下限値におきかえて実施した。

(6) 分析結果の評価

統計処理の上、評価を行った。

3 分析試料の配付日時及び場所

(1) 日時 平成26年9月3日(水)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

提出期限：平成26年9月17日（水）

① 測定結果等報告書

② 分析野帳（計算書及び測定条件、測定結果、検量線等が記載された機器からの出力チャート類）（試料5回分と全標準液）

表1 測定方法及び定量下限値

測定方法	定量下限値 (mg/L)	報告下限値 (mg/L)
【硝酸性窒素】		
JIS K 0102 43.2.3 銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	0.01	0.05
JIS K 0102 43.2.5 イオンクロマトグラフ法	0.05	0.05
JIS K 0102 43.2.6 流れ分析法	0.02	0.05
【亜硝酸性窒素】		
JIS K 0102 43.1.1 ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	0.01	0.05
JIS K 0102 43.1.2 イオンクロマトグラフ法	0.05	0.05
JIS K 0102 43.1.3 流れ分析法	0.01	0.05

3. 配付試料

配付試料は、配付前日に県内の河川で採水した水約40Lに亜硝酸性窒素溶液（100 mg/L）を50 mL添加して混合し、1Lのポリ瓶に分注した。参考のため、その日のうちに配付試料中の濃度を神奈川県環境科学センターで測定したところ、硝酸性窒素濃度は2.7 mg/L、亜硝酸性窒素濃度は0.19 mg/L（イオンクロマトグラフ法による）であった。

—平成26年度地下水質測定調査受託分析機関への精度管理調査結果報告（平成26年9月）抜粋—

4. 測定結果

提出書類の結果報告書の測定結果から、表4-1にまとめた。提出された結果報告書において標準偏差の計算が、事業所によって異なっていたので、不偏推定量の標本標準偏差に統一し、平均も含めてエクセルで再計算した。また、桁数処理後の平均、標準偏差等は、桁数処理後のデータに基づき計算することに統一し、エクセルで再計算した。

測定方法は、1：イオンクロマトグラフ法、2：ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、3：流れ分析法、4：銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法である。

表 4-1 (1)

事業所番号	1			2			3			
項目	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	
測定方法	1	1	—	1	1	—	1	1	—	
希釈倍率	1	1	—	10	1	—	5	1	—	
桁数処理前	1	2.690	0.1516	2.841	2.667560	0.123882	2.72	2.6977	0.1536	2.8513
	2	2.704	0.1510	2.855	2.676746	0.125325	2.72	2.6803	0.1551	2.8354
	3	2.696	0.1540	2.850	2.670827	0.127140	2.72	2.6450	0.1551	2.8001
	4	2.707	0.1519	2.858	2.672897	0.127870	2.72	2.6799	0.1551	2.8350
	5	2.708	0.1525	2.860	2.669190	0.128128	2.72	2.6874	0.1543	2.8417
平均	2.701	0.1522	2.8528	2.671444	0.126469	2.72	2.67806	0.15464	2.8327	
標準偏差	0.00775	0.00114	0.00760	0.00356	0.00181	0	0.0198	0.000677	0.0194	
変動係数	0.3	0.8	0.3	0.1	1.4	0	0.7	0.4	0.7	
桁数処理後	1	2.6	0.15	2.8	2.6	0.12	2.7	2.6	0.15	2.8
	2	2.7	0.15	2.8	2.6	0.12	2.7	2.6	0.15	2.8
	3	2.6	0.15	2.8	2.6	0.12	2.7	2.6	0.15	2.8
	4	2.7	0.15	2.8	2.6	0.12	2.7	2.6	0.15	2.8
	5	2.7	0.15	2.8	2.6	0.12	2.7	2.6	0.15	2.8
平均	2.66	0.15	2.8	2.6	0.12	2.7	2.6	0.15	2.8	
標準偏差	0.0548	0	0	0	0	0	0	0	0	
変動係数	2.1	0	0	0	0	0	0	0	0	

表 4-1 (2)

事業所番号	4			5			6			
項目	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	
測定方法	1	1	—	1	1	—	1	1	—	
希釈倍率	1	1	—	1	1	—	1	1	—	
桁数処理前	1	2.513	0.120	2.633	2.7746	0.1546	2.9292	2.7293	0.1485	2.8778
	2	2.530	0.121	2.641	2.7838	0.1548	2.9386	2.7284	0.1481	2.8765
	3	2.539	0.121	2.660	2.7566	0.1535	2.9101	2.7275	0.1479	2.8754
	4	2.535	0.122	2.657	2.7771	0.1557	2.9328	2.7270	0.1486	2.8756
	5	2.524	0.120	2.644	2.7833	0.1564	2.9397	2.7265	0.1485	2.8750
平均	2.5262	0.1208	2.647	2.77508	0.1550	2.93008	2.72774	0.14832	2.87606	
標準偏差	0.0107	0.000837	0.0113	0.0111	0.00111	0.0120	0.00112	0.000303	0.00112	
変動係数	0.4	0.7	0.4	0.4	0.7	0.4	0.0	0.2	0.0	
桁数処理後	1	2.5	0.12	2.6	2.7	0.15	2.9	2.7	0.14	2.8
	2	2.5	0.12	2.6	2.7	0.15	2.9	2.7	0.14	2.8
	3	2.5	0.12	2.6	2.7	0.15	2.9	2.7	0.14	2.8
	4	2.5	0.12	2.6	2.7	0.15	2.9	2.7	0.14	2.8
	5	2.5	0.12	2.6	2.7	0.15	2.9	2.7	0.14	2.8
平均	2.5	0.12	2.6	2.7	0.15	2.9	2.7	0.14	2.8	
標準偏差	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
変動係数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

表 4-1 (3)

事業所番号	7			8			9			
項目	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	
測定方法	1	1	—	1	2	—	1	1	—	
希釈倍率	1	1	—	1	1	—	1	1	—	
桁数処理前	1	2.7065	0.1543	2.8608	2.6933908	0.15355	2.8469408	2.644	0.167	2.811
	2	2.7160	0.1548	2.8708	2.7067991	0.15225	2.8590491	2.605	0.147	2.752
	3	2.7200	0.1551	2.8751	2.6954386	0.15388	2.8493186	2.630	0.142	2.772
	4	2.7154	0.1547	2.8701	2.7088213	0.15323	2.8620513	2.605	0.148	2.753
	5	2.7137	0.1548	2.8685	2.6969050	0.15225	2.8491550	2.621	0.144	2.765
平均	2.71432	0.15474	2.86906	2.70027096	0.153032	2.85330296	2.621	0.1496	2.7706	
標準偏差	0.00494	0.000288	0.00522	0.00703	0.000750	0.00677	0.0167	0.0100	0.0241	
変動係数	0.2	0.2	0.2	0.3	0.5	0.2	0.6	6.7	0.9	
桁数処理後	1	2.7	0.15	2.8	2.6	0.15	2.8	2.6	0.16	2.8
	2	2.7	0.15	2.8	2.7	0.15	2.8	2.6	0.14	2.7
	3	2.7	0.15	2.8	2.6	0.15	2.8	2.6	0.14	2.7
	4	2.7	0.15	2.8	2.7	0.15	2.8	2.6	0.14	2.7
	5	2.7	0.15	2.8	2.6	0.15	2.8	2.6	0.14	2.7
平均	2.7	0.15	2.8	2.64	0.15	2.8	2.6	0.144	2.72	
標準偏差	0	0	0	0.0548	0	0	0	0.00894	0.0447	
変動係数	0	0	0	2.1	0	0	0	6.2	1.6	

表 4-1 (4)

事業所番号	10			11			12			
項目	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	
測定方法	1	1	—	—	3	3	1	2	—	
希釈倍率	5	1	—	—	1	5	1	1	—	
桁数処理前	1	2.65342	0.14281	2.79623	2.68482	0.15378	2.83860	2.401	0.15320	2.55420
	2	2.66494	0.15864	2.82358	2.67869	0.15391	2.83260	2.401	0.15363	2.55463
	3	2.68256	0.14951	2.83207	2.68452	0.15428	2.83880	2.409	0.15305	2.56205
	4	2.70673	0.14555	2.85228	2.68958	0.15467	2.84425	2.389	0.15293	2.54193
	5	2.70041	0.15743	2.85784	2.67552	0.15413	2.82965	2.400	0.15338	2.55338
平均	2.681612	0.150788	2.8324	2.682626	0.154154	2.83678	2.400	0.153238	2.553238	
標準偏差	0.0227	0.00704	0.0246	0.00554	0.000347	0.00573	0.00714	0.000276	0.00722	
変動係数	0.8	4.7	0.9	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	
桁数処理後	1	2.6	0.14	2.7	2.6	0.15	2.8	2.4	0.15	2.5
	2	2.6	0.15	2.8	2.6	0.15	2.8	2.4	0.15	2.5
	3	2.6	0.14	2.8	2.6	0.15	2.8	2.4	0.15	2.5
	4	2.7	0.14	2.8	2.6	0.15	2.8	2.3	0.15	2.4
	5	2.7	0.15	2.8	2.6	0.15	2.8	2.4	0.15	2.5
平均	2.64	0.144	2.78	2.6	0.15	2.8	2.38	0.15	2.48	
標準偏差	0.0548	0.00548	0.0447	0	0	0	0.0447	0	0.0447	
変動係数	2.1	3.8	1.6	0	0	0	1.9	0	1.8	

表 4-1 (5)

事業所番号	13			14			15			
項目	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	
測定方法	1	1	—	1	1	—	—	2	4	
希釈倍率	2	1	—	5	1	—	—	1	1	
桁数処理前	1	2.658	0.1380	2.73	2.6921	0.1357	2.828	2.6947	0.1538	2.849
	2	2.670	0.1379	2.73	2.7353	0.1290	2.864	2.6736	0.1538	2.827
	3	2.672	0.1403	2.74	2.8479	0.1410	2.989	2.7467	0.1545	2.901
	4	2.667	0.1398	2.73	2.8713	0.1330	3.004	2.6631	0.1538	2.817
	5	2.665	0.1407	2.74	2.8709	0.1323	3.003	2.6631	0.1538	2.817
平均	2.6664	0.13934	2.734	2.8035	0.1342	2.9376	2.68824	0.15394	2.8422	
標準偏差	0.00541	0.00131	0.00548	0.0839	0.00449	0.0848	0.0351	0.000313	0.0354	
変動係数	0.2	0.9	0.2	3.0	3.3	2.9	1.3	0.2	1.2	
桁数処理後	1	2.6	0.13	2.7	2.6	0.13	2.8	2.6	0.15	2.8
	2	2.6	0.13	2.7	2.7	0.12	2.8	2.6	0.15	2.8
	3	2.6	0.14	2.7	2.8	0.14	2.9	2.7	0.15	2.9
	4	2.6	0.13	2.7	2.8	0.13	3.0	2.6	0.15	2.8
	5	2.6	0.14	2.7	2.8	0.13	3.0	2.6	0.15	2.8
平均	2.6	0.134	2.7	2.74	0.13	2.9	2.62	0.15	2.82	
標準偏差	0	0.00548	0	0.0894	0.00707	0.100	0.0447	0	0.0447	
変動係数	0	4.1	0	3.3	5.4	3.4	1.7	0	1.6	

表 4-1 (6)

事業所番号	16			17			18			
項目	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	
測定方法	1	1	—	—	2	4	1	1	—	
希釈倍率	10	1	—	—	2	1	1	1	—	
桁数処理前	1	2.7417	0.1495	2.84	2.7263	0.1518	2.8781	2.753600	0.145532	2.899132
	2	2.7399	0.1494	2.84	2.7311	0.1530	2.8841	2.749292	0.145141	2.894433
	3	2.7499	0.1506	2.85	2.7242	0.1536	2.8778	2.759613	0.147040	2.906653
	4	2.7585	0.1497	2.84	2.7226	0.1521	2.8747	2.755735	0.148157	2.903892
	5	2.7521	0.1501	2.85	2.6818	0.1530	2.8348	2.758160	0.148414	2.906574
平均	2.74842	0.14986	2.844	2.7172	0.1527	2.8699	2.755280	0.1468568	2.9021368	
標準偏差	0.00767	0.000493	0.00548	0.0200	0.000735	0.0199	0.00406	0.00149	0.00528	
変動係数	0.3	0.3	0.2	0.7	0.5	0.7	0.1	1.0	0.2	
桁数処理後	1	2.7	0.14	2.8	2.7	0.15	2.8	2.7	0.14	2.8
	2	2.7	0.14	2.8	2.7	0.15	2.8	2.7	0.14	2.8
	3	2.7	0.15	2.8	2.7	0.15	2.8	2.7	0.14	2.9
	4	2.7	0.14	2.8	2.7	0.15	2.8	2.7	0.14	2.9
	5	2.7	0.15	2.8	2.6	0.15	2.8	2.7	0.14	2.9
平均	2.7	0.144	2.8	2.68	0.15	2.8	2.7	0.14	2.86	
標準偏差	0	0.00548	0	0.0447	0	0	0	0	0.0548	
変動係数	0	3.8	0	1.7	0	0	0	0	1.9	

表 4-1 (7)

事業所番号	19			20			21			
項目	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N +NO ₂ -N	
測定方法	1	1	—	1	2	—	1	1	—	
希釈倍率	1	1	—	1	2	—	1	1	—	
桁数処理前	1	2.542119	0.142097	2.684217	2.67	0.151	2.82	1.5929	0.0283	1.6429
	2	2.565660	0.146402	2.712062	2.68	0.152	2.83	1.5921	0.0311	1.6421
	3	2.503696	0.142882	2.646578	2.68	0.152	2.83	1.6019	0.0280	1.6519
	4	2.540384	0.143946	2.684331	2.68	0.152	2.83	1.5986	0.0288	1.6486
	5	2.567877	0.144447	2.712324	2.69	0.151	2.84	1.5921	0.0311	1.6421
平均	2.5439472	0.1439548	2.6879024	2.68	0.1516	2.83	1.59552	0.02946	1.64174	
標準偏差	0.0259	0.00165	0.0270	0.00707	0.000548	0.00707	0.00448	0.00152	0.0111	
変動係数	1.0	1.1	1.0	0.3	0.4	0.2	0.3	5.2	0.7	
桁数処理後	1	2.5	0.14	2.6	2.6	0.15	2.8	1.5	<0.05	1.6
	2	2.5	0.14	2.7	2.6	0.15	2.8	1.5	<0.05	1.6
	3	2.5	0.14	2.6	2.6	0.15	2.8	1.6	<0.05	1.6
	4	2.5	0.14	2.6	2.6	0.15	2.8	1.5	<0.05	1.6
	5	2.5	0.14	2.7	2.6	0.15	2.8	1.5	<0.05	1.6
平均	2.5	0.14	2.64	2.6	0.15	2.8	1.52	—	1.6	
標準偏差	0	0	0.0548	0	0	0	0.0447	—	0	
変動係数	0	0	2.1	0	0	0	2.9	—	0	

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「グラップズ (Grubbs) の検定」7.3.4.1「外れ値が一つの場合」に従った。また、最初のグラップズの検定が最大値と最小値をともに外れ値と見なさないときには、7.3.4.2「外れ値が二つの場合の検定」を適用し、その後、7.3.4.1「外れ値が一つの場合」に従った。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。

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。

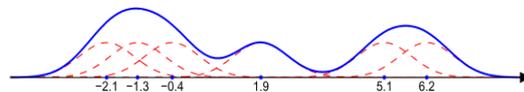


図 5-0 ガウス・カーネル密度推定のイメージ図

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わす。

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 "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 硝酸性窒素

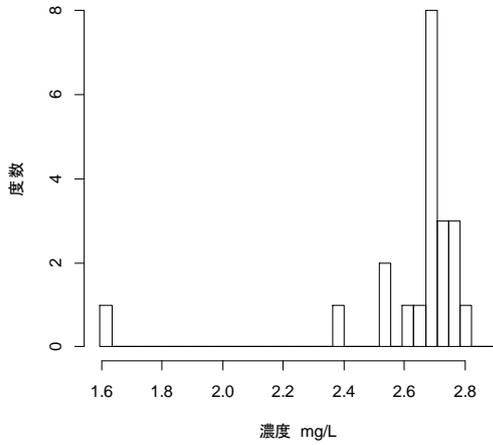


図 5-1 全データのヒストグラム

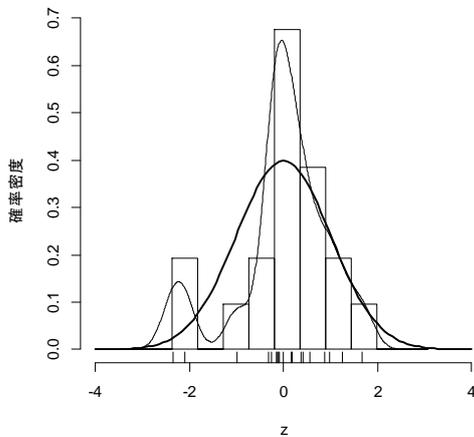
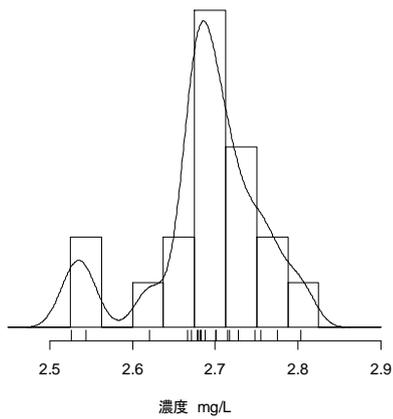


図 5-2 検定棄却後のヒストグラム

表 5-1 全データの統計量及び検定結果

平均値	2.62 mg/L
標準偏差	0.252 mg/L
変動係数	9.6 %
最小値	1.59552 mg/L
最大値	2.8035 mg/L
グラッブズの 外れ値検定	$n = 20$ $G_1 = 4.073$ p 値 = 7.15×10^{-9}
	$n = 19$ $G_2 = 2.950$ p 値 = 0.00681
	$n = 18$ $G_3 = 2.363$ p 値 = 0.0992
歪度 b_1	-3.20
尖度 b_{2-3}	10.2

表 5-2 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	2.69 mg/L
標準偏差	0.0687 mg/L
変動係数	2.6 %
最小値	2.5262 mg/L
最大値	2.8035 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.913$ p 値 = 0.0839
歪度 b_1	-0.79
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.79$
尖度 b_{2-3}	0.36
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	1.16

5. 2. 2 亜硝酸性窒素

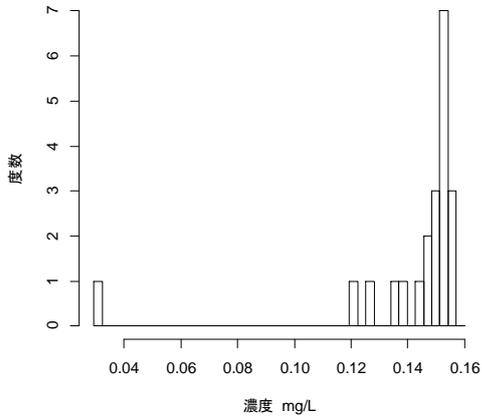


図 5-3 全データのヒストグラム

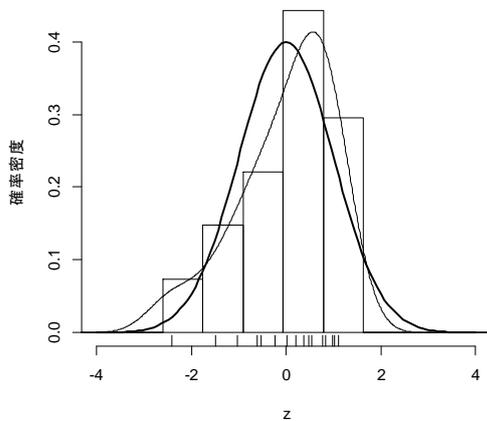
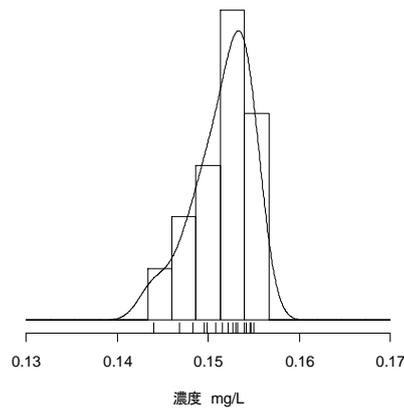


図 5-4 検定棄却後のヒストグラム

表 5-3 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.142 mg/L
標準偏差	0.0274 mg/L
変動係数	19.3 %
最小値	0.02946 mg/L
最大値	0.1550 mg/L
グラップズの 外れ値検定	$n = 20$ $G_1 = 4.094$ $p \text{ 値} = 3.67 \times 10^{-9}$
	$n = 19$ $G_2 = 2.715$ $p \text{ 値} = 0.0243$
	$n = 18$ $G_3 = 2.880$ $p \text{ 値} = 0.00859$
	$n = 17$ $G_4 = 2.762$ $p \text{ 値} = 0.0140$
	$n = 16$ $G_5 = 2.705$ $p \text{ 値} = 0.0160$
	$n = 15$ $G_6 = 2.412$ $p \text{ 値} = 0.0575$
歪度 b_1	-3.25
尖度 b_2-3	10.4

表 5-4 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.152 mg/L
標準偏差	0.00314 mg/L
変動係数	2.1 %
最小値	0.1439548 mg/L
最大値	0.1550 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9052$ $p \text{ 値} = 0.0973$
歪度 b_1	-0.88
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.83$
尖度 b_2-3	-0.22
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.26

5. 2. 3 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

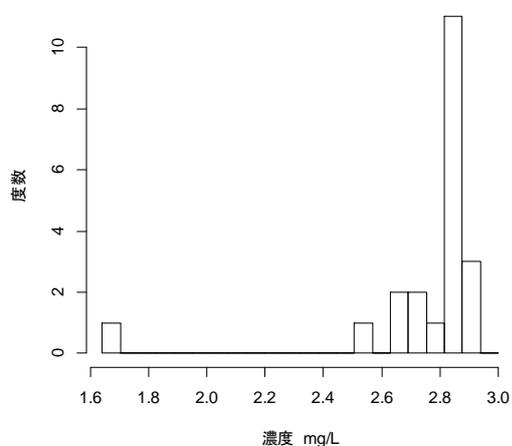


図 5-5 全データのヒストグラム

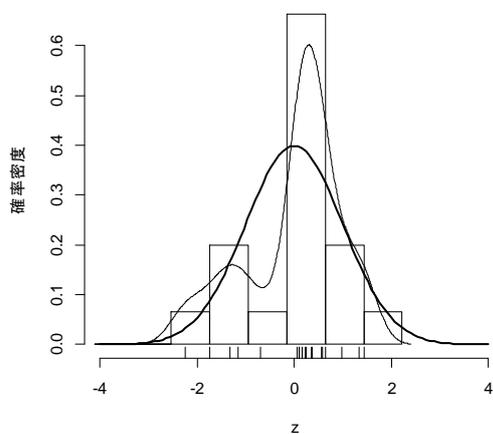
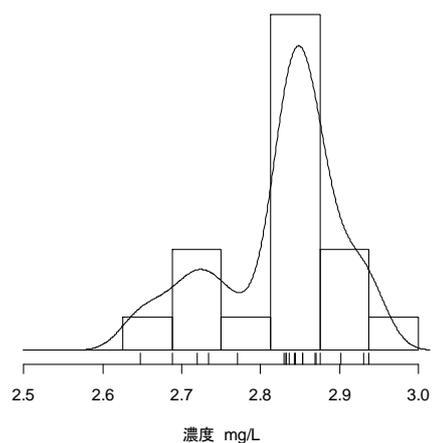


図 5-6 検定棄却後のヒストグラム

表 5-5 全データの統計量及び検定結果

平均値	2.76 mg/L
標準偏差	0.272 mg/L
変動係数	9.9 %
最小値	1.64174 mg/L
最大値	2.9376 mg/L
グループズの 外れ値検定	$n = 20$ $G_1 = 4.089$ $p \text{ 値} = 4.31 \times 10^{-9}$
	$n = 19$ $G_2 = 2.638$ $p \text{ 値} = 0.0348$
	$n = 18$ $G_3 = 2.257$ $p \text{ 値} = 0.147$
歪度 b_1	-3.22
尖度 b_{2-3}	10.4

表 5-6 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	2.82 mg/L
標準偏差	0.0787 mg/L
変動係数	2.8 %
最小値	2.647 mg/L
最大値	2.9376 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.91$ $p \text{ 値} = 0.0741$
歪度 b_1	-0.73
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.79$
尖度 b_{2-3}	-0.42
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.20

6. z スコア、 z_t スコア及び昇順バーチャート

6. 1 z スコア及び z_t 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_t スコアの計算

z_t スコアは、次の計算式により、求めた。

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

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

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

ここで

x : 参加事業所の報告値

X : 検定棄却後のデータの平均値

但し、検定で棄却されなかったデータを評価する場合は、そのデータも除く。

s : 検定棄却後のデータの標準偏差

但し、検定で棄却されなかったデータを評価する場合は、そのデータも除く。

n : 検定棄却後のデータ数

但し、検定で棄却されなかったデータを評価する場合は、そのデータも除くため、さらに1データ除く。

$\operatorname{erf}^{-1}\{\}$: 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

である。

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妥当であるとの考えからこの z_t スコアを求めた。 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 値を求める計算は、「クラメール 統計学の数学的方法 第2巻」(訳:前田功雄、松井敬、1973) 18.2 スチューデント分布 によった。独立性の問題からグラブズの検定で棄却されなかったデータを評価する場合、そのデータを取り除き、平均値と標準偏差を計算することにした。その結果、データ数が少ない場合の補正をすると共に、評価するデータを取り除くので、取り除くことによる、そのデータの影響を含めて評価することができる。

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_t 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_t スコアとは、 t 分布から求めた z スコアを意味する。

6. 1. 2 z スコア及び z_t 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

また、 z_t スコアの評価は次の基準によって行う。

表 6-2 z_t スコアの評価基準

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

総合的な評価としては、 z スコアを基軸として評価を行い、 z_t スコアの評価基準とほぼ合致した場合は、評価の信憑性が高い。合致しない場合は、 z スコアより z_t スコアの方が良い結果になったときは、データ数が少数である補正が影響したと考えられ、 z スコアより z_t スコアの方が悪い結果になったときは、分布の中で比較的偏りのあるデータであると考えられる。

6. 2 zスコア、z_tスコア及び昇順バーチャートの結果

6. 2. 1 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

表 6-3 zスコア及びz_tスコア計算結果

事業所番号	硝酸性窒素				亜硝酸性窒素				硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素			
	値	順位	zスコア	z _t スコア	値	順位	zスコア	z _t スコア	値	順位	zスコア	z _t スコア
1	2.701	14	0.18	0.18	0.1522	13	0.21	0.21	2.8528	14	0.36	0.36
2	2.671444	7	-0.25	-0.25	0.126469	3	-7.97	-5.00	2.72	5	-1.33	-1.38
3	2.67806	8	-0.15	-0.15	0.15464	19	0.99	1.02	2.8327	10	0.10	0.10
4	2.5262	3	-2.36	-2.63	0.1208	2	-9.78	-5.50	2.647	3	-2.26	-2.49
5	2.77508	20	1.26	1.31	0.1550	21	1.10	1.14	2.93008	20	1.34	1.39
6	2.72774	17	0.57	0.58	0.14832	8	-1.02	-1.06	2.87606	18	0.65	0.66
7	2.71432	15	0.38	0.38	0.15474	20	1.02	1.05	2.86906	16	0.56	0.57
8	2.70027096	13	0.17	0.17	0.153032	15	0.47	0.48	2.85330296	15	0.36	0.37
9	2.621	5	-0.98	-1.00	0.1496	9	-0.62	-0.63	2.7706	7	-0.69	-0.70
10	2.681612	10	-0.10	-0.10	0.150788	11	-0.24	-0.24	2.8324	9	0.10	0.10
11	2.682626	11	-0.09	-0.09	0.154154	18	0.83	0.85	2.83678	11	0.15	0.16
12	2.400	2	-4.20	-3.49	0.153238	16	0.54	0.55	2.553238	2	-3.45	-3.00
13	2.6664	6	-0.32	-0.33	0.13934	5	-3.88	-3.21	2.734	6	-1.15	-1.19
14	2.8035	21	1.67	1.77	0.1342	4	-5.51	-4.07	2.9376	21	1.44	1.50
15	2.68824	12	0.00	0.00	0.15394	17	0.76	0.78	2.8422	12	0.22	0.23
16	2.74842	18	0.87	0.89	0.14986	10	-0.53	-0.54	2.844	13	0.25	0.25
17	2.7172	16	0.42	0.42	0.1527	14	0.37	0.38	2.8699	17	0.57	0.58
18	2.755280	19	0.97	1.00	0.1468568	7	-1.49	-1.58	2.9021368	19	0.98	1.01
19	2.5439472	4	-2.11	-2.29	0.1439548	6	-2.41	-2.78	2.6879024	4	-1.74	-1.84
20	2.68	9	-0.12	-0.13	0.1516	12	0.02	0.02	2.83	8	0.07	0.07
21	1.59552	1	-15.91	-7.04	0.02946	1	-38.83	-8.45	1.64174	1	-15.03	-6.90

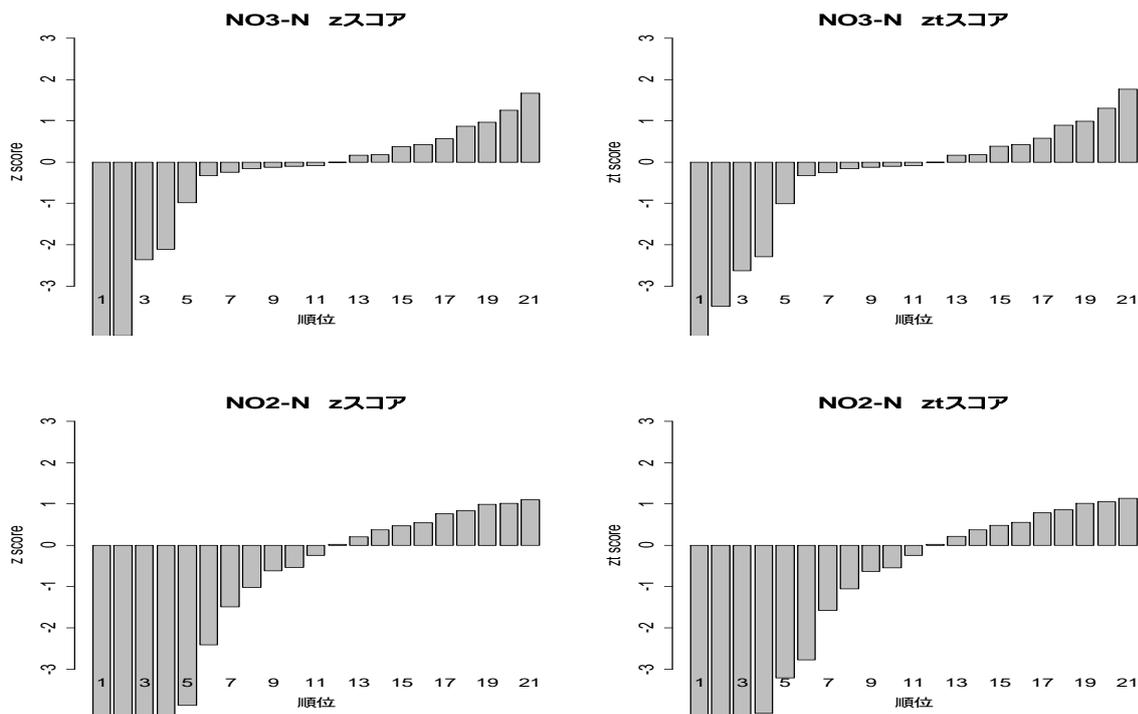


図 6-1 (1) 昇順バーチャート

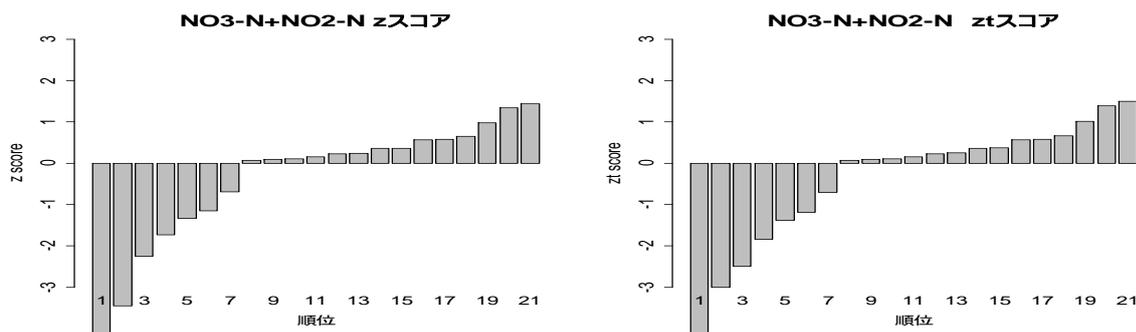


図 6-1 (2) 昇順バーチャート

7. 分析法等の解析

7. 1 基本的事項、測定全般及び測定条件

硝酸性窒素の分析方法は、イオンクロマトグラフ法（以下「IC法」）が18/21事業所、Cu・Cdカラム還元-NEDA吸光光度法（以下「還元吸光光度法」）が2/21事業所、流れ分析法が1/21事業所であった。IC法の棄却前（n=18）の平均値は2.61 mg/L、変動係数は10.4%であり、棄却後（n=16）の平均値は2.69 mg/L、変動係数は2.8%であった。IC法以外の方法（n=3）の平均値は2.70 mg/L、変動係数0.7%であった。

亜硝酸性窒素の分析方法は、IC法が15/21事業所、NEDA吸光光度法（以下「吸光光度法」）が5/21事業所、流れ分析法が1/21事業所であった。IC法の棄却前（n=15）の平均値は0.137 mg/L、変動係数は23.0%であり、棄却後（n=10）の平均値は0.151 mg/L、変動係数は2.4%であった。IC法以外の方法（n=6）の平均値は0.153 mg/L、変動係数0.6%であった。

分析開始及び終了日、保存の状態（冷蔵保存の有無）、使用する水の種類、標準原液の種類、ろ過の有無、希釈の有無では、測定結果と比較したが相関は認められなかった。但し、冷蔵保存の有無において、無の事業所はすべて試料受取日に分析を開始している。

測定条件においても、特徴的な結果は得られなかった。

7. 2 検量線

提出資料をもとに硝酸性窒素は表 7-1、亜硝酸性窒素は表 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。

寄与率（決定係数）において数値の前に“S”が付いているものは、相関係数である。

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、 $3 > |z| > 2$ 、 $|z| \geq 3$ になったところは、それぞれの欄に“★”印を付けた。今回の結果では、 z スコアと z_1 スコアの評価基準が同じであったので、 z_1 スコアは省略した。

7. 2. 1 解析結果

表 7-1 (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	6	7
点数	3	6	6	5	7	4	5
ゼロ点	無	無	無	無	無	無	有
原点通過	有	有	無	有	無	有	無
最低濃度 mg/L	3	0.04	0.1	0.10	0.045	2	0.5
最高濃度 mg/L	30	1.0	5	5.00	4.5	20	5
最高濃度/最低濃度	10	25	50	50	100	10	10
最低指示値	135770	0.055	0.019	0.116	0.001	2.128	1.365
最高指示値	1507959	1.452	0.671	6.561	0.090	21.489	14.076
最高指示値/最低指示値	11.11	26.40	35.32	56.56	90.00	10.10	10.31
検量線比例評価値	1.11	1.06	0.71	1.13	0.90	1.01	1.03
検量線の式	x^2	-1.43E-12	—	—	—	—	—
	x	2.21E-05	1.4432	0.13370	1.2873	0.0074	1.075
	y 切片	0	0	-0.00061	0	0.000002	0.000
寄与率(決定係数)	S 0.999997	S 0.9997	0.99973	S 0.99664	0.99998	S 0.99999	0.99999
試料指示値	560358	0.385	0.317	3.234	0.057	12.994	7.608
指示値位置	0.31	0.24	0.46	0.48	0.63	0.56	0.49
$3 > z > 2$				★			
$ z \geq 3$							
備考							

表 7-1 (2) 各事業所の検量線情報 (硝酸性窒素)

事業所番号	8	9	10	11	12	13	14
点数	4	1	3	5	4	4	4
ゼロ点	無	無	無	無	無	無	無
原点通過	無	有	有	無	有	無	有
最低濃度 mg/L	0.11	0	0.05	0.02	0.2	0.8	0.3
最高濃度 mg/L	1.13	30	5	1.0	20	12	3.0
最高濃度/最低濃度	10.27	—	100	50	100	15	10
最低指示値	4756	0	0.015	0.00909	0.038	0.060	0.185
最高指示値	49778	1.778	1.672	0.50367	4.216	0.881	2.451
最高指示値/最低指示値	10.47	—	111.47	55.41	110.95	14.68	13.25
検量線比例評価値	1.02	—	1.11	1.11	1.11	0.98	1.32
検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	0.0436
	x	44249.7	0.0593	2.9907	0.506	0.2083	13.6151
	y 切片	-433.047	0	0	-0.0033	0	0.0318
寄与率(決定係数)	0.9998	S 1.000000	1.00000	0.9999	0.99886	0.9999	S 0.99961
試料指示値	35322	0.693	0.785	0.28356	2.214	0.432	1.885
指示値位置	0.68	0.39	0.46	0.55	0.52	0.45	0.75
3 > z > 2							
z ≥ 3					★		
備考			X 軸：面積 Y 軸：濃度			X 軸：面積 Y 軸：濃度	

表 7-1 (3) 各事業所の検量線情報 (硝酸性窒素)

事業所番号	15	16	17	18	19	20	21
点数	6	6	4	3	5	9	3
ゼロ点	有 (ゼロ補正)	無	無	無	無	有	無
原点通過	有	有	無	無	無	有	有
最低濃度 mg/L	0.008	0.02	0.08	1	0.2	0.5	0.1
最高濃度 mg/L	0.15	2.0	0.80	5	20	40	0.4
最高濃度/最低濃度	18.75	100	10	5	100	80	4
最低指示値	0.023	0.2649	0.0586	7980350	2.461	0.055	—
最高指示値	0.475	20.7053	0.5595	39547000	247.166	7.205	—
最高指示値/最低指示値	20.65	78.16	9.55	4.96	100.43	131	—
検量線比例評価値	1.10	0.78	0.95	0.99	1.00	1.64	—
検量線の式	x ²	—	—	—	—	0.0007	—
	x	0.3164	10.343	0.01437	7892228	12.331074	0.1511
	y 切片	0	0	-0.00007	82472	-2.741733	0
寄与率(決定係数)	0.9997	0.9999	0.99977	1.0000	0.998525	1.000	0.99952
試料指示値	0.27	12.5532	0.1822	21879900	136.023	1.895	3.397
指示値位置	0.55	0.60	0.25	0.44	0.55	0.26	—
3 > z > 2					★		
z ≥ 3							★
備考			毎回試料毎 検量線作成				

表 7-2(1) 各事業所の検量線情報（亜硝酸性窒素）

事業所番号	1	2	3	4	5	6	7
点数	3	6	8	5	7	4	5
ゼロ点	無	無	無	無	無	無	有
原点通過	有	有	無	有	無	有	無
最低濃度 mg/L	0.3	0.01	0.04	0.10	0.061	0.1	0.05
最高濃度 mg/L	1.2	0.25	8	5.00	6.1	1	0.5
最高濃度/最低濃度	4	25	200	50	100	10	10
最低指示値	15920	0.010	0.005	0.099	0.003	0.025	0.122
最高指示値	66172	0.222	1.252	6.083	0.247	0.267	1.237
最高指示値/最低指示値	4.16	22.2	250.4	61.44	82.33	10.68	10.14
検量線比例評価値	1.04	0.89	1.25	1.23	0.82	1.07	1.01
検量線の式	x ²	-1.53E-11	—	0.0024	—	—	—
	x	1.91E-05	0.8873	0.1377	1.1983	0.0070	0.266
	y切片	0	0	-0.0034	0	0.000009	0.000
寄与率(決定係数)	S 0.999997	S 0.99988	0.9999	S 0.99776	0.99998	S 1.00000	0.99992
試料指示値	26592	0.110	0.067	0.143	0.006	0.130	0.383
指示値位置	0.21	0.47	0.05	0.01	0.01	0.43	0.23
3 > z > 2							
z ≥ 3		★		★			
備考							

表 7-2(2) 各事業所の検量線情報（亜硝酸性窒素）

事業所番号	8	9	10	11	12	13	14
点数	5	2	3	5	7	4	4
ゼロ点	無	無	無	無	有	無	無
原点通過	無	有	有	無	無	無	有
最低濃度 mg/L	0.02	0.75	0.01	0.01	0.5	0.1	0.15
最高濃度 mg/L	0.6	15	1	0.5	15	1.0	1.5
最高濃度/最低濃度	30	20	100	50	30	10	10
最低指示値	0.019	0.051	0.002	0.00625	0.021	0.007	0.117
最高指示値	0.562	1.121	0.401	0.35989	0.607	0.073	1.413
最高指示値/最低指示値	29.58	21.98	200.5	57.58	28.90	10.43	12.08
検量線比例評価値	0.99	1.10	2.01	1.15	0.96	1.04	1.21
検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	0.0617
	x	93.599	0.0747	2.4945	0.7256	24.644	13.6757
	y切片	0.0030	0	0	-0.0046	-0.0361	0.0054
寄与率(決定係数)	0.9999	S 1.000000	0.99993	0.9996	0.9999	1.0000	S 0.99992
試料指示値	0.475	0.037	0.188	0.10699	0.512	0.033	0.391
指示値位置	0.84	-0.01	0.47	0.28	0.84	0.394	0.21
3 > z > 2							
z ≥ 3						★	★
備考			X軸：面積 Y軸：濃度			X軸：面積 Y軸：濃度	

表 7-2(3) 各事業所の検量線情報（亜硝酸性窒素）

事業所番号	15	16	17	18	19	20	21
点数	5	6	4	3	3	6	3
ゼロ点	有 (ゼロ補正)	無	無	無	無	有	無
原点通過	有	有	無	無	無	無	有
最低濃度 mg/L	0.02	0.01	0.06	0.01	0.1	0.03	0.05
最高濃度 mg/L	0.15	1.0	0.6	1	1.0	0.40	0.2
最高濃度/最低濃度	7.5	100	10	100	10	13.33	4
最低指示値	0.065	0.1218	0.0591	48868	1.006	0.0300	—
最高指示値	0.474	9.5740	0.5676	5204830	11.732	0.3846	—
最高指示値/最低指示値	7.29	78.60	9.60	106.51	11.66	12.82	—
検量線比例評価値	0.97	0.79	0.96	1.07	1.17	0.96	—
検量線の式	x ²	—	—	—	—	—	—
	x	0.3172	9.599	0.01064	5207030	11.933361	0.09608
	y 切片	0	0	-0.00004	-2088	-0.257459	0.00089
寄与率(決定係数)	0.9999	0.9998	0.99998	1.0000	0.999586	0.99997	0.98037
試料指示値	0.244	4.7118	0.2381	757220	5.311	0.2404	0.018
指示値位置	0.44	0.49	0.35	0.14	0.40	0.59	—
3 > z > 2					★		
z ≥ 3							★
備考			毎回試料毎 検量線作成				

7. まとめ

外れ値の棄却及び正規性の解析において、検定棄却後の硝酸性窒素の標準偏差は2.6%であり、誤差率は、最小値で6.1%、最大値で4.2%であった。同じく亜硝酸性窒素での標準偏差は2.1%であり、誤差率は、最小値で5.3%、最大値で2.0%であった。硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の標準偏差は2.8%であり、誤差率は、最小値で6.1%、最大値で4.2%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。

神奈川県環境科学センターで採水当日に分析した亜硝酸性窒素の測定結果は0.19 mg/Lであり、本報告の平均値は0.15 mg/Lであった。最大値も0.15 mg/Lであるところから、試料の河川水由来の影響により酸化され亜硝酸イオンが若干減少したのではないかと推察される。

検量線では、検量線比例評価値の高い又は低いところでは、見かけの直線性ののりが良く見えても、低濃度領域で誤差が大きいことが考えられるので、得られた検量線式を基に最低濃度の指示値を用いて計算し調製濃度との濃度差を確認されたい。また、検量線比例評価値が高いところでは、検量線が曲線になるものもあるので、二次曲線の採用も考慮されたい。相関係数でばらつきを評価している事業所もあるが、回帰直線（曲線）からの残差から計算される寄与率（決定係数）の方が評価として妥当であると考えられる。検量線幅が広い（最高濃度と最低濃度の比が大きい）と、相関係数、寄与率（決定係数）の値は、ばらつきが大きくても良くなるので注意が必要である。検量線の散布図は、x軸に指示値、y軸に濃度を当てはめて、最小二乗法で計算すると、指示値に誤差がなく、濃度に誤差があるという解釈で計算されてしまうので、正しくはx軸に濃度、y軸に指示値として計算するのが良い。但し、特殊な

最小二乗法（デミングによる最小二乗法）である場合は、x 軸、y 軸双方の誤差を考慮するため例外となることが考えられる。

今回、分析方法で最も多かったイオンクロマトグラフ法において、混合標準溶液と単独標準溶液及びイオン態と窒素態の標準溶液の感度の違いによる誤差が最終値に影響していると思われるので、簡便な分析方法だけに正確な検量線作成が、分析精度へ大きく寄与している。また、分離カラムの性能によって、ピークが近接する亜硝酸イオンと塩化物イオンとの分離が不十分なところが見受けられた。同種の分離カラムを使っている、塩化物イオンと亜硝酸性イオンとの分離に違いが散見されたので、溶離液の調製方法や分離カラムの劣化などに原因があるかもしれない。硝酸イオン及び亜硝酸イオンの同時分析が可能のため、便利な方法ではあるが、吸光度法と比較すると検量線の濃度範囲、溶離液の調製方法、標準溶液の調製方法・使用期限、装置の送液部・オートサンプラーの試料導入部・検出器の汚れ、ピーク形状の変化による解析など注意しなくてはならない要素が多い。装置のメンテナンスも含め、簡便な手法を上手に使うための知識が必要となる。さらに実験室内の空気環境も十分考慮して測定を行う必要がある。

平成 26 年度 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 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 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
東芝ナノアナリシス 株式会社
株式会社 ニチュ・テクノ
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 矢嶋商会
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）