

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. 概要	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	3
2. COD	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	9
3. 全窒素	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	15
4. 亜硝酸性窒素	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	24
5. 硝酸性窒素	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	33
6. 質問と回答	▪ ▪ ▪ ▪ ▪	43

1. 概要

調査対象 (本編3～7頁)

- **共通試料1: 模擬水質試料 (本編3、4頁)**

ラクトースー水和物、グリシン、亜硝酸ナトリウム及び硝酸カリウムの所定量を超純水に溶かし、混合・均質化したもの。

各分析機関にて水で10倍希釈して使用。

区分		分析対象物質等	添加濃度等	備考
共通試料1	模擬水質試料	ラクトースー水和物 グリシン	10.0 mg/L 2.00 mg/L	10倍希釈後の濃度を示す。
		亜硝酸ナトリウム 硝酸カリウム	0.490 mg/L 7.20 mg/L	

- **基本精度管理調査 (本編7頁)**

3回の併行測定が必須。

- **分析対象項目 (本編3頁)**

- (1) COD
- (2) 全窒素
- (3) 亜硝酸性窒素
- (4) 硝酸性窒素

分析方法(本編5頁)

分析方法	COD	全窒素	亜硝酸性窒素	硝酸性窒素
滴定法(COD _{Mn})	○			
紫外線吸光光度法		○		
硫酸ヒドラジニウム還元法		○		
銅・カドミウムカラム還元法		○		
ナフチルエチレンジアミン吸光光度法			○	
還元蒸留ー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ー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		○	○	○
還元蒸留ーサリチル酸ーインドフェノール青吸光光度分析法				○1

○: 環境庁告示第59号に定める方法

○1: JIS K 0102-2(2022) 15.4に定める方法

回答数等 (本編10頁)

分析項目	回答数*1	棄却数*1					棄却率
		N≠3	ND等	Grubbs	室内精度*2	計	%*3
COD	451	0	0	13	3(1)	15	3.3
全窒素	406	0	0	13	12(1)	24	5.9
亜硝酸性窒素	407	0	1	25	12(1)	37	9.1
硝酸性窒素	402	0	0	25	14(4)	35	8.7

*1:回答数及び棄却数には解析対象外としたND等を含む。

*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

棄却限界値と平均値 (本編10頁)

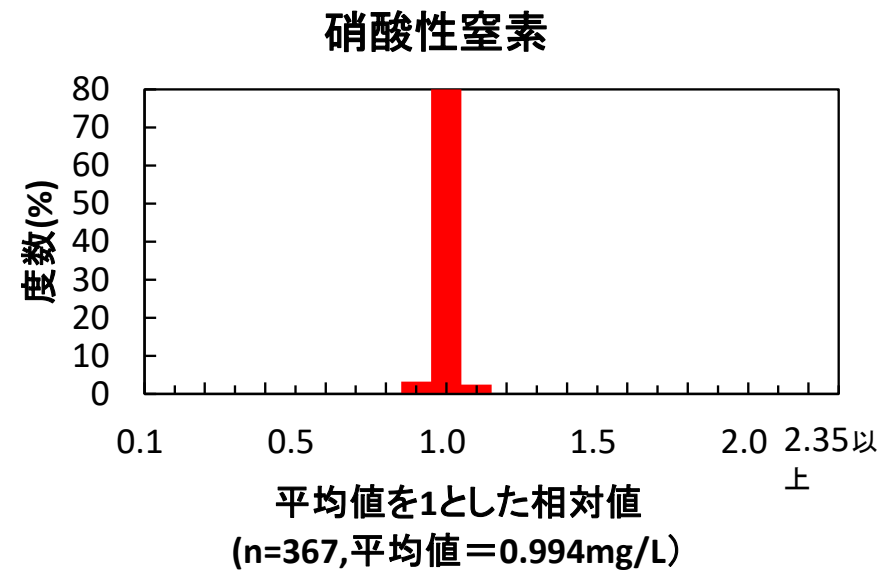
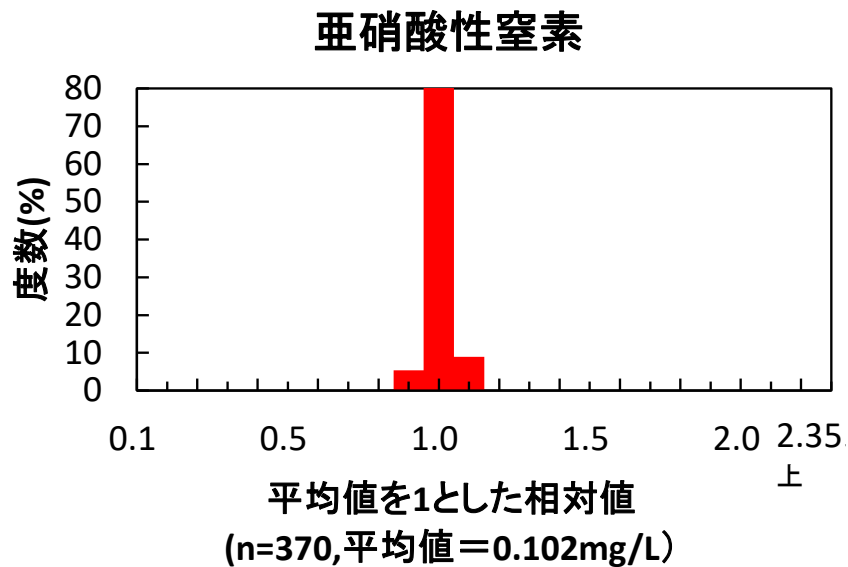
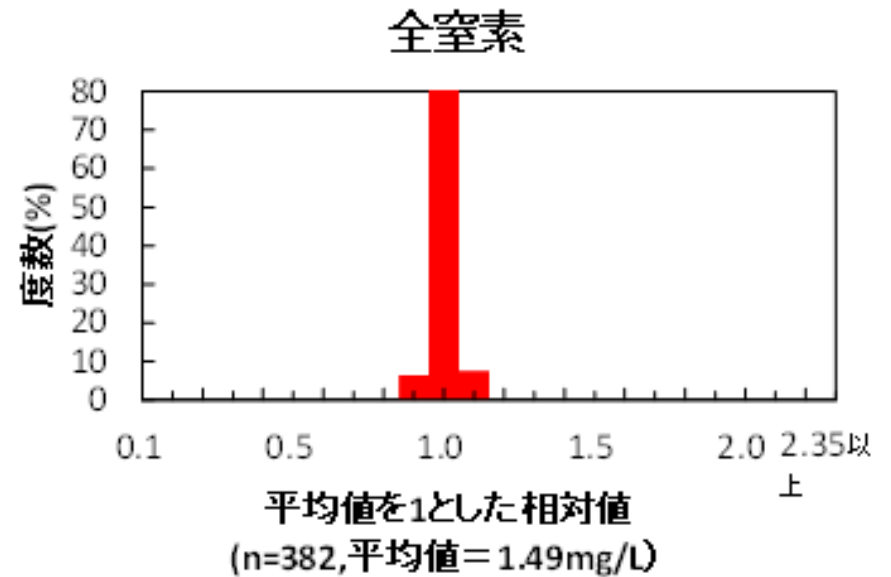
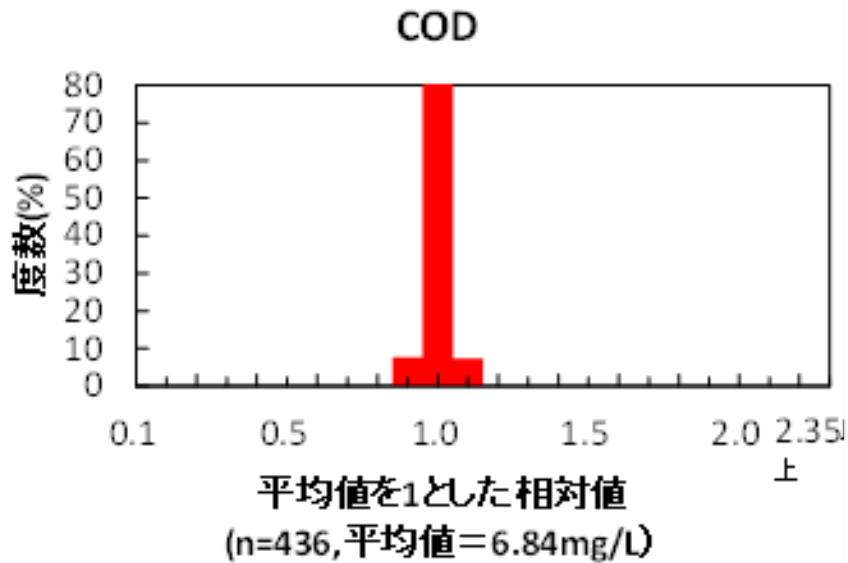
分析項目	Grubbsの検定		室内精度	(参考)
	下限値 (mg/L)	上限値 (mg/L)	上限値 CV%	外れ値等棄却後の 平均値(mg/L)
COD	5.85	7.83	3.75	6.84
全窒素	1.29	1.69	3.49	1.49
亜硝酸性窒素	0.0875	0.115	3.59	0.102
硝酸性窒素	0.904	1.08	2.36	0.994

室間精度等 (本編12頁)

分析項目	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	添加 濃度 (mg/L)	環境基準値 (mg/L)
			SD (mg/L)	CV%					
COD	436	6.84	0.257	3.75	5.87	7.78	6.85	—	湖沼:1~8 海域:2~8
全窒素	382	1.49	0.0520	3.49	1.32	1.67	1.49	1.47	湖沼:0.1~1 海域:0.2~1
亜硝酸性 窒素	370	0.102	0.00364	3.59	0.0879	0.115	0.101	0.100	10 (亜硝酸性 窒素と硝酸性 窒素の合計)
硝酸性 窒素	367	0.994	0.0235	2.36	0.925	1.07	0.995	1.00	

Grubbsの検定及び統計的外れ値(室内精度)棄却後のもの。
分析結果が「ND等」であるものは含まない。

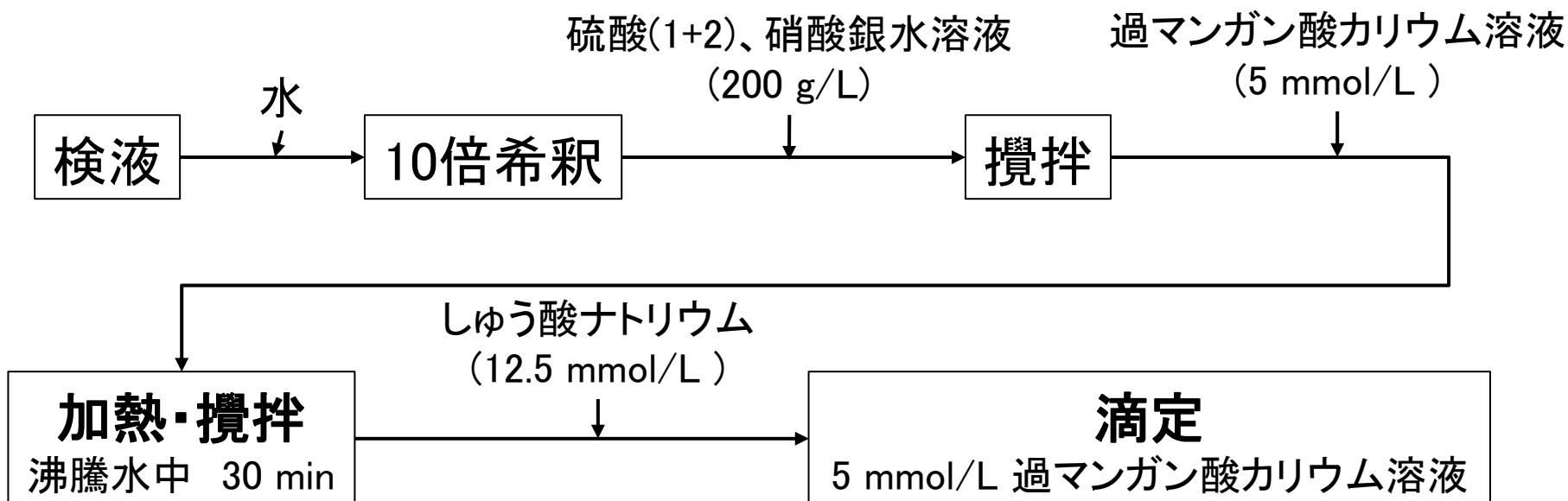
ヒストグラム (本編14頁)



2. 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)

○外れ値等:15回答

- Grubbsで小さい値:2回答
- Grubbsで大きい値:11回答
- 室内精度で大きい値:2回答

○想定される原因

- 記載間違い・計算間違い:7回答
- 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倍の結果の報告等をしていた。
- 試料量が少ない:3回答
- 試料量の適量100 mLよりも少ないこと(試料量25 mL等)が、Grubbsで大きい値となった原因と考えられる(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。

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. 50未満	3	6.52	0.359	5.51
2. 50以上100未満	6	7.03	0.155	2.21
3. 100	426	6.84	0.255	3.72

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

平均値の差: 1と2

要因別の解析(COD) (本編27頁)

○銀塩の使用

• 平均値

硫酸銀粉末が他の水準と比較して高い。

- 過去の結果(H.21、23、26、29、R.2、3年度)においても同様の傾向。いずれも硫酸銀粉末の使用では平均値が大きい。
- 硫酸銀粉末の使用量1gが多く(22回答のうち18)、過剰な添加の回答割合が少ないため、添加量と分析結果との関係はわからなかった。

銀塩の使用一種類	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 硝酸銀溶液(200g/L)	350	6.82	0.248	3.64
2. 硝酸銀(粉末)	25	6.85	0.228	3.32
3. 硫酸銀(粉末)	22	7.16	0.245	3.42
4. 硝酸銀溶液(500g/L)	29	6.92	0.181	2.62
5. その他	7	6.77	0.247	3.65

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

平均値の差: 1と3、2と3、3と4、3と5

過去の結果との比較(COD) (本編28～29頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 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。
- 空間精度CVは3.6～6.1%。
- いずれも良好な結果であった。

区分	回答数	平均値 (mg/L)	空間精度		想定している 試料	試料中の 主なCOD源
			SD(mg/L)	CV %		
H21年度	454	133	7.83	5.5	排水	ラクトース
H23年度	421	225	13.6	6.1	排水	グルコース
H26年度	453	8.27	0.344	4.2	環境水	ラクトース
H29年度	437	200	10.6	5.3	排水	グルコース
R02年度	435	166	6.33	3.8	排水	ラクトース
R03年度	429	165	5.85	3.6	排水	ラクトース
R05年度	436	6.84	0.257	3.8	環境水	ラクトース

3. 全窒素

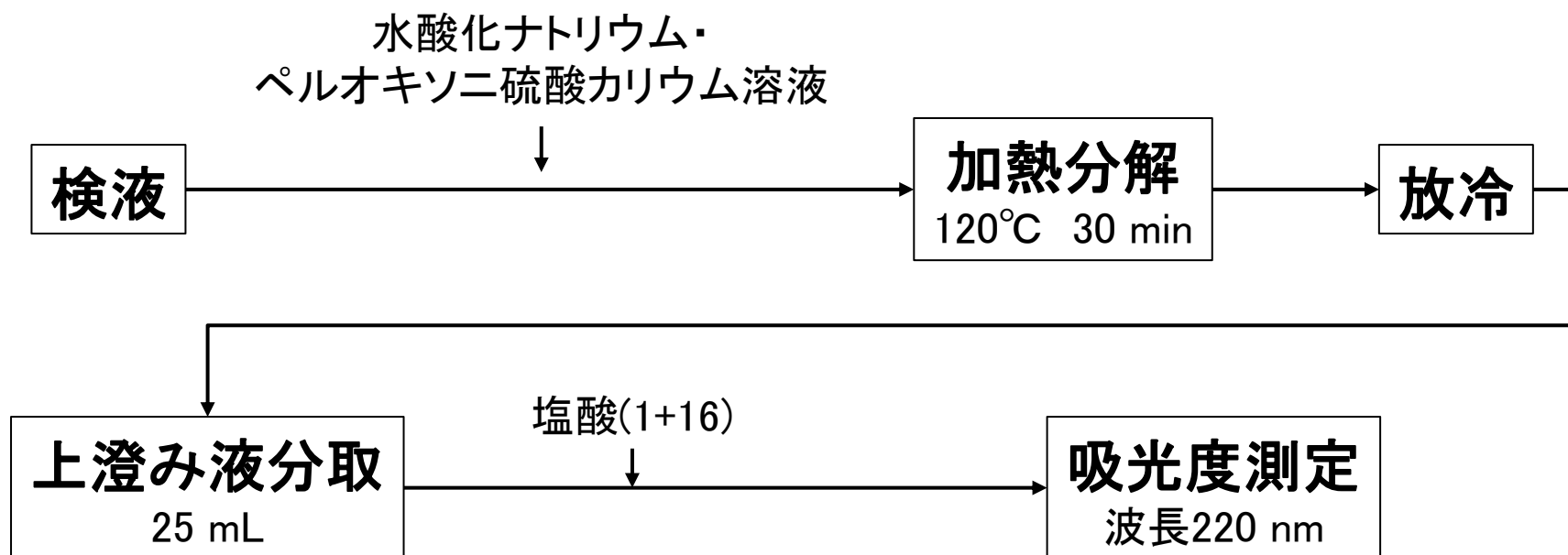
全窒素の分析方法

- (1) 紫外吸光光度法 JIS K 0102:2019の45.2
- (2) 硫酸ヒドラジニウム還元法 JIS K 0102の45.3
- (3) 銅・カドミウムカラム還元法 JIS K 0102の45.4
- (4) 流れ分析法 JIS K 0102の45.6

硫酸ヒドラジニウム還元法は今年度実施機関無し

全窒素の分析フロー

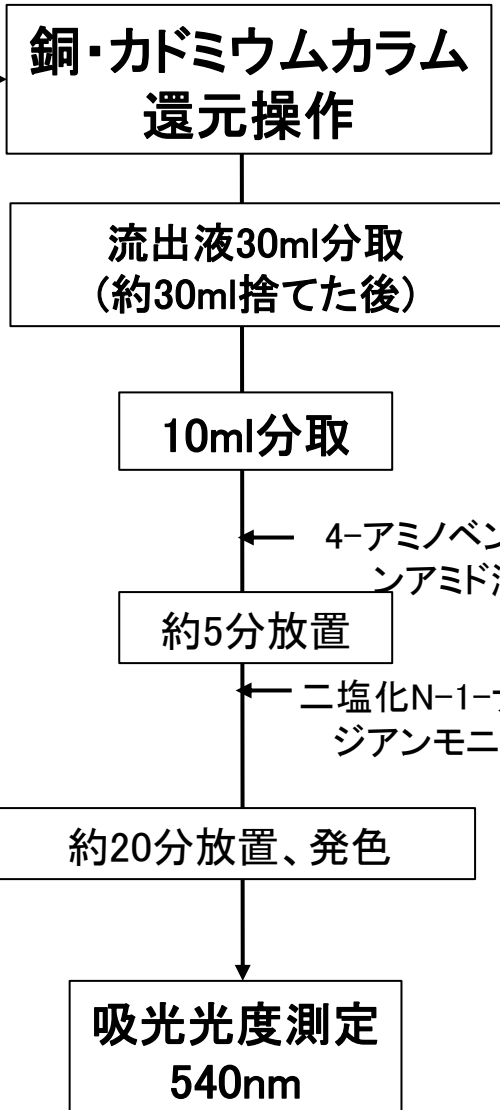
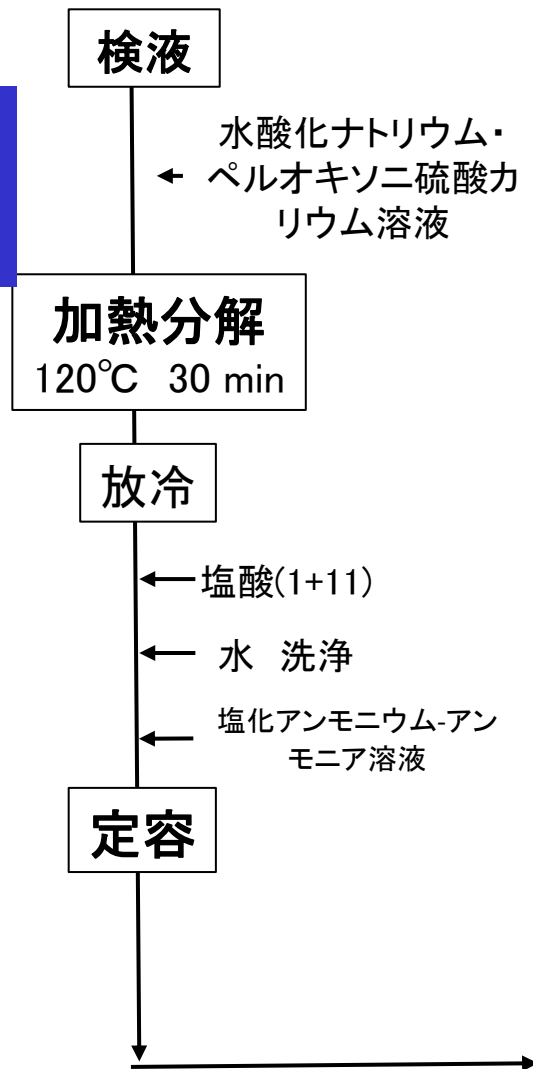
○紫外線吸光光度法: JIS K 0102の45.2



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

45.2 c) 2)~4)
全窒素/紫外線
吸光度法の
前処理部



43.2.3c) 3)及び4)
硝酸イオン/銅・カドミウムカ
ラム還元-ナフチルエチレン
ジアミン吸光度法の
還元操作

43.1.1 c) 2)及び3)
亜硝酸イオン/ナフチル
エチレンジアミン吸光
光度法

全窒素の分析フロー

○流れ分析法: JIS K 0102の45.6

(45.2の紫外吸光光度法又は45.4の銅・カドミウムカラム還元法と同様な検出原理)

- ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外検出FIA法
JIS K 0170-3の6.3.2
- 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
JIS K 0170-3の6.3.3
- ペルオキシ二硫酸カリウム分解・紫外検出CFA法
JIS K 0170-3の6.3.4
- 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
JIS K 0170-3の6.3.5

(注) FIAはフローインジェクション分析、CFAは連続流れ分析を指す。

外れ値の原因(全窒素) (本編31~34頁)

○外れ値等：24回答

- Grubbsで小さい値：6回答
- Grubbsで大きい値：7回答
- 室内精度で大きい値：11回答

○想定される原因

- 空試験値が大きい：8回答
 - 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：5回答
 - 「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：4回答
 - 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頁)

○分析方法

- 室間精度CV
その他の水準が大きく、紫外線吸光光度法及び流れ分析法の水準は小さい。
- 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。

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。今回の模擬試料では易分解性窒素化合物であるため、確認の有無による平均値、空間精度への影響はほとんどなかったが、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。

過去の結果との比較(全窒素) (本編39～40頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 模擬水質、模擬排水で行われ、室間精度CVはすべて10%以下。
 - 測定精度が向上。イオンクロマトグラフ法や流れ分析法が増えて、操作性の向上が進んでいる。
- 過去の分析方法(H13)では銅・カドミウムカラム還元法が73回答であったが、今回は5回答と減少。
 - 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。

区分	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度		添加濃度 (mg/L)	窒素の形態
				SD(mg/L)	CV%		
H11年度	模擬水質	501	1.37	0.128	9.3	1.35	有機窒素、硝酸塩、亜硝酸塩 アンモニウム塩
H13年度	模擬水質	491	0.415	0.0384	9.3	0.40	有機窒素、硝酸塩
H21年度	模擬排水	401	44.6	2.20	4.9	45	有機窒素、硝酸塩
H26年度	模擬水質	421	0.472	0.0279	5.9	0.47	有機窒素、硝酸塩
R02年度	模擬排水	398	31.9	1.79	5.6	32.3	有機窒素、硝酸塩、亜硝酸塩 アンモニウム塩
R04年度	模擬水質	382	1.49	0.0520	3.5	1.47	有機窒素、硝酸塩、亜硝酸塩

4. 亞硝酸性窒素

亜硝酸性窒素の分析方法

(1) ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

JIS K 0102の43.1.1

(2) イオンクロマトグラフ法

JIS K 0102の43.1.2

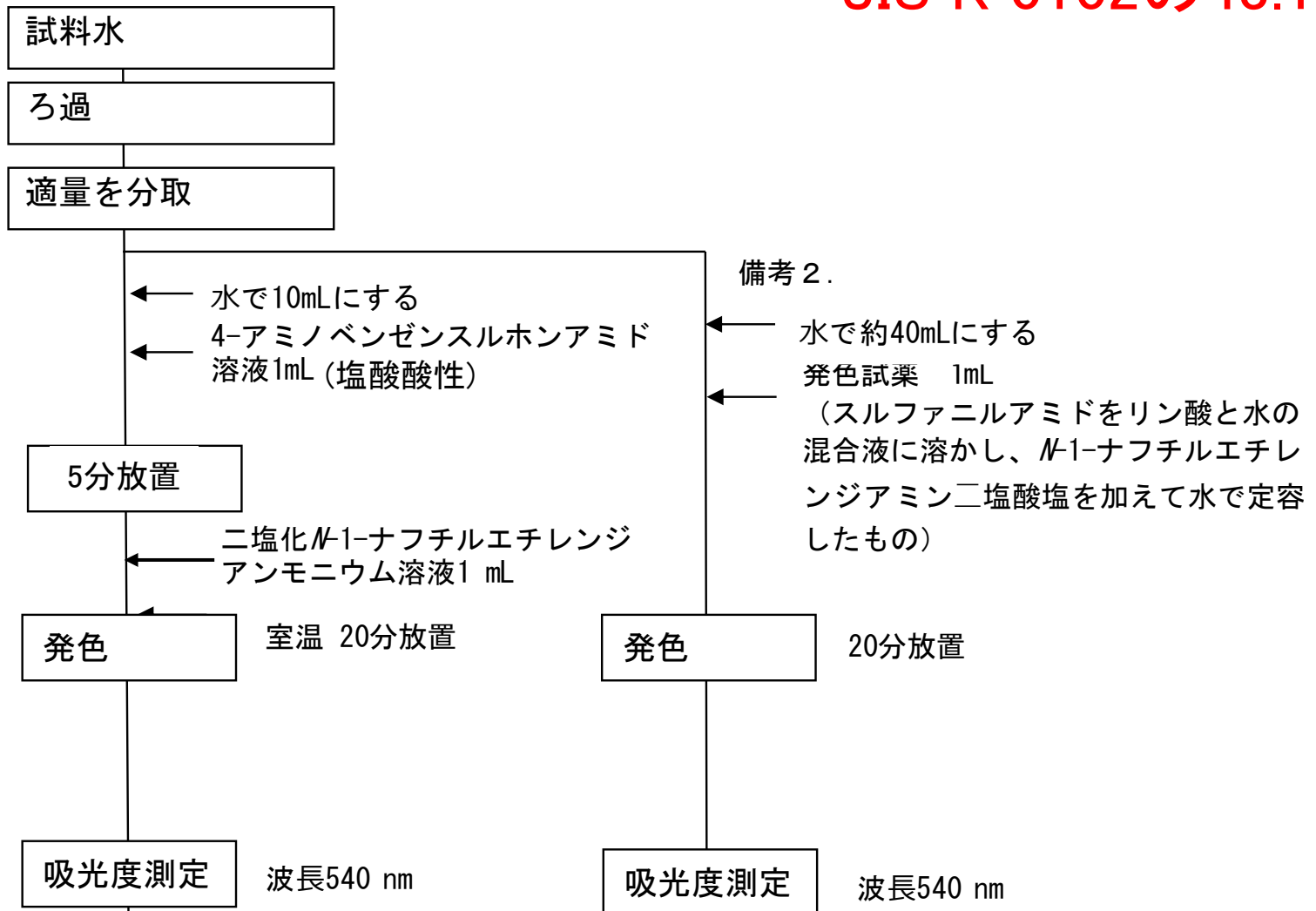
(3) 流れ分析法

JIS K 0102の43.1.3

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



亜硝酸性窒素の分析フロー

○流れ分析法 JIS K 0102の43.1.3

(43.1.1ナフチルエチレンジアミン吸光光度法と同様な検出原理)

- リン酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色FIA法
JIS K 0170-2の6.3.2
- 塩酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色FIA法
JIS K 0170-2の6.3.3
- リン酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色CFA法
JIS K 0170-2の6.3.4
- 塩酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色CFA法
JIS K 0170-2の6.3.5

(注) FIAはフローインジェクション分析、CFAは連続流れ分析を指す。

外れ値の原因(亜硝酸性窒素) (本編42～45頁)

○外れ値等:37回答

- ND等: 1回答
- Grubbsで小さい値: 3回答
- Grubbsで大きい値: 22回答
- 室内精度で大きい値: 11回答

○想定される原因

- 不適切な検量線:10回答
- 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:9回答
- 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。

外れ値の原因(亜硝酸性窒素) (本編42～45頁)

○想定される原因

- 亜硝酸イオンのピークが確認できず：1回答
- 亜硝酸イオンは酸化還元により硝酸イオンやアンモニウムイオンに変化しやすいことから、測定までに亜硝酸性窒素が消失したことでND等と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、空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。

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点未満の水準が大きく、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(例: 試料応答値/検量線最高濃度応答値の0.1未満)。

検量線作成点数	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度 SD(mg/L)	室間精度 CV%
1. 4未満	18	0.103	0.00540	5.27
2. 4以上6以下	297	0.101	0.00348	3.43
3. 7以上9以下	48	0.101	0.00317	3.14
4. 10以上	6	0.106	0.00544	5.11

(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: 2と4、3と4 精度の違い: 1と2、1と3

過去の結果との比較(亜硝酸性窒素) (本編49頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 分析法別回答数

イオンクロマトグラフ法 : 241回答(R02)→253回答

流れ分析法 : 91回答(R02)→ 96回答 にそれぞれ増加。

- 機器分析へのシフトがみられる。

- 棄却数

イオンクロマトグラフ法: 14回答(棄却全回答の66.6%)から32回答(同86.5%)に増加。

- 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。

実施年度	試料	回答数	平均値 (mg/L)	室間精度	
				SD(mg/L)	CV%
H10	模擬水質	348	0.792	0.0452	5.7
H11	模擬水質	451	0.0505	0.00361	7.1
R02	模擬排水	390	0.998	0.0408	4.09
R05	模擬水質	370	0.102	0.00364	3.59

5. 硝酸性窒素

硝酸性窒素の分析方法

(1)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

(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 K0102の43.2.3

(3)イオンクロマトグラフ法

JIS K0102の43.2.5

(4)流れ分析法

JIS K0102の43.2.6

(5)還元蒸留ーサリチル酸ーインドフェノール青吸光光度分析法

JIS K 0102-2(2022) 15.4

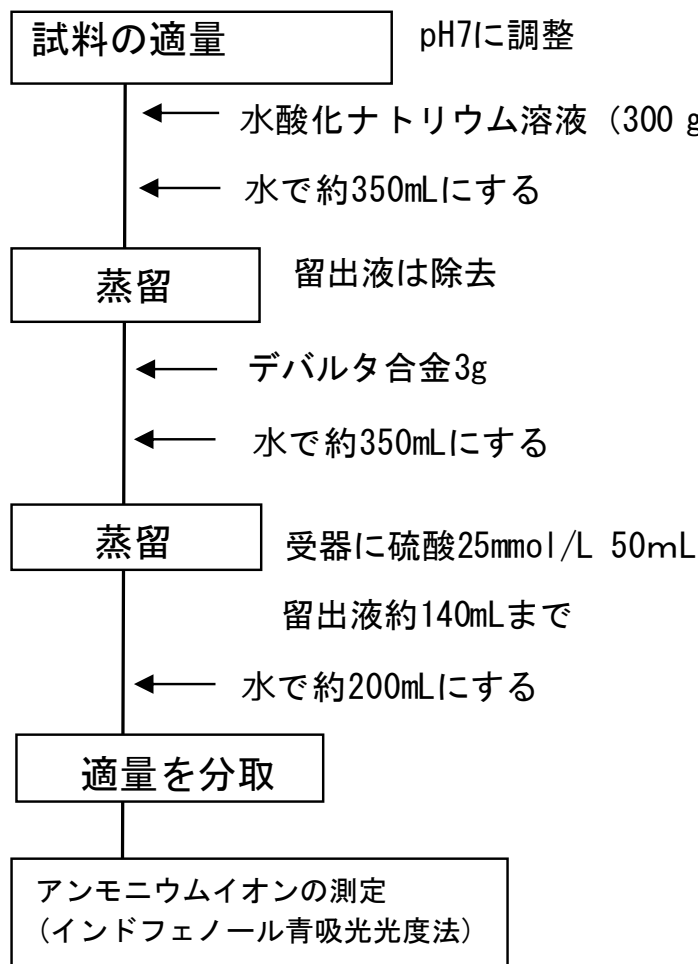
還元蒸留ーサリチル酸-インドフェノール青吸光光度分析法は
今年度実施機関無し

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

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

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。

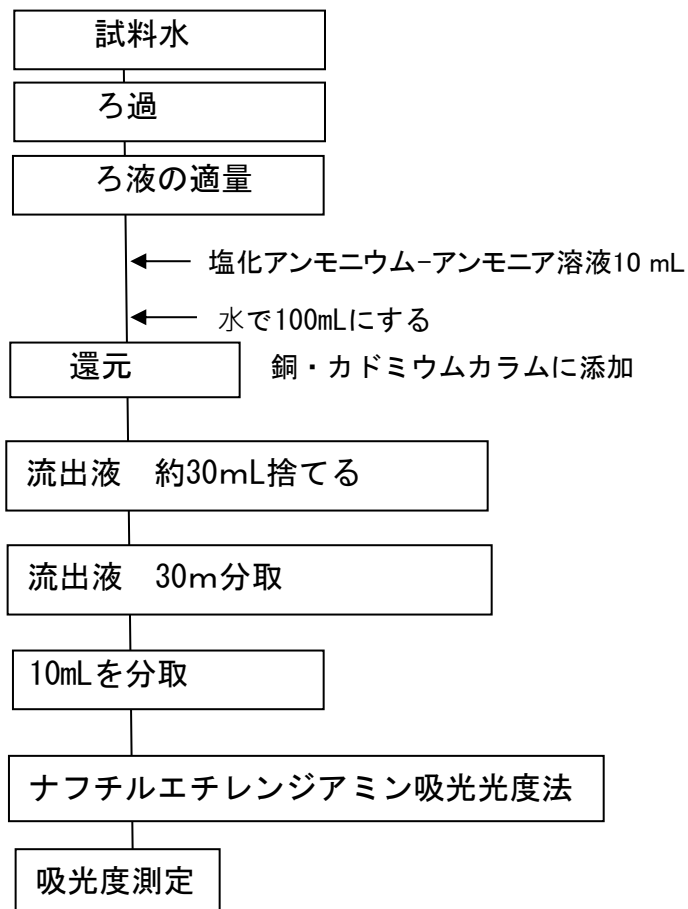
アンモニア性、亜硝酸性窒素量が多いと精度への影響大

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

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

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

○流れ分析法 JIS K 0102の43.2.6

(43.2.3 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と同様な原理)

銅・カドミウムカラム還元 処理 +

- リン酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色FIA法
JIS K 0170-2の7.3.2
- 塩酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色FIA法
JIS K 0170-2の7.3.3
- リン酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色CFA法
JIS K 0170-2の7.3.4
- 塩酸酸性ナフチルエチレンジアミン発色CFA法
JIS K 0170-2の7.3.5

(注)FIAはフローインジェクション分析、CFAは連続流れ分析を指す。 37

外れ値の原因(硝酸性窒素) (本編48～50頁)

○外れ値等:35回答

- Grubbsで小さい値:7回答
- Grubbsで大きい値:18回答
- 室内精度で大きい値:10回答

○想定される原因

- 不適切な検量線:9回答
 - 「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:8回答
 - 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：4回答
 - 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：3回答
 - 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%)。

過去の結果との比較(硝酸性窒素)-1 (本編52頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 今年度結果
低濃度条件だが室間精度は最も小さく、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。

実施年度	試料	添加濃度(mg/L)				棄却率
		硝酸性窒素	亜硝酸性窒素	アンモニア性窒素	全窒素	
H11	模擬水質	0.5	0.05	0.6	1.35	7%
H21	模擬排水	25	添加無し	添加無し	45	3%
R02	模擬排水	10	1	12	32.3	6%
R05	模擬水質	1	0.1	添加無し	1.47	9%

過去の結果との比較(硝酸性窒素)-2(本編53頁)

○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

➤ 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。

回答数率

実施年度	試料	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	流れ分析法	その他
H11	模擬水質	14%	23%	53%	4%	5%
H21	模擬排水	3%	17%	76%	4%	1%
R02	模擬排水	3%	3%	69%	24%	0%
R05	模擬水質	3%	3%	69%	25%	0%

棄却率

実施年度	試料	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	流れ分析法
H11	模擬水質	21%	3%	0%	*
H21	模擬排水	0%	3%	3%	0%
R02	模擬排水	23%	9%	6%	4%
R05	模擬水質	64%	25%	8%	2%

*H11は報告書データの一部が入手不可のため計算は除外。

6. 質問と回答

質問と回答(COD)

Q1

- ・ サンプルを湯浴から取り出してシュウ酸ナトリウム溶液を加えた後、サンプルを湯浴に戻した方が良いでしょうか（湯浴に戻さずに50～60℃まで温度を下げてもよいか）。

A1

- ・ 通常のサンプルではシュウ酸ナトリウム溶液を加えると、溶液は急速に無色になり、数分間以上放置して反応させると塩化銀の沈殿は白色となります。
- ・ しかしサンプルによっては、酸化マンガン（VI）の吸着によって沈殿が褐色を帯びる時があり、その場合はサンプルを湯浴に戻して少し加熱し、沈殿が完全に白色になるまで反応させます。

※「詳解 工業排水試験方法[JIS K 0102:2019]改訂6版」p101より

質問と回答(COD)

Q2

- ・同一試料を自社での分析値と他社との分析値の差はどの程度まで許容できるでしょうか。CODで言えば、Grubbs検定の上限值（5.87 mg/L）と下限値（7.78 mg/L）までは分析値が離れても良いと判断する目安に出来るでしょうか。

A2

- ・分析値のばらつきがどの程度まで許容されるかを一概にお答えすることは大変難しいのですが、今回のCOD結果については、報告書本編（12頁）に記載されたGrubbs検定の上限值・下限値の範囲内であること（外れ値として棄却されないこと）、室間精度の範囲内（CV, 3.75%）であることは一つの目安となりうると考えられます。
ただし、Grubbs検定の上限值（5.87 mg/L）と下限値（7.78 mg/L）は、平均値からの乖離ですので、分析値の乖離が許容されるのはその半分までと考えられます。

質問と回答(COD)

Q3

- ・現状では同じ試料を分析しても、硫酸銀を使用した分析機関の分析結果が、硝酸銀を使用した分析機関よりも高くなってしまいう傾向がありますが、使用する銀塩の種類をどちらか一つに揃えることを検討する予定が環境省にはあるのでしょうか。

質問と回答(COD)

A3

- ・ ご指摘の点については、報告書本編（26頁）に記載の通り、令和2年度調査において約4%、令和3年度調査において約2%、今回の令和5年度調査において約5%の差となっています。環境省として現時点では、CODの分析に使用する銀塩の種類をどちらか一つに揃えることは検討しておりません。なお、JIS K 0102では使用する銀塩ごとに留意点を注記をした上でいずれの方法も掲載しておりますので、ご確認いただければと思います。これらの傾向の違いについては、引き続きデータの集積を行って参ります。（環境省回答）

質問と回答(COD)

Q4

- ・ 電位差を用いた自動滴定装置を導入した場合、機器操作、メンテナンスなどにおいて注意点があれば教えてください。

A4

- ・ CODの自動滴定装置については、以下の注意点があげられます（メーカーに聞き取り）。
 - ・ 反応槽、電極が銀塩等で汚れるため清掃を行う。
 - ・ 過マンガン酸カリウムが固まるため、配管を切って試薬を交換する。
 - ・ サンプルの汚れがひどいときはオーバーフロー槽を清掃する。
 - ・ 排液のラインを定期的に交換する。

質問と回答(COD)

Q5

- ・ 予備試験(前測定)をおこなっている分析機関が多いようです。CODの予備試験はどのような方法が有るでしょうか。

A5

- ・ 予備試験では、試料を2～3段階(2倍、5倍、10倍など)に希釈してCODの試験操作を行い、COD値の見当をつけて試料量を決定します。また、試料のCOD値が予測できる場合は、以下の式に従って、COD試験に供する試料量(V(mL))を求めることも行われます。

$$V(\text{mL}) = 5 \times \frac{1000 \times 0.2}{\text{試料のCOD予想値 (mgO/l)}}$$

質問と回答(全窒素)

Q1

- ・ 紫外吸光光度法で測定した全窒素の結果よりも、硝酸等を個別に分析した結果の含量の結果が高くなる場合があります。どの程度を問題ないと判断してよいか、データ取扱い時の留意点も含めてご教示ください。

A1

- ・ 許容範囲は目的によりますが、例えば、JIS K 0102の繰り返し精度(3~10%)を参考にしますと、上限を超える90%未満の場合に再検討されるのも良いかと思えます。また、紫外吸光光度法が告示法の他の個別の分析法より低値となる原因を探る場合は、前処理の酸化分解は同じ条件と思われまので、定量条件(検量線下限付近での定量や空試験値が高いなど)に問題が無いか、また、他の個別の分析法が高値のなる可能性が無いか(上記の定量条件や試薬、水、器具由来の窒素源の汚染が無いか)を確認されると良いかと思えます。

質問と回答(全窒素)

Q2

- ・過去の傾向から、熱分解法はその他の手法と比べて低めの数値が出ています。その要因としてどのようなことが考えられるでしょうか？

A2

- ・熱分解法は今回の調査で準拠した環境省告示59号に採用されておらず、今回と過去(令和2年度、平成26年度、21年度)の各年度の回答数が数回答と少なく、一般的な傾向を捉えるが難しいところです。今回の調査の外れ値の場合は、検量線の下限濃度域での定量、検量線点数が1点など検量線条件に問題があるようでした。また、熱分解法において低値の要因となりうるものとしては、熱分解処理用の触媒の劣化があると思います。

質問と回答(全窒素)

Q3

- ・ 紫外線吸光光度法で棄却されたデータは、「空試験値が大きい」ことが原因の1つであることが報告されています。瓶・蓋・パッキンの洗浄方法に起因する空試験値を下げる方法として、使用直前に洗浄することは効果があるでしょうか。また、瓶の汚れ以外に、試薬や分解操作による原因がありましたら、対策をご教示願います。

A3

- ・ 洗浄は直前が必須ではないですが、汚れが残りやすい部分(分解瓶の蓋(裏も)、パッキンなど)は丁寧に洗った方が良いと思います。また、分解瓶の汚れが試料用と空試験用瓶との間で大きな差が無いか、空試験を行って確認するのも良いと思います。この他に、試薬は不純物として窒素化合物が少ないものや、水も洗瓶などに長期に汲み置きした水ではなく、実験前に交換するなどが良いかと思います。

質問と回答(全窒素)

Q4

- ・ 滅菌後のガラス瓶の内側が白濁したとき（アルカリでガラスが溶けたと思われる）、何回も使用しても支障ないでしょうか。

A4

- ・ 分析値や空試験値に問題が無ければ良いかと思いますが、ガラスの白濁により溶出したシリカが測定妨害する可能性もあります。銅・カドミウムカラム還元法では、溶出したシリカが高濃度（例：350～400mg/L）で溶液のpHを8.5～9に調整すると、一部はコロイド状となり、カラムの目詰まりが生じて還元後の試料溶液の回収が困難となることがあります。もし容器のガラス由来の白濁を回避したければ、高額となりますが耐圧の四ふっ化エチレン樹脂瓶が利用できます。

※「詳解 工業排水試験方法[JIS K 0102:2019]改訂6版」p337より

質問と回答(全窒素)

Q5

- ・ 流れ分析法が主流になりつつありますが、結果に紫外線吸光光度法との有意差または、有意差が無かった場合でも傾向などはあるでしょうか。

A5

- ・ 紫外吸光光度法と流れ分析法の間に有意差や傾向は見られませんでした（資料編（17頁））。

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

質問と回答(亜硝酸性窒素)

Q1

- ・ イオンクロマト法について、今回の棄却要因の中で、検量線濃度の設定範囲を高濃度側へ広くとりすぎているとの指摘がありました。具体的にどの程度であれば、設定範囲が適正であると言えるのか、ご教示ください。

A1

- ・ 必要とする分析精度に依存しますが、今回の調査のような高精度な分析の場合、検量線の最高濃度を定量予定の濃度域の約2~5倍として、かつ検量線の検出強度ー濃度の関係式(通常は直線)の相関係数が高い条件 ($R \geq 0.999$) であれば良いと思います。

質問と回答(硝酸性窒素)

Q1

- ・ 環水規51号（公共用水域水質測定結果の報告について）では、「硝酸性窒素と亜硝酸性窒素の測定値の何れか一方が報告下限値未満の場合は、その報告下限値未満に代えて報告下限値の数値を測定値として扱う。」となっています。その他の合算値を出す項目や排水基準等において、同様の数値の取り扱いの規定はありますでしょうか。

質問と回答(硝酸性窒素)

A1-1

- 「環境基本法に基づく環境基準の水域類型の指定及び水質汚濁防止法に基づく常時監視等の処理基準について(通知)」(令和3年10月7日環水大水発第2110073号・環水大土発第2110073号)

<https://www.env.go.jp/content/900479388.pdf> では、環境基準項目について、(p. 10) 「③告示又は地下水告示において環境基準値が複数物質の濃度の和とされている環境基準項目については、それぞれの定量下限値を設定した上で、当該物質それぞれの定量下限値を合計して得た値を報告下限値とし、当該物質がいずれも、それぞれの定量下限値未満の場合には、報告下限値未満とする。」(p. 11)

「ウ. 告示又は地下水告示において環境基準値が2物質の濃度の和とされている環境基準項目については、まず、2物質の測定値の合計値を求めた後に、上記のア. 及びイ. の桁数処理を行う。

質問と回答(硝酸性窒素)

A1-2 (A1-1つづき)

- ・ただし、2物質の測定値のいずれか一方が報告下限値未満の場合は、その報告下限値未満に代えて報告下限値の数値を測定値として扱う。」と定めています。
排水基準については、各都道府県において定められた数値の取扱方法（下限値及び有効桁数を含む。）がある場合はそちらに従うようお願いいたします。（環境省回答）