

第113回クロスチェック研究結果報告

令和3年8月10日
クロスチェック研究委員会

令和3年度第113回クロスチェック研究の結果を、7月30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42事業所参加のもと6月25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113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「クロスチェック・データ棄却・要注意基準(平成31年4月改正)」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	40	0	40	164	12.0	128~200	7.3
BOD	34	0	34	193	31.6	98.2~288	16.4
SS	40	0	40	276	20.7	214~338	7.5
pH	39	1	38	7.6	0.1	7.3~7.9	1.3

2. 各項目の検討結果と集計

(1) COD(報告データ数40、棄却データ数0、集計データ数40)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	—	—	—	—
要注意	(8) ア	報告値は、有効数字3桁で報告する。	1	1 (1)

()内は事業所数です。

(2) BOD(報告データ数34、棄却データ数0、集計データ数34)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数合計
棄却	—	—	—	—
要注意	(5)	入力ミス	2	4 (4)
	(11)	希釈水の5日間の酸素要求量が、0,2mg/Lを越えていた。	2	

()内は事業所数です。

(3) SS(報告データ数40、棄却データ数0、集計データ数40)

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	6 (5)
	(5)	入力ミス。	3	
	(8)イ	報告値の丸め方	1	
	(9)	試料ろ過乾燥後の浮遊物質量が5mg未満である。	1	

()内は事業所数です。

(4) pH(報告データ数39、棄却データ数1、集計データ数38)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数合計
棄却	(1)	測定日が守られていない。	1	1 (1)
要注意	(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	2 (2)
	(11)	試料に対する標準液の使用が間違えている。	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、pH測定において1件（1事業所）ありました。この1件のデータは棄却データとし、集計からは除外させていただきました。

pH測定の棄却は、測定日が守られていないものでした。お忙しいとは思いますが、測定日及び開始時間は守るようお願いいたします。試料によっては、測定日時により変化するものがありますので注意してください。

(2) 注意事項

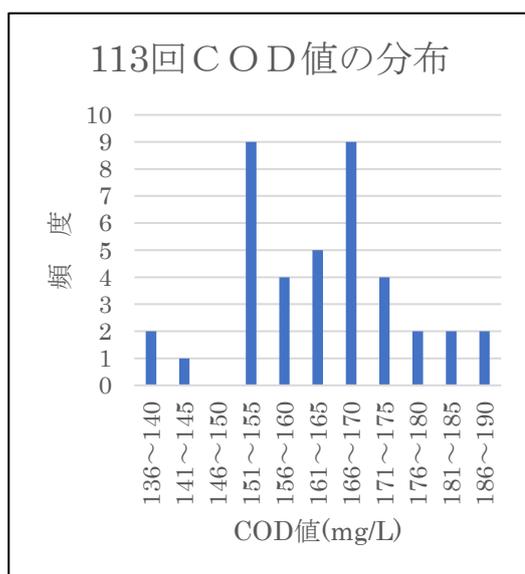
注意事項については、平成31年4月に「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」、「結果報告書」の様式を改訂し、報告記入桁数のミスを減らすように内容を整理した結果、報告記入桁数に関する事項は減少し、その成果が表れてきました。

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数件ありましたが、以前より件数は大幅に少なく、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、 3σ に近いデータもありましたが、越えてしまったデータはありませんでした。平均値から離れ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113回COD値の分布

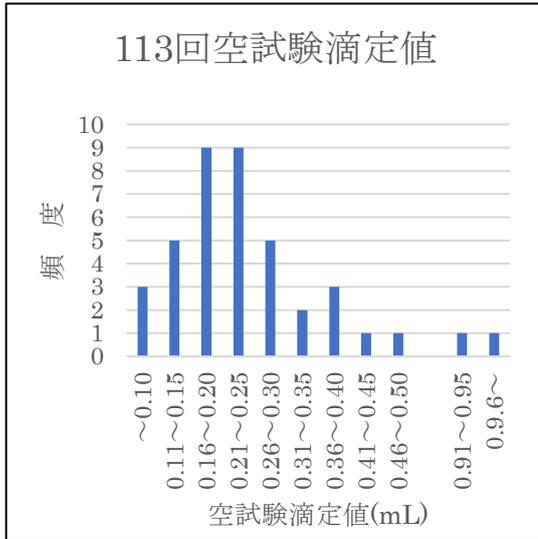


CODの集計は、棄却データはありませんでしたので、40件で解析を行いました。

データの範囲は、139～188mg/Lであり、 3σ の範囲を超えるものはありませんでした。

今回の結果では、平均値164mg/L付近の151～175mg/Lの範囲に31件（78%）のデータが集中していました。

②第 113 回 COD 空試験滴定値の分布

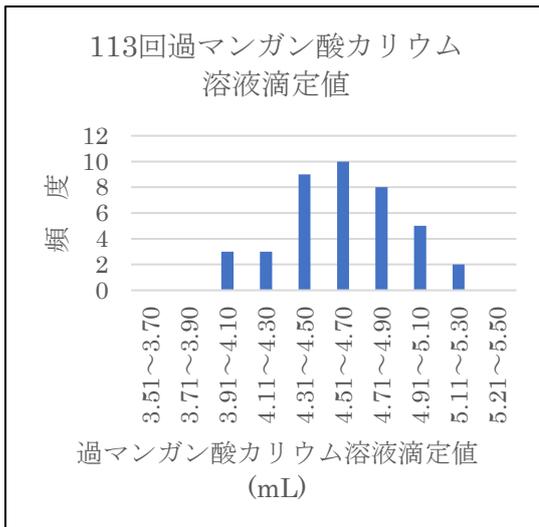


このグラフは、空試験の滴定値(水及び試薬等の汚染状態を示す。)を表示しています。このグラフから見ますと、空試験の滴定値は0.5mL未滴が95%を占めており、比較的良好でした。

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。

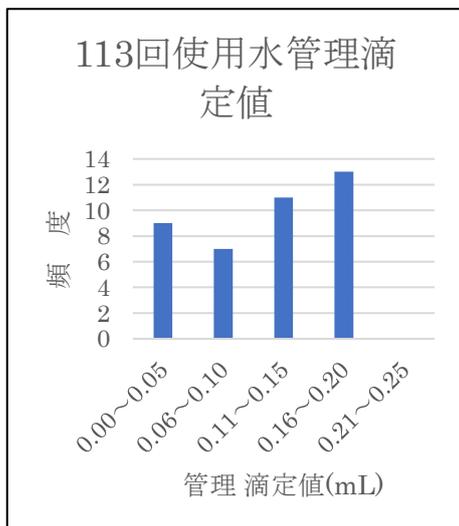
③第 113 回 COD の過マンガン酸カリウム溶液の滴定値の分布



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。

報告されました滴定値をみますと、3.94~5.20mLの範囲にあり、適正な滴定値及び検水量で測定できたと判断できます。

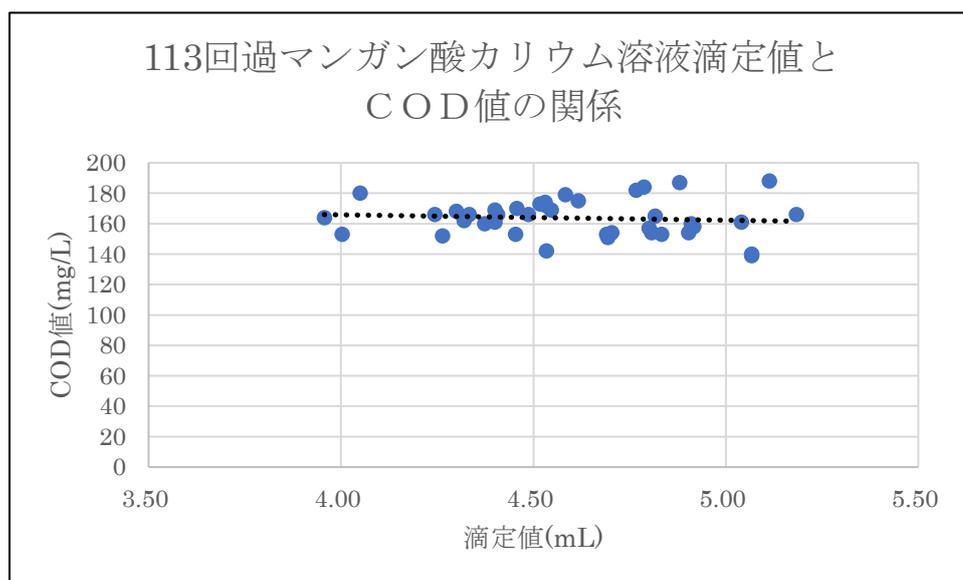
④第 113 回 COD 使用水管理滴定値の分布



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を超える事業所はありませんでした。なお、JIS法には推奨する水の種類が記載されています。

また、使用水を保管する試験室内で汚染される可能性もありますので室内の環境にも注意してください。

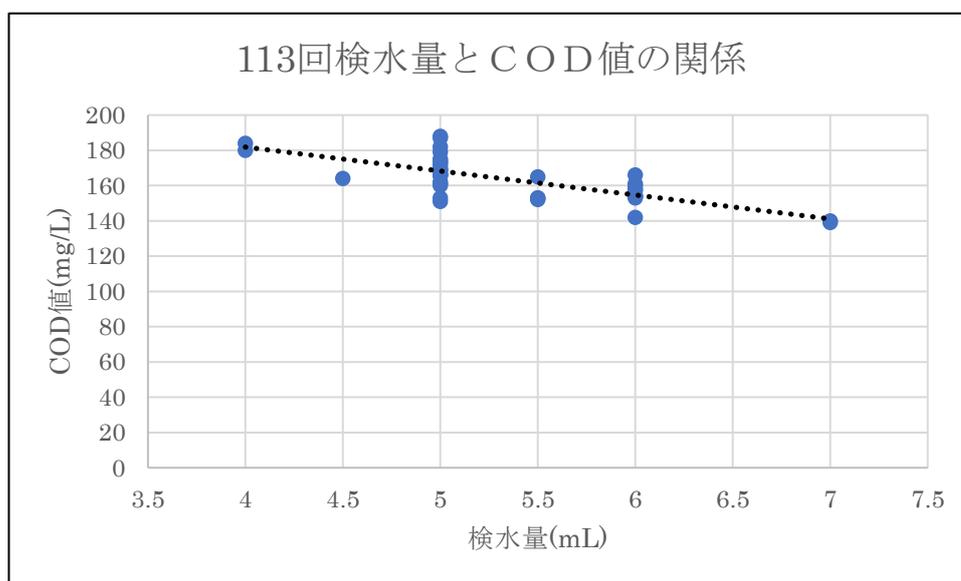
⑤第 113 回過マンガン酸カリウム溶液滴定値と COD 値の関係



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 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 値について若干の変動ではあります。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ま

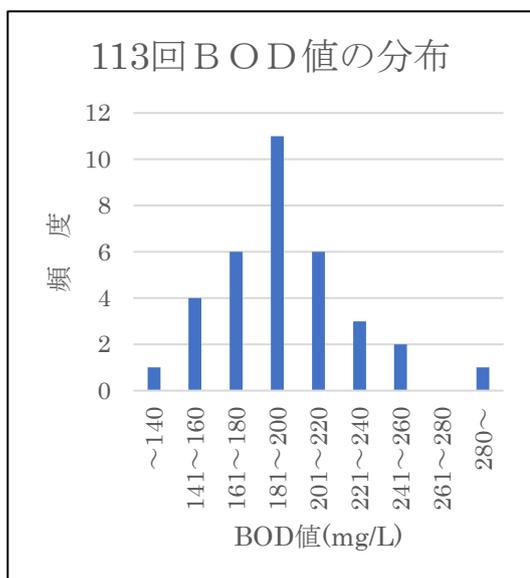
⑥第 113 回検水量と COD 値の関係



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 113 回 BOD 値の分布

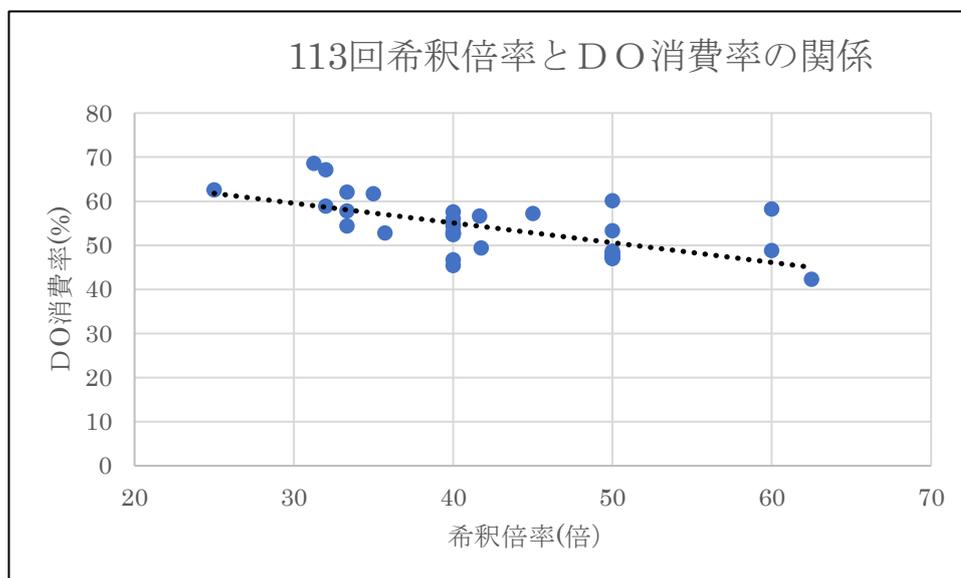


BOD 値の集計は、棄却データはありませんでしたので、34 件で解析を行いました。

今回の BOD 値は 125～287 mg/L の範囲にありました。なお、平均値 193 mg/L を含む 181～200 mg/L の範囲には 11 件のデータがあり、全体の 32% でした。

今回の BOD 値は、前回とは違い COD 値に比べて高い結果となりました。DO 消費率が 40～70% の範囲からはずれてしまった事業所はありませんが、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ます。

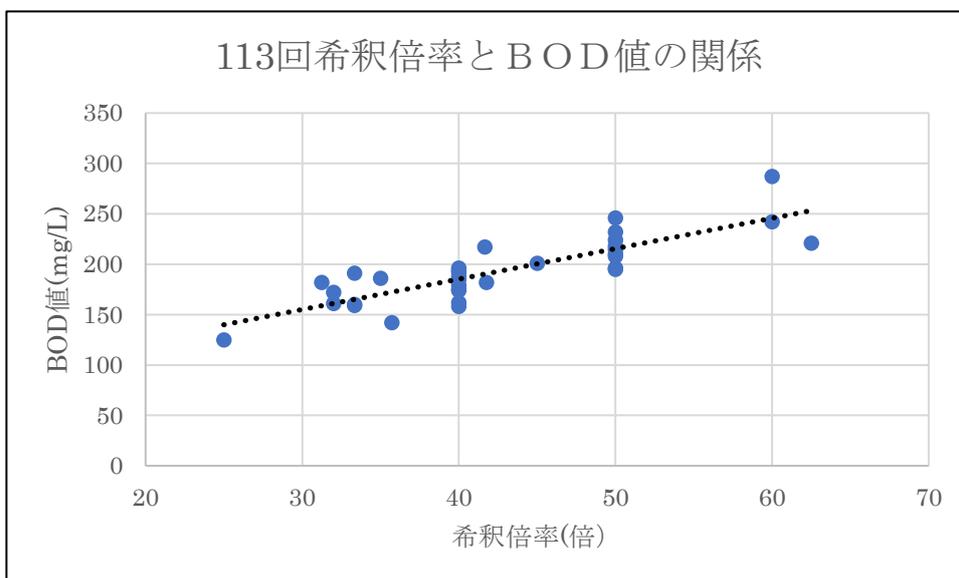
⑧第 113 回希釈倍率と DO 消費率の関係



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、25～60 倍の範囲で測定されていました。

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 40～50 倍の希釈倍率が妥当かと思われます。

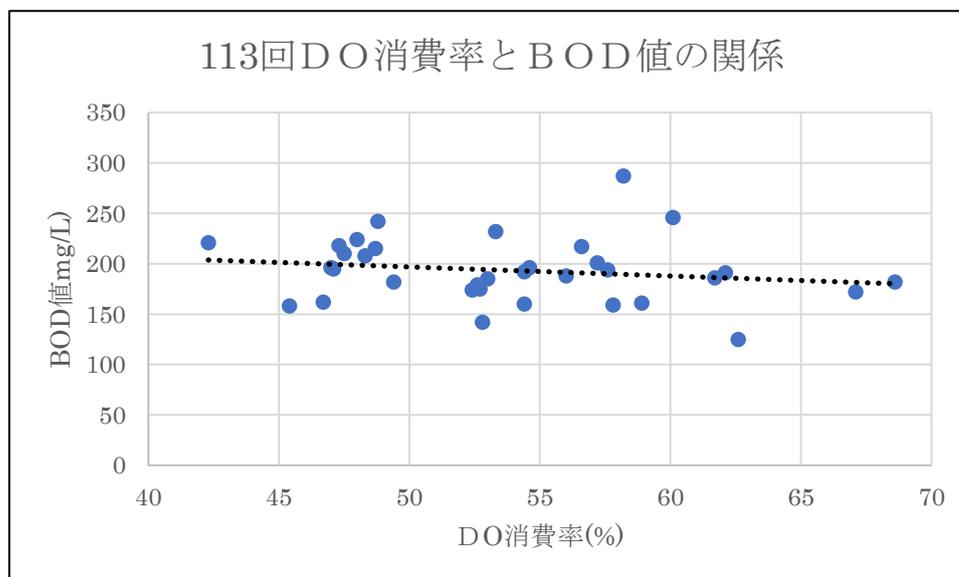
⑨第 113 回希釈倍率と BOD 値の関係



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。

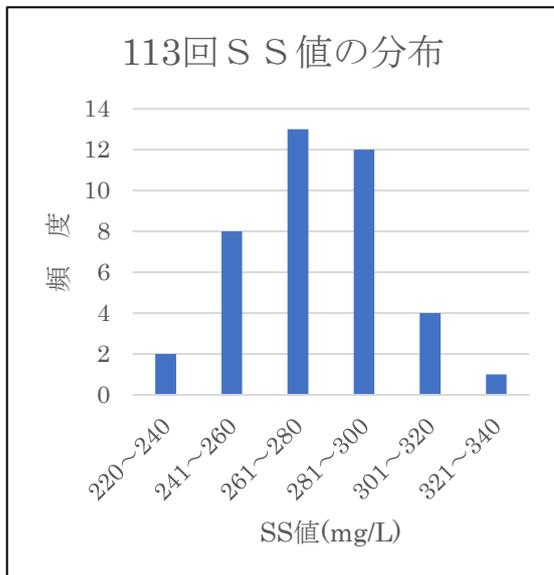
⑩第 113 回 DO 消費率と BOD 値の関係



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。BOD 値を予測するのは、大変難しいと思いますが、できる限り 55% 付近の DO 消費率となるよう努力してください。

【SS】

⑪第 113 回 SS 値の分布

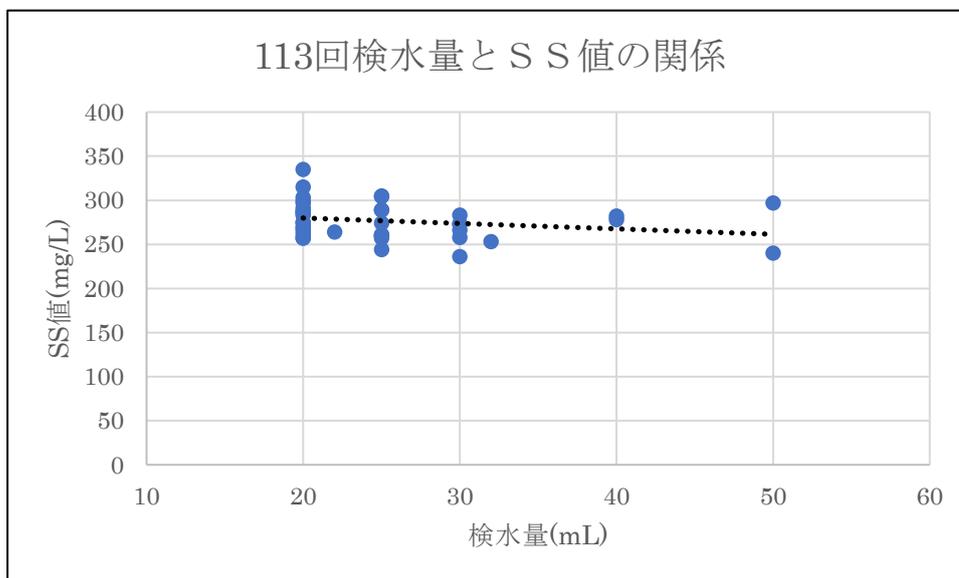


SS 値の集計は、棄却データがありませんので、40 件で解析を行いました。

今回の SS 値は、236～335 mg/L の範囲にありました。なお、241～320 mg/L の範囲に、37 件（93%）のデータが集中していました。

データの中には、ろ紙乾燥後、5 mg 以上の浮遊物質がないデータや 3σ に近いデータが見られましたが、結果としては平均値 276 mg/L 付近に集まっているように見られます。

⑫第 113 回検水量と SS 値の関係

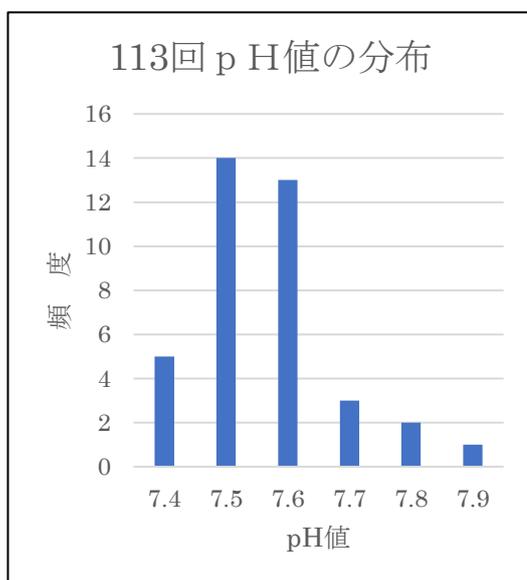


今回の結果を SS 値と検水量の関係で見ると、検水量が多くなると若干ですが、SS 測定値が低くなっていました。以前と同様な傾向でした。

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 113 回 pH 値の分布



pH 値の集計は、棄却データが 1 件ありましたので、38 件のデータで集計しました。

今回の pH は、7.4～7.9 の範囲で分布では 7.5 と 7.6 に大きなピークがあり、合わせて 27 件（71%）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

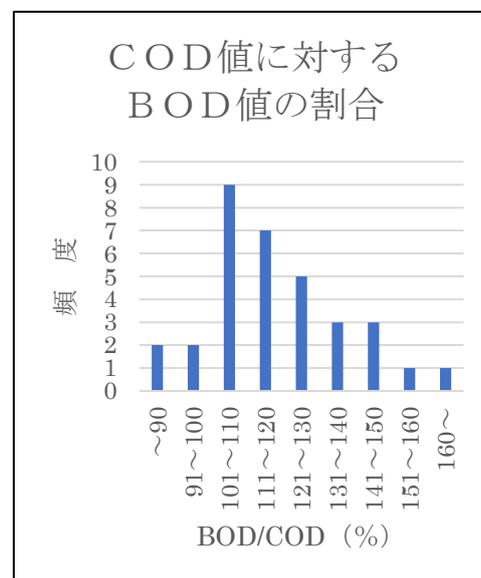
各項目とも、測定値、報告値などの有効数字や小数点以下の切り捨て等による表示方法の違いは、以前と比べると大きく減少しています。この結果は、参加者皆様のご努力によるものと思われます。今後も確認作業の継続をお願いいたします。また、今回の測定に関しては、各項目ともデータのまとまりがあり、測定データのバラツキが以前より小さく測定操作が良好であったと思われます。

(2) COD 値に対する BOD 値の割合

112 回クロスチェックでは COD 値に比べ BOD 値は 50% 程度と低いものでしたが、今回の試料は、COD 値に比べて逆に BOD 値が高い値となりました。

今回の結果をまとめると、BOD 値は COD 値に対して平均 117% の値となっていました。

しかし、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

今回の結果では、空試験滴定値が 1.0 mL 付近のデータがありました。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ありますので、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(様式)」、「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。また、今年度は、創立50周年記念事業として「COD・BOD・SS・pH 測定のチェックポイント」を作成いたしました。クロスチェック研究で行っている測定について、できる限り詳細な測定操作を記載しておりますので参考にしてください。作成にあたり、ご協力いただきましたクロスチェック研究委員に感謝申し上げます。

(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 の分析実習研修は前年度に引き続き行うことが難しい状況にあります。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、今後は是非また開催できようと思っております。その際にはご参加くださるようお願い申し上げます。

(3)毎年開催していましたがクロスチェックの結果報告説明会も、前年度に引き続き今年度も開催できるかどうかわからないところです。この説明会は、皆様と直接、測定の意見交換をできる場所としておりますので、開催できれば良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には感謝いたします。