

第111回クロスチェック研究結果報告

令和2年9月9日
クロスチェック研究委員会

令和2年度第111回クロスチェック研究の結果を、8月28日のクロスチェック委員会で取りまとめましたので報告します。

今回の測定は、例年とは異なり7月31日、8月5日の2日間で実施いたしました。7月31日の測定項目は、(COD)、(BOD)、(SS)、(pH)の4項目とし、41事業所参加のもと実施しました。8月5日の測定項目は、(COD)、(SS)、(pH)の3項目とし、8事業所参加のもと実施しました。

なお、本クロスチェック研究は、第111回クロスチェック研究実施要領に基づき測定され、その結果を平成31年4月改定の「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」に従い評価しました。

1. 全体集計

データ集計の取りまとめは、測定日ごとに行いました。

(測定：7月31日)

測定項目	報告データ数	棄却データ数	集計データ数	平均値	標準偏差	3σの範囲	変動係数
COD	38	1	37	135	9.1	107～162	6.8
BOD	35	2	33	71.4	10.9	38.7～104	15.3
SS	40	0	40	315	33.2	215～414	10.6
pH	39	0	39	7.5	0.1	7.2～7.8	1.3

(測定：8月5日)

測定項目	報告データ数	棄却データ数	集計データ数	平均値	標準偏差	3σの範囲	変動係数
COD	8	0	8	125	11.9	89.7～161	9.5
SS	7	0	7	305	6.8	285～326	2.2
pH	7	0	7	7.5	0.1	7.2～7.8	1.3

2. 各項目の検討結果と集計

検討結果の集計は、COD、SS、pHについては7月31日、8月5日の測定を合わせた集計を行っています。BODは、7月31日の測定の集計となります。

(1) COD(報告データ数46、棄却データ数1、集計データ数45)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	(3)	過マンガン酸カリウム溶液の滴定値が3.5~5.5mLをはずれている。	1	1 (1)
要 注 意	(4)	計算間違い	2	6 (5)
	(6)	報告事項が不足しているもの。	1	
	(7)のイ	滴定値は小数点2桁で報告する。	1	
	(9)	使用水の管理滴定値が、0.2mLを超え0.25以下のもの。	2	

()内は事業所数です。

(2) BOD(報告データ数35、棄却データ数2、集計データ数33)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	(3)	D0消費率が30%以下、及び75%以上のもの。	2	2 (2)
要 注 意	(1)	報告値が $\pm 3\sigma$ をはずれている。	1	13 (11)
	(3)	n=2のD0測定値の範囲が30%以上のもの。	1	
	(4)	計算間違い	2	
	(5)	入力ミス	1	
	(7)のエ	測定値は、小数点以下2桁で報告する。	1	
	(10)	D0消費率が30%を越え、40%未満、及び70%を越え、75%未満のもの。	4	
	(11)	希釈水の5日間の酸素消費量が、0.2m ¹⁰ /Lを超えるもの。	3	

()内は事業所数です。

(3) SS (報告データ数47、棄却データ数0、集計データ数47)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	—	—	—	—
要 注 意	(1)	報告値を±3σをはずれている。	1	11 (7)
	(5)	入力ミス	4	
	(6)	報告事項が不十分なもの。	1	
	(7)のイ	測定値は、小数点以下2桁で報告する。	2	
	(8)のイ	報告値の数値の丸め方。	3	

()内は事業所数です。

(4) pH (報告データ数46、棄却データ数0、集計データ数46)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	—	—	—	—
要 注 意	(1)	報告値が±3σをはずれたもの。	1	2 (2)
	(8)のア	報告値は、有効数字3桁で小数点以下1桁で報告する。	1	

()内は事業所数です。

3. 集計結果の考察

(1) 棄却事項

棄却件数は、COD、BODの測定において3件(3事業所)あり、SS、pHでは棄却データはありませんでした。

棄却件数の内訳は、COD測定では過マンガン酸カリウム溶液の滴定値が範囲をはずれているものが1件、BOD測定ではDO消費率が範囲をはずれているものが2件でした。当然のことですが、これらの事項は分析値に大きな影響を及ぼす要因となります。

棄却事項で決められている範囲からはずれてしまった事業所は、COD測定では、検水量を調整し、BOD測定では、検水の希釈倍率を調整することより、適正な範囲となるよう努めてください。

(2) 注意事項

注意事項については、平成31年4月に改訂した「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」、「結果報告書」に基づき報告記入桁数のミス減らすように内容を整理した結果、報告記入桁数に関する事項は減少し、その成果が表れてきました。

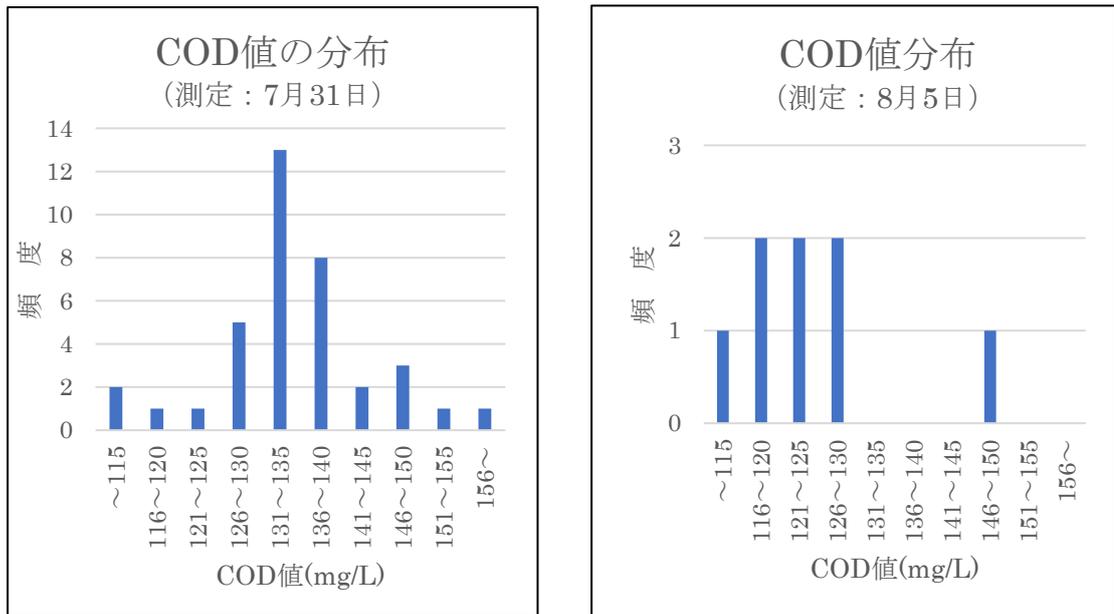
一方、相変わらず単純ミスである入力ミスや計算ミスが多くありましたので、確認作業を徹底するようお願いいたします。また、測定結果である「報告値」に関する注意事項がありました。その内訳は「報告値」が $\pm 3\sigma$ を外れたものや数値の丸め方に関する事項でした。「実施要領」、「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」(最新版)や返却された個票のコメント内容を参考として下さい。

COD測定での使用水、BOD測定での希釈水について、注意事項件数も多くあり、水の管理には気を付けてください。

(3) 各測定項目の説明等

7月31日測定と8月5日測定のデータを別々にまとめました。

①第111回 COD値の分布



この集計は、棄却の1件(事業所)を除く解析グラフです。

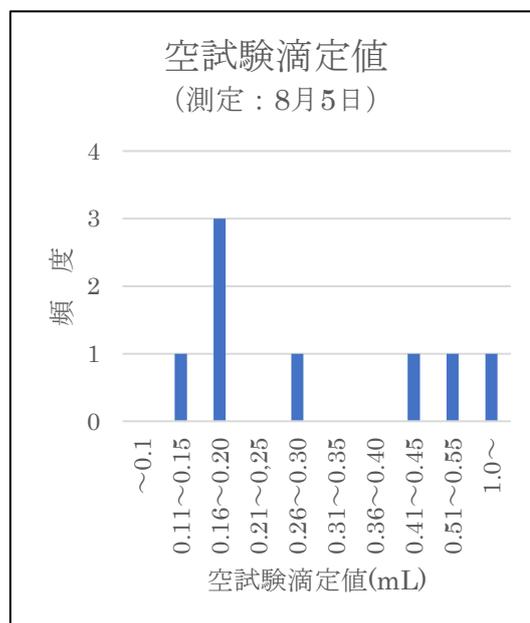
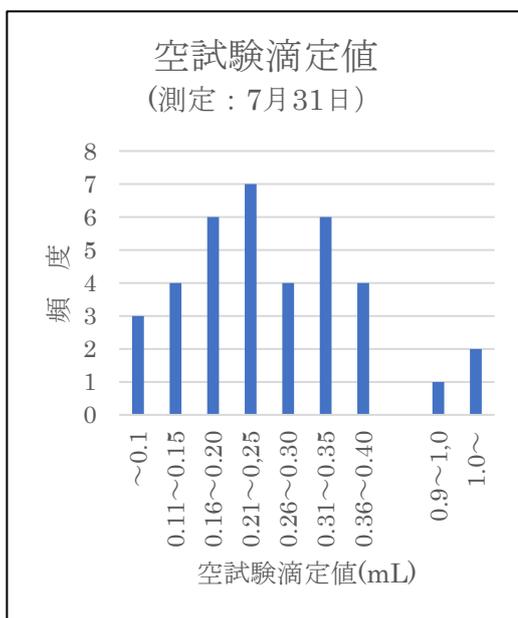
データの範囲は、7月31日測定では、114~158mg/L、8月5日測定では、108~149となりましたが、 $\pm 3\sigma$ の範囲を超えるものではありませんでした。

7月31日測定：126~140mg/Lの範囲に26件(70%)

8月5日測定：116~130mg/Lの範囲に6件(75%)

この範囲にデータが集中していました。

②第111回 COD 空試験滴定値の分布

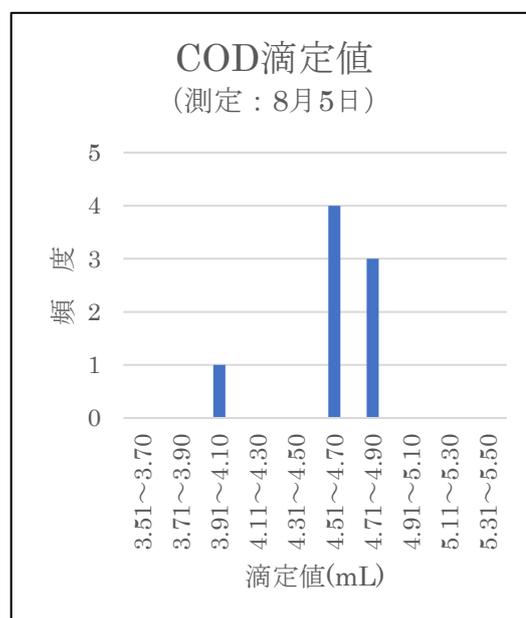
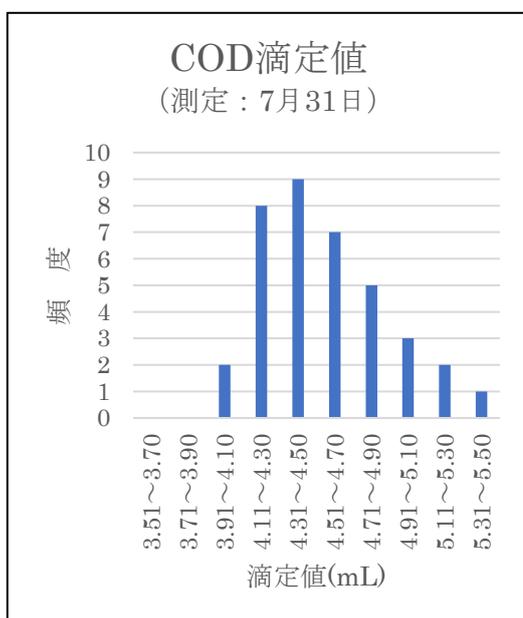


このグラフは、主に空試験値(水及び試薬等)の汚染状態を表示しています。

このグラフから見ますと、空試験の滴定値は0.4mL以下が7月31日測定では92%、8月5日測定では63%を占めています。今回の結果は、比較的良好でした。

空試験滴定値が高い要因としては、使用水の水質も考えられますが、分析試薬である硫酸、過マンガン酸カリウム溶液、シュウ酸ナトリウム溶液も一因として考えられます。空試験滴定値が高いと検水量に影響し、COD値が高く示すこともあります。

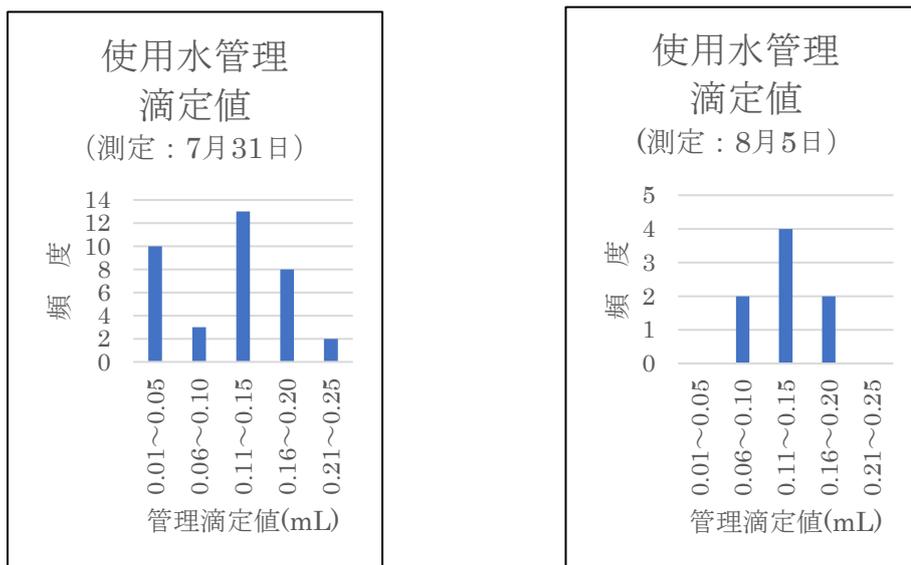
③第111回 COD の過マンガン酸カリウム溶液の滴定値の分布



今回は、JIS法で定められています過マンガン酸カリウム溶液の滴定値(3.5~5.5mL)の範囲をはずれて棄却となったデータが1件ありました。

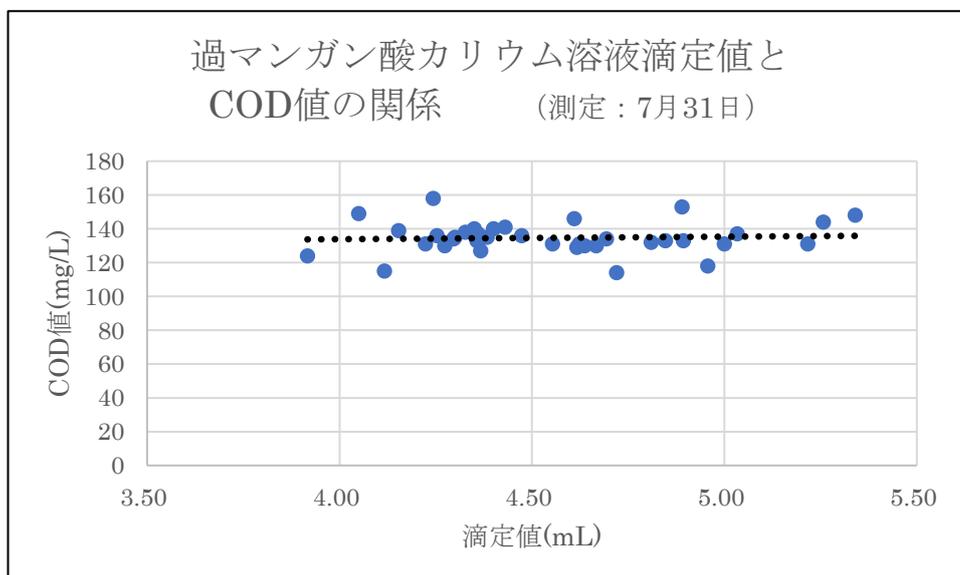
両測定日を合わせて滴定値をみますと、4.11~5.10 mLの範囲に、86%のデータが集まっており、適正な検水量で測定できたと判断できます。

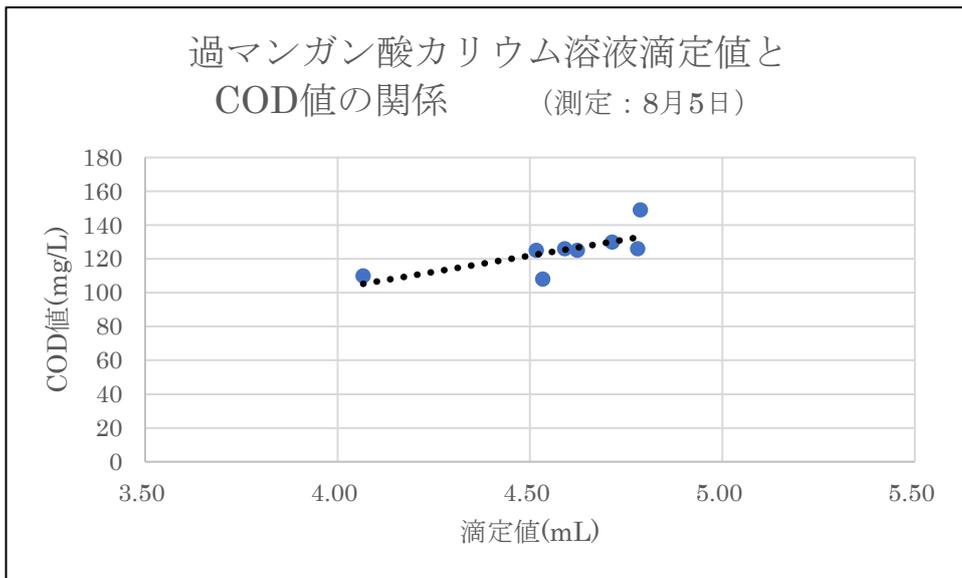
④第111回 COD 使用水管理滴定値の分布



一般的に、この滴定値が0.2mLを超える場合は、使用水の汚染が考えられますが、空試験値同様に十分注意してください。今回の結果は、若干の事業所で0.2mLを越えたものもでありましたが、棄却対象値である0.25mLを超える事業所はありませんでした。高い場合は、原因の究明とその対策を実施してください。なお、JIS法に推奨する水の種類が記載されています。

⑤第111回過マンガン酸カリウム溶液滴定値とCOD値の関係

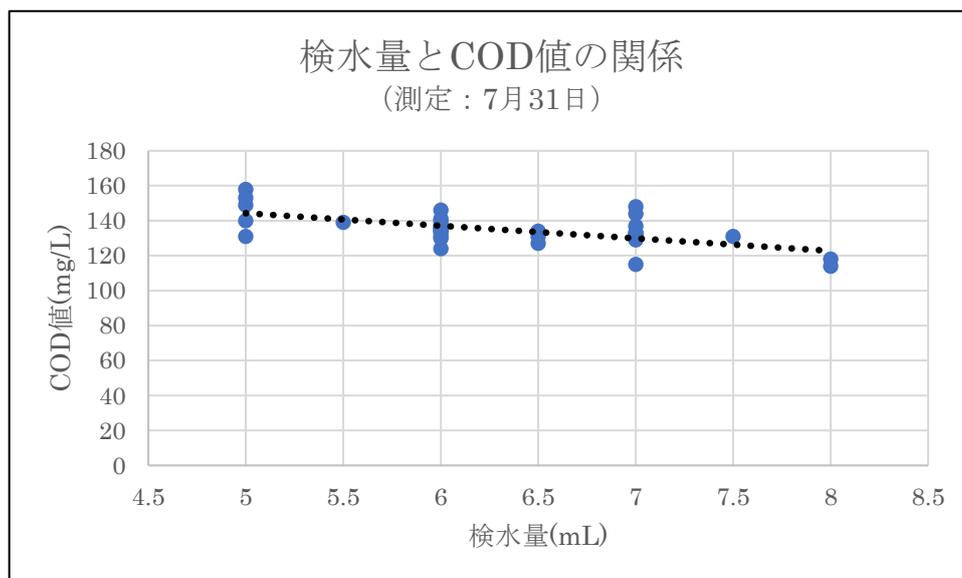


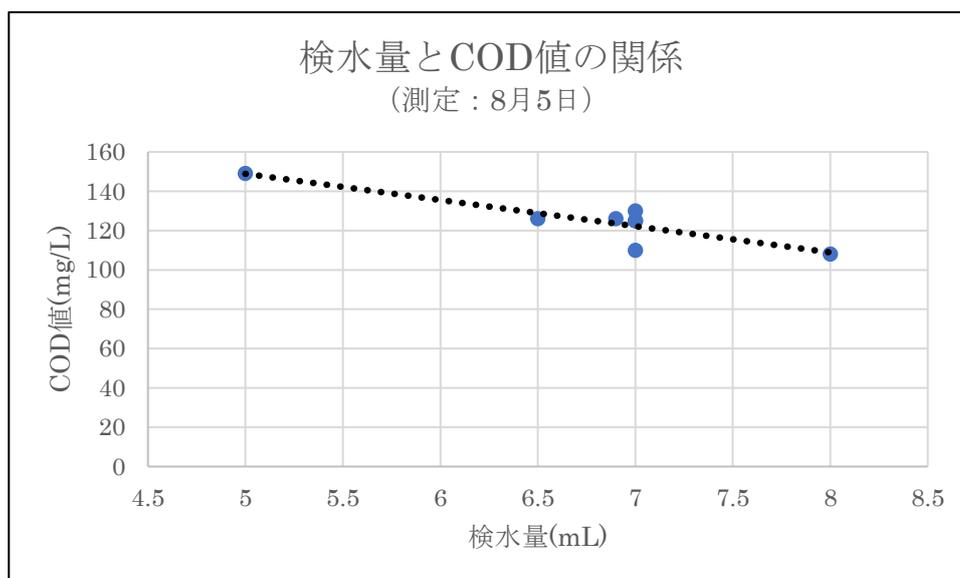


過マンガン酸カリウム溶液の滴定値は、多くのデータは J I S 法で定められている範囲 (3.5~5.5mL) 内にありました。

しかし、過マンガン酸カリウム溶液の滴定値と COD 測定値の関係をみますと、3.5~5.5 mL 範囲内の間でも、COD 値について若干ではありますが、変動しております。このような結果から、検水量の調整により 4.5~5.0 mL の滴定値範囲にすることが望ましいと思われれます。

⑥第 1 1 1 回検水量と COD 値の関係

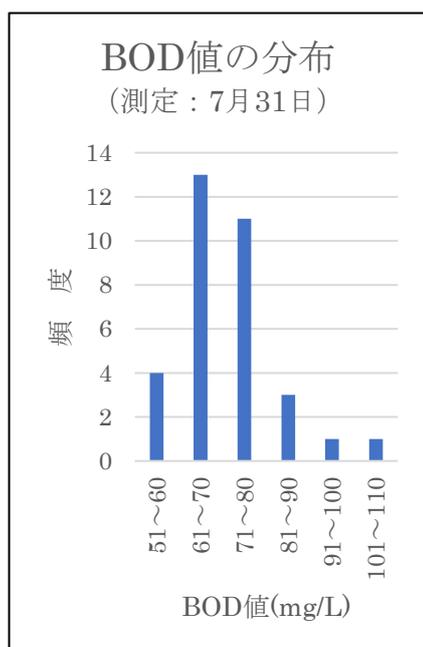




グラフから明らかなように、検水量が少ない時はCOD値が高くなり、検水量が多くなればCOD値は低くなる傾向にあります。このことから、過マンガン酸カリウム溶液の滴定値を考慮した適切な検水量にすることが必要であると考えられます。検体の水質においては、より顕著に差がでることもありますので注意しましょう。

【BOD】

⑦第111回BOD値の分布

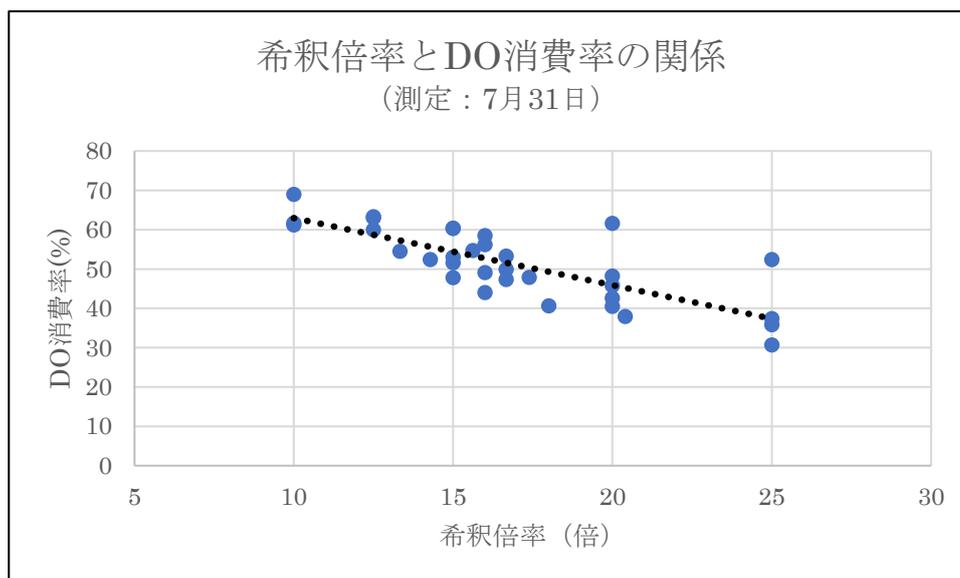


今回のBOD測定値は61～80mg/Lの範囲に73%がありました。

平均値は71.4mg/Lでその前後に多く分布していました。

今回のBOD値は、COD値に比べて低いこともあり、希釈倍率を設定するのが難しい測定となりました。DO消費率が40～70%の範囲からはずれてしまった事業所もありましたが、未知試料の検体では、幅広く希釈倍率を設定することも必要であると考えられます。

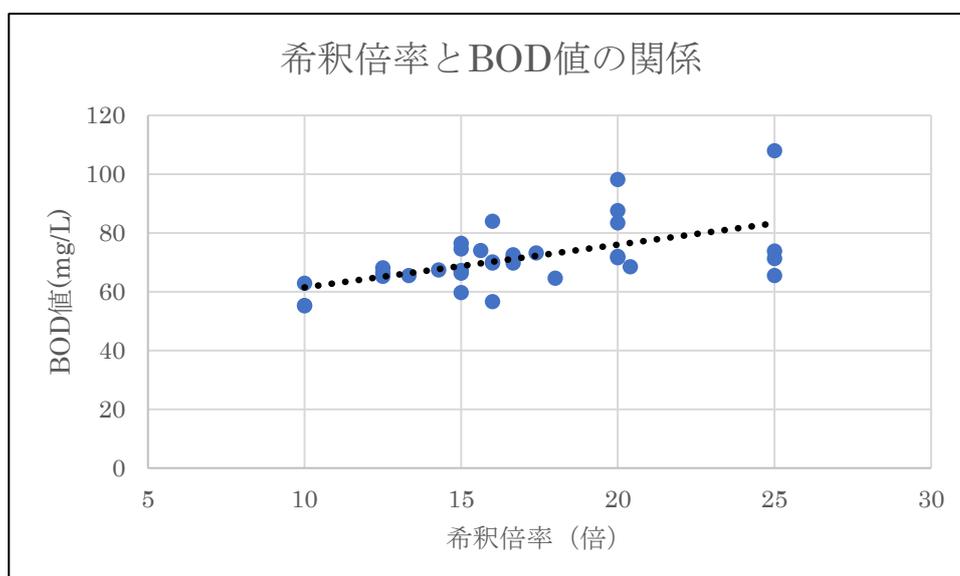
⑧第111回希釈倍率とDO消費率の関係



今回の結果では、JIS法に定められているDO消費率40%～70%となる希釈倍率は10～25倍の範囲が多かったようです。

しかし、このグラフから明らかなように、希釈倍率とDO消費率の関係には、弱い逆比例の関係があり、今回の検体は、15倍前後の希釈率が妥当かと思われました。

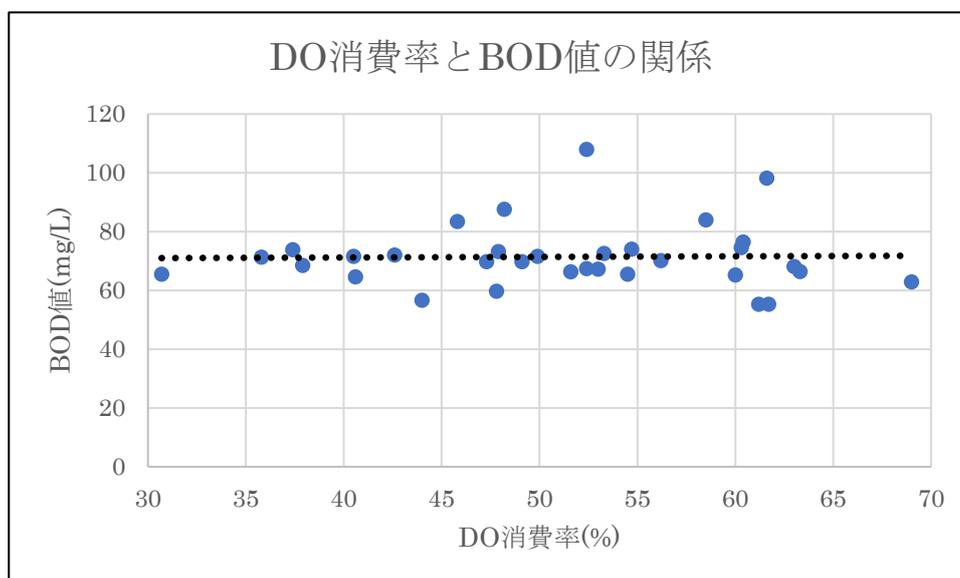
⑨第111回希釈倍率とBOD値の関係



このグラフから見られるように、希釈倍率が小さくなるとBOD値が低くなり、希釈倍率が大きくなるとBOD値が高くなる傾向があります。

このことから、適切な希釈倍率にすることが求められます。

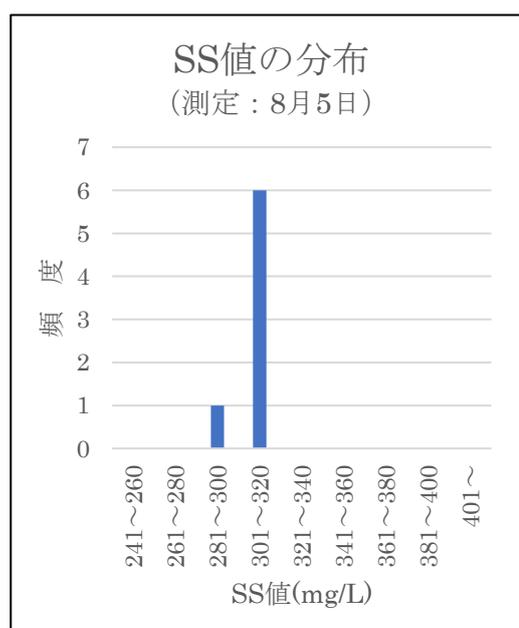
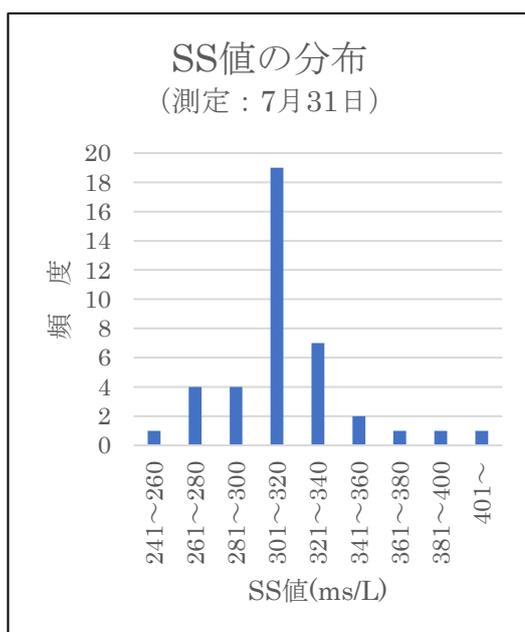
⑩第111回 DO 消費率と BOD 値の関係



DO 消費率と BOD 値については、DO 消費率が大きくなると BOD 値が若干小さくなる傾向がありますが、今回は、あまり変わらない状況でした。

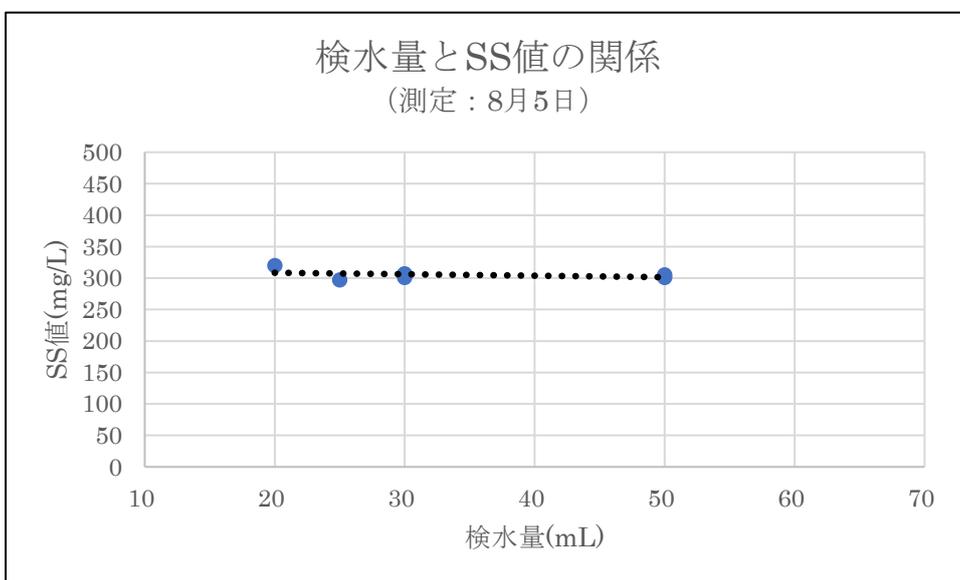
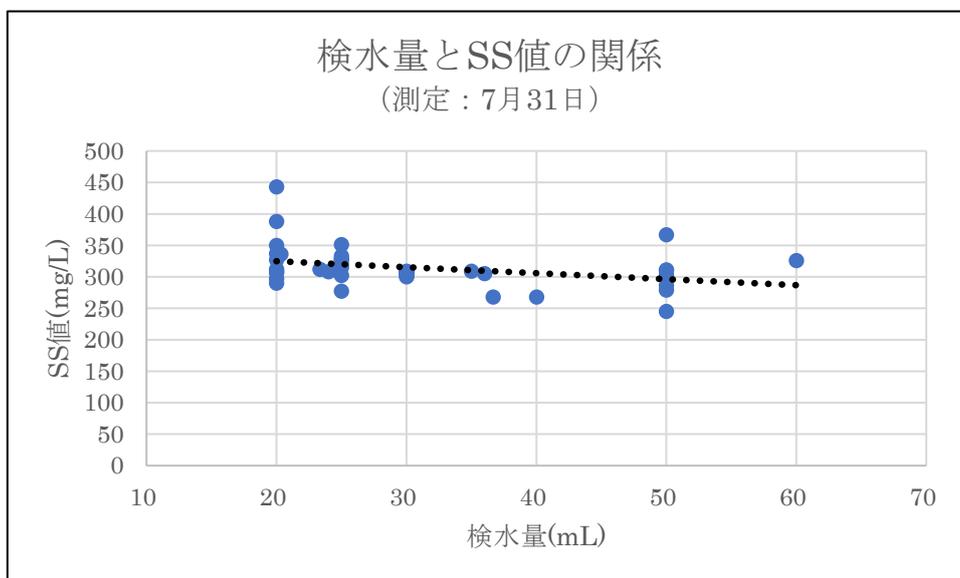
【SS】

⑪第111回 SS 値の分布



今回の結果は、両測定日ともに301～320mg/Lの範囲にピークが見られ、平均値はこの範囲内（7月31日測定：315mg/L、8月5日測定：305mg/L）におさまっています。すべての事業所でろ紙乾燥後は、5mg以上の浮遊物質量があり、問題はありませんでした。

⑫第111回検水量とSS値の関係

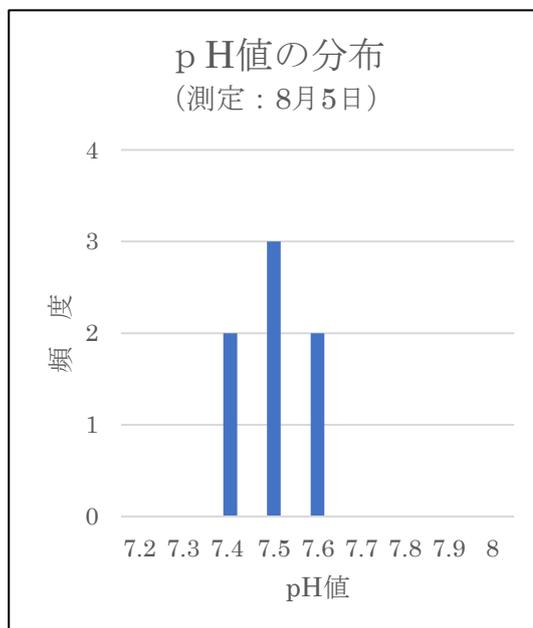
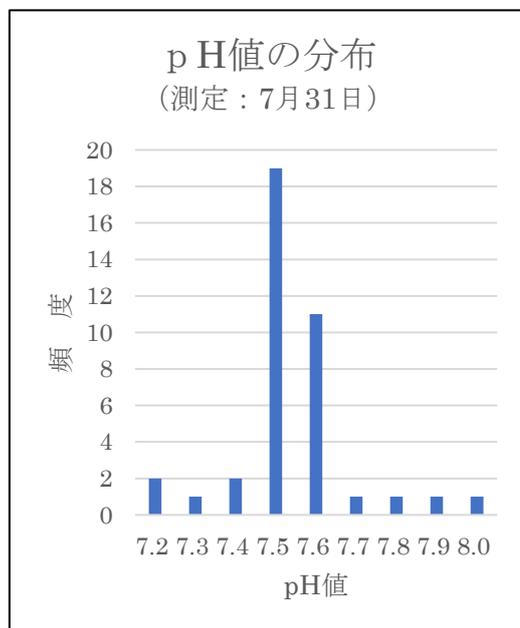


今回の結果をSS値と検水量の関係で見ると、検水量が多くなると若干ですが、SS測定値が低くなっていました。これまでと同様な傾向でした。

高濃度のSSの測定のため、検水量の決定が難しかったと思います。

【pH】

⑬第111回pH値の分布



今回のpH値は7月31日測定では7.5と7.6の範囲に77%と集中しており、8月5日の測定ではすべてが7.4～7.6の範囲に入っていました。

pH測定は、検定品の本体機器と検出部を使用し、校正後、温度に注意して測定すれば、安定した値を測定場所が異なっても示すものと考えられます。

4. まとめ(気づいた点)

(1) 要注意の判定

各項目とも、測定値、報告値などの有効数字や小数点以下の切り捨て等による表示方法の間違いで、要注意となるものがあり、平成31年4月に「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」、「実施要領」、「報告様式備考欄」の見直し改訂を行いました。その結果、報告記入上の数値の桁数のミスは減少してきましたが、計算ミスや入力ミスは依然としてまだ多く見られますので、確認作業の徹底をお願いします。

(2) 「報告値」の数値について

(1)で述べたように、報告様式等の見直しを行った結果、数値の桁数のミスは減少しました。ところが、「報告値」については、数値の丸め方が間違っているものがありました。この要因としては、報告様式等の見直しを行う際、切り捨てを基本とした方針としましたが、「報告値」の数値については、JISによる数値の丸め方を採用しているので、混乱してしまったものと考えられます。

(3) COD の空試験滴定値

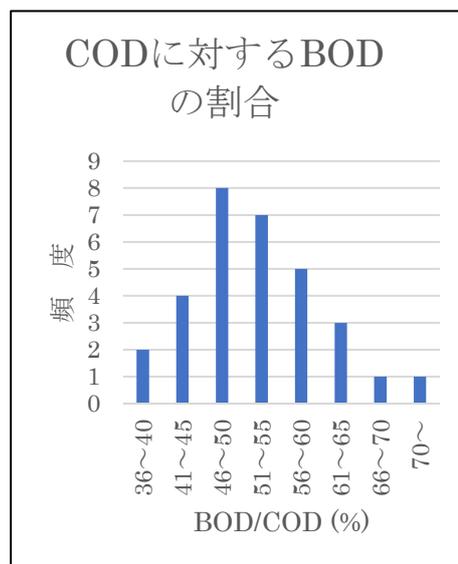
空試験滴定値は、JIS 法では決まりはありませんが、この滴定値が高い場合、検水量が変わり COD 値への影響も考えられますので、低い滴定値にすることが望まれます。滴定値に影響するものとして、使用水の汚れはもちろんですが試薬の中では、硫酸(1+2)の作製時に添加する過マンガン酸カリウム溶液の不足が考えられます。

(4) COD 値に対する BOD 値の割合

今回のサンプルは、COD 値に比べて BOD 値が少し低い値となりましたので、BOD 測定において希釈倍率を設定するのは難しかったと思います。

今回の結果をまとめると、BOD 値は COD 値の約半分（平均して 53% の値）でした。

しかし、実際には工場排水にはいろいろな水質の排水があり、また排水処理方法においても COD と BOD の差ができるものもあります。今回のような水質測定を今後の参考にいただければ幸いです。



5. その他

(1) 県内には、多数の製造業が生産活動を行っております。そこには、それぞれの汚染物質の排出があります。これらの環境社会にマイナス影響を与える物質を正確に把握するために、県下全体で分析の向上を目指しているのが、クロスチェック研究委員会が実施しているクロスチェック分析です。是非とも、この活動に参加し、自己の分析技量を確認することにより、自社の環境への影響を把握していただきたいと思います。

(2) 平成31年4月にクロスチェック研究委員会では、結果報告書の記載ミスをなくため、「クロスチェック結果報告書」、「クロスチェック研究実施要領」、「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」を見直しました。「報告値」の数値の丸め方については、一部徹底できていない点がありました。

(3) 今年度は、コロナウイルスの関係があり、残念ながら COD、BOD の実習を行うことができなくなりました。会員の皆様から希望も多く有意義な研修とのご意見もいただいておりますので、次年度の開催には是非ご参加くださるようお願い申し上げます。

(4) お忙しい中クロスチェック分析に参加して頂いた事業所様にお礼申し上げます。

最後になりましたが、分析試料の作成とクロスチェック研究報告書の集計・検討作業に参加されたクロスチェック研究委員の皆様には感謝いたします。