

平成 30 年 4 月「第 8 回外部精度管理」結果報告書 — COD —

平成 30 年 6 月

一般社団法人神奈川県環境計量協議会
技術部会 精度管理グループ

1. はじめに

一般社団法人 神奈川県環境計量協議会（以下「神環協」）では、神奈川県計量検定所様および神奈川県環境科学センター様のご協力を頂き、今回で 8 回目の「外部精度管理」を行った。

試験実施要領は、神奈川県環境科学センター様主催の「平成 30 年度公共用水域水質測定調査受託分析機関への精度管理調査について」と同じ内容とした。参加事業所には、統計処理・解析に必要な報告値及び測定条件等についてアンケート形式で報告して頂いた。

また、「外部精度管理」の試験結果については、無作為に番号を付け、参加事業所名を伏せたのち、神環協技術部会精度管理チームにおいて参加事業所間での統計処理・解析等を行い、本報告書を作成した。

統計処理については、 z スコアで評価とすることとした。試験結果の外れ値の取り扱いについては、データ数が少ないこともあり、官公庁で一般的に利用されているグラッブズの検定を採用することとし、 z スコアは、外れ値棄却後データの平均値と標準偏差から求めた。

本報告書に先立って、「平成 30 年 4 月 神環協 「第 8 回外部精度管理」 暫定基本統計量のご報告」を電子メールにて参加事業所に配信した。なお、速報による平均値及び標準偏差で、 z スコアを計算すると、本報告書の z スコアと多少の違いがある。これは、速報では有効数字 3 桁で報告しており、本報告書の z スコアは誤差を避けるため計算途中の数値（平均値、標準偏差）は丸めないように処理したためである。速報は目安であり、「暫定値」として扱って頂きたい。

神環協では、今後も神奈川県環境科学センター様との技術的な交流、ご指導を戴きながら「外部精度管理」を継続的に実施する予定である。この外部精度管理は、官民一体で「技術力の神環協」をめざしていく一つ手段として考えており、今後も多くの会員の皆様に参加をしていただくことを希望している。

2. 実施要領

次の実施要領は、実施当時の内容である。

平成 30 年 4 月 神環協「第 8 回外部精度管理」 実施要領

1 参加機関

一般社団法人神奈川県環境計量協議会会員の分析機関とします。

2 分析内容等

(1) 測定対象項目

COD

(2) 測定方法

「神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定計画」で定める方法(表)とします。

(3) 試料の調製と配付

ろ過した環境水を 1L のポリ瓶に分注、密閉して配付します。

※試料採取時には、保冷剤と移送用クーラーボックスをご持参下さい。

(4) 測定回数

5 回の並行測定を実施して下さい。

(5) 報告方法

5 回それぞれの測定について、試料 1 リットルあたりの量(単位:mg/L)を表の定量下限値を参考にして報告してください。桁数処理は、有効数値 2 桁とし、3 桁目以下を切り捨ててください。また、表の定量下限値の桁を下回る桁(小数点第 2 位の桁)については切り捨て処理をしてください。

報告値は、統計処理を行います。表の定量下限よりも高い定量下限を貴社で設定されている場合でも、計算値として小数点第 2 位までの報告をお願いします。

(6) 分析結果の評価

Z 値及び変動係数等から評価します。

3 分析試料の配付日時及び場所

(1) 日時 平成 30 年 4 月 4 日(水) 10 時～12 時

(2) 場所 神奈川県環境科学センター(神奈川県平塚市四之宮 1-3-39) 1F 環境活動室

4 提出書類

次の書類を、平成 30 年 4 月 18 日(水)までに、メールにて(一社)神奈川県環境計量協議会事務局へ提出して下さい。

① 測定結果等報告書

② アンケートの回答(分析野帳の提出は不要ですが、検量線情報や分析条件などを記載して頂きます。アンケート用紙は参加機関へ後日メールでお送り致します。アンケート記入のご協力をお願いします。)

表 測定方法及び定量下限値(注)

項目	測定方法	配付試量(L)	定量下限値(mg/L)
COD	JIS K0102 17 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	1	0.1

(注) 試験方法及び定量下限値は、「神奈川県公共用水域及び地下水の水質測定計画」に定めるものです。分析を行う際の参考として下さい。

3. 配付試料

配付試料は環境科学センター様が調製した。調製方法は以下のとおりである。

『配付試料は、配付前日に県内の河川で採水した水約 40 L を 1 L のポリ瓶に分注した。参考のため、配付当日に試料中の濃度を当センターで測定したところ、COD 濃度は 2.7 mg/L (JIS K 0120 17 100℃における過マンガン酸カリウムにおける酸素消費量による。) であった。

—平成 30 年度公共用水域水質測定調査受託分析機関への精度管理調査結果報告書（平成 30 年 5 月）抜粋—』

4. 測定結果

提出書類の試験結果報告書の測定結果から表 4-1 にまとめた。

表 4-1 (1)

単位：mg/L

事業所番号		1	2	3	4	5	6	7	8
測定方法		過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量
巡回測定	1	2.9	2.4	2.8	2.2	2.8	3.4	2.7	2.2
	2	2.9	2.4	2.8	2.4	2.9	3.4	2.7	2.3
	3	2.9	2.3	2.8	2.3	3	3.5	2.6	2.3
	4	3.0	2.4	2.8	2.6	2.9	3.3	2.6	2.3
	5	3.0	2.4	2.8	2.6	2.9	3.3	2.7	2.2
定量下限値		0.1	2.4	0.1	0.1	0.5	0.5	1	0.1
平均		2.94	2.38	2.8	2.42	2.9	3.38	2.66	2.26
標準偏差		0.054772	0.044721	0.000000	0.178885	0.070711	0.083666	0.054772	0.054772
変動係数		1.9 %	1.9 %	0.0 %	7.4 %	2.4 %	2.5 %	2.1 %	2.4 %

表 4-1 (2)

単位：mg/L

事業所番号		9	10	11	12	13	14	15	16
測定方法		過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量
巡回測定	1	2.4	2.6	3.06	2.8	2.9	2.8	2	2.6
	2	2.4	2.6	2.96	2.8	3.0	2.8	1.8	2.7
	3	2.4	2.6	3.06	2.8	3.0	2.8	1.9	2.8
	4	2.4	2.6	2.96	2.8	3.0	2.8	2.1	2.7
	5	2.4	2.6	2.96	2.8	3.0	2.8	1.9	2.7
定量下限値		0.1	0.5	1	0.6	0.1	0.1	0.5	0.1
平均		2.4	2.6	3	2.8	2.98	2.8	1.94	2.7
標準偏差		0.000000	0.000000	0.054772	0.000000	0.044721	0.000000	0.114018	0.070711
変動係数		0.0 %	0.0 %	1.8 %	0.0 %	1.5 %	0.0 %	5.9 %	2.6 %

表 4-1 (3) 単位：mg/L

事業所番号		17	18
測定方法		過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量
測 定 値	1	2.9	2.7
	2	2.7	2.7
	3	2.8	2.8
	4	2.9	2.7
	5	2.7	2.6
定量下限値		0.1	0.1
平均		2.8	2.7
標準偏差		0.100000	0.070711
変動係数		3.6 %	2.6 %

5. 外れ値の棄却及び正規性の解析

5. 1 解析方法の説明

5. 1. 1 外れ値の検定及び正規性の検定

外れ値の検定は、JIS Z 8402-2 (ISO 5725-2) 7.3.4 「グラッブズ (Grubbs) の検定」 7.3.4.1 「外れ値が一つの場合」に従った。また、最初のグラッブズの検定が最大値と最小値をともに外れ値と見なさないときには、7.3.4.2 「外れ値が二つの場合の検定」を適用し、その後、7.3.4.1 「外れ値が一つの場合」に従った。帰無仮説は、「すべてのデータは同じ母集団からのものである」。対立仮説は、「データのうち、最小のものは外れ値である」又は「データのうち、最大のものは外れ値である」。

正規性の検定は、ISO 5479 8 Omnibus tests 8.2 Shapiro-Wilk test に従った。帰無仮説は、「分布は正規分布である」。対立仮説は、「分布は正規分布ではない」。

グラッブズの検定から最小値又は最大値の統計量を比較し、大きい統計量のデータを有意水準 5% で棄却した。そして、帰無仮説が有意水準 5% で棄却されないまで繰り返した。

シャピロ-ウィルク検定で正規性の確認を行った。

5. 1. 2 ヒストグラム及び表の見方

1) ヒストグラムとガウス・カーネル密度推定

ヒストグラムは、ビン（ヒストグラム中のひとつの柱状のもの）の採用する位置、範囲により、形が大きく変わる場合が多い。いろいろなビン幅を決める計算方法があるが、決定的な方法はまだ開発されていない。

本報告では、ガウス・カーネル密度推定を用いて、その形状にヒストグラムを当てはめ、作成した。ガウス・カーネル密度推定だけでも良いが、視覚的に分かりやすいためヒストグラムを適用した。

ガウス・カーネル密度推定とは、数直線上にデータを当てて、各データに適当なガウス分布（正規分布）を当てはめ、それらの分布を合成することにより、確率密度関数を推定する方法である。ガウス・カーネル密度推定は、次式によって求められる。

$$\hat{f}_h(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x-x_i}{h}\right)$$

$\hat{f}_h(x)$: 確率密度関数の推定値

K : カーネル関数

h : バンド幅 (平滑化パラメータ)

$$K(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad (\text{平均が0で分散が1}) \quad h = \frac{0.9\sigma}{n^{\frac{1}{5}}}$$

ガウス・カーネル密度推定のイメージは、図 5-0 である。データの密度は濃いところはピークが大きくなり、密度推定の形状は、バンド幅の違いによりピークの刻みに変化するが、全体的には大きく変わることはない。この性質を利用して、ヒストグラムを作成した。

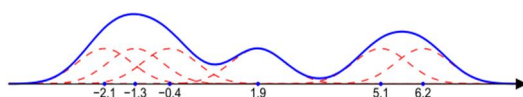


図 5-0 ガウス・カーネル密度推定のイメージ図

全データのヒストグラムは、 x 軸に濃度 (mg/L)、 y 軸に度数を設定し、ガウス・カーネル密度推定を基にヒストグラムを当てはめたが、データの全体を捉えるのみなので、ヒストグラムだけを掲載した。

棄却検定後のヒストグラムは、上図と下図に分けた。上図は、 x 軸に濃度 (mg/L) を当て、ガウス・カーネル密度推定 (細い曲線) を基にヒストグラムを改めて作成した図である。下図は、 x 軸に z スコア、 y 軸に確率密度を設定し、ガウス・カーネル密度推定 (細い曲線)、ヒストグラム、正規分布 (太い曲線) を当てはめた。また、図に“ラグプロット”を付けた。これは、濃度又は z スコアの数直線とグラフの間にあるバーコードみたいなもので、それぞれの縦線が各データの数直線上の位置を示す。この表示により、どこにデータが集中していて、カーネル密度推定の分布及びヒストグラムに影響を与えているかがわかる。

2) 統計量及び検定結果の主な見方

① グラップズの外れ値検定

グラップズの検定が終了するまでの結果を載せた。

G は、グラップズ検定の検定統計量を表し、添字の 1, 2, ..., 20, 21 は、データの順位を表し、高い数字ほどデータは高くなる。

p 値は、有意確率または、限界水準ともいい、検定結果を解釈しやすくするために、検定統計量の値を 0~1 の数値に変換したものである。具体的には、有意水準 0.05 (5%) で検定したので、 p 値が 0.05 以上で帰無仮説を棄却しないで、0.05 未満で棄却した。

② シャピロ-ウィルクの正規性検定

正規性の確認のため、シャピロ-ウィルクの検定の結果を載せた。

W は、シャピロ-ウィルク検定の検定統計量を表わす。

p 値は、グラッブズの検定と同様である。

③ 歪度

歪度の計算は、ISO 5479 6 Directional tests 6.1 General に従った。 $\sqrt{\beta_1} = 0$ は、母平均について左右対称である。 $\sqrt{\beta_1} > 0$ は、分布が右にすそを引いている。 $\sqrt{\beta_1} < 0$ は、分布が左にすそを引いている。 $\sqrt{\beta_1}$ の推定量は、 $\sqrt{b_1}$ である。

歪度の検定は、ISO 5479 6 Directional tests 6.2 Directional test for skewness using $\sqrt{b_1}$ に従った。 $\sqrt{b_1} = b_1$ であり、 $\sqrt{b_1}$ は記号である。 $\sqrt{\quad}$ には意味があまりないので、本報告書の表中では $\hat{\sigma}_1$ という表示にした。帰無仮説は $\sqrt{\beta_1} = 0$ である。対立仮説は、正のときは $\sqrt{\beta_1} > 0$ であり、歪度が負のときは $\sqrt{\beta_1} < 0$ である。検定統計量は、 $|b_1|$ であり、棄却限界値 $1-\alpha=0.95$ を超えた場合、帰無仮説を棄却する。

④ 尖度

尖度の計算は、ISO 5479 6 Directional tests 6.1 General に従った。ただし、 β_2-3 を採用した。 $\beta_2-3=0$ は、正規分布のとがりとなる。 $\beta_2-3>0$ は、正規分布よりとがりが急尖で、すそが長い。 $\beta_2-3<0$ は、緩尖で、すそが短い。 β_2 の推定量は、 b_2 である。

尖度の検定は、ISO 5479 6 Directional tests 6.3 Directional test for kurtosis using b_2 に従った。検定統計量は、 b_2-3 である。帰無仮説は、 $\beta_2-3=0$ である。 $b_2-3>0$ のときの対立仮説は、 $\beta_2-3>0$ であり、棄却限界値 $1-\alpha=0.95$ を超えた場合、帰無仮説を棄却する。 $b_2-3<0$ のときの対立仮説は、 $\beta_2-3<0$ であり、棄却限界値 $\alpha=0.05$ より小さい場合、帰無仮説を棄却する。

5. 2 解析結果

5. 2. 1 COD

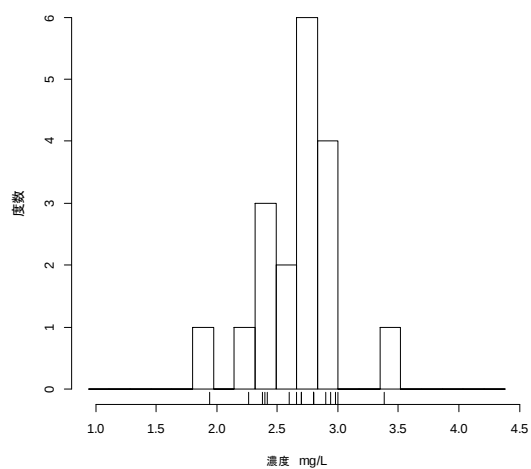


図 5-1 全データのヒストグラム

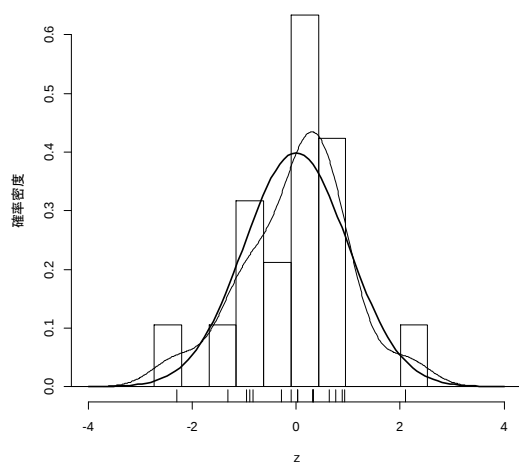
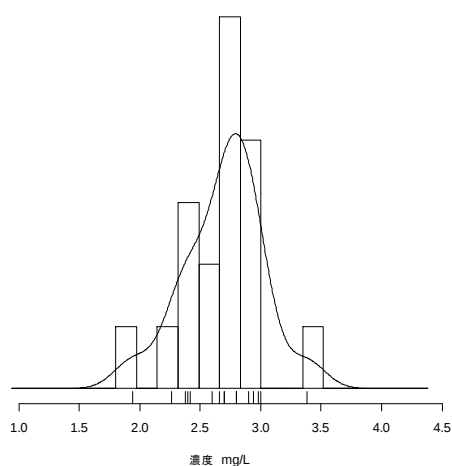


図 5-2 棄却検定後のヒストグラム

表 5-1 棄却検定後の統計量及び検定結果

平均値	2.69 mg/L
標準偏差	0.3273 mg/L
変動係数	12.2 %
最小値	1.94 mg/L
最大値	3.38 mg/L
グラッブズの 外れ値検定	$n = 18$ $G_1 = 2.2984$ $p \text{ 値} = 0.1153$
	$n = 18$ $U_{1,2} = 0.5385$ $p \text{ 値} = 0.1728$
シャピロ-ウィルクの 正規性検定	$W = 0.9645$ $p \text{ 値} = 0.6905$
歪度 b_1	-0.28
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	$ b_1 = 0.80$
尖度 b_2-3	0.02
棄却限界値 $1-\alpha=0.95$	1.15

6. z スコア及び昇順バーチャート

6. 1 z スコア及び z_i スコアによる評価

6. 1. 1 z スコアの計算

z スコアは次の計算式により求めた。

$$z = \frac{(x - X)}{s}$$

ここで

x = 参加事業所の報告値

X (付与値) = 検定棄却後のデータの平均値

s (ばらつきの規準値) = 検定棄却後のデータの標準偏差

である。

6. 1. 2 z スコアによる評価の基準

z スコアの評価は次の基準によって行う。

表 6-1 z スコアの評価基準

$ z \leq 2$	満足
$2 < z < 3$	疑わしい
$3 \leq z $	不満足

〈参考〉

誤差率

$$e = \frac{(x - X)}{X} \times 100$$

e = 誤差率 (%)

x = 参加事業所の報告値

X (付与値) = 検定棄却後のデータの平均値

評価基準 ($3 \leq |z|$ に対して)

無機物 $\pm 10\%$ 以内 (検定棄却後のデータの平均値に対して、回収率 90~110%)

有機物 $\pm 20\%$ 以内 (検定棄却後のデータの平均値に対して、回収率 80~120%)

6. 2 zスコア及び昇順バーチャートの結果

6. 2. 1 COD

表 6-2 zスコア計算結果

事業所 番 号	測定結果 (mg/L)	順位	zスコア	(参考) 誤差率%	事業所 番 号	測定結果 (mg/L)	順位	zスコア	(参考) 誤差率%
1	2.94	15	0.76	9.2	10	2.60	6	-0.28	-3.4
2	2.38	3	-0.95	-11.6	11	3.00	17	0.94	11.4
3	2.80	10	0.33	4.0	12	2.80	11	0.33	4.0
4	2.42	5	-0.83	-10.1	13	2.98	16	0.88	10.7
5	2.90	14	0.63	7.7	14	2.80	12	0.33	4.0
6	3.38	18	2.10	25.5	15	1.94	1	-2.30	-27.9
7	2.66	7	-0.10	-1.2	16	2.70	8	0.02	0.29
8	2.26	2	-1.32	-16.1	17	2.80	13	0.33	4.0
9	2.40	4	-0.89	-10.9	18	2.70	9	0.02	0.3

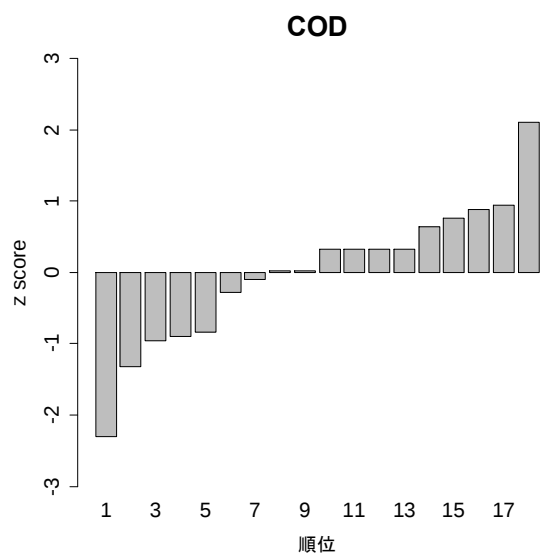


図 6-1 昇順バーチャート

7. アンケートの解析

7. 1 基本的事項、その他

7. 1. 1 基本的事項

試料の保存は、冷蔵保存が 14/18 データ（以下「データ」は省略）、保存しない（直ちに分析）が 4/18 であった。

分析開始日が、最も遅いのは 4 月 14 日で 10 日後であった。

分析方法は、すべて過マンガン酸カリウムによる酸素消費量であった。

試験に使用した水は、蒸留水が 8/18、イオン交換水が 1/18、純水が 3/18、超純水が 6/18 であった。

7. 1. 2 その他

基本的事項、分析操作、計算式、その他（気付いた点、ご意見等）は、巻末の参考資料を参照。

8. 考察及びまとめ

各事業所の所内変動（CV%）は全ての事業所が 0 ～ 3.8 % の範囲であり、良好であった。

各事業所の試験結果（平均値）を検定した結果、棄却された事業所は無かった。

試料受取日を 0 日目とし、試料受取日から分析終了日までの経過日数と試験結果の関係を図 8-1 に示す。

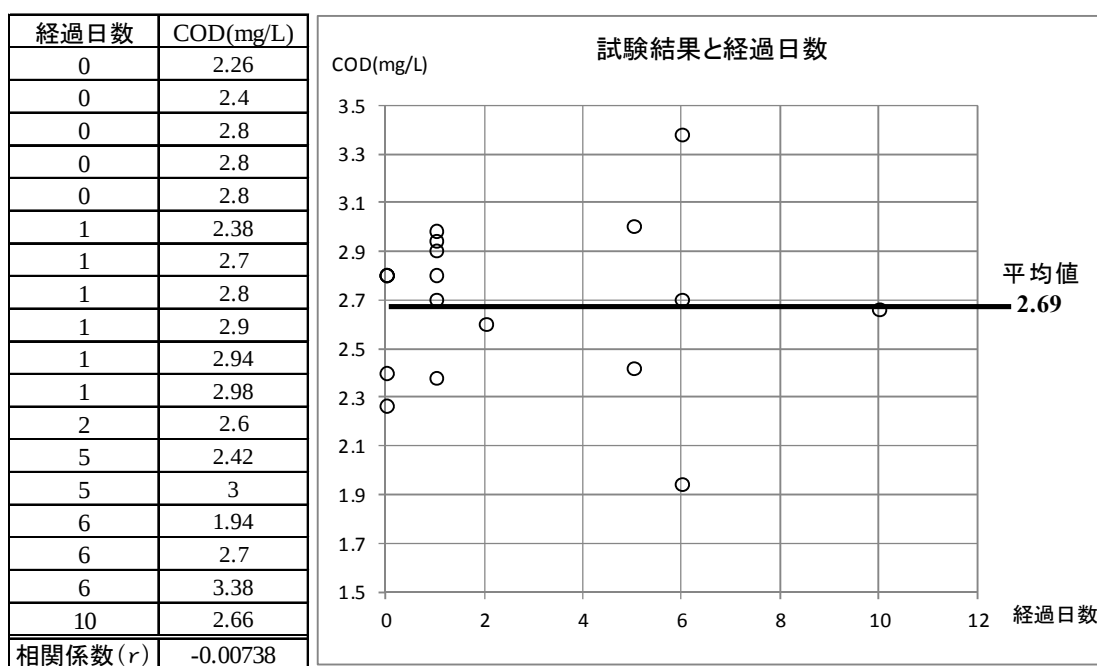


図 8-1 試験結果と経過日数の相関関係

試料受領日から分析終了日までの経過日数については、0 日目 5 件、1 日目 6 件、2 日目 1 件、5 日目 2 件、6 日目 3 件、10 日目 1 件であったが、経過日数と試験結果との間には相関関係は認められなかった（相関係数（ r ）=-0.00738）。

今回の試料では経過日数と COD_{Mn} 値での相関関係は認められなかったが、一般に COD_{Mn} は試料採取から経過日数に応じて値が減少する傾向にあることが知られていることから、試料採取後は速やかに分析を行うことが望ましい。

COD_{Mn} は、試料に酸化剤を加え一定条件下で反応させ、そのとき消費した酸化剤の量を相当する酸素の量で表す試験であるため、反応時の条件が分析方法（公定法）に準拠していることが重要である。

1. 試料量

JIS K 0102 17 では、「30 分間加熱した後の、5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の残留量が 4.5～6.5 mL になる量。ただし COD_{Mn} が 11 mg O/L 以下の場合には、100 mL とする。」とある。

COD_{Mn} では、過マンガン酸カリウム溶液の残留量によって反応中の酸化率が変化するため、還元性物質の酸化率を一定にする必要があり、一般に、過マンガン酸カリウムの残留量が 1/2 より多ければ COD_{Mn} 値は大となり、逆に 1/2 より少なければ COD_{Mn} 値は小となる傾向がある。

2. 使用した水

蒸留水が 8 事業所、超純水が 6 事業所、純水が 3 事業所、イオン交換水が 1 事業所であり、やや蒸留水の値が低いものの、使用した水の違いによる差は見られなかった（超純水：2.77 mgO/L, 蒸留水：2.62 mgO/L, 蒸留水：2.62 mgO/L, イオン交換水：2.70 mgO/L）。

試験に用いる水に有機物等 COD_{Mn} 値を与える物質が含まれている場合、ブランク値が大きくなるため、この試験で用いる水は、COD_{Mn} 値を与えるような物質を含んでいてはならない。例えば、イオン交換樹脂で精製した水は、有機物を含む事があり、注意が必要である。

使用する水の良否は、JIS K 0102 17 注（1）によって確認し、水または試薬液中に有機物が含まれないものを使用する。

3. 銀

COD_{Mn} では、試料中に塩化物イオンが含まれていると、その一部が酸化され遊離塩素となり、過マンガン酸イオンに対して還元剤として作用するため、COD_{Mn} 値が高値になる。

そのため、塩化物のマス킹剤として銀塩を添加するが、銀塩を添加すると反応速度が大きくなり、酸化率が高くなるので、塩化物イオンの妨害が問題とならない濃度の試料に対しても常に添加することが必要とされる。

参加した事業所の多くは、硝酸銀溶液(200g/L)を 5mL 添加しており、一部、硝酸銀溶液(500 g/L)、硝酸銀粉末を添加している事業所があった。

大量の塩化物イオンを含む場合には、硝酸銀粉末又は硫酸銀粉末を添加することが適当であるが、この際、粉末はよくすり潰したものを使用し、振とうまたは攪拌で塩化物イオンとの接触が効果的に行われるように注意する。

マス킹終了の確認方法として、沈殿した試料の上澄液に硝酸銀(200g/L)を数滴たらし、水面が白く変化しないかで判断すると良い。

反対に、塩化物イオンが少ない試料に過剰な硝酸銀溶液を入れると高めの滴定値となるため、操作ブランクと同じ量を添加するのが良い。

使用したフラスコには、銀が付着しているので、海水又は水道水を入れて白色がなくなるまで漱ぎ、その廃液は回収する。回収業者によっては、硝酸銀、硫酸銀の試薬と交換が可能である。

4. 加熱温度

COD_{Mn} では、加熱条件も反応速度に影響するため、加熱時間・温度を遵守する必要がある。

試料を水浴中に入れたときに沸騰状態を保つようにする。三角フラスコの底が水浴に接しないように、また、三角フラスコ中の試料の水面が水浴の水面より下に保つことにも注意が必要である。

COD_{Mn} は条件分析であり、沸騰水浴上で 30 分間加熱した場合の値となる。今回のアンケート結果から、

水浴の温度が若干低い事業所が見受けられた。特に試料数が多い場合には、一度に水浴に入れると水温が下がるので、時間差で入れるのが良い。時間差で入れることで、30 分後のしゅう酸ナトリウム溶液添加操作も順に行うことができるので、添加時の水温が下がることがない。

なお、しゅう酸ナトリウム溶液を添加する際に、ビュレット先端に水滴が付くので、その次の試料に添加する前に先端をキムワイプ等で拭くと良い。検体数が多い場合に、徐々にしゅう酸ナトリウム溶液の濃度が薄くなることもある。

5. 空試験

COD_{Mn} では、5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液のしゅう酸ナトリウム溶液（12.5 mol/L）との等量濃度差と 30 分間加熱による過マンガン酸カリウムの自己分解に相当するものとの和が空試験値である。

適切な水や試薬、器具等を使用していれば、空試験値の大部分はこの当量濃度差に相当する。

「改訂 3 版 詳解 工場排水試験方法」（財団法人 日本規格協会）によると 0.5～1.5 mL 程度が適当との記述もある。

参考文献

- 1) 工場排水試験方法 JIS K 0102 (2016)
- 2) 「改訂 3 版 詳解 工場排水試験方法」（並木博 編, 財団法人 日本規格協会 発行)
- 3) 「水の分析 第 4 版」（日本分析化学北海道支部 編)

平成 30 年 4 月 神環協「第 8 回外部精度管理」参加事業所

株式会社 アクアパルス
株式会社 アサヒ産業環境
株式会社 エスク横浜分析センター
株式会社 オオスミ
化工機プラント環境エンジ 株式会社
株式会社 神奈川環境研究所
株式会社 酒井化学研究所
株式会社 湘南分析センター
株式会社 総合環境分析
株式会社 相新 日本環境調査センター
株式会社 ダイワ
株式会社 タツタ環境分析センター
東芝環境ソリューション 株式会社
株式会社 ニチユ・テクノ
株式会社 日本水処理技研
富士産業 株式会社
ムラタ計測器サービス 株式会社
株式会社 横須賀環境技術センター

(五十音順・この順番は事業所番号順ではありません)

参考資料 アンケート一覧表 (1)

お詫び・標準液の欄で、「過マンガン酸カリウム溶液」のところ、「過マンガン酸ナトリウム溶液」と表記してしまいました。全ての分析方法が「過マンガン酸カリウムによる酸素消費量」であることから、「過マンガン酸カリウム溶液」にいたしました。ここに訂正し、お詫び申し上げます。

事業所番号		1	2	3	4	5	
■基本的事項							
試料の保存		(選択) 1. 冷蔵保存 2. 室温保存 3. 保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	冷蔵保存	保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	
分析開始月日		月日 を記入	4月5日	4月4日	4月9日	4月5日	
分析終了月日		月日 を記入	4月5日	4月5日	4月4日	4月9日	
分析担当者の経験年数		経験年数(数値)を記入	1	10	15	11	
分析方法		(選択) 1. COD _{Mn} 2. COD _{Cr} 3. COD _{O₂} 4. その他 その他を選択した場合、具体的な方法を記入	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	
使用した水		(選択) 1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 純水 4. 精製水(市販品) 5. 超純水 6. その他 その他の場合は内容を記入	純水	蒸留水	超純水	蒸留水	
■分析操作							
試料量		数値を入力(単位: mL)	1000	100	100	100	
銀	種類	(選択) 1. 硝酸銀溶液(200g/L) 2. 硝酸銀 3. 硫酸銀 4. 銀の添加なし 5. その他 その他の場合は内容を記入	硝酸銀	硝酸銀溶液(200g/L)	硝酸銀溶液(200g/L)	硝酸銀溶液(200g/L)	
	添加量	数値を入力 (選択) 単位を入力 (1. mL 2. g 3. その他の場合は直接入力)	0.016 g	5 mL	5 mL	5 mL	
加熱	加熱装置	(選択) 1. 水浴 2. マントルヒーター 3. その他 その他の場合は内容を記入	水浴	水浴	水浴	水浴	
	加熱時間	数値を入力(単位: 分)	30	30	30	30	
	加熱温度	試料を入れた直後(開始時): 数値を入力(単位: °C)	100	98	97	90	100
		中間時間: 数値を入力(単位: °C)	100	99	98	94.6	100
		試料を取り出した時(終了時): 数値を入力(単位: °C)	100	99	98	96.2	
標準液	種類	(選択) 1. 過マンガン酸カリウム溶液 2. チオ硫酸ナトリウム溶液 3. 硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)溶液 3. その他 その他の場合は内容を記入	過マンガン酸カリウム溶液	過マンガン酸カリウム溶液	過マンガン酸カリウム溶液	過マンガン酸カリウム溶液	
	調整方法	(選択) 1. メーカー製 2. 自社調製 1. の場合はメーカーを記入	自社調製	自社調製	メーカー製 関東化学(株)	メーカー製 関東化学(株)	
	濃度	滴定に用いた標準溶液の濃度: 数値を入力 (選択) 単位を入力 (1. mmol/L 2. mol/L 3. その他の場合は直接入力)	5 mmol/L	5 mmol/L	5 mmol/L	0.005 mmol/L	
	ファクター	数値を入力	1.0196	1.0038	1.002	1.004	1.001
試料の滴定量	滴定に要した 標準溶液の量	1回目: 数値を入力(単位: mL)	227	210	215	145	18
		2回目: 数値を入力(単位: mL)	229	213	214	159	182
		3回目: 数値を入力(単位: mL)	228	208	212	153	188
		4回目: 数値を入力(単位: mL)	231	213	215	168	183
		5回目: 数値を入力(単位: mL)	234	213	213	169	182
空試験の滴定量		水を用いた試験の滴定に要した 標準溶液の量 : 数値を入力(単位: mL)	0.82	0.90	0.72	0.35	0.38
★計算式		$\text{COD (mg/L)} = (227 - \text{試料の滴定量} > 0.82 \times \text{空試験の滴定量}) \times 1.0196 < \text{過マンガン酸カリウム溶液のファクター} > \times 1000 / 100.0 < \text{試料量} > \times 0.2$	$\text{COD (mg/L)} = (\text{滴定値} - \text{ブランク} \times \text{ファクター} \times \text{分取量}) \times 1.0038 \times 1000 / 100 \times 0.2 = 2.409$	$\text{COD (mg/L)} = (\text{滴定量} - \text{ブランク滴定量}) \times \text{ファクター} \times 1000 / \text{試料量} \times 0.2$	$\text{COD (mg/L)} = \text{CODMn} = (a - b) \times f \times 1000 / V \times 0.2 (\text{Omg} / \text{O}) = (1.45 - 0.35) \times 1.004 \times 1000 / 100 \times 0.2$ a: 試料滴定量 b: 空試験滴定量 f: 5mmol過マンガン酸ナトリウム溶液のファクター V: 試料量	$\text{COD (mg/L)} = (1.80 - 0.38) \times 1.001 \times 1000 \div 100 \times 0.2 = 2.84$	
★その他(気付いた点、ご意見等)							

参考資料 アンケート一覧表 (2)

事業所番号			6	7	8	9	10
■基本的事項							
試料の保存		(選択) 1. 冷蔵保存 2. 室温保存 3. 保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存
分析開始月日		月日 を記入	4月10日	4月14日	4月4日	4月4日	4月5日
分析終了月日		月日 を記入	4月10日	4月14日	4月4日	4月4日	4月6日
分析担当者の経験年数		経験年数(数値)を記入	20	3	30	1	6
分析方法		(選択) 1. COD _{mn} 2. COD _{Cr} 3. COD _{Cr} 4. その他 その他を選択した場合、具体的な方法を記入	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量
使用した水		(選択) 1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 純水 4. 精製水(市販品) 5. 超純水 6. その他 その他の場合は内容を記入	蒸留水	蒸留水	超純水	純水	蒸留水
■分析操作							
試料量		数値を入力(単位:mL)	100	100	100	100	100
銀	種類	(選択) 1. 硝酸銀溶液(200g/L) 2. 硝酸銀 3. 硫酸銀 4. 銀の添加なし 5. その他 その他の場合は内容を記入	硝酸銀溶液(200g/L)	その他	硝酸銀溶液(200g/L)	硝酸銀溶液(200g/L)	その他
	添加量	数値を入力 単位を入力 (1. mL 2. g 3. その他の場合は直接入力)	5 mL	5 mL	5 mL	5 mL	2 mL
加熱	加熱装置	(選択) 1. 水浴 2. マントルヒーター 3. その他 その他の場合は内容を記入	水浴	水浴	水浴	水浴	水浴
	加熱時間	数値を入力(単位:分)	30	30	30	30	30
	加熱温度	試料を入れた直後(開始時): 数値を入力(単位:℃)	100 (沸騰水浴)	100	95	100	98
		中間時間: 数値を入力(単位:℃)	100 (沸騰水浴)	100	95	100	98
標準液	種類	(選択) 1. 過マンガン酸カリウム溶液 2. チオ硫酸ナトリウム溶液 3. 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液 3. その他 その他の場合は内容を記入	過マンガン酸カリウム溶液	過マンガン酸カリウム溶液	過マンガン酸カリウム溶液	過マンガン酸カリウム溶液	過マンガン酸カリウム溶液
	調整方法	(選択) 1. メーカー製 2. 自社調製 1. の場合はメーカーを記入	メーカー製 和光純薬	メーカー製 関東化学(株)	自社調製	自社調製	メーカー製 和光純薬
	濃度	滴定に用いた標準溶液の濃度: 数値を入力 単位を入力 (1. mmol/L 2. mol/L 3. その他の場合は直接入力)	5 mmol/L	5 mmol/L	5 mmol/L	5 mmol/L	0.005 mol/L
	ファクター	数値を入力	1.007	1.002	0.9287	1.009	1.000
	試料の滴定量	滴定に要した 標準溶液の量	1回目: 数値を入力(単位:mL) 2回目: 数値を入力(単位:mL) 3回目: 数値を入力(単位:mL) 4回目: 数値を入力(単位:mL) 5回目: 数値を入力(単位:mL)	2.07 2.08 2.13 2.04 2.06	1.56 1.52 1.5 1.51 1.53	2.95 3.00 3.00 3.00 2.95	2.05 2.08 2.08 2.04 2.07
空試験の滴定量		水を用いた試験の滴定に要した 標準溶液の量 : 数値を入力(単位:mL)	0.38	0.17	1.75	0.85	0.31
★計算式			COD (mg/L) = (2.07-0.38) × 1.007 × 1000 / 100 × 0.2 = 3.40366 = 3.4	COD (mg/L) = (a-b) × f × 1000 / V × 0.2 a: 滴定に要した5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液(mL) b: 水を用いた試験の滴定に要した5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液(mL) f: 5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液のファクター V: 試料(mL) 0.25mmol/L過マンガン酸カリウム溶液1mLの酸素相当量(mg)	COD (mg/L) = 滴定量(ml) - ブランク(ml) × 0.2 × ファクター × 1000 / 試料量(ml)	COD (mg/L) = (2.05-0.85) × 1.009 × 1000 / 100 × 0.2 = 2.4216 ≈ 2.4	COD (mg/L) = (試料の滴定量 - 空試験の滴定量) × 滴定に用いた過マンガン酸カリウム溶液のファクター × (1000 / 試料量) × 0.2
★その他(気付いた点、ご意見等)				特になし			

参考資料 アンケート一覧表 (3)

事業所番号			11	12	13	14	15
■基本的事項							
試料の保存		(選択) 1. 冷蔵保存 2. 室温保存 3. 保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	冷蔵保存	冷蔵保存	保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存
分析開始月日		月日 を記入	4月9日	4月4日	4月5日	4月4日	4月6日
分析終了月日		月日 を記入	4月9日	4月5日	4月5日	4月4日	4月10日
分析担当者の経験年数		経験年数(数値)を記入	11	1	1	3	10
分析方法		(選択) 1. COD _{Cr} 2. COD _{Mn} 3. COD ₅ 4. その他 その他を選択した場合、具体的な方法を記入	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量
使用した水		(選択) 1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 純水 4. 精製水(市販品) 5. 超純水 6. その他 その他の場合は内容を記入	超純水	純水	超純水	超純水	蒸留水
■分析操作							
試料量		数値を入力(単位:mL)	100	30	100	100	100
銀	種類	(選択) 1. 硝酸銀溶液(200g/L) 2. 硝酸銀 3. 硫酸銀 4. 銀の添加なし 5. その他 その他の場合は内容を記入	硝酸銀溶液(200g/L)	その他	硝酸銀溶液(200g/L)	硝酸銀溶液(200g/L)	硝酸銀溶液(200g/L)
				硝酸銀溶液(500g/L)			
	添加量	数値を入力	5	10	10	10	5
		(選択) 単位を入力 (1. mL 2. g 3. その他の場合は直接入力)	mL	mL	mL	mL	mL
加熱	加熱装置	(選択) 1. 水浴 2. マントルヒーター 3. その他 その他の場合は内容を記入	水浴	水浴	水浴	水浴	水浴
	加熱時間	数値を入力(単位:分)	30	30	30	30	30
	加熱温度	試料を入れた直後(開始時): 数値を入力(単位:℃)	88	99	95.0	100.0	
		中間時間: 数値を入力(単位:℃)	99.5	100	99.5	100.0	
	試料を取り出した時(終了時): 数値を入力(単位:℃)	99.5	100	99.5	100.0		
標準液	種類	(選択) 1. 過マンガン酸カリウム溶液 2. チオ硫酸ナトリウム溶液 3. 硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)溶液 3. その他 その他の場合は内容を記入	過マンガン酸カリウム溶液	過マンガン酸カリウム溶液	過マンガン酸カリウム溶液	過マンガン酸カリウム溶液	過マンガン酸カリウム溶液
	調整方法	(選択) 1. メーカー製 2. 自社調製 1. の場合はメーカーを記入	自社調製	自社調製	自社調製	メーカー製 和光純薬	メーカー製 和光
	濃度	滴定に用いた標準溶液の濃度: 数値を入力 単位を入力 (選択) (1. mmol/L 2. mol/L 3. その他の場合は直接入力)	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mol/L	mmol/L
ファクター	数値を入力	0.9873	1.007	1.0080	1.001	1.002	
試料の滴定量	滴定に要した 標準溶液の量	1回目: 数値を入力(単位:mL)	2.25	4.25	1.60	1.73	1.24
		2回目: 数値を入力(単位:mL)	2.2	4.3	1.65	1.71	1.14
		3回目: 数値を入力(単位:mL)	2.25	4.3	1.65	1.74	1.2
		4回目: 数値を入力(単位:mL)	2.2	4.25	1.65	1.71	1.29
		5回目: 数値を入力(単位:mL)	2.2	4.3	1.65	1.74	1.2
空試験の滴定量		水を用いた試験の滴定に要した 標準溶液の量 : 数値を入力(単位:mL)	0.7	0.05	0.15	0.30	0.23
★計算式			$COD(mg/L) = (試料の滴定量 - 空試験の滴定量) \times \frac{COD(mg/L)}{0.9873 \times 1000 / 100 \times 0.2}$	$COD(mg/L) = (滴定量 - 空試験の滴定量) \times f \times 1000 / 試料量 \times 0.02$	$COD(mg/L) = (試料滴定量 - 空試験滴定量) \times \text{ファクター} \times 1000 / 試料量 \times 0.2$	$COD(mg/L) = (試料の滴定量(mL) - 空試験の滴定量(mL)) \times \text{ファクター} \times (1000 / 試料量(mL)) \times 0.2 = (1.73 - 0.30) \times 1.001 \times (1000 / 100) \times 0.2 = 2.8$	$COD(mg/L) = (1.24 \times \text{試料滴定量} ml - 0.23 \times \text{ブランク滴定量} ml) \times 1.002 \times \text{標準液ファクター} \times 1000 / 100 \times \text{採水量} ml \times 0.2$
★その他(気付いた点、ご意見等)			試料30mLに対して硝酸銀500g/Lを10mL使用したので塩化物イオンが多いと感じた。				

参考資料 アンケート一覧表 (4)

事業所番号			16	17	18	
■基本的事項						
試料の保存		(選択) 1. 冷蔵保存 2. 室温保存 3. 保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	保存しない(直ちに分析)	冷蔵保存	
分析開始月日		月日 を記入	4月5日	4月4日	4月10日	
分析終了月日		月日 を記入	4月5日	4月4日	4月10日	
分析担当者の経験年数		経験年数(数値)を記入	0.1	16	17	
分析方法		(選択) 1. COD _{mn} 2. COD _{Cr} 3. COD _{Cr} 4. その他 その他を選択した場合、具体的な方法を記入	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	過マンガン酸カリウムによる酸素消費量	
使用した水		(選択) 1. 蒸留水 2. イオン交換水 3. 純水 4. 精製水(市販品) 5. 超純水 6. その他 その他の場合は内容を記入	イオン交換水	超純水	蒸留水	
■分析操作						
試料量		数値を入力(単位:mL)	100	100	100	
銀	種類	(選択) 1. 硝酸銀溶液(200g/L) 2. 硝酸銀 3. 硫酸銀 4. 銀の添加なし 5. その他	その他	硝酸銀溶液(200g/L)	硝酸銀溶液(200g/L)	
		その他の場合は内容を記入	硝酸銀溶液(500g/L)			
	添加量	数値を入力	45	5	5	
		(選択) 単位を入力 (1. mL 2. g 3. その他の場合は直接入力)	mL	mL	mL	
加熱	加熱装置	(選択) 1. 水浴 2. マントルヒーター 3. その他 その他の場合は内容を記入	水浴	水浴	水浴	
	加熱時間	数値を入力(単位:分)	30	30	30	
		加熱温度	試料を入れた直後(開始時): 数値を入力(単位:℃)	100	96	98
			中間時間: 数値を入力(単位:℃)	90	96	98
標準液	種類	(選択) 1. 過マンガン酸カリウム溶液 2. ナオ硫酸ナトリウム溶液 3. 硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)溶液 3. その他 その他の場合は内容を記入	過マンガン酸カリウム	過マンガン酸カリウム	過マンガン酸カリウム	
	調整方法	(選択) 1. メーカー製 2. 自社調製 1. の場合はメーカーを記入	メーカー製	自社調製	自社調製	
			伊勢久			
	濃度	滴定に用いた標準溶液の濃度: 数値を入力 単位を入力 (選択) (1. mmol/L 2. mol/L 3. その他の場合は直接入力)	5 mmol/L	5 mmol/L	5 mmol/L	
ファクター	数値を入力	1.000	1.005	1.003009		
試料の滴定量	滴定に要した 標準溶液の量	1回目: 数値を入力(単位:mL)	1.58	1.88	2.22	
		2回目: 数値を入力(単位:mL)	1.63	1.79	2.22	
		3回目: 数値を入力(単位:mL)	1.70	1.82	2.25	
		4回目: 数値を入力(単位:mL)	1.64	1.88	2.22	
		5回目: 数値を入力(単位:mL)	1.64	1.79	2.15	
空試験の滴定量		水を用いた試験の滴定に要した 標準溶液の量 : 数値を入力(単位:mL)	0.26	0.41	0.85	
★計算式		$\text{COD (mg/L)} = (\text{試料の滴定量 (mL)} - \text{水の滴定量 (mL)}) \times f \times 1,000 / \text{試料量 (mL)} \times 0.2$	$\text{COD (mg/L)} = (\text{試料の滴定量} - \text{空試験の滴定量}) \times \text{ファクター} \times (1000 / \text{試料量}) \times 0.2$	$K = 200.5$ $\text{COD (mg/L)} = (2.22 - 0.85) \times 200.5 / 100 = 2.75$		
★その他(気付いた点、ご意見等)						