

## COD (Mn) の共同実験について

(平成 21 年 10 月配布試料)

埼環協 技術委員会 共同実験ワーキンググループ

渡辺季之<sup>1</sup>・浄土真佐実<sup>2</sup>・齋藤友子<sup>3</sup>

・松本貢<sup>4</sup>・池田昭彦<sup>5</sup>・大貫珠代<sup>6</sup>

### 1. はじめに

COD (Mn 法)は生活環境項目の中でも広く分析が行われている項目である。ただし埼玉県内の計量証明事業者では塩分の多い試料の分析を行う機会または分析機関は少ないと思われるため、今回は塩分を含まない試料と海水程度まで塩化ナトリウムを添加した試料について共同実験を行い、その分布を調べた。

### 2. 試料の調製方法

均質な試料を作成するのにあたっては、J I Sの解説書<sup>i</sup>を参照し、L-グルタミン酸-ラクトース-水和物の混合液を使用した。ワーキンググループのメンバーによる予察実験の結果、塩分が高い試料については、銀の添加量によりCOD濃度に応分の差が出たことから、片方は塩分を添加せず、もう一方に塩化ナトリウムを加えた物を共同実験の試料とした。

前出の解説書によれば、L-グルタミン酸(105℃、3時間乾燥) 0.600g を約 60℃の水 300ml に溶かし、冷後、ラクトース-水和物(80℃、3時間乾燥) 0.120g を溶かし、水で 1000ml として、これを 10 倍希釈したものが 10±0.5 mg/L を示すと記されている。予察実験を通じて、調製濃度とCODの間に比例関係が見込まれたため、下記のとおりを作成することとした。単純な比例関係が成立するのであれば、試料Aが 60mg/L、試料Bが 90mg/L を示すものと予測される。

#### A 試料

L-グルタミン酸(105℃、3時間乾燥) 5.40g を約 60℃の水約 3L に溶かし、冷後、ラクトース-水和物(80℃、3時間乾燥) 1.08g を溶かし、水で 15L とした。

#### B 試料

L-グルタミン酸(105℃、3時間乾燥) 8.10g を約 60℃の水約 3L に溶かし、冷後、ラクトース-水和物(80℃、3時間乾燥) 1.62g 及び塩化ナトリウム 525g を溶かし、水で 15L とした。

i) 詳解工場排水試験方法 改訂 4 版 日本規格協会

1 (社)埼玉県環境検査研究協会、2 (株)東京久栄、3 松田産業(株)開発センター

4 三菱マテリアルテクノ(株)環境技術センター、5 東邦化研(株)環境分析センター、6 (株)環境管理センター

### 3. 参加事業所

今回は下表の 30 事業所の申し込み及び結果報告があった。

| 参加事業所名簿                         |  | ※並び順は回答結果の番号とは関連していない。 |  |
|---------------------------------|--|------------------------|--|
| 株式会社高見沢分析化学研究所                  |  | 株式会社テルナイト東京技術センター      |  |
| 株式会社メデカジャパン・ラボラトリー              |  | 松田産業株式会社               |  |
| 株式会社熊谷環境分析センター                  |  | 株式会社環境テクノ              |  |
| 三菱マテリアル株式会社 セメント事業カンパニー セメント研究所 |  | 株式会社産業分析センター           |  |
| 株式会社東京久栄                        |  | 埼玉県鍍金工業組合              |  |
| 山根技研株式会社                        |  | 三菱マテリアルテクノ株式会社         |  |
| 日本総合住生活株式会社 技術開発研究所             |  | 関東化学株式会社 草加工場          |  |
| 内藤環境管理株式会社                      |  | 東邦化研株式会社               |  |
| 共和技術株式会社 JEPテクノセンター             |  | 株式会社環境技研               |  |
| 社団法人埼玉県環境検査研究協会                 |  | 株式会社放技研                |  |
| 浅野テクノロジー株式会社                    |  | 共和技術株式会社 水環境分析センター     |  |
| エヌエス環境株式会社 東京技術センター             |  | 大日本インキ環境エンジニアリング株式会社   |  |
| 株式会社環境管理センター                    |  | アルファ・ラボラトリー株式会社        |  |
| 日本環境株式会社                        |  | 株式会社武田エンジニアリング         |  |
| 株式会社関東環境科学                      |  | 株式会社環境科学コーポレーション       |  |

### 4. 調査結果

今回の分析結果及び諸条件のアンケート結果は別表のとおりであった。なお掲載の都合上、語句の統一・略記、銀添加量表示の統一(g)などを行っている。

### 5. 結果の統計的な検討

CODの値に関する基本的な統計データは以下のとおりであった。

(2回の平均値を使用)。

|                    |            | A 試料  | B 試料   |            | 試験所間   | 試験所内  |
|--------------------|------------|-------|--------|------------|--------|-------|
| データ数               | n          | 30    | 30     | メジアン       | 112.32 | 22.77 |
| 平均値                | $\bar{x}$  | 62.56 | 97.16  | 第1四分位      | 106.53 | 19.87 |
| 最大値                | max        | 75.8  | 121.8  | 第3四分位      | 118.18 | 30.55 |
| 最小値                | min        | 55.2  | 76.7   | IQR        | 11.65  | 10.68 |
| 範囲                 | R          | 20.6  | 45.1   | IQR×0.7413 | 8.64   | 7.92  |
| 標準偏差               | s          | 5.275 | 12.09  |            |        |       |
| 変動係数               | RSD%       | 8.432 | 12.44  |            |        |       |
| 中央値(メジアン)          | $x$        | 61.9  | 95.5   |            |        |       |
| 第1四分位数             | $Q_1$      | 58.55 | 89.78  |            |        |       |
| 第3四分位数             | $Q_3$      | 64.75 | 103.98 |            |        |       |
| 四分位数範囲             | IQR        | 6.20  | 14.20  |            |        |       |
| 正規四分位数範囲           | IQR×0.7413 | 4.60  | 10.53  |            |        |       |
| Grubbs検定の棄却限界値(5%) |            | 2.908 | 2.908  |            |        |       |
| Grubbs検定の棄却限界値(1%) |            | 3.236 | 3.236  |            |        |       |

別表 調査結果一覧表

※記載の都合上、略記した部分がある。

※純水量や濃度加量は表示の統一のため換算していることがある。

| 事業所No.        | 1     | 2       | 3        | 4        | 5              | 6         | 7      | 8     | 9                 | 10       | 11       | 12       | 13             | 14          | 15      |            |
|---------------|-------|---------|----------|----------|----------------|-----------|--------|-------|-------------------|----------|----------|----------|----------------|-------------|---------|------------|
| A 試料結果 (mg/L) | 1回目   | 58.8    | 55.5     | 58.0     | 62.0           | 75.4      | 80.8   | 64.9  | 55.7              | 64.1     | 63.3     | 59.3     | 63.8           | 69.7        | 63.9    | 56.4       |
|               | 2回目   | 58.1    | 54.8     | 58.6     | 67.5           | 76.2      | 81.9   | 64.9  | 57.7              | 65.0     | 64.6     | 60.5     | 62.1           | 62.4        | 63.5    | 57.4       |
|               | 平均    | 58.4    | 55.2     | 58.3     | 64.8           | 75.8      | 81.4   | 64.9  | 56.7              | 64.8     | 64.0     | 59.9     | 63.5           | 66.1        | 63.7    | 56.9       |
| B 試料結果 (mg/L) | 1回目   | 103.2   | 77.2     | 85.4     | 84.0           | 87.8      | 93.1   | 85.0  | 112.8             | 79.3     | 88.1     | 117.4    | 99.9           | 84.6        | 120.7   | 82.7       |
|               | 2回目   | 102.2   | 76.2     | 85.0     | 88.1           | 89.9      | 93.2   | 85.2  | 109.4             | 81.1     | 83.2     | 101.7    | 89.5           | 82.6        | 122.1   | 81.1       |
|               | 平均    | 102.7   | 76.7     | 85.2     | 86.6           | 89.3      | 93.2   | 85.1  | 111.1             | 80.5     | 80.7     | 109.6    | 94.7           | 84.1        | 121.4   | 81.9       |
| 分析日           | 1回目   | 10/20   | 10/21    | 10/21    | 10/21          | 10/23     | 10/23  | 10/23 | 10/20             | 10/21    | 10/23    | 10/23    | 10/23          | 10/21       | 10/30   | 10/29      |
|               | 2回目   | 10/21   | 10/23    | 10/23    | 10/23          | 10/27     | 10/28  | 10/28 | 10/23             | 10/23    | 10/26    | 10/30    | 10/28          | 10/23       | 10/31   | 11/4       |
| A試料純水量 (ml)   | 1回目   | 15      | 15       | 20       | 15             | 10        | 16     | 15    | 15                | 10       | 15       | 12       | 13             | 10          | 15      | 25         |
|               | 2回目   | 15      | 15       | 15       | 15             | 10        | 15     | 15    | 10                | 15       | 15       | 15       | 13             | 15          | 15      | 25         |
| B試料純水量 (ml)   | 1回目   | 10      | 10       | 10       | 10             | 10        | 10     | 10    | 7                 | 8        | 11       | 6        | 8.5            | 10          | 10      | 10         |
|               | 2回目   | 10      | 10       | 10       | 10             | 10        | 10     | 10    | 7                 | 8        | 11       | 10       | 8.5            | 10          | 10      | 10         |
| 取水            | 種類    | イオン交換   | 超純水      | 蒸留水      | 蒸留水            | 超純水       | 超純水    | イオン交換 | 蒸留水               | イオン交換    | 超純水      | 蒸留水      | イオン交換          | 蒸留水         | 蒸留水     | 超純水        |
|               | メーカー  | ミリオア    | ミリオア     | 市販品      | 東洋             | ミリオア      | ミリオア   | 東田工業  | 市販                | ミリオア     | ミリオア     | 東洋       | ミリオア           | ヤマト科学       | 東洋      | ミリオア       |
| 器具            | 種類    | E11x UV | 39-0 A10 | 化学用      | FFD210FA       | 39-0 A-10 | 39-0   | デュニース | 精製水               | E11x3    | 39-0 A10 | RF0848KA | E11x           | 93-28       | GS-500  | 39-0 30分   |
|               | 状態    | 液体      | 液体       | 液体       | 液体             | 液体        | 液体     | 液体    | 液体                | 液体       | 液体       | 粉末       | 液体             | 液体          | 液体      | 液体         |
| 濃度加量 (g)      | A 1回目 | 1       | 0.4      | 1        | 1              | 1         | 1.0    | 1     | 1                 | 1        | 1        | 1        | 1              | 1           | 1       | 1          |
|               | A 2回目 | 1       | 0.4      | 1        | 1              | 1         | 1.0    | 1     | 1                 | 1        | 1        | 1        | 1              | 1           | 1       | 1          |
|               | B 1回目 | 4       | 1.2      | 2        | 2              | 2         | 2.8    | 2     | 8                 | 1        | 2        | 2        | 2.4            | 2           | 3       | 1.5        |
|               | B 2回目 | 4       | 1.2      | 2        | 2              | 2         | 2.8    | 2     | 10                | 1        | 2        | 2        | 2.4            | 2           | 3       | 1.5        |
|               | 空1回目  | 1       | 0.4      | 1        | 1              | 1         | 1.0    | 1     | 1                 | 1        | 1        | 1        | 1/2.4          | 1           | 1       | 1/1.5      |
| 空2回目          | 1     | 0.4     | 1        | 1        | 1              | 1.0       | 1      | 1     | 1                 | 1        | 1        | 1/2.4    | 1              | 1           | 1/1.5   |            |
| 濃度加量決定方法      | 目視    | 目視      | 目視       | 目視       | 塩化物測定          | 塩化物測定     | 塩化物測定  | 目視    | 目視                | 塩化物測定    | 目視       | 目視       | JIS通り          | 目視          | 電位差測定   |            |
| 調製法           | 調製法   | 調製済み    | 調製済み     | 調製済み     | 調製済み           | 自社調製      | 自社調製   | 自社調製  | 調製済み              | 調製済み     | 調製済み     | 調製済み     | 自社調製           | 自社調製        | 自社調製    | 調製済み       |
|               | メーカー  | 関東 特級   | 和光 容量分析用 | 和光 容量分析用 | 和光             | 関東        | 和光 特級  | 関東 特級 | 和光 容量分析用          | 和光 容量分析用 | 関東       | 関東       | 富山薬品 容量分析用     | キョダ化学 全純測定用 | 純正化学 特級 | 純正化学 容量分析用 |
| 通過水'数         | 力価    | 1.002   | 1.003    | 0.9905   | 1.011<br>1.013 | 1.008     | 1.0028 | 1.038 | 0.9980<br>1.00000 | 1.003    | 0.997    | 1.0050   | 0.997<br>1.021 | 0.9956      | 1.0028  | 1.002      |
|               | 確認日   | 10/20   | 10/20    | 10/21    | 10/21<br>10/23 | 10/26     | 10/1   | 10/21 | 10/20<br>10/23    | 10/20    | 10/23    | 10/27    | 10/23<br>10/28 | 10/19       | 10/16   | 10/28      |
| 分析器具          | 調製法   | 自社調製    | 調製済み     | 調製済み     | 調製済み           | 自社調製      | 自社調製   | 自社調製  | 調製済み              | 自社調製     | 調製済み     | 調製済み     | 自社調製           | 自社調製        | 自社調製    | 調製済み       |
|               | メーカー  | 和光 特級   | 和光 容量分析用 | 関東       | 和光             | 関東        | 和光 特級  | 関東 特級 | 和光 容量分析用          | 和光 特級    | 関東       | 関東       | 和光             | キョダ化学 特級    | 富山薬品    | 純正化学 容量分析用 |
| 水浴            | 加熱方式  | ガス      | ガス       | 電気       | 電気             | 電気        | 自動分析   | ガス    | 電気                | ガス       | ガス       | 電気       | ガス             | ガス          | 電気      | 電気         |
|               | 加熱温度  | 8       | 21       | 6        | 6              | 4         | 5      | 12    | 4                 | 12       | 8        | 8        | 12             | 21          | 8       | 8          |
| 三角フラスコ        | 容量    | 300ml   | 200ml    | 200ml    | 300ml          | 300ml     | 300ml  | 300ml | 300ml             | 300ml    | 300ml    | 300ml    | 300ml          | 300ml       | 300ml   | 300ml      |
| 備考 (感想等)      |       |         |          |          |                |           |        |       |                   |          |          |          |                |             |         |            |

| 事業所No.        | 16    | 17               | 18      | 19      | 20           | 21             | 22               | 23      | 24          | 25          | 26      | 27           | 28           | 29    | 30                      |                  |
|---------------|-------|------------------|---------|---------|--------------|----------------|------------------|---------|-------------|-------------|---------|--------------|--------------|-------|-------------------------|------------------|
| A 試料結果 (mg/L) | 1回目   | 68.9             | 58.2    | 59.3    | 74.4         | 58.5           | 57.7             | 58.8    | 73.7        | 80.0        | 58.5    | 62.8         | 70.8         | 62.2  | 59.4                    | 83.4             |
|               | 2回目   | 67.2             | 60.7    | 58.4    | 78.3         | 60.9           | 58.9             | 58.2    | 68.1        | 53.9        | 61.2    | 62.7         | 70.1         | 62.8  | 59.0                    | 82.2             |
|               | 平均    | 67.1             | 58.4    | 58.4    | 75.4         | 59.7           | 58.3             | 58.0    | 70.9        | 60.0        | 59.9    | 62.7         | 70.4         | 62.4  | 59.2                    | 82.8             |
| B 試料結果 (mg/L) | 1回目   | 100.3            | 88.8    | 90.0    | 78.1         | 98.9           | 111.2            | 109.3   | 118.4       | 90.0        | 95.9    | 121.7        | 124.0        | 93.4  | 92.3                    | 92.0             |
|               | 2回目   | 108.5            | 88.9    | 88.0    | 78.3         | 98.4           | 101.4            | 113.3   | 118.7       | 90.0        | 97.9    | 121.9        | 119.0        | 93.7  | 87.1                    | 92.0             |
|               | 平均    | 104.4            | 88.8    | 89.0    | 77.2         | 98.6           | 106.3            | 111.3   | 118.0       | 90.0        | 96.9    | 121.8        | 121.5        | 93.5  | 89.7                    | 92.0             |
| 分析日           | 1回目   | 10/21            | 11/2    | 10/31   | 10/20        | 10/28          | 10/21            | 10/20   | 10/28       | 10/28       | 10/29   | 10/30        | 10/30        | 10/22 | 10/13                   | 10/13            |
|               | 2回目   | 10/23            | 11/5    | 11/5    | 10/22        | 11/3<br>10/30  | 10/23            | 10/22   | 10/28       | 10/30       | 10/30   | 11/2         | 11/5         | 10/29 | 10/21<br>10/28          | 10/27            |
| A試料純水量 (ml)   | 1回目   | 12.0             | 15      | 10      | 9            | 13.75          | 15               | 8       | 12          | 15          | 15      | 15           | 15           | 15    | 15                      | 15               |
|               | 2回目   | 10.0             | 15      | 15      | 9            | 13.75          | 15               | 3       | 12          | 15          | 15      | 15           | 15           | 15    | 15                      | 15               |
| B試料純水量 (ml)   | 1回目   | 8.0              | 10      | 10      | 9            | 8.875          | 7                | 2       | 8           | 10          | 8       | 8            | 8            | 10    | 10                      | 9                |
|               | 2回目   | 7.0              | 10      | 10      | 9            | 8.875          | 10               | 2       | 8           | 10          | 10      | 8            | 8            | 10    | 10                      | 9                |
| 取水            | 種類    | 超純水              | イオン交換   | イオン交換   | イオン交換        | 蒸留水            | 超純水              | 蒸留水     | 蒸留水         | 蒸留水         | イオン交換   | 超純水          | 蒸留水          | 蒸留水   | イオン交換                   | イオン交換            |
|               | メーカー  | オムロン             | ミリオア    | EVELA   | ミリオア         | 東洋             | 777C-32          | 東洋      | 東洋          | 東洋          | ミリオア    | ミリオア         | ヤマト科学        | 東洋    | ミリオア                    | ミリオア             |
| 器具            | 種類    | ヒューパケX           | E11x UV | OM-1    | E11x UV      | GS-200         | COO-501          | GS-980  | RF0840NA    | GS-980      | 39-0 SP | RF055        | GS-500       | E11x  | E11x UV10               |                  |
|               | 状態    | 液体               | 液体      | 液体      | 液体           | 液体             | 粉末               | 粉末      | 粉末          | 液体          | 粉末      | A:液体<br>B:粉末 | A:液体<br>B:粉末 | 液体    | 液体                      | 液体               |
| 濃度加量 (g)      | A 1回目 | 1.0              | 1.1     | 1.0     | 1            | 0.5            | 0                | 0.5     | 2           | 1           | 1       | 1            | 1            | 1.0   | 1                       | 1.0              |
|               | A 2回目 | 1.0              | 1.1     | 1.0     | 1            | 0.5            | 0                | 1       | 2           | 1           | 1       | 1            | 1            | 1.0   | 1                       | 1.0              |
|               | B 1回目 | 2.0              | 2.3     | 5.0     | 1            | 2              | 1.7              | 1       | 3           | 2.25        | 2.3     | 5            | 4            | 2.0   | 3                       | 2.0              |
|               | B 2回目 | 2.2              | 2.3     | 3.5     | 1            | 2              | 1.8              | 1       | 3           | 2.25        | 2.3     | 5            | 4            | 2.0   | 3.1                     | 2.0              |
|               | 空1回目  | 1.0              | 1.1     | 1.0     | 1            | 0.5            | 0                | 0.5     | 1           | 1           | 1       | 1/5          | 1            | 1.0   | 1                       | 1.0              |
| 空2回目          | 1.0   | 1.1              | 1.0     | 1       | 0.5          | 0              | 0.5              | 1       | 1           | 1           | 1/5     | 1            | 1.0          | 1     | 1.0                     |                  |
| 濃度加量決定方法      | 電位差測定 | 目視               | JIS通り   | JIS通り   | 電位差<br>塩化物測定 | 塩化物測定          | 下水試験<br>方法参照     | 塩化物測定   | 塩化物測定       | 塩化物測定       | 塩化物測定   | 目視           | 塩化物測定        | 目視    | 目視<br>電位差               | 電位差測定            |
| 調製法           | 調製法   | 調製済み             | 調製済み    | 自社調製    | 自社調製         | 自社調製           | 自社調製             | 調製済み    | 調製済み        | 調製済み        | 自社調製    | 自社調製         | 調製済み         | 調製済み  | 自社調製                    | 自社調製             |
|               | メーカー  | 関東               | 関東      | 和光 特級   |              |                |                  | 和光      | 関東<br>容量分析用 | 和光<br>容量分析用 |         | 関東           | 和光<br>容量分析用  | 関東 特級 | 関東 特級                   | 関東 特級            |
| 通過水'数         | 力価    | 1.0039<br>1.0112 | 1.008   | 0.989   | 0.9257       | 0.996<br>1.001 | 1.0138<br>1.0539 | 1.003   | 1.003       |             | 1.02    | 1.014        | 1.002        | 0.983 | 1.003<br>1.004<br>1.001 | 1.0245<br>1.0158 |
|               | 確認日   | 10/21<br>10/23   | 8/17 製造 | 10/30   | 10/2         | 10/27<br>11/1  | 10/16<br>10/22   |         | 購入時確認       | 10/28       | 10/28   | 10/23        | 10/20        | 10/18 | 10/13<br>10/21<br>10/28 | 9/30<br>10/18    |
| 分析器具          | 調製法   | 自社調製             | 自社調製    | 自社調製    | 自社調製         | 自社調製           | 自社調製             | 調製済み    | 自社調製        | 自社調製        | 自社調製    | 自社調製         | 自社調製         | 自社調製  | 自社調製                    | 自社調製             |
|               | メーカー  | 関東               | 関東 特級   | 純正化学 特級 |              |                |                  | 和光      | 関東<br>容量分析用 | 和光<br>容量分析用 |         | 関東           | 和光<br>容量分析用  | 関東 特級 | 関東 特級                   | 関東 特級            |
| 水浴            | 加熱方式  | 電気               | 電気      | 電気      | ガス           | 自動分析           | 自動分析             | 電気      | 電気          | 電気          | 電気      | ガス           | 電気           | ガス    | ガス                      | 自動分析             |
|               | 加熱温度  | 5                | 4       | 6       |              | 5              | 5                | 3       | 3           | 6           | 6       | 12           | 10           | 9     | 10                      | 5                |
| 三角フラスコ        | 容量    | 300ml            | 300ml   | 300ml   | 200ml        | 300ml          | 300ml            | 200ml   | 300ml       | 300ml       | 300ml   | 200ml        | 300ml        | 300ml | 300ml                   | 300ml            |
| 備考 (感想等)      |       |                  |         |         |              |                |                  | 別記のフラスコ |             |             |         |              |              |       |                         | 濃度加量<br>濃度加量     |

分布状況は以下のとおりとなった(Excel の仕様上、一般的な区間のとり方とは異なる)。

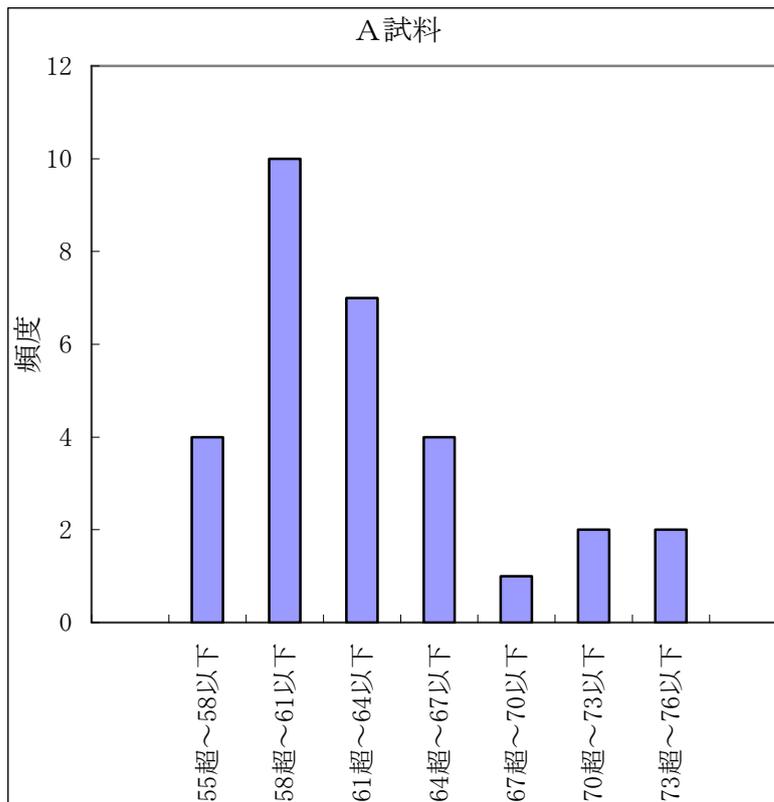


図-1 A 試料の頻度分布

| データ区間    | 頻度 |
|----------|----|
| 55超～58以下 | 4  |
| 58超～61以下 | 10 |
| 61超～64以下 | 7  |
| 64超～67以下 | 4  |
| 67超～70以下 | 1  |
| 70超～73以下 | 2  |
| 73超～76以下 | 2  |

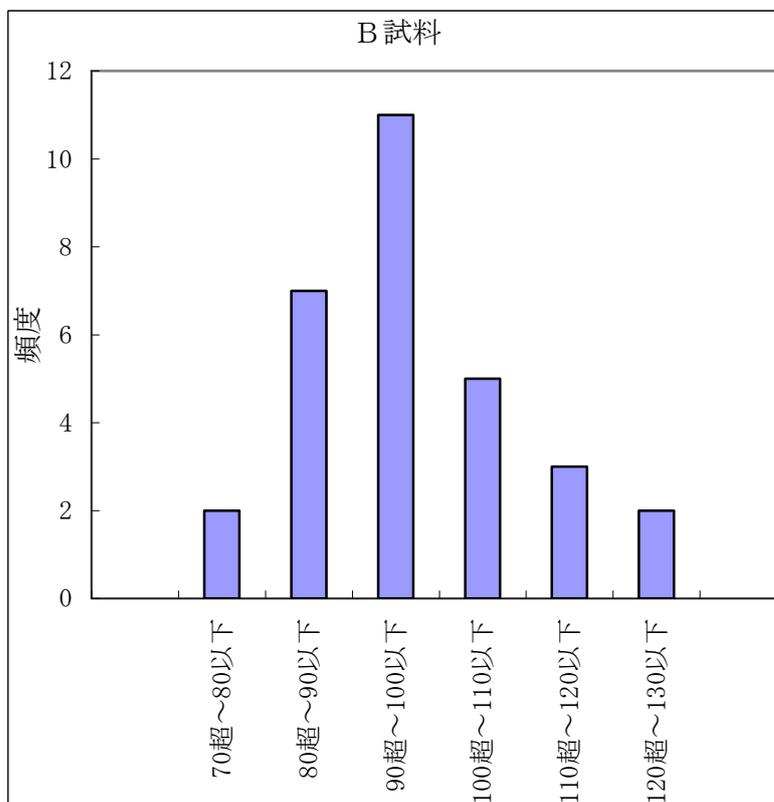


図-2 B 試料の頻度分布

| データ区間      | 頻度 |
|------------|----|
| 70超～80以下   | 2  |
| 80超～90以下   | 7  |
| 90超～100以下  | 11 |
| 100超～110以下 | 5  |
| 110超～120以下 | 3  |
| 120超～130以下 | 2  |

A試料、B試料、試験所間、試験所内の各Zスコアを次に示す。なお、A試料で1点Zスコアが3を超える値があったため、Grubbsの棄却検定を行ったが、除外すべき値にはならなかった。

| No. | A試料    | B試料    | 試験所間   | 試験所内   | No. | A試料    | B試料    | 試験所間   | 試験所内   |
|-----|--------|--------|--------|--------|-----|--------|--------|--------|--------|
| 1   | -0.762 | 0.684  | 0.184  | 1.081  | 16  | 1.131  | 0.845  | 1.036  | 0.456  |
| 2   | -1.458 | -1.786 | -2.207 | -0.956 | 17  | -0.762 | -0.826 | -1.118 | -0.339 |
| 3   | -0.783 | -0.978 | -1.257 | -0.473 | 18  | -1.197 | -0.617 | -1.101 | 0.036  |
| 4   | 0.631  | -0.180 | -0.037 | -0.304 | 19  | 2.937  | -1.738 | -0.512 | -2.716 |
| 5   | 3.024  | 0.171  | 1.167  | -0.956 | 20  | -0.479 | 0.389  | 0.037  | 0.688  |
| 6   | -0.109 | -0.218 | -0.348 | -0.036 | 21  | -0.783 | 1.026  | 0.471  | 1.412  |
| 7   | 0.653  | 0.342  | 0.422  | 0.179  | 22  | -0.631 | 1.501  | 0.938  | 1.796  |
| 8   | -1.131 | 1.482  | 0.733  | 1.983  | 23  | 1.958  | 2.137  | 2.461  | 1.331  |
| 9   | 0.587  | -1.425 | -1.126 | -1.456 | 24  | -0.413 | -0.522 | -0.725 | -0.197 |
| 10  | 0.457  | -0.456 | -0.340 | -0.491 | 25  | -0.435 | 0.133  | -0.168 | 0.429  |
| 11  | -0.435 | 1.339  | 0.872  | 1.563  | 26  | 0.174  | 2.498  | 2.100  | 2.403  |
| 12  | 0.348  | 0.351  | 0.315  | 0.313  | 27  | 1.849  | 2.470  | 2.706  | 1.688  |
| 13  | 0.914  | -0.133 | 0.111  | -0.375 | 28  | 0.109  | -0.190 | -0.242 | -0.098 |
| 14  | 0.392  | 0.560  | 0.512  | 0.491  | 29  | -0.587 | -0.551 | -0.815 | -0.152 |
| 15  | -1.088 | -1.244 | -1.601 | -0.599 | 30  | 0.196  | -0.332 | -0.332 | -0.268 |

複合評価図を作り、各データがどの区画に入るのか調べた。

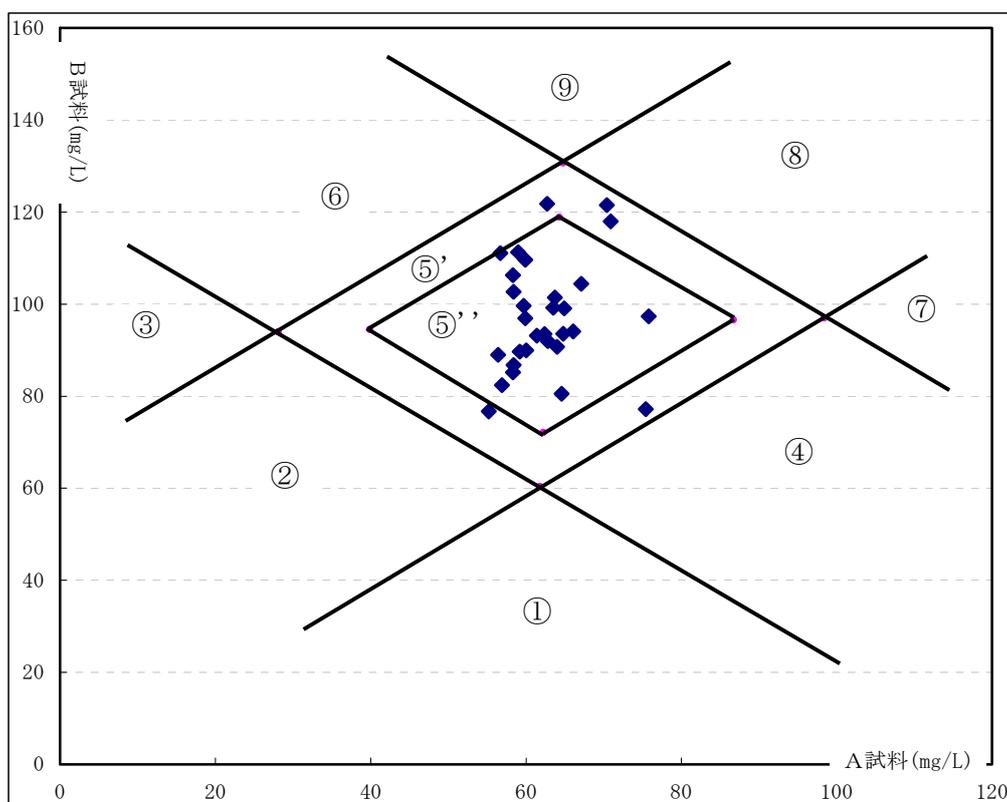


図-3 複合評価図

複合評価図の各区画の意味は以下のとおりである。

### 散布図の9つの区画の評価

| 区画 | 所間変動         | 所内変動                                 | 評 価   |
|----|--------------|--------------------------------------|---|
| ①  | $z \leq -3$  | $z \leq -3$                          | 小さい方に偏りがあり、ばらつきも大きい(A, Bのいずれかに引きずられている場合もある)。 |
| ③  | $z \leq -3$  | $z \geq 3$                           |   |
| ⑦  | $z \geq 3$   | $z \leq -3$                          | 大きい方に偏りがあり、ばらつきも大きい(A, Bのいずれかに引きずられている場合もある)。 |
| ⑨  | $z \geq 3$   | $z \geq 3$                           |   |
| ②  | $z \leq -3$  | $-3 < z < 3$                         | 小さい方に偏りがあるが、ばらつきは少ない。                         |
| ⑧  | $z \geq 3$   | $-3 < z < 3$                         | 大きい方に偏りがあるが、ばらつきは少ない。                         |
| ④  | $-3 < z < 3$ | $z \leq -3$                          | 偏りはないがばらつきが大きい(A, Bのいずれかが大きく離れている場合もある)。      |
| ⑥  | $-3 < z < 3$ | $z \geq 3$                           |   |
| ⑤  | ⑤'           | $2 <  z  < 3$ 又は/及び<br>$2 <  z  < 3$ | 偏りか、ばらつきのいずれか、又は両方に疑わしい点がある。                  |
|    | ⑤''          | $ z  \leq 2$                         | $ z  \leq 2$                                  |

(i) ②、⑧の区画に該当する事業所は次の点に注意する必要がある。

- ・標準溶液の濃度の変化
- ・使用する水、試薬等の汚染
- ・試料の準備操作
- ・計算式の誤り

(ii) ④、⑥の区画に該当する事業所は次の点に注意する必要がある。

- ・個々の容器等の汚染
- ・環境からの汚染
- ・前処理及び準備操作
- ・測定装置の安定性(維持管理の不足)

(iii) ①、③、⑦、⑨の区画に該当する事業所は、偏りもばらつきも大きいので、その原因を十分に究明する必要がある(場合によってはA, Bいずれかの値が大きくずれているために、このような結果になった可能性もある)。

(iv) ⑤'の区画に該当する事業所は、偏り又は/及びばらつきに疑わしい点があるので、(i)、(ii)について留意すること。

(v) ⑤''の区画に該当する事業所は、偏りもばらつきも小さく、技術的に満足しているといえる。

出典：日本環境測定分析協会 技能試験 解説

両試料の分散分析を行った。

両試料の分散分析表

A 試料

|      | 平方和     | 自由度 | 平均平方<br>(分散) | 分散比 (F0) |    | P 値      |
|------|---------|-----|--------------|----------|----|----------|
| 事業所間 | 1612.27 | 29  | 55.60        | 16.21    | ** | 1.16E-11 |
| 残差   | 102.88  | 30  | 3.43         |          |    |          |
| 合計   | 1715.15 | 59  |              |          |    |          |

|       |                      |       |      |
|-------|----------------------|-------|------|
| 平均値   | $\bar{x}$            | 62.56 | RSD% |
| 併行精度  | $\sigma_w$           | 1.85  | 3.0  |
| 再現精度  | $\sigma_L$           | 5.43  | 8.7  |
| 併行許容差 | $D_2(0.95) \sigma_w$ | 5.13  |      |
| 再現許容差 | $D_2(0.95) \sigma_L$ | 15.0  |      |

$D_2(0.95)$  は 2.77 を用いた

B 試料

|      | 平方和     | 自由度 | 平均平方<br>(分散) | 分散比 (F0) |    | P 値      |
|------|---------|-----|--------------|----------|----|----------|
| 事業所間 | 8480.04 | 29  | 292.42       | 31.71    | ** | 1.12E-15 |
| 残差   | 276.65  | 30  | 9.22         |          |    |          |
| 合計   | 8756.69 | 59  |              |          |    |          |

|       |                      |       |      |
|-------|----------------------|-------|------|
| 平均値   | $\bar{x}$            | 97.16 | RSD% |
| 併行精度  | $\sigma_w$           | 3.04  | 3.1  |
| 再現精度  | $\sigma_L$           | 12.28 | 12.6 |
| 併行許容差 | $D_2(0.95) \sigma_w$ | 8.41  |      |
| 再現許容差 | $D_2(0.95) \sigma_L$ | 34.0  |      |

$D_2(0.95)$  は 2.77 を用いた

## 6. 条件の違いによるCOD値の影響

1) 検水量とCOD値の関連を検討したが、明確な傾向があるとは判断できなかった。

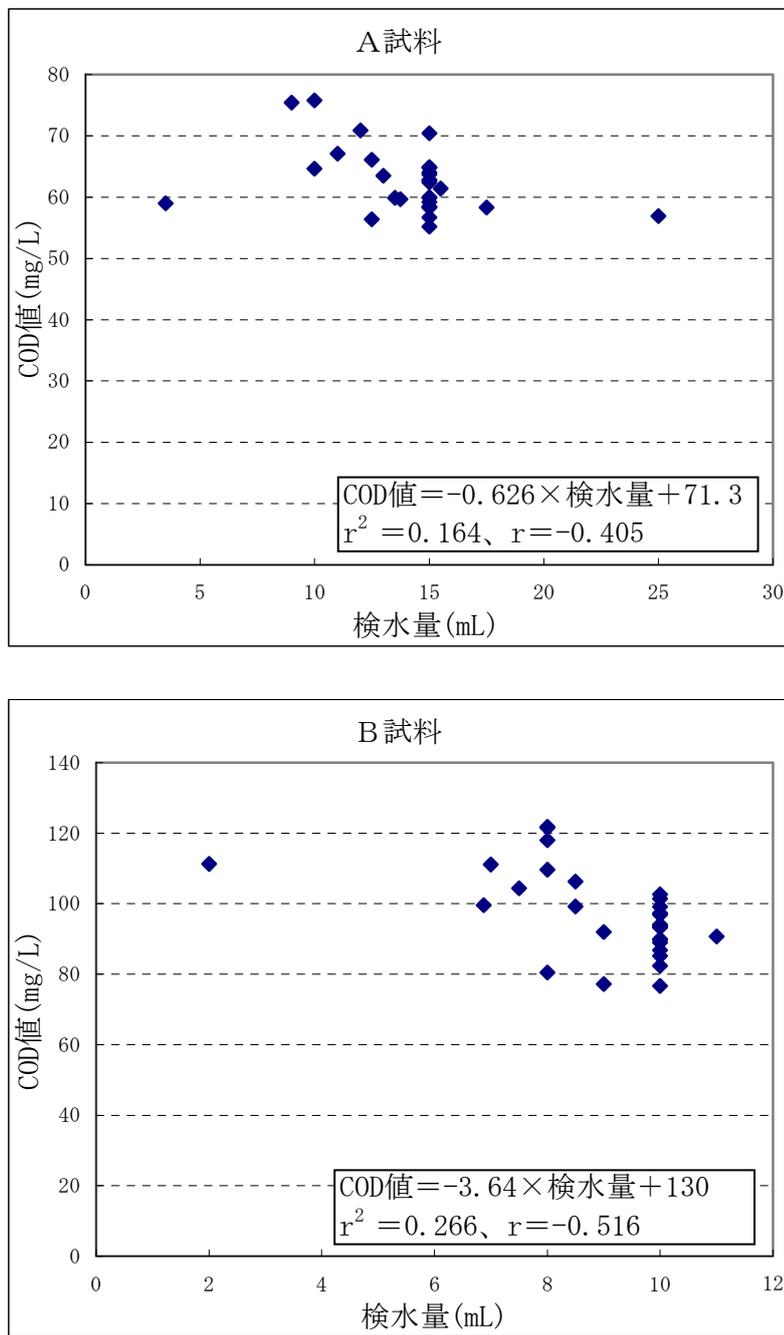


図-4 検水量とCOD値の関係

## 2) 銀の添加量とCOD値の関連

予察実験として、塩分をB試料と同等な濃度にした試料について、添加する銀の量を変えてみたところ、銀の添加量に比例してCOD濃度が上昇する傾向がうかがわれた。

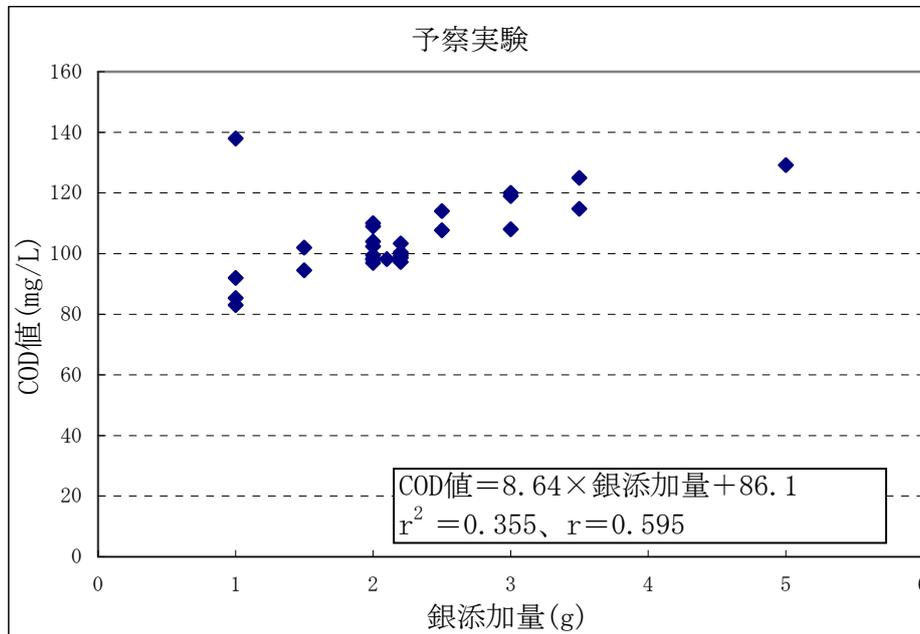


図-5 予察実験における銀添加量とCODの関係  
(塩分濃度はB試料と同等、COD調製濃度は本試験とは異なる)

本番の試験では銀の添加量について、明確な傾向が出ているとは言い難い結果となった。

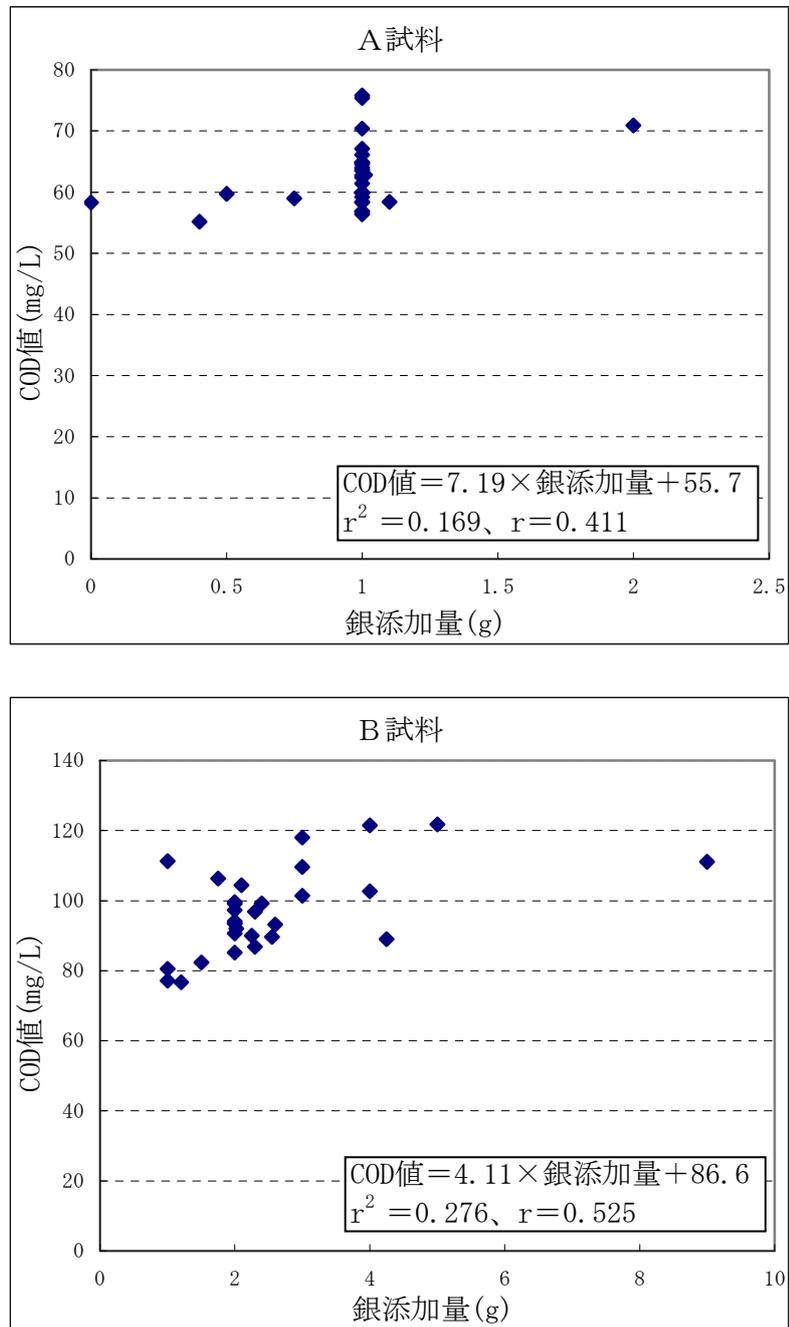


図-6 銀の添加量とCOD値の関係

3) その他の条件の状況

測定値とともに、分析時の条件等を記入してもらったが、これらの条件から測定値に影響を及ぼしている要因は見出せなかった。以下に幾つかの条件について、値の分布を示す。

使用した水

| 上段：A試料 |    | 最小   | 平均    | 最大    |
|--------|----|------|-------|-------|
| 下段：B試料 |    |      |       |       |
| 超純水    | 8  | 55.2 | 62.7  | 75.8  |
|        |    | 76.7 | 96.6  | 121.8 |
| イオン交換水 | 10 | 56.4 | 62.4  | 75.4  |
|        |    | 77.2 | 91.3  | 102.7 |
| 蒸留水    | 12 | 56.7 | 62.7  | 70.9  |
|        |    | 85.2 | 102.4 | 121.5 |

水浴の加熱方法

| 上段：A試料       |    | 最小   | 平均   | 最大    |
|--------------|----|------|------|-------|
| 下段：B試料       |    |      |      |       |
| 電気           | 15 | 56.4 | 62.5 | 75.8  |
|              |    | 82.4 | 99.9 | 121.5 |
| ガス           | 11 | 55.2 | 63.3 | 75.4  |
|              |    | 76.7 | 93.2 | 121.8 |
| 自動分析<br>(電気) | 4  | 59.7 | 60.6 | 62.8  |
|              |    | 92.0 | 97.8 | 106.3 |

三角フラスコの容量

| 上段：A試料  |    | 最小   | 平均   | 最大    |
|---------|----|------|------|-------|
| 下段：B試料  |    |      |      |       |
| 300ml 容 | 26 | 56.4 | 62.5 | 75.8  |
|         |    | 80.5 | 98.2 | 121.5 |
| 200ml 容 | 4  | 55.2 | 62.9 | 75.4  |
|         |    | 76.7 | 90.2 | 121.8 |

その他の条件については、以下に回答数のみ示す。

使用した銀の種類

|                      |    |
|----------------------|----|
| 硝酸銀                  | 26 |
| 硫酸銀                  | 2  |
| A 試料:硝酸銀<br>B 試料:硫酸銀 | 1  |
| 不明(無記入)              | 1  |

添加時の銀の状態

|                    |    |
|--------------------|----|
| 粉末                 | 5  |
| 液体                 | 23 |
| A 試料:液体<br>B 試料:粉末 | 2  |

銀添加量の決定方法

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 目視                       | 12 |
| 塩化物イオン測定                 | 9  |
| 電位差測定                    | 3  |
| 目視・EC 測定併用               | 1  |
| 電位差・Cl <sup>-</sup> 測定併用 | 1  |
| JIS・下水試験法通り              | 4  |

過マンガン酸カリウム溶液の調製方法

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 粉末から自社調製                 | 14 |
| 調製済製品を使用<br>(希釈のみで使用を含む) | 16 |

しゅう酸ナトリウム溶液の調製方法

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 粉末から自社調製                 | 22 |
| 調製済製品を使用<br>(希釈のみで使用を含む) | 8  |

## 7. まとめ

COD (Mn 法)の分析は、各事業所において分析し慣れていることより、分散分析の結果が示すよう、A 試料、B 試料とも事業所内のばらつきが小さい結果となった。また、塩分の高いB 試料に対しては銀の添加量の違いもあり、A 試料に比べると事業所間のばらつきが大きい結果となったが、大半の事業所は偏り、ばらつきも小さく、技術的に満足している結果であった。

実験を検討する委員が一新したため、基本的な項目から始めることとなったが、今回得られた知見を基に、より高度な共同実験を模索していきたい。

## 参考資料

- ・ 詳解 工場排水試験方法 改定 4 版、日本規格協会
- ・ 技能試験結果の評価方法、日本環境測定分析協会 [https://prc.jemca.or.jp/jis\\_q\\_43\\_1.php](https://prc.jemca.or.jp/jis_q_43_1.php)
- ・ 分析技術者のための統計的方法 第 2 版、日本環境測定分析協会