

水試料中の無機態窒素の共同実験について

浄土真佐実¹・池田昭彦²・清水圭介³・持田隆行⁴・塩越圭⁵・米田哲也⁶・田口紀明⁷

1(株)東京久栄 2 東邦化研(株)環境分析センター 3 内藤環境管理(株) 4(株)環境テクノ 5 協和化工(株)

6 三菱マテリアルテクノ(株)環境技術センター 7 アイエスエンジニアリング(株)環境分析開発センター

1. はじめに

28年度の共同実験は2試料において、無機態窒素であるアンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素について行った。

アンモニア態窒素は、アンモニウム化合物を使用する工場や事業所からの排水だったり、生物の死骸や糞尿などの有機窒素（タンパク質、アミノ酸）や尿酸、尿素が分解したときにアンモニアとなることに由来し、亜硝酸態窒素は上述アンモニア態窒素がさらに生物学的に酸化された結果生じたものであり、アンモニアが酸化し、硝酸になる中間生成物である。硝酸態窒素は硝酸化合物を使用する工場や事業所からの排水、過剰施肥、家畜排せつ物の不適正処理、生活雑排水の地下浸透からも由来すると言われている。

アンモニア態窒素は富栄養化の原因となるだけでなく、浄水処理における塩素の消費量を増大させるなどの影響を及ぼし、亜硝酸態窒素は動物に対して毒性が強い。例えば反すう家畜の消化管内で硝酸から生成され、血液中のヘモグロビンと結合し酸素の運搬を阻害する。人に与える影響としては嘔吐、チアノーゼ、虚脱昏睡、血圧低下などがある。硝酸態窒素は体内に取り込まれたときに、強い毒性を示す亜硝酸性窒素に変化するため、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素として飲料水の基準、地下水の環境基準、公共用水域水、またアンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素の合計として排水基準、下水道排水基準などが設定されてきた。

各無機態窒素の試験方法としては、吸光光度法※、イオンクロマトグラフ法、流れ分析法がそれぞれある（※亜硝酸態窒素以外は前処理に蒸留等を必要とする）。

2. 調製試料について

ワーキンググループで設計した試料について、埼環協技術委員会有志に調製、配布を委託した。

なお試料Aについては、同時に行ったBODの共同実験と共通試料としたため、BOD成分も混合している。

各試料の調製方法は以下のとおりである。

試料A：D(+)-グルコース 3.75 g、L-グルタミン酸 3.75 g、塩化アンモニウム 9.55 g、亜硝酸ナトリウム 2.46g、硝酸カリウム(いずれも特級試薬)21.66 g を適量の精製水の中に入れ、攪拌、溶解させ、精製水で 10L にした後、100mL のポリエチレン製容器 60 本に分取した。

試料B：塩化アンモニウム 7.64 g、亜硝酸ナトリウム 2.46g、硝酸カリウム(いずれも特級試薬)18.05 g を適量の精製水の中に入れ、攪拌、溶解させ、精製水で 10L にした後、100mL のポリエチレン製容器 60 本に分取した。

調製設計濃度は下記のとおりとなる。

試料A：D(+)-グルコース 375mg/L、L-グルタミン酸 375mg/L、アンモニア態窒素 250mg/L、亜硝酸態窒素 49.9mg/L、硝酸態窒素 300mg/L

試料B：アンモニア態窒素 200mg/L、亜硝酸態窒素 49.9mg/L、硝酸態窒素 250mg/L

本共同実験ではこの試料を各参加機関で50倍希釈したものを測定用試料として取扱った。以降は50倍希釈した試料の結果を表す。また、結果の評価はアンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素を合計した無機態窒素について行った。

3. 共同実験の参加機関

今年度の共同実験(無機態窒素)では、下記の25機関から参加していただいた。

表-1 共同実験参加機関

アルファ・ラボラトリー(株)	(株)東京久栄
エヌエス環境(株) 東京支社	(株)東京建設コンサルタント
(株)環境管理センター 北関東技術センター	東邦化研(株)
(株)環境技研	内藤環境管理(株)
(株)環境工学研究所	日本総合住生活(株)
(株)環境総合研究所	ビーエルテック(株)
(株)環境テクノ	松田産業(株)
協和化工(株)	前澤工業(株)
(株)熊谷環境分析センター	山根技研(株)
(一社)埼玉県環境検査研究協会 技術本部	(株)環境管理センター 東関東技術センター
埼玉ゴム工業(株)	日鉄住金環境(株) 分析ソリューション事業本部
(株)産業分析センター 草加試験所	(株)建設環境研究所
(株)高見沢分析化学研究所	

なお、後述の結果一覧表の並び順とは関連はない。

4. 安定性・均質性の検討

ワーキンググループの試験所において、試験開始時と1週間経過後にそれぞれ独立した5つの試料瓶から2回の分析を行った。その結果を表-2に示す。

表-2-1 アンモニア態窒素の安定性・均質性試験結果(試料A)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	5.001	5.100	5.050	5.076
	No. 2	5.063	5.018	5.041	
	No. 3	5.175	5.156	5.165	
	No. 4	5.013	5.081	5.047	
	No. 5	5.077	5.074	5.076	
1週間後	No. 1	5.188	5.071	5.129	5.115
	No. 2	5.151	5.221	5.186	
	No. 3	5.178	5.159	5.169	
	No. 4	5.150	5.145	5.148	
	No. 5	4.954	4.930	4.942	

(単位：mg/L)

表-2-2 アンモニア態窒素の安定性・均質性試験結果(試料B)

測定時期	試料	測定結果 (mg/L)		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	4.170	4.116	4.143	4.126
	No. 2	4.075	4.188	4.131	
	No. 3	4.209	4.229	4.219	
	No. 4	3.927	4.006	3.967	
	No. 5	4.212	4.126	4.169	
1週間後	No. 1	3.904	3.877	3.890	4.077
	No. 2	4.114	4.231	4.172	
	No. 3	4.333	4.224	4.279	
	No. 4	4.159	4.090	4.124	
	No. 5	3.903	3.932	3.918	

(単位：mg/L)

表-2-3 亜硝酸態窒素の安定性・均質性試験結果(試料A)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	0.1731	0.1741	0.1736	0.1840
	No. 2	0.1802	0.1821	0.1812	
	No. 3	0.1933	0.1913	0.1923	
	No. 4	0.1871	0.1916	0.1894	
	No. 5	0.1837	0.1835	0.1836	
1週間後	No. 1	0.0818	0.0818	0.0818	0.0855
	No. 2	0.0841	0.0843	0.0842	
	No. 3	0.0861	0.0881	0.0871	
	No. 4	0.0863	0.0879	0.0871	
	No. 5	0.0888	0.0861	0.0875	

(単位：mg/L)

表-2-4 亜硝酸態窒素の安定性・均質性試験結果(試料B)

測定時期	試料	測定結果 (mg/L)		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	0.9774	0.9871	0.9823	0.9785
	No. 2	0.9872	0.9900	0.9886	
	No. 3	0.9747	0.9678	0.9713	
	No. 4	0.9810	0.9718	0.9764	
	No. 5	0.9768	0.9708	0.9738	
1週間後	No. 1	0.9679	0.9699	0.9689	0.9683
	No. 2	0.9616	0.9637	0.9627	
	No. 3	0.9755	0.9760	0.9758	
	No. 4	0.9688	0.9631	0.9660	
	No. 5	0.9655	0.9711	0.9683	

(単位：mg/L)

表-2-5 硝酸態窒素の安定性・均質性試験結果(試料A)

測定時期	試料	測定結果		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	6.655	6.713	6.684	6.651
	No. 2	6.709	6.626	6.668	
	No. 3	6.650	6.684	6.667	
	No. 4	6.622	6.543	6.583	
	No. 5	6.574	6.738	6.656	
1週間後	No. 1	6.723	6.738	6.730	6.757
	No. 2	6.840	6.795	6.818	
	No. 3	6.751	6.769	6.760	
	No. 4	6.689	6.747	6.718	
	No. 5	6.742	6.773	6.758	

(単位：mg/L)

表-2-6 硝酸態窒素の安定性・均質性試験結果(試料B)

測定時期	試料	測定結果(mg/L)		平均	総平均
		n=1	n=2		
到着直後	No. 1	5.015	4.992	5.004	4.954
	No. 2	4.968	4.929	4.949	
	No. 3	4.925	4.929	4.927	
	No. 4	4.974	4.984	4.979	
	No. 5	4.909	4.917	4.913	
1週間後	No. 1	4.898	5.071	4.985	4.943
	No. 2	4.915	4.823	4.869	
	No. 3	4.961	4.993	4.977	
	No. 4	4.967	4.973	4.970	
	No. 5	4.888	4.942	4.915	

(単位：mg/L)

これらの結果を、一般社団法人 日本環境測定分析協会の「均質性・安定性試験実施要綱(日環-77 まで)」にしたがって安定性の評価を行った。この結果を表-3 に示す。

表-3 安定性試験評価結果（無機態窒素：3 態窒素の合計値について評価）

	X_{\max}	X_{\min}	$X_{\max} - X_{\min}$	$0.3\sigma_R$	$X_{\max} - X_{\min} \leq 0.3\sigma_R$
試料A	11.9569	11.9111	0.0458	0.0882	○
試料B	10.0584	9.9882	0.0702	0.0809	○

X_{\max} ：各試験日における測定値の平均値の大きい方

X_{\min} ：各試験日における測定値の平均値の小さい方

$0.3\sigma_R$ ：技能試験標準偏差(正規四分位数範囲) = 各試料の IQR × 0.7413 の値の 0.3 倍

また同じ結果を用いて、容器間の均質性の評価も行った(表-4)。

表-4 均質性試験評価結果（無機態窒素：3 態窒素の合計値について評価）

	s_s	$0.3\sigma_R$	$s_s \leq 0.3\sigma_R$
試料A	0.0462	0.0882	○
試料B	0.0747	0.0809	○

s_s ：容器間標準偏差

$0.3\sigma_R$ ：技能試験標準偏差(正規四分位数範囲)

本試料の安定性、均質性ともに判定基準を満たし、問題なしと判断された。

5. 調査結果

今回の報告値および付随して取ったアンケートの結果を表-5-1、表-5-2 に示す。

表-5-1 調査結果一覧表(1/2)

事業所 No.		1	2	3	4	5	6	7	
A 試料 I-N 結果 (mg/L)	1 回目	11.80	12.09	12.07	11.68	13.77	11.47	11.89	
	2 回目	11.82	12.17	12.01	11.52	13.47	10.61	11.60	
	平均	11.81	12.13	12.04	11.60	13.62	11.04	11.74	
B 試料 I-N 結果 (mg/L)	1 回目	9.85	10.26	10.44	9.82	11.49	9.98	10.03	
	2 回目	9.90	10.23	10.29	9.70	11.13	8.80	9.92	
	平均	9.88	10.25	10.37	9.76	11.31	9.39	9.97	
分析日	1 回目	NH4-N	11/7	11/7	10/27	11/2	10/26	11/10	10/28
		N02-N	11/7	11/7	10/27	11/2	10/27	11/7	10/28
		N03-N	11/7	11/7	10/27	11/2	10/27	11/7	10/28
	2 回目	NH4-N	11/17	11/11	10/28	11/4	10/27	11/30	11/5
		N02-N	11/17	11/9	10/28	11/4	10/28	11/28	11/5
		N03-N	11/17	11/9	10/28	11/4	10/28	11/28	11/5
試験者 経験年数	NH4-N	7	3	3	2	9	7	10	
	N02-N	7	10	3	2	9	16	10	
	N03-N	7	10	3	2	9	16	10	
分析方法	NH4-N	流れ分析法	吸光光度法	吸光光度法	依ノカマダ法	吸光光度法	吸光光度法	依ノカマダ法	
	N02-N	流れ分析法	流れ分析法	依ノカマダ法	依ノカマダ法	依ノカマダ法	依ノカマダ法	依ノカマダ法	
	N03-N	流れ分析法	流れ分析法	依ノカマダ法	依ノカマダ法	依ノカマダ法	依ノカマダ法	依ノカマダ法	
標準原液	NH4-N	自社調整	市販品	自社調整	市販品	市販品	市販品	市販品	
	N02-N	自社調整	自社調整	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	
	N03-N	自社調整	自社調整	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	
標準・試料の希釈水		超純水	純水	蒸留水	超純水	イオン交換水	超純水	超純水	
事業所 No.		8	9	10	11	12	13	14	
A 試料 I-N 結果 (mg/L)	1 回目	12.23	12.06	12.15	11.85	12.91	12.04	12.53	
	2 回目	12.24	12.16	11.77	11.86	12.39	12.10	12.04	
	平均	12.23	12.11	11.96	11.85	12.65	12.07	12.29	
B 試料 I-N 結果 (mg/L)	1 回目	10.22	10.01	10.48	9.95	10.44	9.98	10.36	
	2 回目	10.38	10.03	9.93	9.94	10.59	10.12	10.20	
	平均	10.30	10.02	10.20	9.95	10.52	10.05	10.28	
分析日	1 回目	NH4-N	10/27	10/27	11/1	11/28	11/2	10/31	11/2
		N02-N	11/1	10/27	10/31	11/28	11/2	10/31	11/16
		N03-N	11/1	10/27	10/31	11/28	11/2	10/31	11/2
	2 回目	NH4-N	10/28	10/28	11/24	11/29	11/9	11/1	11/9
		N02-N	11/4	10/28	11/24	11/29	11/9	11/1	11/17
		N03-N	11/4	10/28	11/24	11/29	11/9	11/1	11/9
試験者 経験年数	NH4-N	1	1	15	3	25	25	3	
	N02-N	1	0	15	3	25	25	3	
	N03-N	1	0	15	3	22	25	3	
分析方法	NH4-N	流れ分析法	依ノカマダ法	吸光光度法	流れ分析法	吸光光度法	依ノカマダ法	吸光光度法	
	N02-N	依ノカマダ法	依ノカマダ法	吸光光度法	流れ分析法	吸光光度法	依ノカマダ法	吸光光度法	
	N03-N	依ノカマダ法	依ノカマダ法	吸光光度法	流れ分析法	依ノカマダ法	依ノカマダ法	吸光光度法	
標準原液	NH4-N	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	自社調整	
	N02-N	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	
	N03-N	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	自社調整	
標準・試料の希釈水		超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	蒸留水	

表-5-2 調査結果一覧表(2/2)

事業所 No.		15	16	17	18	19	20	21	
A 試料 I-N 結果 (mg/L)	1 回目	12.33	11.77	12.19	13.37	12.93	11.94	11.98	
	2 回目	12.13	11.72	12.30	13.46	12.20	11.84	12.12	
	平均	12.23	11.74	12.24	13.42	12.56	11.89	12.05	
B 試料 I-N 結果 (mg/L)	1 回目	9.93	9.92	10.13	11.25	9.91	10.11	10.29	
	2 回目	10.09	9.77	10.26	11.23	10.11	10.08	10.39	
	平均	10.01	9.85	10.20	11.24	10.01	10.10	10.34	
分析日	1 回目	NH4-N	10/28	10/28	11/1	10/28	10/28	11/2	11/8
		N02-N	10/27	10/28	11/1	10/28	11/4	10/31	10/28
		N03-N	10/28	10/28	11/1	10/28	11/4	10/31	10/28
	2 回目	NH4-N	10/31	11/7	11/2	10/31	11/8	11/25	11/9
		N02-N	10/28	11/7	11/2	10/31	11/25	11/17	10/31
		N03-N	10/31	11/7	11/2	10/31	11/25	11/17	10/31
試験者 経験年数	NH4-N	4	8	1	11	11	2	2	
	N02-N	4	8	4	11	11	1	2	
	N03-N	4	8	4	11	11	1	2	
分析方法	NH4-N	吸光光度法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	吸光光度法	吸光光度法	流れ分析法	
	N02-N	吸光光度法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	
	N03-N	吸光光度法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	
標準原液	NH4-N	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	
	N02-N	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	
	N03-N	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	市販品	
標準・試料の希釈水		蒸留水	超純水	超純水	イソ交換水	蒸留水	超純水	超純水	
事業所 No.		22	23	24	25				
A 試料 I-N 結果 (mg/L)	1 回目	12.89	12.09	13.03	11.92				
	2 回目	12.96	12.35	12.52	11.91				
	平均	12.93	12.22	12.78	11.91				
B 試料 I-N 結果 (mg/L)	1 回目	10.84	10.14	11.57	9.61				
	2 回目	10.74	10.01	11.42	9.53				
	平均	10.79	10.07	11.50	9.57				
分析日	1 回目	NH4-N	10/27	11/2	10/28	10/27			
		N02-N	10/27	11/1	10/28	10/26			
		N03-N	10/27	11/1	10/28	10/26			
	2 回目	NH4-N	10/31	11/8	10/31	10/31			
		N02-N	10/31	11/2	10/31	11/1			
		N03-N	10/31	11/2	10/31	10/31			
試験者 経験年数	NH4-N	1	12	5	4				
	N02-N	1	12	5	10				
	N03-N	1	12	5	1				
分析方法	NH4-N	吸光光度法	吸光光度法	イソカタゲラ法	吸光光度法				
	N02-N	吸光光度法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	吸光光度法				
	N03-N	吸光光度法	イソカタゲラ法	イソカタゲラ法	吸光光度法				
標準原液	NH4-N	市販品	市販品	市販品	市販品				
	N02-N	市販品	市販品	市販品	市販品				
	N03-N	市販品	市販品	市販品	市販品				
標準・試料の希釈水		超純水	超純水	超純水	超純水				

6. 統計的な検討

基本的な統計量を表-6 に示す(2 個のデータの平均値を使用)。評価に用いる付与値として、全報告値の中央値(メジアン)を採用した。すべてのデータを用いた分散分析表を表-7 に、頻度分布図(ヒストグラム)を図-1、図-2 に示す。

分散分析表より、室内精度(併行精度)は試料Aが RSD 1.9%、試料Bが RSD 2.0%、室間精度(再現精度)は試料Aが RSD 4.7%、試料Bが RSD 5.2%であり良好であった。

また、Grubbs の方法により外れ値の検定をしたところ、危険率5%で棄却されたデータは無かった。

試料A、試料B、試験所間、試験所内の各 z スコアを表-8 に示す。試料Aでは z スコア±2 以上が 5 データあり、そのうち 3 データが z スコア±3 を超過した。試料Bでは z スコア±2 以上が 5 データ、そのうち 3 データが z スコア±3 を超過した。

複合評価図を図-3 に示す。また参考として複合評価図の各区間の意味を(一社)日本環境測定分析協会の技能試験解説より引用し、表-9 に添付した。

表-6 基本的な統計量

基本統計量表(全データ)		試料A	試料B		試験所間	試験所内
データ数	n	25	25	メジアン	15.763	-1.368
平均値	\bar{x}	12.204	10.236	第1四分位	15.411	-1.511
最大値	max	13.618	11.495	第3四分位	15.956	-1.268
最小値	min	11.038	9.390	IQR	0.544	0.243
範囲	R	2.580	2.106	IQR×0.7413	0.404	0.180
標準偏差	s	0.556	0.509			
変動係数	RSD%	4.6	5.0			
中央値(メジアン)	\bar{x}	12.109	10.095			
第1四分位数	Q1	11.889	9.974			
第3四分位数	Q3	12.285	10.338			
四分位数範囲	IQR	0.397	0.364			
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	0.294	0.270			
ロバストな変動係数		2.4	2.7			
平方和	S	7.421	6.224			
分散	V	0.309	0.259			

表-7 分散分析表

A 試料	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	14.843	24	0.6184	12.04	**	1.46438E-08
残差	1.285	25	0.0514			
合計	16.127	49				

平均値	\bar{x}	12.204	RSD%
併行精度	σ_w	0.2267	1.9
再現精度	σ_L	0.5787	4.7
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.6279	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	1.6031	

B 試料	平方和	自由度	平均平方 (分散)	分散比 (F0)		P 値
事業所間	12.448	24	0.5187	12.13	**	1.34717E-08
残差	1.069	25	0.0428			
合計	13.517	49				

平均値	\bar{x}	10.236	RSD%
併行精度	σ_w	0.2068	2.0
再現精度	σ_L	0.5298	5.2
併行許容差	$D_2(0.95) \sigma_w$	0.5728	
再現許容差	$D_2(0.95) \sigma_L$	1.4676	

$D_2(0.95)$ は 2.77 を用いた

データ区間	頻度	相対度数(%)
11.0以上～11.4未満	1	4.0
11.4以上～11.8未満	3	12.0
11.8以上～12.2未満	10	40.0
12.2以上～12.6未満	7	28.0
12.6以上～13未満	2	8.0
13以上～13.4未満	0	0.0
13.4以上～13.8未満	2	8.0
25		

中央値	12.11
Z= 3	12.99
Z=-3	11.23

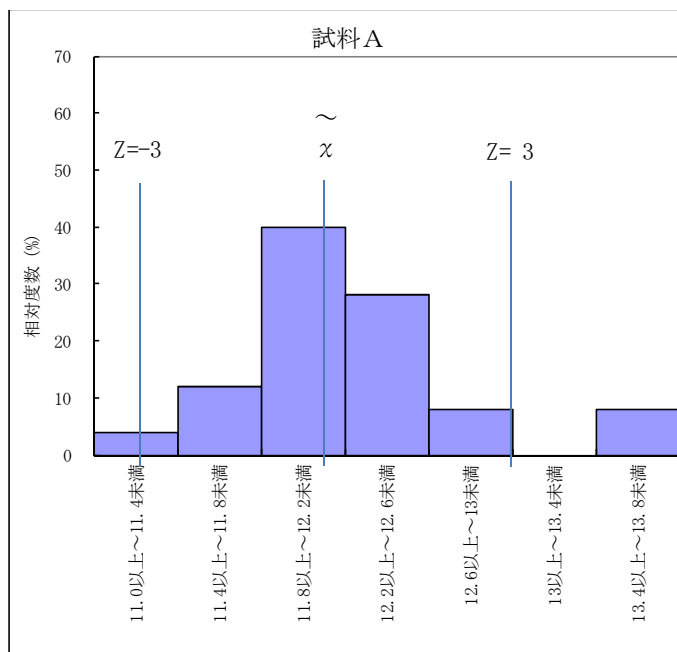


図-1 A試料の頻度分布

データ区間	頻度	相対度数(%)
9.3未満		
9.3以上～9.6未満	2	8.0
9.6以上～9.9未満	3	12.0
9.9以上～10.2未満	9	36.0
10.2以上～10.5未満	6	24.0
10.5以上～10.8未満	2	8.0
10.8以上～11.1未満	0	0.0
11.1以上～11.5未満	3	12.0
25		

中央値	10.10
Z= 3	10.90
Z=-3	9.29

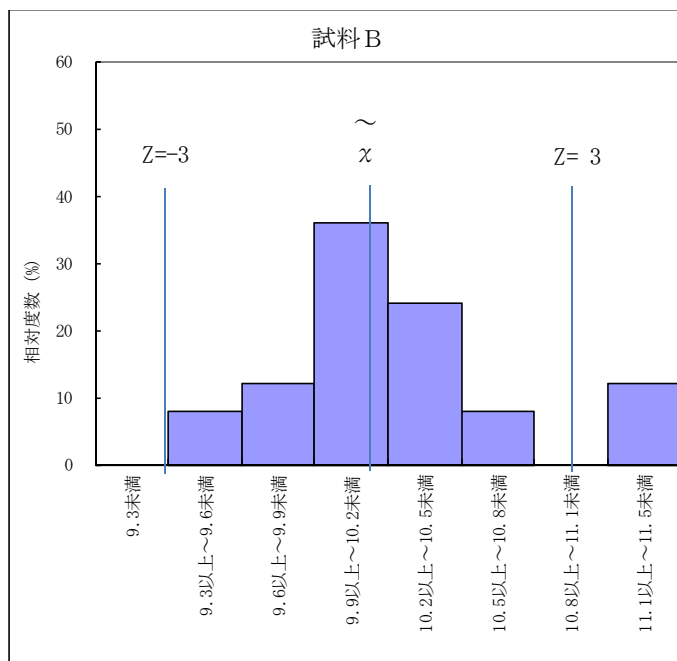


図-2 B試料の頻度分布

表-8 各 z スコア

No.	試料 A	試料 B	試験所間	試験所内
1	-1.021	-0.815	-1.066	0.000
2	0.070	0.571	0.151	0.210
3	-0.243	1.001	0.193	1.025
4	-1.739	-1.251	-1.642	0.367
5	5.134	4.503	4.617	-1.467
6	-3.644	-2.615	-3.268	1.120
7	-1.254	-0.448	-1.013	0.657
8	0.420	0.771	0.426	0.018
9	0.000	-0.282	-0.288	-0.612
10	-0.510	0.406	-0.226	0.704
11	-0.881	-0.556	-0.872	0.114
12	1.334	1.557	1.530	-0.792
13	-0.138	-0.167	-0.305	-0.331
14	0.599	0.686	0.477	-0.278
15	0.398	-0.315	-0.099	-1.106
16	-1.254	-0.926	-1.239	0.151
17	0.458	0.371	0.256	-0.449
18	4.443	4.243	4.139	-0.945
19	1.545	-0.315	0.491	-2.427
20	-0.750	0.000	-0.541	0.551
21	-0.204	0.901	0.166	0.874
22	2.785	2.576	2.496	-0.798
23	0.381	-0.087	0.000	-0.845
24	2.268	5.188	3.465	2.563
25	-0.667	-1.946	-1.418	-1.604
$2 < z \leq 3$				
$z > 3$				

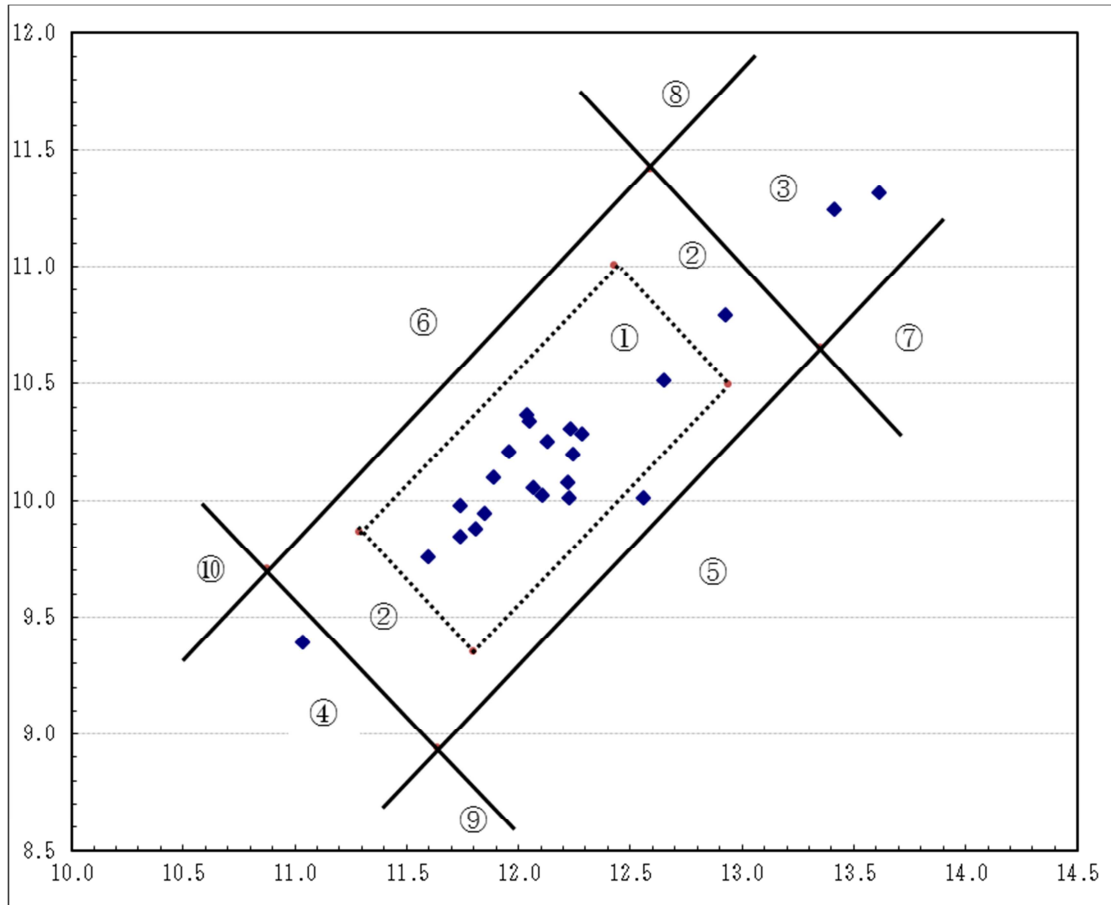


図-3 複合評価図

表-9 複合評価図の10の区画の評価

区画	試験所間 zスコア	試験所内 zスコア	評価
①	$ z_B \leq 2$	$ z_w \leq 2$	かたよりもなく、ばらつきもない。
②	$2 < z_B < 3$ 又は/及び $2 < z_w < 3$		かたよりか、ばらつきのいずれか、 又は両方に疑わしい点がある。
③	$z_B \geq 3$	$-3 < z_w < 3$	大きい方にかたよりがあがるが、ばらつきは小さい。
④	$z_B \leq -3$	$-3 < z_w < 3$	小さい方にかたよりがあがるが、ばらつきは小さい。
⑤	$-3 < z_B < -3$	$z_w \leq -3$	かたよりはないが、ばらつきが大きい (A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑥	$-3 < z_B < -3$	$z_w \geq 3$	
⑦	$z_B \geq 3$	$z_w \leq -3$	大きい方にかたよりがあがり、ばらつきも大きい (A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。
⑧	$z_B \geq 3$	$z_w \geq 3$	
⑨	$z_B \leq -3$	$z_w \leq -3$	小さい方にかたよりがあがり、ばらつきも大きい
⑩	$z_B \leq -3$	$z_w \geq 3$	(A、Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。

(i) ③、④の区画に該当する試験所は次の点に注意する必要がある。

- ・標準溶液の濃度の変化
- ・使用する水、試薬等の汚染
- ・試料の準備操作
- ・計算式の誤り

- (ii) ⑤、⑥の区画に該当する試験所は次の点に注意する必要がある(場合によってはA、Bいずれかの値が大きくずれているために、このような結果になった可能性もある)。
- ・ 個々の容器等の汚染
 - ・ 環境からの汚染
 - ・ 前処理及び準備操作
 - ・ 測定装置の安定性(維持管理の不足)
- (iii) ⑦、⑧、⑨、⑩の区画に該当する試験所は、かたよりもばらつきも大きいので、その原因を十分に究明する必要がある(場合によってはA、Bいずれかの値が大きくずれているために、このような結果になった可能性もある)。
- (iv) ②の区画に該当する試験所は、かたより又は／及びばらつきに疑わしい点があるので、(i)、(ii)について留意すること。
- (v) ①の区画に該当する事業所は、かたよりもばらつきも小さく、技術的に満足しているといえる。

出典：一般社団法人 日本環境測定分析協会 技能試験結果の解説

7. 分析条件等による値の分布状況

測定値の情報のほかに、アンケートで回答いただいたいくつかの分析条件について以下に図示する。

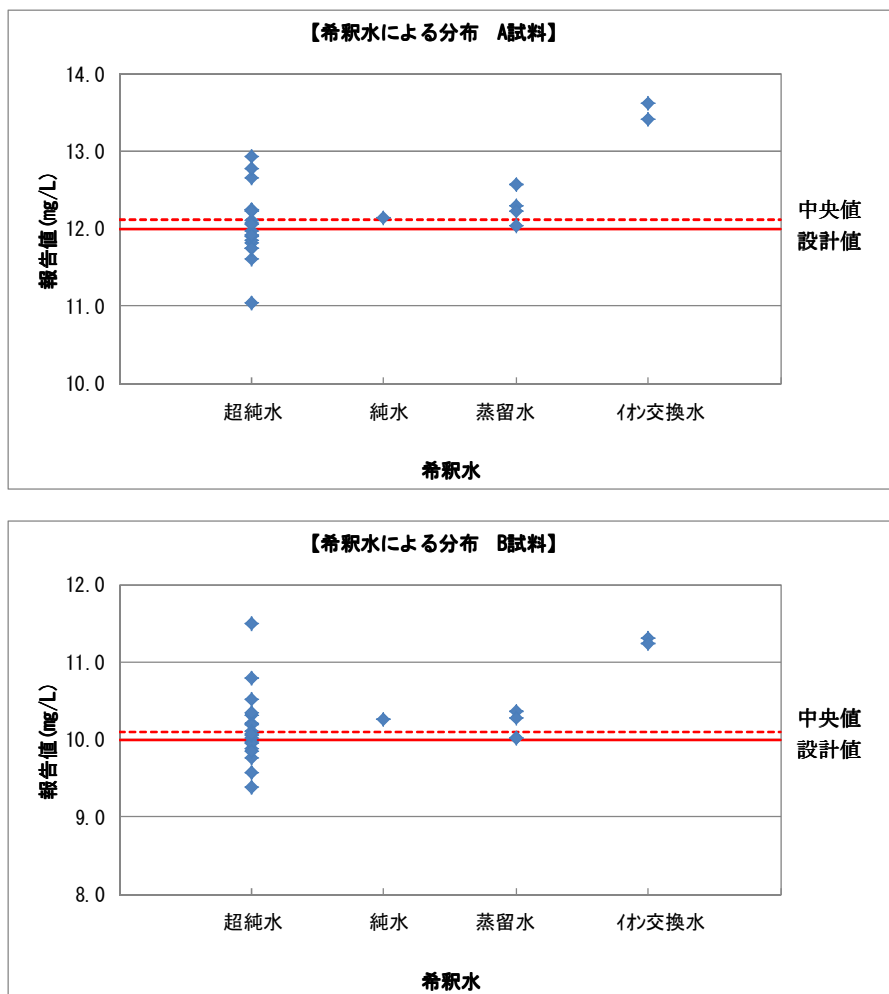


図-4 使用した水の違いによる分布状況

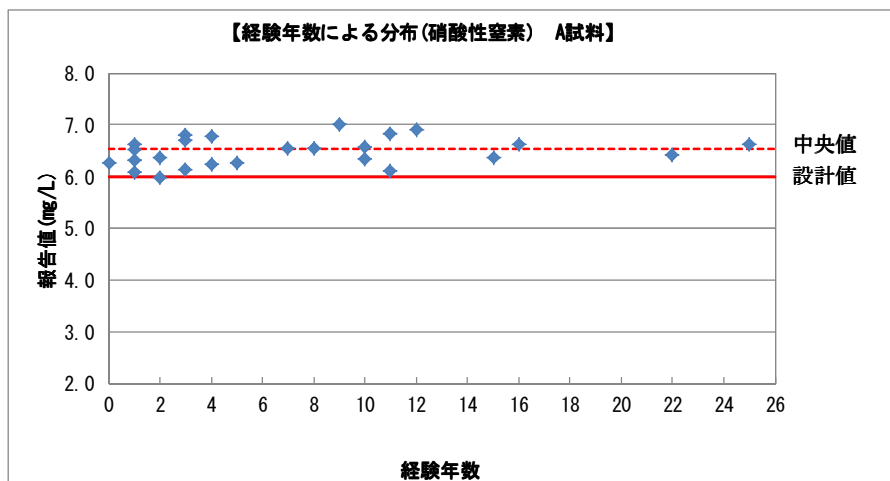
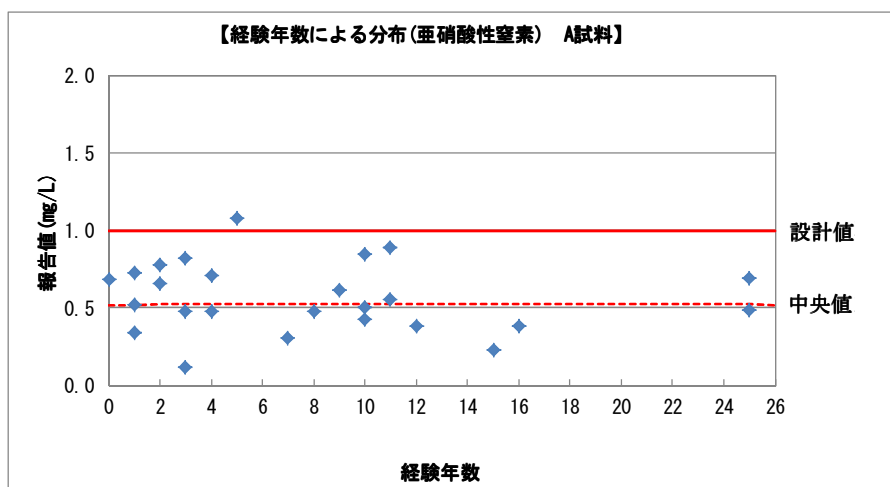
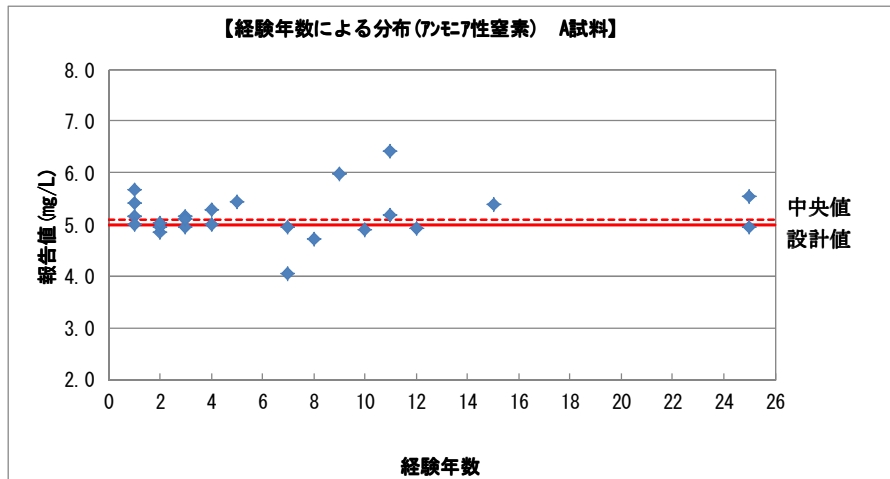


図-5 経験年数による分布状況 (A試料)

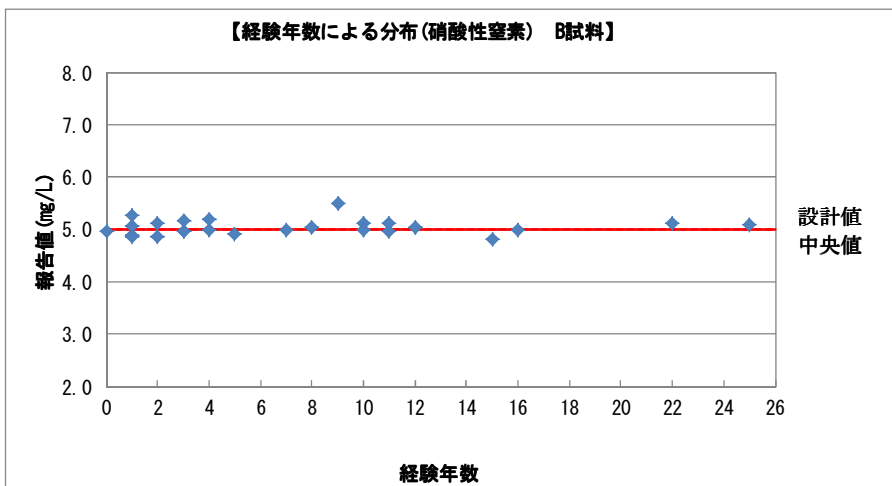
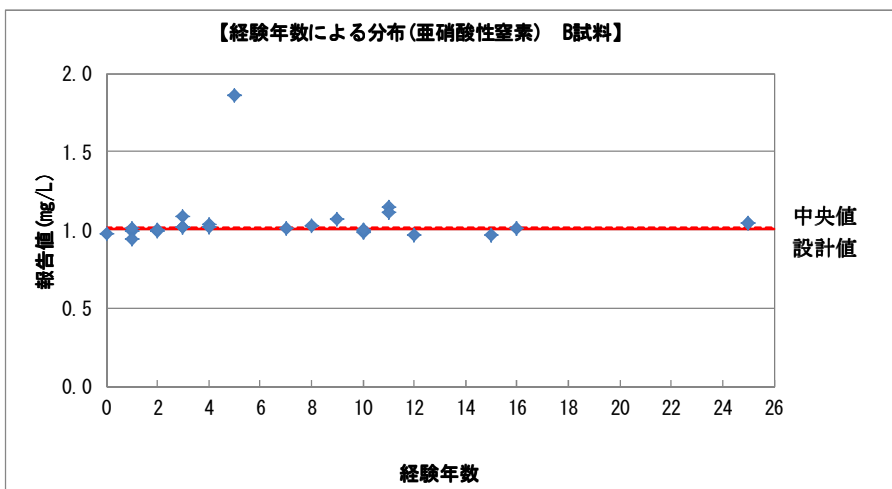
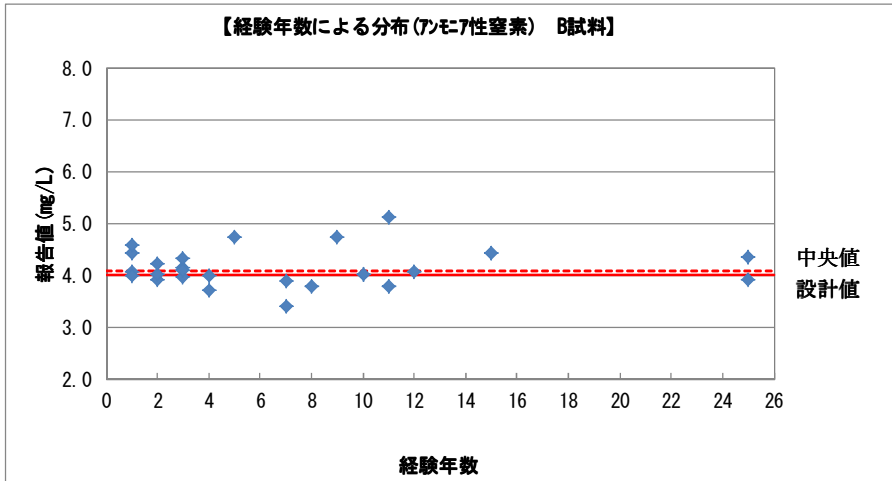


図-6 経験年数による分布状況 (B試料)

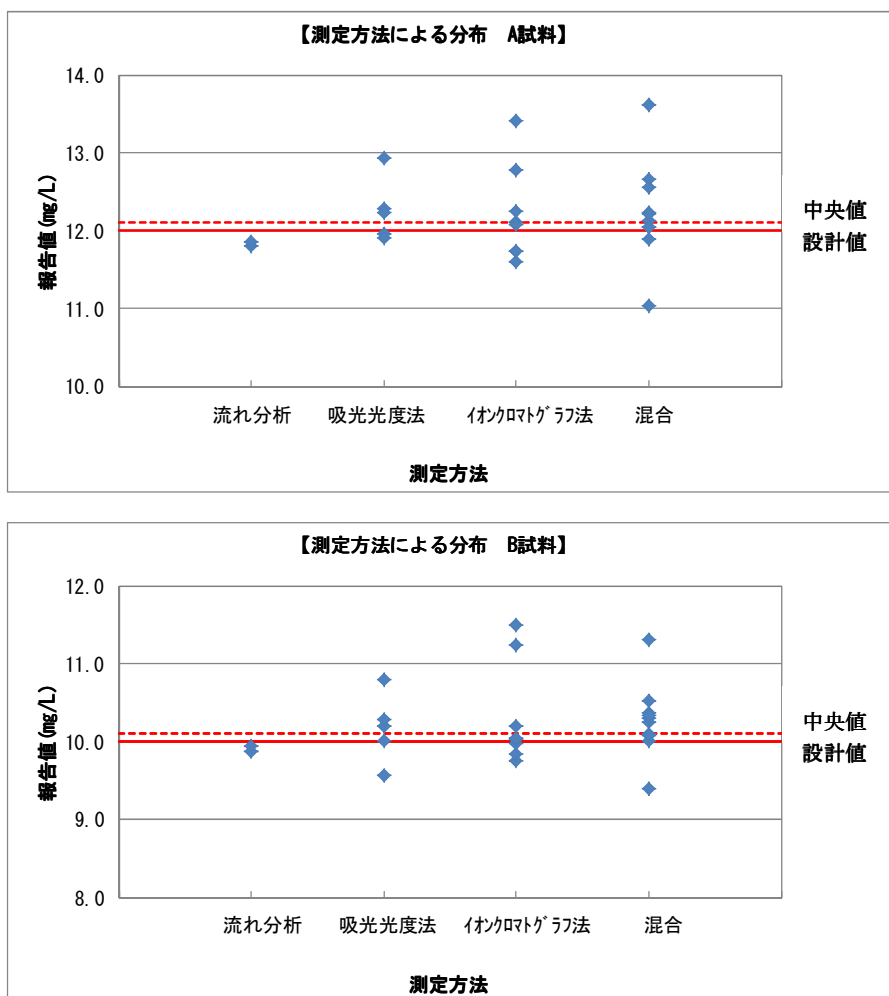


図-7 定量方法による分布状況

8. まとめ

試料Aにおけるアンモニア態窒素は、調製設計濃度(250÷50倍希釈=5.0mg/L)に対して、平均値 5.16 mg/L(103.2%)、中央値 5.10 mg/L(102%)であり、亜硝酸態窒素は同濃度(49.9÷50=1.0 mg/L)に対して、平均値 0.57 mg/L(57.0%)、中央値 0.52 mg/L(52.0%)、硝酸態窒素は同濃度(300÷50=6.0 mg/L)に対して、平均値 6.48 mg/L(108%)、中央値 6.53 mg/L(108.9%)、無機態窒素としては、設計濃度(12 mg/L)に対して、平均値 12.2 mg/L(101.7%)、中央値 12.1 mg/L(100.8%)であった。

また試料Bはアンモニア態窒素は設計値(200÷50=4.0mg/L)に対して、平均値 4.15 mg/L(103.8%)、中央値 4.07 mg/L(101.8%)であり、亜硝酸態窒素は調製設計濃度(49.9÷50=1.0 mg/L)に対して、平均値 1.05 mg/L(105%)、中央値 1.01 mg/L(101%)、硝酸態窒素は調製設計濃度(250÷50=5.0 mg/L)に対して、平均値 5.04 mg/L(100.8%)、中央値 4.99 mg/L(99.8%)、無機態窒素としては、設計濃度(10 mg/L)に対して、平均値 10.2 mg/L(102%)、中央値 10.1 mg/L(101%)であった。試料Aにおいて、亜硝酸態窒素の濃度が設定値の半分程度になっているが、試料Aにおける安定性試験の結果から、試料到着後1週間経過後に亜硝酸態窒素の濃度は46%程度に減衰していることが分かる。また、硝酸態窒素の結果が設定値よりも8%ほど上昇していることから、亜硝酸

態窒素が硝酸態窒素へと酸化されているのではないかと推測できる。3 態窒素を合計した無機態窒素の結果から評価すると、平均値、中央値ともに良好な結果であり、また室内精度、室間精度ともに 10%以下であったことから、全体的には良好な結果であったといえる。

Grubbs の検定により棄却されたデータはなかったが、それぞれ試料 A、試料 B において Z スコアが 3 を超えた機関が 3 機関ずつあった(合計 4 機関)。原因としては複合評価図の箇所であげられたことが考えられるが、Z スコアが 3 を超えていた機関だけがイオン交換水を使用していた。イオン交換水は JIS K0557 における A2 の水質であり、JIS 法における規定では問題ないが、外部環境や雰囲気による汚染の影響が早く出てしまう可能性を示唆しているとも考えられる。

経験年数の違いによる比較においては、試料 A の亜硝酸態窒素においては経験年数が少ないほど値がバラついていた。担当者によっては測定結果を確定するまでに日にちをかけて測定していたのかもしれない。他の結果についてはバラつきはほぼ見られなかった。また、定量方法の違いによる比較においては、吸光光度法の方がイオンクロマトグラフ法よりもバラつきが少なかったことから、吸光度として絶対値が得られる吸光光度法の方が、ピークの切り方や担当者に依存する複合的な要因が存在するイオンクロマトグラフ法よりも操作しやすいのではないかと考えられる。

また、今回は BOD 試料との共通試料であったため試料 A においては有機成分が含有されていた。この有機成分の種類によって、無機態窒素の三態窒素の含有比率がどう変化するかを調製日から測定日までの期間と比較するような事も今後検討の一つとしていきたい。

なお、解析にあたっては z スコアの手法を用いたが、設計値または中央値からのずれなども多角的に検討して、さらなる分析精度の向上に役立てていただきたい。

【参考資料】

- 1) JIS 使い方シリーズ 詳解 工場排水試験方法(JIS K0102:2013) 改訂 5 版 一般財団法人 日本規格協会
- 2) 一般社団法人 日本環境測定分析協会 HP TOP→測定分析の信頼性→技能試験→技能試験結果の解説
- 3) 分析技術者のための統計的方法 第 2 版・改訂増補 一般社団法人 日本環境測定分析協会