

水試料中の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素及びアンモニア性窒素の定量方法に関する共同実験

鈴木俊策¹⁾・小泉四郎²⁾・瀬田洋一郎³⁾
鈴木雅子⁴⁾・根岸順治⁵⁾・村井幸男⁶⁾

Report on Inter-Laboratory Testing for the Determination of
Nitrates-nitrogen, Nitrites-nitrogen and Ammoniums-nitrogen
in Water Samples

Syunsaku SUZUKI, Shirou KOIZUMI, Youichirou SETA
Masako SUZUKI, Junji NEGISHI, Yukio MURAI

1. はじめに

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による地下水等の汚染に起因するメトヘモグロビン血症は、死亡例を含めて多数報告されている。また、水中のアンモニア性窒素は、微生物による硝化作用を受けて徐々に硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素に変化することが分かっている¹⁾。平成13年6月、水質汚濁防止法施行令が改正され“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”として排水基準に追加された。

検定方法は、環境省告示第37号(平成13年6月)で規定されているが、幾つかの特徴がある。まず、少なくとも2分析方法、通常は3分析方法の合計が定量値である。個々の分析方法のばらつきが合計されるので“分散の加法性”が成り立ち、標準偏差は $\sqrt{2}$ 倍、 $\sqrt{3}$ 倍になる。2番めの特徴として、基準値が高濃度(100mg/L)であることから、希釈操作によるばらつきが合算される。最も一般的なイオンクロマトグラフ法の最適濃度領域は0.1~10mg/Lであり、基準値前後の試料を分析するためには100倍程度の希釈が必要となる。3番めには、変質の問題がある。下水処理場の原水及び処理水に硝酸カリウムを添加して共同実験試料を調製したが、その日の内に分解されてしまったとの報告がある²⁾。一方で、アンモニア性窒素の環境中での形態変化や消長を考慮して、アン

モニア性窒素から硝酸性窒素への換算係数が0.4と見積もられているが、見積もり以上の硝化反応効率であった場合には測定値(定量値)が大きくなる可能性がある。

埼玉県環境計量協議会技術委員会では、測定値の精度を向上させ、信頼性を高めることを目的として、分析共同実験を行い会員の技術向上を図ってきている。平成13年度第2回共同実験は、上述の観点から排水基準対応の“硝酸性窒素、亜硝酸性窒素及びアンモニア性窒素の定量方法”に取り組んだ。

2. 共同実験の実施経過

- (1) 平成13年11月16日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催
平成13年度第2回共同実験として硝酸性窒素等を取り上げることとした。
- (2) 平成13年11月20日、共同実験の案内文書を発送
- (3) 平成13年12月20日、共同実験試料を実験参加事業所に発送
- (4) 平成14年2月5日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催
共同実験結果の集計結果を審議した。
- (5) 平成14年3月25日、埼玉県環境計量協議会技術委員会を開催
共同実験結果の統計解析結果を審議した。

1) エヌエス環境(株) 2) 猪俣工業(株) 3) 内藤環境管理(株)
4) オルガノ(株) 5) 山根技研(株) 6) (株)ジャパンエナジー

表1 共同実験参加事業所一覧 順:アイウエオ順

エヌエス環境 (株) 東京支社東京技術センター
オルガノ (株) 分析センター
(株) 環境管理センター 北関東支社
(株) 環境総合研究所
(株) 環境テクノ
関東化学 (株) 草加工場
協和化工 (株)
共和技術 (株) 水環境分析センター
(株) 熊谷環境分析センター
(社) 埼玉県環境検査研究協会
(株) 産業分析センター
(株) ジャパンエナジー 精製技術センター
(株) 高見沢分析化学研究所
中央化学産業 (株)
同和ハイテック (株)
(株) 東京久栄
東邦化研 (株) 環境分析センター
内藤環境管理 (株)
日本化学産業 (株)
(株) ハイメック 関東事業所
(株) 放技研
松田産業 (株) 生産本部武蔵工場
三菱マテリアル資源開発 (株)
(株) メデカジャパン
山根技研 (株)

3. 共同実験の実施内容

3.1 参加状況

今回の共同実験には、埼玉県内から25事業所の参加があった。機関名は表1のとおりである。

3.2 共同実験試料

(1) A試料

- ・ 関東化学製試薬特級塩化アンモニウム1.4321g
- ・ 関東化学製特級亜硝酸ナトリウム0.7389g
- ・ 関東化学製特級硝酸ナトリウム0.9106g

上記3試薬を5リットルのガラス瓶に秤り採り、イオン交換純水を加えて5リットルとし、マグネチックスターラーを用いて攪拌して溶解した。かき混ぜながら個々の試料容器(100mlアイボーイ)に小分けして、各社配布の共同実験試料とした。

調製目標濃度は、次式のとおり(排水基準対応窒素として)90mg/Lとなる。

NH_4^+-N として

$$1.4321(\text{g}) \times 1000 \times (14.007/53.49) \times 0.4 \div 5(\text{L}) = 30\text{mg/L}$$

NO_2^--N として

$$0.7389(\text{g}) \times 1000 \times (14.007/69.00) \div 5(\text{L}) = 30\text{mg/L}$$

NO_3^--N として

$$0.9106(\text{g}) \times 1000 \times (14.007/84.99) \div 5(\text{L}) = 30\text{mg/L}$$

$\text{NH}_4^+-\text{N} + \text{NO}_2^--\text{N} + \text{NO}_3^--\text{N}$ として

$$30 + 30 + 30 = 90\text{mg/L}$$

(2) B試料

- ・ 関東化学製試薬特級塩化アンモニウム1.9094g
- ・ 関東化学製特級亜硝酸ナトリウム0.9852g
- ・ 関東化学製特級硝酸ナトリウム1.2135g

上記3試薬を5リットルのガラス瓶に秤り採り、イオン交換純水を加えて5リットルとし、マグネチックスターラーを用いて攪拌して溶解した。かき混ぜながら個々の試料容器(100mlアイボーイ)に小分けして、各社配布の共同実験試料とした。

調製目標濃度は、次式のとおり(排水基準対応窒素として)120mg/Lとなる。

NH_4^+-N として

$$1.9094(\text{g}) \times 1000 \times (14.007/53.49) \times 0.4 \div 5(\text{L}) = 40\text{mg/L}$$

NO_2^--N として

$$0.9852(\text{g}) \times 1000 \times (14.007/69.00) \div 5(\text{L}) = 40\text{mg/L}$$

NO_3^--N として

$$1.2135(\text{g}) \times 1000 \times (14.007/84.99) \div 5(\text{L}) = 40\text{mg/L}$$

$\text{NH}_4^+-\text{N} + \text{NO}_2^--\text{N} + \text{NO}_3^--\text{N}$ として

$$40 + 40 + 40 = 120\text{mg/L}$$

4. 実験結果

4.1 外れ値の処理等

4.1.1 回答内容

2試料の測定結果及びアンケート方式で訊ねた各事業所で採用の分析方法一覧は、表2のとおりであった。

4.1.2 外れ値の棄却

(1) 所内繰り返しデータの範囲(Rの検定)

各分析所の2個の繰り返し分析値の範囲(R)の上方管理限界 D_4R_{bar} を越えるデータを外れ値と判定した。

試料Aについては、 $D_4R_{\text{bar}} = 3.267 \times 2.01 = 6.53$

$$\sigma(\text{推定}) = R_{\text{bar}}/d_2 = 2.01/1.128 = 1.7819$$

L-15のデータが外れ値であった。

試料Bについては、 $D_4R_{\text{bar}} = 3.267 \times 2.0 = 6.53$

$$\sigma(\text{推定}) = R_{\text{bar}}/d_2 = 2.0/1.128 = 1.7730$$

L-15のデータが外れ値と判定された。

(2) 各分析所の平均値(Xbarの検定)

JIS Z 8402-2:1999に従いGrubbsの方法で検定した。

[試料Aについて]

最大値172が外れ値かを調べた。

$$G1 = (X_{\text{max}} - \bar{X})/s$$

$$= (172 - 92.796)/17.55 = 4.51$$

外れ値が1つの場合の基準(25; 0.05) = 2.822及び

表2 アンモニア等共同実験結果一覧

単位: mg/L

分析機関	A試料の測定結果										B試料の測定結果										分析手法								
	1回目	2回目	平均	範囲	1回目の内訳			2回目の内訳			1回目	2回目	平均	範囲	1回目の内訳			2回目の内訳			NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻						
					NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻					NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻									
L-1	84.4	85.9	85.2	1.5	29.5	54.9	31.0	30.6	32.4	28.9	30.6	34.4	54.9	112	113	112	1	38.0	74.0	74.3	38.7	36.6	44.1	37.4	36.7	44.5	42.2	43.1	43.2.1
L-2	92.0	93.9	93.0	1.9	29.1	30.6	32.4	28.9	30.6	34.4	28.9	30.6	34.4	118	119	118	1	37.0	36.6	44.1	37.4	36.6	44.1	37.4	36.7	44.5	42.2	43.1.1	43.2.4
L-3	92.9	92.2	92.6	0.7	29.5	32.7	30.7	28.7	32.6	30.9	28.7	32.6	30.9	118	117	118	1	37.7	39.6	40.9	37.4	39.6	40.9	37.4	39.1	40.7	42.2	43.1.2	43.2.5
L-4	80.2	81.9	81.1	1.7	21.9	26.8	31.5	22.6	27.2	32.1	22.6	27.2	32.1	107	109	108	3	33.7	33.8	39.1	33.2	33.5	39.1	33.2	33.5	42.4	42.2	43.1.1	43.2.3
L-5	90.4	91.2	90.8	0.8	30.2	29.9	30.3	31.0	29.9	30.3	31.0	29.9	30.3	114	116	115	2	36.5	35.7	40.0	39.8	35.9	40.0	39.8	35.9	40.1	42.2	43.1.2	43.2.5
L-6	87.6	87.6	87.6	0.0	28.8	29.2	29.6	28.8	29.2	29.6	28.8	29.2	29.6	112	112	112	0	37.4	35.3	39.4	37.0	35.3	39.4	37.0	35.3	39.4	42.2	43.1.2	43.2.5
L-7	92.1	86.3	89.2	5.8	32.0	29.7	30.4	30.1	27.5	28.7	30.1	27.5	28.7	111	106	109	5	38.5	33.2	39.3	36.0	31.4	38.6	36.0	31.4	38.6	42.5	43.1.2	43.2.5
L-8	87.0	87.5	87.3	0.5	25.1	30.2	31.7	26.1	30.1	31.3	26.1	30.1	31.3	112	112	112	0	35.0	35.5	41.8	33.2	36.1	42.8	33.2	36.1	42.8	42.2	43.1.1	43.2.3
L-9	90.5	88.3	89.4	2.2	32.8	57.7	29.8	29.8	58.5	29.8	29.8	58.5	29.8	112	111	112	1	39.6	72.4	72.4	38.4	73.0	73.0	38.4	73.0	73.0	42.2	43.1	43.2.1
L-10	69.8	75.3	72.6	5.5	14.8	27.8	27.2	17.1	27.5	30.7	17.1	27.5	30.7	97	100	98	4	19.9	33.1	43.5	21.3	35.2	43.5	21.3	35.2	43.5	42.2	43.1.1	43.2.5
L-11	85.9	84.8	85.4	1.1	85.9	84.8	85.4	85.9	84.8	85.4	85.9	84.8	85.4	65	65	65**	0	65.0	65.0	65.0	64.9	64.9	64.9	64.9	64.9	64.9	45.2	45.2	45.2
L-12	93.3	98.8	96.1	5.5	29.0	27.3	37.0	31.7	28.5	38.6	31.7	28.5	38.6	100	105	103	4	37.4	25.6	38.0	38.2	26.7	39.7	38.2	26.7	39.7	42.5	43.1.2	43.2.5
L-13	102	104	103	2	31.7	42.4	27.6	31.1	44.2	28.3	31.1	44.2	28.3	134	135	134	1	41.3	54.8	37.6	39.4	56.9	38.2	39.4	56.9	38.2	42.5	43.1.2	43.2.5
L-14	86.8	85.7	86.3	1.1	25.3	32.0	29.5	26.4	30.4	28.9	26.4	30.4	28.9	112	106	109	6	35.3	37.8	39.2	31.2	36.5	38.2	31.2	36.5	38.2	42.5	43.1.2	43.2.5
L-15	177	167	172**	10*	26.0	120.0	31.0	26.0	110.0	31.0	26.0	110.0	31.0	192	178	185**	14*	33.0	120.0	39.0	30.0	110.0	38.0	30.0	110.0	38.0	42.5	43.1.2	43.2.5
L-16	90.3	90.9	90.6	0.6	29.2	30.5	30.6	29.6	30.7	30.6	29.6	30.7	30.6	116	116	116	0	37.6	36.7	41.5	37.6	36.5	41.6	37.6	36.5	41.6	42.5	43.1.2	43.2.5
L-17	101	101	101	0	29.9	39.0	32.5	30.6	37.3	32.8	30.6	37.3	32.8	128	128	128	0	37.6	46.3	44.2	38.5	44.8	45.1	38.5	44.8	45.1	42.2	43.1.2	43.2.5
L-18	85.0	85.7	85.4	0.7	26.1	32.0	26.9	26.6	32.4	26.7	26.6	32.4	26.7	112	111	111	2	38.0	37.6	36.4	37.0	37.2	36.3	37.0	37.2	36.3	42.2	43.1.1	43.2.5
L-19	86.0	86.6	86.3	0.6	29.2	29.4	27.4	29.9	29.4	27.3	29.4	27.3	29.4	110	111	110	1	36.8	35.8	37.0	37.1	36.1	37.3	37.1	36.1	37.3	42.5	43.1.2	43.2.5
L-20	91.2	91.1	91.2	0.1	30.1	30.6	30.5	30.3	30.5	30.3	30.5	30.3	30.5	117	117	117	0	39.7	36.5	40.7	39.4	36.7	40.6	39.4	36.7	40.6	42.2	43.1.2	43.2.5
L-21	89.4	88.8	89.1	0.6	30.0	30.2	29.2	29.7	30.7	28.4	29.7	30.7	28.4	116	113	115	3	38.4	37.6	40.2	38.9	36.4	38.1	38.9	36.4	38.1	42.2	43.1.2	43.2.5
L-22	93.6	93.6	93.6	0.0	31.3	62.3	31.3	31.3	62.3	31.3	31.3	62.3	31.3	121	121	121	1	39.9	81.3	81.3	40.6	80.0	80.0	40.6	80.0	80.0	42.3	43.2.2	43.2.2
L-23	91.5	94.9	93.2	3.4	30.2	31.8	29.5	30.5	31.4	32.9	30.5	31.4	32.9	120	119	120	1	38.6	39.8	41.9	38.9	41.0	39.2	38.9	41.0	39.2	42.2	43.1.2	43.2.5
L-24	91.0	91.8	91.4	0.8	31.1	30.4	29.5	31.5	30.3	30.0	31.5	30.3	30.0	120	120	120	0	40.8	40.5	38.5	41.3	40.2	38.3	41.3	40.2	38.3	-	-	-
L-25	86.3	87.1	86.7	0.8	29.0	28.2	29.1	29.0	28.2	29.9	29.0	28.2	29.9	108	108	108	0	35.3	34.0	38.5	35.5	33.9	38.8	35.5	33.9	38.8	-	-	-
総平均	92.69	92.85	92.77	2.01										115.4	114.6	115.0	2.0												
外れ値除き平均	89.18	89.76	89.47	1.58										114.2	114.0	114.1	1.6												

NH₄⁺の分析手法) 42.2: インドフェノール青吸光度法、42.3: 中和滴定法、42.4: イオン電極法、42.5: イオンクロマトグラフ法

NO₂⁻の分析手法) 43.1.1: ナフチルエチレンジアミン吸光度法、43.1.2: イオンクロマトグラフ法

NO₂及びNO₃⁻の分析手法) 43.2.1: 還元蒸留-インドフェノール青吸光度法、43.2.2: 還元蒸留-中和滴定法、43.2.3: Cu-Caからム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光度法、43.2.4: ブルシム吸光度法

43.2.5: イオンクロマトグラフ法

全Nの分析手法) 45.2: 紫外吸光度法

平均値欄の*印) グラフアブスの検定による外れ値を示す。1ヶは5%外れ値、2ヶは1%外れ値。

範囲欄の*印) R管理図(D4Rbar: n=2のときD4は3.267)による検定の外れ値を示す。

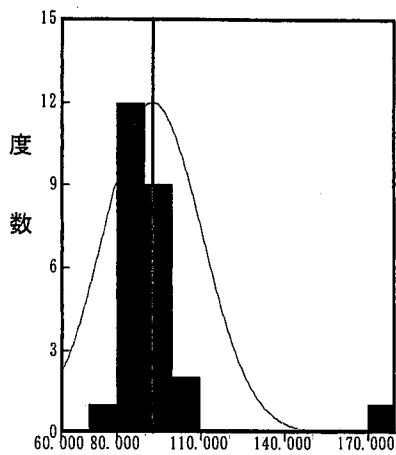


図1 試料A - 外れ値を含む場合

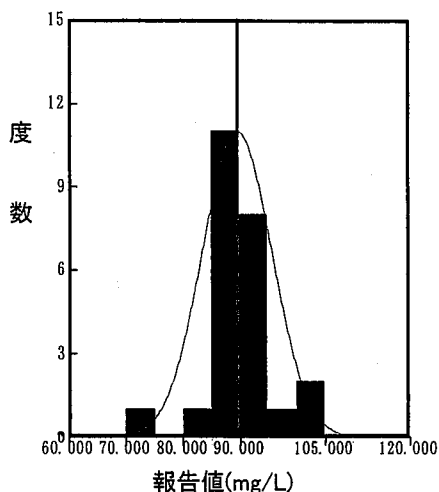


図2 試料A - 外れ値を除いた場合

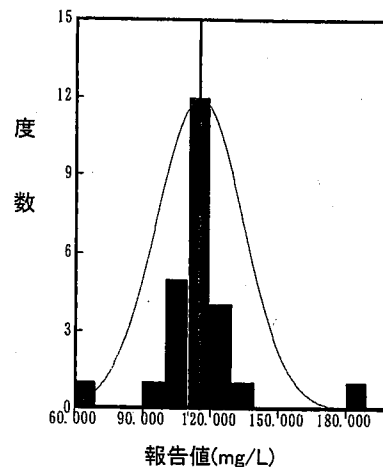


図3 試料B - 外れ値を含む場合

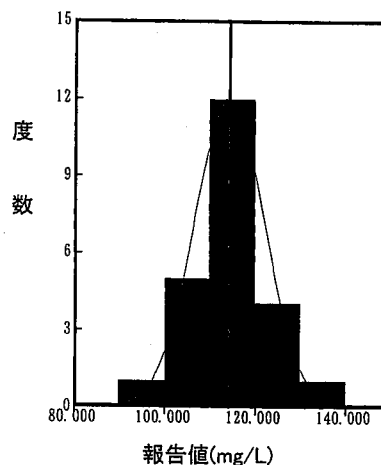


図4 試料B - 外れ値(2ヶ)を除いた場合

(25; 0.01) = 3.135 を越えているので、1%外れ値であった。

次いで、最小値72.6が外れ値かを調べた。

$$G1 = (\bar{X} - X_{\min}) / s \\ = (89.4958 - 72.6) / 6.11281 = 2.763$$

外れ値が1つの場合の基準 (24; 0.05) = 2.802 を越えていないので、外れ値ではなかった。

[試料Bについて]

最大値185が外れ値かを調べた。

$$G1 = (X_{\max} - \bar{X}) / s \\ = (185 - 115.04) / 19.06 = 3.67$$

外れ値が1つの場合の基準 (25; 0.05) = 2.822 及び (25; 0.01) = 3.135 を越えているので、1%外れ値であった。

次いで、最小値65が外れ値かを調べた。

$$G1 = (\bar{X} - X_{\min}) / s \\ = (112.12 - 65) / 12.54 = 3.75$$

外れ値が1つの場合の基準 (24; 0.05) = 2.802 及び (24; 0.01) = 3.112 を越えているので、1%外れ値であ

った。

4.1.3 ヒストグラム

試料Aの外れ値を含む場合のヒストグラムを図1に、外れ値を除いた場合を図2に示す。図3には、試料Bの外れ値を含む場合を、図4には外れ値2ヶを除いた場合を示した。

4.1.4 分散分析

分析所内精度及び分析所間精度を求めること、更に許容差を算出することを目的として、全てのデータ及び外れ値を除いたデータについて、分散分析を行った。表3には、試料Aの外れ値を含む場合を、表4には試料Aの外れ値を除いた場合を示した。同じく表5には、試料Bの外れ値を含む場合を、表6には外れ値を除いた場合を示した。

いずれの分散分析表でも分析所間の分散比の値はF分布表の値に比べて大きく、有意水準1%で分析所間に偏りがあると云える。

4.1.5 分析精度及び許容差

分散分析で得られた不偏分散値を用いて、それぞれの

表3 試料A - 外れ値を含む場合 - 分散分析表

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	E(V)
1	要因A	14797.48	24	616.562	134.006	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_A^2$
	誤差e	115.025	25	4.601			σ_e^2
	合計	14912.51	49				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{4.601} = 2.144$

所間精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2 / r)} = \sqrt{(V_L / r)} = \sqrt{(616.562 / 2)} = 17.557$

表4 試料A - 外れ値を除いた場合 - 分散分析表

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	E(V)
1	要因A	1719.578	23	74.764	27.595	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_A^2$
	誤差e	65.025	24	2.709			σ_e^2
	合計	1784.603	47				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{2.709} = 1.6459$

所間精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2 / r)} = \sqrt{(V_L / r)} = \sqrt{(74.764 / 2)} = 6.1140$

表5 試料B - 外れ値を含む場合 - 分散分析表

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	E(V)
1	要因A	17470.02	24	727.918	114.651	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_A^2$
	誤差e	158.725	25	6.349			σ_e^2
	合計	17628.75	49				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{6.349} = 2.5197$

所間精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2 / r)} = \sqrt{(V_L / r)} = \sqrt{(727.918 / 2)} = 19.0777$

表6 試料B - 外れ値を除いた場合 - 分散分析表

No	要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	検定	E(V)
1	要因A	2624.889	22	119.313	45.194	**	$\sigma_e^2 + 2\sigma_A^2$
	誤差e	60.72	23	2.64			σ_e^2
	合計	2685.609	45				

所内精度 : $\sigma_w = \sqrt{V_e} = \sqrt{2.64} = 1.6248$

所間精度 : $\sigma_x = \sqrt{(\sigma_b^2 + \sigma_w^2 / r)} = \sqrt{(V_L / r)} = \sqrt{(119.313 / 2)} = 7.7237$

表7 分析精度及び許容差のまとめ

		単位 : mg/L		
項目	記号	外れ値を含めた場合	外れ値を除いた場合	
試料A	平均値	X_{barbar}	92.796	89.47
	所内繰り返し精度	σ_w	2.144	1.645
	所間精度	σ_x	17.55	6.114
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	5.94	4.55
	所間許容差	$D_2(0.95)\sigma_x$	48.6	16.9
試料B	平均値	X_{barbar}	115.04	114.1
	所内繰り返し精度	σ_w	2.519	1.624
	所間精度	σ_x	19.07	7.723
	所内繰り返し許容差	$D_2(0.95)\sigma_w$	6.98	4.49
	所間許容差	$D_2(0.95)\sigma_x$	52.8	21.3

注) $D_2(0.95)$ は、 $n=2$ 場合の2.77を用いた。

条件の下での所内繰り返し精度及び所間精度を算出した。更に、JIS Z 8402に従い許容差を算出した。結果を表7に示す。

所内繰り返し許容差として4~7 mg/L, 所間許容差として17~53 mg/Lの値が得られた。外れ値を含む場合で算出した精度及び許容差は大きい。外れ値を除いて算出した場合でも、良いとは言えない。2方法又は3方法の合計であること、希釈誤差が入り込むこと、各分析所とも立ち上げたばかりで慣れが十分でないこと等が反映されたものと推察した。精度を向上させ信頼性を高めるために意識すべきことに、大きな倍率の希釈操作による偏り及びばらつきの抑制があると考えられる。

4.1.6 ユーデンプロット

試料Aの結果を横軸に試料Bの結果を縦軸に、各分析室のデータを記入し、ユーデンプロットを作成した。図5に示す。

全体的に系統誤差の大きいことが分かる。系統誤差の発生要因としては、イオンクロマトグラフ法の標準溶液の信頼性が十分でないことが疑われる。精度を向上させ信頼性を高めるために先ずすべきことは、イオンクロマトグラフ法の標準溶液の信頼性担保であろう。

個々のデータでは、偶然誤差が問題と考えられる分析所もある。試料A, B共に最大値を与えて外れ値を報告したL-15は、第1象限から第3象限にかけての45度線

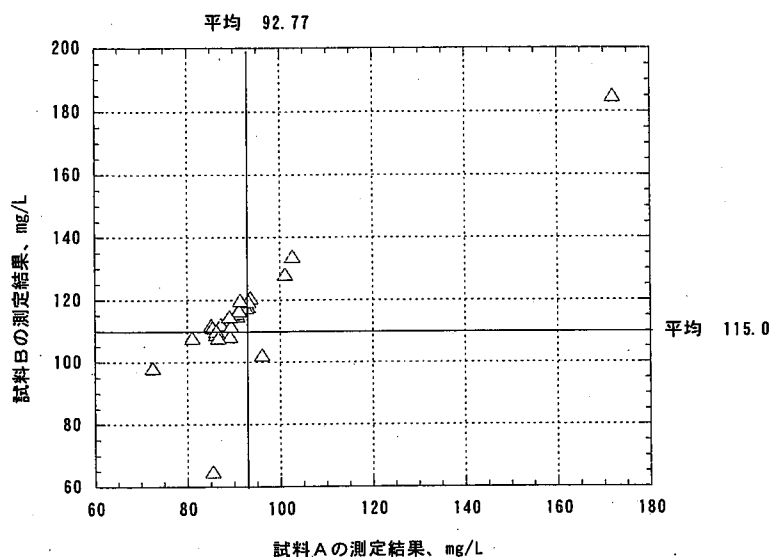


図5 ユーデンプロット

表8 四分位数法による統計解析結果

	試料A	試料B	試料(A+B) 所 間変動	試料(B-A) 所 内変動
報告ラボ数	30	30	30	30
第1四分位数 (mg/L)	4.665	9.000	13.705	4.300
中央値 (mg/L)	4.700	9.060	13.770	4.390
第3四分位数 (mg/L)	4.715	9.115	13.835	4.430
四分位数範囲 (mg/L)	0.050	0.115	0.130	0.130
正規四分位数範囲 (mg/L)	0.037	0.085	0.096	0.096
$ Z \leq 2$ (ラボ数)	26	29	27	29
$2 < Z < 3$ (ラボ数)	2	1	1	1
$3 \leq Z $ (ラボ数)	2	0	2	0

上にあり、外れ具合の殆どが系統誤差ではないかと推察できる。3成分共にイオンクロマトグラフ法を採用していることから、検量線用標準溶液が異常であったことが強く疑われる。

4.2 Zスコアによる各分析所データの評価

試験所認定制度が知られると共に、各分析所の能力評価を共同実験方式で行うことも多くなっている。今回の共同実験は個々の分析所の評価が主目的ではなかったが、前回のpH共同実験のときから一部参加分析所の強い要望がありZスコアによる評価を行っている。各分析所から報告された測定値の平均値について、「試料Aの(所間変動)Zスコア」、「試料Bの(所間変動)Zスコア」、「試料(A+B)所間変動のZスコア」及び「試料(B-A)所内変動のZスコア」を算出した。四分位数法による統計解析結果の全体まとめを表8に、各分析所個々のZスコアを表9に示した。

4.3 試料の変質について

香川県計量証明協会は、下水処理場の原水及び処理水に硝酸カリウムを添加して共同実験試料を調製したが、

その日の内に分解されてしまったと報告している²⁾。参加分析所の1社からは、「約1ヶ月に3回測定する内で、だんだん値が小さくなる傾向が見られた」とのコメントも寄せられた。逆に、香川県の場合に比べて、添加濃度レベルが高いこと及びイオン交換純水に添加していることから、結果数値への影響は小さいとの推察もできた。

図6に、分析着手までの日数と測定結果との関係を、外れ値データを除いてプロットし関係線を求めた。B試料は着手までの日数が長いと若干上がり傾向が見られるが、A試料はほとんど変わりなく、試料の変質は基本的に問題でなかったと結論づけた。

4.4 各分析所で採用した分析方法のアンケート調査

(1) アンモニア及びアンモニウム化合物の分析方法

インドフェノール青吸光度法が最も多く(62%)、次いでイオンクロマトグラフ法(30%)であり、図7に示すとおりであった。全体の精度を向上させ信頼性を高めるためには、イオンクロマトグラフ法以外では、インドフェノール青吸光度法に関連する諸条件のチェックが重要であると考えられた。

表9 各分析所の測定値とZスコア

分析所	試料A			試料B			試料(A+B)所間変動			試料(B-A)所内変動		
	報告値 (mg/L)	昇順順位	Zスコア	報告値 (mg/L)	昇順順位	Zスコア	報告値 (mg/L)	昇順順位	Zスコア	報告値 (mg/L)	昇順順位	Zスコア
L-1	85.2	3	-0.835	112	12	-0.014	197	8	-0.288	26.9	21	0.545
L-2	93.0	19	0.735	118	19	0.845	211	19	0.987	25.2	14	0.010
L-3	92.6	18	0.654	118	18	0.784	210	18	0.910	25.2	12	0.000
L-4	81.1	2	-1.660	108	4	-0.595	189	3	-1.043	26.8	20	0.529
L-5	90.8	15	0.302	115	15	0.406	206	15	0.503	24.2	9	-0.305
L-6	87.6	10	-0.342	112	11	-0.028	200	12	-0.073	24.3	10	-0.273
L-7	89.2	12	-0.020	109	6	-0.504	198	9	-0.238	19.3	4	-1.877
L-8	87.3	9	-0.412	112	13	0.014	199	11	-0.078	25.0	11	-0.064
L-9	89.4	13	0.020	112	10	-0.056	201	13	0.073	22.3	6	-0.914
L-10	72.6	1	-3.370	98	2	-1.939	171	2	-2.699	25.7	16	0.176
L-11	85.4	4	-0.795	65	1	-6.595	150	1	-4.570	-20.4	1	-14.597
L-12	96.1	22	1.358	103	3	-1.344	199	10	-0.160	6.5	2	-5.999
L-13	103	24	2.686	134	24	3.080	237	24	3.335	31.5	25	2.021
L-14	86.3	6	-0.614	109	7	-0.420	195	5	-0.453	22.9	7	-0.738
L-15	172	25	16.640	185	25	10.207	357	25	14.337	13.0	3	-3.898
L-16	90.6	14	0.262	116	16	0.511	206	16	0.554	25.2	13	0.000
L-17	101	23	2.366	128	23	2.264	229	23	2.656	27.2	22	0.661
L-18	85.4	5	-0.795	111	9	-0.119	197	7	-0.339	25.9	18	0.241
L-19	86.3	7	-0.604	110	8	-0.287	196	6	-0.361	23.8	8	-0.449
L-20	91.2	16	0.372	117	17	0.658	208	17	0.700	25.7	15	0.160
L-21	89.1	11	-0.040	115	14	0.378	204	14	0.329	25.7	17	0.176
L-22	93.6	21	0.865	121	22	1.232	215	22	1.299	27.3	23	0.690
L-23	93.2	20	0.778	120	20	1.060	213	21	1.147	26.5	19	0.435
L-24	91.4	17	0.423	120	21	1.106	211	20	1.016	28.6	24	1.107
L-25	86.7	8	-0.523	108	5	-0.574	195	4	-0.512	21.3	5	-1.235

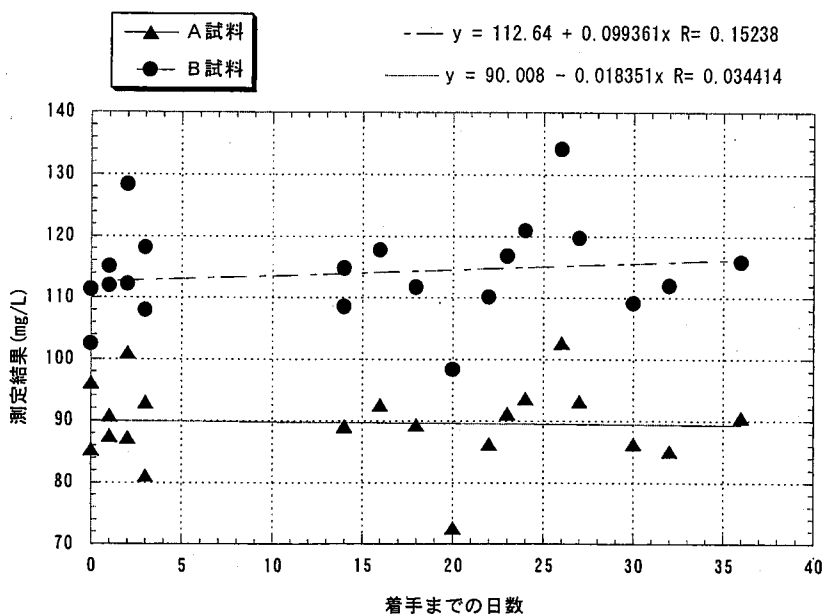


図6 試料水の経時変化の確認[分析着手までの日数と測定結果との関係]

(2) 亜硝酸化合物の分析方法

イオンクロマトグラフ法が最も多く(61%),次いでナフチルエチレンジアミン吸光光度法(22%)であった。還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法も2分析所(9%)で行われていた。結果を図8に示した。

(3) 硝酸化合物の分析方法

イオンクロマトグラフ法が最も多く(70%),次いで銅・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%)及び還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法(9%)が行われており、図9のとおりであっ

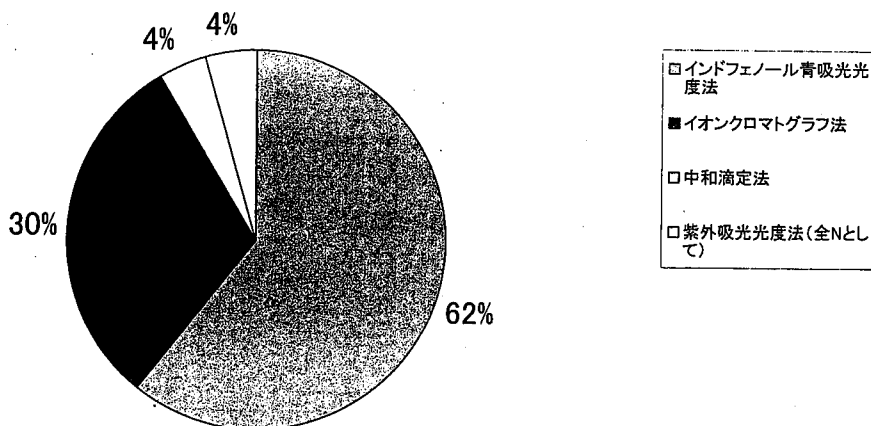


図7 アンモニア性窒素の分析方法

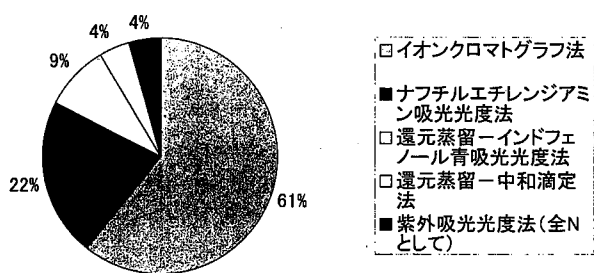


図8 亜硝酸性窒素の分析方法

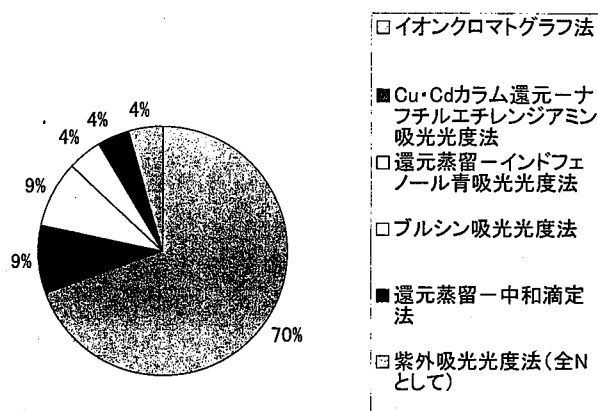


図9 硝酸性窒素の分析方法

た。

5. まとめ

- (1) 25社の参加を得て、排水基準対応の「硝酸性窒素、亜硝酸性窒素及びアンモニア性窒素の定量方法」の共同実験を行った。
- (2) 共同実験試料は、イオン交換純水に無機塩類を窒素として数十ppmレベルに溶解したものをを用い、変質等の問題はなかった。
- (3) 共同実験結果から算出される許容差は、所内繰り返しとして4~7mg/L、同じく所間として17~53mg/Lの値が得られた。
- (4) 更に精度を向上させ信頼性を高めるには、次の事項が重要と示唆された。①イオンクロマトグラフ法の標準溶液の信頼性担保、②大きな倍率の希釈操作による偏り及びばらつきの抑制、③インドフェノール青吸光

光度法に関連する諸条件のチェック等。

参考文献

- 1) 中央環境審議会水質部会：「水質汚濁防止法に基づく排水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係る項目追加等について(答申案)」, (平成12年11月)。
- 2) 佐々平和：「香川県計量証明協会 環境部会における硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素に関するクロスチェックについて」, 環境と測定技術, Vol.29, No.2, P.71(2002)。

キーワード；排水基準, 全窒素, イオンクロマトグラフ法, 硝酸性窒素, 亜硝酸性窒素, アンモニア性窒素, 共同実験, 許容差, 希釈誤差