

# 令和2年度環境測定分析 統一精度管理調査 模擬排水試料

1. COD(詳細項目)
2. BOD(詳細項目)
3. 全窒素(詳細項目)
4. 亜硝酸性窒素(詳細項目)
5. 硝酸性窒素(詳細項目)
6. アンモニア性窒素(詳細項目)

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. 調査結果の概要 . . . . . 3
- 2. 個別の結果について
- 2. 1 COD . . . . . 13
- 2. 2 BOD . . . . . 17
- 2. 3 全窒素 . . . . . 26
- 2. 4 亜硝酸性窒素 . . . . . 34
- 2. 5 硝酸性窒素 . . . . . 42
- 2. 6 アンモニア性窒素 . . . . . 49

# 1. 調査結果の概要

# 1.1 調査対象(本編3、8頁)

- ・共通試料1: 模擬排水試料(本編3頁)

ラクトース水合物、グリシン、亜硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、及び塩化アンモニウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化したもの。

- ・基本精度管理調査(本編8頁): 3回の併行測定が必須

- ・分析対象項目(本編3頁)

- (1) COD
- (2) BOD
- (3) 全窒素
- (4) 亜硝酸性窒素
- (5) 硝酸性窒素
- (6) アンモニア性窒素

# 1.2 試料(本編4頁)

区分		分析対象項目等	共通試料濃度 (添加量)	備考
共通試料1	模擬排水試料	ラクトース水合物 グリシン 亜硝酸ナトリウム 硝酸カリウム 塩化アンモニウム	250 mg/L 50.0 mg/L 4.90 mg/L 72.0 mg/L 45.8 mg/L	(分析対象)

# 1.3 分析方法-1(本編6頁)

模擬排水試料(実施要領より抜粋) 環境庁告示第64号に定める方法による。

分析方法	COD	BOD(溶存酸素 の測定)
滴定法	○	
よう素滴定法		○
ミラー変法		○
隔膜電極法		○
光学式センサ法		○

# 1.3 分析方法—2(本編6頁)

模擬排水試料(実施要領より抜粋) 環境省告示第64号に定める方法による。

分析方法	全窒素	亜硝酸性窒素	硝酸性窒素	アンモニア性窒素
総和法	○			
紫外吸光光度法	○			
ナフチルエチレンジアミン吸光光度法		○		
還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法			○注)	
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			○注)	
インドフェノール青吸光光度法				○
中和滴定法				○
イオンクロマトグラフ法		○	○	○
流れ分析法	○	○	○	○
サリチル酸-インドフェノール青吸光光度法				○

○:環境庁告示第64号に定める方法

注)環境庁告示第64号では亜硝酸性窒素との合計値を求める方法となっている。

# 1.4 回答数等(本編13頁)

分析項目	回答数 <sup>*1</sup>	棄却数					計	棄却率 % <sup>*3</sup>
		N≠3	ND <sup>*2</sup>	Grubbs	平均値の 0.113倍以下	室内精 度 <sup>*2</sup>		
COD	449	1	0	7	0	6(1)	14	3.12
BOD	358	1	0	4	0	2	7	1.96
全窒素	406	1	0	3	0	4	8	1.97
亜硝酸性窒素	411	0	0	15	0	6(1)	21	5.11
硝酸性窒素	405	0	0	17	0	8(2)	25	6.17
アンモニア性窒素	378	1	0	16	0	3	20	5.29

\*1:Nが3に満たない回答を含む

\*2:ND等は検出下限未満及び0の回答を含むものである。

\*2:( )内はGrubbsの検定での棄却数を示す

\*3:棄却率=(棄却数÷回答数)×100

# 1.5 棄却限界値と平均値(本編14頁)

分析項目	Grubbsの検定		室内精度	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 CV%	外れ値等棄却後の 平均値(mg/L)
COD	141	190	3.82	166
BOD	34.9	303	20.7	169
全窒素	25.0	38.8	5.62	31.9
亜硝酸性窒素	0.841	1.16	4.09	0.998
硝酸性窒素	8.89	11.0	2.79	9.95
アンモニア性 窒素	8.94	15.1	6.68	12.0



# 1.6 空間精度等(本編16頁)

分析項目	棄却*	回答数	平均値 (mg/L)	空間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	設定濃度 (mg/L)
				SD (mg/L)	CV%				
COD	前	448	165	14.6	8.88	7.80	212	166	-
	後	435	166	6.33	3.82	144	187	166	
BOD	前	357	167	38.9	23.3	6.85	241	171	-
	後	351	169	35.1	20.7	64.6	241	172	
全窒素	前	405	31.9	2.02	6.32	23.6	46.2	32.0	32.3
	後	398	31.9	1.79	5.62	25.3	38.7	32.0	
亜硝酸性窒素	前	411	1.04	0.952	91.7	0.175	20.2	1.00	1.00
	後	390	0.998	0.0408	4.09	0.846	1.13	1.00	
硝酸性窒素	前	405	10.4	9.66	93.1	1.88	203	9.96	10.0
	後	380	9.95	0.278	2.79	8.89	11.0	9.96	
アンモニア性窒素	前	377	11.9	1.62	13.6	0.800	19.1	12.0	12.0
	後	358	12.0	0.803	6.68	9.11	14.8	12.0	

\*:Grubbs検定による外れ値、併行測定回数の3回に満たないのもの、平均値の0.113倍以下及び分析結果が「ND等」であるものを棄却したものの。

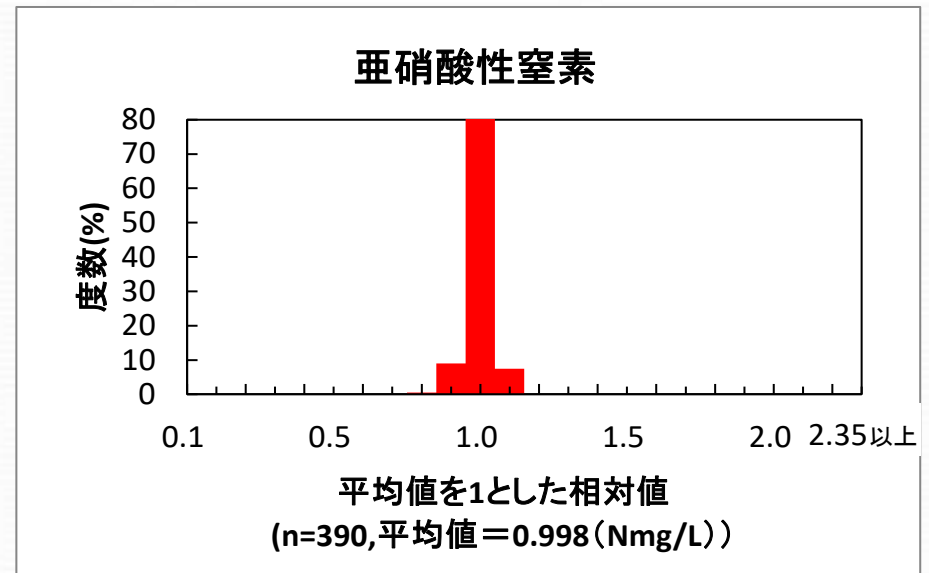
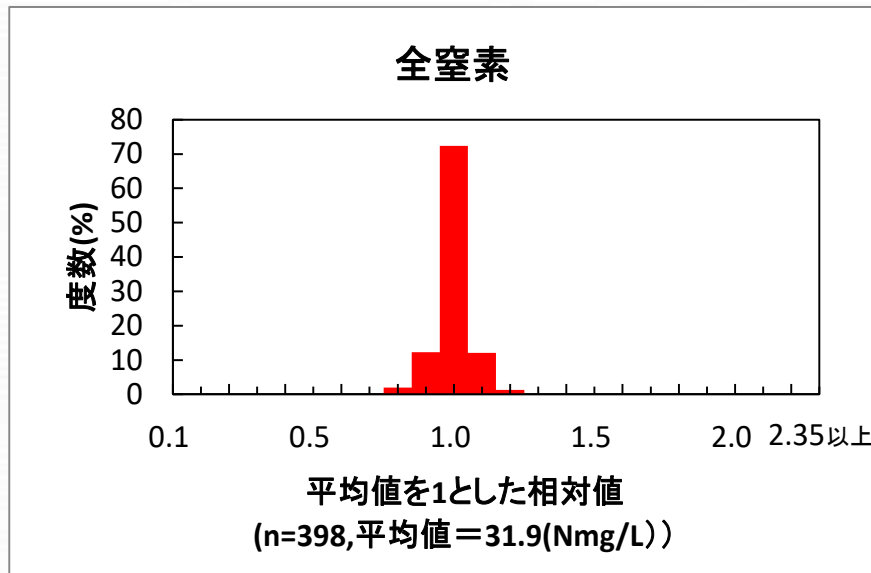
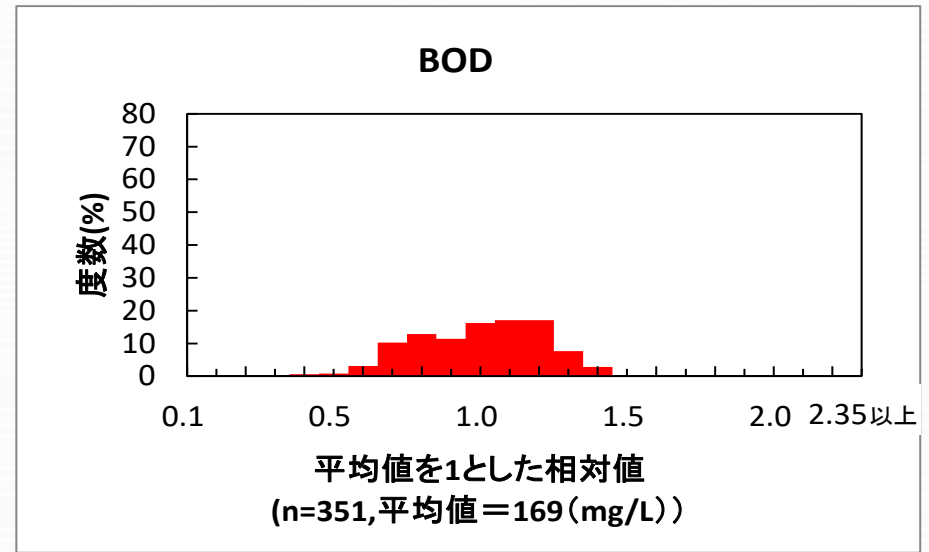
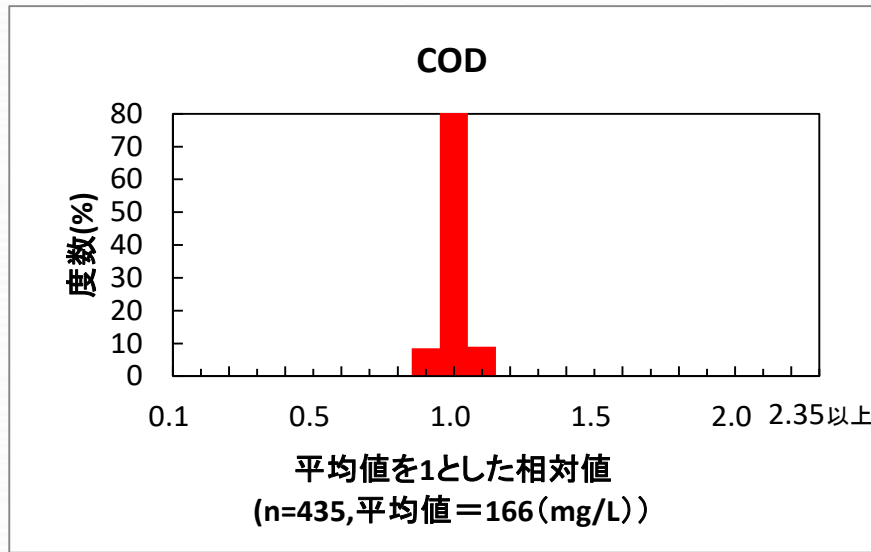
# 1.7 室内精度等(本編16頁)

分析項目	棄却*1	室内測定回数	回答数	室内精度*2		室内精度CV%		
				SD (mg/L)	CV%	最小値	最大値	中央値
COD	後	3	435	1.67	1.01	0	3.81	0.617
BOD	後	3	351	6.66	3.94	0	17.4	2.33
全窒素	後	3	398	0.457	1.43	0	5.21	0.823
亜硝酸性窒素	後	3	390	0.00878	0.880	0	4.01	0.535
硝酸性窒素	後	3	380	0.0651	0.654	0	2.44	0.360
アンモニア性窒素	後	3	358	0.211	1.75	0	6.61	0.820

\* :Grubbs検定による外れ値、併行測定回数の3回に満たないのもの、平均値の0.113倍以下及び分析結果が「ND等」であるものを棄却したもの。

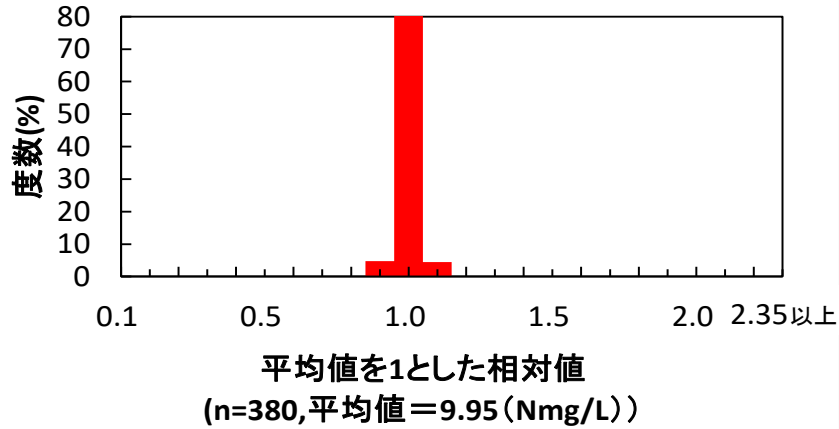
\* 2:分散分析の結果(SD、CV%)を示している。

# 1.8 ヒストグラム(1)(本編18頁)

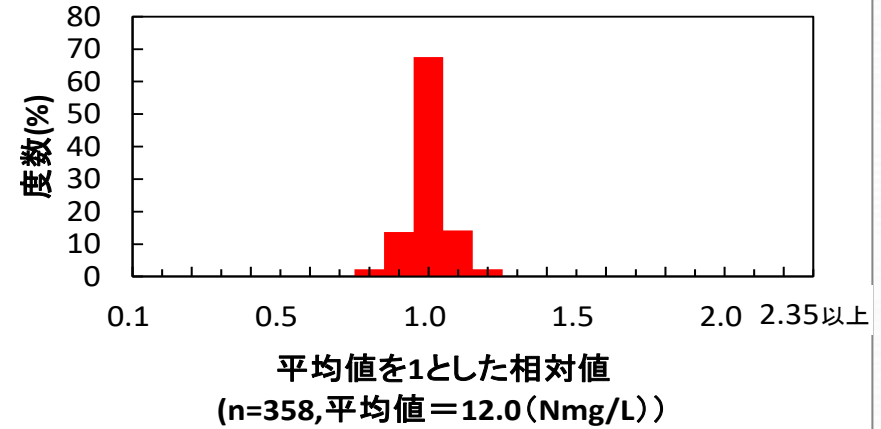


# 1.8 ヒストグラム(2)(本編18頁)

## 硝酸性窒素



## アンモニア性窒素



# 2. 個別の結果について

## 2.1 COD

2.2 BOD

2.3 全窒素

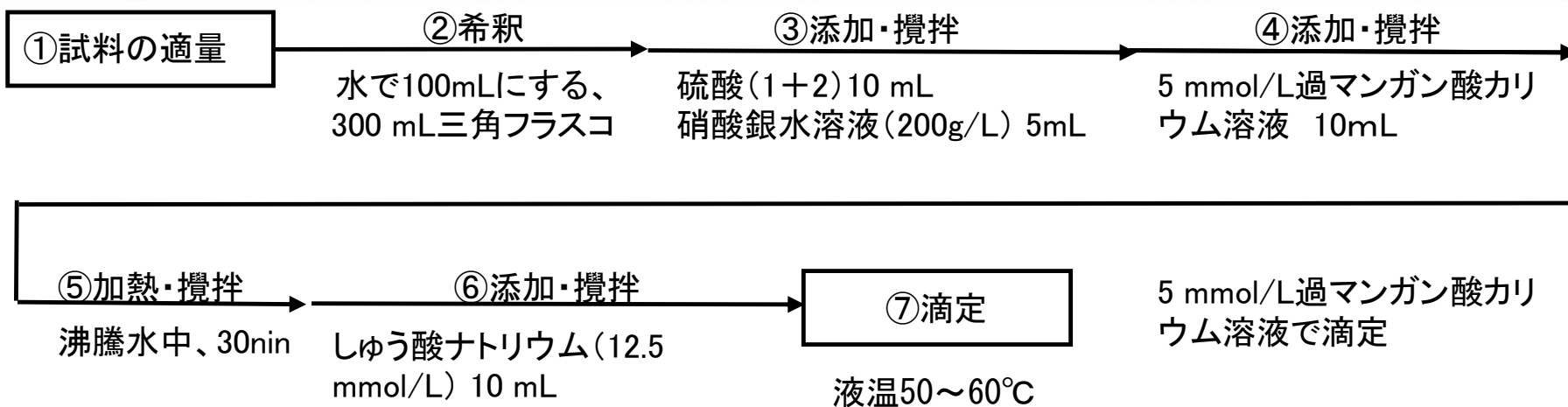
2.4 亜硝酸性窒素

2.5 硝酸性窒素

2.6 アンモニア性窒素

# 2.1.1 CODの分析フロー

JIS K 0102 17. c)



\* ③で添加する硝酸銀溶液(200 g/L) 5mLに変え、めのう乳鉢で良くすりつぶした硫酸銀の粉末1 g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る(例えば、硝酸銀溶液(200 g/L)では5mL過剰に加える)。また、塩化物イオンの多い試料では、硝酸銀溶液(500 g/L)又は硝酸銀の粉末を用いてもよい。

## 2.1.2 外れ値の原因(COD)

○ N≠3 1回答

○ Grubbsで小さい値 5回答

- 希釈倍率の計算間違い 3回答
- 試料量が多い 2回答

○ Grubbsで大きい値 2回答

- 原因不明 2回答

○ 室内精度大きな値 6回答

- 水浴中の温度が低い又は容器の位置による温度のばらつき 2回答
- 原因不明 4回答

## 2.1.3 要因別の解析(COD)

### ○試料量

- ・COD値 $\geq 11$  mg/L → 過マンガン酸カリウムの残留量が4.5～6.5 mLになるように試料量を調整する必要あり。
  - ⇒ 予備試験の必要性
  - ⇒ 今回のCOD平均値 166 mg/L → 5～6 mL程度が適切
- ・試料量過少だと分析値が大きく、過剰だと小さい傾向

分析に用いた共通試料の分取量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 4未満	3	179	6.17	3.44
2. 4以上5未満	26	170	7.51	4.43
3. 5以上6未満	336	167	5.68	3.41
4. 6以上7未満	61	161	4.77	2.95
5. 7以上	9	155	6.10	3.95

### ○銀塩の使用

- ・塩化物イオンのマスキングに使用
- ・硫酸銀粉末は硝酸銀(溶液又は粉末)よりも、COD平均値が4%程度大きくなる傾向
  - ⇒ 多量に添加した場合に大きな値
  - 「1 g」で平均値169 mg/L、「2 g」175 mg/L、「2 gを超える(2～10 g)」178 mg/L
  - 硫酸銀を使用する場合には、添加量に留意



# 2. 個別の結果について

## 2.1 COD

## 2.2 BOD

## 2.3 全窒素

## 2.4 亜硝酸性窒素

## 2.5 硝酸性窒素

## 2.6 アンモニア性窒素

# 2.2.1 BODの分析方法

JIS K 0102 21. d) 操作 操作は次の通り行う。

## 1) 希釈試料の調製 希釈試料の調製は、次による。

- サイホンを用い、泡が入らないように注意して希釈水又は植種希釈水をメスシリンダー(有栓形)1000 mL [培養瓶が200 mL以上の場合には、メスシリンダー(有栓形)2000 mLを用いる。]に約半分まで取る。
- 次に、前処理を行った試料の適量を加え希釈水又は植種希釈水を1000 mLの標線[メスシリンダー(有栓形)2000 mLの場合には、2000 mLの標線]まで、加える。栓をして静かに混ぜ合わせる。
- 試料の量を変えて同じ操作を行うか又は同様の操作によって、この溶液を希釈して、更に段階的に希釈倍率の異なる希釈試料4、5種類を作成する。
- 調製したそれぞれの希釈試料1種類について、培養瓶2～4本を用意し、サイホンを用いて希釈試料を映し入れ、十分にあふれさせた後、密栓する。
- 希釈倍率の異なる各組の培養瓶のうち一本は、培養前の溶存酸素の定量に用い、他は $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ に調節した恒温器に入れて5日間培養する。

## 2) 培養前の希釈試料の溶存酸素の測定

- ①ヨウ素滴定法、②ミラー変法、③隔膜電極法、④光学式センサ法

## 3) 培養後の希釈試料の溶存酸素の測定

## 2.2.1 BODの分析方法

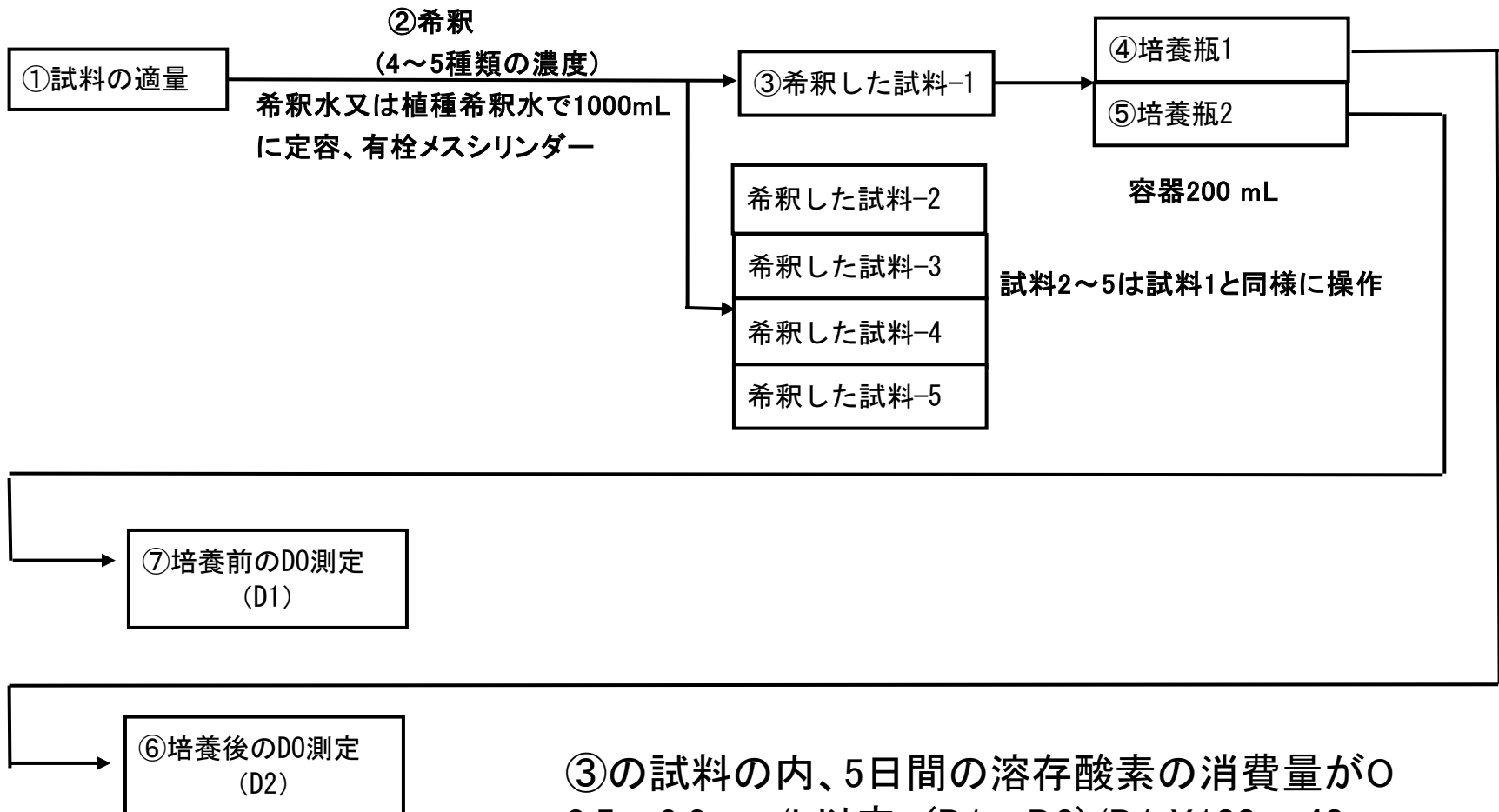
分析方法は、排水基準に係る検定方法(昭和49年環境庁告示第64号)に定める方法である(この方法では、JIS K 0102 の21 によると規定されている)。

### ○植種液について

- ・JIS K 0102 21. a) 試薬 11) 植種液の記述は以下のとおりとなっている。  
「下水の上澄み液,河川水,土壌抽出液などを用いる。」

例示されていない種類の植種液では、市販の植種製剤を用いた回答が多かった。硝化細菌を含まない市販の植種製剤を用いた場合は、N-BODを含むBODを正しく分析できない。

# 2.2.2 BODの分析フロー



③の試料の内、5日間の溶存酸素の消費量が0.35~6.2 mg/L以内、 $(D1 - D2) / D1 \times 100 = 40 \sim 70\%$ の範囲の値を採用する。

## 2.2.3 外れ値の原因(BOD)

○ N≠3 1回答

○ Grubbsで小さい値 4回答

・希釈倍率の間違い 3回答

・正常な生物活性となっていない 1回答

○ Grubbsで大きい値 0回答

○ 室内精度大きな値 2回答

・原因不明 2回答

# 2.2.4 要因別の解析1 (BOD)

## ○植種液の種類

- ・市販品のみを使用した場合: 平均値152 mg/L、室間精度CV20.1%
  - ・市販品以外のみを使用した場合: 平均値187 mg/L、室間精度CV15.1%
- ⇒これまでの過去の調査のとおり、市販品で低値となる傾向だが、より顕著になっている。

植種		回答数		外れ値棄却後			
		全体	外れ値	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
						SD(mg/L)	CV %
植種あり	1.市販品以外 (河川水等)	164	1	163	187	28.4	15.1
	2.市販品	184	4	180	152	30.6	20.1
	3.混合物	4	0	4	195	29.8	15.3
4.植種なし		5	1	4	130	61.1	47.0

## 2.2.5 要因別の解析3(BOD)

・今回の試料中にはBODに関連する成分として糖類(ラクトース)、有機窒素化合物(グリシン)、無機窒素化合物(亜硝酸ナトリウム及び塩化アンモニウム)の4物質を含み、過去と成分は異なり(追加された成分もあり)、調査結果からはいずれの物質により市販品が低値となったかははっきりわからず、複数の物質が関係している可能性も考えられる。

区分	試料中の成分と濃度			BOD(平均値) mg/L			濃度差 mg/L B-C
	主な有機物等		濃度 mg/L	全体 A	市販品以外 B	市販品 C	
H23年度	糖類(炭素質) 有機N化合物	グルコース グリシン	360 54	260	272	248	24
H29年度	糖類(炭素質) 有機N化合物	グルコース グリシン	320 54	239	248	230	18
R2年度	糖類(炭素質) 有機N化合物 無機N化合物 無機N化合物	ラクトース-水和物 グリシン 亜硝酸ナトリウム 塩化アンモニウム	250 50 4.9 46	169	187	152	35

## 2.2.6 要因別の解析4(BOD)

### ○植種希釈水のBOD

・市販品以外については、植種希釈水のBODが0.6～1 mg/Lの範囲にある場合に平均値が高く、空間精度CVは比較的小さかった。また、植種希釈水のBODが0.1 mg/L未満の場合は、平均値が小さく、他の水準と有意差が見られた。

⇒植種希釈水は、適切なBOD(JIS K0102 21. a)試薬 注(9) に記載の植種希釈水のBODの範囲(0.6～1 mg/L)になるように調製することが重要と考えられる。

植種希釈水のBOD mg/L	市販品以外(河川水等)				市販品			
	回答 数	平均値 mg/L	空間精度		回答 数	平均値 mg/L	空間精度	
			SD mg/L	CV %			SD mg/L	CV %
1. 0.1未満	50	177	28.9	16.3	16	151	26.5	17.5
2. 0.1以上0.6未満	54	194	22.5	11.6	34	153	29.6	19.4
3. 0.6以上1未満	32	196	23.6	12.0	87	154	30.7	20.0
4 1以上2未満	11	204	22.6	11.0	26	146	34.4	23.5
5. 2以上	2	186	-	-	6	145	26.4	18.2



# 2.2.7 要因別の解析5(BOD)

## ○植種希釈水の活性度

・市販品については有意差は見られなかったが、市販品以外についてはBOD「210～230 mg/L」の範囲にあるもの(平均値198 mg/L、室間精度CV10.2%)に比べて、BODが「210 mg/L未満」では平均値は小さく、室間精度CVは大きかった。なお、「230 mg/Lを超える」回答は4と少なかったが、平均値、室間精度CVとも水準「210～230 mg/L」と同程度であった。

⇒植種希釈水の活性度を確認すること(JIS K0102 21. 備考3.に記載の、植種希釈水を用いた場合の混合標準液のBODは $220 \pm 10$  mg/Lであり、その範囲内であることが適切)は重要と考えられる

グルコース-グルタミン酸混合標準液のBOD (mg/L)	市販品以外(河川水等)				市販品			
	回答数	平均値 mg/L	室間精度		回答数	平均値 mg/L	室間精度	
			SD mg/L	CV %			SD mg/L	CV %
1. 210未満	26	175	26.1	14.9	49	150	25.8	17.2
2. 210～230	79	198	20.2	10.2	72	159	28.5	17.9
3. 230を超える	4	203	15.7	7.74	3	174	51.0	29.3

# 2. 個別の結果について

2.1 COD

2.2 BOD

## 2.3 全窒素

2.4 亜硝酸性窒素

2.5 硝酸性窒素

2.6 アンモニア性窒素

## 2.3.1 全窒素の分析方法

- 環告64号: (1) 総和法 JIS K 0102:2019の45.1
- (2) 紫外吸光光度法 JIS K 0102:2019の45.2
- (3) 流れ分析法 JIS K 0102:2019の45.6

外れ値を除いた回答は、紫外吸光光度法が62%、流れ分析法が36%で、この2方法がほとんどであった。

# 2.3.2 全窒素の分析フロー1

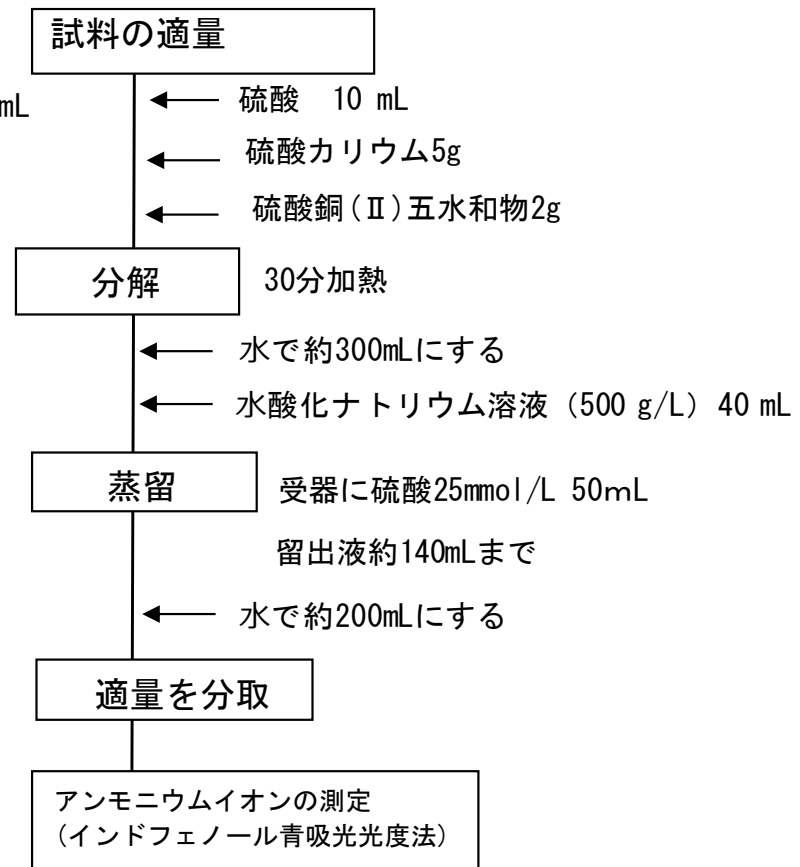
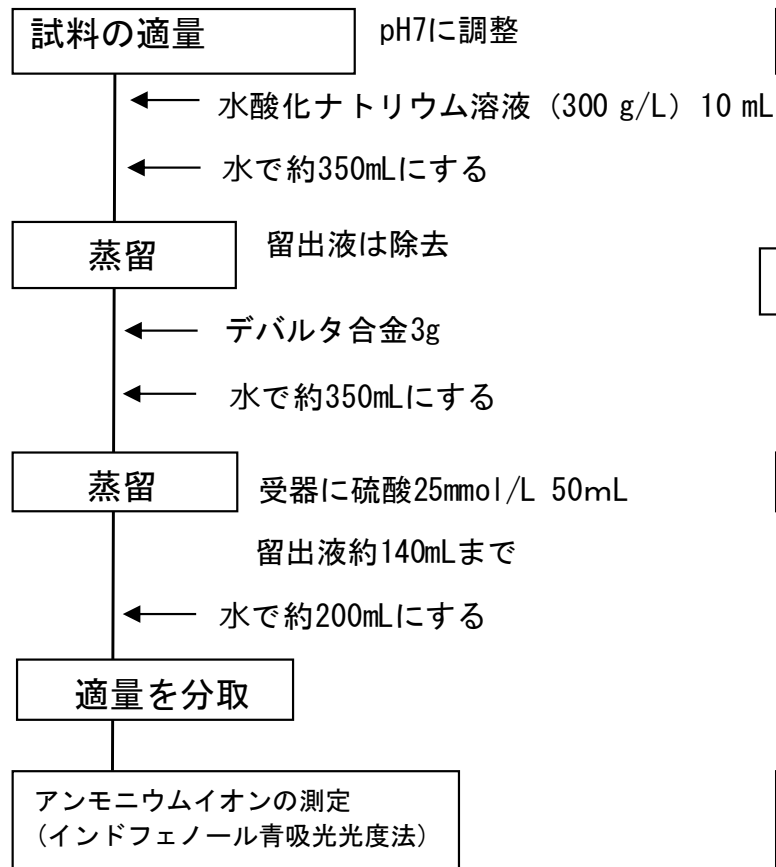
総和法 JIS K 0102:2019の45.1 (AとBの和による)

A: 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の分析

B: アンモニア性窒素及び有機性窒素の分析

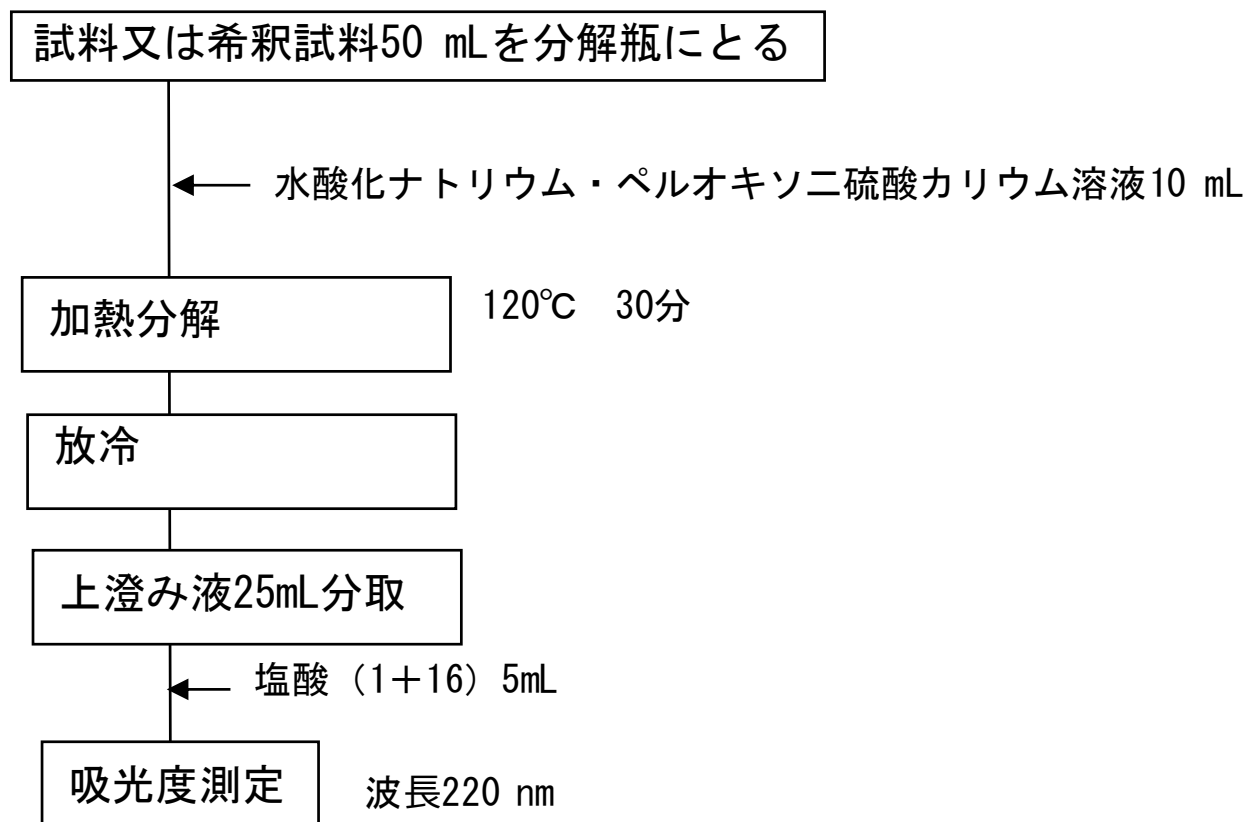
「還元蒸留ーインドフェノール青吸光光度法」

「ケルダール法」



## 2.3.3 全窒素の分析フロー-2

紫外吸光度法 JIS K 0102:2019の45.2



## 2.3.4 外れ値の原因(全窒素)

○ N≠3 1回答

○ Grubbsで小さい値 2回答

・分析方法が不適當 1回答

・新たに購入した標準液に問題があった 1回答

○ Grubbsで大きい値 1回答

・前処理が不適當

・可変ピペットの設定が動いた  
・ビュレットの吐出量のばらついた  
(アンケート結果より)

1回答

○ 室内精度大きな値 4回答

・器具の不備

・試料間汚染

・原因不明

・高濃度試料を同一日に分析した  
(アンケート結果より)

2回答

1回答

1回答

## 2.3.5 要因別の解析1(全窒素)

### ○分析方法

- ・総和法、熱分解法は平均値に大きな差は無いものの、室間精度CVが40%を超えていた。

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. 総和法	5	33.4	13.6	40.6
2. 紫外吸光光度法	245	32.2	2.70	8.41
3. 流れ分析法	143	31.4	2.95	9.39
4. 熱分解法	3	30.0	14.5	48.5
5. その他	2	31.1	-	-

### ○紫外吸光光度法

- ・分析に用いた試料量は2~3mLで最も室間精度CVが小さかった
- ・加熱分解時間が20分である場合は、室間精度CVが非常に大きい  
⇒有機物の分解や窒素の酸化が十分に行われていない

紫外吸光光度法-加熱分解時間(分)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 20	3	31.7	15.4	48.5
2. 30	238	32.2	2.74	8.51
3. 40	2	32.2	-	-

## 2.3.6 要因別の解析2(全窒素)

### ○流れ分析法

- ・回答数に差はあるが、CFA法はFIAに比べて室間精度CVが小さく、カドミウム還元吸光光度法は紫外検出法に比べて室間精度CVが小さかった。

流れ分析法-測定方法	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外検出FIA法	3	29.9	14.7	49.1
2. ペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度FIA法	5	30.7	12.5	40.6
3. ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外検出CFA法	36	31.6	5.21	16.5
4. ペルオキシ二硫酸カリウム分解・カドミウム還元吸光光度CFA法	99	31.4	3.34	10.6



## 2.3.7 要因別の解析3(全窒素)

### ○全般

・標準液が保証期間超過であった回答は、室間精度CVが明らかに悪化した。保証期間の厳守は必須である。

使用時の濃度保証	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精 度CV%
1. 保証期間内	307	31.9	2.41	7.56
2. 保証期間超過	12	31.2	8.56	27.5

・試料の指示値/検量線最高濃度指示値の比が0.2以上1未満で測定されている場合は、室間精度CVが良好であった。検量線の範囲内での測定が重要である。

# 2. 個別の結果について

2.1 COD

2.2 BOD

2.3 全窒素

**2.4 亜硝酸性窒素**

2.5 硝酸性窒素

2.6 アンモニア性窒素

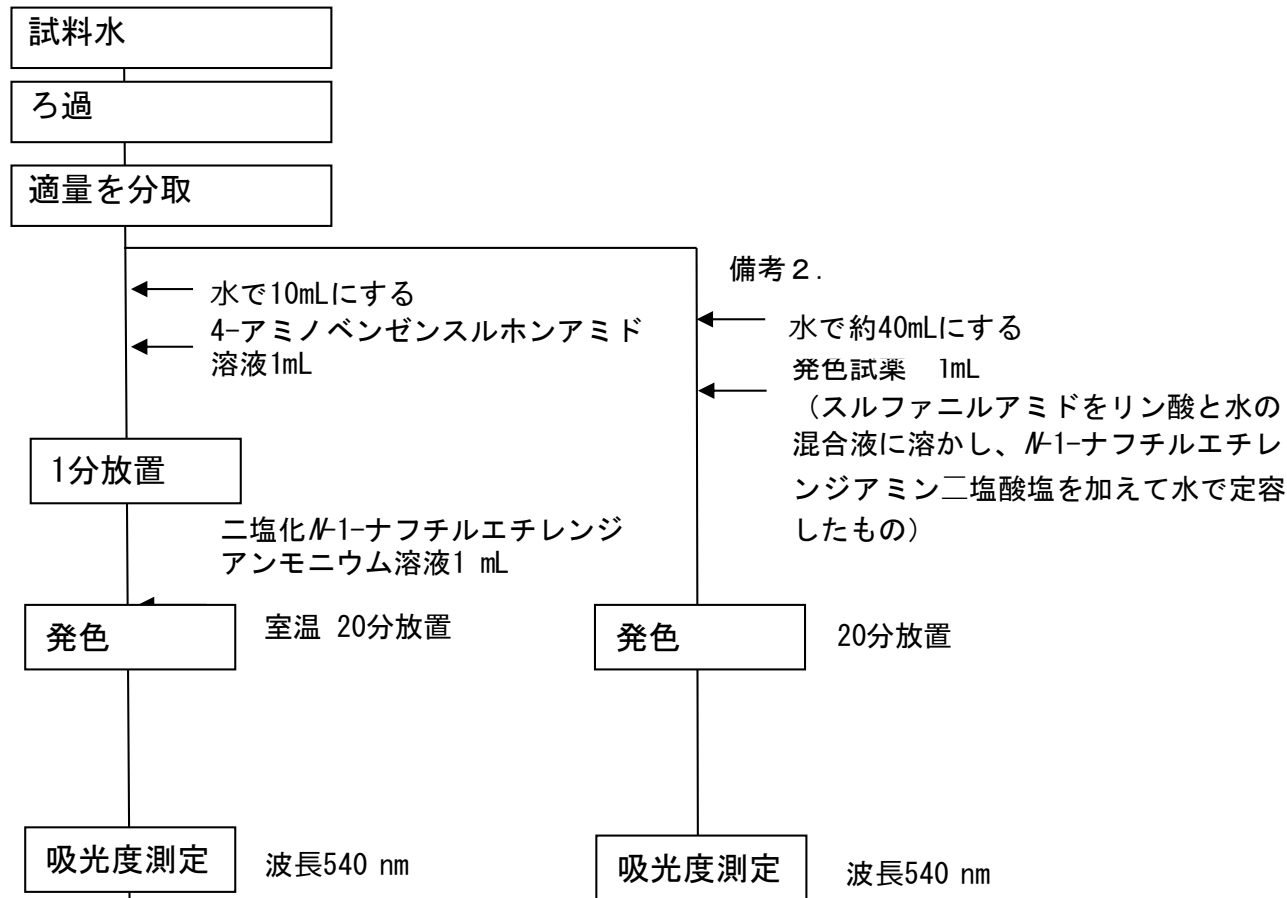
## 2.4.1 亜硝酸性窒素の分析方法

- 環告64号: (1) ナフチルエチレンジアミン吸光光度法  
JIS K 0102:2019の43.1.1
- (2) イオンクロマトグラフ法 JIS K 0102:2019の43.1.2
- (3) 流れ分析法 JIS K 0102:2019の43.1.3

外れ値の回答を除いて、  
イオンクロマトグラフ法が最も多く226回答、次いで、流れ分析法が87回答、  
ナフチルエチレンジアミン吸光光度法は75回答、その他が2回答であった。

# 2.4.2 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 0102:2019の43.1.1



## 2.4.3 外れ値の原因(亜硝酸性窒素)

### ○ Grubbsで小さい値 9回答

- ・検量線の下限付近での定量によるばらつき 4回答
- ・窒素換算時計算の誤り、希釈倍率の誤り 3回答
- ・器具や使用する水由来の汚染 2回答

### ○ Grubbsで大きい値 6回答

- ・検量線の下限付近での定量によるばらつき 1回答
- ・器具や使用する水由来の汚染 1回答
- ・試料の高倍率希釈操作時のばらつき 1回答
- ・精度が低い器具による定容 1回答
- ・原因不明 2回答

ナフチルエチレンジア  
ミン吸光光度法

有栓メスシリンダー  
→目盛り付き試験管

### ○ 室内精度大きな値 6回答

- ・試料の高倍率希釈操作時のばらつき 2回答
- ・器具や使用する水由来の汚染 1回答
- ・装置の整備不良 1回答
- ・原因不明 2回答

# 2.4.4 要因別の解析1(亜硝酸性窒素)

## ○分析方法

・イオンクロマト法の室間精度CVがやや大きい。

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	75	1.01	0.0304	3.02
2. イオンクロマトグラフ法	226	0.997	0.0459	4.60
3. 流れ分析法	87	0.992	0.0323	3.25
4. その他	2	0.983	-	-

# 2.4.4 要因別の解析2(亜硝酸性窒素)

## ○イオンクロマトグラフ法

- ・試料の高倍率希釈(20倍以上) 室間精度CVが大きい  
⇒試料調製時の操作によるばらつきが大きくなるため要注意

イオンクロマトグラフ法-試料の希釈倍率	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精 度CV%
1. 1	105	0.998	0.0393	3.93
2. 2以上5未満	20	1.01	0.0305	3.01
3. 5以上10未満	24	0.996	0.0394	3.96
4. 10以上20未満	31	1.01	0.0469	4.66
5. 20以上100以下	46	0.983	0.0615	6.26

- ・検出器:電気伝導度法は分光光度法より室間精度CVが大きい。  
⇒高倍率希釈操作によるばらつきが一因と思われる。(特にサプレッサー付電気伝導度法は高感度であるため希釈倍率が高くなる)  
⇒今回のように高濃度試料で感度に問題がなければ、紫外吸光光度法も検討しても良い。

イオンクロマトグラフ法-検出器	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精 度CV%
1. 電気伝導度計	155	0.993	0.0501	5.04
2. 分光光度計(紫外/可視部吸収検出器含む)	69	1.01	0.0332	3.30
3. その他(不明)	1	1.03	-	-

## 2.4.5 要因別の解析3(亜硝酸性窒素)

### ○使用した水

- ・蒸留水 室間精度CVは大きい。  
⇒イオン成分の除去が不十分の可能性ある。イオン交換水や超純水を用いる。

使用した水	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 蒸留水	56	0.998	0.0500	5.00
2. イオン交換水	35	1.00	0.0298	2.98
3. 超純水	285	0.998	0.0401	4.02
4. その他	13	0.977	0.0303	3.11

### ○検量線

- ・試料の指示値/検量線最高濃度指示値 0.2未満の水準は室間精度CVが大きい  
⇒検量線下限付近での定量は、定量値がばらつくため避けるべき

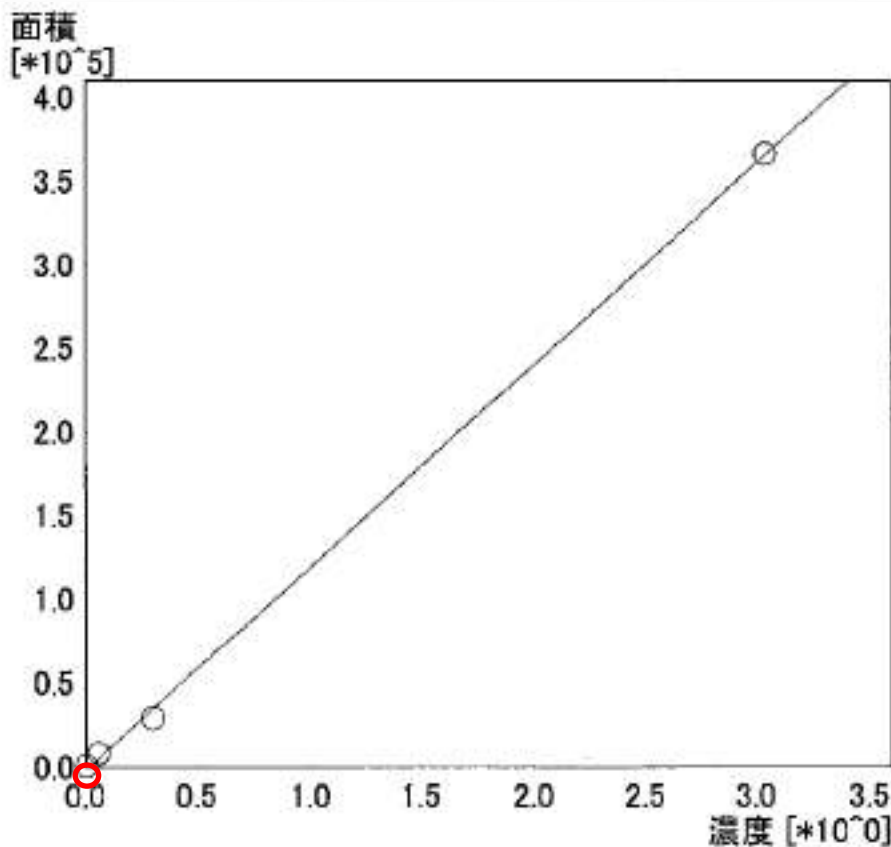
試料の指示値/検量線最高濃度指示値	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.2未満	94	0.992	0.0480	4.83
2. 0.2以上0.5未満	167	0.997	0.0352	3.53
3. 0.5以上1未満	102	1.01	0.0357	3.55
4. 1以上2未満	3	0.991	0.0295	2.98
5. 2以上	3	1.00	0.0150	1.50

### ○試料の保存方法

- ・16日間以上の保存で平均値が低い。⇒長期保存での損失・酸化による化学形態変化  
⇒早期の分析が望ましい。

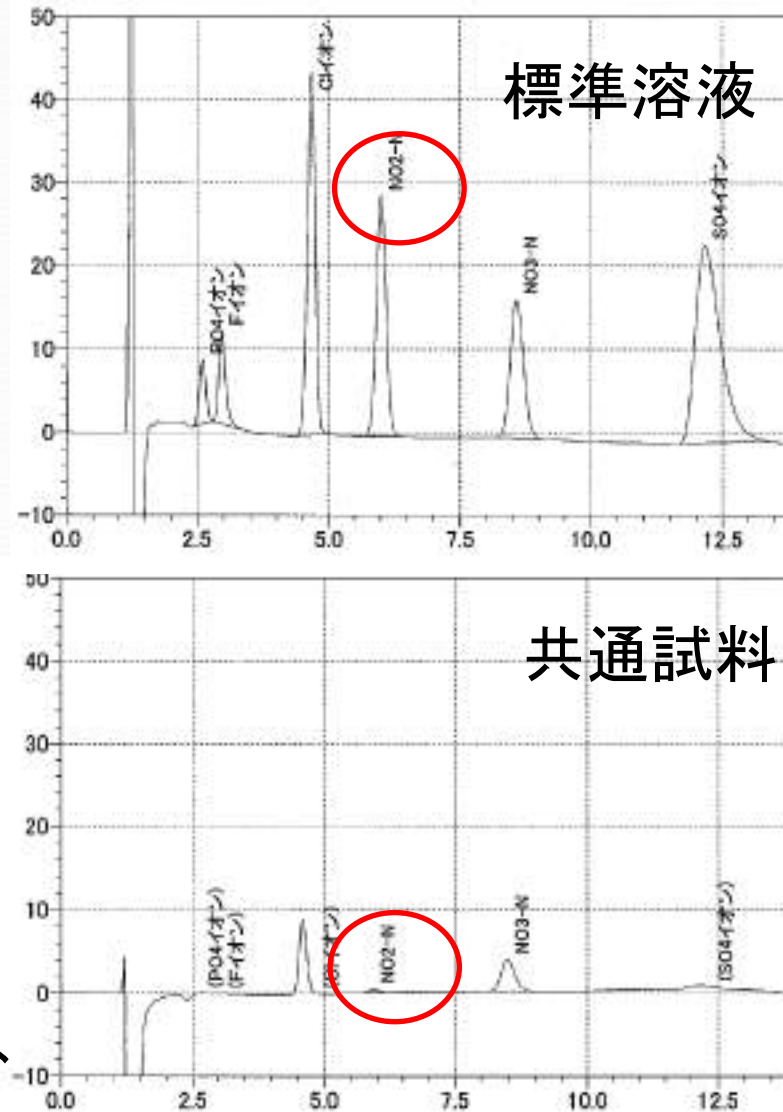


# 2.4.6 検量線 検量線下限付近での定量への影響(亜硝酸性窒素)



面積値 0.06032 x 10<sup>5</sup>  
 → 報告値 1.371 mg/L → 高値

本調査値(外れ値除く) 平均値 0.998 mg/L、  
 空間精度 0.0408 mg/L, CV 4.09%



# 2. 個別の結果について

2.1 COD

2.2 BOD

2.3 全窒素

2.4 亜硝酸性窒素

**2.5 硝酸性窒素**

2.6 アンモニア性窒素

## 2.5.1 硝酸性窒素の分析方法

- 環告64号: (1)還元蒸留 - インドフェノール青吸光光度法 JIS K 0102:2019の43.2.1
- (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  
JIS K 0102:2019の43.2.3
- (3)イオンクロマトグラフ法 JIS K 0102:2019の43.2.5
- (4)流れ分析法 JIS K 0102:2019の43.2.6

外れ値の回答を除いて、

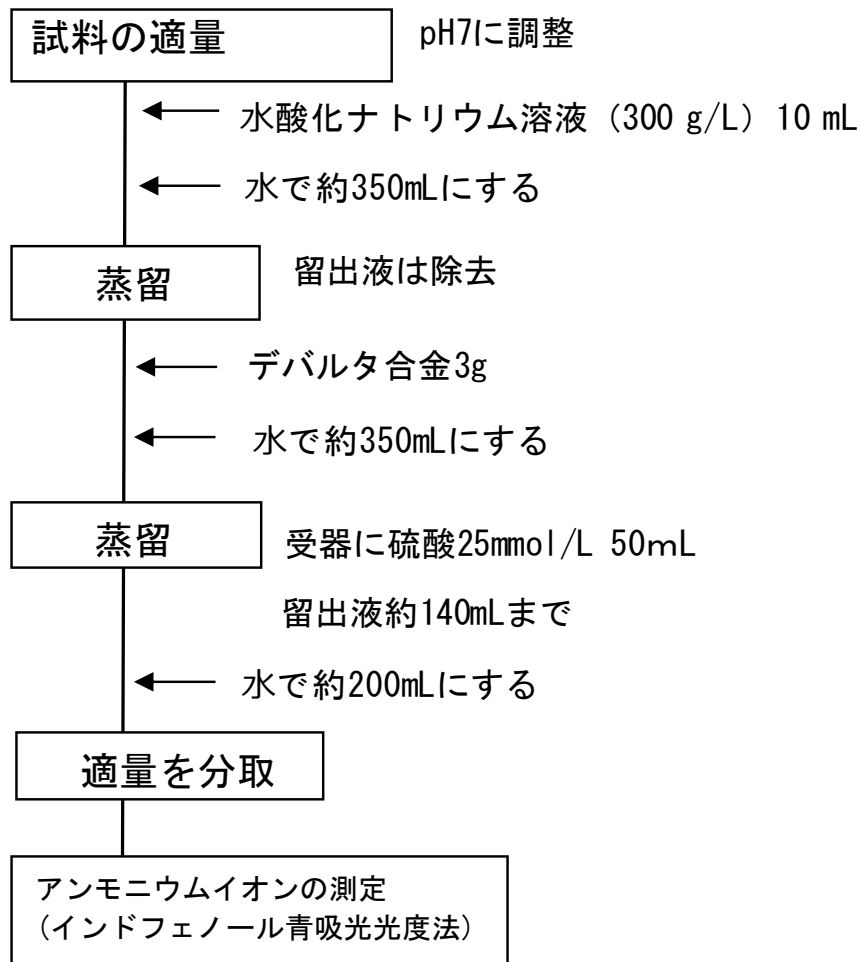
イオンクロマトグラフ法が最も多く265回答、次いで、流れ分析法が94回答、還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法が13回答、銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法は11回答、その他が2回答であった。

# 2.5.2 硝酸性窒素の分析フロー1

還元蒸留ーインドフェノール青吸光光度法 JIS K 0102:2019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

還元蒸留ーインドフェノール青吸光光度法

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)

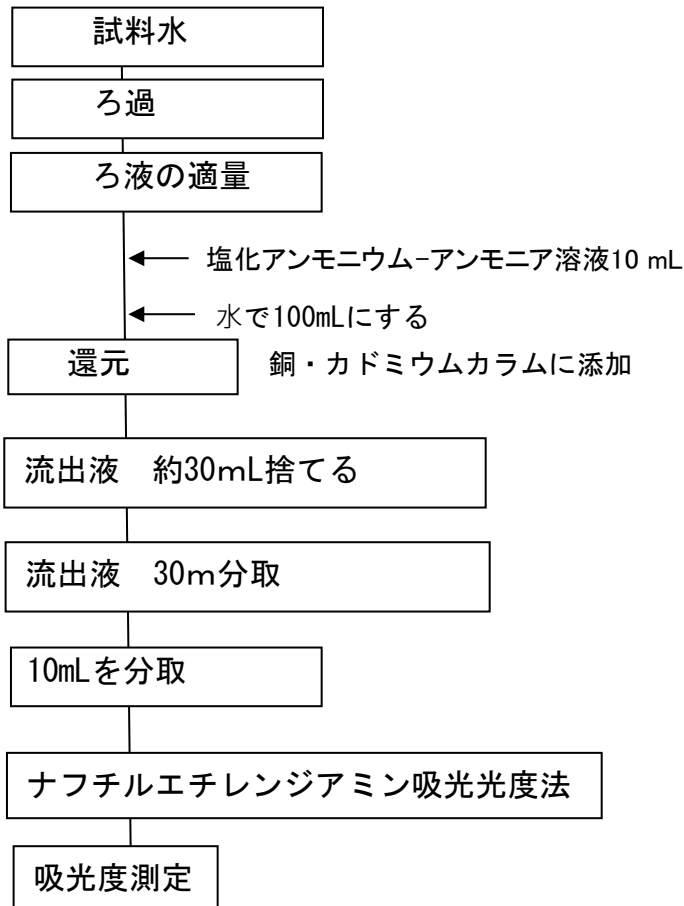
亜硝酸性窒素量(操作B)が多いと精度への影響大

# 2.5.3 硝酸性窒素の分析フロー2

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 0102:2019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

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

硝酸性窒素量は差分で求める

$$= \text{操作A(硝酸性窒素+亜硝酸性窒素)} \\ - \text{操作B(亜硝酸性窒素)}$$

亜硝酸性窒素量(操作B)が多いと精度への影響大

## 2.5.4 外れ値の原因(硝酸性窒素)

### ○Grubbsで小さい値 10回答

- ・窒素換算時計算の誤り、希釈倍率の誤り 3回答
- ・検量線上限を超えた定量 2回答
- ・器具・装置由来と思われる汚染 2回答
- ・アンモニアの蒸留不足 1回答
- ・装置のコンディション不足 1回答
- ・原因不明 1回答

### ○Grubbsで大きい値 7回答

- ・器具・装置由来と思われる汚染 3回答
- ・検量線が曲線近似式で定量性が低くなっていた 1回答
- ・検量線の下限付近での定量によるばらつき 1回答
- ・高倍率希釈による試料調製操作によるばらつきと  
検出強度不足 1回答
- ・窒素換算時計算の誤り、希釈倍率の誤り 1回答

### ○室内精度大きな値 8回答

- ・原因不明 5回答
- ・高倍率希釈による試料調製操作によるばらつきと  
検出強度不足 1回答
- ・器具・装置由来と思われる汚染 1回答
- ・検量線の下限付近での定量によるばらつき 1回答

# 2.5.5 要因別の解析(硝酸性窒素)

## ○分析方法

- ・平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。  
今回の試料濃度が高く、各分析方法の定量が容易であったことも要因の一つと思われる。

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. 還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法	10	10.1	0.345	3.40
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	10	9.95	0.389	3.91
3. イオンクロマトグラフ法	265	9.94	0.275	2.77
4. 流れ分析法	94	9.96	0.262	2.63
5. その他(イオンクロマトグラフ法に準ずるHPLC法)	1	10.0	-	-

## ○イオンクロマト法

- ・試料の10倍以上の高倍率希釈条件で室間精度CVが大きい  
⇒試料調製時の操作によるばらつきや検量への影響が大きくなるため要注意

イオンクロマトグラフ法-試料希釈率	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 1	36	9.91	0.188	1.89
2. 2以上5以下	77	9.97	0.210	2.11
3. 10以上20以下	139	9.93	0.324	3.26
4. 40以上50以下	7	9.93	0.356	3.59
5. 100以上400以下	6	9.89	0.0984	0.995

# 2.5.6 要因別の解析(硝酸性窒素)

## ○検量線

- ・試料の指示値/検量線最高濃度指示値は、0.2未満の水準は室間精度CVが大きい  
⇒ 検量線下限に近く、定量値がばらつく可能性があるため避けるべきである。

試料の指示値/検量線最高濃度指示値	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.2未満	27	9.94	0.419	4.21
2. 0.2以上0.5未満	157	9.92	0.252	2.54
3. 0.5以上1未満	159	10.0	0.249	2.48
4. 1以上2未満	3	9.83	0.361	3.67
5. 2以上	9	9.79	0.367	3.75

## ○試料の保存状況

- ・高濃度試料のため保存による影響が小さかったと思われるが、長期保存での損失や化学形態変化が生じる可能性があるため、早期の分析が望ましい。



# 2. 個別の結果について

2.1 COD

2.2 BOD

2.3 全窒素

2.4 亜硝酸性窒素

2.5 硝酸性窒素

**2.6 アンモニア性窒素**

## 2.6.1 アンモニア性窒素の分析方法

### ○ 環告64号:

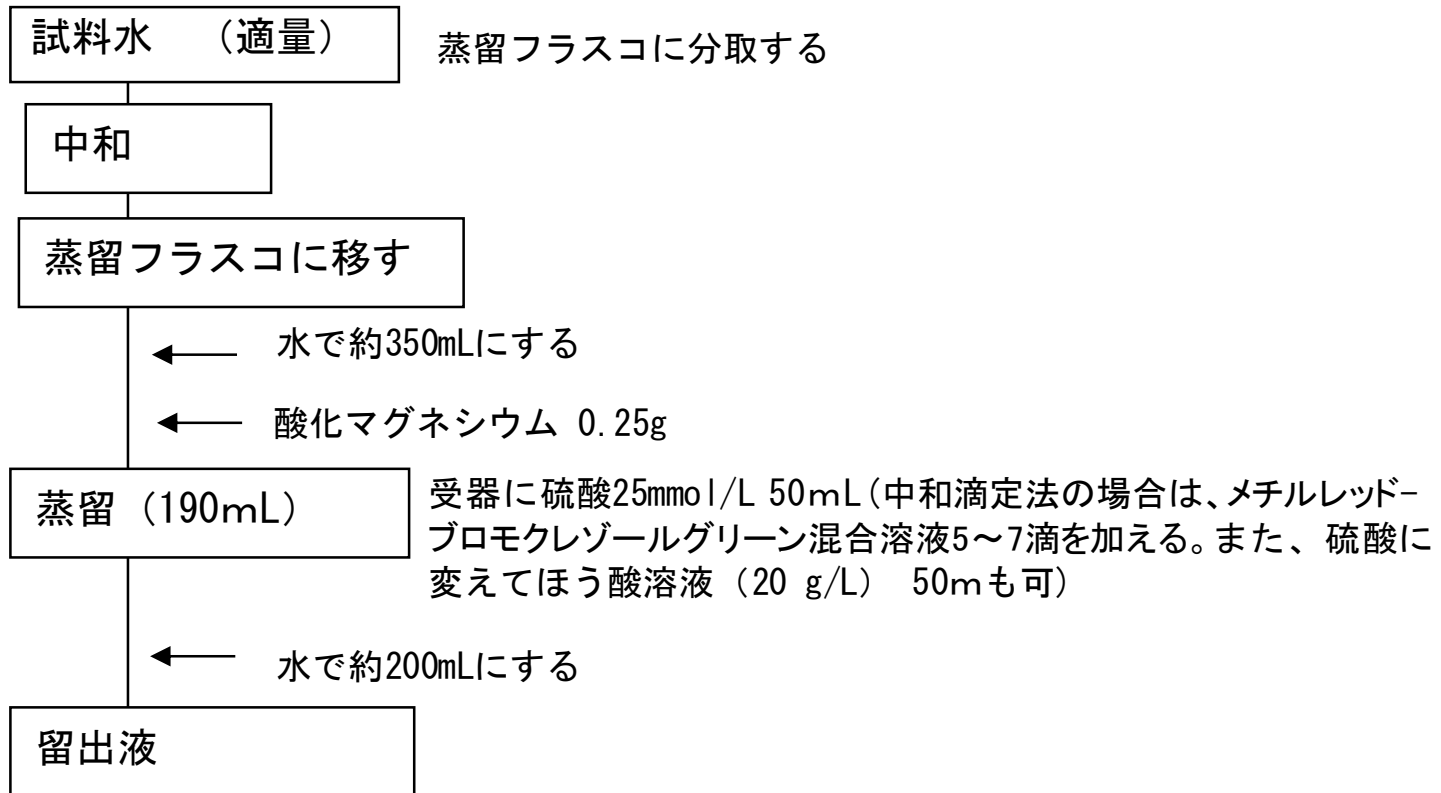
- |                          |                      |
|--------------------------|----------------------|
| (1) インドフェノール青吸光光度法       | JIS K 0102:2019の42.2 |
| (2) 中和滴定法                | JIS K 0102:2019の42.3 |
| (3) イオンクロマトグラフ法          | JIS K 0102:2019の42.5 |
| (4) 流れ分析法                | JIS K 0102:2019の42.6 |
| (5) サリチル酸-インドフェノール青吸光光度法 | JIS K 0102:2019の42.7 |

外れ値を除いた回答では、インドフェノール青吸光光度法が最も多く149回答、次いでイオンクロマトグラフ法が126回答、流れ分析法は80回答、中和滴定法は22回答、サリチル酸-インドフェノール青吸光光度法は1回答であった。

## 2.6.2 アンモニア性窒素の分析フロー1

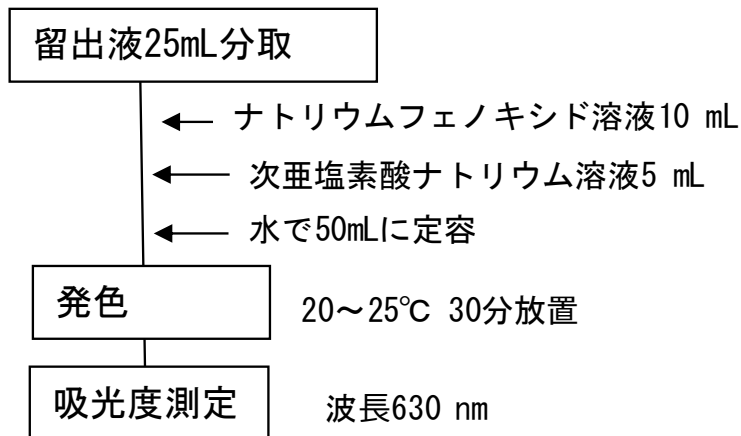
前処理(蒸留法) JIS K 0102の42.1を引用。

イオンクロマトグラフ法以外に適用。流れ分析法は妨害物質がなければ省略可

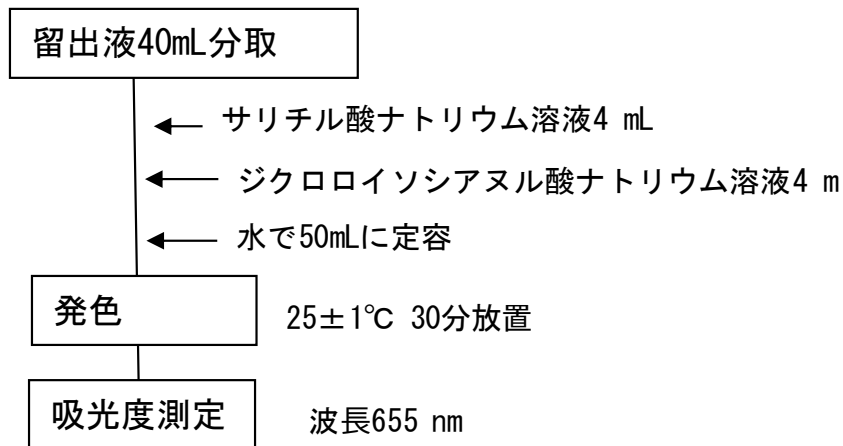


# 2.6.3 アンモニア性窒素の分析フロー-2

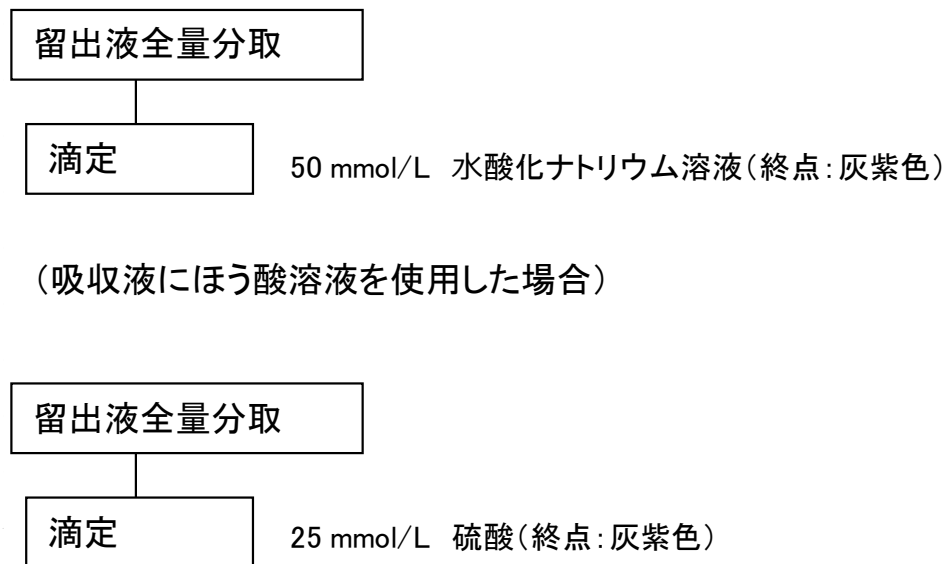
## インドフェノール青吸光光度法 JIS K 0102の42.2



## サリチル酸-インドフェノール青吸光光度法 JIS K 0102の42.7



## 中和滴定法 JIS K 0102の42.3



## 2.6.4 外れ値の原因(アンモニア性窒素)

### ○ N≠3 1回答

### ○ Grubbsで小さい値 10回答

- ・高倍率希釈による試料調製操作によるばらつきと検出強度不足 2回答
- ・Naイオン等の共存イオンとの分離が不十分 2回答
- ・アンモニア換算による濃度計算の誤り 2回答
- ・データ入力ミス 2回答
- ・器具・装置由来と思われる汚染 1回答
- ・原因不明 1回答

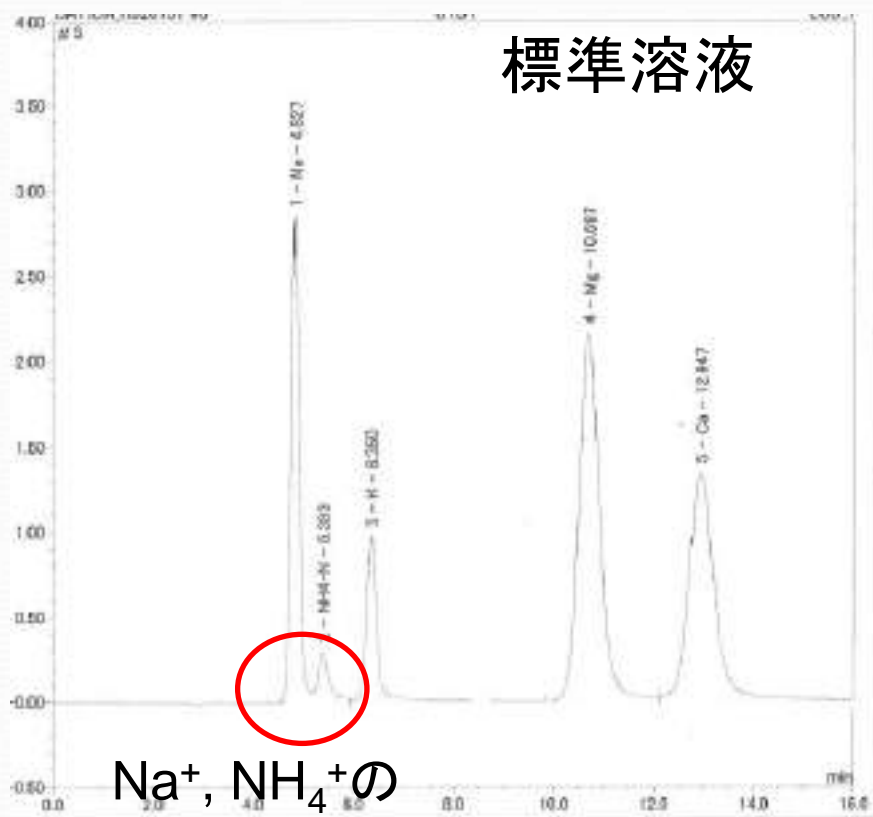
### ○ Grubbsで大きい値 6回答

- ・器具・装置由来と思われる汚染 2回答
- ・原因不明 2回答
- ・検量線の下限付近での定量によるばらつき 1回答
- ・データ入力ミス 1回答

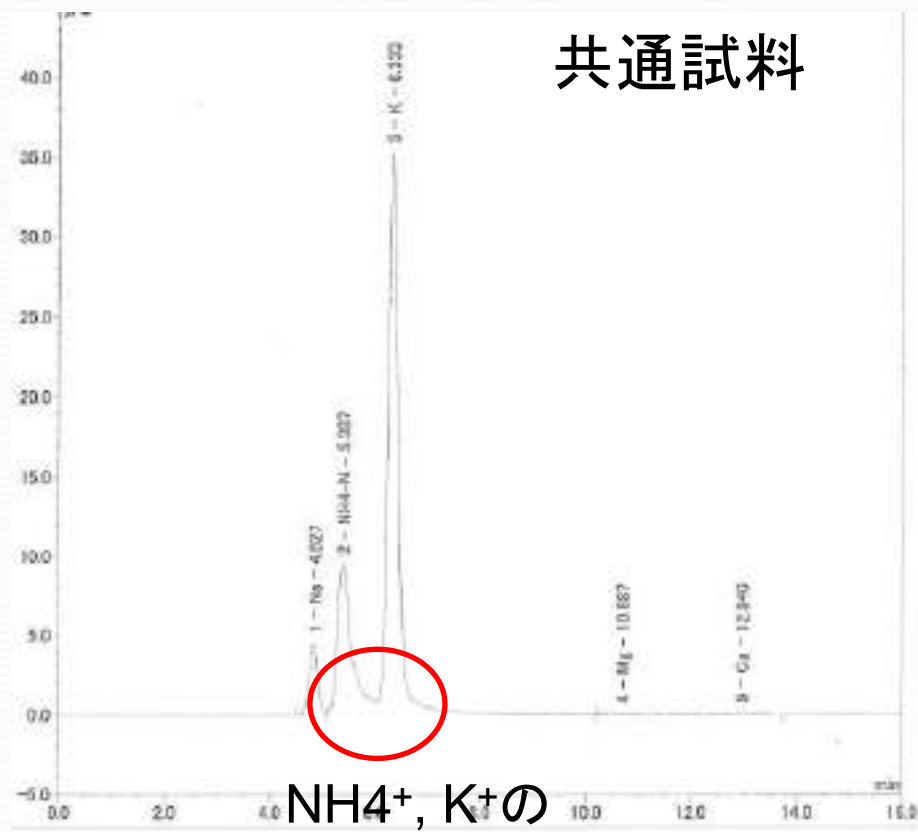
### ○ 室内精度大きな値 3回答

- ・原因不明 1回答
- ・高倍率希釈による試料調製操作によるばらつきと検出強度不足 1回答
- ・蒸留操作の不備 1回答

## 2.6.5 イオンクロマトグラフ法：共存イオン(Na、K)との分離による影響(アンモニア性窒素)



Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の  
分離が不完全



NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>の  
分離が不完全

## 2.6.6 要因別の解析(アンモニア性窒素)

### ○分析方法

・平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。平均値の差及び室間精度CVの違いは水準間に見られなかった。

今回の試料濃度が高く、各分析方法の定量が容易であったことも要因の一つと思われる。

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. インドフェノール青吸光光度法	140	12.0	0.877	7.33
2. 中和滴定法	19	11.8	0.815	6.93
3. イオンクロマトグラフ法	121	12.0	0.699	5.84
4. 流れ分析法	77	12.2	0.785	6.42
5. サリチル酸-インドフェノール青吸光光度法	1	12.7	-	-

### ○インドフェノール青吸光光度法

・試料分取量の増加に従い、室間精度CVは概ね低下傾向  
⇒分取量が多い方が高精度

インドフェノール青吸光光度法-共通試料分 取量(mL)	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 10未満	13	11.7	1.07	9.13
2. 10以上20未満	29	12.2	1.05	8.61
3. 20以上50未満	56	11.9	0.726	6.13
4. 50以上100未満	22	11.8	0.780	6.58
5. 100以上	11	11.8	0.341	2.90

## 2.6.7 要因別の解析(アンモニア性窒素)

### ○イオンクロマト法

- ・試料の20倍以上の高倍率希釈条件で室間精度CVが大きい  
⇒試料調製時の操作によるばらつきに注意

イオンクロマトグラフ法-試料希釈率	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 5未満	15	11.9	0.332	2.80
2. 5以上10未満	18	11.8	0.598	5.06
3. 10以上20未満	33	12.0	0.598	4.99
4. 20以上40未満	42	12.0	0.876	7.31
5. 40以上100以下	12	12.3	0.758	6.18

### ○検量線-1

- ・空試験の指示値/試料の指示値は、0.1以上の水準は室間精度CVが大きい  
⇒器具や希釈水による汚染を抑制する必要

空試験の指示値/試料の指示値	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.005未満	159	12.1	0.710	5.88
2. 0.005以上0.01未満	22	12.5	0.855	6.86
3. 0.01以上0.02未満	28	11.9	0.599	5.05
4. 0.02以上0.1未満	67	12.1	0.831	6.87
5. 0.1以上	36	11.9	1.04	8.80



## 2.6.8 要因別の解析(アンモニア性窒素)

### ○検量線-2

- ・試料の指示値/検量線最高濃度指示値は、0.2未満の水準は室間精度CVが大きい  
⇒ 検量線下限に近く、定量値がばらつくため避けるべき。

試料の指示値/検量線最高濃度指示値	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 0.2未満	26	11.8	1.29	10.9
2. 0.2以上0.5未満	125	12.0	0.787	6.54
3. 0.5以上1未満	148	12.1	0.693	5.73
4. 1以上2未満	1	12.4	-	-
5. 2以上	11	11.8	0.935	7.93

### ○試料の保存状況

- ・20°C以上の保存では室間精度CVが大きい。化学形態変化、および共存有機窒素化合物の分解の可能性があるため、試料採取後のできるだけ早期の分析が望ましい。