

第116回クロスチェック研究結果報告

令和4年12月7日
クロスチェック研究委員会

令和4年度第116回クロスチェック研究の結果を、11月18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36事業所参加のもと10月28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116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	34	0	34	426	35.8	319~533	8.4
BOD	28	0	28	477	42.5	350~605	8.9
SS	36	1	35	620	38.9	503~737	6.3
pH	35	0	35	8.3	0.5	6.8~9.8	6.0

2. 各項目の検討結果と集計

(1) COD(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	—	—	0	0
要注意	(1)	報告値が±3σをはずれたもの	1	5 (5)
	(5)	入力ミス	1	
	(7)イ	測定値は。小数点以下2桁で報告	1	
	(8)イ	報告値の数字表示 (JIS Z 8401の数字の丸め方を行う。)	2	

()内は事業所数です。

(2) BOD(報告データ数 28、棄却データ数 0、集計データ数 28)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	—	—	0	0
要 注 意	(1)	報告値が±3σをはずれたもの	1	6 (6)
	(4)	計算間違い	2	
	(5)	入力ミス	1	
	(7)オ	DO 平均値は小数点以下2桁まで報告 (小数点以下3桁目を切り捨て)	1	
	(11)	希釈水の5日間の酸素要求量が、0,2mg/Lを越えていた。	1	

()内は事業所数です。

(3) SS(報告データ数 36、棄却データ数 1、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	(4)	試料ろ過乾燥後の浮遊物質量が2mg未滿	1	1 (1)
要 注 意	(5)	入力ミス	1	3 (3)
	(7)イ	測定値は、小数点以下2桁で報告	1	
	(8)イ	報告値の数字表示 (JIS Z 8401の数字の丸め方を行う。)	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	(1)	報告値が±3σをはずれたもの	1	4 (4)
	(6)	報告事項が不充分	1	
	(8)イ	報告値の数字表示 (JIS Z 8401の数字の丸め方を行う。)	2	

()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、SS測定において1件（1事業所）ありました。棄却になったデータは、ろ過乾燥後の浮遊物質量が2mg未満でした。今回の試料は、SS濃度が高く、ろ紙の目詰まりにより、十分に試料を通すことができなかつたと推測されます。SS濃度の高い試料のときは、ろ紙に少しずつ試料を通すことも必要と考えられます。

(2) 注意事項

今回のクロスチェック結果は、各項目とも以前と比べ注意事項の数が減少してきましたが、単純な入力ミス・計算間違いや数値の丸め方に関する注意が見られました。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。

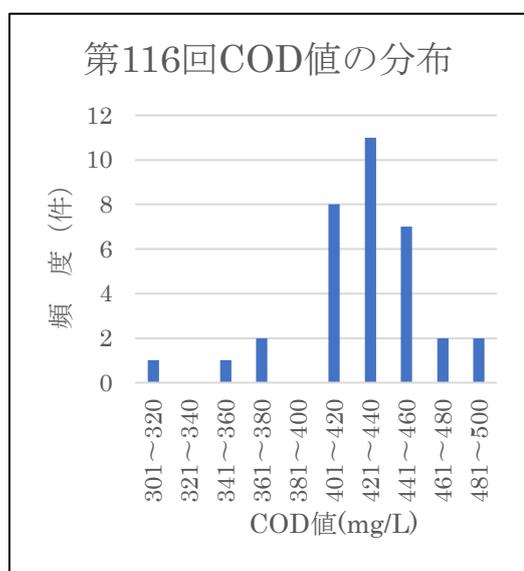
また、 $\pm 3\sigma$ をはずれてしまったデータや平均値から大きく外れてしまった事業所は、再度測定方法を確認してみてください。

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ました。

特にデータの桁数の取り扱いは、「結果報告書」に*印にて示してありますので、ご確認してから報告をお願いします。また、「実施要領」も参考にして記入方法には気を付けてください。

(3) 各測定項目の説明等

①第116回COD値の分布

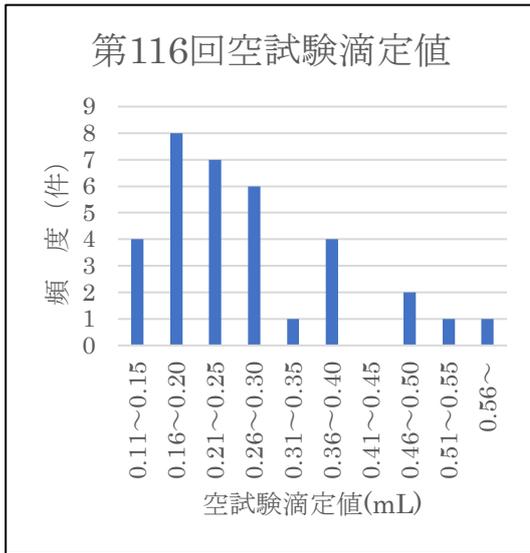


CODの集計は、棄却データがありませんので、34件で解析を行いました。

データの範囲は、315~488mg/Lであり、 $\pm 3\sigma$ の範囲をはずれたデータが1件ありました。

今回の結果は、平均値426mg/Lで401~460mg/Lの範囲に26件（76%）のデータがあり、おおよそ適切な測定操作が行われていたと判断できますが、平均値から大きくはずれたデータについては、再度、試験方法などの確認をお願いします。

②第116回 COD 空試験滴定値の分布

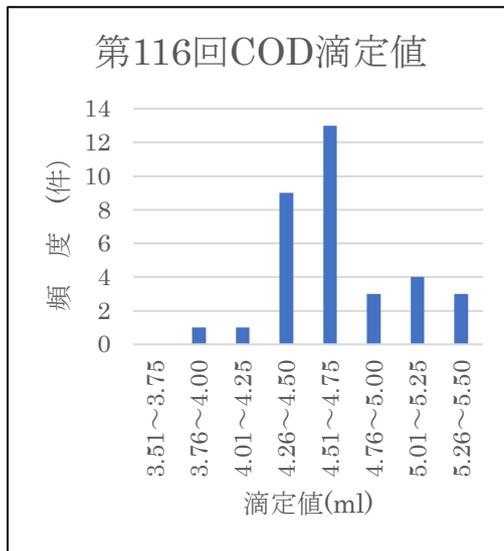


このグラフは、空試験の滴定値(水及び試薬等の汚染状態を示す。)を表示しています。今回の結果、空試験の滴定値は0.12~1.20mLの範囲で0.40mL以下が30件(88%)を占めておりました。

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COD値を求める滴定値範囲に入れるよう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。

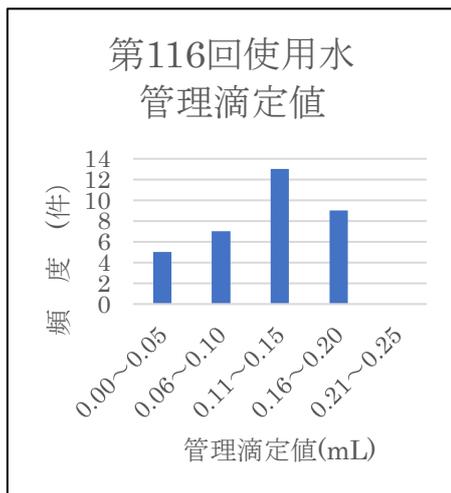
③第116回 COD の過マンガン酸カリウム溶液の滴定値の分布



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、3.94~5.40mLの範囲にあり、特に4.26~4.75の間に大きなピークがあり、合わせて22件(65%)のデータが集中し、適正な滴定値及び検水量で測定できたと判断できます。

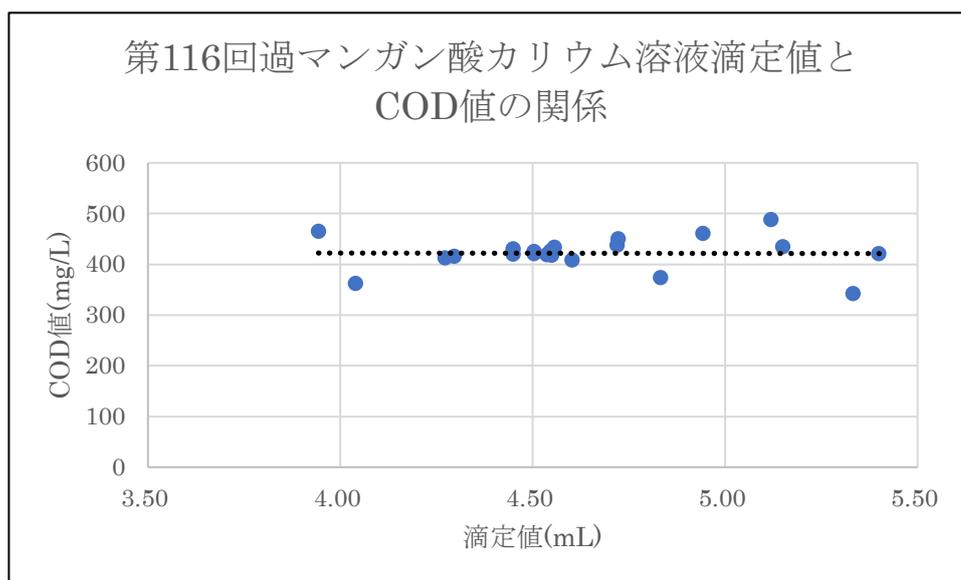
④第116回 COD 使用水管理滴定値の分布



一般的に、この滴定値が0.20mLを超える場合は、使用水の汚染が考えられますので、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を越えたデータはありませんでした。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充分注意してください。

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。

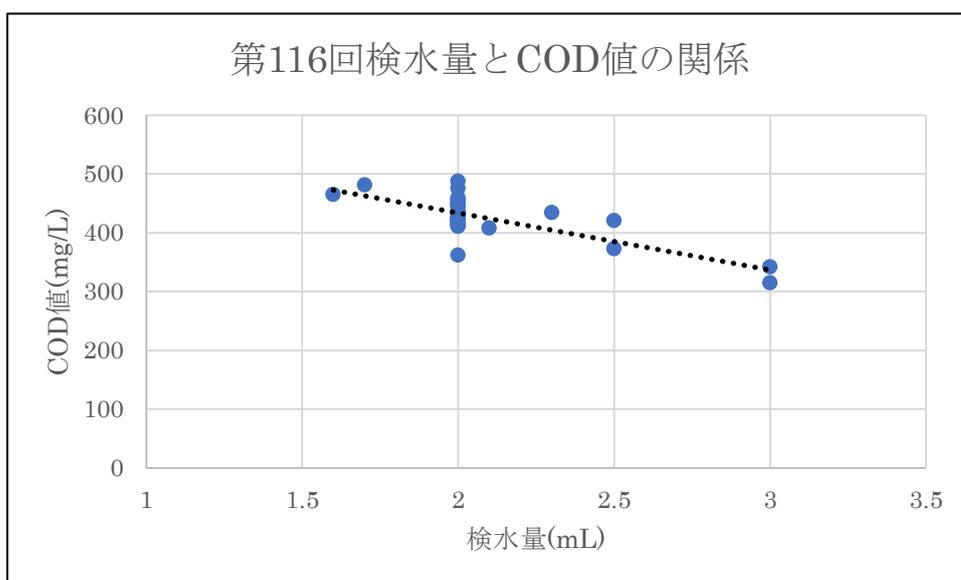
⑤第 116 回過マンガン酸カリウム溶液滴定値と COD 値の関係



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。

今回の結果で、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 範囲内の間では、ほとんど変わらない COD 値となりましたが、検体によっては 3.5~5.5mL 範囲で COD 値が変わることもありますので、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。

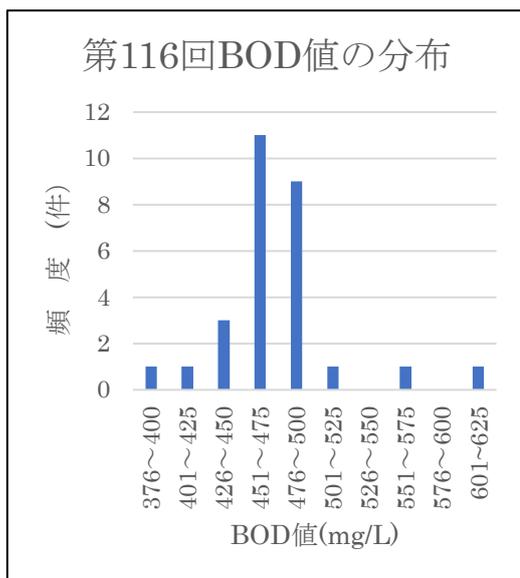
⑥第 116 回検水量と COD 値の関係



今回の測定は、検水量が 1.6~3.0mL の範囲で 2mL として測定したのは 26 件(76%)ありました。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。

【BOD】

⑦第116回 BOD 値の分布



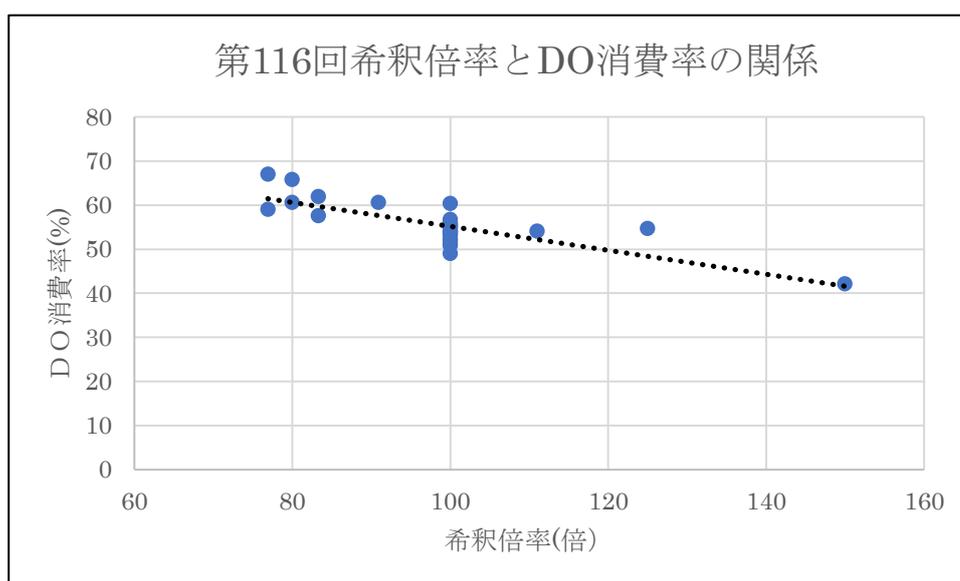
BOD 値の集計は、棄却データがありませんので28件で解析を行いました。

今回の BOD 値は 388~619mg/L の範囲にあり、平均値は 477mg/L でした

ピークは、451~500mg/L の範囲に20件のデータが集中し、全体の71%でしたが、 $\pm 3\sigma$ をはずれてしまったデータもありました。

今回の測定では、DO 消費率が40~70%の範囲からはずれたデータはありませんが、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。

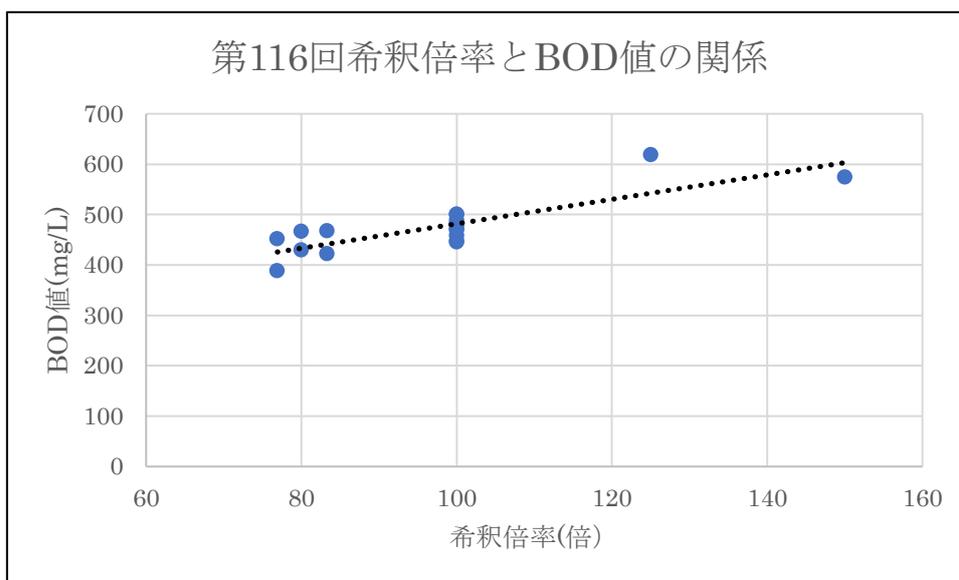
⑧第116回希釈倍率と DO 消費率の関係



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でした。。なお、希釈倍率は76.92~150 倍の範囲で測定されており、特に多い希釈倍率は100 倍で18 件(64%)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、希釈倍率の決定が DO 消費率に大きく影響することが分かります

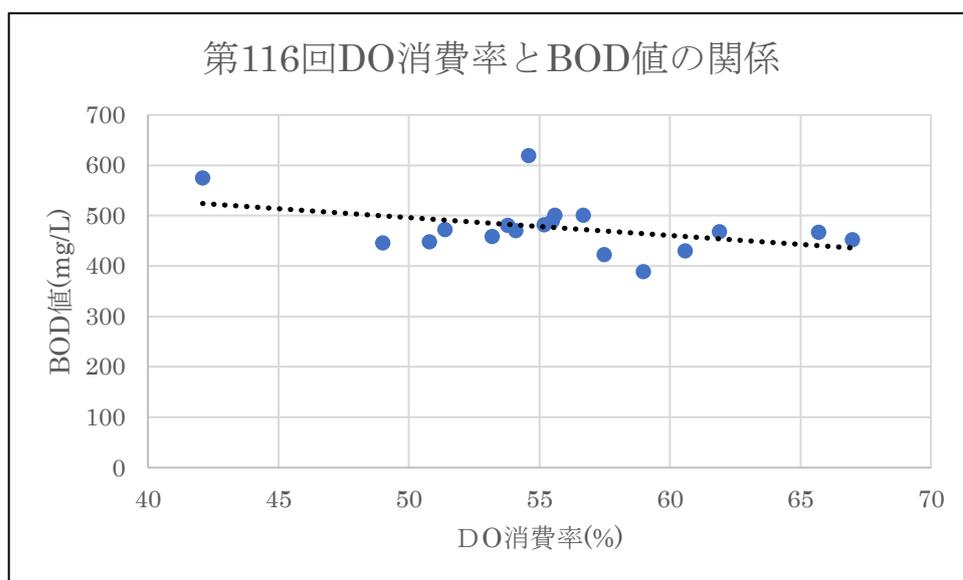
⑨第116回希釈倍率とBOD値の関係



このグラフから、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 値が高くなる今までと同様な傾向が見られます。

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116回 DO 消費率と BOD 値の関係

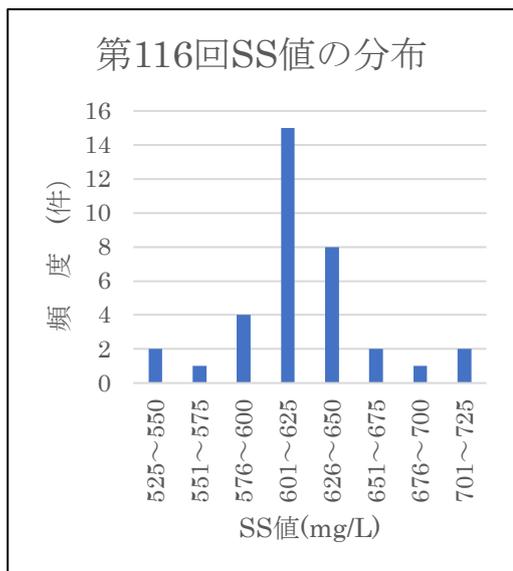


今回の DO 消費率は、42.1～67.0%の範囲で測定されていました。

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116回SS値の分布

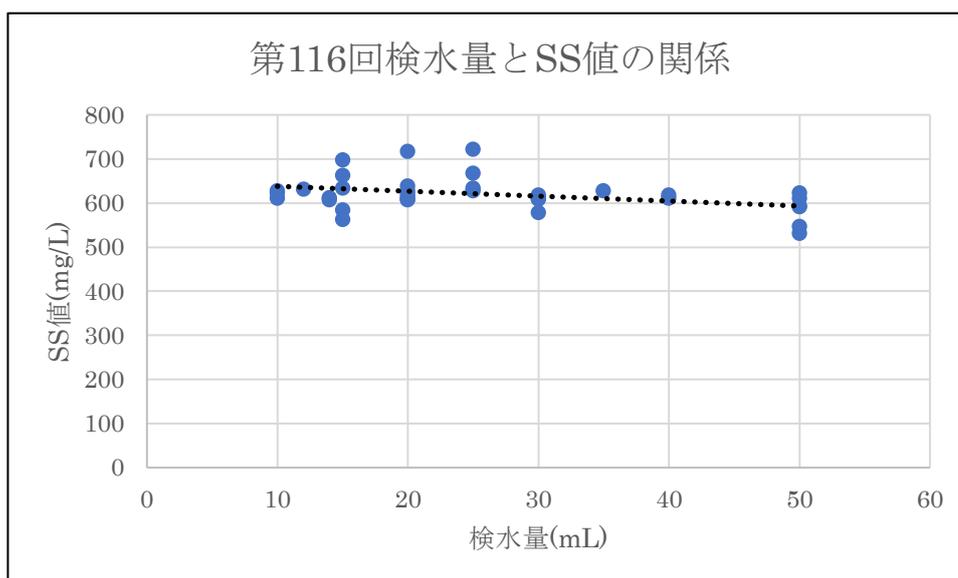


SS 値の集計は、棄却データが 1 件はありましたが、35 件のデータで集計しました。

今回の SS 値は、531～721mg/L の範囲にありました。平均値は 620mg/L で 601～650mg/L の範囲に 23 件(66%) のデータが集中していましたが、 $\pm 3\sigma$ に近いデータも見られました。

棄却のデータは、ろ紙乾燥後、2mg 以上の浮遊物質を確保することができていませんでした。

⑫第116回検水量とSS値の関係



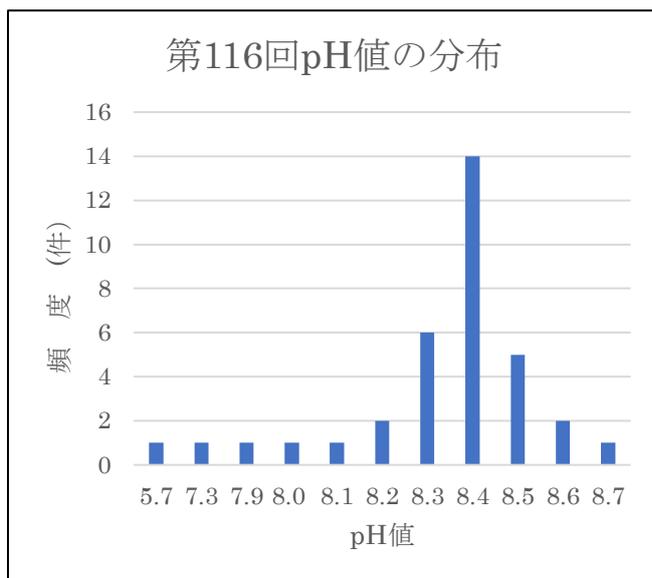
今回、検水量は 10～50mL の範囲で測定されていました。

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。これは、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116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35件のデータで集計しました。

今回のpH 値は、5.7～8.7の範囲で $\pm 3\sigma$ をはずれてしまったデータが1件ありました。平均値は8.3ですが、最大のピークは8.4にあります。8.3～8.5の範囲には25件のデータがあり、全体の71%を占めていました。

pH 測定は、検定を受けた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。 $\pm 3\sigma$ をはずれてしまったデータについてはpH 計本体や電極などを再度調整するようお願いいたします。

4. まとめ(気づいた点)

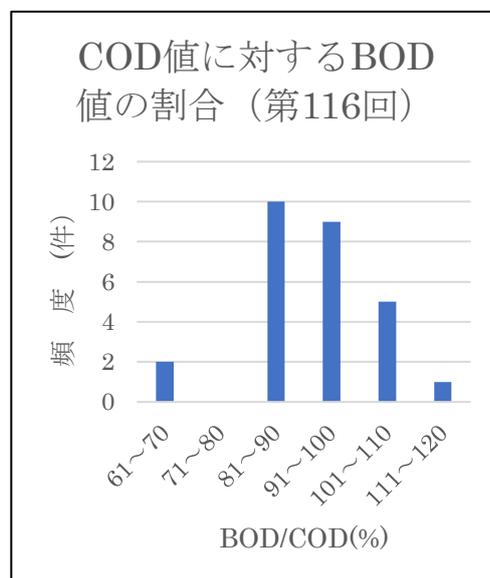
(1) 要注意の判定

各項目とも、単純な計算ミスや入力ミス、測定値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ひは、参加者皆様のご努力により以前と比べると確実に減少していますが、簡単なミスや報告値の丸め方などに対するミスを失くすため、報告前にはよくご確認するようお願いいたします。また、今回の測定は、各項目とも高濃度の試料のため、データのバラツキの範囲も広く見られ、 $\pm 3\sigma$ をはずれてしまったり、はずれなくても $\pm 3\sigma$ の付近のデータであったりするものがいくつか見られました。また、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十分に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 値は同程度の値となりました。結果をまとめると、BOD 値は COD 値に対して平均 92%の値となっていましたので、高濃度でありましたが BOD 値の予想はしやすかったと思います。

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、空試験滴定値が 0.40mL 以下のデータが 30 件(88%)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(3.5～5.5mg/L)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「COD・BOD・SS・pH 測定のチェックポイント」にも記載してありますが、使用する硫酸に不純物が含まれているため、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)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」を解りやすくするよう見直しを行ってまいりますので、報告の際には必ず確認することをお願いいたします。また、創立 50 周年記念事業として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た「COD・BOD・SS・pH 測定のチェックポイント」を作成いたしました。

「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しており、皆様の測定のお役に立てれば幸いです。また、初心者の方には、参考としてぜひご覧になっていただきたいと思ひます。

(2)COD、BOD の分析実習研修は新型コロナウイルスの影響により、2 年間開催することができませんでしたが、今年度、県の環境衛生科学研究所の協力を得てようやく開催することができました。分析のノウハウなどを経験し、業務に役立てていただきたいと思ひます。会員の皆様からの参加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、毎年開催したいと考えております。

(3)毎年開催してまいりました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。なお、本年度、実施した 2 回分のクロスチェック結果のデータのまとめは、令和 5 年 1 月に発行される会報第 119 号にも掲載しますので是非ご覧ください。

(4)クロスチェック研究は、会員の皆様の分析向上を目的として実施している事業です。多くの会員に参加していただき、自己の分析技量を確認することにより、自社の改善すべき項目を把握していただきたいと思います。

なお、お忙しい中クロスチェック分析に参加していただいた事業所様にはお礼申し上げます。また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申し上げます。