

第114回クロスチェック研究結果報告

令和3年12月8日
クロスチェック研究委員会

令和3年度第114回クロスチェック研究の結果を、11月19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34事業所参加のもと10月22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114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	33	1	32	194	19.0	137~251	9.8
BOD	27	0	27	220	17.9	166~274	8.1
SS	34	1	33	313	17.0	262~364	5.4
pH	33	0	33	7.5	0.3	6.6~8.4	4.0

2. 各項目の検討結果と集計

(1) COD(報告データ数 33、棄却データ数 1、集計データ数 32)

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を越えている。	1	1 (1)
要注意	(1)	報告値が±3σをはずれている。	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。

(2) BOD(報告データ数 27、棄却データ数 0、集計データ数 27)

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	6	13 (11)
	(7)イ	希釈倍率は少数点以下を表示する場合は、少数点以下2桁までの報告をする。	1	
	(8)イ	報告値の丸め方	3	
	(11)	希釈水の5日間の酸素要求量が、0,2mg/Lを越えていた。	3	

()内は事業所数です。

(3) S S(報告データ数 34、棄却データ数 1、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	(1)	測定日時が守られていない。	1	1 (1)
要 注 意	(4)	計算間違い。	1	4 (4)
	(5)	入力ミス。	1	
	(7)イ	報告値の丸め方	2	

()内は事業所数です。

(4) p H(報告データ数 33、棄却データ数 0、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	—	—	—	—
要 注 意	(1)	報告値が $\pm 3\sigma$ をはずれている。	1	3 (3)
	(6)	報告事項が不十分。	1	
	(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、SS測定において1件（1事業所）ずつありました。CODデータの棄却は、使用水の管理測定値が0.25mLを越えたものでした。使用水については、精製方法や管理方法などに気を付けるようお願いいたします。

SS測定の棄却は、測定日時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してしまう試料もありますので注意してください。

(2) 要注意事項

要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減らすように内容を整理しましたので、記入時に各データの確認を忘れないようお願いいたします。

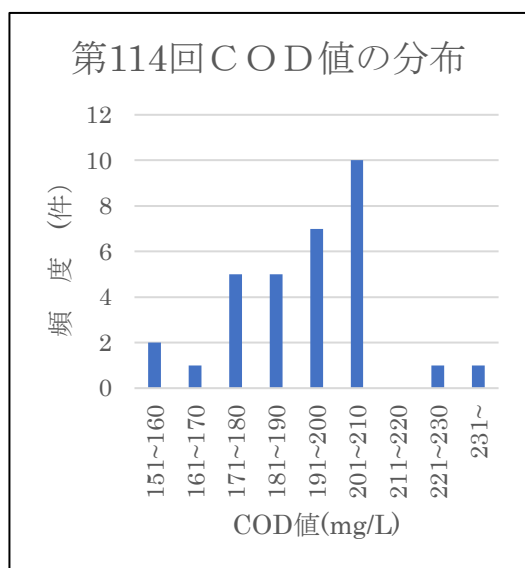
今回の報告では、単純ミスである入力ミスや計算ミスなどが多くありました。特にBOD測定でDOデータの計算ミスの多いことが目立ちました。報告書を提出する際、今一度確認作業を徹底するようお願いいたします。

報告値の数値の丸め方に関する要注意も多く見られました。報告値の丸め方は、「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」の最終ページ（JIS Z 8401）に掲載してありますので、返却された個票のコメント欄を参考にして再度確認してください。

また、 $\pm 3\sigma$ を越えてしまったデータもありましたが、平均値から大きく外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。

(3) 各測定項目の説明等

①第114回COD値の分布

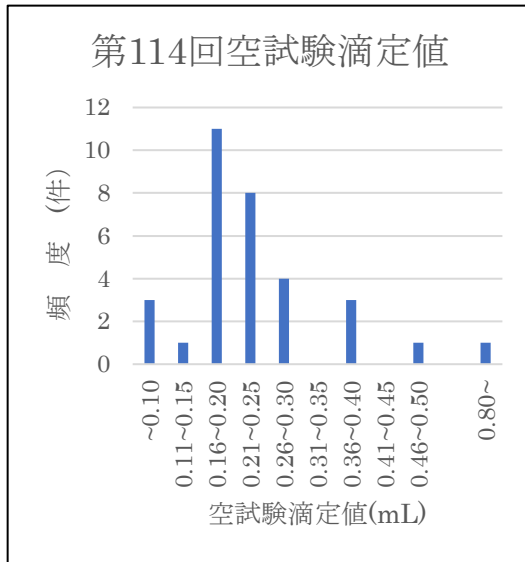


CODの集計は、棄却データが1件ありましたので、32件で解析を行いました。

データの範囲は、155~255mg/Lであり、 $\pm 3\sigma$ の範囲を超えたデータが1件ありました。

今回の結果は、171~210mg/Lの範囲に27件（84%）のデータが集中しており、良好な結果と思われます。

②第114回 COD 空試験滴定値の分布

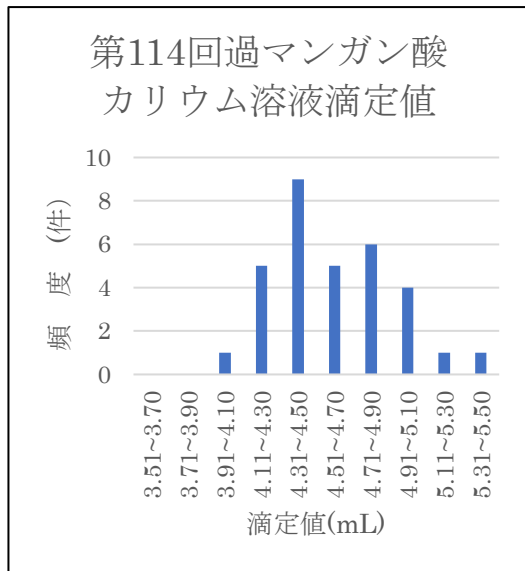


このグラフは、空試験の滴定値(水及び試薬等の汚染状態を示す。)を表示しています。このグラフから見ますと、空試験の滴定値は0.5mL以下が31件(97%)を占めており、比較的良好でした。

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。

J I S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。

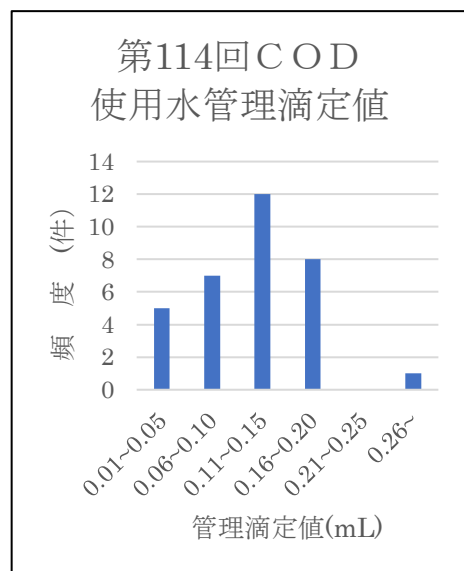
③第114回 COD の過マンガン酸カリウム溶液の滴定値の分布



今回は、J I S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、4.00~5.41mLの範囲にあり、特に4.11~5.10の間には、29件(91%)のデータが集中しており、適正な滴定値及び検水量で測定できたと判断できます。

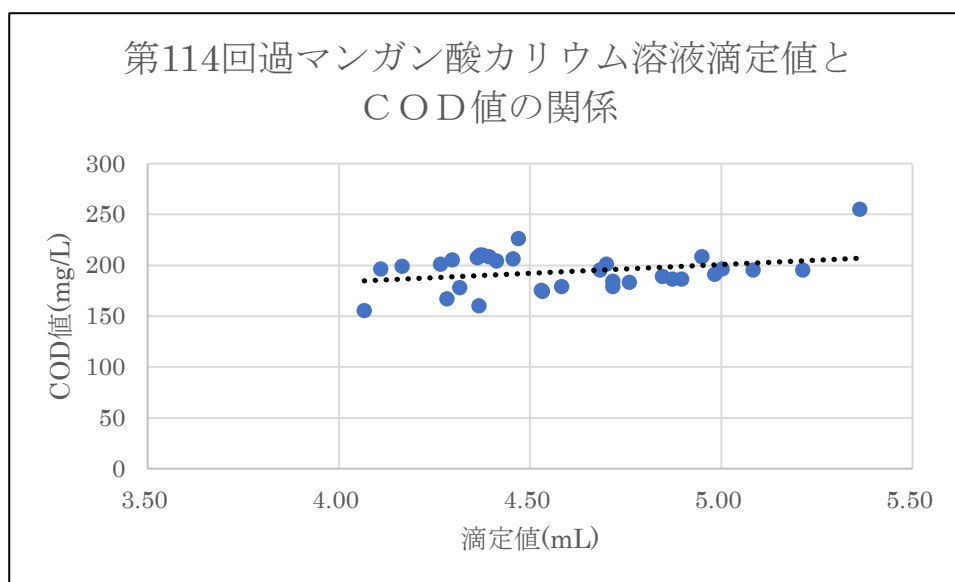
④第114回 COD 使用水管理滴定値の分布



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を超える事業所が1件ありました。なお、J I S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。

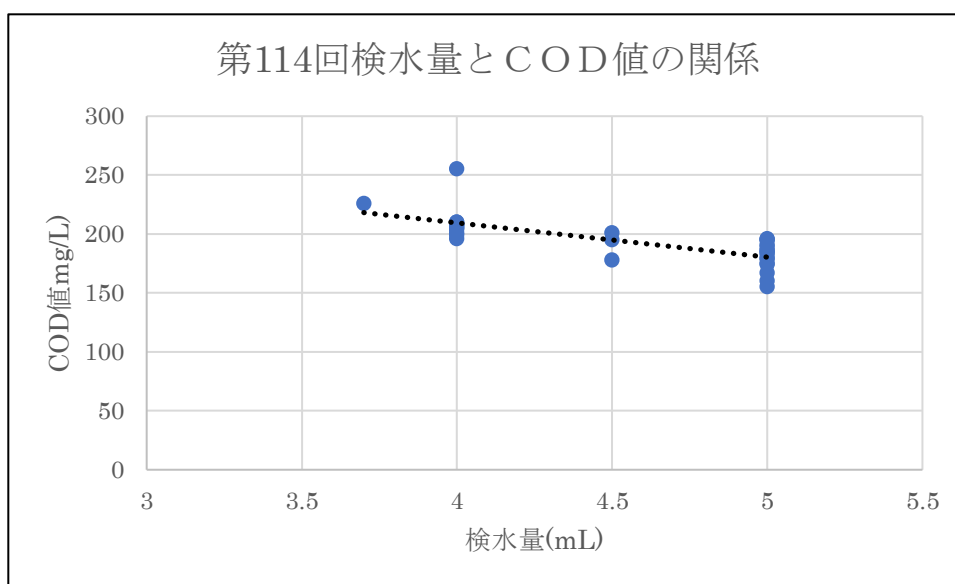
⑤第114回過マンガン酸カリウム溶液滴定値とCOD値の関係



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、滴定値が大きい方はCOD値が高くなる傾向があります。このような結果から、検水量の調整によりできるかぎり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す。

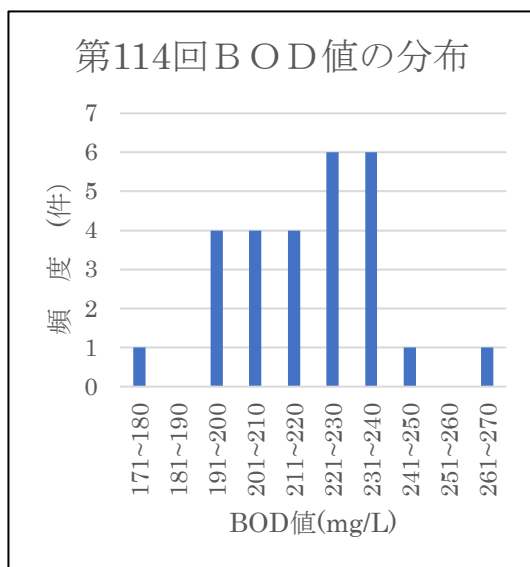
⑥第114回検水量とCOD値の関係



検水量は、4~5mLの範囲(31件:97%)が多く、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なっています。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。試料によっては、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114回 BOD 値の分布

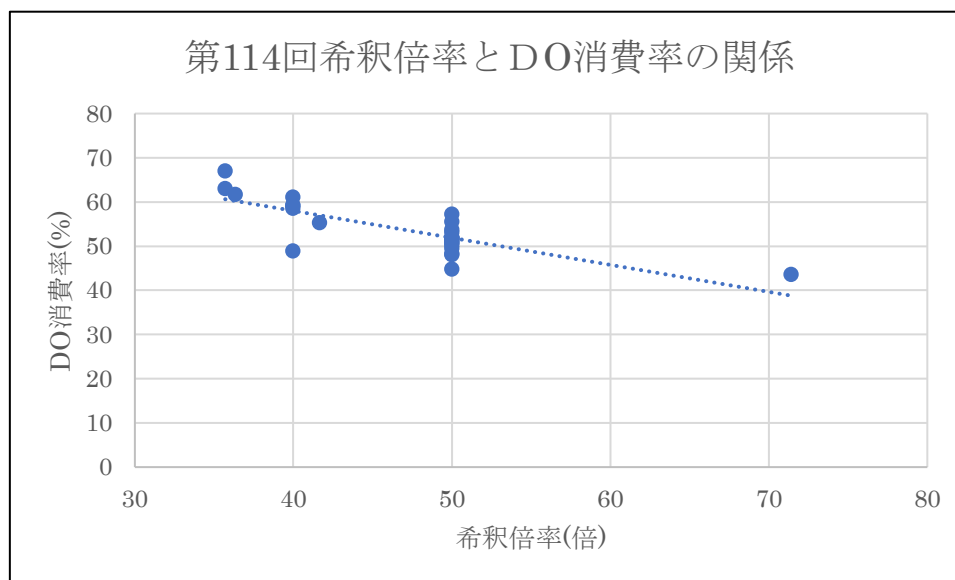


BOD 値の集計は、棄却データがありませんので 27 件で解析を行いました。

今回の BOD 値は 175~261mg/L の範囲にありました。なお、平均値 220mg/L を中心とした 191~250mg/L の範囲には 25 件のデータがあり、全体の 93%でした。

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。

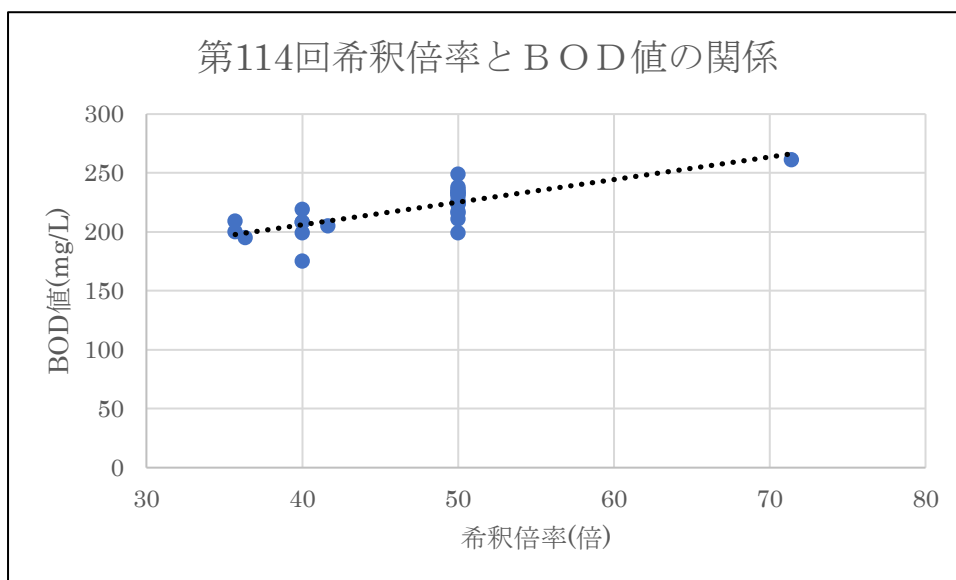
⑧第114回希釈倍率と DO 消費率の関係



今回の結果では、J I S法に定められている DO 消費率 40~70%からはずれているデータはありません。希釈倍率が、50 倍で測定した事業所は、17 件で全体の 63%でした。

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、逆比例の関係があり、今回の試料は、定められている DO 消費率の中心(55%)から見ますと 40~50 倍の希釈倍率が妥当かと思われます。

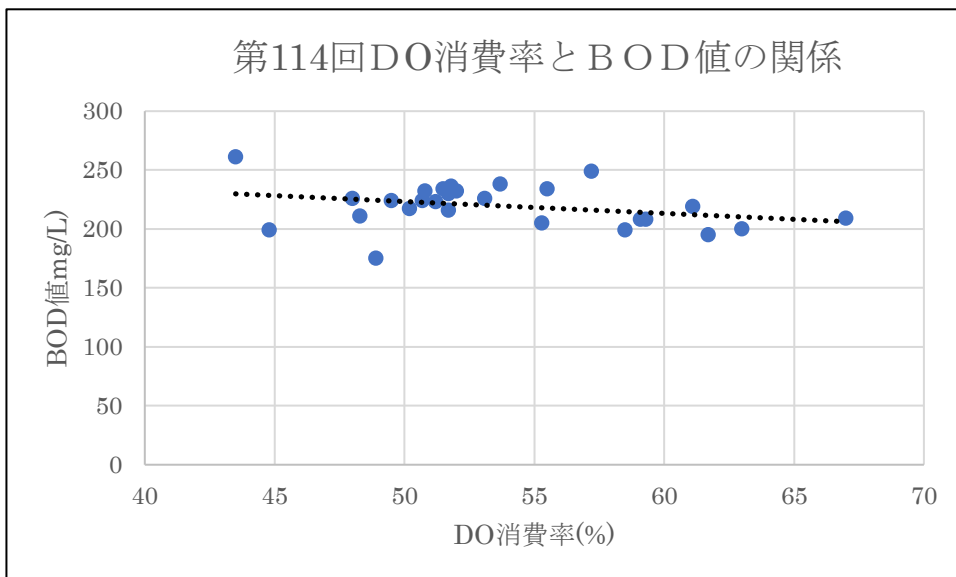
⑨第114回希釈倍率とBOD値の関係



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。

この結果より、適切な希釈倍率にすることが求められます。

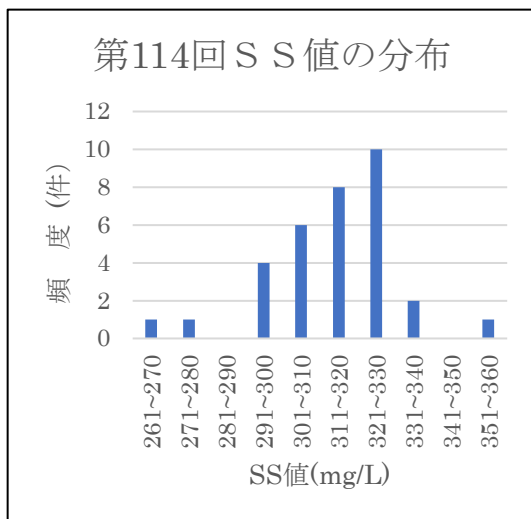
⑩第114回DO消費率とBOD値の関係



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114回SS値の分布



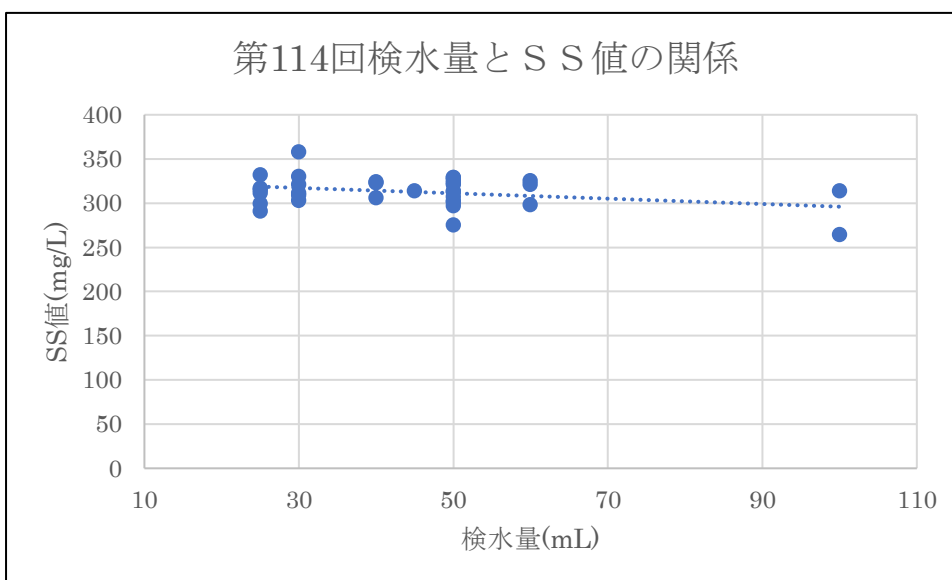
SS値の集計は、棄却データが1件ありましたので、33件で解析を行いました。

今回のSS値は、264~358mg/Lの範囲にありました。なお、291~340mg/Lの範囲に、30件(91%)のデータが集中していました。

すべての事業所がろ紙乾燥後、5mg以上の浮遊物質量を確保しておりました。

±3σに近いデータも見られましたが、結果としては平均値313mg/L付近に集まっているように見られます。

⑫第114回検水量とSS値の関係



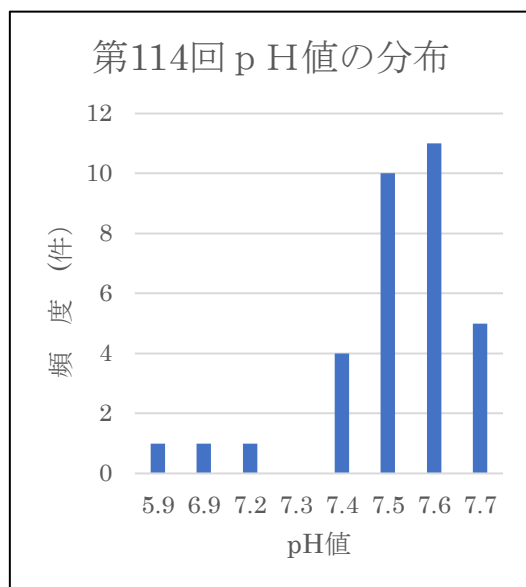
今回、検水量は25~100mLの範囲で測定されておりました。

SS値と検水量の関係で見ますと、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114回 pH 値の分布



pH 値の集計は、棄却データはありませんので 33 件のデータで集計しました。

今回の pH 値は、5.9～7.7 の範囲で $\pm 3\sigma$ をはずれてしまった事業所もありましたが、7.4～7.7 の範囲には 30 件のデータがあり、全体の 91% を占めていました。

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

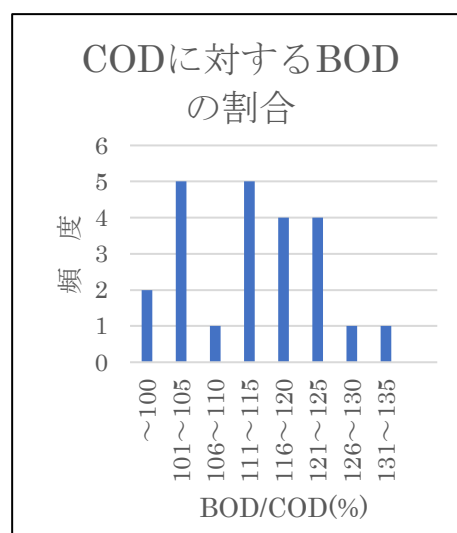
各項目とも、測定値、報告値などの有効数字や小数点以下の切り捨て等による表示方法の間違いは、参加者皆様のご努力により以前と比べると大きく減少していますが、今回のクロスチェックのうち、特に BOD 測定に関して、DO 値の計算ミスが多く見られましたので報告前には再確認するようお願いいたします。また、今回の測定は、各項目ともデータのまとまりがあり、測定データのバラツキが以前より小さく、測定操作が良好であったと思われま

しかし、使用水については、まだ不安があるところもありますので、今後も精製方法や管理方法には気を付けてください。

(2) COD 値に対する BOD 値の割合

今回の試料は、COD 値に比べて BOD 値が若干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 113% の値となっていました。

BOD 測定は、COD 値を参考に希釈倍率を決定すると思いますが、工場排水にはいろいろな水質の排水があり、また、排水処理方法によっても COD と BOD の差がで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、空試験滴定値のほとんどが 0.5mL 以下(97%)でした。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(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。なお、「COD・BOD・SS・pH 測定のチェックポイント」は、協会のホームページに掲載されています。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実施することができませんでした。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、今後も開催できるようにしていきたいと思っております。その際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ご挨拶申し上げます。