

# 平成21年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

排水試料  
(COD等の分析)

|            |    |
|------------|----|
| 平成22年7月 8日 | 岡山 |
| 平成22年7月14日 | 東京 |
| 平成22年7月21日 | 大阪 |
| 平成22年7月26日 | 仙台 |
| 平成22年8月 3日 | 福岡 |

# 試料

- ・基本精度管理調査  
3回の併行測定

- ・分析対象項目  
COD  
全窒素  
硝酸性窒素

- ・共通試料1  
模擬排水試料

# 試料

## ○各原液の調製

ラクトースー水和物溶液 (70g/L)

グリシン溶液 (37.8g/L)

硝酸カリウム溶液 (63g/L)

トリポリリン酸ナトリウム溶液 (10.5g/L)

塩化ナトリウム溶液 (1050g/L) を調製

## ○各原液1Lを合わせ、水を加えて350Lとする

## ○混合・均一化

## ○500mlポリエチレン製の瓶に約500mLを入れる

## ○参加機関へは瓶を各1個送付

# 試料

## ○分析試料中の濃度

COD (133mg/L) : 参加機関の分析結果の平均値  
全窒素 45 mg/L  
硝酸性窒素 25 mg/L  
(全燐 7.5 mg/L)  
(塩化ナトリウム 3000mg/L)

## ○濃度

COD、全窒素及び硝酸性窒素の排水基準値程度

(注) 排水基準 「COD」 160mg/L(日間平均120mg/L)

「全窒素」 120mg/L(日間平均60mg/L)

「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」  
100mg/L

「硝酸性窒素」は、

「アンモニア性窒素に0.4を乗じたもの、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素の合計量」としての基準

# 分析方法 (推奨方法)

**「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水  
基準に係る検定方法」  
(昭和49年環境庁告示64号)  
に定める方法**

# 分析方法 (推奨方法)

| 分析方法        |                                | COD | 全窒素 | 硝酸性窒素 |
|-------------|--------------------------------|-----|-----|-------|
| 滴定法         |                                | ○   |     |       |
| 吸光光度法       | 総和法                            |     | ○   |       |
|             | 紫外吸光光度法                        |     | ○   |       |
|             | 還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法            |     |     | ○     |
|             | 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 |     |     | ○     |
| イオンクロマトグラフ法 |                                |     |     | ○     |

(注) ○：排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法に定める方法

# 回答数等

外れ値等により棄却した回答数

| 分析項目  | 回答数 | 棄却数   |      |        |    | 棄却率<br>%  |
|-------|-----|-------|------|--------|----|-----------|
|       |     | n ≠ 3 | N D等 | Grubbs | 計  |           |
| C O D | 459 | 0     | 0    | 5      | 5  | 1.1( 1.1) |
| 全窒素   | 401 | 0     | 0    | 11     | 11 | 2.7( 2.7) |
| 硝酸性窒素 | 400 | 0     | 0    | 12     | 12 | 3.0( 3.0) |

(注) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

( ) 内は統計的外れ値 (Grubbsの検定による外れ値) の棄却率を示す。

# 棄却限界値と平均値

| 分析項目  | Grubbsの検定     |               | (参考)                     |
|-------|---------------|---------------|--------------------------|
|       | 下限値<br>(mg/L) | 上限値<br>(mg/L) | 外れ値棄却<br>後の平均値<br>(mg/L) |
| C O D | 105           | 161           | 133                      |
| 全窒素   | 36.3          | 53.0          | 44.6                     |
| 硝酸性窒素 | 20.6          | 27.9          | 24.3                     |



# 室間精度等

外れ値棄却前後の平均値及び精度等

(室間精度等)

| 分析項目  | 棄却 | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度           |      | 最小値<br>(mg/L) | 最大値<br>(mg/L) | 中央値<br>(mg/L) | 調製濃度<br>(設定値)<br>(mg/L) |
|-------|----|-----|---------------|----------------|------|---------------|---------------|---------------|-------------------------|
|       |    |     |               | S.D.<br>(mg/L) | CV % |               |               |               |                         |
| C O D | 前  | 459 | 133           | 10.1           | 7.6  | 31.0          | 182           | 132           | -                       |
|       | 後  | 454 | 133           | 7.38           | 5.5  | 115           | 159           | 132           |                         |
| 全窒素   | 前  | 401 | 44.7          | 5.14           | 11.5 | 10.1          | 124           | 44.7          | 45                      |
|       | 後  | 390 | 44.6          | 2.20           | 4.9  | 36.9          | 51.6          | 44.7          |                         |
| 硝酸性窒素 | 前  | 400 | 24.7          | 7.75           | 31.3 | 5.68          | 115           | 24.3          | 25                      |
|       | 後  | 388 | 24.3          | 0.956          | 3.9  | 20.8          | 27.6          | 24.3          |                         |

(注) 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

# 室内精度等

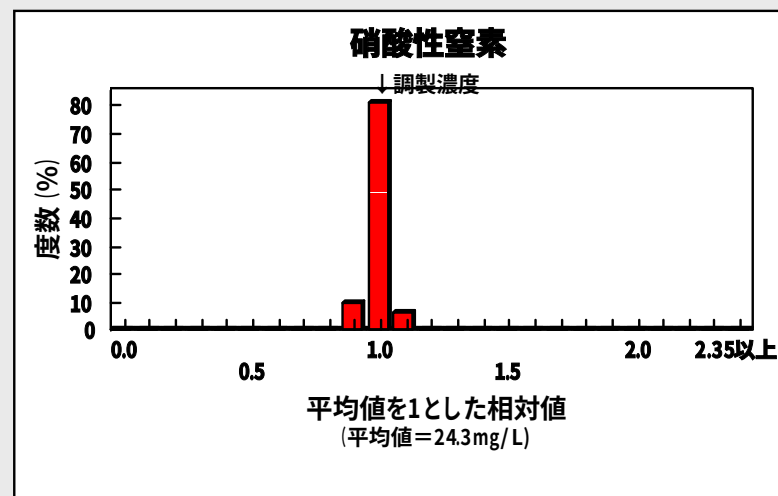
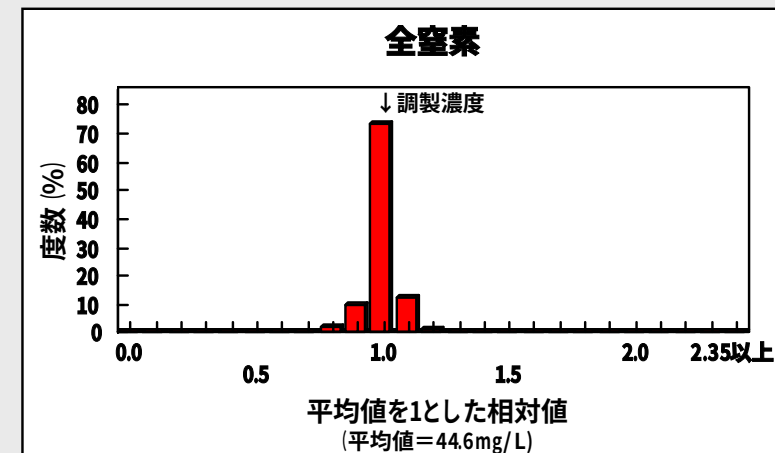
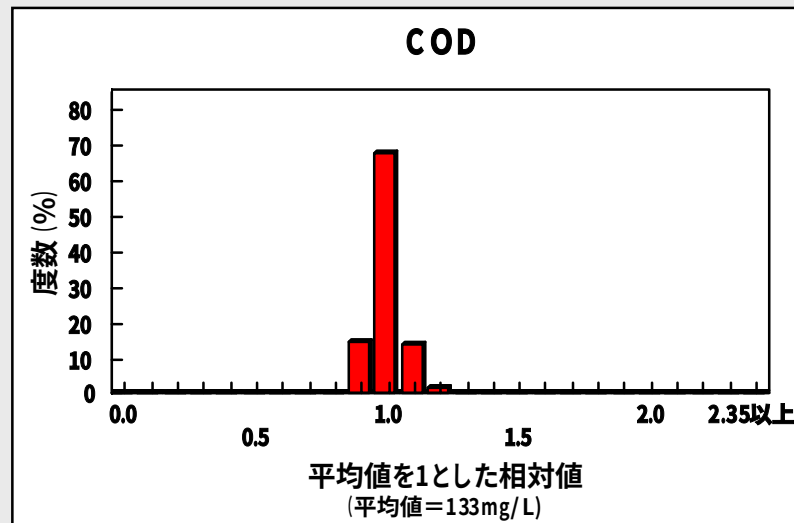
(室内精度)

| 分析項目  | 棄却 | 室内測定回数 | 回答数 | 室内併行測定精度*      |      | 室内併行測定精度 CV % |     |     |
|-------|----|--------|-----|----------------|------|---------------|-----|-----|
|       |    |        |     | S.D.<br>(mg/L) | CV % | 最小値           | 最大値 | 中央値 |
| COD   | 後  | 3      | 454 | 1.92           | 1.4  | 0             | 4.2 | 0.5 |
| 全窒素   | 後  | 3      | 390 | 0.903          | 2.0  | 0             | 6.3 | 0.7 |
| 硝酸性窒素 | 後  | 3      | 388 | 0.387          | 1.6  | 0             | 6.1 | 0.4 |

(注1) 「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「 $n \neq 3$ 」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

(注2) \*:分散分析の結果を示している。

# ヒストグラム



# 分析方法別回答数 (COD)

| 分析方法   | 回答数 | 棄却された回答数 |       |        |      |   |
|--------|-----|----------|-------|--------|------|---|
|        |     | n ≠ 3    | N D 等 | Grubbs |      | 計 |
|        |     |          |       | 小さな値   | 大きな値 |   |
| 1. 滴定法 | 459 | 0        | 0     | 3      | 2    | 5 |
| 2. その他 | 0   | -        | -     | -      | -    | - |
| 合計     | 459 | 0        | 0     | 3      | 2    | 5 |

# 分析フロー (COD)

試料の適量

JIS K 0102の17

←水

100mL とする

←硝酸銀溶液 (200g/L)

←硫酸 (1+2) 10mL

← 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液 10mL

振り混ぜ

沸騰水浴 30 分間

←しゅう酸ナトリウム溶液 (12.5mmol/L) 10mL

滴定 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液  
わずかに赤い色まで

# 分析フロー (COD)

## CODの算出

$$\text{COD}(\text{mg/L}) = (a - b) \times f \times 1000 \times 0.2 / V$$

- a : 5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の滴定量(mL)
- b : 空試験での5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の滴定量(mL)
- f : 5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液のファクター
- 0.2 : 5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液1mLの酸素相当量
- V : 試料(mL)

# 外れ値の原因 (COD)

## 外れ値 5

○計算間違い 2回答

○試料が不適 2回答

試料量 (10mL) が多い : 小さい値

試料量 (5mL) が少ない : 大きい値  
(銀の使用が多くばらつきが大きい)

＊参加機関の平均値が133mg/L・・・試料の分取量7mL程度  
滴定値4.5mLとして、 $4.5 \times 1000 \times 0.2 \div 133 = 6.8$  (約7mL)

○記載間違いの可能性 1回答

# 外れ値の原因 (COD)

| 機関名 | 測定値    | 試料量  | 銀の種類            | 添加量        |                                |
|-----|--------|------|-----------------|------------|--------------------------------|
| A   | 182    | 8    | 1.硝酸銀溶液         | 5ml        |                                |
| B   | 103.3  | 10   | 1.硝酸銀溶液         | 5ml        |                                |
| C   | 170.7  | 5    | 4.硝酸銀溶液<br>+硝酸銀 | 5ml<br>20g |                                |
| D   | 50.8   | 17   | 1.硝酸銀溶液         | 5ml        |                                |
| E   | 31.0   | 7.5  | 1.硝酸銀溶液         | 5ml        |                                |
|     |        |      |                 |            |                                |
|     | 水浴中の温度 |      |                 | 算出値        | 原因                             |
|     | 初め     | 15分後 | 30分後            |            |                                |
|     | 98     | 98   | 98              | 127.8      | 計算間違い                          |
|     | 97.8   | 100  | 100             | 103        | 試料量が多い？                        |
|     | 100    | 100  | 100             | 170.6      | 測定値のばらつきが大きい。銀の使用量が多い。試料量が少ない？ |
|     | 100    | 100  | 100             | 50.8       | 試料量は正しいか？                      |
|     | 100    | 100  | 100             | 124.2      | 計算間違い                          |



# 要因別の解析 (COD)

外れ値等を棄却後の解析      分析結果に影響のあった要因

- ・ 分析機関区分
- ・ 分析機関の国際的な認証等の取得
- ・ 分析者の経験度：昨年度分析を行った試料数  
分析業務経験年数
- ・ 分析に要した日数
- ・ 室内測定精度 (CV%)
- ・ 分析方法
- ・ **試料量**
- ・ **銀の種類**
- ・ 反応時の水浴中の温度
- ・ **滴定量：試料**  
空試験
- ・ 空試験と試料の滴定量の比
- ・ 使用した水の種類

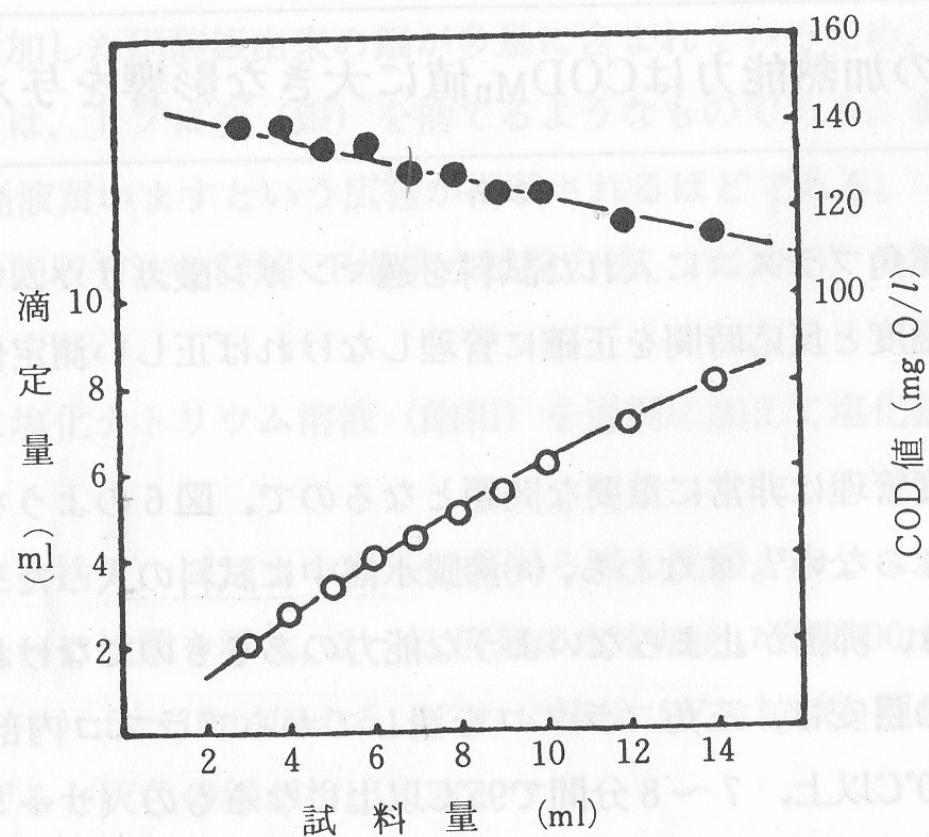
# 試料量に関する解析 (COD)

| 試料量 (mL)   | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度        |      |
|------------|-----|---------------|-------------|------|
|            |     |               | S.D. (mg/L) | CV % |
| 1. 5未満     | 3   | 136           | 4.67        | 3.4  |
| 2. 5～8     | 415 | 134           | 7.07        | 5.3  |
| 3. 8を超え～10 | 31  | 124           | 6.24        | 5.0  |
| 4. 10を超える  | 5   | 132           | 6.59        | 5.0  |

注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（両側危険率5%）。

平均値：1と3、3と4

# 試料量と滴定量およびCOD値の関係



—●— COD値, —○— 滴定量

図4 試料量と滴定量およびCOD値の関係

# 試料量に関する解析 (COD)

| 5ml未満        |     |      |                              |       |        |      |      |      |       |
|--------------|-----|------|------------------------------|-------|--------|------|------|------|-------|
| 機関名          | 測定値 | 試料量  | 銀の種類                         | 添加量   | 水浴中の温度 |      |      | 滴定値  | 算出値   |
|              |     |      |                              |       | 初め     | 15分後 | 30分後 |      |       |
| ア            | 131 | 0.5  | 1.硝酸銀溶液                      | 5ml   | 99.5   | 99.5 | 99.5 | 3.95 | 1309  |
| イ            | 136 | 2    | 1.硝酸銀溶液                      | 5.1ml | 100    | 100  | 100  | 2.02 | 136   |
| ウ            | 140 | 4    | 1.硝酸銀溶液                      | 10ml  | 95     | 95   | 95   | 4.17 | 140   |
| 10mlを超える     |     |      |                              |       |        |      |      |      |       |
| 機関名          | 測定値 | 試料量  | 銀の種類                         | 添加量   | 水浴中の温度 |      |      | 滴定値  | 算出値   |
|              |     |      |                              |       | 初め     | 15分後 | 30分後 |      |       |
| エ            | 133 | 20   | 1.硝酸銀溶液                      | 5ml   | 100.5  | 98   | 99   | 4.47 | 42.5  |
| オ            | 131 | 76.7 | 1.硝酸銀溶液                      | 5.5ml | 100    | 100  | 100  | 5.04 | 12.9* |
| カ            | 124 | 100  | 4.硝酸銀溶液200g/l、2ml+500g/l、5ml |       | 100    | 100  | 100  | 5.16 | 9.79  |
| キ            | 137 | 100  | 1.硝酸銀溶液                      | 2ml   | 100    | 99   | 100  | 4.14 | 6.83  |
| ク            | 136 | 100  | 4.硝酸銀溶液500g/l                | 15ml  | 98     |      | 98   | 5.11 | 9.68  |
| *希釈率をかけるとある。 |     |      |                              |       |        |      |      |      |       |

# 試料の滴定量に関する解析 (COD)

| 滴定量 (mL)  | 回答<br>数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度        |      |
|-----------|---------|---------------|-------------|------|
|           |         |               | S.D. (mg/L) | CV % |
| 1. 3未満    | 2       | 128           | -           | -    |
| 2. 3以上4未満 | 34      | 138           | 6.04        | 4.4  |
| 3. 4以上5未満 | 226     | 135           | 7.50        | 5.6  |
| 4. 5以上6未満 | 162     | 131           | 5.80        | 4.4  |
| 5. 6以上7未満 | 26      | 125           | 4.09        | 3.3  |
| 6. 7以上    | 4       | 129           | 15.2        | 11.8 |

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

平均値 : 2と3、2と4、2と5、2と6、3と4、3と5、4と5

精度 : 2と5、2と6、3と4、3と5、3と6、4と5、4と6、5と6

# 銀の種類に関する解析 (COD)

| 銀の種類              | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度        |      |
|-------------------|-----|---------------|-------------|------|
|                   |     |               | S.D. (mg/L) | CV % |
| 1. 硝酸銀溶液 (200g/L) | 349 | 132           | 7.14        | 5.4  |
| 2. 硝酸銀            | 48  | 133           | 8.40        | 6.3  |
| 3. 硫酸銀            | 36  | 137           | 7.66        | 5.6  |
| 4. その他            | 19  | 135           | 6.02        | 4.5  |

注1) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる（両側危険率5%）。

平均値：1と3

注2) 「その他」については、硝酸銀溶液(1000g/L)又は硝酸銀溶液(500g/L)である。

# 過去の結果との比較 (COD)

| 区分   | 想定している試料 | 試料中の主なCOD源 | 棄却 | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度           |       |
|------|----------|------------|----|-----|---------------|----------------|-------|
|      |          |            |    |     |               | S.D.<br>(mg/L) | CV %  |
| 9年度  | 環境水      | グルコース      | 前  | 491 | 9.49          | 1.25           | 13.2  |
|      |          |            | 後  | 481 | 9.42          | 0.545          | 5.8   |
| 13年度 | 環境水      | ラクトース      | 前  | 517 | 8.47          | 27.4           | 323.9 |
|      |          |            | 後  | 505 | 5.17          | 0.312          | 6.0   |
| 21年度 | 排水       | ラクトース      | 前  | 459 | 133           | 10.1           | 7.6   |
|      |          |            | 後  | 454 | 133           | 7.83           | 5.5   |

(注) 9年度は計算間違いや単位間違いは参加機関からの申し出により訂正しているが、13、21年度は訂正していない。このために大きな値の外れ値があった13年度の棄却前の精度は悪くなっている。

# 分析方法別回答数 (全窒素)

| 分析方法                               | 回答数 | 棄却された回答数 |       |        |      |    |
|------------------------------------|-----|----------|-------|--------|------|----|
|                                    |     | n ≠ 3    | N D 等 | Grubbs |      | 計  |
|                                    |     |          |       | 小さな値   | 大きな値 |    |
| 1. 総和法                             | 12  | 0        | 0     | 2      | 1    | 3  |
| 2. 紫外吸光光度法                         | 345 | 0        | 0     | 2      | 4    | 6  |
| 3~6. その他                           |     |          |       |        |      |    |
| 3. 銅・カドミウム還元<br>-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 | 8   | 0        | 0     | 0      | 0    | 0  |
| 4. 還元蒸留ケルダール法                      | 1   | 0        | 0     | 1      | 0    | 1  |
| 5. 熱分解法                            | 4   | 0        | 0     | 1      | 0    | 1  |
| 6. オートアナライザー及びCFA法                 | 31  | 0        | 0     | 0      | 0    | 0  |
| 合計                                 | 401 | 0        | 0     | 6      | 5    | 11 |

注) 「オートアナライザー及びCFA法」とわかるものを「6」に分類しているが、「2」中にもオートアナライザー又はCFA法を含む可能性がある。



# 分析フロー (全窒素)

## 総和法

(①と②の和による)

JIS K 0102の45.1

①「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の分析」

②「アンモニア性窒素及び有機性窒素の分析」

### A硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の分析

#### 「還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法」

試料の適量

中和

←水酸化ナトリウム溶液 (300g/L) 10mL

←沸騰石数個

←水

約350mLとする

蒸留 留液を捨てる

残留液

←デバル合金3g

←水

約350mLとする

蒸留 吸収液：硫酸 (25mmol/L) 50mL

留液約140mLまで

←水

200mLとする

適量を分取

アンモニウムイオンの測定

(インドフェノール青吸光光度法)

### Bアンモニア性窒素及び有機性窒素の分析

#### 「ケルダール法」

試料の適量

←硫酸10mL

←硫酸カリウム5g

←硫酸銅(II)五水和物2g

加熱

放冷

←水

約300mLとする

蒸留フラフ

←水酸化ナトリウム溶液(500g/L) 40mL

蒸留 吸収液：硫酸 (25mmol/L) 50mL

留液約140mLまで

←水

200mLとする

適量を分取

アンモニウムイオンの測定

(インドフェノール青吸光光度法)

# 分析フロー (全窒素)

## 紫外吸光光度法

J I S K 0 1 0 2 の 4 5 . 2

試料 (又は希釈試料)  
|  
分解瓶

50mL

←水酸化ナトリウム-ペルオキシ二硫酸カリウム溶液10mL  
加熱 約120°C、30分間

放冷

上澄み液25mLを分取

←塩酸(1+16)5mL  
(pH2~3とする)

吸光度測定  
(紫外吸光光度法)

# 外れ値の原因 (全窒素)

計算間違い 3回答

空試験値の補正をしていない 2回答

標準液の濃度の間違い 1回答

硝酸性・亜硝酸性窒素の値を窒素濃度に変換していない 1回答

その他

蒸留不足、還元不足

汚染 (器具の洗浄不足)

など

# 要因別の解析 (全窒素)

## 外れ値等を棄却後の解析 分析結果に影響のあった要因

- ・分析機関区分
- ・分析機関の国際的な認証等の取得
- ・分析者の経験度 : 昨年度分析を行った試料数  
分析業務経験年数
- ・分析に要した日数
- ・室内測定精度 (CV %)
- ・分析方法
- ・総和法 : 「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」の分析結果  
「アンモニア窒素及び有機性窒素」の分析結果
- ・紫外吸光光度法 : 分解瓶の種類  
空試験と試料の指示値の比  
試料と標準液の最高濃度の指示値の比
- ・使用した水の種類

# 室内測定精度に関する解析 (全窒素)

| C V (%)    | 回答<br>数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度       |      |
|------------|---------|---------------|------------|------|
|            |         |               | S.D.(mg/L) | CV % |
| 1. 2未満     | 342     | 44.6          | 2.07       | 4.6  |
| 2. 2以上 5未満 | 46      | 44.8          | 3.01       | 6.7  |
| 3. 5以上10未満 | 2       | 43.7          | -          | -    |
| 4. 10以上    | 0       | -             | -          | -    |

注) 偏り (平均値の差) は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる (両側危険率 5%)。

精度: 1と2

# 分析方法に関する解析 (全窒素)

| 分析方法                          | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度        |      |
|-------------------------------|-----|---------------|-------------|------|
|                               |     |               | S.D. (mg/L) | CV % |
| 1.総和法                         | 9   | 43.9          | 4.36        | 9.9  |
| 2.紫外吸光光度法                     | 339 | 44.7          | 2.11        | 4.7  |
| 3～6.その他                       |     |               |             |      |
| 3.銅・カドミウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 | 8   | 44.6          | 2.58        | 5.8  |
| 4.還元蒸留ケルダール法                  | 0   | -             | -           | -    |
| 5.熱分解法                        | 3   | 39.2          | 2.16        | 5.5  |
| 6.オートアナライザー及びCFA法             | 31  | 44.5          | 1.55        | 3.5  |

注1) 偏り（平均値の差）及び精度の違いは以下の水準間に認められる  
（両側危険率5%）。

平均値：2と5、3と5、5と6

精度：1と2、1と6、3と6

注2) 「オートアナライザー及びCFA法」とわかるものを「6」に分類しているが、「2」中にもオートアナライザー又はCFA法を含む可能性がある。

# 分析方法に関する解析 (全窒素)

## (総和法)

| 「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」の分析結果 (mg/L) | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度        |      |
|-----------------------------|-----|------------|-------------|------|
|                             |     |            | S.D. (mg/L) | CV % |
| 1. 20未満                     | 0   | -          | -           | -    |
| 2. 20～30 (設定濃度25mg/L)       | 9   | 43.9       | 4.36        | 9.9  |
| 3. 30以上                     | 0   | -          | -           | -    |

| 「アンモニア窒素及び有機性窒素」の分析結果 (mg/L) | 回答数 | 平均値 (mg/L) | 室間精度        |      |
|------------------------------|-----|------------|-------------|------|
|                              |     |            | S.D. (mg/L) | CV % |
| 1. 15未満                      | 1   | 38.7       | -           | -    |
| 2. 15～25 (設定濃度20mg/L)        | 7   | 43.7       | 3.68        | 8.4  |
| 3. 25以上                      | 1   | 50.5       | -           | -    |

## 過去の調査例 (全窒素)

| 年度<br>H. | 回答数 | 棄却<br>数 | 棄却後           |            | 設定値<br>B<br>mg/L | A/B  |
|----------|-----|---------|---------------|------------|------------------|------|
|          |     |         | 平均値 A<br>mg/L | 室間精度<br>σ% |                  |      |
| 11       | 501 | 21      | 1.37          | 9.3        | 1.35             | 1.01 |
| 13       | 491 | 34      | 0.415         | 9.3        | 0.40             | 1.04 |
| 21       | 401 | 11      | 44.6          | 4.9        | 45               | 0.98 |



# 過去の調査例 (全窒素)

## ○平成11年度

分析方法 紫外吸光光度法が76%

総和法が14%

総和法の方が棄却率が高く、室間精度も劣る

## ○平成13年度

分析方法 平成11年度と同じ

紫外吸光光度法 分解瓶の材質がガラス製で棄却が多い

## ○平成21年度

分析方法 紫外吸光光度法が86%

総和法が3.0%

総和法の回答が少なくなる

# 分析方法別回答数 (硝酸性窒素)

| 分析方法                              | 回答数 | 棄却された回答数 |       |        |      |    |
|-----------------------------------|-----|----------|-------|--------|------|----|
|                                   |     | n ≠ 3    | N D 等 | Grubbs |      | 計  |
|                                   |     |          |       | 小さな値   | 大きな値 |    |
| 1.還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法             | 13  | 0        | 0     | 0      | 0    | 0  |
| 2.銅・カドミウム還元<br>-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 | 67  | 0        | 0     | 2      | 0    | 2  |
| 3.イオンクロマトグラフ法                     | 302 | 0        | 0     | 5      | 4    | 9  |
| 4～6.その他                           |     |          |       |        |      |    |
| 4.還元蒸留 - 中和滴定法                    | 2   | 0        | 0     | 1      | 0    | 1  |
| 5.ブルシン吸光光度法                       | 2   | 0        | 0     | 0      | 0    | 0  |
| 6.オートアナライザー及びCFA法                 | 14  | 0        | 0     | 0      | 0    | 0  |
| 合計                                | 400 | 0        | 0     | 8      | 4    | 12 |

注) 「オートアナライザー及びCFA法」とわかるものを「6」に分類しているが、「1.」及び「2」の吸光光度法中にもオートアナライザー又はC F A法を含む可能性がある。

# 分析フロー (硝酸性窒素)

## 還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法

JIS K 0102の43.2.1

(①と②の差による)

①「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の分析」

②「亜硝酸性窒素の分析」

### A「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の分析」

試料の適量

中和

←水酸化ナトリウム溶液 (300g/L) 10mL

←沸騰石数個

←水

約350mLとする

蒸留 留液を捨てる

残留液

←デバルタ合金3g

←水

約350mLとする

蒸留 吸収液：硫酸 (25mmol/L) 50mL

留液約140mLまで

←水

200mLとする

(適量を分取)

インドフェノール青吸光光度法

### ②「亜硝酸性窒素の分析」

下記のいずれかの方法による

○ 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

# 分析フロー (硝酸性窒素)

## 銅・カドミウムカラム還元ーナフチルエチレンジアミン吸光光度法

JIS K 0102の43.2.3

(①と②の差による)

①「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の分析」

②「亜硝酸性窒素の分析」

### A「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の分析」

試料

|

ろ過

|

ろ液の適量

←塩化アンモニウム-アンモニア溶液10mL

|  
←水

100mLとする

|

還元 (Cu・Cdカラム)

|

流出液

|

10mLを分取

|

ナフチルエチレンジアミン (NEDA) 吸光光度法

|

吸光度測定

### ②「亜硝酸性窒素の分析」

下記のいずれかの方法による

○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

# 分析フロー (硝酸性窒素)

## イオンクロマトグラフ法

試料

|

JIS K 0102の43.2.5

ろ過

|

ろ液の適量

|

(試料の希釈)

|

イオンクロマトグラフへの注入

|

定量

# 外れ値の原因 (硝酸性窒素)

硝酸性・亜硝酸性イオンの値を窒素濃度に変換していない 4回答

計算間違い（希釈倍率を計算していない） 3回答

直線性ない（イオンクロマトグラフ） 1回答

感度不足（還元蒸留中和滴定） 1回答

標準液の濃度の間違い 1回答

銅・カドミウムカラムの還元率の低下 1回答

など

# 要因別の解析 (硝酸性窒素)

外れ値等を棄却後の解析    分析結果に影響のあった要因

- 分析機関区分
- 分析機関の国際的な認証等の取得
- 分析者の経験度    : 昨年度分析を行った試料数  
                                分析業務経験年数
- 分析に要した日数
- **室内測定精度 (CV%)**
- **分析方法**
- 還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法
  - : 「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」の分析結果
  - 「亜硝酸性窒素」の分析結果
- 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
  - : 「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」の分析結果
  - 「亜硝酸性窒素」の分析結果
- イオンクロマトグラフ法    : 前処理
  - 試料の希釈**
  - 装置の型式
  - 空試験と試料の指示値の比
  - 試料と標準液の最高濃度の指示値の比
- 使用した水の種類

# 室内測定精度に関する解析 (硝酸性窒素)

| C V (%)    | 回答<br>数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度        |      |
|------------|---------|---------------|-------------|------|
|            |         |               | S.D. (mg/L) | CV % |
| 1. 2未満     | 363     | 24.3          | 0.883       | 3.6  |
| 2. 2以上 5未満 | 22      | 24.0          | 1.56        | 6.5  |
| 3. 5以上10未満 | 3       | 23.6          | 2.95        | 12.5 |
| 4. 10以上    | -       | -             | -           | -    |

注) 偏り (平均値の差) は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる (両側危険率 5%)。

精度: 1と2、1と3



# 分析方法に関する解析 (硝酸性窒素)

| 分析方法                          | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度        |      |
|-------------------------------|-----|---------------|-------------|------|
|                               |     |               | S.D. (mg/L) | CV % |
| 1.還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法         | 13  | 24.0          | 1.68        | 7.0  |
| 2.銅・カドミウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法 | 65  | 24.3          | 1.05        | 4.3  |
| 3.イオンクロマトグラフ法                 | 293 | 24.2          | 0.873       | 3.6  |
| 4～6.その他                       |     |               |             |      |
| 4.還元蒸留 - 中和滴定法                | 1   | 23.6          | -           | -    |
| 5.ブルシン吸光光度法                   | 2   | 27.1          | -           | -    |
| 6.オートアナライザー及びCFA法             | 14  | 24.2          | 0.819       | 3.4  |

注1) 偏り（平均値の差）は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる（両側危険率5%）。

精度：1と2、1と3、1と6

注2) 「オートアナライザー及びCFA法」とわかるものを「6」に分類しているが、

「1.」及び「2.」の吸光光度法中にもオートアナライザー又はCFA法を含む可能性がある。

# 試料の希釈に関する解析

## (硝酸性窒素：イオンクロマトグラフ法)

| 希釈倍率       | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度        |      |
|------------|-----|---------------|-------------|------|
|            |     |               | S.D. (mg/L) | CV % |
| 1. 5未満     | 32  | 24.3          | 0.827       | 3.4  |
| 2. 5～10    | 43  | 24.3          | 0.772       | 3.2  |
| 3. 10～50   | 167 | 24.3          | 0.805       | 3.3  |
| 4. 50～100  | 20  | 23.9          | 0.589       | 2.5  |
| 5. 100～500 | 27  | 24.0          | 1.45        | 6.1  |
| 6. 500以上   | 0   | -             | -           | -    |

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

平均値：2と4、3と4

精度：1と5、2と5、3と5、4と5

# 過去の調査例（硝酸性窒素）

| 年度<br>H. | 項目                | 回答数 | 棄却数 | 棄却後           |             | 設定値<br>B<br>mg/L | A/B  |
|----------|-------------------|-----|-----|---------------|-------------|------------------|------|
|          |                   |     |     | 平均値 A<br>mg/L | 室間精度<br>CV% |                  |      |
| 10       | 硝酸性窒素及び<br>亜硝酸性窒素 | 348 | 42  | 0.792         | 5.7         | 0.80             | 0.99 |
| 11       | 硝酸性窒素             | 504 | 33  | 0.500         | 7.1         | 0.50             | 1.00 |
| 21       | 硝酸性窒素             | 400 | 12  | 24.3          | 3.9         | 25               | 0.97 |

# 過去の調査例 (硝酸性窒素)

## ○平成10年度 「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」

分析方法 イオンクロマトグラフ法 (51%)

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 (28%)

還元蒸留－インドフェノール青法

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

ナフチルエチレンジアミン吸光光度法＋ブルシン吸光光度法 それぞれ5～6%

## ○平成11年度 硝酸性窒素

分析方法 平成10年度とほぼ同様

平成10、11年度、今年度も共通した傾向

- ・イオンクロマトグラフ法と銅・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の室間精度はほぼ同等

- ・蒸留還元－インドフェノール青吸光光度法がやや室間精度が劣る

## ○平成21年度 「硝酸性窒素」

分析方法 イオンクロマトグラフ法 (76%)

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 (17%)

還元蒸留－インドフェノール青法(3%) など

イオンクロマトグラフ法が増え、

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が少なくなる