

平成25年度精度管理結果報告書

(アンモニア・アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物)

平成25年11月
一般社団法人 静岡県計量協会
環境計量証明部会 技術グループ第1委員会

1. 実施年月

平成25年9月

2. 参加事業者数

24事業所

3. 配布試料

産業廃棄物処分場の排水を使用し、試料Aの方が薄くなるように希釈調整した。

4. 分析方法

分析方法は下記の分析方法から各事業所が選択して実施した。

| | アンモニア・アンモニウム化合物 | 事業所数 | 亜硝酸化合物及び硝酸化合物 | 事業所数 |
|---|------------------------------------|------|--|------|
| 1 | 規格42.2 イソ ^ト フェノール青吸光光度法 | 12 | 規格43.1 亜硝酸イオン | 18 |
| 2 | 規格42.3 中和滴定法 | 7 | 規格43.2.5 イソクロマトグラフ法 | 18 |
| 3 | 規格42.5 イソクロマトグラフ法 | 5 | 規格43.2.1 還元蒸留イソ ^ト フェノール青吸光光度法 | 1 |
| 4 | | | 規格43.2.3銅・カドミウム還元ナチルエチレンジアミン吸光光度法 | 5 |
| | 参加事業所数 | 24 | 参加事業所数 | 24 |

5. 分析結果

| | アンモニア・アンモニウム化合物 | | 亜硝酸化合物及び硝酸化合物 | |
|-----------|-----------------|------|---------------|------|
| | 試料A | 試料B | 試料A | 試料B |
| 報告数 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| 最大値(mg/L) | 11.1 | 15.7 | 22.1 | 24.4 |
| 最小値(mg/L) | 5.24 | 5.68 | 14.9 | 18.0 |
| 変動係数(%) | 7.4% | 5.8% | 6.7% | 7.1% |
| 中央値(mg/L) | 6.11 | 8.27 | 18.0 | 21.0 |

6. 評価結果

(1) 報告値の解析方法

各事業所の報告値からZスコアを算出した。この方法は、ISO/IEC17043付属書に記載されている統計手法である。Zスコアの算出にはメジアン及び正規四分位法(ロバスト法)を用いた。

(2) 判定基準

Zスコアの判定基準は、ISO/IEC17043に従い下記の通りとした。

| | |
|---------------|------|
| $ Z \leq 2$ | 満足 |
| $2 < Z < 3$ | 疑わしい |
| $3 \leq Z $ | 不満足 |

(3) Zスコアによる評価結果の概要

☆ アンモニア・アンモニウム化合物

| Zスコアの範囲 | 試料A | 試料B | 試験所間 | 試験所内 |
|---------------|-----|-----|------|------|
| $ Z \leq 2$ | 23 | 18 | 20 | 22 |
| $2 < Z < 3$ | 0 | 4 | 2 | 0 |
| $3 \leq Z $ | 1 | 2 | 2 | 2 |

☆ 亜硝酸化合物及び硝酸化合物

| Zスコアの範囲 | 試料A | 試料B | 試験所間 | 試験所内 |
|---------------|-----|-----|------|------|
| $ Z \leq 2$ | 20 | 22 | 23 | 21 |
| $2 < Z < 3$ | 3 | 2 | 1 | 1 |
| $3 \leq Z $ | 1 | 0 | 0 | 2 |

① 試料、試験所間、または試験所内のZスコアについての単純評価

試料と試験所間のZスコアに関しては、

$3 \leq Z$ の場合は大きい方に偏っている。

$Z \leq -3$ の場合は小さい方に偏っている。

また、試験所内のZスコアに関しては、

$3 \leq |Z|$ の場合はばらつきが大きい。

(4) 各事業所報告値の統計解析結果について

(アンモニア・アンモニウム化合物)

・ 試料Aは23事業所が『満足』、0事業所が『疑わしい』、1事業所が『不満足』であった。試料Bは18事業所が『満足』、4事業所が『疑わしい』、2事業所が『不満足』であった。試料Aに比べ試料Bのほうで偏りがみられた。また、試験所間でも偏りがみられた。

・ 分析方法による差は見られなかった。

・ 分析日が早い事業所は報告値が高く、遅い事業所は報告値が低い傾向が見られた。試料の保存処理をしなかったこと、分析期間を特に定めなかったことにより、窒素の形態が分解変化したことが原因と考えられる。

(亜硝酸化合物及び硝酸化合物)

・ 試料Aは20事業所が『満足』、3事業所が『疑わしい』、1事業所が『不満足』であった。試料Bは22事業所が『満足』、2事業所が『疑わしい』であった。試料Aのほうで偏りがみられた。また、試験所内のばらつきがみられた。

・ 分析方法による差は見られなかった。

・ アンモニア・アンモニウム化合物とは逆に分析日が早い事業所は報告値が低く、遅い事業所は報告値が高い傾向が見られた。アンモニア態から亜硝酸・硝酸態の窒素に変化したものと考えられる。

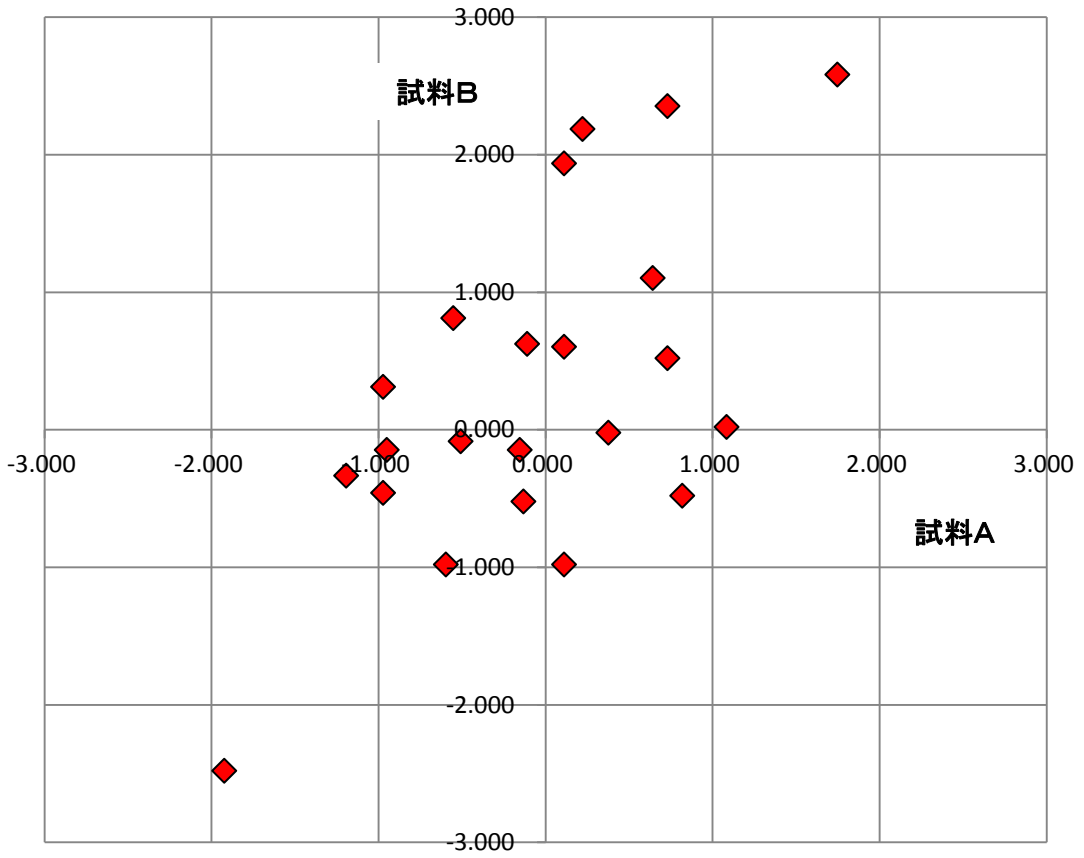
表1. アンモニア、アンモニウム化合物の測定値とZスコア

| 試料 番号 | 試料A(低濃度) | | | 試料B(高濃度) | | | 試験所間 | | | 試験所内 | | | 分析 方法 |
|-----------------|----------|----|--------|----------|----|--------|----------|----|--------|----------|----|--------|----------|
| | 報告値1 | 昇順 | Zスコア | 報告値2 | 昇順 | Zスコア | 報告値(1+2) | 昇順 | Zスコア | 報告値(2-1) | 昇順 | Zスコア | |
| 29 | 6.44 | 19 | 0.730 | 8.52 | 15 | 0.521 | 14.960 | 18 | 0.550 | 2.080 | 9 | -0.617 | 2 |
| 31 | 6.60 | 22 | 1.084 | 8.28 | 13 | 0.021 | 14.880 | 17 | 0.450 | 1.680 | 4 | -1.414 | 1 |
| 32 | 6.16 | 13 | 0.111 | 7.80 | 3 | -0.979 | 13.960 | 7 | -0.699 | 1.640 | 3 | -1.493 | 1 |
| 30 | 6.28 | 17 | 0.376 | 8.26 | 12 | -0.021 | 14.540 | 14 | 0.025 | 1.980 | 8 | -0.816 | 3 |
| 33 | 6.48 | 21 | 0.818 | 8.04 | 6 | -0.479 | 14.520 | 12 | 0.000 | 1.560 | 2 | -1.653 | 1 |
| 26 | 5.84 | 7 | -0.597 | 7.80 | 3 | -0.979 | 13.640 | 3 | -1.099 | 1.960 | 6 | -0.856 | 1 |
| 28 | 6.16 | 13 | 0.111 | 9.20 | 20 | 1.938 | 15.360 | 20 | 1.049 | 3.040 | 22 | 1.294 | 3 |
| 12 | 5.88 | 9 | -0.509 | 8.23 | 11 | -0.083 | 14.110 | 10 | -0.512 | 2.350 | 11 | -0.080 | 2 |
| 11 | 6.05 | 11 | -0.133 | 8.02 | 5 | -0.521 | 14.070 | 8 | -0.562 | 1.970 | 7 | -0.836 | 1 |
| 10 | 5.24 | 1 | -1.924 | 7.08 | 2 | -2.479 | 12.320 | 2 | -2.748 | 1.840 | 5 | -1.095 | 1 |
| 5 | 5.50 | 2 | -1.349 | 5.68 | 1 | -5.396 | 11.180 | 1 | -4.172 | 0.180 | 1 | -4.400 | 1 |
| 1 | 5.86 | 8 | -0.553 | 8.66 | 18 | 0.813 | 14.520 | 12 | 0.000 | 2.800 | 20 | 0.816 | 3 |
| 3 | 6.40 | 18 | 0.641 | 8.80 | 19 | 1.104 | 15.200 | 19 | 0.849 | 2.400 | 13 | 0.020 | 1 |
| 4 | 5.67 | 4 | -0.973 | 8.42 | 14 | 0.313 | 14.090 | 9 | -0.537 | 2.750 | 19 | 0.717 | 2 |
| 9 | 6.44 | 19 | 0.730 | 9.40 | 22 | 2.354 | 15.840 | 22 | 1.649 | 2.960 | 21 | 1.135 | 1 |
| 7 | 6.90 | 23 | 1.747 | 9.51 | 23 | 2.583 | 16.410 | 23 | 2.361 | 2.610 | 18 | 0.438 | 3 |
| 8 | 11.1 | 24 | 11.035 | 15.7 | 24 | 15.479 | 26.800 | 24 | 15.338 | 4.600 | 24 | 4.400 | 1 |
| 19 | 5.68 | 6 | -0.951 | 8.20 | 9 | -0.146 | 13.880 | 6 | -0.799 | 2.520 | 16 | 0.259 | 1 |
| 16 | 6.04 | 10 | -0.155 | 8.20 | 9 | -0.146 | 14.240 | 11 | -0.350 | 2.160 | 10 | -0.458 | 2 |
| 23 | 6.16 | 13 | 0.111 | 8.56 | 16 | 0.604 | 14.720 | 16 | 0.250 | 2.400 | 13 | 0.020 | 2 |
| 18 | 5.67 | 4 | -0.973 | 8.05 | 7 | -0.458 | 13.720 | 5 | -0.999 | 2.380 | 12 | -0.020 | 2 |
| 22 | 6.21 | 16 | 0.221 | 9.32 | 21 | 2.188 | 15.530 | 21 | 1.262 | 3.110 | 23 | 1.434 | 3 |
| 24 | 6.06 | 12 | -0.111 | 8.57 | 17 | 0.625 | 14.630 | 15 | 0.137 | 2.510 | 15 | 0.239 | 2 |
| 15 | 5.57 | 3 | -1.194 | 8.11 | 8 | -0.333 | 13.680 | 4 | -1.049 | 2.540 | 17 | 0.299 | 1 |
| Q ₁ | 5.800 | | | 8.048 | | | 13.940 | | | 1.968 | | | |
| Q ₂ | 6.110 | | | 8.270 | | | 14.520 | | | 2.390 | | | |
| Q ₃ | 6.410 | | | 8.695 | | | 15.020 | | | 2.645 | | | |
| IQR | 0.610 | | | 0.648 | | | 1.080 | | | 0.678 | | | |
| IQR × 0.7413 | 0.452 | | | 0.480 | | | 0.801 | | | 0.502 | | | |
| 変動係 数 % | 7.4 | | | 5.8 | | | 5.5 | | | 21.0 | | | |

表2. 亜硝酸化合物及び硝酸化合物の測定値とZスコア

| 試料 番号 | 試料A(低濃度) | | | 試料B(高濃度) | | | 試験所間 | | | 試験所内 | | | 分 析 方 法 |
|-----------------|----------|------|--------|----------|------|--------|--------|----------|--------|-------|----------|--------|------------------|
| | No | 報告値1 | 昇順 | Zスコア | 報告値2 | 昇順 | Zスコア | 報告値(1+2) | 昇順 | Zスコア | 報告値(2-1) | 昇順 | |
| 29 | 17.8 | 8 | -0.166 | 21.2 | 15 | 0.135 | 39.000 | 13 | 0.068 | 3.400 | 21 | 1.099 | 1,2 |
| 31 | 15.4 | 3 | -2.158 | 18.0 | 1 | -2.023 | 33.400 | 2 | -1.833 | 2.600 | 10 | -0.500 | 1,2 |
| 32 | 18.8 | 18 | 0.664 | 21.8 | 19 | 0.540 | 40.600 | 18 | 0.611 | 3.000 | 14 | 0.300 | 4 |
| 30 | 15.8 | 4 | -1.826 | 18.6 | 3 | -1.619 | 34.400 | 3 | -1.493 | 2.800 | 12 | -0.100 | 1,2 |
| 33 | 18.1 | 14 | 0.083 | 21.0 | 12 | 0.000 | 39.100 | 14 | 0.102 | 2.900 | 13 | 0.100 | 4 |
| 26 | 17.8 | 8 | -0.166 | 20.8 | 11 | -0.135 | 38.600 | 12 | -0.068 | 3.000 | 14 | 0.300 | 4 |
| 28 | 18.2 | 16 | 0.166 | 21.2 | 15 | 0.135 | 39.400 | 16 | 0.204 | 3.000 | 14 | 0.300 | 1,2 |
| 12 | 17.8 | 8 | -0.166 | 20.5 | 10 | -0.337 | 38.300 | 10 | -0.170 | 2.700 | 11 | -0.300 | 1,2 |
| 11 | 15.1 | 2 | -2.407 | 19.6 | 7 | -0.944 | 34.700 | 4 | -1.391 | 4.500 | 24 | 3.298 | 1,2 |
| 10 | 14.9 | 1 | -2.573 | 18.1 | 2 | -1.956 | 33.000 | 1 | -1.968 | 3.200 | 19 | 0.699 | 3 |
| 5 | 19.2 | 20 | 0.996 | 22.5 | 22 | 1.012 | 41.700 | 21 | 0.984 | 3.300 | 20 | 0.899 | 1,2 |
| 1 | 17.3 | 7 | -0.581 | 21.0 | 12 | 0.000 | 38.300 | 10 | -0.170 | 3.700 | 22 | 1.699 | 1,2 |
| 3 | 18.1 | 14 | 0.083 | 21.1 | 14 | 0.067 | 39.200 | 15 | 0.136 | 3.000 | 14 | 0.300 | 1,2 |
| 4 | 18.9 | 19 | 0.747 | 21.3 | 17 | 0.202 | 40.200 | 17 | 0.475 | 2.400 | 7 | -0.899 | 4 |
| 9 | 18.0 | 12 | 0.000 | 20.2 | 9 | -0.540 | 38.200 | 9 | -0.204 | 2.200 | 4 | -1.299 | 1,2 |
| 7 | 16.6 | 5 | -1.162 | 19.2 | 5 | -1.214 | 35.800 | 5 | -1.018 | 2.600 | 9 | -0.500 | 1,2 |
| 8 | 19.6 | 21 | 1.328 | 22.6 | 23 | 1.079 | 42.200 | 23 | 1.154 | 3.000 | 14 | 0.300 | 1,2 |
| 19 | 19.6 | 21 | 1.328 | 21.4 | 18 | 0.270 | 41.000 | 20 | 0.747 | 1.800 | 2 | -2.098 | 1,2 |
| 16 | 18.5 | 17 | 0.415 | 22.4 | 21 | 0.944 | 40.900 | 19 | 0.713 | 3.900 | 23 | 2.098 | 1,2 |
| 23 | 16.9 | 6 | -0.913 | 19.2 | 5 | -1.214 | 36.100 | 6 | -0.916 | 2.300 | 6 | -1.099 | 4 |
| 18 | 22.1 | 24 | 3.404 | 24.4 | 24 | 2.293 | 46.500 | 24 | 2.613 | 2.300 | 5 | -1.099 | 1,2 |
| 22 | 17.8 | 8 | -0.166 | 19.1 | 4 | -1.282 | 36.900 | 7 | -0.645 | 1.300 | 1 | -3.098 | 1,2 |
| 24 | 18.0 | 12 | 0.000 | 20.1 | 8 | -0.607 | 38.100 | 8 | -0.238 | 2.100 | 3 | -1.499 | 1,2 |
| 15 | 19.7 | 23 | 1.411 | 22.1 | 20 | 0.742 | 41.800 | 22 | 1.018 | 2.400 | 7 | -0.899 | 1,2 |
| Q ₁ | 17.200 | | | 19.500 | | | 36.700 | | | 2.375 | | | |
| Q ₂ | 18.000 | | | 21.000 | | | 38.800 | | | 2.850 | | | |
| Q ₃ | 18.825 | | | 21.500 | | | 40.675 | | | 3.050 | | | |
| IQR | 1.625 | | | 2.000 | | | 3.975 | | | 0.675 | | | |
| IQR × 0.7413 | 1.205 | | | 1.483 | | | 2.947 | | | 0.500 | | | |
| 変動係 数 % | 6.7 | | | 7.1 | | | 7.6 | | | 17.6 | | | |

アンモニア・アンモニウム化合物Zスコア散布図



亜硝酸化合物及び硝酸化合物Zスコア散布図

