

令和5年度環境測定分析 統一精度管理調査

模擬水質試料 (一般項目等の分析)

各説明項目の後ろに括弧で本編の関連ページ、または引用した資料を記載しました。

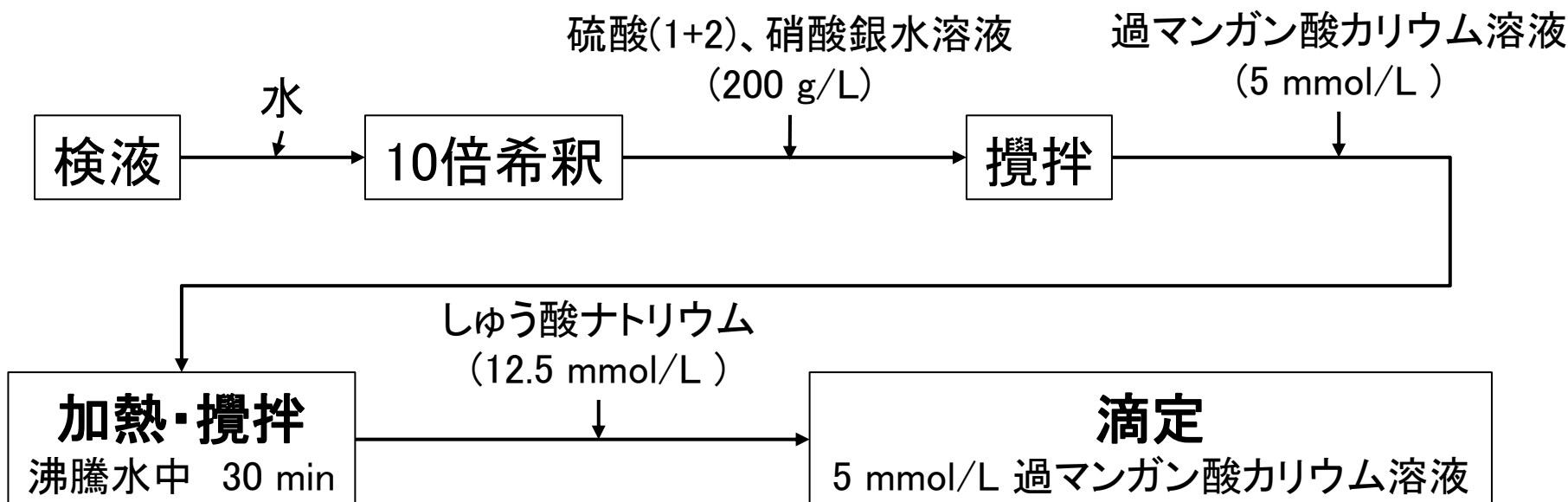
目次

1. COD	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	3
2. 全窒素	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	8
3. 亜硝酸性窒素	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	14
4. 硝酸性窒素	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	19

1. COD

CODの分析フロー

○滴定法(COD_{Mn}): JIS K 0102の17



硝酸銀溶液 (200 g/L) に変え、めのう乳鉢で良くすりつぶした硫酸銀の粉末を加えてもよい。

塩化物イオンの多い試料では、塩化物イオンの当量よりも多い量を加え、硝酸銀溶液 (500 g/L) 又は硝酸銀の粉末を用いてもよい。

外れ値の原因(COD) (本編23～24頁)

○想定される原因

- 記載間違い・計算間違い
 - 10倍希釈した試料中の濃度を記載すべきところ、希釈前の10倍の結果の報告等。
- 試料量が少ない
 - 試料量の適量100 mLよりも少ないこと(試料量25 mL等)。
(CODの値は試料量が適量よりも少ないと大きい値となる傾向がある)。

要因別の解析(COD) (本編25～26頁)

○試料量

- 平均値

試料量が適量より少ないと大きい値となる傾向。

- 適切な試料量の確認は重要：

JIS K 0102 の滴定法

COD値11 mg/L以上の場合、過マンガン酸カリウム残留量4.5～6.5 mLとなるよう試料量を調整し分取する必要あり。予備試験を行えば、最大量(100mL)分取する必要があるとわかる。

要因別の解析(COD) (本編27～29頁)

○銀塩の使用

- 硫酸銀(粉末)を使用した場合に、硝酸銀と比較して高い値になる傾向がある。
- 過去の結果においても同様であり、硝酸銀に比べ硫酸銀を使用した場合の平均値は高い結果となっている。
JISでは添加する銀塩として、硫酸銀、硝酸銀共に使用可となっている。

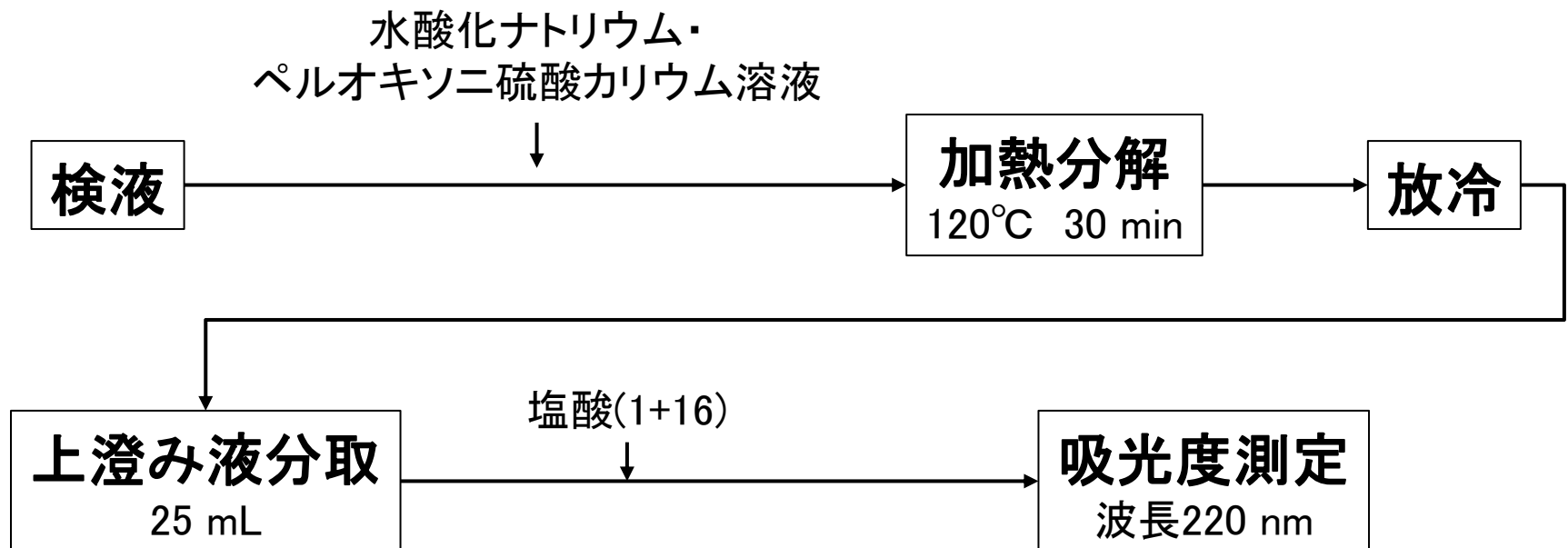
○過去の結果との比較

- 試料中の主なCOD源は年度によりラクトース又はグルコースと異なる。
- 室間精度CVは3.6～6.1%。
- いずれも良好な結果であった。

2. 全窒素

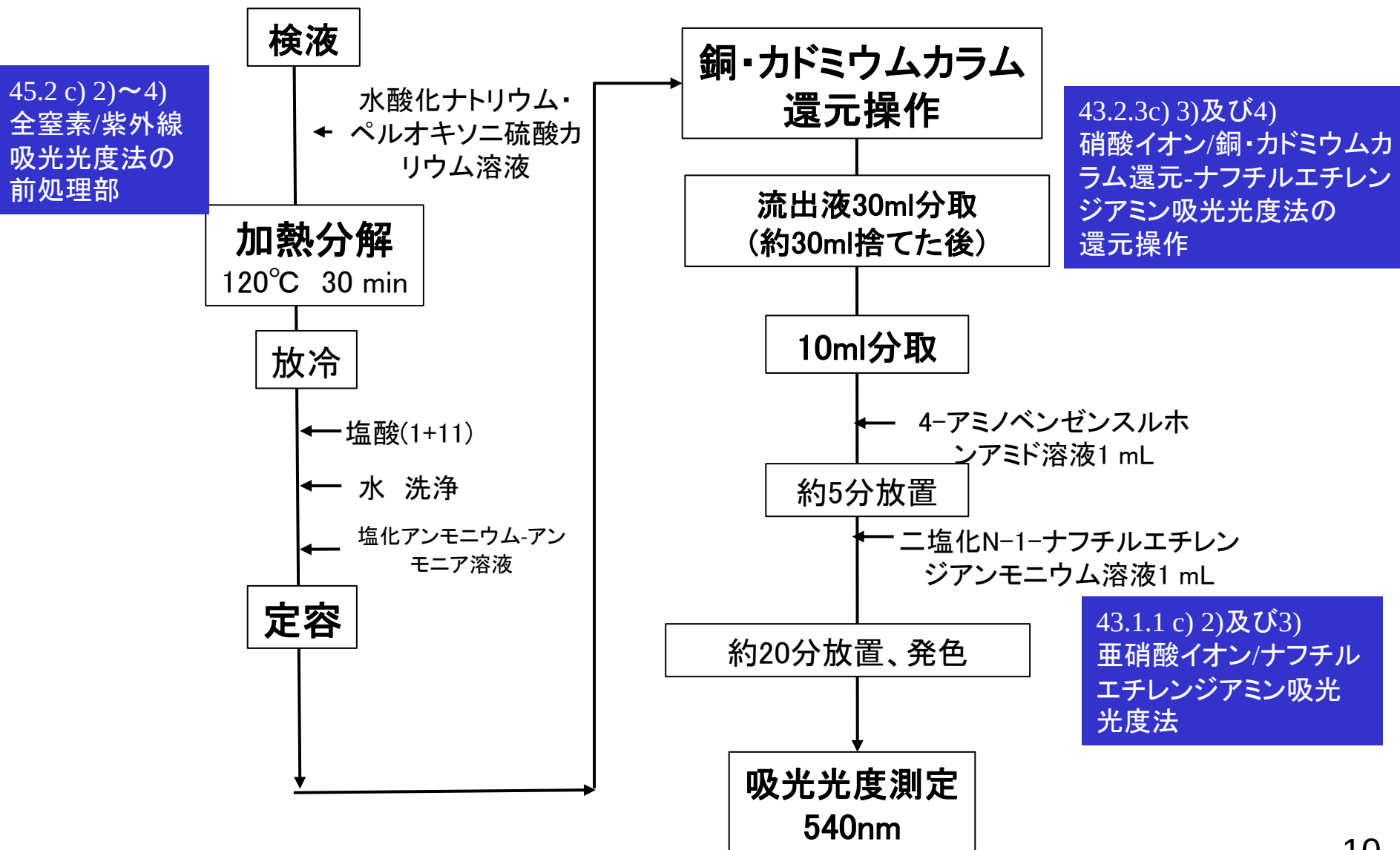
全窒素の分析フロー

○紫外線吸光光度法: JIS K 0102の45.2



全窒素の分析フロー

○銅・カドミウムカラム還元法: JIS K 0102の45.4



外れ値の原因(全窒素) (本編31～34頁)

○想定される原因

- 空試験値が大きい
 - 空試験応答値と試料応答値の比が0.1を超えたことが、Grubbsで大きい値や室内精度で大きい値となった原因と考えられる。
- 不適切な検量線
 - 「検量線の極端な低濃度域での定量」、「検量線が1点と少ない」等、Grubbsで小さい値となった原因と考えられる。「直線性のよくない検量線」「点数の少ない検量線」なども室内精度で大きい値となった原因と考えられる。
- 記載間違い・計算間違い
 - 応答値の報告、希釈前の値の報告があった。

要因別の解析（全窒素）（本編35、39～40頁）

○分析方法

- 紫外線吸光光度法、流れ分析法が多く、銅・カドミウムカラム還元法の回答は極めて少なく5回答。
 - 上記3方法とも平均値付近（平均値の0.95～1.05倍）に80%以上の回答があり、狭い分布となっている）。
 - 銅・カドミウムカラム還元法は紫外吸光光度法に比べ感度が高いが、操作が煩雑。簡便操作の流れ分析法の銅・カドミウム還元吸光光度法へ移行が進んだものと思われる。

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 紫外線吸光光度法	222	1.50	0.0543	3.63
2. 硫酸ヒドラジニウム還元法	0	－	－	－
3. 銅・カドミウムカラム還元法	5	1.47	0.0670	4.55
4. 流れ分析法	152	1.48	0.0451	3.04
5. その他	3	1.47	0.133	9.01

（注）偏り（平均値の差）は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率5%）。
精度の違い：1と5、4と5

要因別の解析(全窒素) (本編38頁)

○流れ分析法-還元率・酸化分解率・繰り返し性の確認

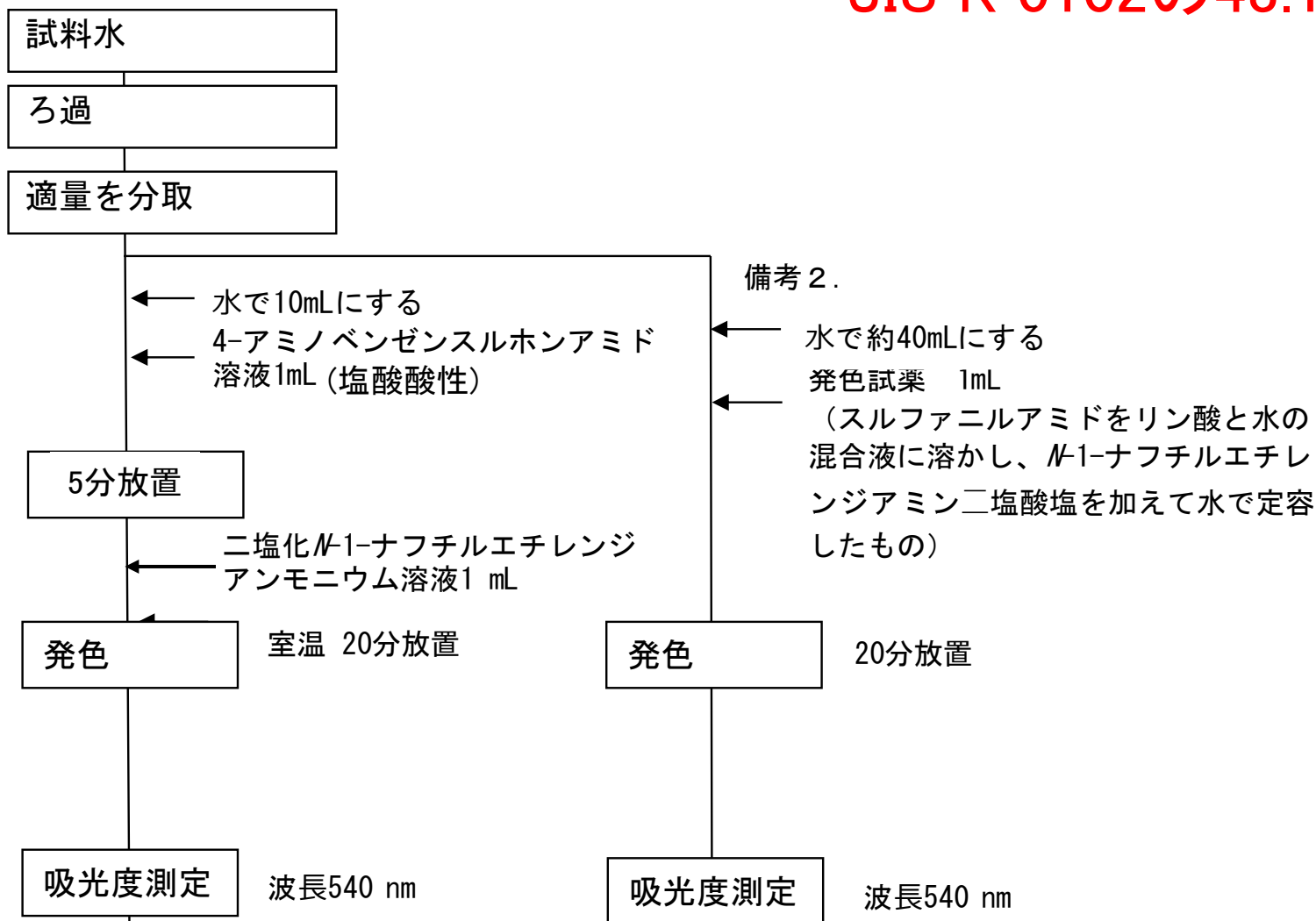
- 還元率の確認: 事前に硝酸性窒素標準液を用いて還元率の確認が必要 (カドミウム還元吸光光度法を適用する場合)。
実施率35.3%
 - 分解率の確認: 事前に尿素体窒素等を用いて分解率の確認が必要。
実施率 26.3%
 - 繰り返し性の確認: 検量線用の標準液を用いて繰り返し測定し、繰り返し性の確認が必要。
実施率 48.1%
- 実施率は半数以下であり、すべての機関での実施が望まれる。実試料は難分解性化合物を含む可能性も有るため事前確認は必須。

3. 亞硝酸性窒素

亜硝酸性窒素の分析フロー

○ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

JIS K 0102の43.1.1



外れ値の原因(亜硝酸性窒素)(本編42～45頁)

○想定される原因

- 不適切な検量線
 - 検量線の下限值付近で定量していた等でGrubbsで小さい値あるいはGrubbsで大きい値になったと考えられる。
- 計算間違い
 - 亜硝酸イオンから亜硝酸性窒素への換算を行わなかった(亜硝酸性イオン濃度に換算計数0.3045を乗じて亜硝酸性窒素濃度への換算を行う必要がある)、希釈前の10倍の濃度を報告していた等でGrubbsで大きい値になったと考えられる。
- 室内精度のばらつき: 11回答
 - 機器の調整不足も原因の一つではあったが、いずれも室内精度CVは10%以内におさまっており、室間精度が向上したことが一番の原因と考えられる。

要因別の解析（亜硝酸性窒素）（本編45、49頁）

○分析方法

- イオンクロマトグラフ法が最も多く、次いで、流れ分析法、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法。平均値の差、室間精度CVの有意差はあるが極めて小さく問題は無い。
- イオンクロマトグラフ法、流れ分析法ともに令和2年調査より回答数が増加しており、機器分析へのシフトがみられる。

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	55	0.103	0.00306	2.99
2. イオンクロマトグラフ法	221	0.102	0.00395	3.89
3. 流れ分析法	93	0.101	0.00304	3.01
4. その他	1	0.0997	—	—

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に見られる（危険率5%）。

平均値の差：1と3 精度の違い：2と3

要因別の解析(亜硝酸性窒素) (本編46、49頁)

○検量線の作成点数、範囲

- 平均値
10点以上の水準が高く、4点以上9点以下の水準は低い。
- 室間精度CV
4点未満の水準で大きく、4点以上9点以下の水準は小さい。

- 検量線点数を多く、範囲を広くとりすぎている場合もあった。
また、濃度が前回の1/10のため、イオンクロマト法で検量線の下限值付近での定量で棄却が散見。
- イオンクロマト法は比較的広い定量範囲を設定できるため検量線の高濃度標準液の影響を受けやすい。検量線の低濃度側で定量していた回答が多いため、適切な範囲での定量を行うこと。

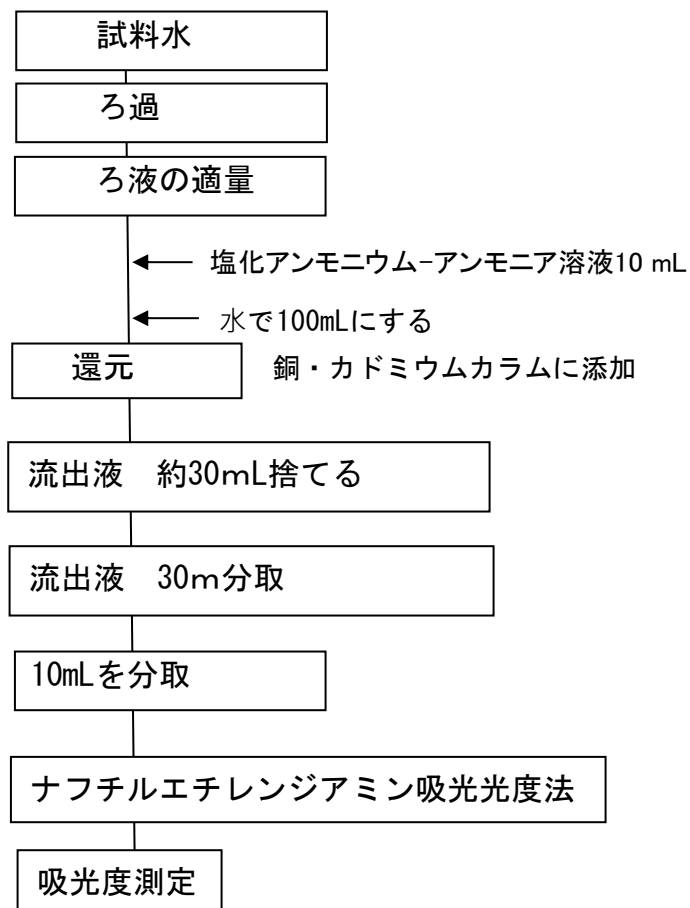
4. 硝酸性窒素

硝酸性窒素の分析フロー

○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 JIS K0102の43.2.3

A: 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の分析

B: 亜硝酸性窒素の分析



○ナフチルエチレンジアミン吸光光度法
○イオンクロマトグラフ法
○流れ分析法

硝酸性窒素量は差分で求める

= 操作A(硝酸性窒素+亜硝酸性窒素)
－ 操作B(亜硝酸性窒素)

測定影響に注意

亜硝酸性窒素量が多いと精度への影響大
煩雑な操作

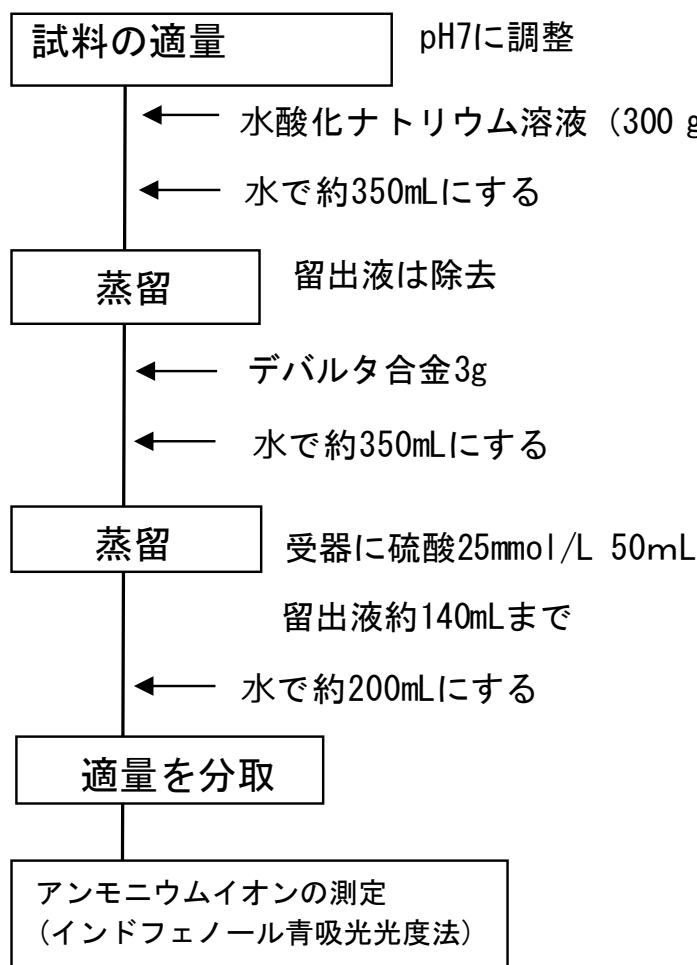
銅・カドミウムカラム還元の効率 (硝酸標準液を還元し、亜硝酸標準液との比較で確認。90%以上)

硝酸性窒素の分析フロー

○還元蒸留ーインドフェノール青吸光光度法 JIS K0102の43.2.1

A: 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の分析

B: 亜硝酸性窒素の分析



○ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

○イオンクロマトグラフ法

○流れ分析法

硝酸性窒素量は差分で求める

= 操作A(硝酸性窒素+亜硝酸性窒素)
- 操作B(亜硝酸性窒素)

測定影響 大

操作 煩雑

手分析

アンモニア性窒素の蒸留除去

亜硝酸、硝酸をアンモニアに還元

生成したアンモニアを留出 速度制御 5~7ml/min

亜硝酸性窒素は別の分析法との組み合わせ。

アンモニア性、亜硝酸性窒素量が多いと精度への影響大

外れ値の原因(硝酸性窒素)(本編48～50頁)

○想定される原因

- 不適切な検量線
 - 「直線性が悪い検量線」、「検量線の下限值付近での定量」、「検量線の上限值付近での定量」などが原因と考えられる。
- 計算間違い
 - 硝酸イオンから硝酸性窒素への換算を行わなかった(硝酸性イオン濃度に換算計数0.2259を乗じて硝酸性窒素濃度への換算を行う必要がある)、希釈前の10倍の濃度を報告していた等で、Grubbsで大きい値になったと考えられる。

外れ値の原因(硝酸性窒素)(本編48～50頁)

○想定される原因

- 前処理操作のばらつき
 - 希釈操作や蒸留の留出速度、手分析の条件の違い等で、室内精度で大きな値になったと考えられる。
- 測定装置の不具合
 - 送液ポンプの流量が不安定、ドリフトの発生等で、室内精度で大きな値になったと考えられる。
 - 流れ分析法については、測定間隔が短すぎて検出ピークがベースラインに下がりきらず、次のピークに重なる等で、室内精度で大きな値になったと考えられる。
 - 還元蒸留ーインドフェノール青吸光光度法は、蒸留操作などの手分析操作の再現性が不十分の可能性。

要因別の解析（硝酸性窒素）（本編51頁）

○分析方法

- イオンクロマトグラフ法と流れ分析法が回答数の69%と27%で合計96%と回答数のほとんどを占めた。
- 偏りおよび室間精度の違いは水準間で見られなかった。

分析方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 還元蒸留－インドフェノール青吸光光度法	4	0.986	0.00959	0.973
2. 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	9	0.982	0.0226	2.30
3. イオンクロマトグラフ法	255	0.993	0.0237	2.39
4. 流れ分析法	99	0.998	0.0229	2.30
5. 還元蒸留－サリチル酸－インドフェノール青吸光光度法	0	－	－	－

（注）偏り（平均値の差）及び精度の違いは水準間に見られない（危険率5%）。

要因別の解析（硝酸性窒素）（本編52～53頁）

○過去の結果との比較

- 今年度結果

低濃度条件だが室間精度が最も小さく、平均値も添加濃度に極めて近い非常に良好な結果。

- 試料条件と分析操作性の向上が原因と思われる。
- 試料条件について：亜硝酸性窒素濃度が1/10、アンモニア性窒素が添加無しなど、測定妨害となりうる共存窒素物質の濃度が低いことが寄与していると思われる。
- 分析操作性の向上について：簡便操作のイオンクロマトグラフ法と流れ分析法の回答数率が合計で90%を超え、棄却率も低い。