

第117回クロスチェック研究結果報告

令和5年7月26日
クロスチェック研究委員会

令和5年度第117回クロスチェック研究の結果を、7月14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37事業所参加のもと6月23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117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(令和5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	中央値	標準偏差	3σの範囲	変動係数
COD	36	0	36	288	293.5	29.8	199～377	10.3
BOD	31	0	31	371	366	47.6	228～514	12.8
SS	37	0	37	261	258	15.8	214～308	6.1
pH	36	0	36	7.5	7.5	0.1	7.2～7.8	1.3

2. 各項目の検討結果と集計

(1) COD(報告データ数 36、棄却データ数 0、集計データ数 36)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数合計
棄却	—	—	0	0
要注意	(7)イ	滴定値は、小数点以下2桁で報告	1	1 (1)

()内は事業所数です。

(2) BOD(報告データ数 31、棄却データ数 0、集計データ数 31)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	—	—	0	0
要 注 意	(4)	計算間違い	2	6 (6)
	(11)	希积水の5日間の酸素要求量が、0,2mg/Lを越えている。	4	

()内は事業所数です。

(3) S S(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	—	—	0	0
要 注 意	(8)イ	報告値の数字表示 (JIS Z 8401の数字の丸め方を行う。)	1	1 (1)

()内は事業所数です。

(4) p H(報告データ数 36、棄却データ数 0、集計データ数 36)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	—	—	0	0
要 注 意	(6)	報告事項が不十分	1	2 (2)
	(11)	測定開始時間の遅れ	1	

()内は事業所数です。

3. 集計結果の考察

(1) 棄却事項

今回のクロスチェック結果では、各項目とも棄却のデータはありませんでした。測定に大きな影響与える事項がなかったことは、大変よかったことと思います。

(2) 注意事項

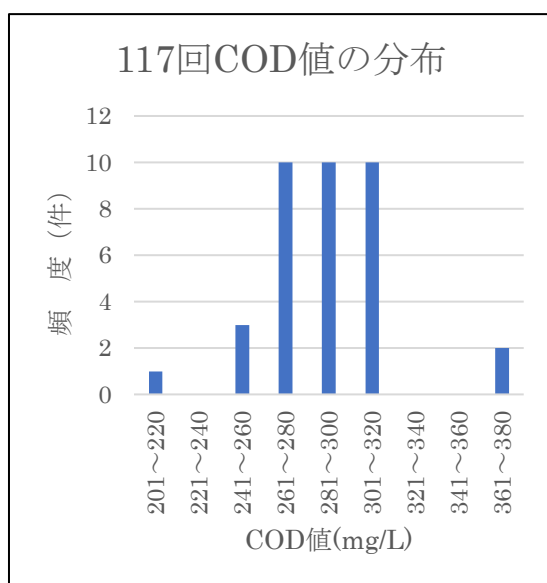
今回のクロスチェック結果は、各項目とも以前と比べ注意事項の数が格段に減少しました。以前まで多かった単純な入力ミス・計算間違いや数値の丸め方に関する要注意が減少したことはよかったと思います。しかし、BOD 測定での、希釈水の5日間の酸素要求量が0.2mgO/L を越えてしまった事業所がありました。水の管理は、測定に影響しますので注意をお願いします。なお、今回は少なかった事項ですが、報告値の丸め方は、「実施要領」及び「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」の最終ページ (JIS Z 8401) に掲載してありますので、よく確認して提出してください。

注意事項については、「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」、「結果報告書」の様式を大きく改訂し、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117回 COD 値の分布

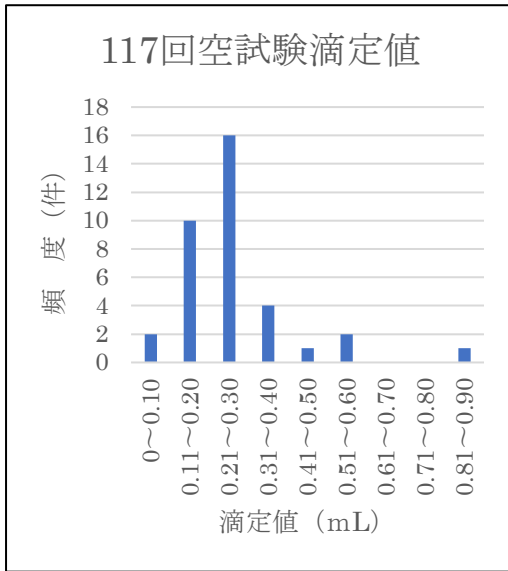


COD の集計は、棄却データがありませんので、36 件で解析を行いました。

データの範囲は、201~367mg/L であり、 $\pm 3\sigma$ の範囲をはずれたデータはありません。

今回の結果は、中央値(293.5mg/L) 及び平均値 (288mg/L) 付近の 261~320mg/L の範囲に 30 件 (83%) 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。平均値から少しはずれてしまっ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 117 回 COD 空試験滴定値の分布

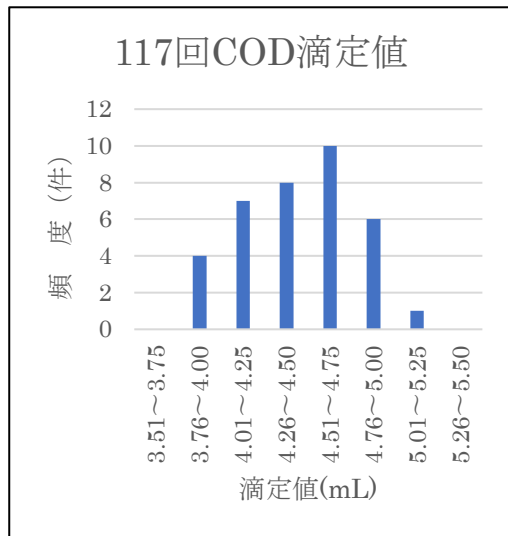


このグラフは、空試験の滴定値(水及び試薬等の汚染状態を示す。)を表示しています。今回の結果、空試験の滴定値は0.10~0.88mLの範囲で0.40mL以下が32件(89%)を占めておりました。

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があると思われます。

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。

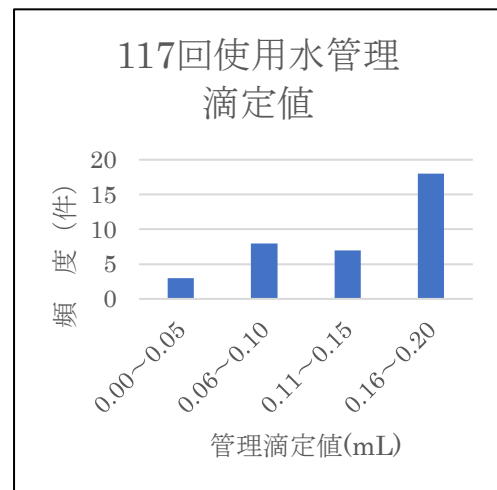
③第 117 回 COD の過マンガン酸カリウム溶液の滴定値の分布



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、3.80~5.23mLの範囲にあり、特に4.01~5.00の間にあるデータは、31件(86%)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。

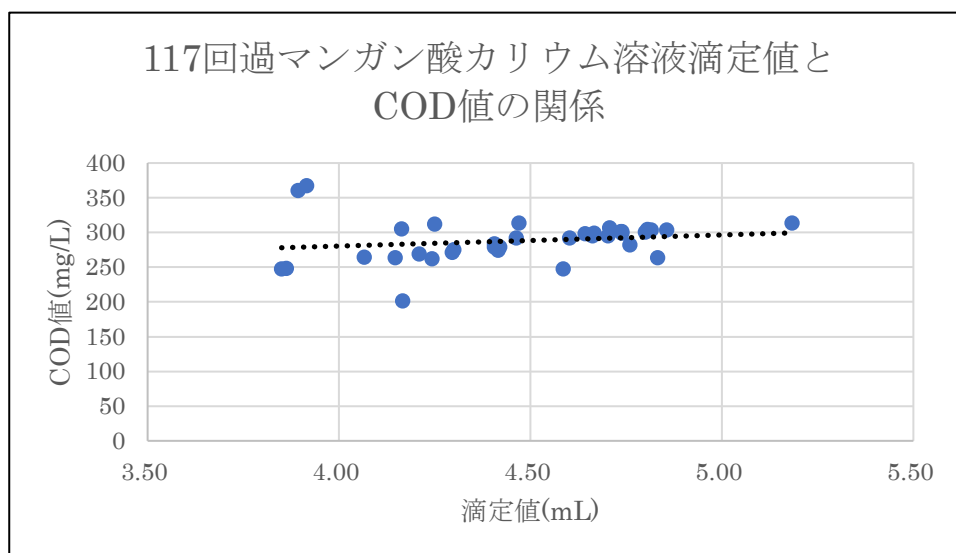
④第 117 回 COD 使用水管理滴定値の分布



今回の測定では、0.2mg/Lを越えるデータはありませんでした。

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。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。

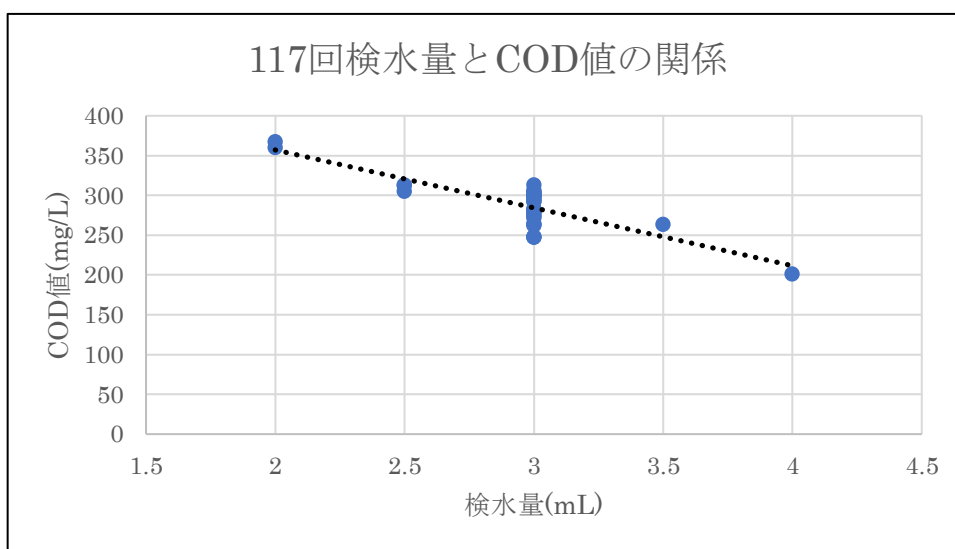
⑤第 117 回過マンガン酸カリウム溶液滴定値と COD 値の関係



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 範囲内の中で、滴定値の低いところで若干 COD 値の高いデータもありましたが、全体として滴定値の高い方が COD 値は少し高い傾向となりました。検体によっては 3.5~5.5mL の範囲で COD 値が変わることもあります。今回の中央値や平均値から見るとできるかぎり 4.5mL 付近の滴定値にすることが望ましいと思われます。

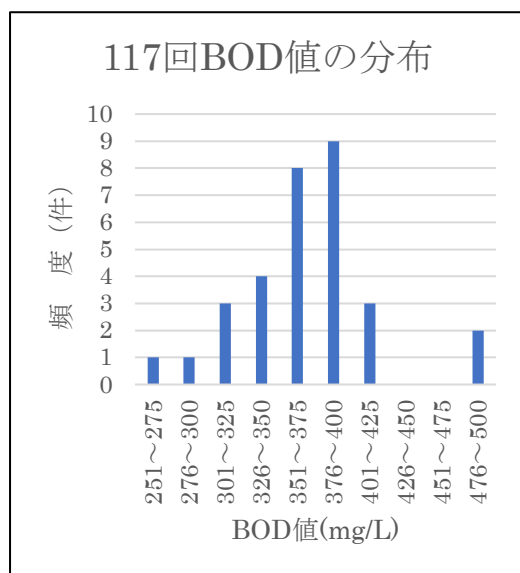
⑥第 117 回検水量と COD 値の関係



今回の測定は、検水量が 2.0~4.0mL の範囲で 3mL として測定したのは 29 件 (81%) 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 117 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 31 件で解析を行いました。

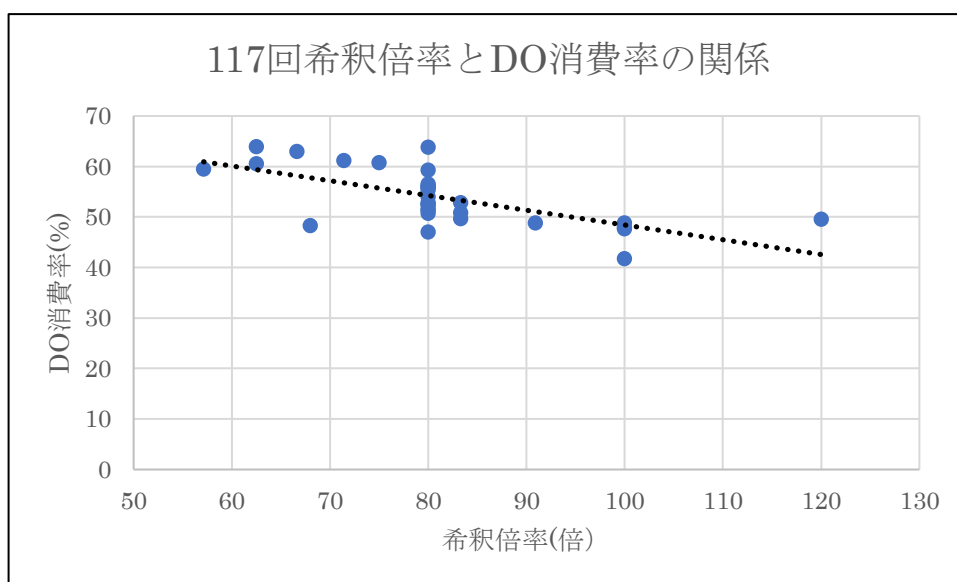
今回の BOD 値は 266~493mg/L の範囲にあり、 $\pm 3\sigma$ の範囲をはずれたデータはありません。

中央値 (366mg/L)、平均値 (371mg/L) 付近の大きなピーク 351~400mg/L の範囲に 17 件(55%)のデータが集中していました。

なお、 $\pm 3\sigma$ に近いデータにつきましては、再度操作方法などを確認してください。

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。

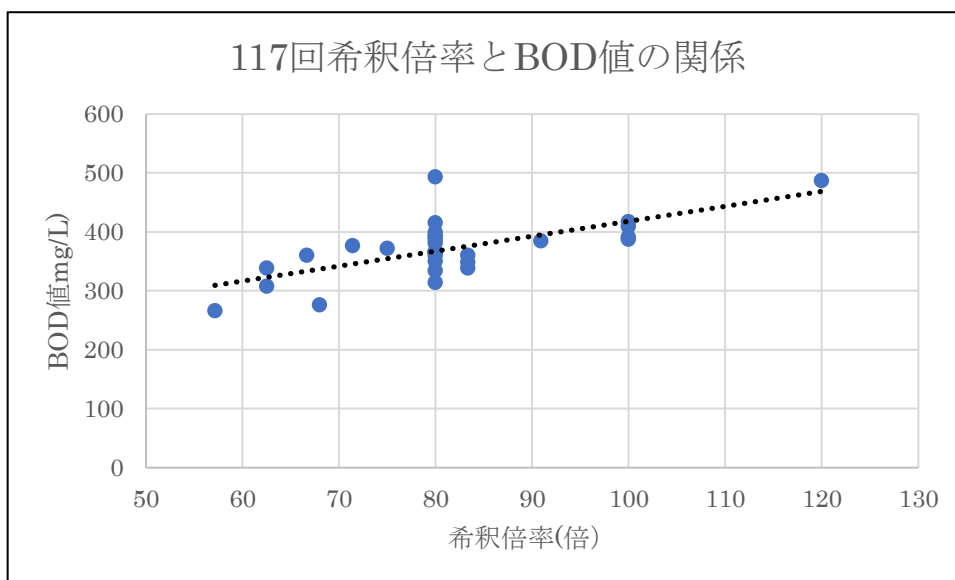
⑧第 117 回希釈倍率と DO 消費率の関係



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 57.14~120 倍の範囲で測定されており、特に多い希釈倍率は 80 倍で 15 件(48%)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

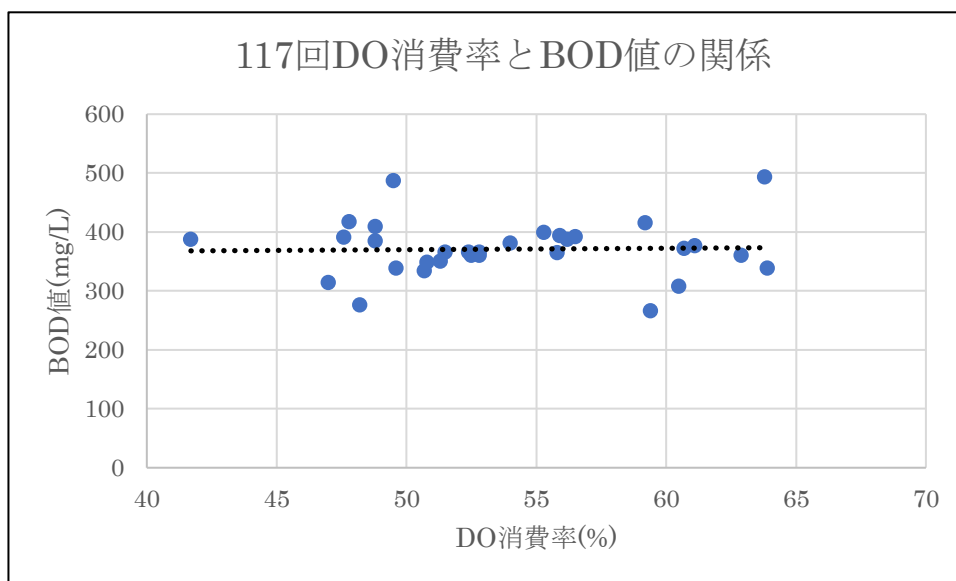
⑨第 117 回希釈倍率と BOD 値の関係



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、希釈倍率の決定は難しいところもありますが、適切な希釈倍率にすることが求められます。

⑩第 117 回 DO 消費率と BOD 値の関係

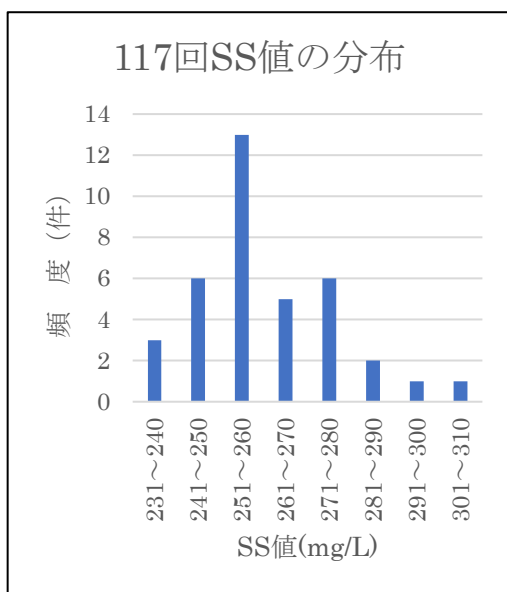


今回の DO 消費率は、41.7～63.9%の範囲で測定されていました。

DO 消費率と BOD 値については、DO 消費率による BOD 値の変動はあまりありませんでしたが、試料によっては、DO 消費率の範囲 (40～70%) の間で大きく差のでもものもありますので、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 117 回 SS 値の分布

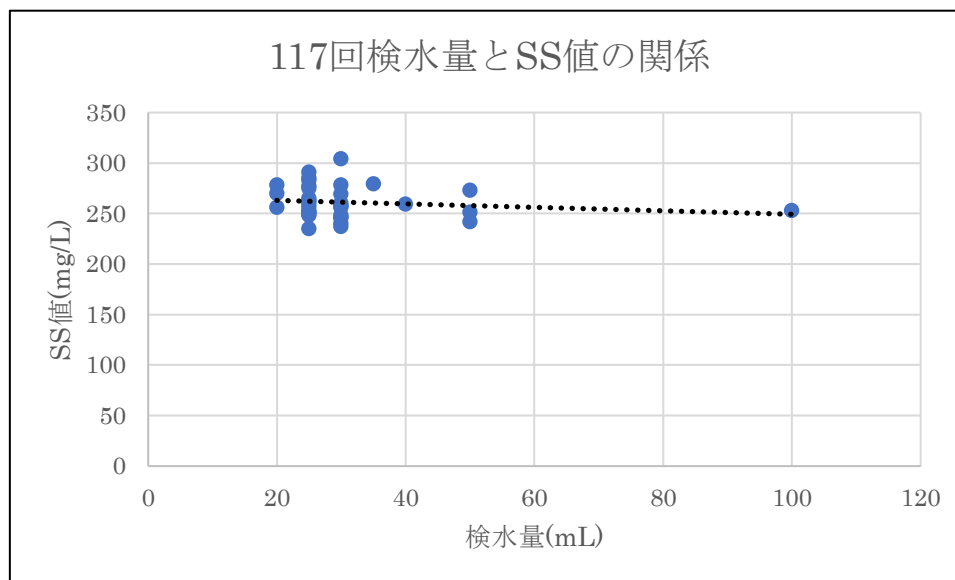


SS 値の集計は、棄却データはありませんので、37 件のデータで解析を行いました。

今回の SS 値は、235～304mg/L の範囲にあり、 $\pm 3\sigma$ の範囲をはずれたデータはありません。

中央値 (258mg/L)、平均値 (261mg/L) の入る範囲 (251～270mg/L) には、18 件 (49%) が見られました。今回の測定結果は、SS 値全体のバラツキが少なく、まとまりあるデータが揃いたいへん良い結果だと思います。

⑫第 117 回検水量と SS 値の関係



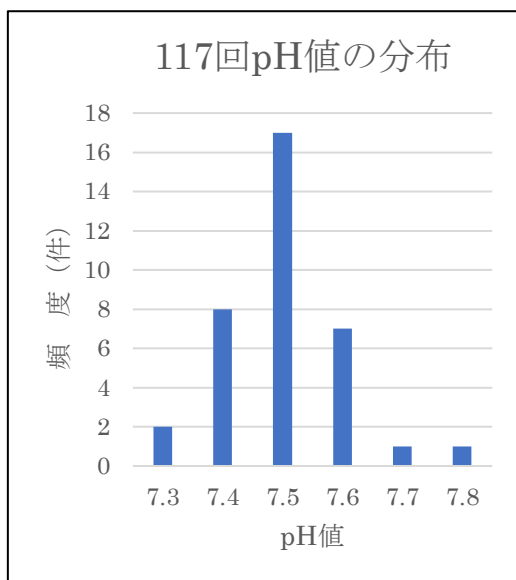
今回、検水量は 20～100mL の範囲で測定されていました。

検水量と SS 値の関係で見ますと、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 測定は、検水量の決定が難しくなると思いますが、今回の検水量は、20～50mL の範囲に 36 件 (97%) がありました。

【pH】

⑬第 117 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 36 件のデータで解析しました。

今回の pH 値は、7.3～7.8 の範囲で $\pm 3\sigma$ をはずれているデータがありません。中央値、平均値とも 7.5 で最大のピーク 17 件 (47%) となり、7.4～7.5 の範囲には 32 件 (89%) のデータが集中していました。

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。

4. まとめ(気づいた点)

(1) 要注意の判定

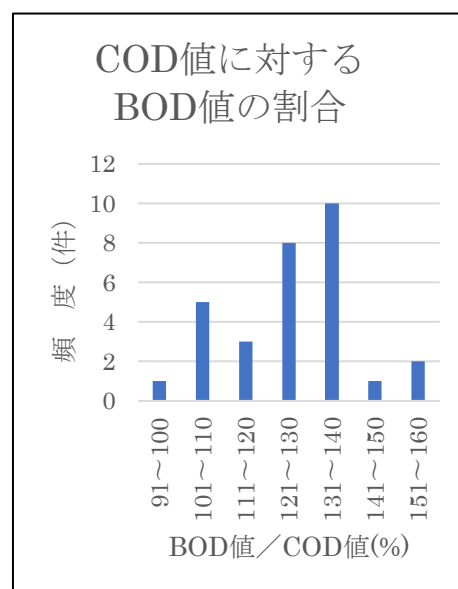
各項目とも、単純な計算ミスや入力ミス、測定値の有効数字や小数点以下の切り捨て等による表示方法の間違ひは、参加者皆様のご努力により以前と比べると確実に減少しています。報告値の丸め方などにわかりにくいところもあると思いますが、報告前にはよくご確認するようお願いいたします。また、今回の測定は、 $\pm 3\sigma$ をはずれてしまったデータはありませんが、 $\pm 3\sigma$ の付近のデータであるものがいくつか見られましたので、操作方法などの確認をお願いいたします。

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 値は高い値となりました。結果をまとめると、BOD 値は COD 値に対して平均 126% の値となっていました。BOD 測定の希釈倍率の状況を見ますと BOD 値の予想はしやすかったように見受けられます。

BOD 測定は、希釈倍率を何倍にするかで悩むところですが、過去のデータや COD 値を参考にすることが多いと思います。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 32 件(89%)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委員会で作成した「COD・BOD・SS・pH 測定のチェックポイント」は、詳細な測定操作を記載しており、協会のホームページに掲載していますので、特に初心者の方には、是非とも参考に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関係があり、2 年間開催することができませんでした。前年度、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。今年度も 11 月に開催したいと考えておりますので、是非ご参加ください。

(3)今回の結果報告書は、協会ホームページに掲載されますし、本年度、実施する 2 回分のクロスチェック結果のデータのまとめは、1 月の会報に掲載しますのでご覧ください。

(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、自社の環境に役立て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。