

## 第 1 1 8 回クロスチェック研究結果報告

令和 5 年 1 2 月 6 日

クロスチェック研究委員会

令和5年度第118回クロスチェック研究の結果を、11月21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35事業所参加のもと10月27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118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	33	1	32	266	266	18.3	211～ 321	6.9
BOD	29	2	27	133	132	20.6	71.2～ 195	15.5
SS	34	0	34	562	565.5	21.8	497～ 627	3.9
pH	33	0	33	4.4	4.4	0.04	4.3～ 4.5	0.9

### 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	(3)	過マンガン酸カリウム溶液の滴定値が 3.5～5.5mL をはずれている。	1	1 (1)
要注意	(8)イ	報告値の丸め方	1	2 (2)
	(9)	使用水の管理滴定値が, 0.2mL を超えている。	1	

( )内は事業所数です。

(2) BOD(報告データ数 29、棄却データ数 2、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	(3)	DO 消費率が 30%以下	2	2 (2)
要 注 意	(4)	計算間違い	2	17 (10)
	(5)	入力ミス	2	
	(7)エ	測定値は、小数点以下 2 桁で報告する。 (小数点以下 3 桁目を切り捨て)	1	
	(7)オ	DO 平均値は、小数点以下 2 桁で報告する。 (小数点以下 3 桁目を切り捨て)	1	
	(8)イ	報告値の丸め方	1	
	(10)	消費率が 30%超え 40%未満	5	
(11)	希釈水の 5 日間の酸素要求量が、0, 2mgO/L を越えている。	5		

( )内は事業所数です。

(3) S S (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	(5)	入力ミス	1	1 (1)

( )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	—	—	0	0
要 注 意	(5)	入力ミス	2	4 (4)
	(8)イ	報告値の丸め方	2	

( )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、COD 1件、BOD 2件が棄却データとなりました。CODでは、過マンガン酸カリウム溶液の滴定値が3.5～5.5mLの範囲をはずれてしまい、BODでは、DO消費率が40～70%の範囲をはずれ30%以下となったデータが棄却となりました。両方とも、結果を予測しこれらの範囲に入るように操作を行うため、予測が難しい試料もあると思いますが、これらの範囲からはずれると測定値に影響を与えますので注意して下さい。

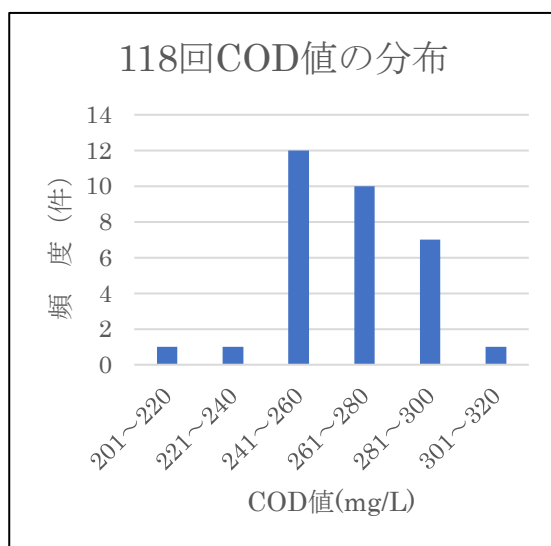
#### (2) 注意事項

今回のクロスチェック結果は、注意事項がBODは大幅に増加してしまい、BOD以外の項目も以前と比べ若干多い結果となりました。各項目とも単純な入力ミス・計算間違いに関する注意事項が見られましたので、結果報告書を提出する前にしっかりとデータの確認をお願いします。また、各々のデータの取り扱いについては、結果報告書の\*印に示していますので、ご確認をお願いします。また、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、ご覧ください。

今回特に多かった事項は、BODにおいてDO消費率が40～70%をはずれたデータが7件あり、そのうちの2件は棄却となり、要注意は5件でした。CODに比べBODがかなり低かったことが原因と考えられます。また、希釈水の5日間の酸素要求量が0.2mgO/Lを越えてしまったデータが5件ありました。水の管理は、測定に影響しますので十分注意をお願いします。

#### (3) 各測定項目の説明等

##### ①第118回COD値の分布

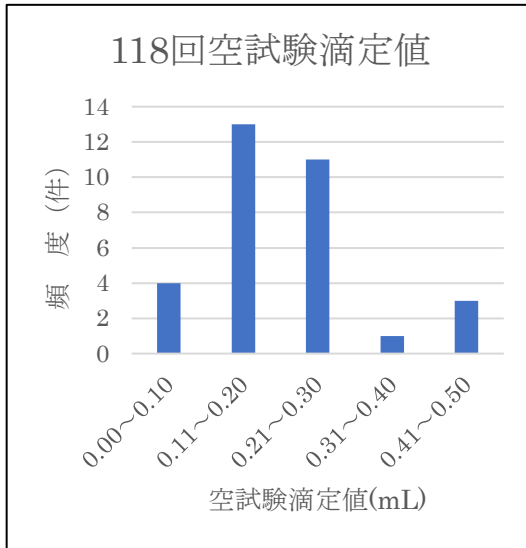


CODの集計は、棄却データが1件ありましたので、32件で解析を行いました。

データの範囲は、217～305mg/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(266mg/L)及び平均値(266mg/L)付近の241～300mg/Lの範囲に29件(91%)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 118 回 COD 空試験滴定値の分布

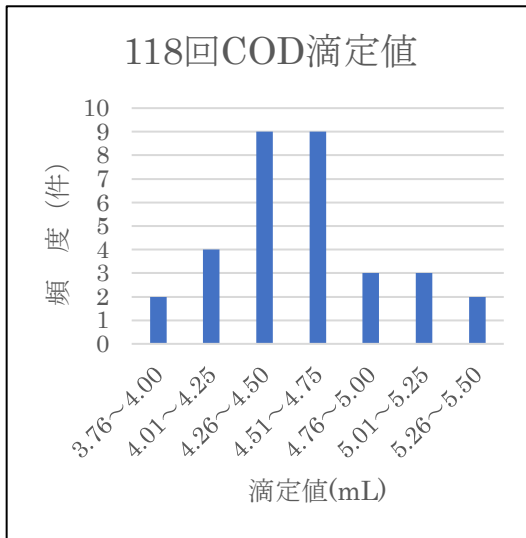


このグラフは、空試験の滴定値(水及び試薬等の汚染状態を示す。)を表示しています。今回の結果、空試験の滴定値は0.06~0.49mLの範囲で高い滴定値を示すデータはありませんでした。

空試験滴定値が高くなる要因としては、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。

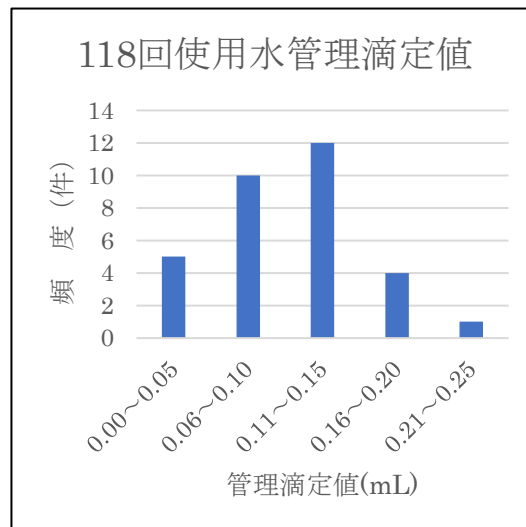
③第 118 回 COD の過マンガン酸カリウム溶液の滴定値の分布



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が1件ありました。

報告されました滴定値をみますと、3.95~5.47mLの範囲にあり、2つの大きなピーク4.26~4.75mLの間に18件(56%)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思います。

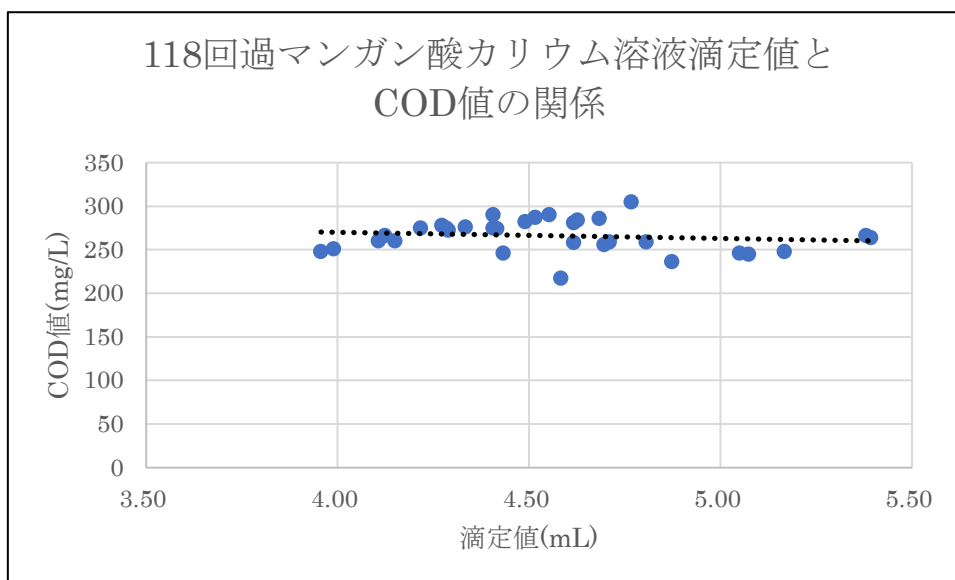
④第 118 回 COD 使用水管理滴定値の分布



今回の測定では、滴定値0.20mLを越えてしまったデータが1件ありました。

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せん。

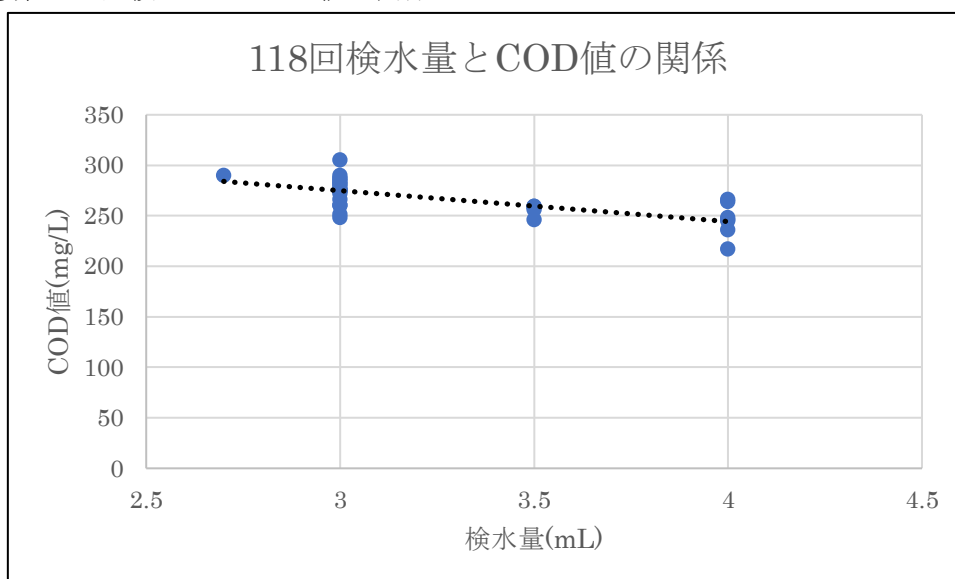
⑤第118回過マンガン酸カリウム溶液滴定値とCOD値の関係



過マンガン酸カリウム溶液の滴定値は、JIS法で定められている範囲（3.5～5.5mL）からはずれたデータが1件にありました。

今回の結果では、過マンガン酸カリウム溶液の滴定値とCOD測定値の関係は、3.5～5.5mL範囲内の中でCOD値は大きな差がありませんが、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ので、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。

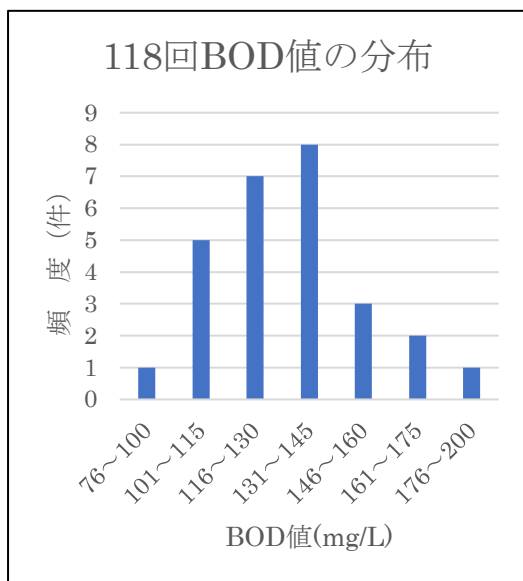
⑥第118回検水量とCOD値の関係



今回の測定は、検水量が2.7～4.0mLの範囲に集中しており、3mLとして測定したものが最大で19件(59%)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 118 回 BOD 値の分布



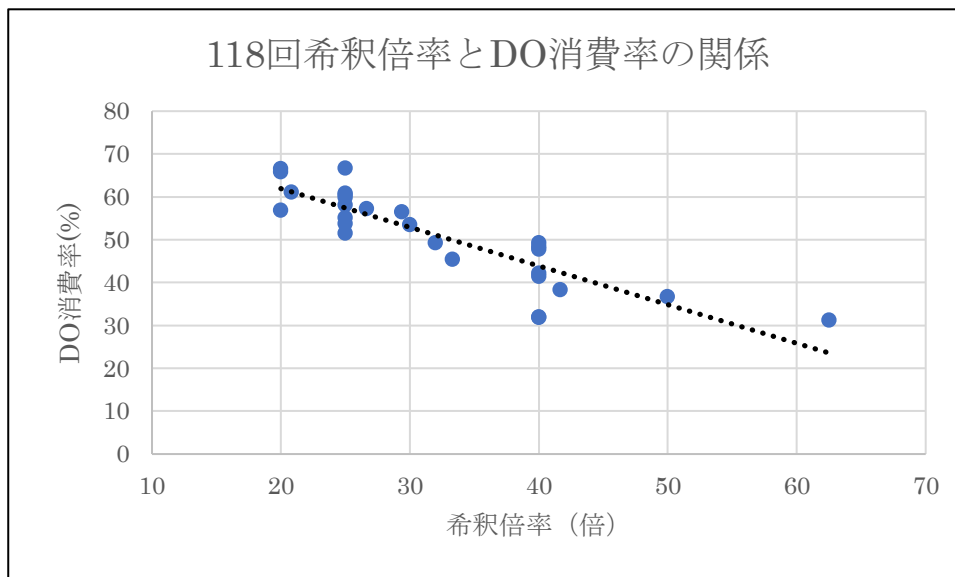
BOD値の集計は、棄却データが2件あり、27件で解析を行いました。

今回の BOD 値は 96~177mg/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 (132mg/L)、平均値 (133mg/L) を含むピークが最大であり、その左右の範囲 101~160mg/L には、23 件 (85%) のデータが集中していました。

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が多く見られましたが、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ます。

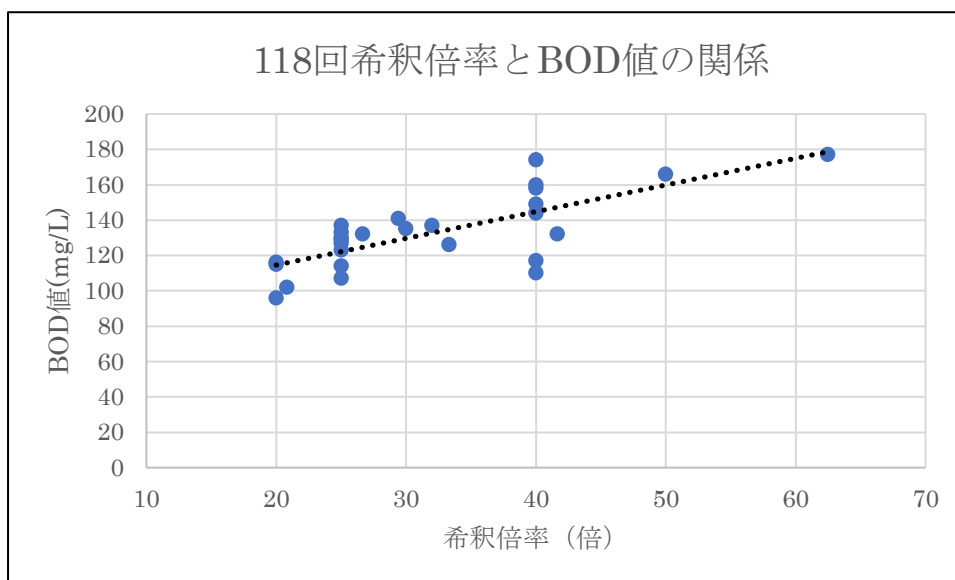
### ⑧第 118 回希釈倍率と DO 消費率の関係



今回の測定では、JIS法に定められている DO 消費率 40~70% をはずれているデータが多く見られました。この DO 消費率の範囲を満足する希釈倍率は、20~40 倍で 24 件 (89%) ありました。

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。

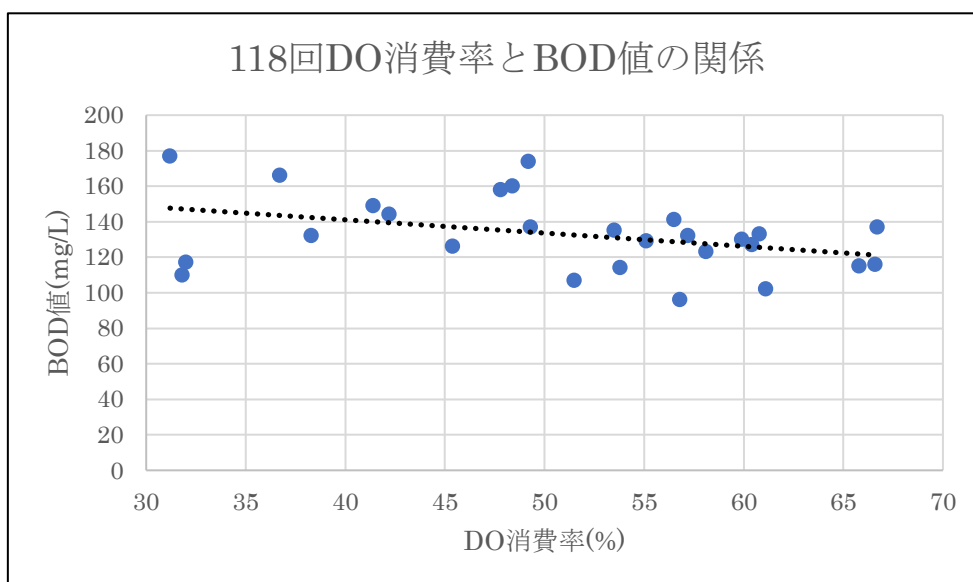
⑨第 118 回希釈倍率と BOD 値の関係



このグラフより、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 値が高くなる以前の結果と同様な傾向が見られました。

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 118 回 DO 消費率と BOD 値の関係

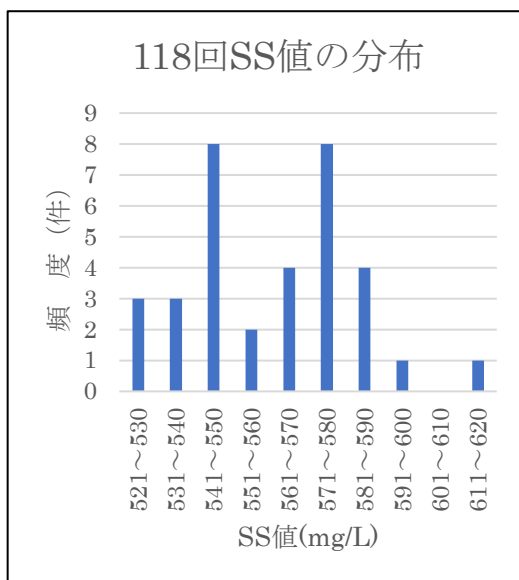


今回の DO 消費率は、31.2～66.7%の範囲で測定されていました。

DO 消費率が 40%以下のデータもありますが、DO 消費率が高くなると BOD 値は若干減少しました。試料によっては、DO 消費率の範囲 (40～70%) の間でもっと大きな差のもありますので、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 118 回 SS 値の分布

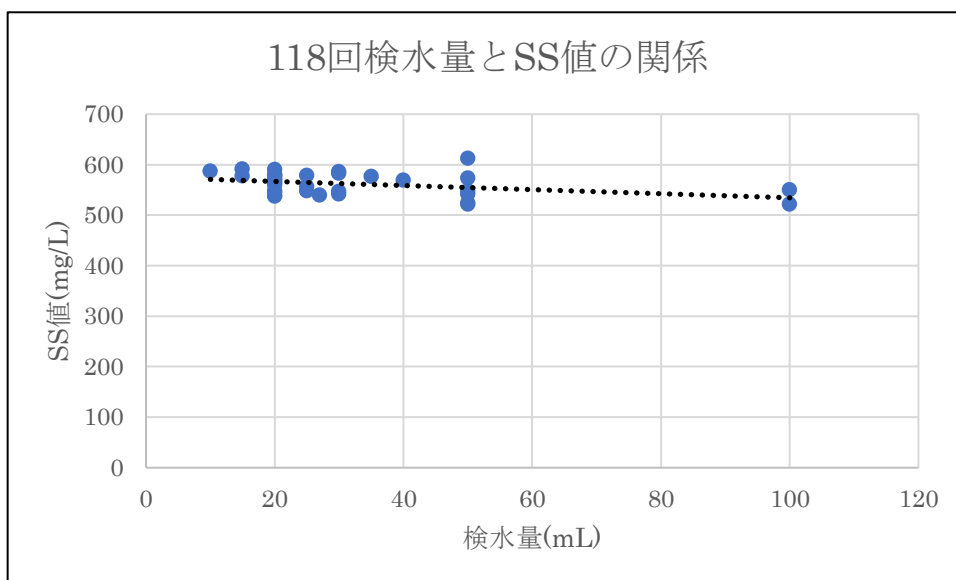


SS 値の集計は、棄却データはありませんので、34 件のデータで解析を行いました。

今回の SS 値は、522～612mg/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(565.5mg/L)、平均値(562mg/L)のピーク付近の範囲(541～590mg/L)には 26 件(76%)が見られました。今回の測定結果は、高濃度でありましたが SS 値全体のバラツキが少なく、良い結果だと思います。

### ⑫第 118 回検水量と SS 値の関係



今回、検水量は 10～100mL の範囲で測定されていました。

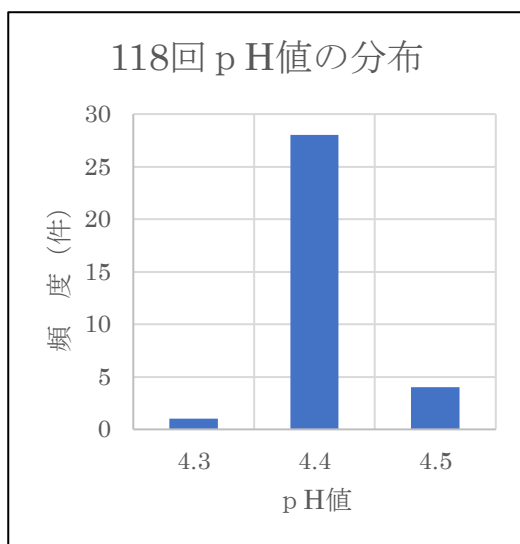
検水量と SS 値の関係で見ますと、検水量が多くなると若干ですが、SS 測定値が低くなっていました。これは、以前と同様な傾向でした。

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 29 件(85%)がありました。



## 【pH】

### ⑬第118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 件のデータで解析しました。

今回の pH 値は、4.3～4.5 の範囲で 0.2 の間にすべてのデータがありました。中央値、平均値とも 4.4 で最大のピークとなり、28 件 (85%) のデータが集中していました。バラツキのないとても良い結果になりました。

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、安定した測定値が得られると思います。

## 4. まとめ(気づいた点)

### (1) 要注意の判定

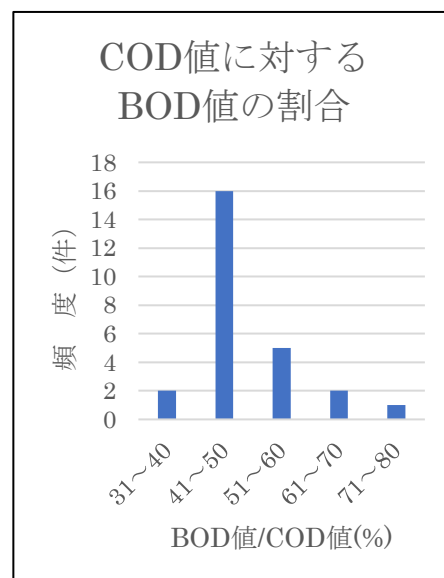
各項目とも、前回と比べ単純な計算間違いや入力ミスが増加してしまいましたが、測定値の有効数字や小数点以下の切り捨て等による表示方法の間違いは、少なくなりました。また、報告値の丸め方などはわかりにくいところもあると思いますが、丸め方は実施要領にも記載してありますので、報告前にご確認して記入するようお願いいたします。

今回、BOD の DO 消費率が 40～70% の範囲をはずれてしまったデータが多く、COD と比べてかなり低い BOD であり、予想が難しかったと思われれます。また、希釈水の 5 日間の DO の差が 0.2mgO/L を超えてしまうデータも多くあり、使用水の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 値はかなり低く COD 値に対して平均 49% の BOD 値であったこと、また SS 値は高い値でしたが、SS に起因する BOD が低かったこともさらに予想を難しくしたと考えられます。

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、特に未知試料の BOD 測定を行う場合、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(3.5~5.5mL)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。今回の結果では、空試験滴定値がすべて 0.50mL 以下のデータでした。以前より空試験滴定値の高い値が少なくなり、低い値になっていると思います。

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おりますので、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 の第 8 回分析実習研修は 11 月 17, 22 日の 2 日間にわたり実施いたしました。

研修では、分析上の注意事項の説明を受け、参加者同士で意見交換をしながら分析を進めました。分析の色々なノウハウなどを経験することができ、参加者から有意義な研修とのご意見もいただいております。研修での経験を是非とも業務に役立てていただきたいと思ひます。来年度も 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、実施した 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ひます。

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に感謝申し上げます。