

## 第112回クロスチェック研究結果報告

令和2年12月2日  
クロスチェック研究委員会

令和2年度第112回クロスチェック研究の結果を、11月20日のクロスチェック研究委員会で取りまとめましたので報告します。

測定項目は、(COD)、(BOD)、(SS)、(pH)の4項目とし、県下38事業所参加のもと10月30日午前10時を測定開始として実施しました。

なお、本クロスチェック研究は、第112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

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	35	2	33	142	8.9	115～169	6.3
BOD	29	3*	26	52.2	7.3	30.3～74.1	14.0
SS	37	0	37	290	12.5	253～328	4.3
pH	35	0	35	7.5	0.1	7.2～7.8	1.3

\* 棄却データの他3σを大きく超えていたデータが1ありましたので、そのデータも棄却データとして取り扱い集計データに加えておりません。

### 2. 各項目の検討結果と集計

(1) COD(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	(5)	使用水の管理滴定値が、0.25mLを越えるもの。	2	2 (2)
要注意	(4)	計算間違い。	1	3 (2)
	(7)ウ	測定値は、小数点2桁で報告する。 (少数点以下3桁目を切り捨て)	1	
	(9)	使用水の管理滴定値が0.2mLを越えている。	1	

( )内は事業所数です。

(2) BOD(報告データ数29、棄却データ数3\*、集計データ数26)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	(3)	DO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。(※ $3\sigma$ を大きく超えていましたので棄却データとして取り扱う。)	1	7 (6)
	(7)カ	DO消費率は、少数点以下1桁で報告する。 (少数点以下2桁目を切り捨て)	1	
	(7)オ	測定値は、小数点以下2桁で報告する。 (少数点以下3桁目を切り捨て)	3	
	(10)	DO消費率が30%を越え、40%未満、及び70%を越え、75%未満のもの。	2	

( )内は事業所数です。

(3) SS(報告データ数37、棄却データ数0、集計データ数37)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	—	—	—	—
要 注 意	(4)	計算間違い。	1	2 (2)
	(5)	入力ミス。	1	

( )内は事業所数です。

(4) pH(報告データ数35、棄却データ数0、集計データ数35)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	—	—	—	—
要 注 意	(6)	報告事項が不十分なもの。	1	2 (2)
	(8)ア	報告値の数値表示 (有効数字3桁で少数点以下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 測定を合わせて4件（4事業所）ありました。なお、BOD 測定に  $3\sigma$  を大きく超えたデータが1件ありましたので、このデータも棄却データとして取り扱いました。

棄却件数の内訳は、COD 測定では使用水の管理測定値が、0.25mL を越えているものが2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、使用水の管理、BOD 測定では、検水の希釈倍率を調整することより、適正な測定ができるよう努めてください。

#### (2) 注意事項

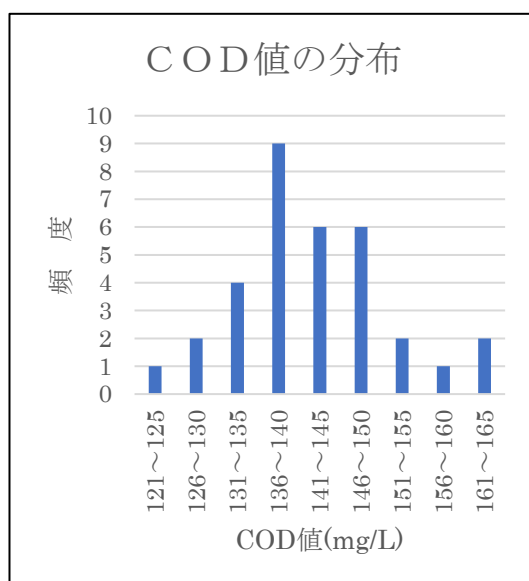
注意事項については、平成31年4月に「クロスチェック・データー棄却・要注意基準」、「結果報告書」を改訂し、報告記入桁数のミスが減らすように内容を整理した結果、報告記入桁数に関する事項は減少し、その成果が表れてきました。

今回の報告では、単純ミスである入力ミスや計算ミスなどもありましたが、以前より件数は少なく、これからも確認作業を徹底するようお願いいたします。

また、 $3\sigma$  を越えたものは、BOD と SS に1件ずつありました。越えてしまった事業所は、再度測定方法を確認してみてください。数値の丸め方に関する注意事項は、「実施要領」、「クロスチェック・データー棄却・要注意基準」や返却された個票のコメント内容を参考としてください

#### (3) 各測定項目の説明等

##### ①第112回 COD 値の分布

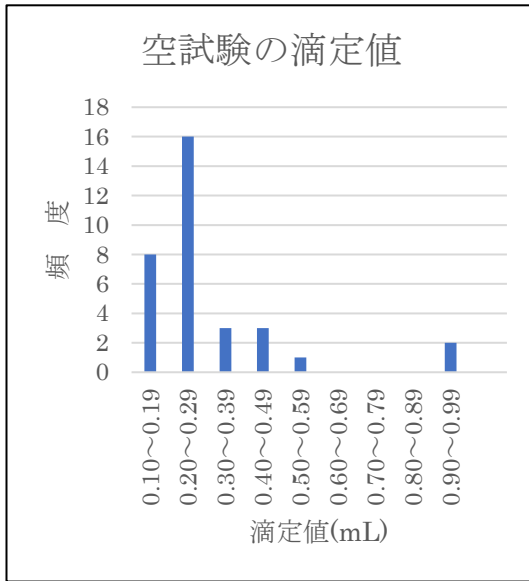


COD の集計は、棄却の2件（事業所）を除く33件で解析を行いました。

データの範囲は、124～163mg/L であり、 $3\sigma$  の範囲を超えるものはありませんでした。

今回の分布では、平均値142mg/L 付近の131～150mg/L の範囲に25件（76%）の範囲にデータが集中していました。

②第112回 COD 空試験滴定値の分布



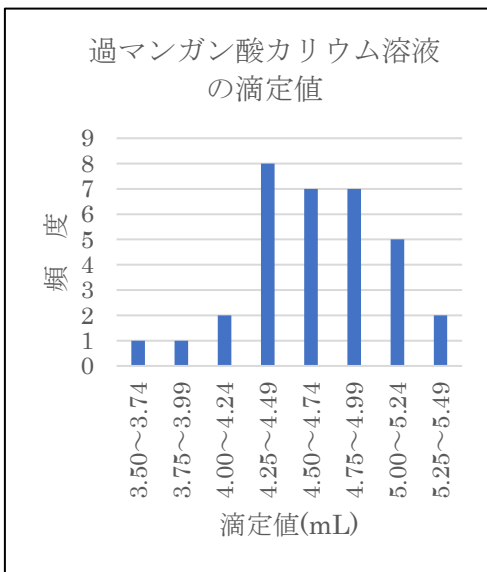
このグラフは、空試験値(水及び試薬等)の汚染状態を表示しています。

このグラフから見ますと、空試験の滴定値は0.5mL未満が91%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、使用水の管理とともに分析試薬による影響もあると思われます。

JIS法では空試験滴定値の範囲は決められていませんが、滴定値が高いと検水量を少なくするなどの操作が必要となり、COD値を高く示すこともあります。

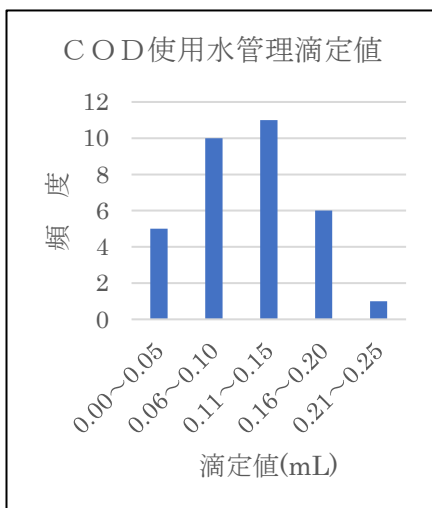
③第112回 COD の過マンガン酸カリウム溶液の滴定値の分布



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はありませんでした。

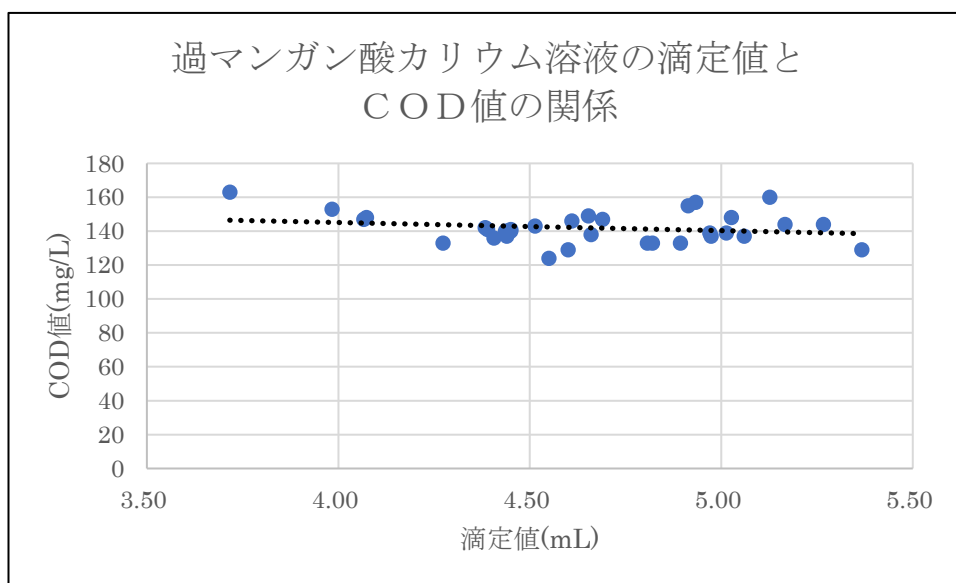
滴定値をみますと、4.00~4.99mLの範囲に、73%のデータが集まっており、適正な滴定値及び検水量で測定できたと判断できます。

④第112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、空試験値と同様に管理に注意してください。今回の結果、棄却対象値である0.25mLを超える事業所は2件、また0.2mgLを越えているものが1件ありました。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法には推奨する水の種類が記載されています。

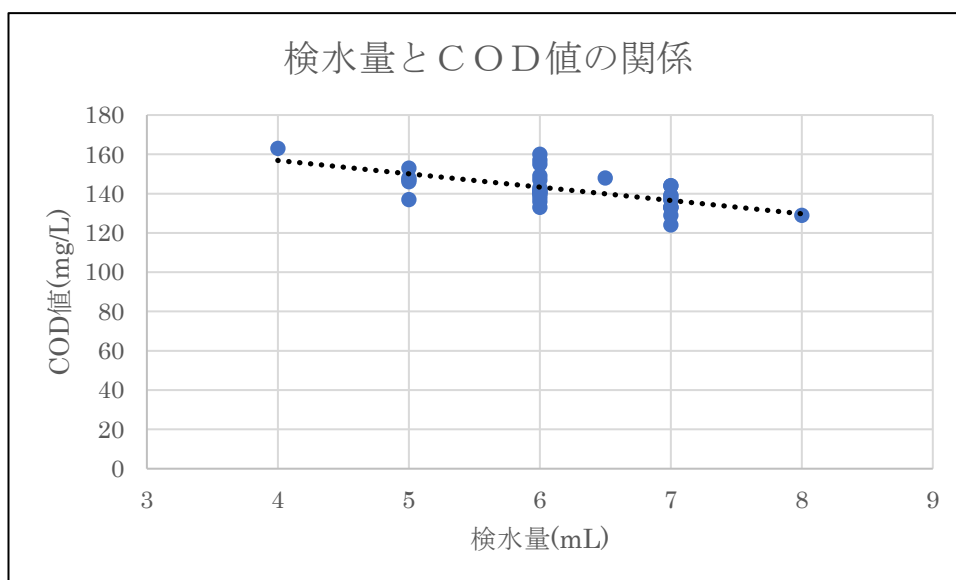
⑤第112回過マンガン酸カリウム溶液滴定値とCOD値の関係



過マンガン酸カリウム溶液の滴定値は、すべてのデータがJIS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、3.5~5.5mL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4.5~5.0mLの滴定値範囲にすることが望ましいと思われまます。

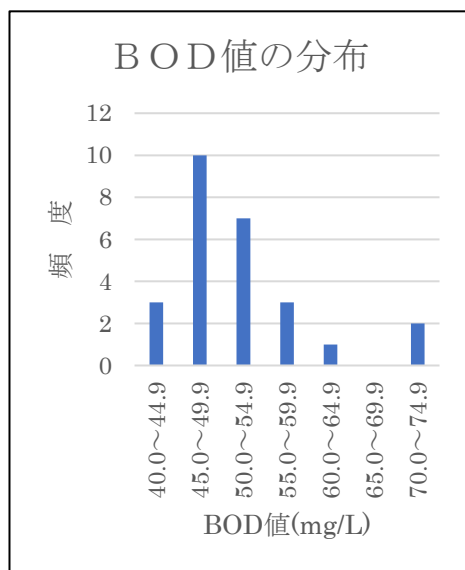
⑥第112回検水量とCOD値の関係



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、適切な検水量にすることが必要であると考えられます。検体の水質によっては、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112回BOD値の分布



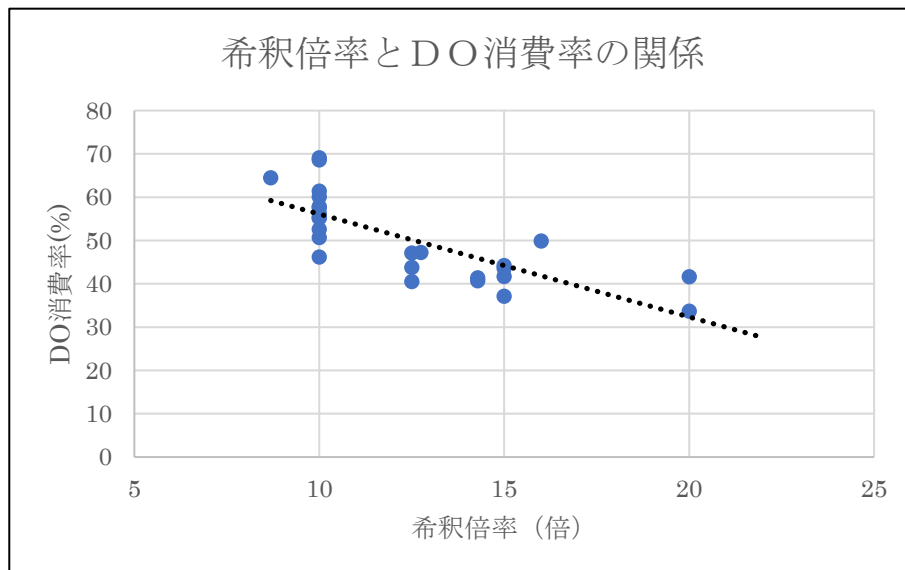
BOD値の集計は、棄却2件と3 $\sigma$ を大きく外れたデータを除く26件で解析を行いました。

今回のBOD値は42.8~72.8mg/Lの範囲にありました。なお、平均値52.2mg/L付近の40.0~59.9mg/Lの範囲には、23件(88%)のデータが集中していました。

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2件ありましたが、未知試料の検体では、予想BOD前後で幅広く希釈倍率を設定することが必要であると考えられます。

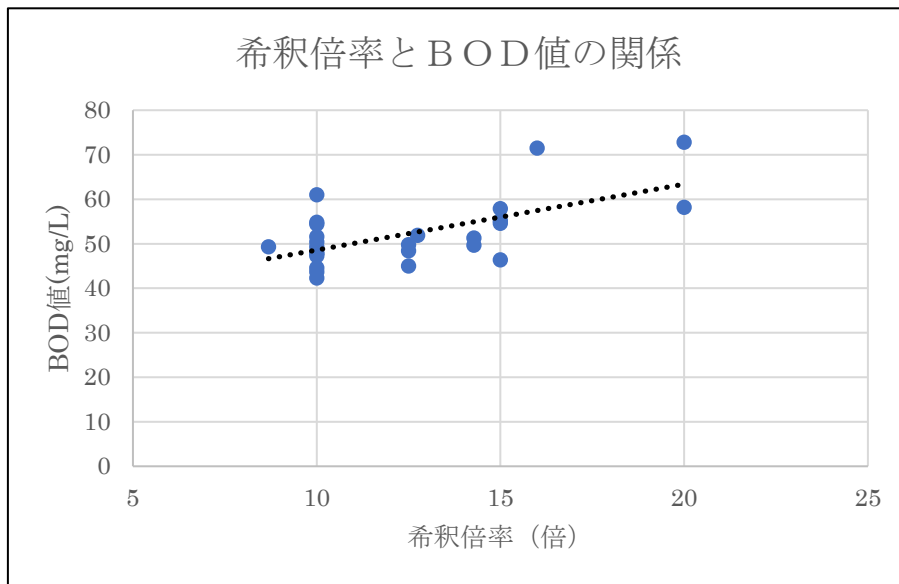
### ⑧第112回希釈倍率とDO消費率の関係



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、10~15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、定められているDO消費率の中心から見ますと10倍位の希釈倍率が妥当かと思われます。

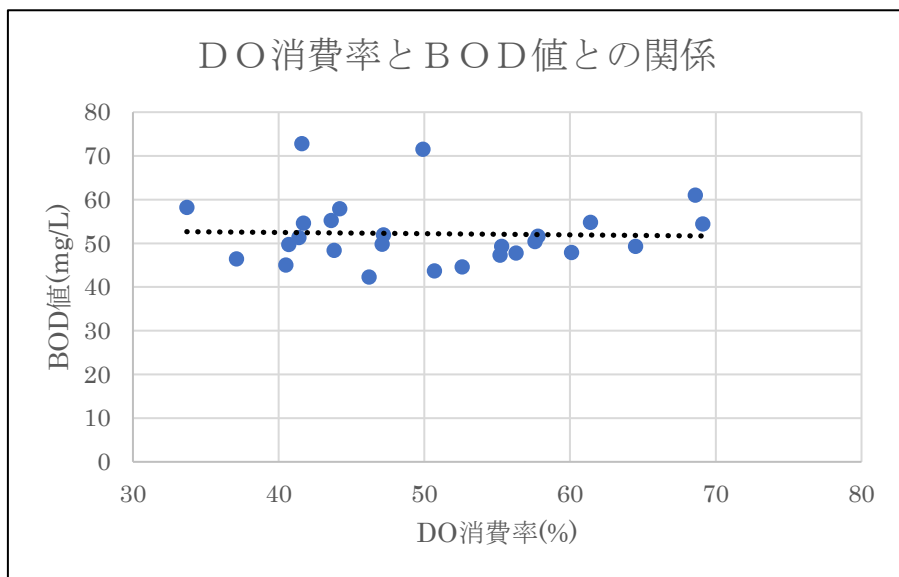
⑨第 1 1 2 回希釈倍率と BOD 値の関係



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。

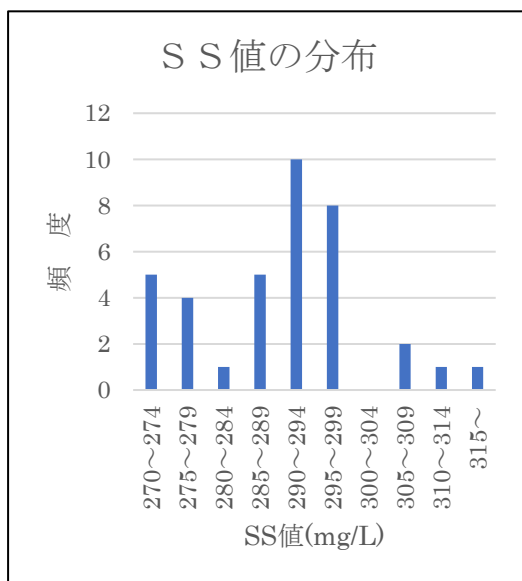
⑩第 1 1 2 回 DO 消費率と BOD 値の関係



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112回SS値の分布



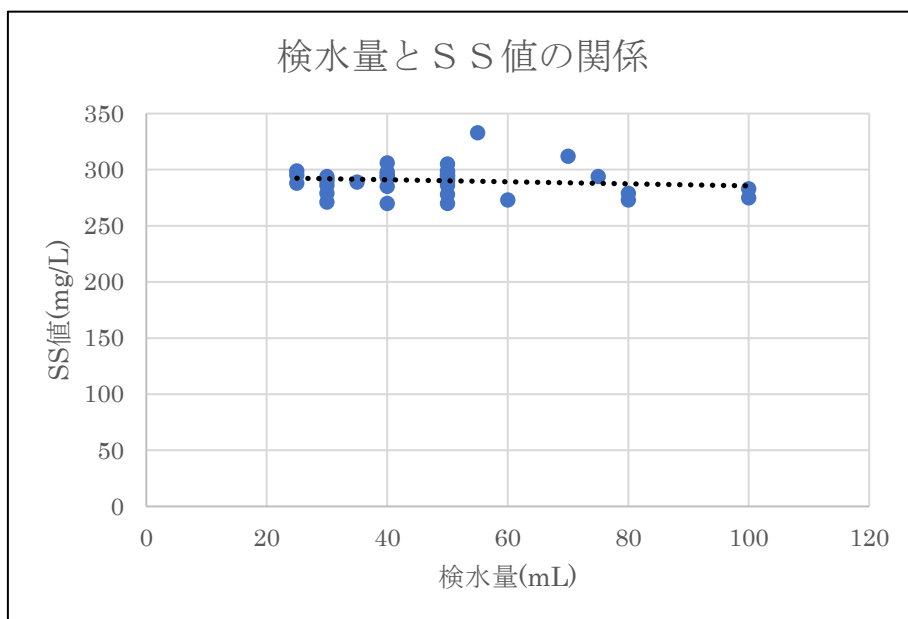
SS値の集計は、棄却データがありませんので、37件で解析を行いました。

今回のSS値は、270～333mg/Lの範囲にありました。なお、270～299mg/Lの範囲に、33件（89%）のデータが集中していました。

すべての事業所でろ紙乾燥後は、5mg以上の浮遊物質があり、問題はありませんでした。

3 $\sigma$ を越えてしまった事業所もありましたが、今回のデータは平均値290mg/L付近にデータは集まっており、良好な測定ができたと思います。

### ⑫第112回検水量とSS値の関係



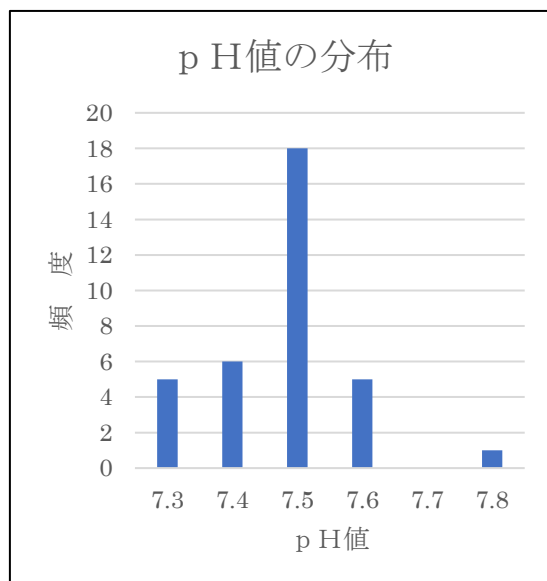
今回の結果をSS値と検水量の関係で見ると、検水量が多くなると若干ですが、SS測定値が低くなっていました。以前と同様な傾向でした。

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112回 pH 値の分布



pH 値の集計は、棄却データがありませんので、35件で解析を行いました。

今回のpHは、7.3～7.8の範囲であり、平均値である7.5に最大のピーク（51%）がありました。

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

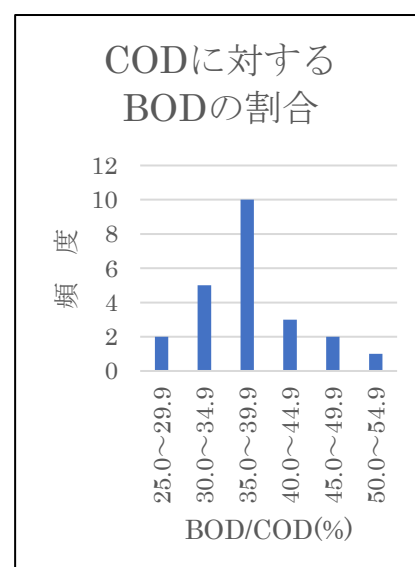
各項目とも、測定値、報告値などの有効数字や小数点以下の切り捨て等による表示方法の間違えで、要注意となることが多くありましたので、平成31年4月に「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」、「実施要領」、「報告様式備考欄」の見直し改訂を行いました。その結果、参加者皆様のご努力があり、報告記入上の数値の桁数のミスは減少してきました。今後も確認作業の継続をお願いいたします。また、今回の測定に関しては、各項目ともデータのまとまりがあり、測定データのバラツキが以前より小さく測定操作が良好であったと思われます。

### (2) 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 値が低い値となりましたので、COD 値を参考にして BOD 測定の希釈倍率を予想するのが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 値の半分以下（平均して 37.6% 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ので、BOD の希釈倍率を決定するには、予想した BOD 値の前後で幅広く希釈倍率をとることをお願いします。



### (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、過マンガン酸カリウム溶液の滴定値を範囲内に収めるには検水量を少なくするなど COD の操作に影響すること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も考えられます。

## 5. その他

(1)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」の数値の丸め方は、JIS法を採用しており、少しわかりにくい点もあるかもしれませんが注意して記入するようお願いいたします。

(2)今年度は、新型コロナウイルスの関係があり、残念ながら COD、BOD の分析実習研修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。

(3)毎年開催していますクロスチェックの結果報告説明会も、今年度は、中止となりますことをご了承ください。なお、来年度は、環境保全協会が50周年となることから、クロスチェック研究委員会では、測定の手解きとして「初心者向けの COD, BOD, SS, pH 測定の説明書」を作成する予定であります。完成時には改めて会員の皆様にご連絡をしたいと考えております。

(4)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。

(5)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へ感謝いたします。