

平成 24 年度
共同実験結果報告書
—水中のカドミウム及び鉛—

平成 25 年 4 月

神奈川県環境計量協議会 技術部会

目次

0. はじめに	1
1. 共同実験の実施要領	2
2. 試料の設定目標濃度及び調製方法	2
3. 安定性試験及び均質性試験	3
3. 1 カドミウム	3
3. 2 鉛	4
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	7
5. z_i スコア、昇順バーチャート及びユーデンプロット	23
5. 1 z_i スコアによる評価	23
5. 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	25
5. 3 試験所間 (S_i) 及び試験所内 (D_i) の算出方法	33
5. 4 単純評価	33
5. 5 複合評価	34
5. 6 信頼域だ円	35
6. 1 回目及び2 回目測定と比較	36
6. 1 比較の方法	36
6. 2 カドミウム 試料 A	37
6. 3 鉛 試料 B	38
6. 4 カドミウム 試料 A	39
6. 5 鉛 試料 B	40
7. アンケートの集計及び解析	41
7. 1 試験日	41
7. 2 試験者の経験年数	43
7. 3 試験方法	43
7. 4 試料の分解及び濃縮	44
7. 5 試料の希釈等に使用した水	46
7. 6 標準原液の調製	46
7. 7 検量線	47
7. 8 操作ブランク	56
8. まとめ	57
9. 気づいた点及び共同実験に対してのご意見	58
参考文献	58
平成 23 年度 分析試料クロスチェック 参加事業所	59
S. 参考	
ガウス・カーネル密度推定による共同実験の統計解析	60

平成 24 年度分析試料クロスチェック結果報告書

ー水中のカドミウム及び鉛ー

神奈川県環境計量協議会技術部会

0. はじめに

本年度も例年同様、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を取りまとめることとなった。

共同実験の評価方法は、昨年同様、グラブズの検定（外れ値の検定）を行い、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後、金藤他（2011）の報告¹⁾による“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、 t 分布を用いて、 z スコアを算出した。評価方法としては、四分位数法の z スコアと同じように利用できる。

データ数が少ない場合、四分位数法を用いると意図せず必要なデータまで棄却する可能性があるので、グラブズの検定を用いて採用するデータ数をなるべく減少させないようにした。

また、十分なデータ数があれば、正規分布に近くなるが、少ないデータ数で正規分布を推定することは困難であり、標本標準偏差を利用する場合は t 分布を採用するのが妥当であると考ええる。

今回、カドミウムの解析において、左裾に延びた分布が見受けられた。左裾が延びているということは、回収率の低い事業所が多いということである。このようにデータが少ないときは、正規分布に従わない場合がしばしば見受けられる。そこで、少ないデータの中から優秀なデータを抽出して改善の糸口になればと思い“ガウス・カーネル密度推定による共同実験の統計解析”の方法を考案した。参考方法として報告書の巻末に添付した。

統計処理や評価方法について様々な試みを行っているが、今後の精度管理向上のために、この報告書がお役に立てれば幸いである。是非ご意見を頂き、改善していきたいと思う。

1. 共同実験の実施要領

- 1) 試験項目 カドミウム及び鉛
- 2) 試験方法 昭和 46 年環境庁告示第 59 号など
- 3) 送付試料 水溶液 2 試料（試料量各約 500mL）
- 4) 調製濃度 カドミウム：0.001～0.05 mg/L
 鉛 ：0.005～0.10 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 カドミウム 0.006 mg/L
 鉛 0.025 mg/L

（硝酸：0.1 mol/L）

調製方法 カドミウム標準液（Cd-100）〔化学分析用（JCSS）100.4 mg/L〕 2.391 g、鉛標準液（Pb-100）〔化学分析用（JCSS）99.7 mg/L〕 10.031 g、硝酸 1.38（特級 61.0%）420.07 g を量りとり、超純水に混合して全量を 40L 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

カドミウム：0.006 mg/L 鉛：0.024 mg/L

2) 試料 B

設定目標濃度 カドミウム 0.008 mg/L
 鉛 0.030 mg/L

（硝酸：0.1 mol/L，塩化ナトリウム：1,000 mg/L）

調製方法 カドミウム標準液（Cd-100）〔化学分析用（JCSS）100.4 mg/L〕 3.187 g、鉛標準液（Pb-100）〔化学分析用（JCSS）99.7 mg/L〕 12.036 g、硝酸 1.38（特級 61.0%）420.07 g、塩化ナトリウム（特級 99.9%）40.001 g を量りとり、超純水に混合して全量を 40L 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

カドミウム：0.008 mg/L 鉛：0.030 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) “試料の均質性試験及び安定性試験” 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。

$0.3\hat{\sigma}$ の ①、② は、1 回目、2 回目を表わす。 $\hat{\sigma}$ は、外れ値を除いたデータによる標準偏差である。

3. 1 カドミウム

1) 試料 A

① 均質性試験

表 3-1 開始時

	測定結果 (mg/L)	
	k=1	k=2
1	0.00587	0.00596
2	0.00586	0.00589
3	0.00591	0.00592
4	0.00593	0.00592
5	0.00579	0.00592
$\bar{x}_{\cdot,\cdot}$	0.00590	
s_x	0.0000303	
$s_w(s_t)$	0.0000361	
s_s	0.0000164	
① $0.3\hat{\sigma}$	0.000116	
② $0.3\hat{\sigma}$	0.000115	

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

	測定結果 (mg/L)	
	k=1	k=2
1	0.00602	0.00599
2	0.00596	0.00602
3	0.00610	0.00612
4	0.00614	0.00607
5	0.00609	0.00616
$\bar{y}_{\cdot,\cdot}$	0.00607	
$ \bar{x}_{\cdot,\cdot} - \bar{y}_{\cdot,\cdot} $	0.00017	
① $0.3\hat{\sigma}$	0.000116	
② $0.3\hat{\sigma}$	0.000115	

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

	測定結果 (mg/L)	
	k=1	k=2
1	0.00732	0.00730
2	0.00726	0.00731
3	0.00732	0.00734
4	0.00732	0.00732
5	0.00723	0.00728
$\bar{x}_{\cdot,\cdot}$	0.00730	
s_x	0.0000302	
$s_w(s_t)$	0.0000170	
s_s	0.0000277	
① $0.3\hat{\sigma}$	0.000168	
② $0.3\hat{\sigma}$	0.000174	

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

② 安定性試験

表 3-4 2 週間後

	測定結果 (mg/L)	
	k=1	k=2
1	0.00733	0.00734
2	0.00732	0.00732
3	0.00726	0.00733
4	0.00733	0.00728
5	0.00733	0.00726
$\bar{y}_{\cdot,\cdot}$	0.00731	
$ \bar{x}_{\cdot,\cdot} - \bar{y}_{\cdot,\cdot} $	0.00001	
① $0.3\hat{\sigma}$	0.000168	
② $0.3\hat{\sigma}$	0.000174	

$|\bar{x}_{\cdot,\cdot} - \bar{y}_{\cdot,\cdot}| \leq 0.3\hat{\sigma}$ であり、
安定であると考えられる。

3. 2 鉛

1) 試料A

① 均質性試験

表 3-5 開始時

	測定結果 (mg/L)	
	k=1	k=2
1	0.0232	0.0240
2	0.0233	0.0234
3	0.0236	0.0233
4	0.0235	0.0234
5	0.0229	0.0233
$\bar{x}_{\cdot\cdot}$	0.0234	
s_x	0.000185	
$s_w(s_t)$	0.000213	
s_s	0.000107	
① $0.3\hat{\sigma}$	0.000720	
② $0.3\hat{\sigma}$	0.000627	

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

② 安定性試験

表 3-6 2 週間後

	測定結果 (mg/L)	
	k=1	k=2
1	0.0240	0.0234
2	0.0235	0.0239
3	0.0237	0.0241
4	0.0240	0.0245
5	0.0243	0.0245
$\bar{y}_{\cdot\cdot}$	0.0240	
$ \bar{x}_{\cdot\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot} $	0.0006	
① $0.3\hat{\sigma}$	0.000720	
② $0.3\hat{\sigma}$	0.000627	

$|\bar{x}_{\cdot\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot}| \leq 0.3\hat{\sigma}$ 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 3-7 開始時

	測定結果 (mg/L)	
	k=1	k=2
1	0.0293	0.0291
2	0.0291	0.0292
3	0.0292	0.0293
4	0.0290	0.0290
5	0.0294	0.0292
$\bar{x}_{\cdot\cdot}$	0.0292	
s_x	0.000115	
$s_w(s_t)$	0.0000707	
s_s	0.000104	
① $0.3\hat{\sigma}$	0.00127	
② $0.3\hat{\sigma}$	0.000996	

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

② 安定性試験

表 3-8 2 週間後

	測定結果 (mg/L)	
	k=1	k=2
1	0.0291	0.0292
2	0.0290	0.0291
3	0.0290	0.0290
4	0.0289	0.0290
5	0.0291	0.0292
$\bar{y}_{\cdot\cdot}$	0.0291	
$ \bar{x}_{\cdot\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot} $	0.0001	
① $0.3\hat{\sigma}$	0.00127	
② $0.3\hat{\sigma}$	0.000996	

$|\bar{x}_{\cdot\cdot} - \bar{y}_{\cdot\cdot}| \leq 0.3\hat{\sigma}$ 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 “グラッブズ (Grubbs) の検定” 7.3.4.1 “外れ値が一つの場合” に従った。また、最初のグラッブズの検定が最大値と最小値をともに外れ値と見なさないときには、7.3.4.2 “外れ値が二つの場合の検定” を適用し、その後、7.3.4.1 “外れ値が一つの場合” に従った。ここでの帰無仮説は、“すべてのデータは同じ母集団からのものである” ことを示す。一方、対立仮説は、“データのうち、最小のものは外れ値である” 又は “データのうち、最大のものは外れ値である” ことを示す。

正規性の検定は、ISO 5479 8 Omnibus test 8.2 Shapiro-Wilk test に従った。ここでの帰無仮説は、“分布は正規分布である”。対立仮説は、“分布は正規分布ではない” ことを示す。

グラッブズの検定から最小値又は最大値の統計量を比較し、大きい統計量のデータを有意水準 5% で棄却した。そして、帰無仮説が有意水準 5% で棄却されないまで繰り返した。

シャピロ-ウィルク検定で正規性の確認を行った。

4. 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。確率密度を y 軸とした場合、 x 軸は正規分布をもとにした標準化された値 (z 値) とした。 z スコアとは異なるので注意して頂きたい。

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、データを昇順に並べた時の順位を表す。

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。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わす。

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 " 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 θ

金藤他 (2011)¹⁾ 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_i スコアが $|z_i| > 3$ 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。単位はラジアンである。

4. 2 解析結果

4. 2. 1 カドミウム 試料A 1回目

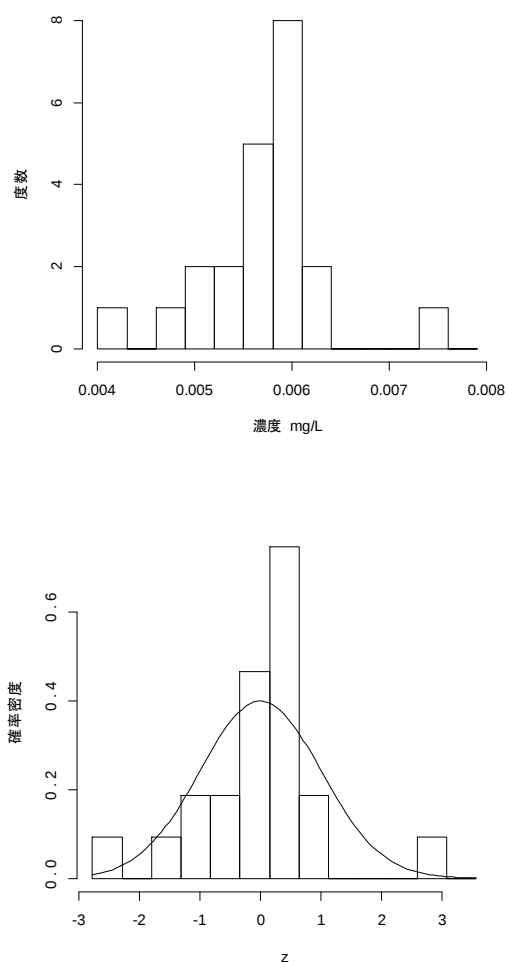


図 4-1 全データのヒストグラム

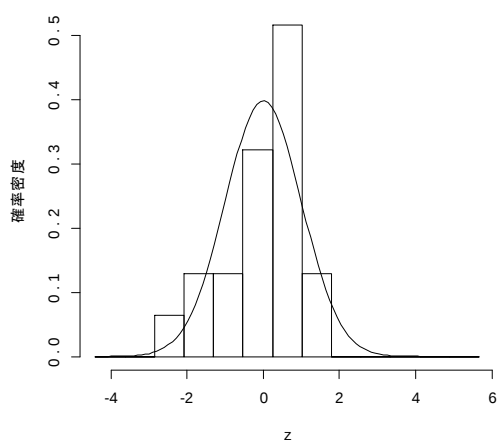


図 4-2 検定棄却後のヒストグラム

表 4-1 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.00571 mg/L
標準偏差	0.000615 mg/L
変動係数	10.8 %
最小値	0.00414 mg/L
最大値	0.00733 mg/L
グラッブズの 外れ値検定	$n = 22$ $G_1 = 2.552 \quad G_{22} = 2.636$ p 値 = 0.0434 (H)
	$n = 21$ $G_1 = 2.929 \quad G_{21} = 1.115$ p 値 = 0.0091 (L)
	$n = 20$ $G_2 = 2.340 \quad G_{21} = 1.274$ p 値 = 0.1185 (L)
歪度 b_1	-0.12
尖度 b_2-3	1.50

表 4-2 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.00571 mg/L
標準偏差	0.000387 mg/L
変動係数	6.8 %
最小値	0.00480 mg/L
最大値	0.00620 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9045$ p 値 = 0.0502
歪度 b_1	-0.84
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.77$
尖度 b_2-3	-0.40
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.18

4. 2. 2 カドミウム 試料B 1回目

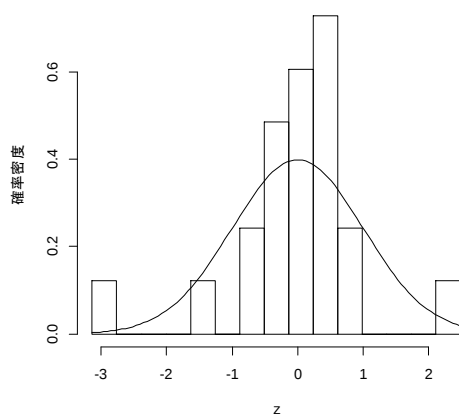
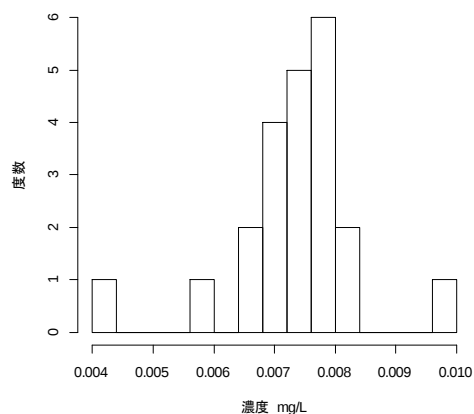


図 4-3 全データのヒストグラム

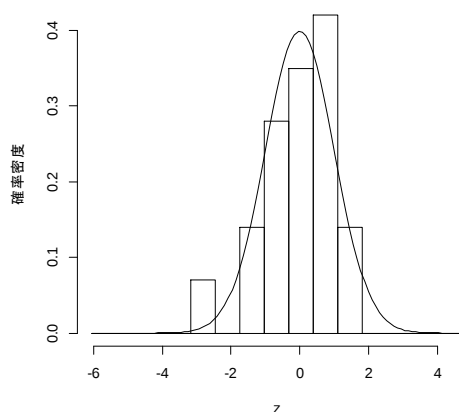


図 4-4 検定棄却後のヒストグラム

表 4-3 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.00735 mg/L
標準偏差	0.001068 mg/L
変動係数	14.6 %
最小値	0.00404 mg/L
最大値	0.00100 mg/L
グラブズの 外れ値検定	$n = 22$ $G_1 = 3.099 \quad G_{22} = 1.601$ $p \text{ 値} = 0.0039 \text{ (L)}$
	$n = 21$ $G_2 = 1.947 \quad G_{22} = 3.155$ $p \text{ 値} = 0.0023 \text{ (H)}$
	$n = 20$ $G_2 = 2.524 \quad G_{21} = 1.494$ $p \text{ 値} = 0.0575 \text{ (L)}$
歪度 b_1	-0.72
尖度 b_2-3	3.10

表 4-4 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.00738 mg/L
標準偏差	0.000560 mg/L
変動係数	7.6 %
最小値	0.00597 mg/L
最大値	0.00822 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9561$ $p \text{ 値} = 0.4688$
歪度 b_1	-0.65
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.77$
尖度 b_2-3	-0.15
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.18

4. 2. 3 カドミウム 試験所間 (S_i) $B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$ 1 回目

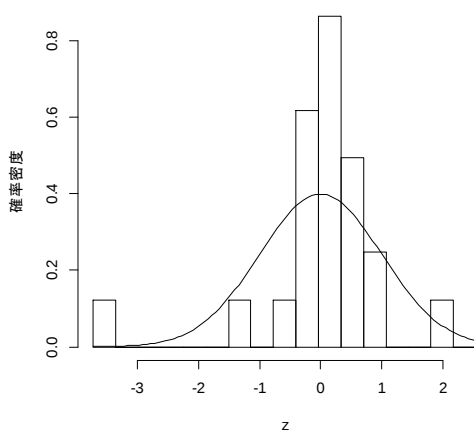
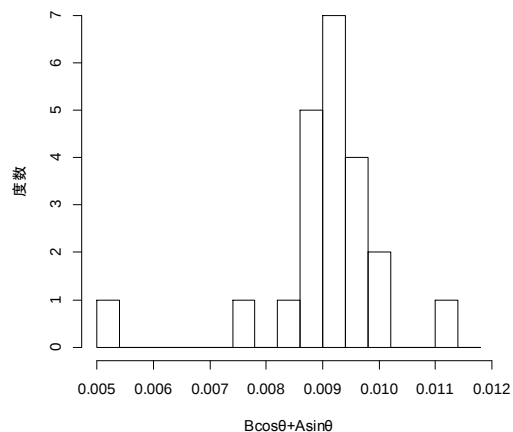


図 4-5 全データのヒストグラム

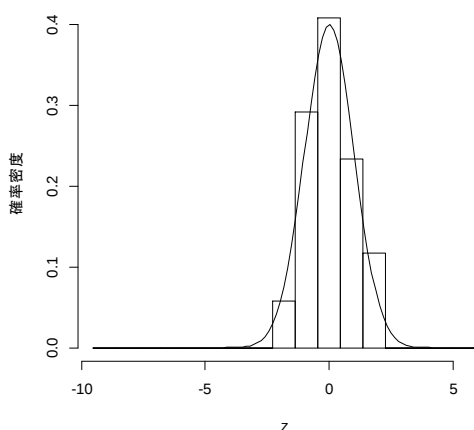


図 4-6 検定棄却後のヒストグラム

表 4-5 全データの統計量及び検定結果

θ	0.134π
平均値	0.00904
標準偏差	0.001084
変動係数	12.0 %
最小値	0.00538
最大値	0.0112
グラブズの 外れ値検定	$n = 22$ $G_1 = 3.377$ $G_{22} = 1.974$ p 値 = 0.0006 (L)
	$n = 21$ $G_2 = 2.475$ $G_{22} = 2.695$ p 値 = 0.0300 (H)
	$n = 20$ $G_2 = 2.899$ $G_{21} = 1.226$ p 値 = 0.0092 (L)
	$n = 19$ $G_3 = 2.202$ $G_{21} = 1.430$ p 値 = 0.1777 (L)
歪度 b_1	-1.51
尖度 b_2-3	3.89

表 4-6 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.00921
標準偏差	0.000442
変動係数	4.8 %
最小値	0.00823
最大値	0.00984
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9667$ p 値 = 0.708
歪度 b_1	-0.35
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.79$
尖度 b_2-3	-0.77
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.20

4. 2. 4 カドミウム 試験所内 (D_1) - $B_1\sin\theta + A_1\cos\theta$ 1 回目

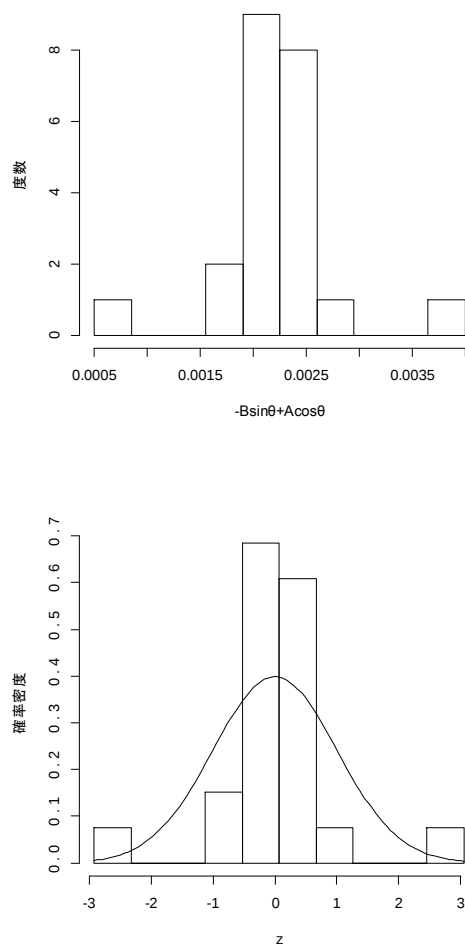


図 4-7 全データのヒストグラム

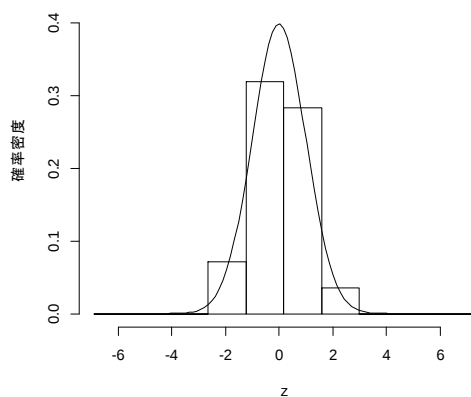


図 4-8 検定棄却後のヒストグラム

表 4-7 全データの統計量及び検定結果

θ	0.134π
平均値	0.00221
標準偏差	0.000585
変動係数	26.5 %
最小値	0.000508
最大値	0.00398
グラブズの 外れ値検定	$n = 22$ $G_1 = 2.907 \quad G_{22} = 3.023$ p 値 = 0.0062 (H)
	$n = 21$ $G_1 = 3.655 \quad G_{21} = 1.130$ p 値 = 0.00002 (L)
	$n = 20$ $G_2 = 1.565 \quad G_{21} = 1.689$ p 値 = 0.8261 (H)
歪度 b_1	0.14
尖度 b_2-3	4.09

表 4-8 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.00221
標準偏差	0.000248
変動係数	11.2 %
最小値	0.00182
最大値	0.00263
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9593$ p 値 = 0.53
歪度 b_1	0.08
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.77$
尖度 b_2-3	-1.31
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.18

4. 2. 5 カドミウム 試料A 2回目

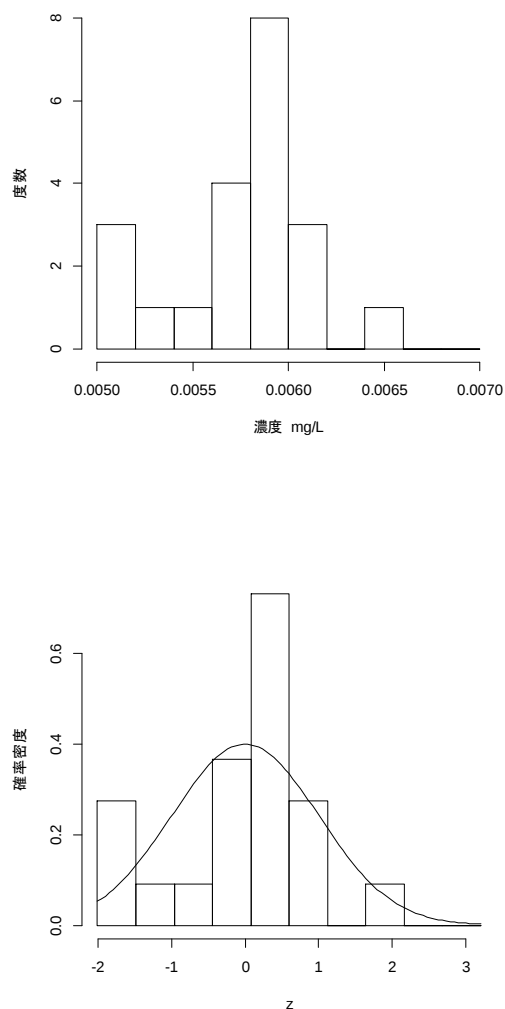


図 4-9 全データのヒストグラム

表 4-9 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.00577 mg/L
標準偏差	0.000383 mg/L
変動係数	6.6 %
最小値	0.00502 mg/L
最大値	0.00656 mg/L
グラブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 1.960 \quad G_{21} = 2.059$ p 値 = 0.3233 (H)
	$n = 21$ $G_1, G_2 = 0.587$ $G_{20}, G_{21} = 0.708$ p 値 = 0.6102 (H)
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9281$ p 値 = 0.1263
歪度 b_1	-0.44
棄却限界値 $1 - \alpha = 0.95$	$ b_1 = 0.77$
尖度 $b_2 - 3$	-0.18
棄却限界値 $\alpha = 0.05$	-1.16

4. 2. 6 カドミウム 試料B 2回目

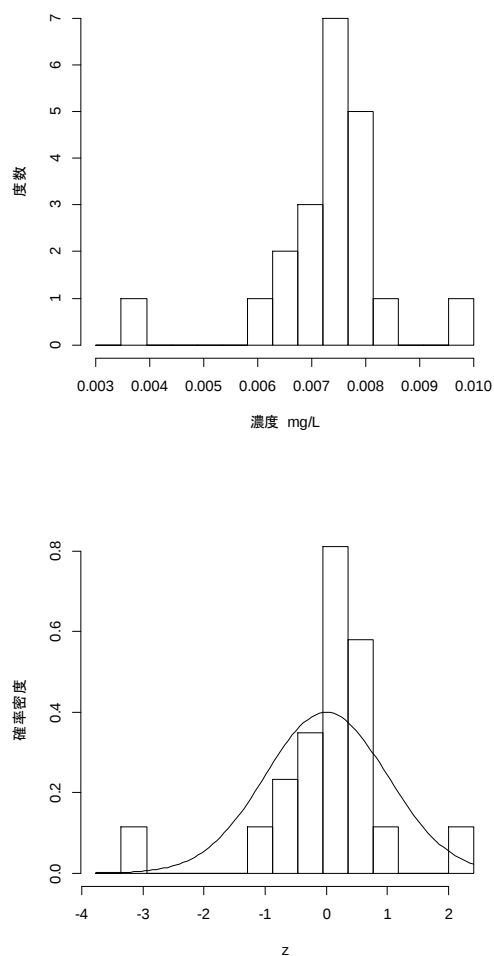


図 4-10 全データのヒストグラム

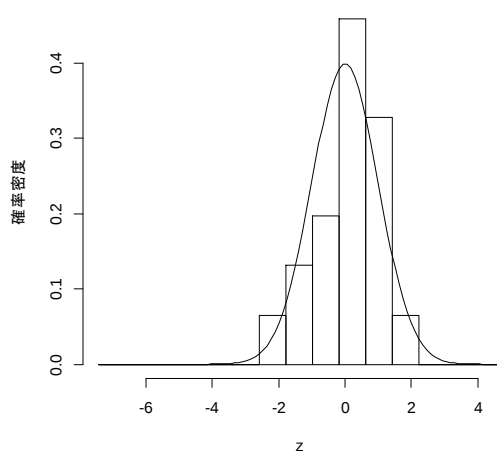


図 4-11 検定棄却後のヒストグラム

表 4-10 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.00727 mg/L
標準偏差	0.00113 mg/L
変動係数	15.5 %
最小値	0.00376 mg/L
最大値	0.00997 mg/L
グループズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 3.092 \quad G_{21} = 2.385$ $p \text{ 値} = 0.0034 \text{ (L)}$
	$n = 20$ $G_2 = 1.926 \quad G_{21} = 3.080$ $p \text{ 値} = 0.0030 \text{ (H)}$
	$n = 19$ $G_2 = 2.492 \quad G_{20} = 0.628$ $p \text{ 値} = 0.0591 \text{ (L)}$
歪度 b_1	-0.82
尖度 b_2-3	3.06

表 4-11 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.00731 mg/L
標準偏差	0.000581 mg/L
変動係数	7.9 %
最小値	0.00586 mg/L
最大値	0.00817 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9399$ $p \text{ 値} = 0.2621$
歪度 b_1	-0.70
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.79$
尖度 b_2-3	-0.22
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.20

4. 2. 7 カドミウム 試験所間 (S_i) $B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$ 2 回目

表 4-12 全データの統計量及び検定結果

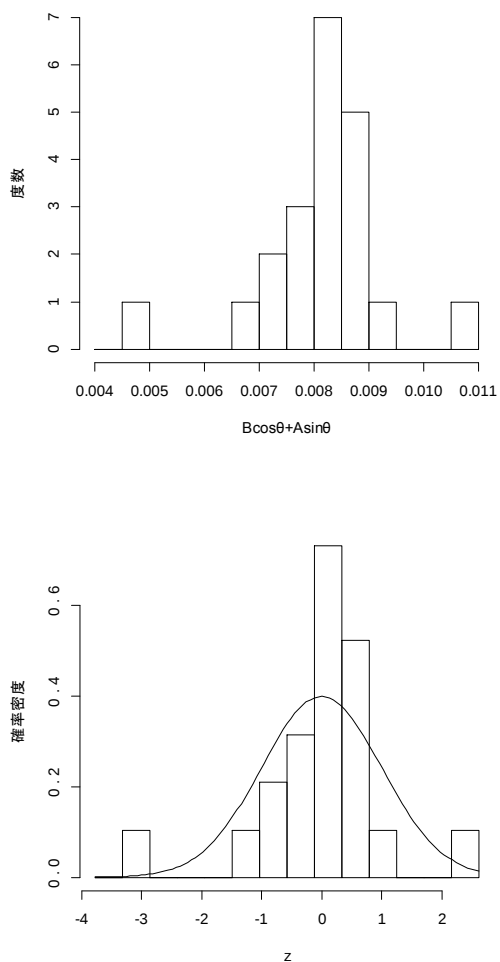


図 4-12 全データのヒストグラム

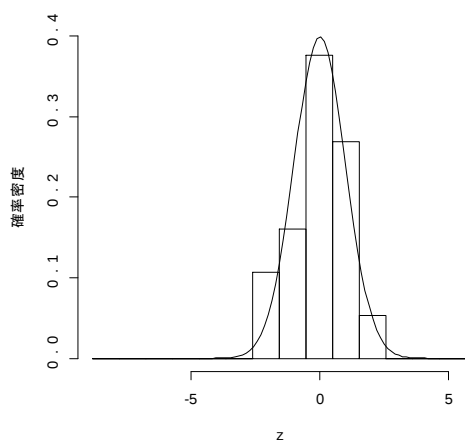


図 4-13 検定棄却後のヒストグラム

θ	0.053π
平均値	0.00813
標準偏差	0.00110
変動係数	13.5 %
最小値	0.00480
最大値	0.0107
グラッブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 3.032 \quad G_{21} = 2.317$ p 値 = 0.0050 (L)
	$n = 20$ $G_2 = 2.070 \quad G_{21} = 2.935$ p 値 = 0.0075 (H)
	$n = 19$ $G_2 = 2.578 \quad G_{20} = 1.384$ p 値 = 0.0406 (L)
	$n = 18$ $G_3 = 1.611 \quad G_{20} = 1.543$ p 値 = 0.8831 (L)
歪度 b_1	-0.83
尖度 b_2-3	2.63

表 4-13 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.00826
標準偏差	0.000483
変動係数	5.8 %
最小値	0.00748
最大値	0.00900
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9252$ p 値 = 0.1598
歪度 b_1	-0.34
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.80$
尖度 b_2-3	-1.24
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.22

4. 2. 8 カドミウム 試験所内 (D_1) - $B_1\sin\theta + A_1\cos\theta$ 2 回目

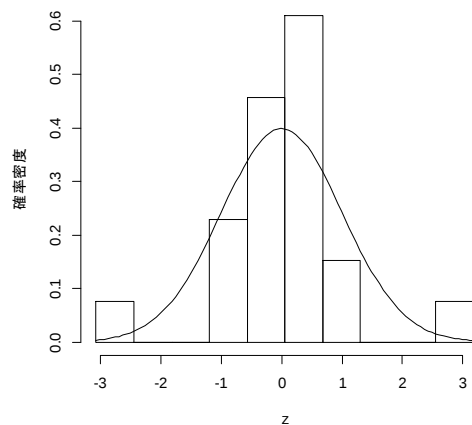
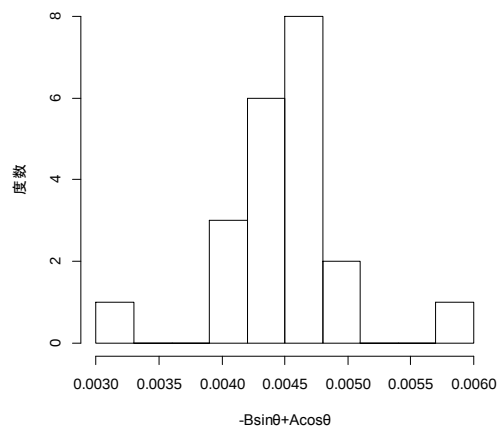


図 4-14 全データのヒストグラム

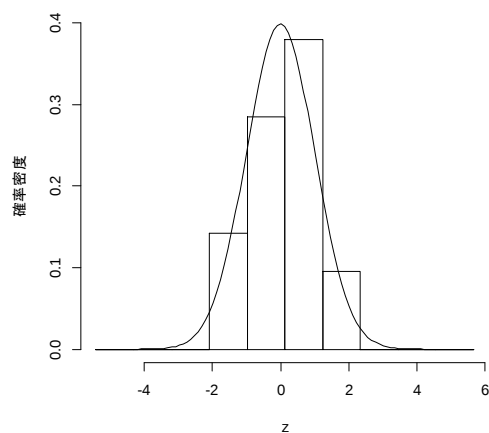


図 4-15 検定棄却後のヒストグラム

表 4-14 全データの統計量及び検定結果

θ	0.053π
平均値	0.00447
標準偏差	0.000480
変動係数	10.7 %
最小値	0.00328
最大値	0.00584
グラブズの 外れ値検定	$n = 21$ $G_1 = 2.485 \quad G_{21} = 2.843$ p 値 = 0.0145 (H)
	$n = 20$ $G_1 = 3.010 \quad G_{20} = 1.538$ p 値 = 0.0047 (L)
	$n = 19$ $G_2 = 2.084 \quad G_{20} = 1.902$ p 値 = 0.2621 (L)
歪度 b_1	0.32
尖度 b_2-3	2.18

表 4-15 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.00447
標準偏差	0.000271
変動係数	6.1 %
最小値	0.00390
最大値	0.00498
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9614$ p 値 = 0.6011
歪度 b_1	-0.20
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

4. 2. 9 鉛 試料 A 1 回目

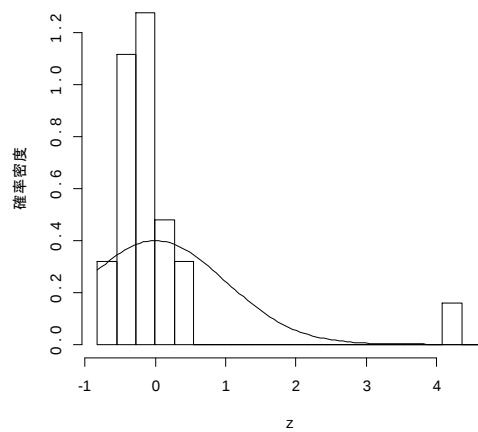
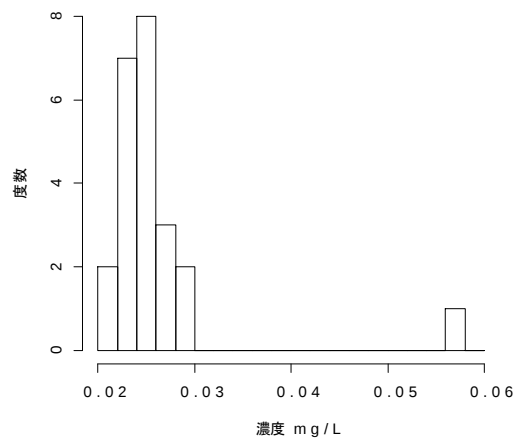


図 4-16 全データのヒストグラム

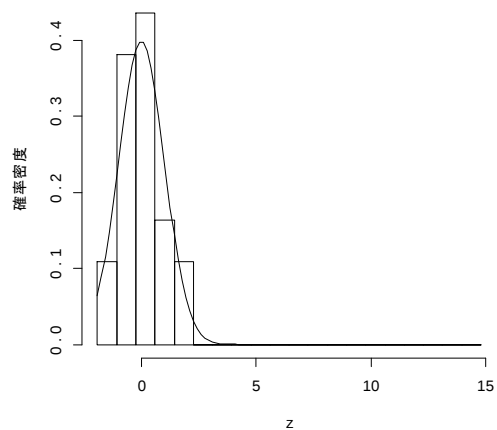


図 4-17 検定棄却後のヒストグラム

表 4-16 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.0260 mg/L
標準偏差	0.00733 mg/L
変動係数	28.2 %
最小値	0.0200 mg/L
最大値	0.0579 mg/L
グラッブズの 外れ値検定	$n = 23$ $G_1 = 0.822 \quad G_{23} = 4.347$ $p \text{ 値} = 7.998 \times 10^{-11} \text{ (H)}$
	$n = 22$ $G_1 = 1.911 \quad G_{20} = 2.139$ $p \text{ 値} = 0.2702 \text{ (H)}$
歪度 b_1	3.51
尖度 b_2-3	12.58

表 4-17 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.0246 mg/L
標準偏差	0.00240 mg/L
変動係数	9.8 %
最小値	0.0200 mg/L
最大値	0.0297 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9629$ $p \text{ 値} = 0.5507$
歪度 b_1	0.18
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.75$
尖度 b_2-3	-0.10
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.14

4. 2. 10 鉛 試料 B 1 回目

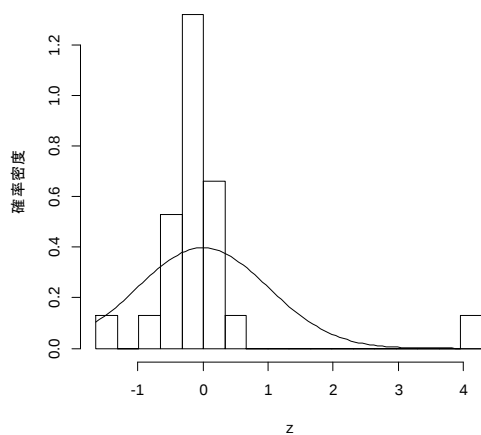
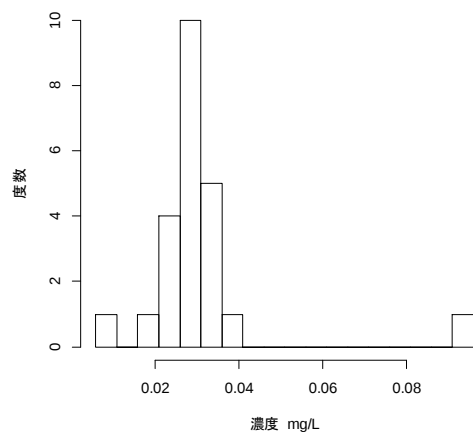


図 4-18 全データのヒストグラム

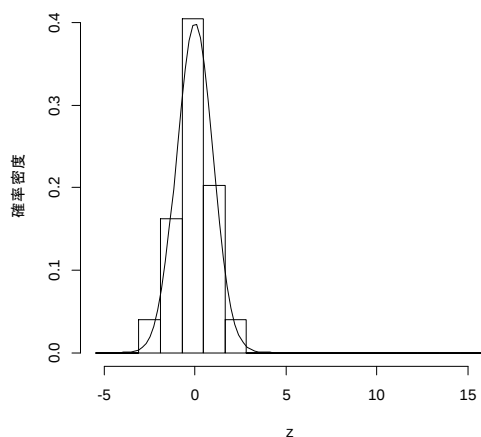


図 4-19 検定棄却後のヒストグラム

表 4-18 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.0309 mg/L
標準偏差	0.0152 mg/L
変動係数	49.2 %
最小値	0.00647 mg/L
最大値	0.0944 mg/L
グラブズの 外れ値検定	$n = 23$ $G_1 = 1.609 \quad G_{23} = 4.187$ $p \text{ 値} = 1.477 \times 10^{-8} \text{ (H)}$
	$n = 22$ $G_1 = 3.392 \quad G_{20} = 1.861$ $p \text{ 値} = 0.0005 \text{ (L)}$
	$n = 21$ $G_1 = 1.982 \quad G_{20} = 2.541$ $p \text{ 値} = 0.0590 \text{ (H)}$
歪度 b_1	3.51
尖度 b_2-3	12.58

表 4-19 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.0290 mg/L
標準偏差	0.00424 mg/L
変動係数	14.6 %
最小値	0.0206 mg/L
最大値	0.0398 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9623$ $p \text{ 値} = 0.5638$
歪度 b_1	0.29
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.76$
尖度 b_2-3	0.35
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	1.17

4. 2. 11 鉛 試験所間 (S_i) $B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$ 1 回目

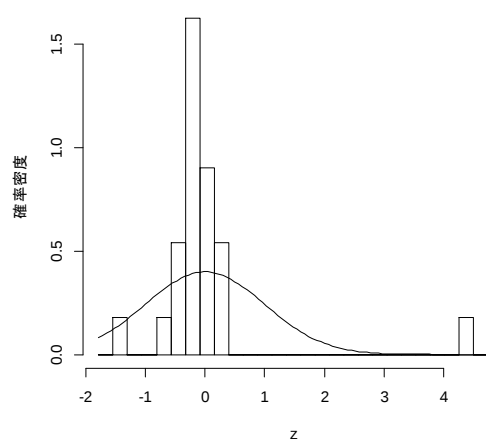
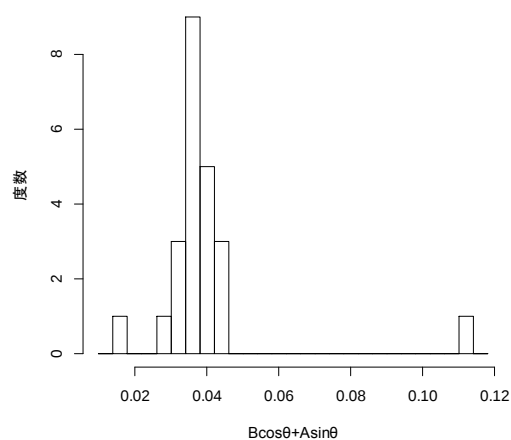


図 4-20 全データのヒストグラム

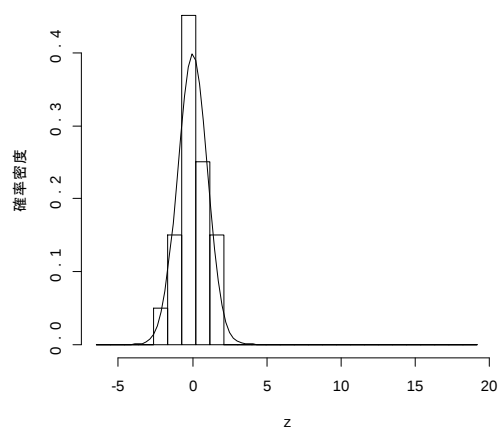


図 4-21 検定棄却後のヒストグラム

表 4-20 全データの統計量及び検定結果

θ	0.155π
平均値	0.0395
標準偏差	0.0166
変動係数	42.0 %
最小値	0.0164
最大値	0.111
グラブズの 外れ値検定	$n = 23$ $G_1 = 1.392 \quad G_{23} = 4.286$ $p \text{ 値} = 8.182 \times 10^{-10} \text{ (H)}$
	$n = 22$ $G_1 = 3.281 \quad G_{20} = 1.370$ $p \text{ 値} = 0.0012 \text{ (L)}$
	$n = 21$ $G_1 = 2.270 \quad G_{20} = 1.741$ $p \text{ 値} = 0.1641 \text{ (L)}$
歪度 b_1	3.28
尖度 b_2-3	11.86

表 4-21 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.0372
標準偏差	0.00422
変動係数	11.3 %
最小値	0.0276
最大値	0.0445
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9773$ $p \text{ 値} = 0.8813$
歪度 b_1	-0.24
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.76$
尖度 b_2-3	-0.37
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.16

4. 2. 12 鉛 試験所内 (D_i) - $B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$ 1 回目

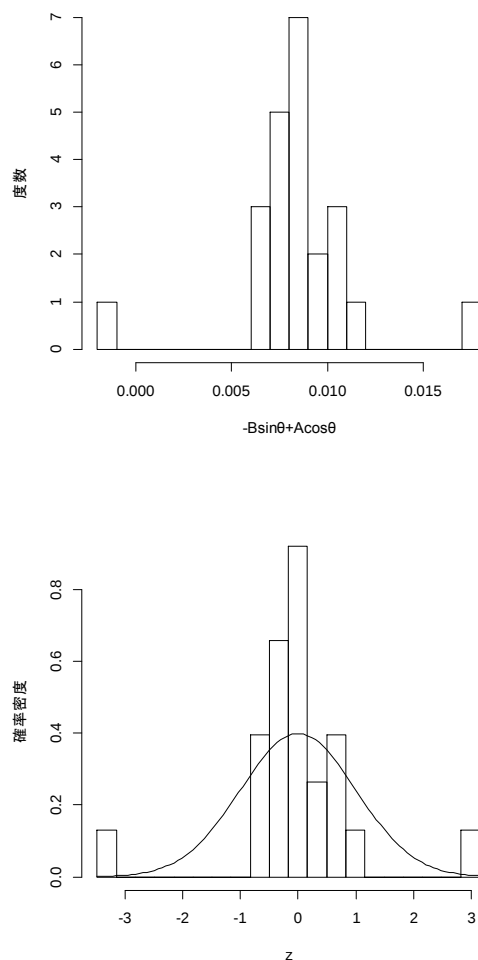


図 4-22 全データのヒストグラム

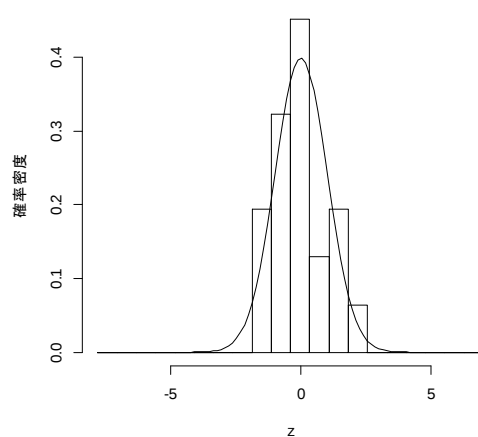


図 4-23 検定棄却後のヒストグラム

表 4-22 全データの統計量及び検定結果

θ	0.115π
平均値	0.00850
標準偏差	0.00302
変動係数	35.5 %
最小値	-0.00100
最大値	0.0171
グラブズの 外れ値検定	$n = 23$ $G_1 = 3.145 \quad G_{23} = 2.845$ p 値 = 0.0035 (L)
	$n = 22$ $G_1 = 1.070 \quad G_{22} = 3.626$ p 値 = 5.422×10^{-5} (H)
	$n = 21$ $G_2 = 1.492 \quad G_{22} = 1.827$ p 値 = 0.6181 (H)
歪度 b_1	-0.31
尖度 b_2-3	4.18

表 4-23 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.00855
標準偏差	0.00135
変動係数	15.8 %
最小値	0.0065
最大値	0.0110
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9436$ p 値 = 0.2563
歪度 b_1	0.42
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.76$
尖度 b_2-3	-0.93
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.16

4. 2. 13 鉛 試料 A 2 回目

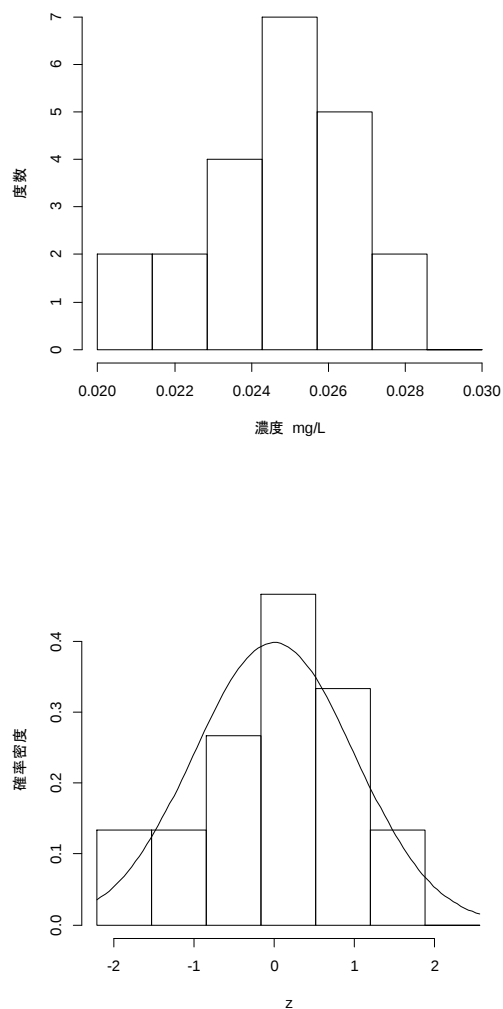


図 4-24 全データのヒストグラム

表 4-24 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.0246 mg/L
標準偏差	0.00209 mg/L
変動係数	8.5 %
最小値	0.0201 mg/L
最大値	0.0284 mg/L
グラッブズの 外れ値検定	$n = 22$ $G_1 = 2.159 \quad G_{21} = 1.803$ $p \text{ 値} = 0.2535 (L)$
	$n = 21$ $G_1, G_2 = 0.582$ $G_{20}, G_{21} = 0.685$ $p \text{ 値} = 0.1453 (L)$
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9773$ $p \text{ 値} = 0.8695$
歪度 b_1	-0.29
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 $\alpha = 0.05$	-1.16

4. 2. 14 鉛 試料 B 2 回目

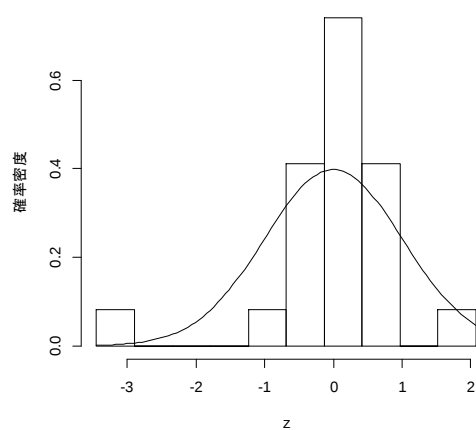
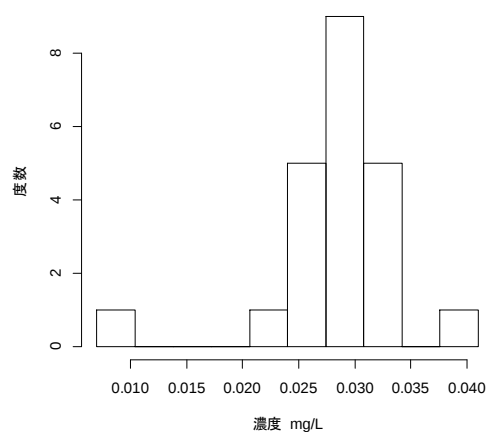


図 4-25 全データのヒストグラム

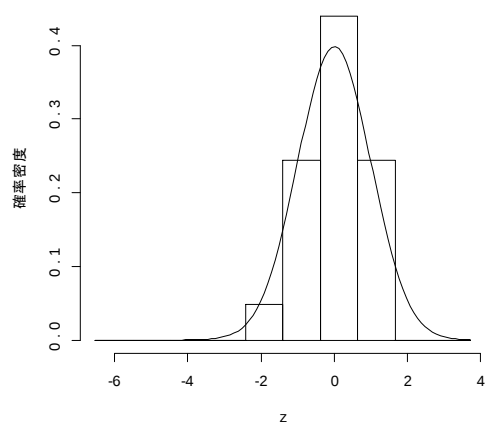


図 4-26 検定棄却後のヒストグラム

表 4-25 全データの統計量及び検定結果

平均値	0.0282 mg/L
標準偏差	0.00616 mg/L
変動係数	21.8 %
最小値	0.00725 mg/L
最大値	0.0402 mg/L
グラブズの 外れ値検定	$n = 22$ $G_1 = 3.404$ $G_{22} = 1.945$ p 値 = 0.0004 (L)
	$n = 21$ $G_2 = 2.054$ $G_{22} = 2.678$ p 値 = 0.0324 (H)
	$n = 20$ $G_2 = 2.370$ $G_{21} = 1.665$ p 値 = 0.1061 (H)
歪度 b_1	-1.44
尖度 b_2-3	3.96

表 4-26 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.0287 mg/L
標準偏差	0.00332 mg/L
変動係数	11.6 %
最小値	0.0208 mg/L
最大値	0.0342 mg/L
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9746$ p 値 = 0.8482
歪度 b_1	-0.24
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.77$
尖度 b_2-3	-0.26
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.18

4. 2. 15 鉛 試験所間 (S_i) $B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$ 2 回目

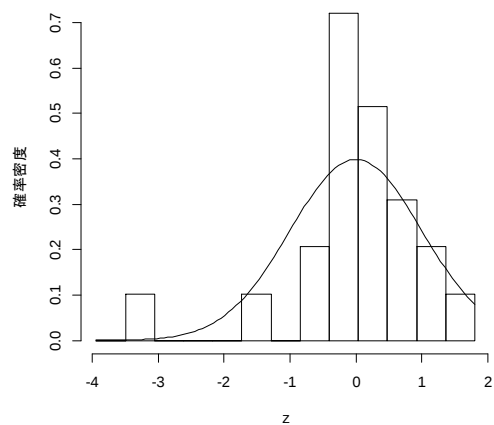
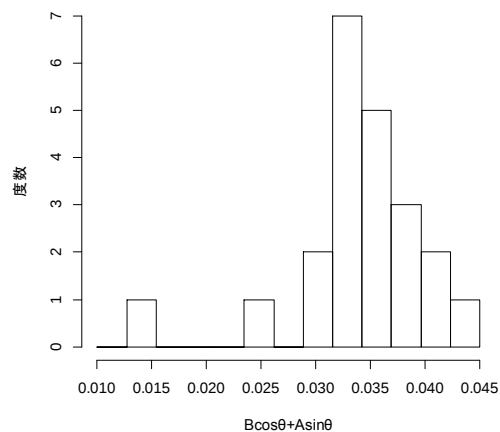


図 4-27 全データのヒストグラム

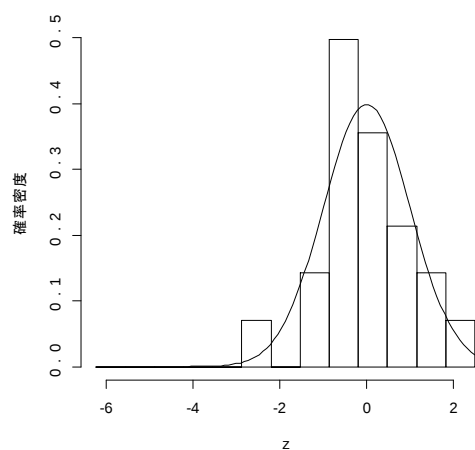


図 4-28 検定棄却後のヒストグラム

表 4-27 全データの統計量及び検定結果

θ	0.091π
平均値	0.0340
標準偏差	0.00609
変動係数	17.9 %
最小値	0.0131
最大値	0.0442
グラッブズの 外れ値検定	$n = 22$ $G_1 = 3.429$ $G_{22} = 1.678$ p 値 = 0.0004 (L)
	$n = 21$ $G_2 = 2.289$ $G_{22} = 2.299$ p 値 = 0.1487 (H)
歪度 b_1	-1.59
尖度 b_2-3	3.94

表 4-28 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.0350
標準偏差	0.00401
変動係数	11.5 %
最小値	0.0258
最大値	0.0442
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9655$ p 値 = 0.6325
歪度 b_1	0.17
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.76$
尖度 b_2-3	0.10
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	1.17

4. 2. 16 鉛 試験所内 (D_i) - $B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$ 2 回目

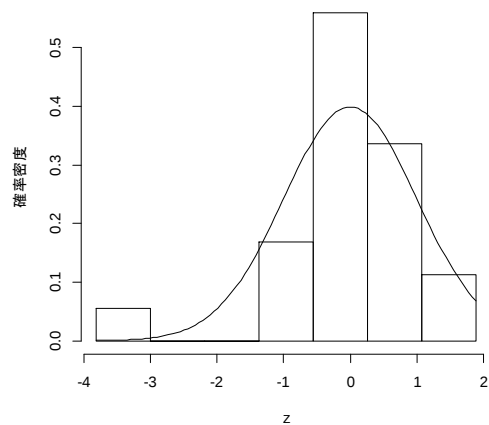
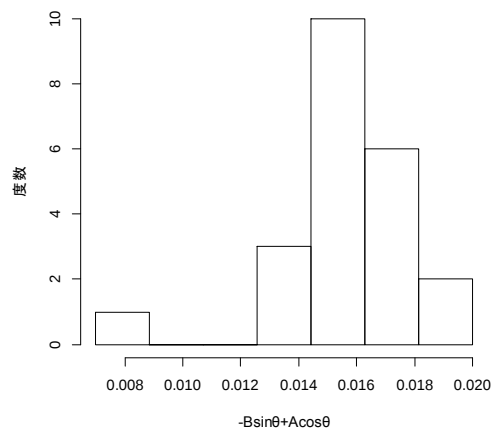


図 4-29 全データのヒストグラム

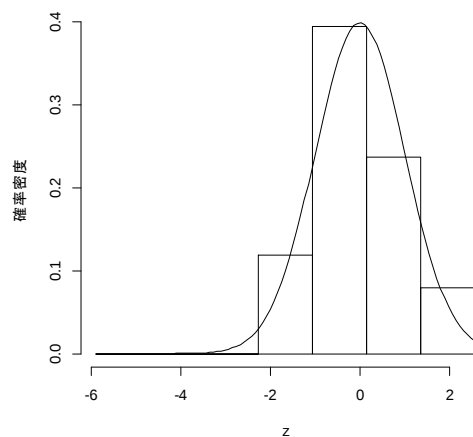


図 4-30 検定棄却後のヒストグラム

表 4-29 全データの統計量及び検定結果

θ	0.091π
平均値	0.0157
標準偏差	0.00228
変動係数	17.6 %
最小値	0.00798
最大値	0.0190
グラッブズの 外れ値検定	$n = 22$ $G_1 = 3.376$ $G_{21} = 1.439$ p 値 = 0.0006 (L)
	$n = 21$ $G_1 = 1.362$ $G_{20} = 1.899$ p 値 = 0.5112 (H)
歪度 b_1	-1.41
尖度 b_2-3	3.44

表 4-30 検定棄却後の統計量及び検定結果

平均値	0.0161
標準偏差	0.00154
変動係数	9.6 %
最小値	0.0140
最大値	0.0190
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9251$ p 値 = 0.1095
歪度 b_1	0.48
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.76$
尖度 b_2-3	-1.07
棄却限界値 $\alpha=0.05$	-1.16

5. z_t スコア、昇順バーチャート及びユーデンプロット

5. 1 z_t スコアによる評価

5. 1. 1 z_t 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(Q_1, Q_2, Q_3)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) = (Q_2)

s (ばらつきの規準値) = $(Q_3 - Q_1) \times 0.7413$

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_t 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

ここに示した z_t スコアとは、 t 分布から求めた z スコアを意味する。 z スコアを求める式では標本標準偏差を使用しているが、 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。このことから、データ数が少ない場合は、 t 分布を利用するのが適切であると考え、 z_t スコアを考案した。

t 分布から算出された t 値では、従来の z スコアによる評価に利用できないため、 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。

5. 1. 2 z_i スコアによる評価の基準

z_i スコアの評価は次の基準によって行う。

表 5-1 z_i スコアの評価基準

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

5. 2 z_t スコア、昇順バーチャート及びユーデンプロットの結果

5. 2. 1 カドミウム 1回目

表 5-2 カドミウム 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			結合 z スコア
	A_i	順位	z_t スコア	B_i	順位	z_t スコア	$B_t \cos \theta + A_t \sin \theta$	順位	z_t スコア ($z_t B$)	$-B_t \sin \theta + A_t \cos \theta$	順位	z_t スコア ($z_t W$)	
1	0.00620	21	1.23	0.00743	11	0.08	0.00931	14	0.24	0.00263	21	1.61	1.19
2	0.00526	5	-1.12	0.00710	7	-0.50	0.00863	5	-1.26	0.00190	4	-1.19	0.99
3	0.00598	16	0.69	0.00773	15	0.61	0.00950	16	0.65	0.00230	15	0.38	0.67
4	0.00549	6	-0.55	0.00782	16	0.76	0.00938	15	0.39	0.00182	2	-1.50	1.13
5	0.00503	3	-1.66	0.01000	22	3.77	0.01118	22	3.62	0.00051	1	-4.80	4.78
6	0.00572	11	0.03	0.00822	21	1.43	0.00984	21	1.37	0.00186	3	-1.33	1.42
7	0.00571	10	0.01	0.00727	10	-0.20	0.00897	8	-0.53	0.00224	12	0.15	0.20
8	0.00599	17	0.72	0.00786	17	0.83	0.00962	17	0.91	0.00226	13	0.21	0.80
9	0.00414	1	-3.39	0.00404	1	-4.43	0.00538	1	-5.37	0.00213	9	-0.31	4.12
10	0.00601	18	0.77	0.00751	12	0.22	0.00931	13	0.23	0.00242	17	0.84	0.69
11	0.00591	13	0.52	0.00791	18	0.92	0.00963	18	0.94	0.00216	10	-0.17	0.81
12	0.00570	9	-0.02	0.00715	8	-0.41	0.00885	6	-0.78	0.00228	14	0.31	0.40
13	0.00564	8	-0.17	0.00762	14	0.42	0.00926	12	0.12	0.00204	8	-0.67	0.52
14	0.00514	4	-1.41	0.00672	4	-1.15	0.00823	3	-2.04	0.00195	6	-1.01	1.33
15	0.00616	20	1.14	0.00791	18	0.92	0.00974	19	1.16	0.00239	16	0.74	1.07
16	0.00480	2	-2.17	0.00597	2	-2.31	0.00741	2	-3.38	0.00194	5	-1.03	2.31
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	0.00559	7	-0.30	0.00759	13	0.36	0.00921	11	0.01	0.00200	7	-0.80	0.57
19	0.00733	22	3.48	0.00664	3	-1.28	0.00905	10	-0.34	0.00398	22	4.92	4.24
20	0.00596	15	0.64	0.00709	6	-0.52	0.00891	7	-0.67	0.00254	19	1.32	0.99
21	0.00593	14	0.57	0.00723	9	-0.27	0.00902	9	-0.41	0.00246	18	1.00	0.73
22	0.00603	19	0.82	0.00808	20	1.20	0.00984	20	1.37	0.00220	11	-0.01	1.09
23	0.00588	12	0.44	0.00682	5	-0.98	0.00863	4	-1.26	0.00258	20	1.45	1.25

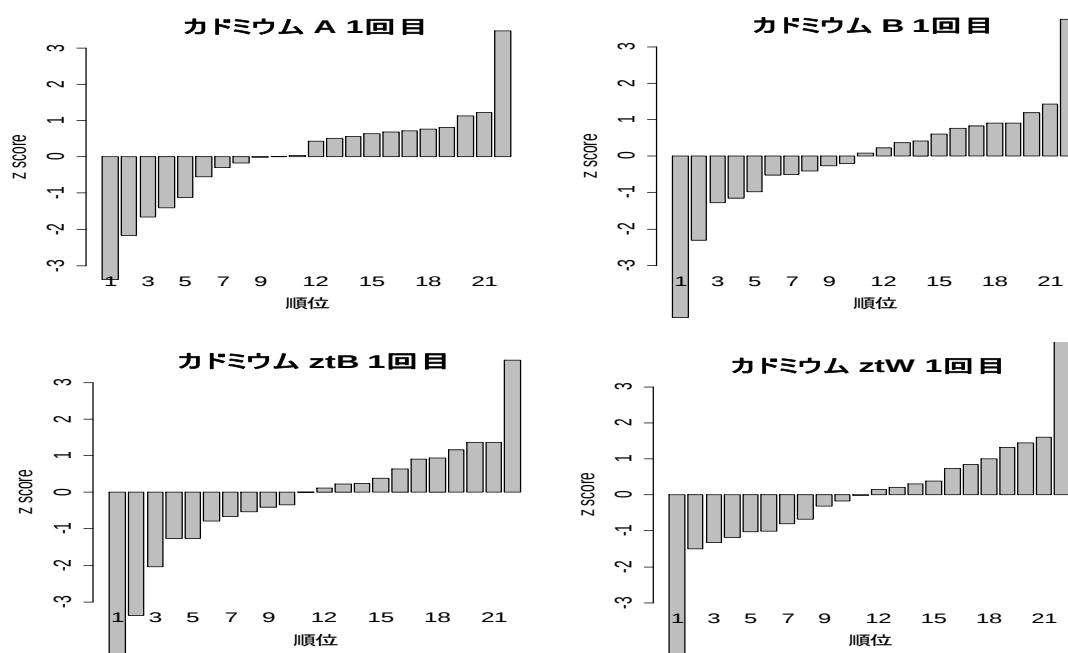


図 5-1 カドミウム 1 回目の昇順バーチャート

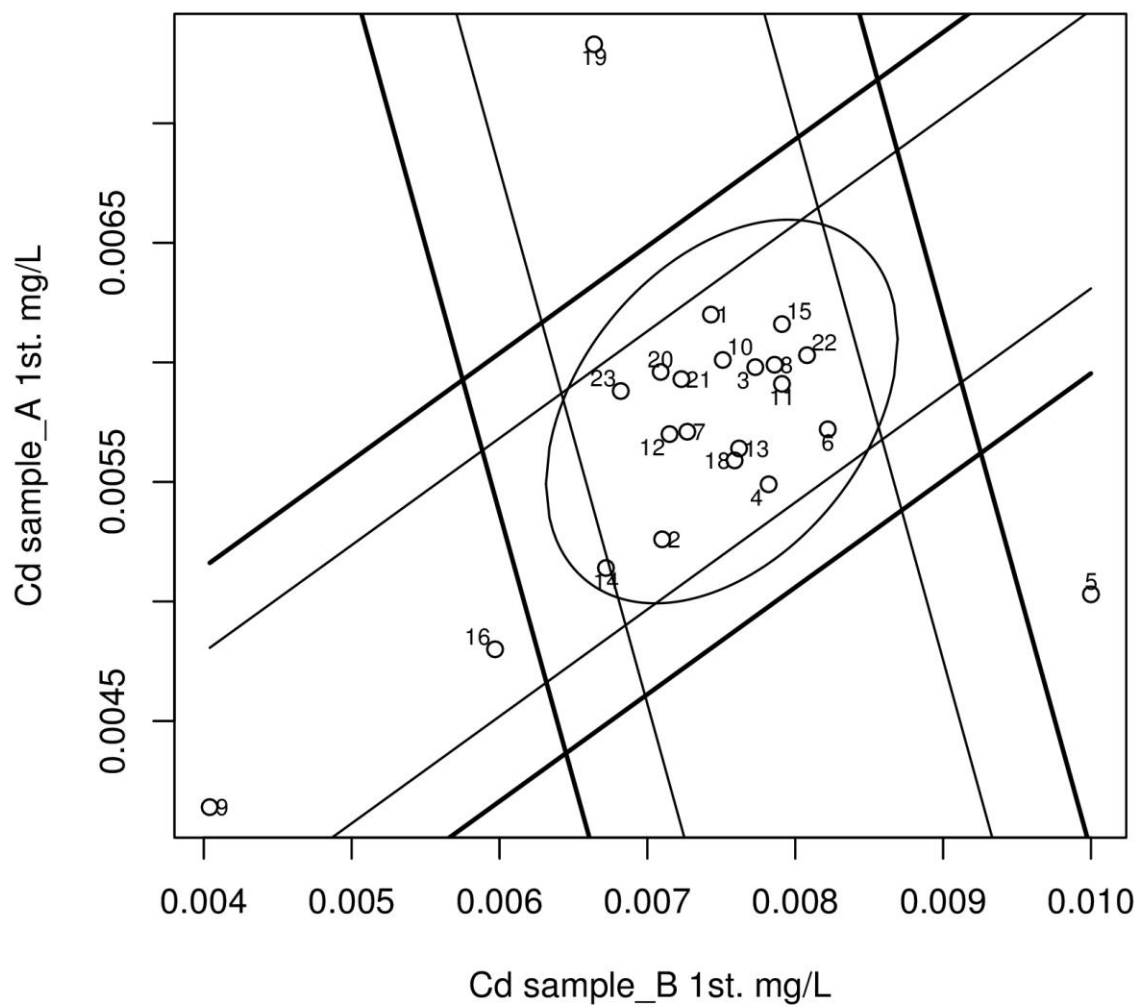


図5-2 カドミウム1回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

表5-3 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%
0.471	19	0.462	0.608

5. 2. 2 カドミウム 2 回目

表 5-4 カドミウム 2 回目の z_i 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_i スコア	B_i	順位	z_i スコア	$B_i \cos \theta + A_i \sin \theta$	順位	z_i スコア ($z_i B$)	$-B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$	順位	z_i スコア ($z_i W$)	
1	0.00584	10	0.18	0.00780	17	0.83	0.00867	17	0.83	0.00445	9	-0.04	0.80
2	0.00586	12	0.23	0.00754	13	0.39	0.00841	14	0.32	0.00452	11	0.19	0.41
3	0.00598	17	0.54	0.00738	10	0.12	0.00828	10	0.04	0.00466	17	0.71	0.52
4	0.00595	16	0.46	0.00777	15	0.78	0.00866	15	0.81	0.00457	16	0.37	0.81
5	0.00502	1	-1.85	0.00997	21	3.68	0.01067	21	3.87	0.00328	1	-3.56	4.49
6	0.00566	7	-0.29	0.00817	20	1.42	0.00900	20	1.47	0.00421	5	-0.91	1.51
7	0.00578	9	0.02	0.00732	9	0.02	0.00818	9	-0.15	0.00447	10	0.03	0.03
8	0.00594	14	0.43	0.00778	16	0.79	0.00866	16	0.82	0.00456	15	0.33	0.81
9	0.00656	21	1.94	0.00376	1	-4.44	0.00480	1	-4.79	0.00584	21	3.94	5.24
10	0.00605	18	0.71	0.00742	11	0.19	0.00833	11	0.15	0.00472	18	0.93	0.70
11	0.00594	14	0.43	0.00797	19	1.10	0.00885	19	1.19	0.00452	13	0.21	1.09
12	0.00560	5	-0.44	0.00677	6	-0.90	0.00761	6	-1.28	0.00439	7	-0.28	0.91
13	0.00563	6	-0.36	0.00751	12	0.34	0.00835	12	0.18	0.00429	6	-0.62	0.55
14	0.00510	3	-1.67	0.00674	5	-0.95	0.00750	4	-1.49	0.00390	2	-1.95	1.72
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	0.00504	2	-1.81	0.00586	2	-2.28	0.00662	2	-2.92	0.00399	3	-1.67	2.56
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	0.00577	8	-0.00	0.00755	14	0.41	0.00841	13	0.31	0.00443	8	-0.14	0.41
19	0.00617	20	1.02	0.00659	3	-1.19	0.00753	5	-1.44	0.00498	20	1.79	1.74
20	0.00539	4	-0.97	0.00667	4	-1.07	0.00748	3	-1.53	0.00420	4	-0.96	1.26
21	0.00584	10	0.18	0.00724	8	-0.12	0.00811	8	-0.29	0.00455	14	0.30	0.23
22	0.00591	13	0.36	0.00783	18	0.88	0.00871	18	0.91	0.00452	12	0.19	0.87
23	0.00616	19	0.99	0.00694	7	-0.62	0.00787	7	-0.77	0.00491	19	1.57	1.29

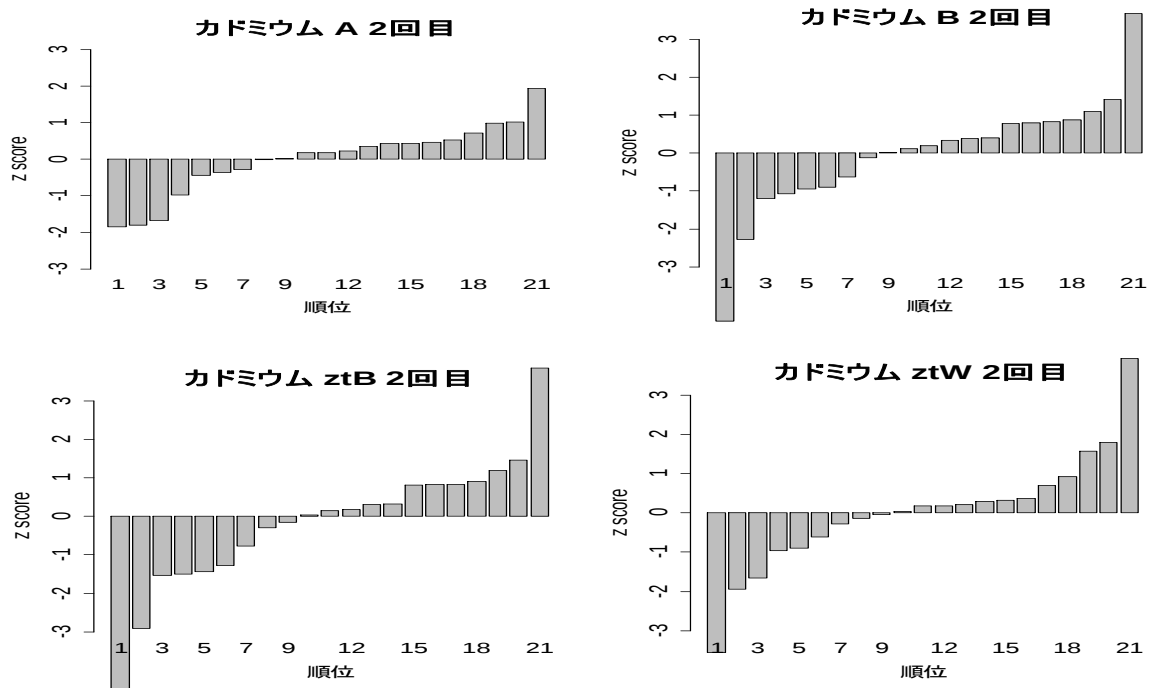


図 5-3 カドミウム 2 回目の昇順バーチャート

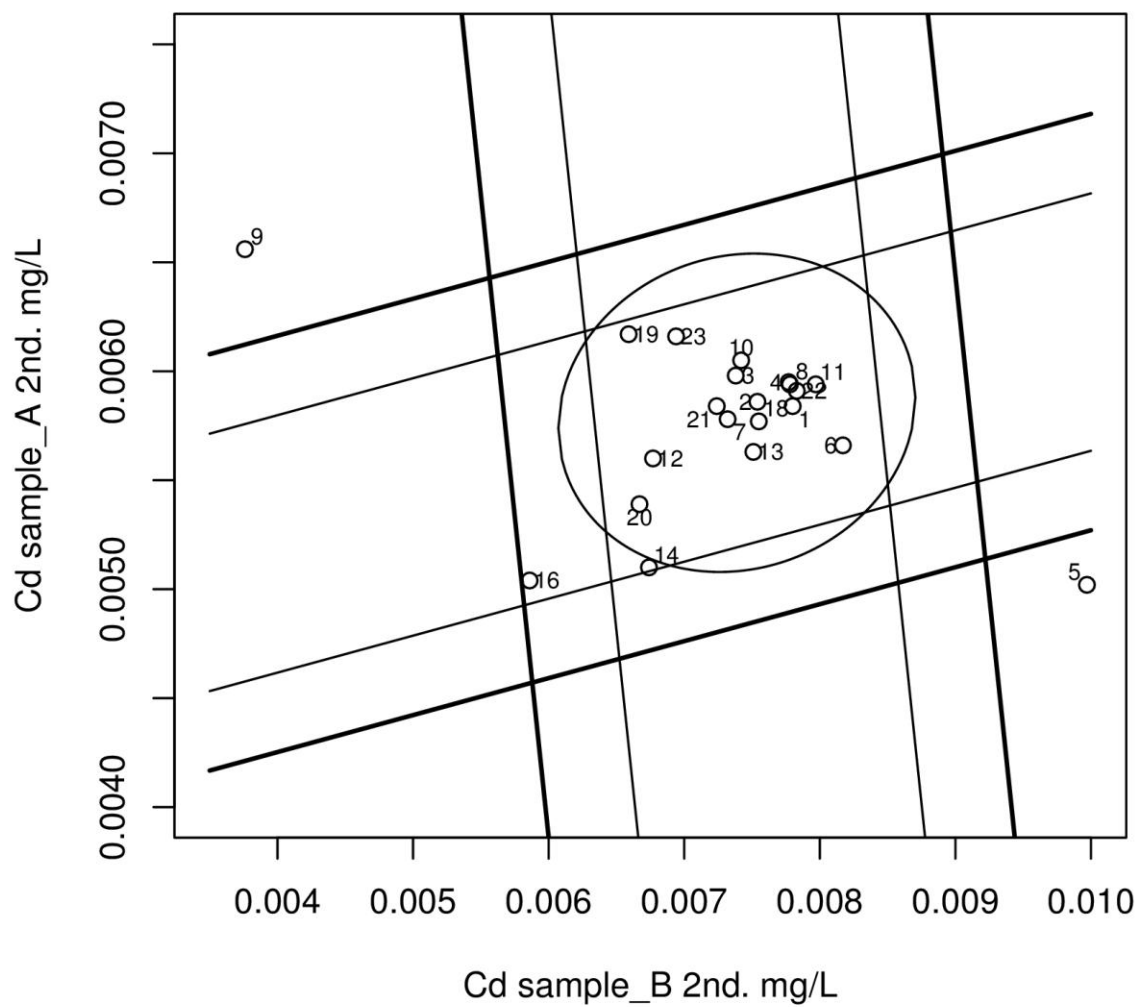


図 5-4 カドミウム 2 回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

表 5-5 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%
0.232	19	0.462	0.608

5. 2. 3 鉛 1 回目

表 5-6 鉛 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			結合 z スコア
	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 ($z_t B$)	$-B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$	順位	z_t スコア ($z_t W$)	
1	0.0297	22	2.01	0.0343	21	1.21	0.0442	21	1.59	0.0101	19	1.14	1.79
2	0.0249	13	0.13	0.0290	10	-0.00	0.0373	12	0.02	0.0084	11	-0.11	0.13
3	0.0222	3	-0.97	0.0234	4	-1.28	0.0311	3	-1.40	0.0086	14	0.06	1.18
4	0.0244	11	-0.07	0.0296	15	0.14	0.0376	13	0.09	0.0077	7	-0.64	0.18
5	0.0200	1	-1.81	0.0398	22	2.34	0.0445	22	1.66	-0.0010	1	-4.94	3.58
6	0.0255	16	0.38	0.0341	20	1.16	0.0421	20	1.13	0.0065	2	-1.43	1.04
7	0.0251	15	0.22	0.0293	12	0.07	0.0376	14	0.11	0.0084	12	-0.09	0.19
8	0.0250	14	0.17	0.0311	17	0.48	0.0392	16	0.47	0.0075	6	-0.76	0.43
9	0.0228	4	-0.73	0.0065	1	-4.15	0.0164	1	-3.94	0.0171	23	4.63	3.85
10	0.0276	20	1.22	0.0314	19	0.55	0.0407	18	0.81	0.0096	18	0.80	1.08
11	0.0261	18	0.63	0.0306	16	0.37	0.0393	17	0.48	0.0087	15	0.11	0.55
12	0.0233	5	-0.53	0.0284	9	-0.14	0.0360	9	-0.28	0.0073	5	-0.93	0.47
13	0.0240	9	-0.24	0.0270	7	-0.47	0.0351	6	-0.49	0.0085	13	-0.01	0.41
14	0.0241	10	-0.20	0.0290	10	-0.00	0.0369	10	-0.06	0.0077	8	-0.63	0.20
15	0.0579	23	6.92	0.0944	23	7.08	0.1105	23	7.39	0.0069	4	-1.21	7.17
16	0.0201	2	-1.78	0.0206	2	-1.87	0.0276	2	-2.12	0.0081	10	-0.33	1.87
17	0.0233	5	-0.53	0.0249	5	-0.95	0.0329	5	-0.99	0.0089	16	0.26	0.84
18	0.0260	17	0.58	0.0293	12	0.07	0.0381	15	0.21	0.0092	17	0.49	0.56
19	0.0291	21	1.79	0.0313	18	0.53	0.0413	19	0.95	0.0110	22	1.74	1.61
20	0.0236	8	-0.40	0.0278	8	-0.28	0.0356	8	-0.37	0.0078	9	-0.54	0.37
21	0.0262	19	0.67	0.0260	6	-0.70	0.0353	7	-0.45	0.0109	21	1.69	1.17
22	0.0233	5	-0.53	0.0295	14	0.11	0.0370	11	-0.05	0.0067	3	-1.29	0.59
23	0.0244	11	-0.07	0.0229	3	-1.39	0.0317	4	-1.27	0.0108	20	1.60	1.35

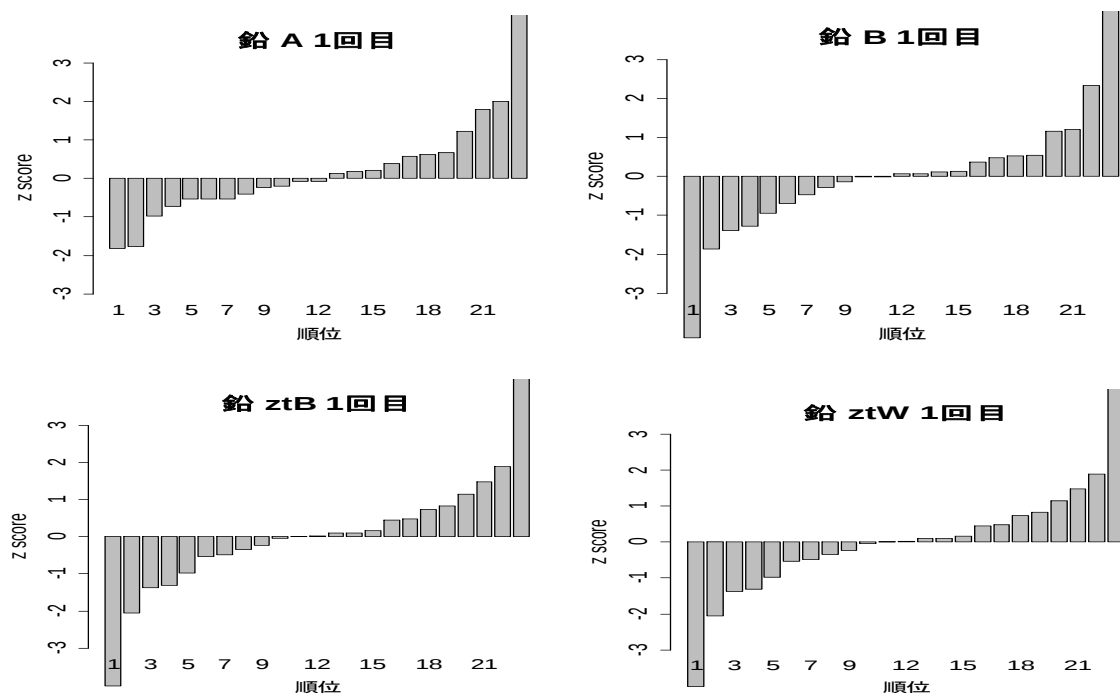


図 5-5 鉛 1 回目の昇順バーチャート

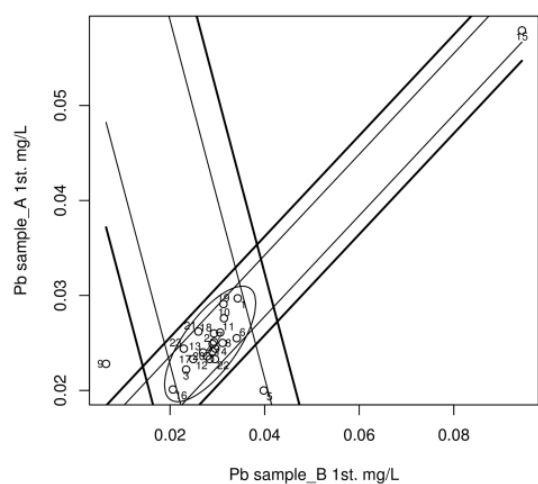


表 5-7 順位相関検定

スピアマンの相関係数	データ点数
0.709	20
棄却限界値 有意水準 5%	棄却限界値 有意水準 1%
0.450	0.591

図5-6 鉛1回目の信頼域だ円及び複合評価
値図入りユーデンプロット

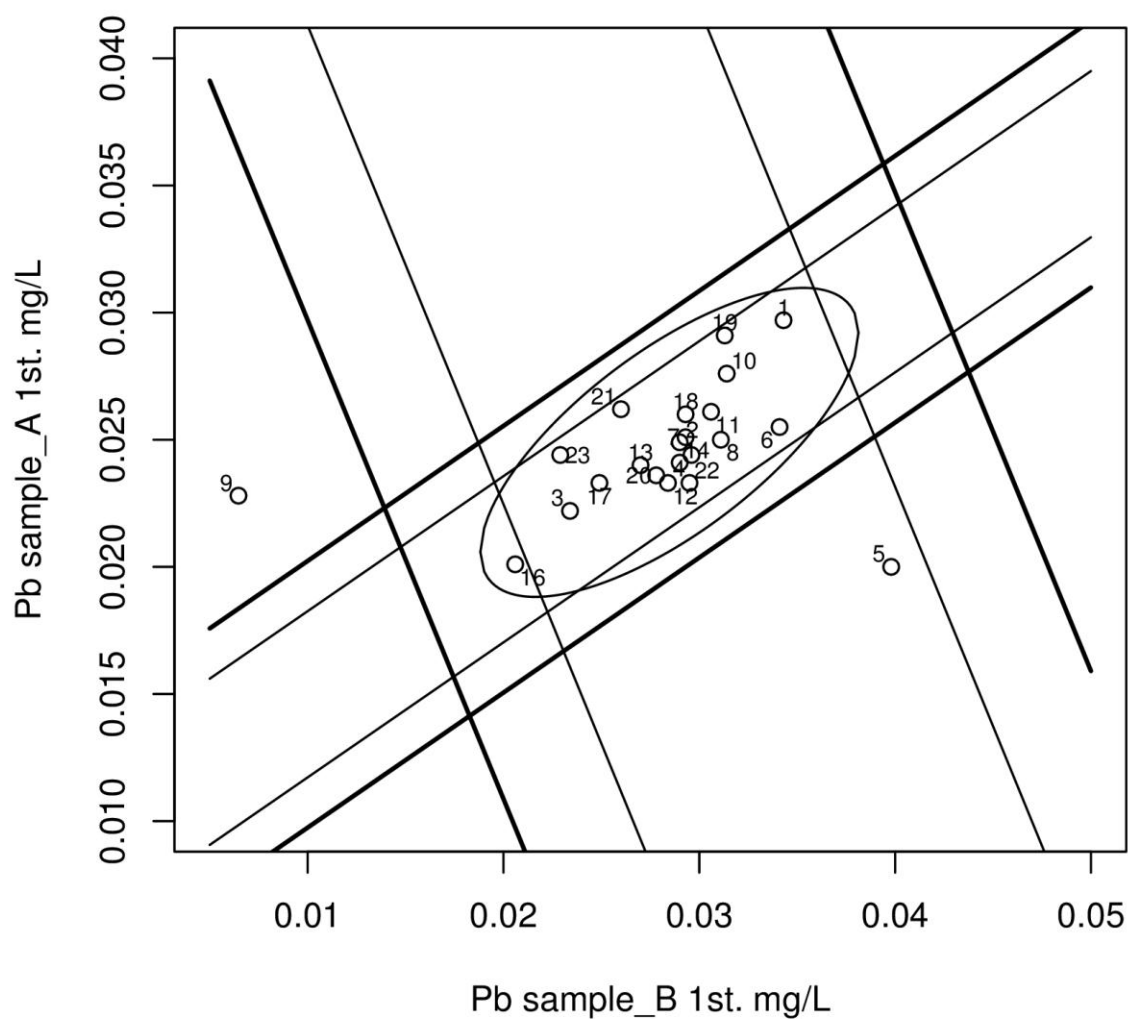


図 5-7 鉛 1 回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット（拡大図）

5. 2. 4 鉛 2 回目

表 5-8 鉛 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			結合 z スコア
	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_B)	$-B_i \sin \theta + A_i \cos \theta$	順位	z_t スコア (z_W)	
1	0.0284	22	1.72	0.0329	19	1.23	0.0396	19	1.10	0.0180	20	1.22	1.64
2	0.0263	19	0.79	0.0275	8	-0.35	0.0338	10	-0.30	0.0175	17	0.92	0.98
3	0.0245	11	-0.06	0.0255	4	-0.93	0.0314	4	-0.89	0.0163	15	0.18	0.91
4	0.0237	6	-0.43	0.0286	11	-0.02	0.0341	11	-0.22	0.0147	7	-0.87	0.43
5	0.0201	1	-2.03	0.0402	22	3.02	0.0442	22	2.14	0.0080	1	-4.12	4.28
6	0.0250	13	0.18	0.0340	20	1.53	0.0397	20	1.13	0.0144	4	-1.03	1.47
7	0.0248	12	0.08	0.0295	14	0.25	0.0353	14	0.07	0.0155	10	-0.36	0.22
8	0.0251	14	0.22	0.0305	16	0.54	0.0363	16	0.33	0.0155	11	-0.35	0.49
9	0.0219	3	-1.26	0.0073	1	-4.64	0.0131	1	-4.22	0.0190	22	1.80	4.27
10	0.0281	21	1.59	0.0324	18	1.09	0.0390	18	0.97	0.0179	19	1.13	1.51
11	0.0261	17	0.69	0.0309	17	0.66	0.0370	17	0.49	0.0164	16	0.19	0.73
12	0.0227	4	-0.90	0.0278	10	-0.26	0.0331	8	-0.48	0.0140	2	-1.32	0.82
13	0.0239	8	-0.34	0.0266	6	-0.61	0.0322	5	-0.67	0.0155	9	-0.39	0.56
14	0.0237	6	-0.43	0.0291	13	0.13	0.0346	13	-0.10	0.0146	5	-0.95	0.50
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	0.0208	2	-1.74	0.0208	2	-2.19	0.0258	2	-2.13	0.0141	3	-1.23	2.15
17	0.0243	9	-0.15	0.0269	7	-0.52	0.0326	7	-0.58	0.0158	13	-0.20	0.48
18	0.0256	15	0.46	0.0296	15	0.28	0.0356	15	0.15	0.0162	14	0.12	0.43
19	0.0262	18	0.74	0.0342	21	1.59	0.0402	21	1.25	0.0155	12	-0.34	1.45
20	0.0233	5	-0.62	0.0277	9	-0.29	0.0331	9	-0.46	0.0146	6	-0.95	0.57
21	0.0260	16	0.65	0.0260	5	-0.79	0.0323	6	-0.67	0.0176	18	1.00	1.21
22	0.0244	10	-0.11	0.0286	11	-0.02	0.0343	12	-0.17	0.0154	8	-0.44	0.10
23	0.0268	20	1.01	0.0243	3	-1.27	0.0309	3	-1.01	0.0189	21	1.74	1.93

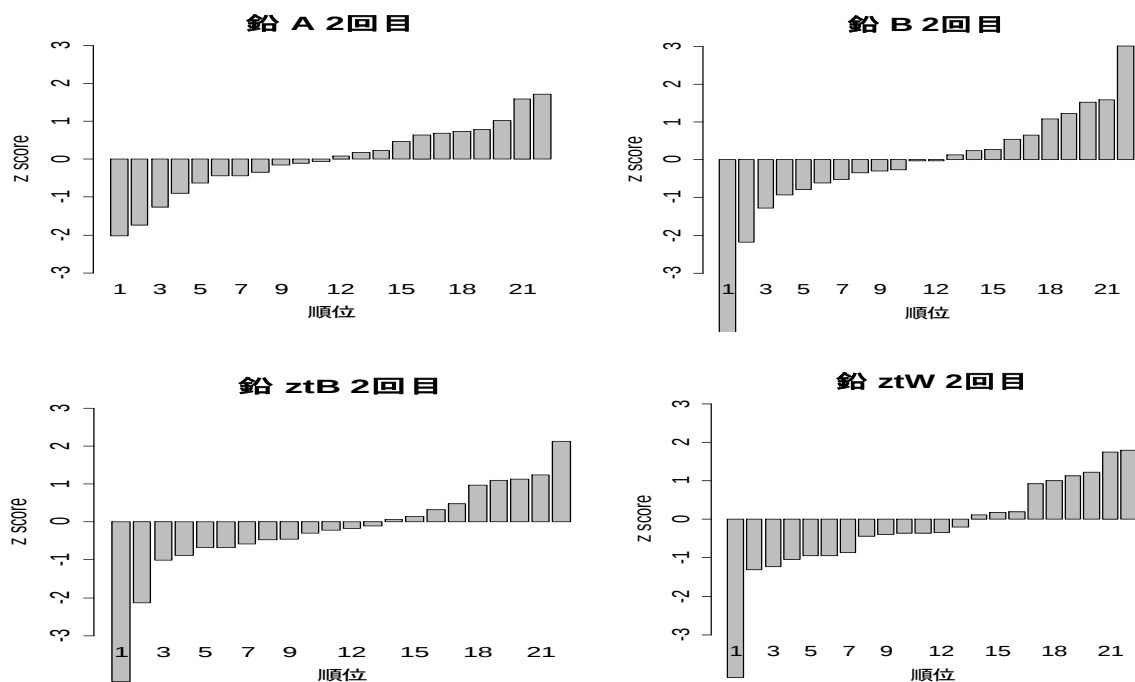


図 5-8 鉛 2 回目の昇順バーチャート

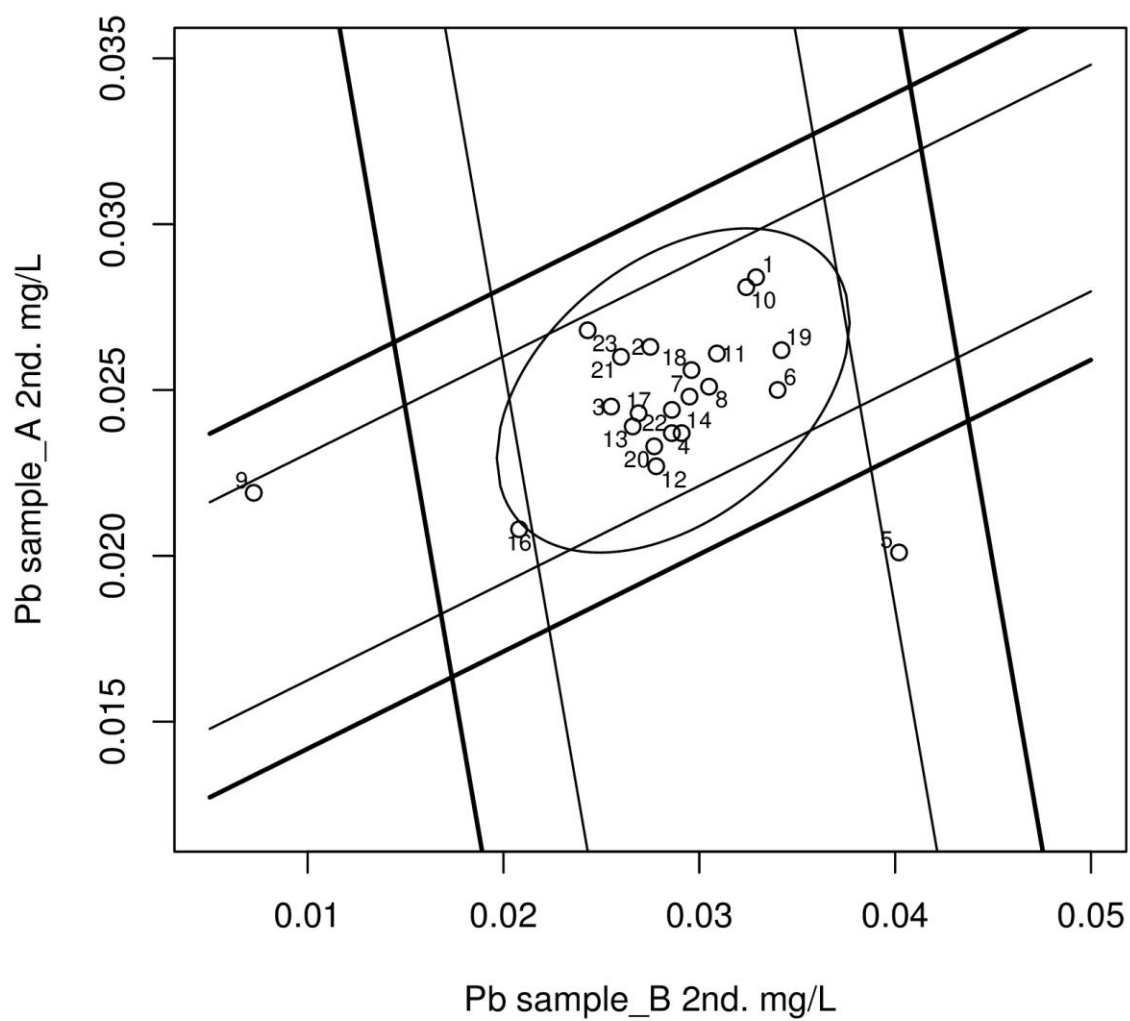


図 5-9 鉛 2 回目の信頼域だ円及び複合評価図入りユーデンプロット

表 5-9 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%
0.417	20	0.450	0.591

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¹⁾ 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。

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

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

$\hat{\rho}$: 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。

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 (z_B) の z_t スコアに関しては、

- 1) $3 \leq z_t$ の場合には大きい方に偏っている
- 2) $z_t \leq -3$ 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_t スコアが $3 \leq |z_t|$ の場合は、ばらつきが大きいことを示しているので、該当事業所は自己の技術レベルについてそのような評価が与えられた原因を追究して頂きたい。

5. 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 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。

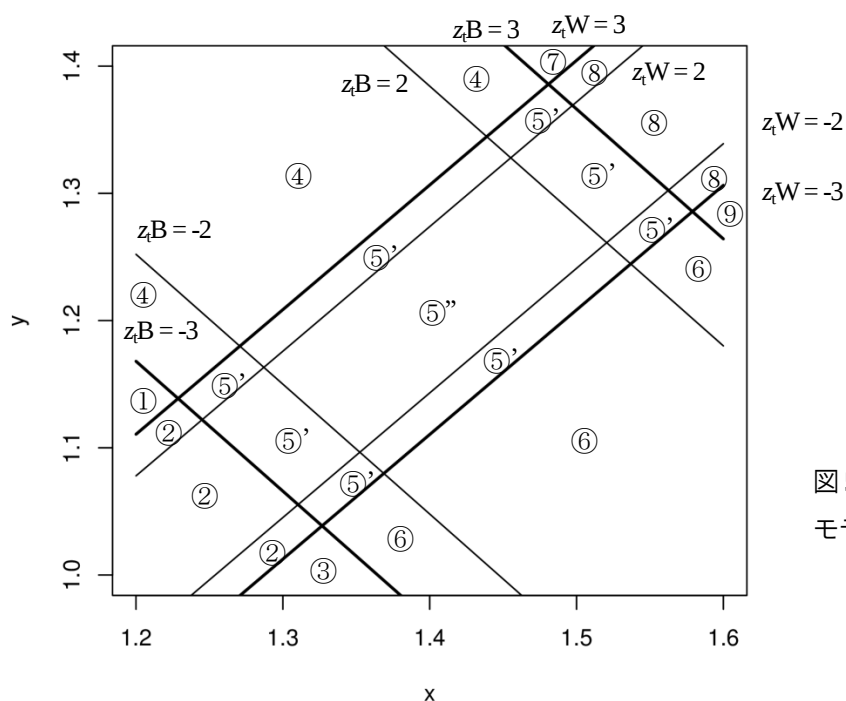


図 5-10
モデル複合評価図

表 5-10 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$	
		$ z_W \leq 2$	偏りもなく、ばらつきも小さい。

表 5-11 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、4種類の z スコア（A, B, z_B , z_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。

6. 1 回目及び 2 回目測定と比較

6. 1 比較の方法

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_i スコアが $|z_i| \geq 3$ 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_i スコアが $|z_i| \geq 3$ 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_i スコアが $|z_i| \geq 3$ 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。

6. 2 カドミウム 試料 A

6. 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 6-1 結果

	自由度	標本分散	F 値	有意水準	p 値
1 回目	19	1.5009×10^{-7}	1.0225	0.05	0.9583
2 回目	20	1.4679×10^{-7}			

2) 2 群の平均値の差に関する t 検定 (等分散)

表 6-2 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
0.00571	0.00577	39	-0.5355	0.05	0.5953

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 6-3 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
0.00571	0.00577	38.855	-0.5354	0.05	0.5955

6. 2. 2 対応のある 2 群の平均値の差に関する検定

表 6-4 結果

差の平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
-2.5789×10^{-5}	18	-0.4301	0.05	0.6722

6. 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。

カドミウムの試料 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。

6. 3 カドミウム 試料 B

6. 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 6-5 結果

	自由度	標本分散	F 値	有意水準	p 値
1 回目	19	3.1367×10^{-7}	0.9295	0.05	0.8733
2 回目	18	3.3747×10^{-7}			

2) 2 群の平均値の差に関する t 検定 (等分散)

表 6-6 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
0.00738	0.00731	37	0.4138	0.05	0.6814

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 6-7 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
0.00738	0.00731	36.708	0.4134	0.05	0.6817

6. 3. 2 対応のある 2 群の平均値の差に関する検定

表 6-8 結果

差の平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
4.7895×10^{-5}	18	0.9543	0.05	0.3526

6. 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。

カドミウムの試料 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. 4 鉛 試料 A

6. 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 6-9 結果

	自由度	標本分散	F 値	有意水準	p 値
1 回目	21	5.7380×10^{-6}	1.3075	0.05	0.5444
2 回目	21	4.3885×10^{-6}			

2) 2 群の平均値の差に関する t 検定 (等分散)

表 6-10 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
0.0246	0.0246	42	-0.067	0.05	0.9469

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 6-11 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
0.0246	0.0246	41.267	-0.067	0.05	0.9469

6. 4. 2 対応のある 2 群の平均値の差に関する検定

表 6-12 結果

差の平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
-4.5455×10^{-5}	21	-0.183	0.05	0.8565

6. 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。

鉛の試料 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。

6. 5 鉛 試料B

6. 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 6-13 結果

	自由度	標本分散	F 値	有意水準	p 値
1 回目	20	1.8014×10^{-5}	1.6333	0.05	0.2902
2 回目	19	1.1030×10^{-5}			

2) 2 群の平均値の差に関する t 検定 (等分散)

表 6-14 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
0.0290	0.0287	39	0.2883	0.05	0.7747

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 6-15 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
0.0290	0.0287	37.616	0.2900	0.05	0.7734

6. 5. 2 対応のある 2 群の平均値の差に関する検定

表 6-16 結果

差の平均値	自由度	t 値	有意水準	p 値
-0.000195	19	-0.7425	0.05	0.4669

6. 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。

鉛の試料 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。

7. アンケートの集計及び解析

7. 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_i スコアが $|z_i| \geq 3$ になる報告値は解析の対象から除いた。

7. 1. 1 カドミウム

試料Aは図7-1及び7-2に示し、試料Bは図7-3及び7-4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、試験日の違いによるデータへの影響は無いものと思われる。

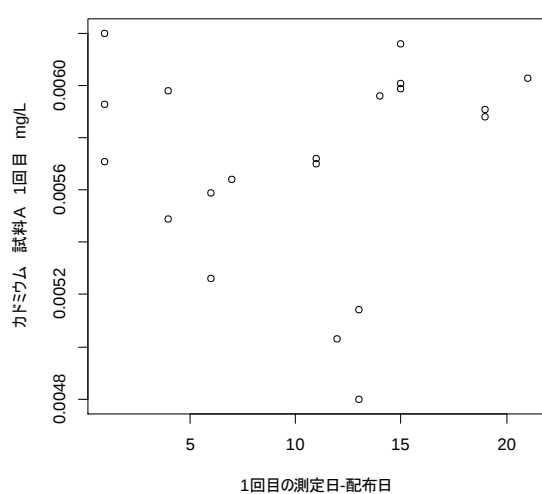


図7-1 1回目の測定日-配布日、
試料A 1回目のデータとの散布図
相関係数：0.0654

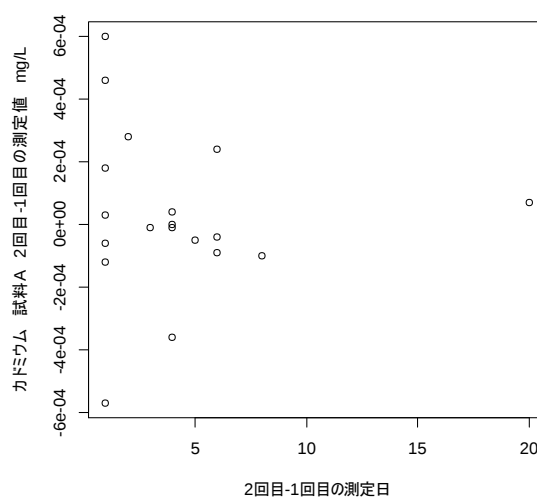


図7-2 2回目-1回目の測定日、
試料A 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：-0.0623

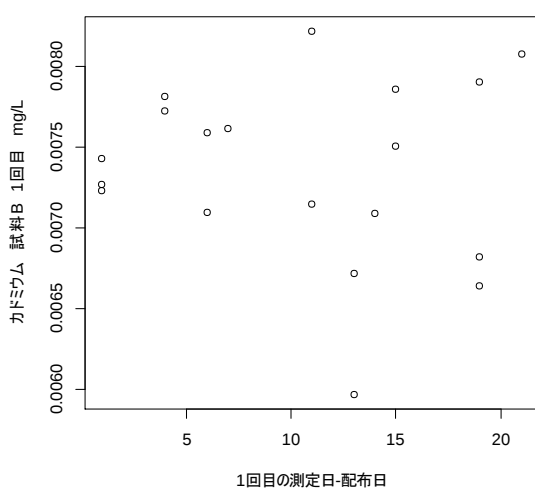


図7-3 1回目の測定日-配布日、
試料B 1回目のデータとの散布図
相関係数：-0.0889

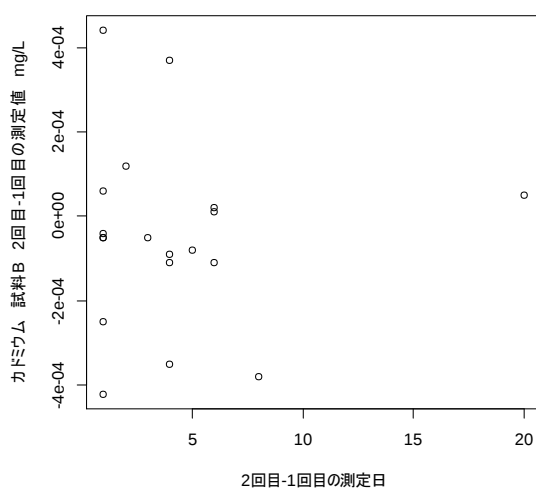


図7-4 2回目-1回目の測定日、
試料B 2回目-1回目のデータとの散布図
相関係数：-0.0044

7. 1. 2 鉛

試料Aは図7-5及び7-6に示し、試料Bは図7-7及び7-8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、試験日の違いによるデータへの影響は無いものと思われる。

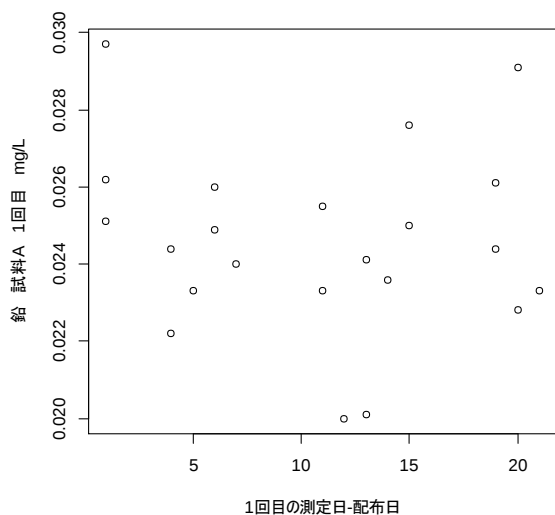


図 7-5 1 回目の測定日-配布日、
試料 A 1 回目のデータとの散布図
相関係数：-0.1025

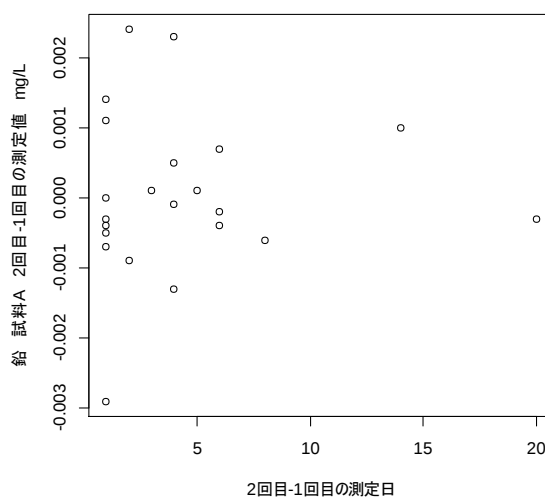


図 7-6 2 回目-1 回目の測定日、
試料 A 2 回目-1 回目のデータとの散布図
相関係数：0.0569

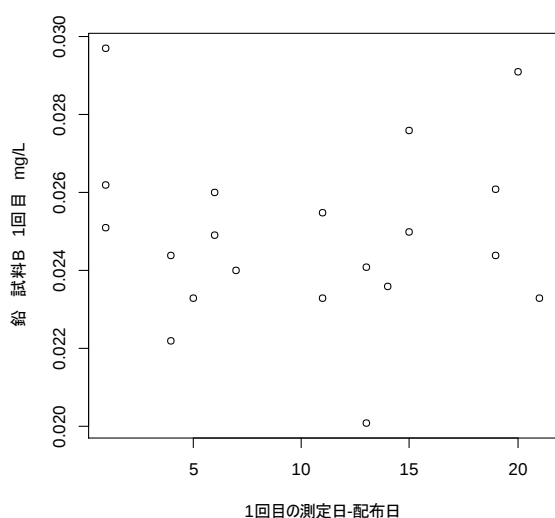


図 7-7 1 回目の測定日-配布日、
試料 B 1 回目のデータとの散布図
相関係数：-0.0335

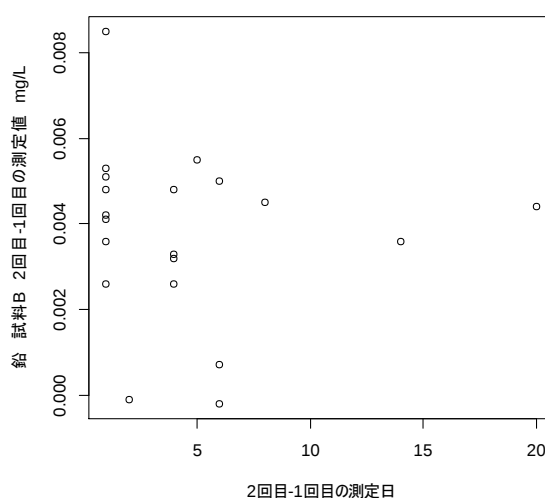


図 7-8 2 回目-1 回目の測定日、
試料 B 2 回目-1 回目のデータとの散布図
相関係数：-0.0798

7. 2 試験者の経験年数

カドミウムにおける試験者の経験年数の集計等を表 7-1 に示した。鉛における試験者の経験年数の集計等を表 7-2 に示した。

z_i スコアの 3 以上である試験者の経験年数は、カドミウムでは 5 年以下、鉛では 4 年以下に集中したようである。カドミウムの 5 年以下は全試験者数の 63.6% を占め、鉛の 4 年以下は全試験者数の 43.5% を占めた。約半数の中で z_i スコアの 3 以上である試験者が集中しているのは、無視できないように思われる。

表 7-1 カドミウム

経験年数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 年以上	不参加
試験者数	3	2	3	2	4	2	3	1	1	1	0	1
$ z_i \geq 3$ の試験者数	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	—	—

表 7-2 鉛

経験年数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 年以上	無回答
試験者数	3	2	3	2	4	2	3	1	1	1	1	0
$ z_i \geq 3$ の試験者数	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	—

7. 3 試験方法

カドミウムにおける試験方法の集計等を表 7-3 に示し、鉛における試験方法の集計等を表 7-4 に示した。

カドミウム、鉛、共に z_i スコアの 3 以上である試験方法は、原子吸光光度法（電気加熱）が比較的多い。ICP-MS では、 z_i スコアの 3 以上である事業所が 1 つもなかった。

表 7-3 カドミウム

試験方法	原子吸光光度法 (フレーム)	原子吸光光度法 (電気加熱)	ICP-AES	ICP-MS
事業所数	2	4	5	11
$ z_i \geq 3$ の試験者数	0	3	1	0

表 7-4 鉛

試験方法	原子吸光光度法 (フレーム)	原子吸光光度法 (電気加熱)	ICP-AES	ICP-MS
事業所数	2	4	6	11
$ z_i \geq 3$ の試験者数	1	2	0	0

7. 4 試料の分解及び濃縮

カドミウム及び鉛における試料の分解及び濃縮の集計等を表 7-5 に示した。

試料の分解及び濃縮による特徴は見受けられなかった。

表 7-5(1) 試料の分解及び濃縮

事業所番号		1	2	3	4
試料の分解	試薬	無添加	硝酸	硝酸	硝酸
	使用量	—	1mL	0.1mol/L	2mL
	その他	添加済み硝酸煮沸		煮沸	酸分解
濃縮	検水量	—	50mL	—	5mL
	濃縮倍率	無	無	無	無
	その他				25mL 定容
分析手法		ICP-AES	AA（電気加熱）	ICP-MS	ICP-MS
その他		標準添加法			
≥ 3	カドミウム				
	鉛				

表 7-5(2) 試料の分解及び濃縮

事業所番号		5	6	7	8
試料の分解	試薬	硝酸	硝酸	無	硝酸
	使用量	—	1mL	—	200 μ L
	その他	電子工業用 酸分解法（開放系）			酸分解
濃縮	検水量	—	50mL	—	10mL
	濃縮倍率	無	5	無	無
	その他				50mL 定容
分析手法		AA（電気加熱）	ICP-AES	ICP-MS	ICP-MS
その他		標準添加法			
≥ 3	カドミウム	★			
	鉛	★			

表 7-5(3) 試料の分解及び濃縮

事業所番号		9	10	11	12
試料の分解	試薬	硝酸	硝酸	硝酸	硝酸 過塩素酸 塩酸
	使用量	2.5mL	0.5mL	1mL	5mL 3mL 1mL
	その他	酸分解		EL 硝酸による分解	
濃縮	検水量	150mL (鉛 試料 B のみ)	20mL	—	100mL
	濃縮倍率	6 (鉛 試料 B のみ)	無	無	2
	その他				
分析手法		AA（電気加熱）	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
その他					
≥ 3	カドミウム	★			
	鉛	★			

表 7-5(4) 試料の分解及び濃縮

事業所番号		13	14	15	16
試料の 分解	試薬	無	硝酸	硝酸	硝酸
	使用量	—	2mL	8mL	2mL
	その他				原子吸光分析用 添加後加熱
濃縮	検水量	—	25mL	400mL	100mL
	濃縮倍率	無	無	無	10
	その他		50mL 定容		
分析手法		ICP-MS	ICP-MS	AA（フレイム）	ICP-AES
その他					
n ≥ 3	カドミウム				★
	鉛			★	

表 7-5(5) 試料の分解及び濃縮

事業所番号		17	18	19	20
試料の 分解	試薬	硝酸	無	硝酸	無
	使用量	2mL	—	1%	—
	その他	有害金属測定用 添加後加熱		加熱分解	
濃縮	検水量	50mL	—	—	—
	濃縮倍率	無	無	無	無
	その他	加熱後 50mL に定容			
分析手法			ICP-MS	AA（電気加熱）	ICP-MS
その他					
n ≥ 3	カドミウム			★	
	鉛				

表 7-5(6) 試料の分解及び濃縮

事業所番号		21	22	23
試料の 分解	試薬	硝酸	硝酸	硝酸
	使用量	2.5mL	5mL	5mL
	その他	酸分解		
濃縮	検水量	50mL	250mL	50mL
	濃縮倍率	無	25	5
	その他			
分析手法		ICP-AES	AA（フレイム）	ICP-AES
その他			溶媒抽出	
n ≥ 3	カドミウム			
	鉛			

7. 5 試料の希釈等に使した水

カドミウムにおける試料の希釈等に使した水の集計等を表 7-6 に示し、鉛における試料の希釈等に使した水の集計等を表 7-7 に示した。

希釈等に使した水は超純水が最も多く、蒸留水、イオン交換水、純水が用いられていた。しかし、水の種類と試験結果との関連性は見受けられなかった。

表 7-6 カドミウム

使用水	蒸留水	イオン交換水	純水	精製水（市販水）	超純水
事業所数	4	2	2	0	14
μl ≥ 3 の試験者数	1	0	0	0	3

表 7-7 鉛

使用水	蒸留水	イオン交換水	純水	精製水（市販水）	超純水
事業所数	4	2	2	0	15
μl ≥ 3 の試験者数	2	0	0	0	1

7. 6 標準原液の調製

カドミウムにおける標準原液の調製の集計等を表 7-8 に示し、鉛における標準原液の調製の集計等を表 7-9 に示した。

メーカー製標準原液の使用のみで、自社調製はなかった。

表 7-8 カドミウム

使用水	メーカー製標準液	自社調製
事業所数	22	0
μl ≥ 3 の試験者数	4	—

表 7-9 鉛

使用水	メーカー製標準液	自社調製
事業所数	23	0
μl ≥ 3 の試験者数	3	—

7. 7 検量線

アンケートの回答をもとにカドミウムは表 7-10、鉛は表 7-11 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。要因としては、例えば、下に凸の二次曲線、ばらつきが考えられる。

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。要因としては、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乗せになっている、ばらつきが考えられる。

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。

7. 7. 1 カドミウム及び鉛

事業所番号 1 は、標準添加法を行っているので、検量線比例評価値（以下、“評価値”と呼ぶ）が低かった。事業所番号 3 では、評価値がかなり高くなっているが、最低指示値がブランクである可能性がある。鉛において、1 回目の事業所番号 4 の評価値が 0.3867 と低く、1 回目及び 2 回目の事業所番号では評価値が 2.1774、5.0553 と高めになっていた。何が原因であるかは、解明できなかった。

事業所番号 16 及び 23 の指示値位置が負になっているが、各試料の指示値が濃度変換値になっている。

事業所番号 15 及び 22 では、特殊な計算をしており、解析が困難であった。

重み付けは、事業所番号 21 のみであった。種類は濃度の逆数（ $1/\text{conc}$ ）であった。

検量線の範囲は、最高濃度と最低濃度の比が 50 倍以下の事業所が最も多く、100 倍、200 倍、5000 倍の事業所もあった。 z スコアが 3 以上である事業所の検量線の範囲は、最高濃度と最低濃度の比が 50 倍以下だったことから、検量線範囲と試験結果の関連性は見受けられなかった。

なお、検量線に関するアンケートには、内部標準に関する情報を記載する欄を設けていなかったため、今回は内部標準法で実施した試験も絶対検量線として扱い、解析した。

表 7-10(1) 各事業所の検量線情報（カドミウム）

事業所番号		1	2	3	4	5	6
点数(ゼロ点を含む)		4	3	5	9	6	5
最低濃度 mg/L		0.005	0.002	0.0005	0.0001	0.000	0.008
最高濃度 mg/L		0.015	0.005	0.01	0.05	0.005	0.1
最高濃度/最低濃度		3	2.5	20	5000	—	12.5
1 回 目	最低指示値	145622	0.0543	0.006649	0.0001067	—	235.550
	最高指示値	275528	0.1195	2.880	0.5146329	—	2927.58
	最高指示値/最低指示値	1.8921	2.2007	133.1478	4823.1762	—	12.4287
	検量線比例評価値	0.6307	0.8803	21.6574	0.9646	—	0.9943
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—
		x	12920000	—	0.2878	1.0293	29031.7
		y 切片	80782	—	0.006893	0.0000058367	11.0
		その他	—	—	—	—	—
	寄与率(決定係数)	0.9998	1.000	1.000	1.0000	—	0.9999
	試料 A 指示値	81136	0.0695	0.3359795	0.0002882	0.0899	840.903
	指示値位置	-0.4964	0.2331	0.1146	0.0003528	—	0.2249
	$ z \geq 3$						
	試料 B 指示値	96740	0.0901	0.4267495	0.0004083	0.0758	1204.35
	指示値位置	—	0.5491	0.1462	0.0005862	—	0.3599
	$ z \geq 3$					★	
	$ z_B \geq 3$					★	
	$ z_W \geq 3$					★	
2 回 目	最低指示値	151062	0.0500	0.007520	0.0002990	—	316.738
	最高指示値	282037	0.1188	2.880	1.5267098	—	3929.50
	最高指示値/最低指示値	1.8670	2.376	382.9787	5106.0528	—	12.4062
	検量線比例評価値	0.6223	0.9504	19.1489	1.0212	—	0.9925
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—
		x	13470000	—	0.2865	3.0512	38522.6
		y 切片	79254	—	0.001326	0.000022535	27.2
		その他	—	—	—	—	—
	寄与率(決定係数)	0.9985	1.000	0.9999	1.0000	—	0.9999
	試料 A 指示値	77389	0.0722	0.355672	0.003656	0.1006	1117.74
	指示値位置	-0.5625	0.3227	0.1212	0.002199	—	0.2217
	$ z \geq 3$						
	試料 B 指示値	104344	0.0916	0.4224338	0.004761	0.0823	1601.57
	指示値位置	—	0.6047	0.1444	0.002923	—	0.3556
	$ z \geq 3$					★	
	$ z_B \geq 3$					★	
	$ z_W \geq 3$					★	
重み付け		無	無	無	無	無	—
備考		標準添加法 試料 A のみの 情報				標準添加法	

表 7-10(2) 各事業所の検量線情報（カドミウム）

事業所番号		7	8	9	10	11	12
点数(ゼロ点を含む)		6	7	6	6	7	4
最低濃度 mg/L		0.001	0.0001	0.0005	0.0005	0.0003	0.01
最高濃度 mg/L		0.05	0.004	0.005	0.025	0.003	0.1
最高濃度/最低濃度		50	40	10	50	10	10
1 回 目	最低指示値	9420	579.46	0.0535	3618	3898	0.098
	最高指示値	460030	21765.74	0.4516	171819	38490	0.968
	最高指示値/最低指示値	48.8355	37.5621	8.4411	47.4900	9.8743	9.8776
	検量線比例評価値	0.9767	0.9391	0.8441	0.9498	0.9874	0.9878
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—
		x	9470	0.0425	0.0879	0.004184	8.62
		y 切片	110.3+1289	-0.00012427	-0.005	0.000006340	41.3
		その他	×[I/S 比]	—	—	—	—
	寄与率(決定係数)	0.9999	1.000	0.9957	1.0000	0.9999	1.0000
	試料 A 指示値	59303.00	6707.04	0.3594	16300	15296	0.0984
	指示値位置	0.1107	0.2892	0.7684	0.07540	0.3295	0.00046
	$ k \geq 3$			★			
	試料 B 指示値	71869.34	9249.14	0.1370	17948	20332	0.1224
	指示値位置	0.1386	0.4092	0.2097	0.08520	0.4751	0.02805
	$ k \geq 3$			★			
	$ k_B \geq 3$			★			
	$ k_W \geq 3$						
2 回 目	最低指示値	9400	560.30	0.0214	3488	2945	0.0942
	最高指示値	446825	21779.94	0.2316	162114	28493	0.911
	最高指示値/最低指示値	47.5346	38.8719	10.8224	46.4776	9.6750	9.6709
	検量線比例評価値	0.9507	0.9718	1.0822	0.9296	0.9675	0.9671
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—
		x	8913	0.0433	0.003895	9357	9.16
		y 切片	69.0+646.1	-0.00022641	0.0024	0.00001183	0.0040
		その他	×[I/S 比]	—	—	—	—
	寄与率(決定係数)	0.9999	0.9998	0.9981	1.0000	0.9998	0.9999
	試料 A 指示値	51585.00	3263.70	0.1258	15351	10817	0.0972
	指示値位置	0.09644	0.1274	0.4967	0.07479	0.3081	0.003673
	$ k \geq 3$						
	試料 B 指示値	60796.00	4415.10	0.0731	16625	14551	0.1170
	指示値位置	0.1175	0.1817	0.2460	0.08282	0.4543	0.02791
	$ k \geq 3$			★			
	$ k_B \geq 3$			★			
	$ k_W \geq 3$			★			
重み付け		無	無	無	無	無	無
備考							

表 7-10(3) 各事業所の検量線情報（カドミウム）

事業所番号		13	14	15	16	17	18
点数(ゼロ点を含む)		9	9	4	6	—	8
最低濃度 mg/L		0.0001	0.0005	0.40	0.02	—	0.001
最高濃度 mg/L		0.02	0.1	2.00	1.0	—	0.1
最高濃度/最低濃度		200	200	5	50	—	100
1 回 目	最低指示値	271.45	0.0010	0.2231	2.6407	—	0.00967
	最高指示値	50725.49	0.1861	0.9442	121.72	—	0.947
	最高指示値/最低指示値	186.8686	186.1	4.2322	46.0938	—	97.9318
	検量線比例評価値	0.9343	0.9305	0.8464	0.9219	—	0.9793
	検量線の式	x ²	—	※	—	—	—
		x	0.0500		122.0048	—	—
		y 切片	0.000142		0.1966	—	—
		その他	—		—	—	—
	寄与率(決定係数)	1.0000	1.0000	1.000	0.9999474	—	0.9999
	試料 A 指示値	2925.08	0.004786	0.2617	0.04803	—	0.0265
	指示値位置	0.05260	0.02045	0.05353	-0.02177	—	0.01796
	$ z \geq 3$					—	
	試料 B 指示値	3763.05	0.006257	0.3307	0.05971	—	0.0360
	指示値位置	0.06920	0.02840	0.1492	-0.02168	—	0.02809
	$ z \geq 3$					—	
	$ z_B \geq 3$				★	—	
	$ z_W \geq 3$					—	
2 回 目	最低指示値	276.45	0.0011	—	2.6771	—	0.00947
	最高指示値	52100.82	0.2064	—	129	—	0.938
	最高指示値/最低指示値	188.4638	187.6364	—	48.1865	—	99.0496
	検量線比例評価値	0.9423	0.9382	—	0.9637	—	0.9905
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—
		x	0.00483	0.0021	—	129.3346	—
		y 切片	0.0001156	0	—	0.2654	—
		その他		—		—	—
	寄与率(決定係数)	1.0000	0.9998	—	0.9998972	—	1.0000
	試料 A 指示値	3054.55	0.005230	—	0.05046	—	0.0271
	指示値位置	0.05361	0.02012	—	-0.02079	—	0.01899
	$ z \geq 3$			—		—	
	試料 B 指示値	4122.14	0.006914	—	0.05867	—	0.0354
	指示値位置	0.07421	0.02832	—	-0.02073	—	0.02793
	$ z \geq 3$			—		—	
	$ z_B \geq 3$			—		—	
	$ z_W \geq 3$			—		—	
重み付け		無	無	無	無	—	無
備考				※ $y = \frac{A}{0.01218 \times A \times A - 0.03099 \times A + 0.11342}$			

表 7-10(4) 各事業所の検量線情報（カドミウム）

事業所番号		19	20	21	22	23
点数(ゼロ点を含む)		5	6	6	5	5
最低濃度 mg/L		0.0005	0.001	0.001	0.05	0.02
最高濃度 mg/L		0.002	0.1	0.050	0.5	1.0
最高濃度/最低濃度		4	100	50	10	50
1 回 目	最低指示値	—	0.004957	124.08	0.0510	660.62
	最高指示値	—	0.4885	5756.1	0.4764	33228
	最高指示値/最低指示値	—	98.5475	46.3902	9.3412	50.2982
	検量線比例評価値	—	0.9855	0.9278	0.9341	1.0060
	検量線の式	x ²	—	—	—	—
		x	—	0.004887	116742.950	—
		y 切片	—	-0.0007080	9.032500	—
		その他	—	—	特殊な 3 次式	—
	寄与率(決定係数)	—	0.99998	0.999980	1	0.999964
	試料 A 指示値	—	0.028427	700.9	0.1494	0.0294
	指示値位置	—	0.04854	0.1024	0.2313	-0.02028
	$ z \geq 3$	★				
	試料 B 指示値	—	0.033964	853.0	0.1983	0.0341
	指示値位置	—	0.05999	0.1294	0.3463	-0.02028
	$ z \geq 3$					
	$ z_B \geq 3$					
	$ z_W \geq 3$	★				
2 回 目	最低指示値	—	0.00488	129.02	0.0499	702.35
	最高指示値	—	0.4658	5818.4	0.4781	35339
	最高指示値/最低指示値	—	95.4508	45.0969	9.5812	50.3154
	検量線比例評価値	—	0.9545	0.9019	0.9581	1.0063
	検量線の式	x ²	—	—	—	—
		x	—	0.004661	115242.668	—
		y 切片	—	0.002110	10.323832	—
		その他	—	—	特殊な 3 次式	—
	寄与率(決定係数)	—	0.99987	0.999962	1	0.999991
	試料 A 指示値	—	0.027212	683.3	0.1438	0.0308
	指示値位置	—	0.04845	0.09742	0.2193	-0.0203
	$ z \geq 3$					
	試料 B 指示値	—	0.033202	844.1	0.1905	0.0347
	指示値位置	—	0.06145	0.1257	0.3284	-0.0203
	$ z \geq 3$					
	$ z_B \geq 3$					
	$ z_W \geq 3$					
重み付け		無	無	1/conc	無	無
備考					溶媒抽出	

7. 7. 2 鉛

表 7-11(1) 各事業所の検量線情報（鉛）

事業所番号		1	2	3	4	5	6
点数(ゼロ点を含む)		5	4	5	9	6	5
最低濃度 mg/L		0.015	0.005	0.0005	0.0001	0.000	0.02
最高濃度 mg/L		0.060	0.020	0.01	0.5	0.050	0.25
最高濃度/最低濃度		4	4	20	5000	—	12.5
1 回目	最低指示値	0.21061	0.0145	0.7478	0.0011378	—	65.8896
	最高指示値	0.40335	0.0501	16.10	2.1999863	—	557.065
	最高指示値/最低指示値	1.9152	3.455	21.5298	1933.5439	—	8.4545
	検量線比例評価値	0.4788	0.8638	1.0765	0.3867	—	0.6764
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—
		x	4.345	—	1.559	—	2123.2
		y 切片	0.1399	—	0.6097	—	24.2
		その他	—	—	—	—	—
	寄与率(決定係数)	0.9975	1.00	0.9995	1.000	—	0.9999
	試料 A 指示値	0.13636	0.0326	7.2022	0.006034	0.0536	295.170
	指示値位置	-0.3852	0.5084	0.4204	0.002227	—	0.4668
	$ z \geq 3$						
	試料 B 指示値	0.13197	0.0374	7.7905	0.007162	0.0995	385.988
	指示値位置	—	0.6433	0.4587	0.002740	—	0.6517
	$ z \geq 3$						
	$ z_B \geq 3$						
	$ z_W \geq 3$					★	
2 回目	最低指示値	0.20301	0.0124	0.1587	0.001392	—	88.1643
	最高指示値	0.39600	0.0474	16.10	6.2222	—	717.105
	最高指示値/最低指示値	1.9506	3.8226	101.4493	4469.6632	—	8.1337
	検量線比例評価値	0.4877	0.9556	5.0725	0.8939	—	0.6507
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—
		x	4.375	—	1.581	—	2751.4
		y 切片	0.1341	—	0.04807	—	28.5
		その他	—	—	—	—	—
	寄与率(決定係数)	0.9980	1.00	0.9990	1.0000	—	0.9999
	試料 A 指示値	0.12970	0.0324	7.4403	0.05910	0.0533	372.344
	指示値位置	-0.3799	0.5714	0.4568	0.009277	—	0.4518
	$ z \geq 3$						
	試料 B 指示値	0.1261	0.0338	7.7596	0.07123	0.0809	496.706
	指示値位置	—	0.6114	0.4768	0.01123	—	0.6496
	$ z \geq 3$					★	
	$ z_B \geq 3$						
	$ z_W \geq 3$					★	
重み付け		無	無	無	無	無	—
備考		標準添加法 試料 A のみの 情報				標準添加法	

表 7-11(2) 各事業所の検量線情報（鉛）

事業所番号		7	8	9	10	11	12
点数(ゼロ点を含む)		6	6	6	6	7	4
最低濃度 mg/L		0.001	0.001	0.01	0.0025	0.001	0.01
最高濃度 mg/L		0.05	0.01	0.05	0.125	0.010	0.1
最高濃度/最低濃度		50	10	5	50	10	10
1 回 目	最低指示値	26677	50043.09	0.0447	131627	85431	0.0981
	最高指示値	1239795	500026.79	0.2111	5935089	835871	1.02
	最高指示値/最低指示値	46.4743	9.9919	4.7226	45.0902	9.7842	10.3976
	検量線比例評価値	0.9295	0.9992	0.9445	0.9018	0.9784	1.0398
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—
		x	25510	0.1821	0.0043	81450	9.183
		y 切片	1127.0+3626	0.0018	0.0014	0.0007994	3310.8
		その他	×[I/S 比]	—	—	×[I/S 比]	—
	寄与率(決定係数)	0.9999	0.9998	0.9988	0.9998	1.0000	0.9998
	試料 A 指示値	689807.7	234328.42	0.0995	519570	426831	0.4344
	指示値位置	0.5466	0.4095	0.3293	0.06685	0.4549	0.3648
	$ z \geq 3$						
	試料 B 指示値	770311.0	298067.90	0.0904	521626	491042	0.5298
	指示値位置	0.6130	0.5512	0.2746	0.06720	0.5405	0.4683
	$ z \geq 3$			★			
	$ z_B \geq 3$			★			
	$ z_W \geq 3$			★			
2 回 目	最低指示値	27718	47900.23	0.0418	118072	65147	0.0934
	最高指示値	1210146	488271.08	0.1968	5262978	641125	0.98
	最高指示値/最低指示値	43.6592	10.1935	4.7081	44.5743	9.8412	10.4925
	検量線比例評価値	0.8732	1.0194	0.9416	0.8915	0.9841	1.0493
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—
		x	24100	0.1863	0.004	62950	9.78
		y 切片	455.7+2125	0.0102	0.0026	0.001146	0.0010
		その他	×[I/S 比]	—	—	×[I/S 比]	—
	寄与率(決定係数)	0.9999	1.0000	0.9983	0.9998	1.0000	0.9999
	試料 A 指示値	592718.0	122192.01	0.0292	465799	335102	0.4243
	指示値位置	0.4778	0.1687	-0.08129	0.06759	0.4687	0.3732
	$ z \geq 3$						
	試料 B 指示値	657513.7	150772.83	0.1773	473609	369146	0.5167
	指示値位置	0.5326	0.2336	0.8742	0.06910	0.5278	0.4774
	$ z \geq 3$			★			
	$ z_B \geq 3$			★			
	$ z_W \geq 3$						
重み付け		無	無	無	無	無	無
備考							

表 7-11(3) 各事業所の検量線情報 (鉛)

事業所番号		13	14	15	16	17	18
点数(ゼロ点を含む)		9	9	4	6	5	8
最低濃度 mg/L		0.0001	0.0005	0.40	0.02	0.05	0.001
最高濃度 mg/L		0.02	0.1	2.00	1.0	0.8	0.1
最高濃度/最低濃度		200	200	5	50	16	100
1 回 目	最低指示値	3288.62	0.0028	0.0113	0.11237	1059.32	0.0662
	最高指示値	50725.49	0.4836	0.0519	12.234	16791.6	6.29
	最高指示値/最低指示値	15.4246	172.7143	4.5929	108.8725	15.8513	95.01511
	検量線比例評価値	0.07712	0.8636	0.9186	2.1774	0.9907	0.9502
	検量線の式	x ²	—	※	—	—	—
		x	0.1391		12.4025	0.00005	62.866
		y 切片	0.0015		-0.1312	0.0014	0.0109
		その他	—		—	y=Pb(mg/L)	—
	寄与率(決定係数)	1.0000	1.0000	1.000	0.9999018	0.99997	0.9999
	試料 A 指示値	139308.19	0.05859	0.0239	0.20133	509.8593	0.818
	指示値位置	2.8674	0.1160	0.3103	0.0073389	-0.03493	0.1208
	$ z \geq 3$			★			
	試料 B 指示値	151748.17	0.07040	0.0383	0.20603	543.2134	0.921
	指示値位置	3.1296	0.1406	0.6650	0.007727	-0.03281	0.1373
	$ z \geq 3$			★			
	$ z_B \geq 3$			★			
	$ z_W \geq 3$						
2 回 目	最低指示値	3407.98	0.0028	—	0.052017	1070.167	0.0638
	最高指示値	615453.66	0.5190	—	13.148	17089.33	6.16
	最高指示値/最低指示値	180.5919	185.3571	—	252.7635	15.9688	96.5517
	検量線比例評価値	0.9030	0.9268	—	5.0553	0.9981	0.9655
	検量線の式	x ²	—	—	—	—	—
		x	0.1389	0.0052	—	13.2388	0.00005
		y 切片	0.0012	0.000064809	—	-0.167	-0.0018
		その他	—	—	—	y=Pb(mg/L)	—
	寄与率(決定係数)	1.0000	0.9999	—	0.9995232	0.99995	0.9999
	試料 A 指示値	149075.19	0.06139	—	0.20829	540.0294	0.789
	指示値位置	0.2380	0.1135	—	0.0119329	-0.03309	0.1190
	$ z \geq 3$			—			
	試料 B 指示値	156112.27	0.07536	—	0.20845	595.2917	0.911
	指示値位置	0.2495	0.1406	—	0.01195	-0.02964	0.1390
	$ z \geq 3$			—			
	$ z_B \geq 3$			—			
	$ z_W \geq 3$			—			
重み付け		無	無	無	無	無	無
備考				※ $y = \frac{A}{0.46871 \times A \times A - 0.03577 \times A + 0.00576}$			

表 7-11(4) 各事業所の検量線情報（鉛）

事業所番号		19	20	21	22	23
点数(ゼロ点を含む)		5	6	8	5	5
最低濃度 mg/L		0.005	0.001	0.005	0.1	0.02
最高濃度 mg/L		0.020	0.1	1.000	1.0	1.0
最高濃度/最低濃度		4	100	200	10	50
1 回 目	最低指示値	—	0.05258	35.280	0.0082	47.297
	最高指示値	—	4.358	6493.9	0.0716	1930.1
	最高指示値/最低指示値	—	82.8832	184.0675	8.7317	40.8081
	検量線比例評価値	—	0.8288	0.9203	0.8732	0.8162
	検量線の式	x ²	—	—	—	—
		x	—	0.04356	6427.608	—
		y 切片	—	1.770181	—	13.191
		その他	—	—	特殊な 3 次式	—
	寄与率(決定係数)	—	0.99994	0.999736	0.9998	0.999898
	試料 A 指示値	—	1.0382	170.0	0.0422	0.1278
	指示値位置	—	0.2289	0.02086	0.5363	-0.02505
	$ z \geq 3$					
	試料 B 指示値	—	1.2230	169.1	0.0527	0.1149
	指示値位置	—	0.2718	0.02072	0.7019	-0.2506
	$ z \geq 3$					
	$ z_B \geq 3$					
	$ z_W \geq 3$					
2 回 目	最低指示値	—	0.05225	35.107	0.0105	51.173
	最高指示値	—	4.3422	6365.6	0.0704	2003.8
	最高指示値/最低指示値	—	83.1043	181.3200	6.7048	39.1574
	検量線比例評価値	—	0.8310	0.9066	0.6705	0.7831
	検量線の式	x ²	—	—	—	—
		x	—	0.04342	6569.193	—
		y 切片	—	1.4036	—	11.812
		その他	—	—	特殊な 3 次式	—
	寄与率(決定係数)	—	0.99998	0.999764	0.9978	0.999944
	試料 A 指示値	—	1.0179	172.0	0.0488	0.1327
	指示値位置	—	0.2251	0.02162	0.6394	-0.02614
	$ z \geq 3$					
	試料 B 指示値	—	1.2095	172.0	0.0511	0.1202
	指示値位置	—	0.2698	0.0216	0.6778	-0.02615
	$ z \geq 3$					
	$ z_B \geq 3$					
	$ z_W \geq 3$					
重み付け		無	無	1/conc	無	無
備考					溶媒抽出	

7. 8 操作ブランク

アンケートの回答をもとに表 7-12～表 7-13 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。

7. 8. 1 カドミウム

$|z| \geq 3$ が 1 つでもある事業所と操作ブランクの扱いの間に特徴はなかった。

表 7-12(1) 操作ブランクの集計（カドミウム）

事業所番号	1	2	3	4	5	6	7	8
操作ブランク値 mg/L	0.00004 0.00012	0	<0.000	0.00000410	0.00005	0	*	0.00000358
補正の有無	有	無	無	無	有	無	—	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
$ z \geq 3$					★			

* 分解操作を行っていないため、操作ブランクなし

表 7-12(2) 操作ブランクの集計（カドミウム）

事業所番号	9	10	11	12	13	14	15	16
操作ブランク値 mg/L	—	—	0	0.000093	—	0.000000	—	0
補正の有無	無	無	無	有	無	有	無	有
ブランク測定の頻度	※	※	毎回	毎回	毎回	毎回	※	毎回
$ z \geq 3$	★							★

※ 毎回のブランクは確認していない。

表 7-12(3) 操作ブランクの集計（カドミウム）

事業所番号	17	18	19	20	21	22	23
操作ブランク値 mg/L	—	0	—	—	0.00000	—	0.0000
補正の有無	有	有	無	無	無	無	有
ブランク測定の頻度	毎回	毎回	毎回	※	毎回	※	毎回
$ z \geq 3$			★				

※ 毎回のブランクは確認していない。

7. 8. 2 鉛

$|z| \geq 3$ が 1 つでもある事業所では、操作ブランクによる補正をしていないか、操作ブランクを毎回確認していない事業所が見受けられた。

表 7-13(1) 操作ブランクの集計（鉛）

事業所番号	1	2	3	4	5	6	7	8
操作ブランク値 mg/L	0.0020 0.0033	0	<0.000	0.00001222	0.0002	0	*	0.0000415
補正の有無	有	無	無	無	有	無	—	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
$ z \geq 3$					★			

* 分解操作を行っていないため、操作ブランクなし

表 7-13(2) 操作ブランクの集計 (鉛)

事業所番号	9	10	11	12	13	14	15	16
操作ブランク値 mg/L	—	—	0.00004	0.0002	—	0.000000	—	0
補正の有無	無	無	無	有	無	有	無	有
ブランク測定の頻度	※	※	毎回	毎回	毎回	毎回	※	毎回
$n \geq 3$	★						★	

※：毎回のブランクは確認していない。

表 7-13(3) 操作ブランクの集計 (鉛)

事業所番号	17	18	19	20	21	22	23
操作ブランク値 mg/L	0.00265 0	0	—	—	0.0000	—	0.0007
補正の有無	有	有	無	無	無	無	有
ブランク測定の頻度	毎回	毎回	毎回	※	毎回	※	毎回
$n \geq 3$							

※：毎回のブランクは確認していない。

8. まとめ

今回のデータによる共同実験の解析の結果、1 回目及び 2 回目測定の比較、試験日による影響、試料の分解及び濃縮では、特に明確な特徴は見られなかった。

試験者の経験年数では、経験年数 5 年以下に z_1 スコアが 3 以上である事業所が集中した。

試験方法に関しては、原子吸光度法（電気加熱）において、 z_1 スコアが 3 以上である事業所が多かった。試験方法の難しさが伺える。さらに、事業所番号 5、9 は、カドミウム、鉛ともに試料 B の偏差は大きく、塩化ナトリウムが影響している可能性が考えられた。ICP-MS では、 z_1 スコアが 3 以上である事業所は 1 つもなかった。

希釈等に使用した水は超純水が最も多く、蒸留水、イオン交換水、純水が用いられていた。しかし、水の種類と試験結果との関連性は見受けられなかった。

標準原液の調整では、すべての事業所でメーカー製標準液を使用していた。

検量線の範囲は、最高濃度と最低濃度の比が 50 倍以下の事業所が最も多く、100 倍、200 倍、5000 倍の事業所もあった。 z_1 スコアが 3 以上である事業所の検量線の範囲は、最高濃度と最低濃度の比が 50 倍以下だったことから、検量線範囲と試験結果の関連性は見受けられなかった。

操作ブランクでは、鉛において z_1 スコアが 3 以上である 3 事業所のうち 2 事業所が、補正をしておらず、また毎回の確認もしていない。鉛は特にコンタミネーションの影響を受けやすいので注意が必要である。操作ブランクで補正する場合、操作ブランク値が安定していることを確認する必要がある。

今回の試験の特徴として“表 4-0 グラップズの検定処理後の基本統計量”で示すとおり、試料 B の変動係数が大きい事が挙げられる。試験方法の項でも述べたが、試料 B のみに添加した塩化ナトリウムが影響している可能性が考えられた。

9. 気づいた点及び共同実験に対してのご意見

共同実験に参加した事業所から、試験で気づいた点やご意見を頂いた。内容は以下に示した。

なお、④のご意見にもあるように、今回のアンケートには内部標準法に関する記入欄を設けていなかったため、前述“7. 7 検量線”では内部標準法で試験した事業所も絶対検量線の代替案で解析を行った。

これらのことも踏まえ、頂いたご意見は、今後の共同実験の運営に反映していきたいと考えている。

- ① 液性：硝酸酸性 とされているなら、およその酸濃度の情報が欲しかった。
- ② 次回以降も環境分野の社会情勢に見合った測定項目の選択をお願いします。この共同実験はとても有意義だと思いますので、今後も宜しくお願いします。
- ③ 試料②において、前処理を行わずにフレームレスで測定を行なったところ、バックグラウンドが高く正確な分析値が得られなかったが、硝酸酸性での湿式分解を行なったところバックグラウンド低減し、再現性の高い分析値を得ることができた。
高マトリックス試料（海水など）に、Pb、As、Seなどを添加して回収率を集計する共同実験を行って欲しい。
- ④ 測定日を2回に分けるなら、ある程度日付の設定した方が良いと思いました。保存状態、測定日の間隔で変化があるかもしれない為。
内部標準法で測定の場合、今回の報告様式だと内標比の記入欄がないため、十分な報告内容にならないと思いました。詳細まで確認するならチャート提出等、必要になると思いました。
- ⑤ As、Seにおいて、測定方法による数値の差が見られるような実験をしてみてもどうでしょうか。
- ⑥ 日を変えて試験した際の結果に大きなばらつきはなかった。他の試験所の傾向を知りたい。
- ⑦ 想定濃度の下限值から試料を分取したため、2回目の測定を実施することができませんでした。
想定濃度の範囲をもっと狭めて欲しいと思います。

参考文献

- 1) 金藤 浩司, 津越 敬寿, 岩瀬 晃盛: 分析化学, Vol.60, No.7 (2011)
- 2) 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)
- 3) ISO 5479, Statistical interpretation of data - Tests for departure from the normal distribution (1997)
- 4) 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)
- 5) 永田 靖: 統計的方法のしくみ (1996), (日科技連)
- 6) 石田 基広: R 言語逆引ハンドブック (2012), (C&R 研究所)
- 7) 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)
- 8) 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)
- 9) 舟尾 暢男: The R Tips (2005), (九天社)
- 10) 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)
- 11) 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)
- 12) Graham Upton, Ian Cook (白旗 慎吾 監訳): 統計学辞典 (2010), (共立出版)

平成 24 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 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
三友プラントサービス 株式会社 第二工場 分析室
三友プラントサービス 株式会社 横浜工場
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 環境分析・調査部
株式会社 湘南分析センター
住友重機械エンバイロメント 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
株式会社 タツノ
株式会社 電力テクノシステムズ
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
ユーロフィン日本環境 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)

S. 参考

ガウス・カーネル密度推定による共同実験の統計解析

1. 概要

技能試験の統計処理では、一般的に全データから外れ値を除き（四分位数法、グラッブズの外れ値検定等）、残ったデータで標準正規分布を当てはめ、 z スコアを算出する。そこで、問題になるのが、本当に正規分布に従うのかということである。

そこで、データ中に隠れている正規分布を分離して推測する方法として、ガウス・カーネル密度推定を用いた解析方法を考案したので、参考として掲載した。

1. 1 ガウス・カーネル密度推定

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。図 S1-1 にガウス・カーネル密度推定のイメージ図を示す。

$$\hat{f}_h(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x - x_i}{h}\right) \quad (1)$$

$\hat{f}_h(x)$ ：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）

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

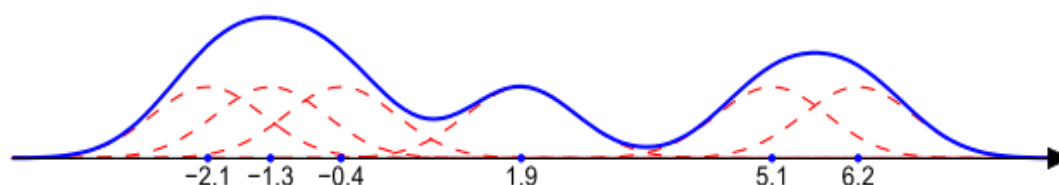


図 S1-1 ガウス・カーネル密度推定のイメージ図

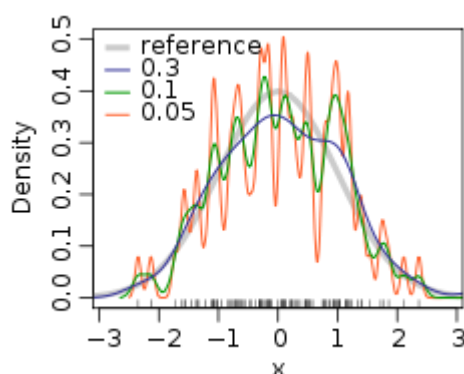


図 S1-2 バンド幅による影響

ヒストグラムでは、区間（級数）の分け方、位置によって形が変わり、いろいろな処理方法があるが、決定的な方法はない。本編のヒストグラムは、正規分布を前提に調整されている。

ガウス・カーネル密度推定では、各データに正規分布を当てため、ヒストグラムのような変化は、あまりない。しかし、バンド幅 (h) の選択により、図 S1-2 のように刻み方が大きく変わる。

今回は、バンド幅として、R 言語の関数 `density()` のデフォルトである式 (3) を採用した。

$$h = \frac{0.9\sigma}{n^{\frac{1}{5}}} \quad (3)$$

σ は、標準偏差と四分位範囲のどちらか小さい方が採用される。

1. 2 カーネル密度関数から推測されるヒストグラム及び正規分布解析方法としては、次のように行なった。

- ① グラップズの外れ値検定で外れ値としてみなされたデータを除く。
- ② 図 S1-3 の例のように、ガウス・カーネル密度推定を行う（細線）。
- ③ この分布に合わせるようにヒストグラムを当てる。
- ④ ガウス・カーネル密度推定の分布による極大値に当てはまるヒストグラムの区間を選択する。
- ⑤ この区間のデータから平均値を算出する。
- ⑥ この区間を中心に、ヒストグラムの形状から正規分布を当てる（太線）。

具体的には原則として、平均値を中心に、ガウス・カーネル密度推定の分布とヒストグラムから勾配の大きい方の裾の終わり、又は谷間までのヒストグラム区間を選択し、その最端区間の中で最大（平均値より大きい値）又は最小（平均値より小さい値）になるデータを選択する。正規分布の平均値及び標準偏差を算出するための基本データは、

平均値より右側（数値の大きい方）を選択した場合、

$$\bar{x} - (d_{\max} - \bar{x}) = w_{\min}$$

$\bar{x}$: ⑤の平均値

$d_{\max}$: ⑥の最大になるデータ

を計算し、 $w_{\min} \sim d_{\max}$ の範囲のデータより、算出し、平均値より左側（数値の小さい方）を選択した場合、

$$(\bar{x} - d_{\min}) + \bar{x} = w_{\max}$$

$d_{\min}$: ⑥の最小になるデータ

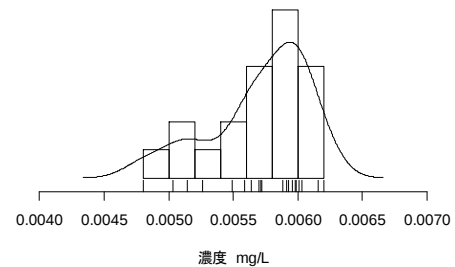


図 S1-3 ガウス・カーネル密度推定及びヒストグラム

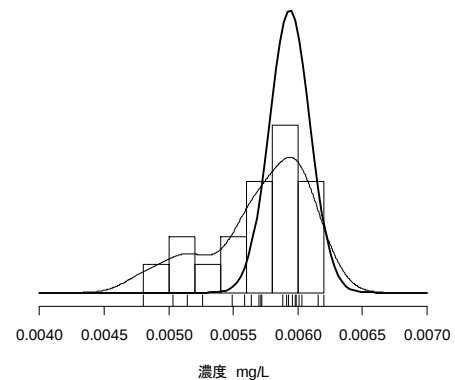


図 S1-4 図 S1-3 に正規分布を添付

を計算し、 $d_{\min} \sim w_{\max}$ の範囲のデータより、算出する。

これらの式は、正規分布が左右対照であるという観点から想定した。

“2. カーネル密度関数から推測されるヒストグラム及び正規分布”では、グラフに“ラグプロット”を付けた。これは、濃度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。

1. 3 試料A及び試料Bのユーデンプロット

試料A及び試料Bのユーデンプロットを作成する。

1. 2 ⑥で求めた基本データから、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）を計算し、95%信頼域だ円をユーデンプロットに加えた。

一般にユーデンプロットは試験の「評価」に用いられるが、今回は「評価」という意味を含めず、「本年度の共同実験においての各事業所結果の位置」という位置づけとしたい。このため、敢えて z スコアも算出しなかった。ここで提示した手法による95%信頼域だ円は、あくまでも目安である。各事業所がこのユーデンプロットを見て、この位置から平均値又は目標設定値に近づけるかが最も重要と考えるからである。

本編では、 z_i スコアを採用しているが、共同実験又は技能試験の規格などに従ったものである。

2. カーネル密度関数から推測されるヒストグラム及び正規分布

2. 1 カドミウム 1 回目

正規分布情報	
平均値	0.00594 mg/L
標準偏差	0.000157 mg/L
変動係数	2.64 %

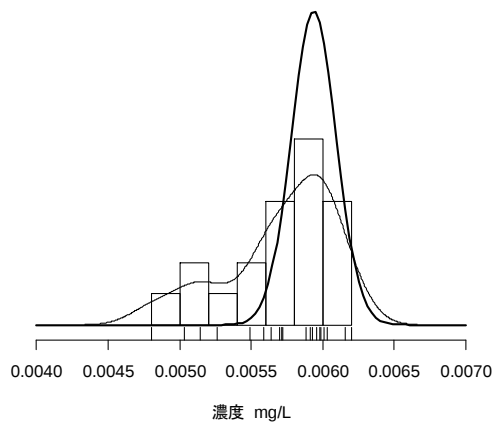


図 S2-1 試料 A

正規分布情報	
平均値	0.00771 mg/L
標準偏差	0.000300 mg/L
変動係数	3.89 %

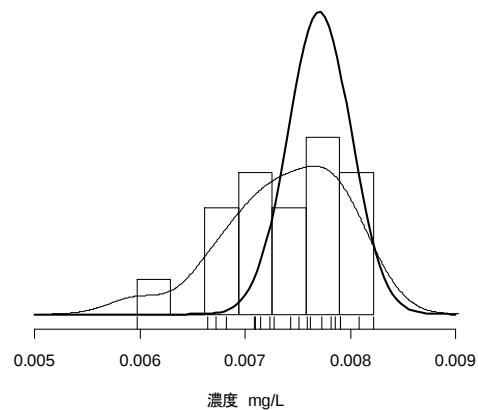


図 S2-2 試料 B

2. 2 カドミウム 2 回目

正規分布情報	
平均値	0.00592 mg/L
標準偏差	0.000144 mg/L
変動係数	2.43 %

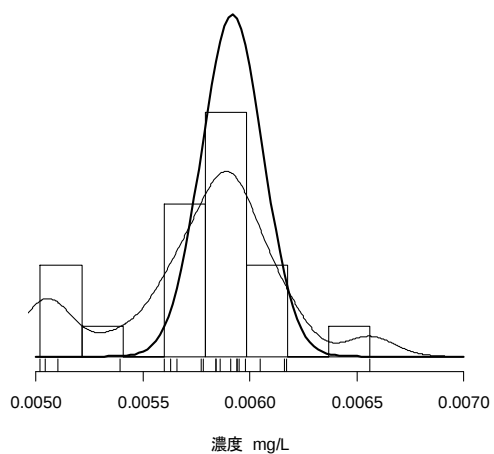


図 S2-3 試料 A

正規分布情報	
平均値	0.00764 mg/L
標準偏差	0.000274 mg/L
変動係数	3.59 %

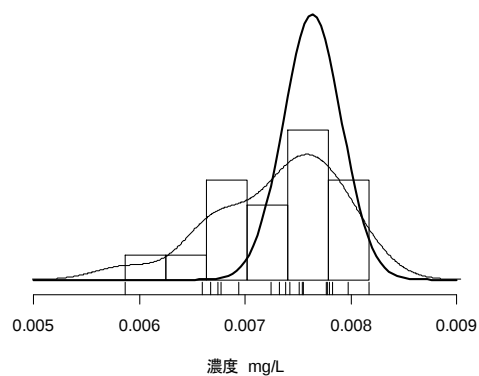


図 S2-4 試料 B

2. 3 鉛 1 回目

正規分布情報	
平均値	0.0244 mg/L
標準偏差	0.00120 mg/L
変動係数	4.92 %

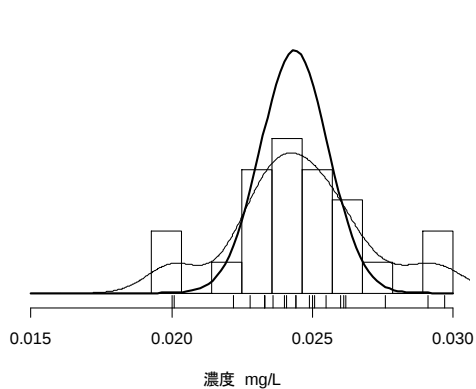


図 S2-5 試料 A

正規分布情報	
平均値	0.0295 mg/L
標準偏差	0.00134 mg/L
変動係数	4.54 %

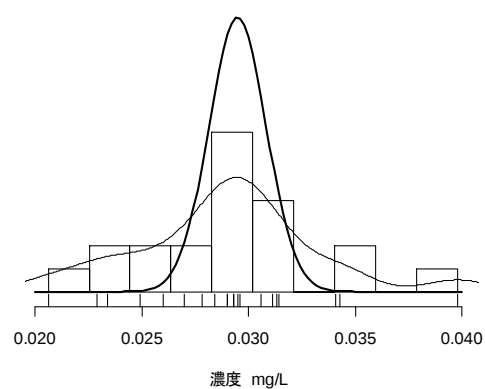


図 S2-6 試料 B

2. 4 鉛 2 回目

正規分布情報	
平均値	0.0247 mg/L
標準偏差	0.00111 mg/L
変動係数	4.49 %

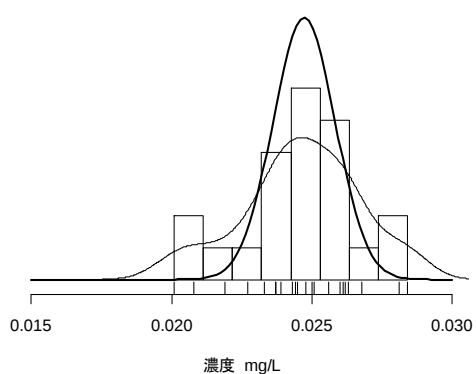


図 S2-7 試料 A

正規分布情報	
平均値	0.0282 mg/L
標準偏差	0.00212 mg/L
変動係数	7.52 %

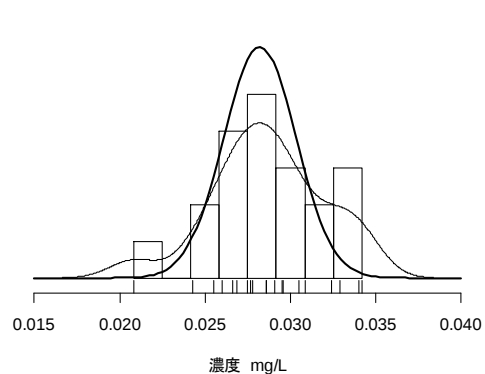


図 S2-8 試料 B

3. 試料A及び試料Bのユーデンプロット

3. 1 カドミウム 1回目

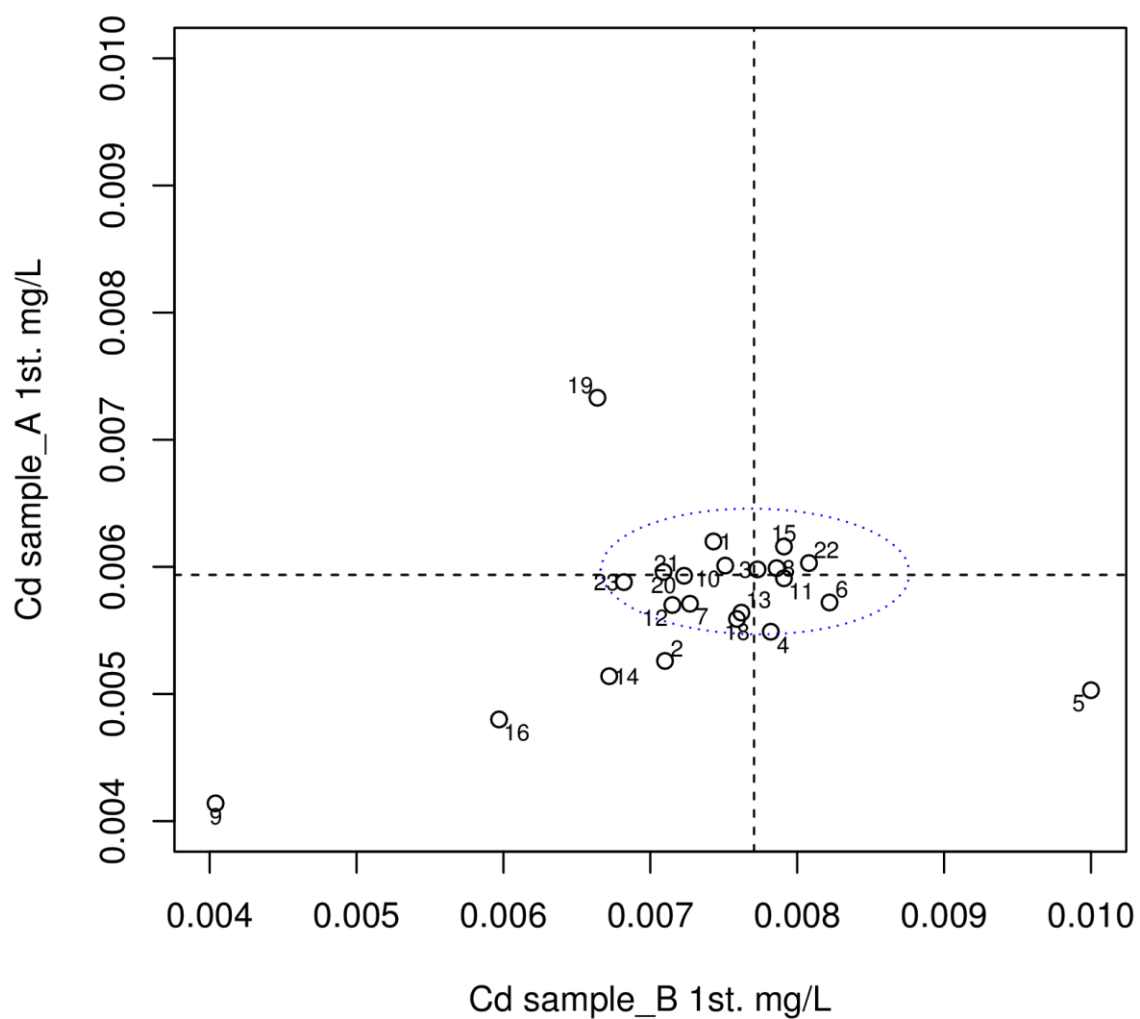


図 S3-1 カドミウム 1 回目の信頼域だ円入りユーデンプロット

3. 2 カドミウム 2回目

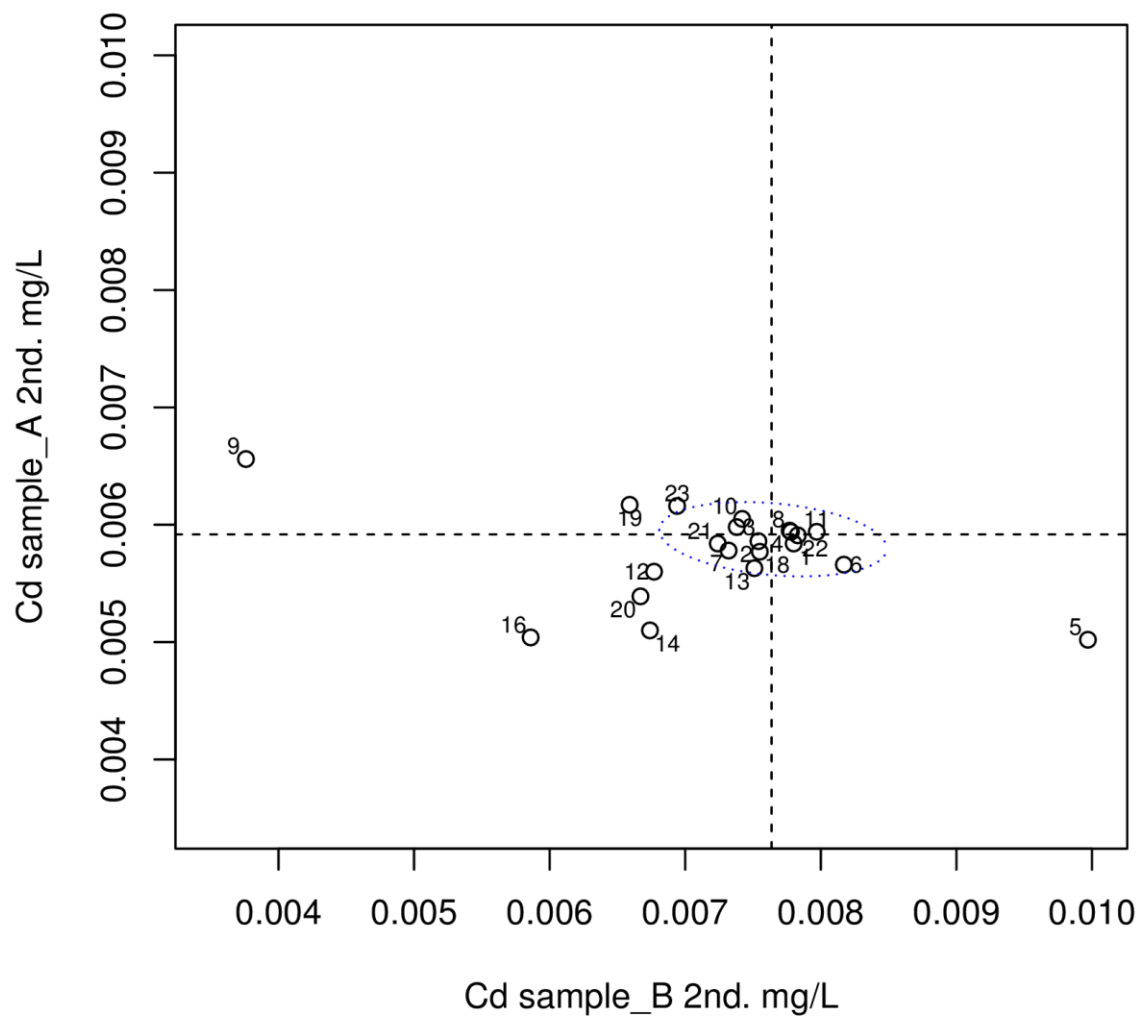


図 S3-2 カドミウム 2 回目の信頼域だ円入りリユードンプロット

3. 3 鉛 1 回目

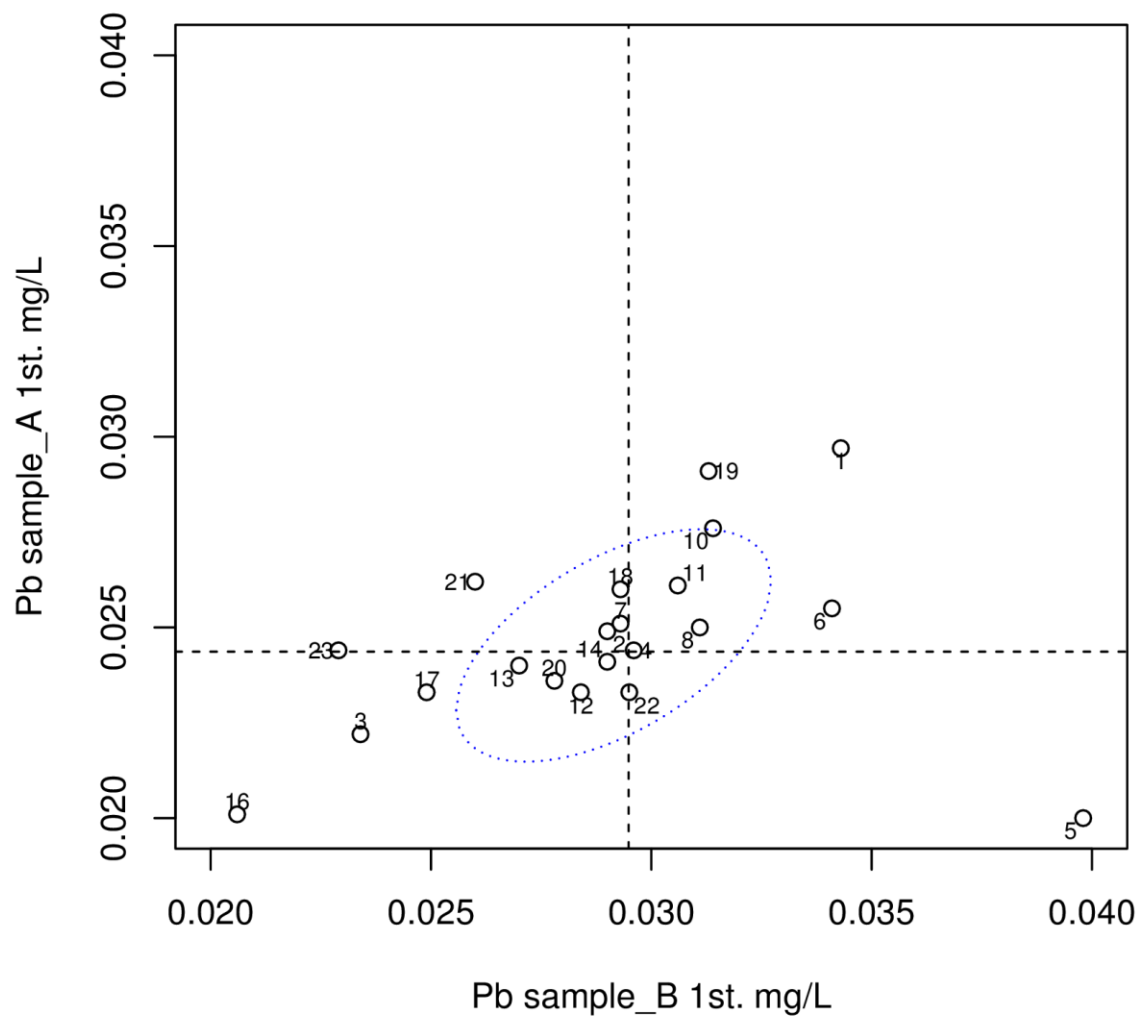


図 S3-3 鉛 1 回目の信頼域だ円入りユーデンプロット (拡大図)

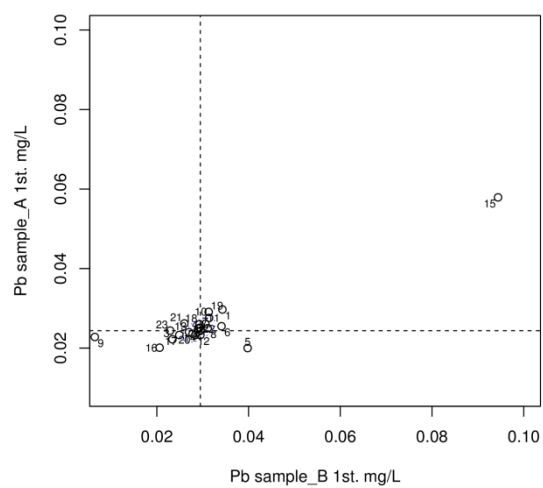


図 S3-4 鉛 1 回目の信頼域だ円入りユーデンプロット

3. 4 鉛 2 回目

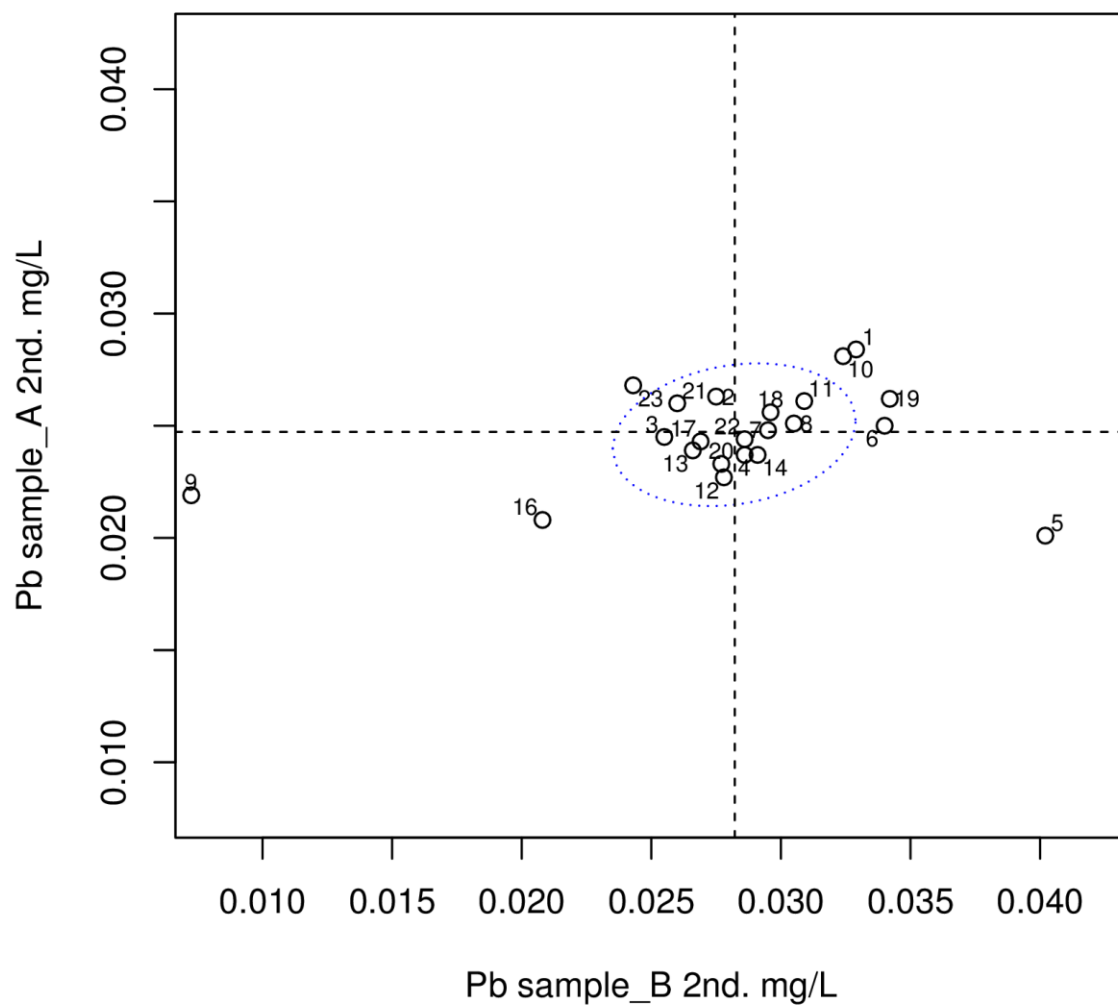


図 S3-5 鉛 2 回目の信頼域だ円入りユーデンプロット