

平成29年1月5日

第104回水質クロスチェック結果報告

クロスチェック研究委員会

第104回水質クロスチェック結果を12月9日の当委員会で取りまとめましたので、報告いたします。

分析項目は、従来同様化学的酸素要求量(COD)、生物化学的酸素要求量(BOD)、浮遊物質(SS)、水素イオン濃度(pH)、の4項目とし47事業所参加のもと、10月28日午前10時をスタートとして実施されました。

本クロスチェックは、第104回クロスチェック研究実施要領に法り分析され、その結果は平成28年6月改定の「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」とに従いました。

分析項目	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	45	3	42	139.2	20.4	200.4~78.0	14.6
BOD	37	2	35	105.6	12	141.6~69.6	11.3
SS	45	1	44	250.5	14	292.5~208.5	5.6
pH	44	6	38	7.7	0.2	8.30~7.10	0.03

棄却データ数は、1社ダブルカウントがある為、1社1カウントとした。

1. 検討結果の集計

1).COD(報告データ45、棄却データ3、集計データ42)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数合計
棄却	(1)	測定値に決定的影響を与える要因(分析日、分析方法等)がまもられてない。	1	4
	(3)	滴定過マンガン酸カリの滴定値が3.5~5.5をはずれた。	1	
	(5)	管理滴定値が0.25mlをこえた。	2	
要注意	(1)	平均値が±3σをはずれた。	1	8
	(4)	計算ミス。	3	
	(7)のア	過マンガン酸カリのファクターは小数点以下3桁表示	1	
	(7)のイ	有効数字3桁で、少数点以下1桁で報告	1	
	(8)のア	JISの丸め方を採用する。	1	
	(10)	使用水の管理滴定値が0.2mlを超え、0.25ml以下のもの。	1	

棄却件数は、個別件数でカウントしている。

2).BOD(報告データー37、棄却データー2、要注意データー35)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数合計
棄却	(1)	測定値に決定的影響を与える要因(分析日、分析方法等)がまもられてない。	2	3
	(2)	計算方法がよく分からない	1	
要注意	(4)	計算ミス。	3	16
	(6)	報告事項が不十分	2	
	(7)のオ	D0の平均値は、2桁で報告	2	
	(7)のカ	D0の消費率は、2桁目を切り捨て1桁で報告	2	
	(8)のア	JISの数値の丸め方を採用する。	1	
	(8)のイ	有効数字3桁で、少数点以下1桁で報告する	1	
	(11)	30<D0の消費率が>40%及び70<D0の消費率>75%未満のもの	2	
(12)	希釈水の5日間の酸素消費量が0.2ml/lをこえるもの	3		

棄却件数は、上記同様個別件数でカウントしている。

3).SS(報告データー45、棄却データー1、集計データー44)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数合計
棄却	(1)	測定値に決定的影響を与える要因(分析日、分析方法等)がまもられてない。	1	2
	(4)	ろ過乾燥後の浮遊物質の質量が2mg未満のもの	1	
要注意	(4)	計算ミス。	2	6
	(5)	入力ミス	1	
	(6)	報告事項が不十分	1	
	(7)	各分析値は、少数点3桁目を切り捨て、小数点以下2桁で報告	2	

棄却件数は、個別件数でカウントしている。

4).pH(報告データー44、棄却データー6、集計データー38)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数合計
棄却	(1)	測定値に決定的影響を与える要因(分析日、分析方法等)がまもられてない。	2	10
	(2)	検定に合格した pH 測定器を使用していない	5	
	(3)	pH 標準液が法にかなった使用方法がとられていない	3	
要注意	(1)	平均値が±3σをはずれた。	2	20
	(5)	入力ミス	5	
	(6)	報告事項が不十分	7	
	(8)	JIS の数値の丸め方を作用する。	1	
	(9)	実施要領に示されている注意事項が守られていない	5	

棄却件数は、個別件数でカウントしている。

2 集計結果の考察

イ.棄却事項

今回第104回のクロスチェック分析の特徴は、4項目の分析を通じてのべ棄却件数が19件(1試料の中に、棄却が複数あり)と非常に多かったことです。

棄却に値する各項目は、分析する時それらに該当した行為・要因があった場合には、その分析データーに信頼性等がなくなり、不採用となってしまいう項目です。

せっかく手間暇掛けて分析したデーターが不採用になるとは悲しい限りです。

今後は、この棄却項目に該当せぬよう参加者募集時の協会への参加返信の通知の時、自社のクロスチェック分析に使用する機器類の検定状況及び分析開始時間が守れるかの作業時間の融通性を十分考慮の上、参加されますようお願い申し上げます

ロ.要注意事項

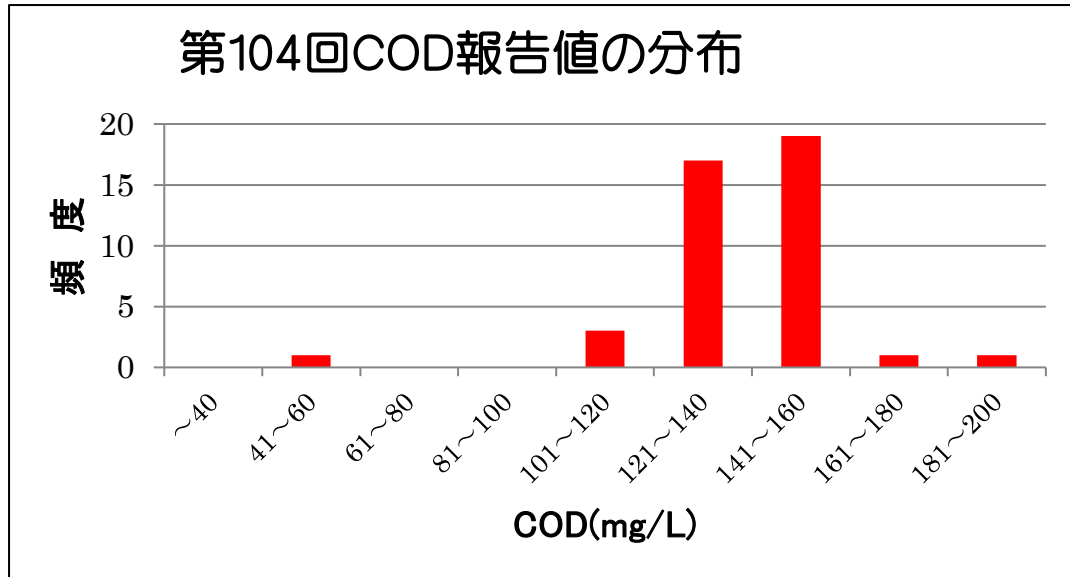
要注意事項については、相変わらず単純ミスによる指摘が発生しております。

お願いですが、クロスチェック参加会員の皆様このクロスチェック分析を行う前に是非、「クロスチェックデーター棄却・要注意基準」を一読の上、分析及びデーター処理に入ることをお進めいたします。

3.各累積度数とその説明

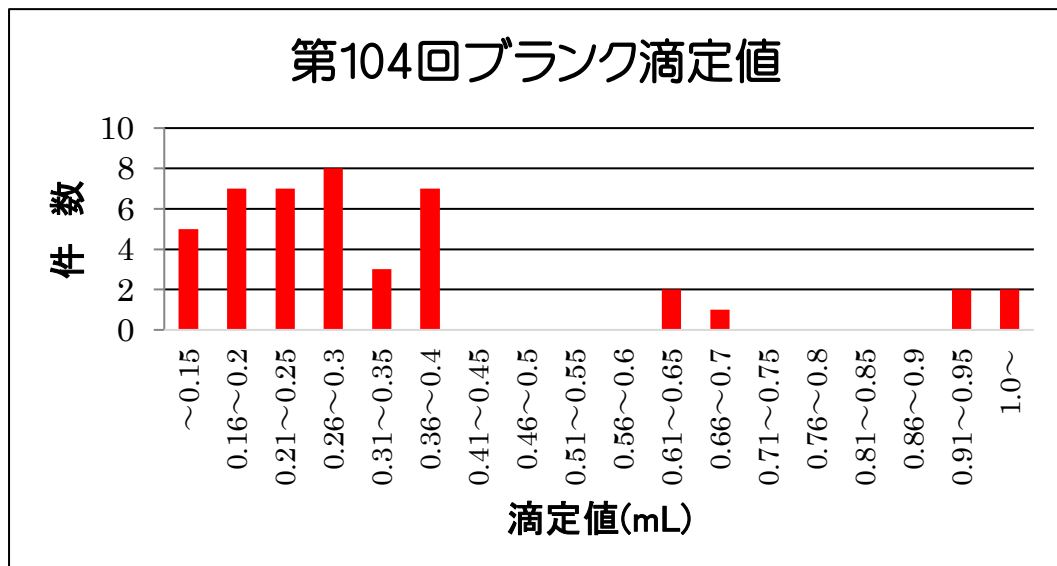
3-イ.COD 関係

I.COD 報告値の分布



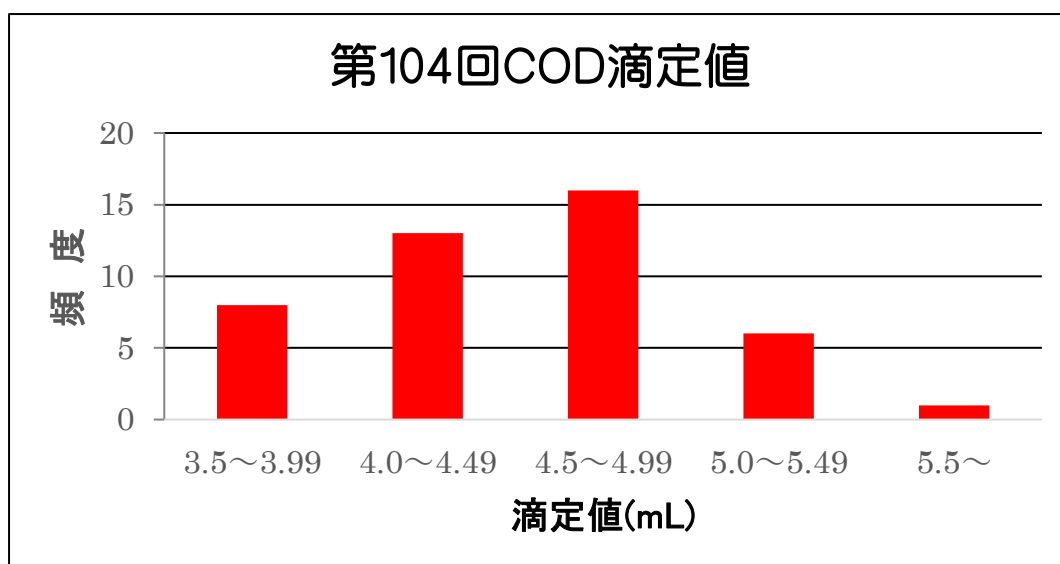
この解析図は、3件の棄却データを除いた42件を集計した分布図です。この分布によれば、平均は140mg/l程度なるも、頻度は160mg/l程度が多くそこをピークとした山で、このピークから $\pm 3\sigma$ 以上外れた分析機関においては、その外れた原因を調査する必要があります。

II.COD ブランク値の分布



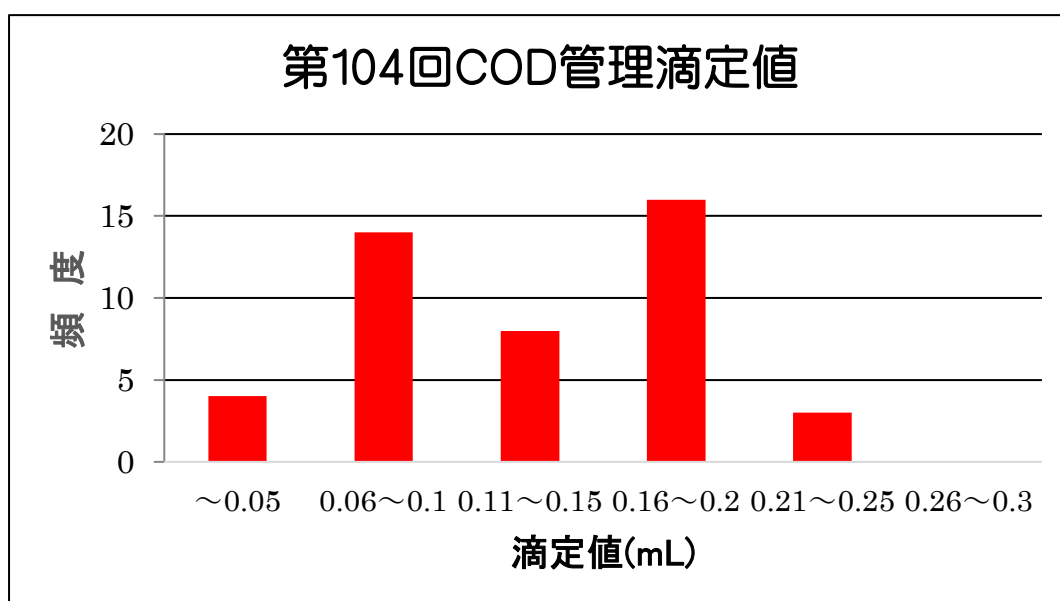
この解析図から見ると、ブランク値 0.25ml 程度が妥当であり、これより外れて 1ml 前後及びそれ以上のブランク値は、水及び使用器具の汚染、30 分間の湯せん上での試料中への汚染等が考えられます。

III.COD 平均滴定値の分布



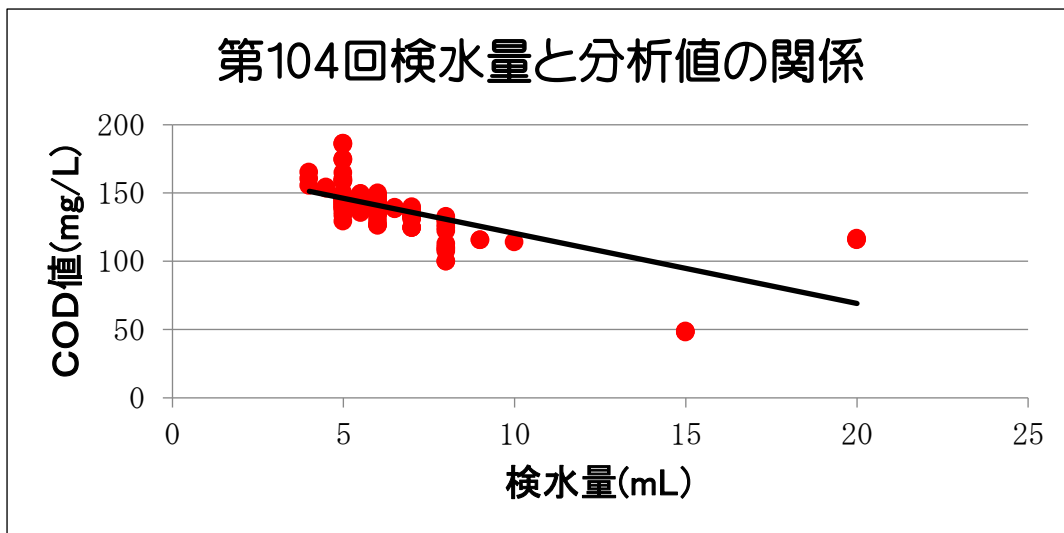
この分布図をみますと、4.5~4.9ml を頂点として殆どの分析機関が基準の 3.5~5.5ml の内におさまっております。 今後も、この調子で毎回の参加をお願い申し上げます。

iv.COD 管理滴定値の分布



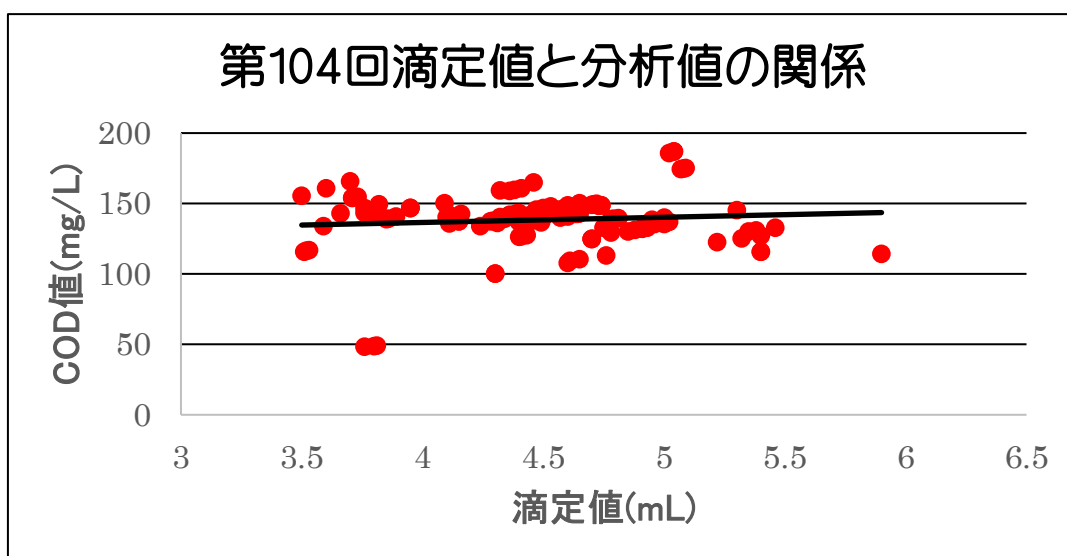
一般的にこの滴定値が高い場合は、器具、水、試薬等の汚染(有機物)が第1原因です。
器具、水、試薬等の管理を十分して下さい。

v. 検水量と分析値の関係



今回の COD150mg/l 前後の場合、検水量が多くなると COD 値が低くなる緩い逆比例の傾向にあります。

ただし、COD が一桁程度の非常に低値の場合の検水量の採取量は 100ml です。



このグラフは、今回第104回の COD の平均値と滴定値の関係を表したものです。
このグラフを見ますと、大多数の分析機関においては滴定値 3.5~5.5ml の範囲の基準

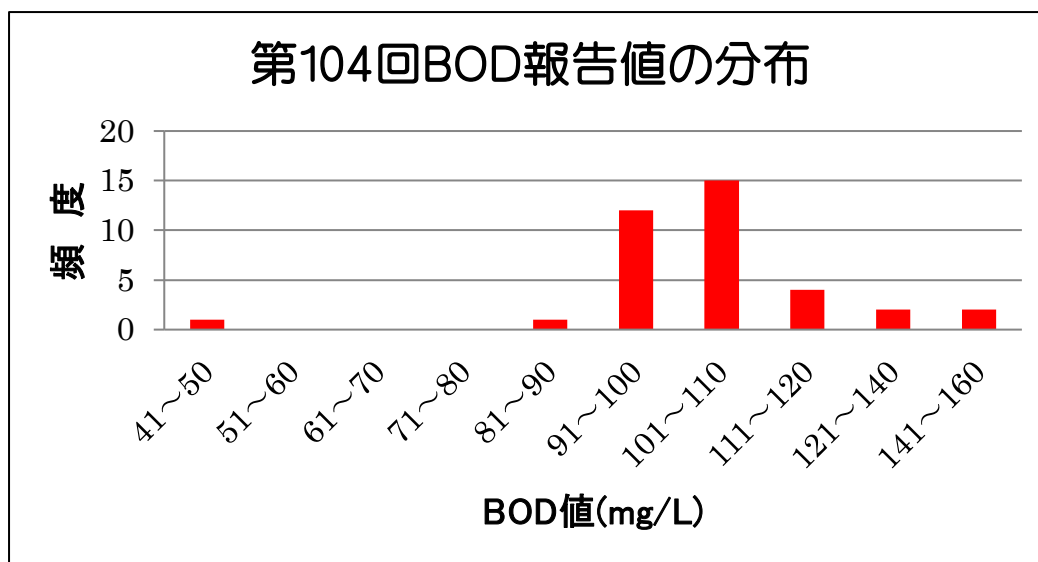
が守られておりますが、1件滴定値が5.9mlの分析機関がありました。

次回以後のクロスチェックでは、これに注意して分析の程お願いいたします。

尚、滴定値は3.5ml以上と正常なるも、COD値が約50mg/lとマイナス3σ以下の分析機関もありました。

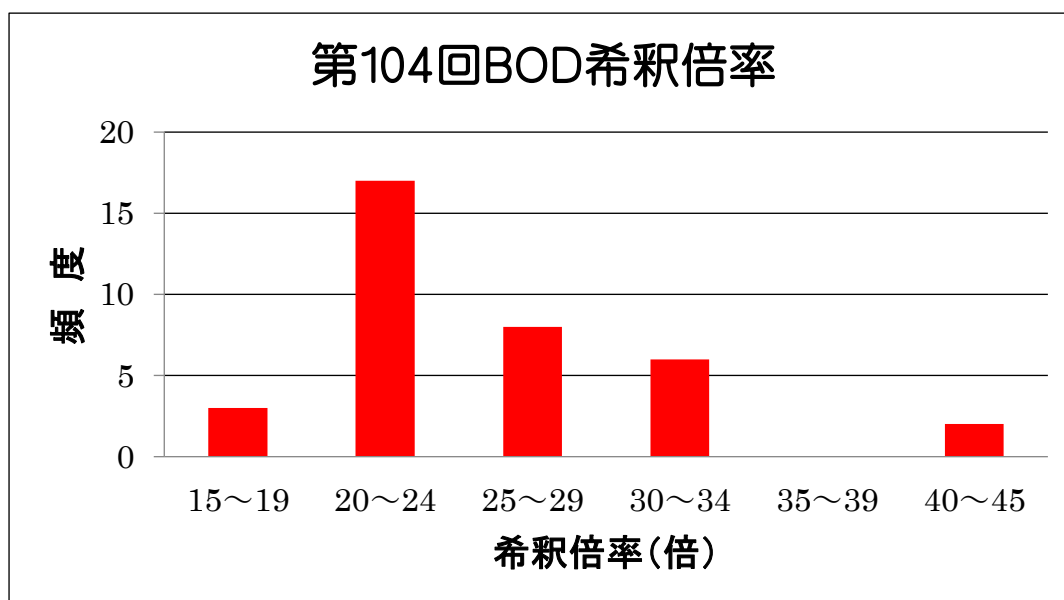
これら滴定値の基準オーバーと分析値のマイナス3σ以下で報告された分析機関は今回の経験を糧として、次回以後に生かされることをお願いいたします。

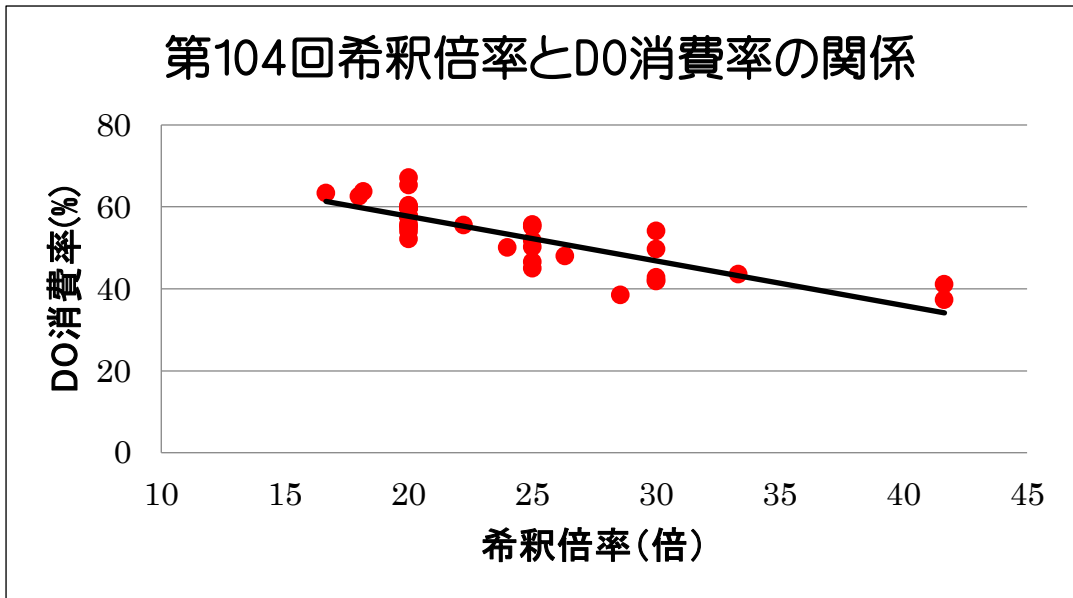
VI.BODの分布



BODの分布は、この分布図の通りで、110mg/l前後をピークとした山となっております。この図で±3σをはずれた分析機関におかれましては、その原因を調査して次回に生かすようお願い申し上げます。

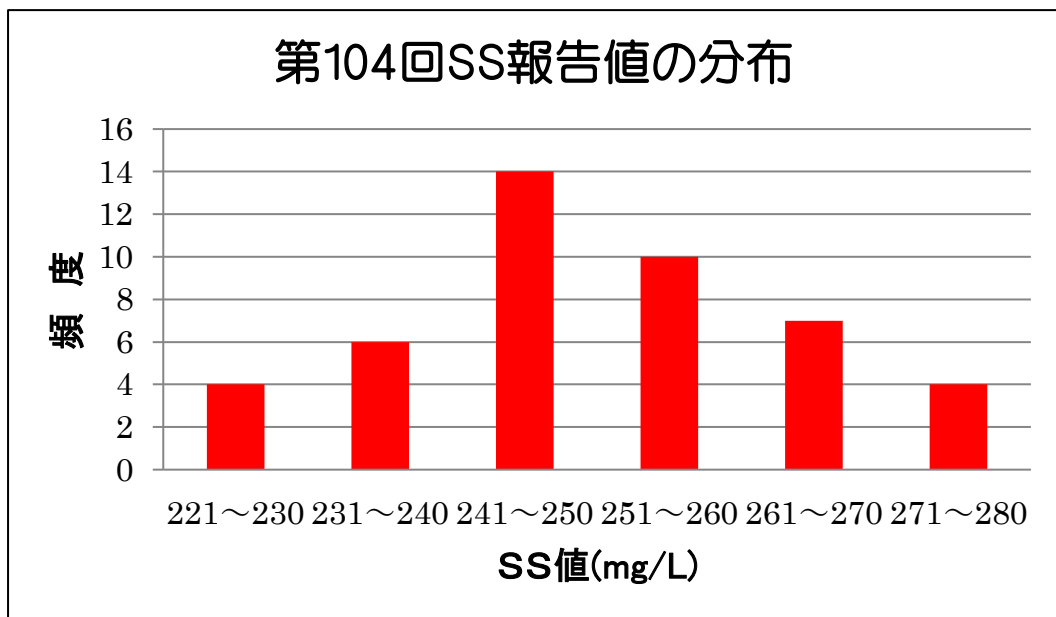
VII.BOD希釈倍率とその件数及び希釈倍率とD_o消費率の関係

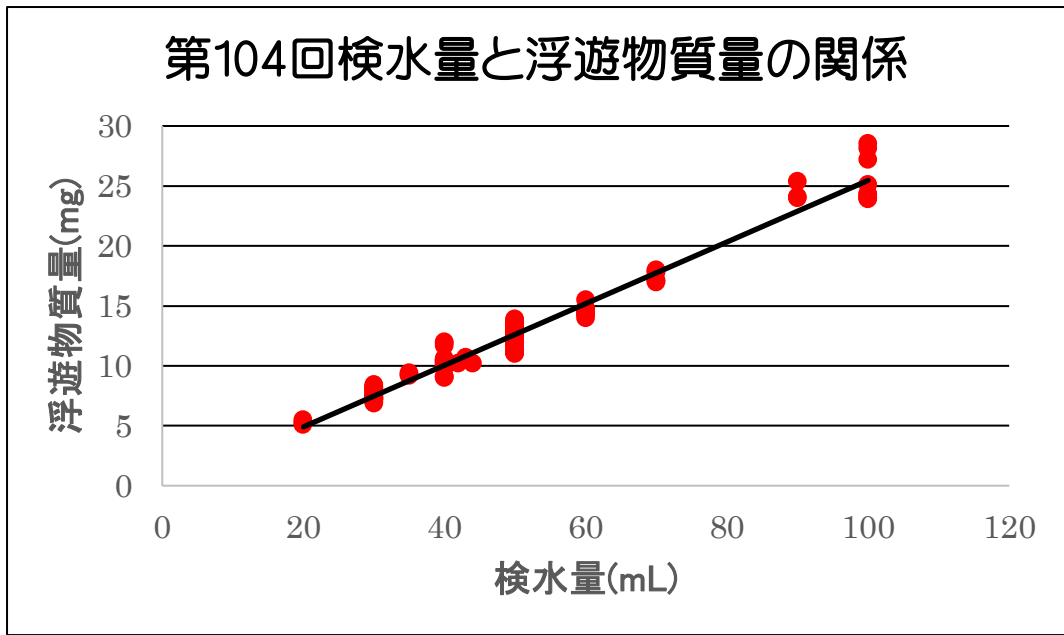




今回の分析では、希釈倍率が20～24が17件強でした。そして、希釈倍率とDO消費率の関係では、逆比例の関係にあります。その内容は、DO消費率(%)は約40～60%程度、希釈倍率では20～30に集中しているのが分かります。

VIII.SSの分布及び検水量と浮遊物質質量の関係

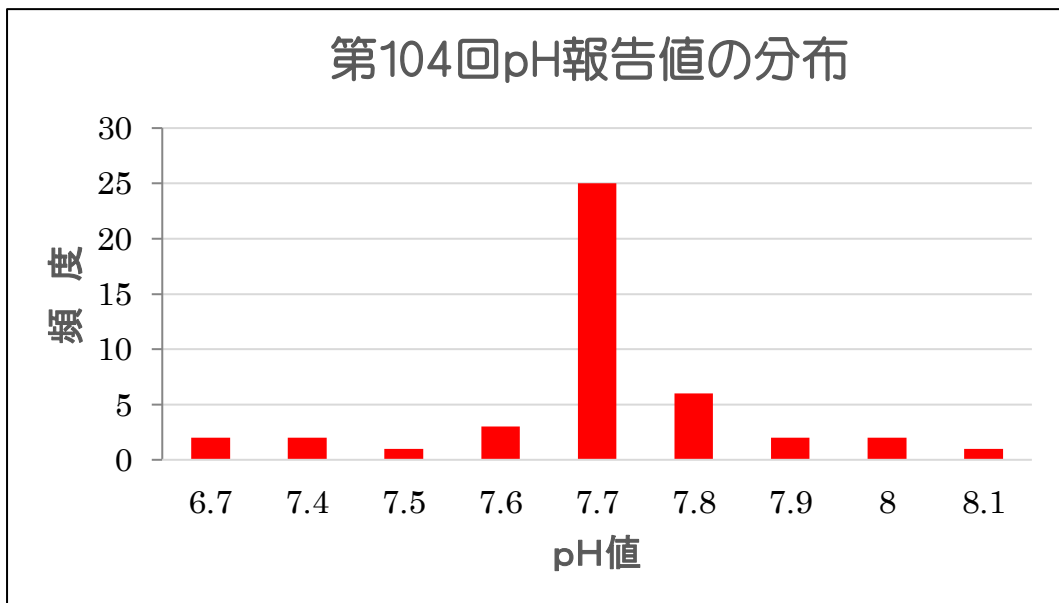


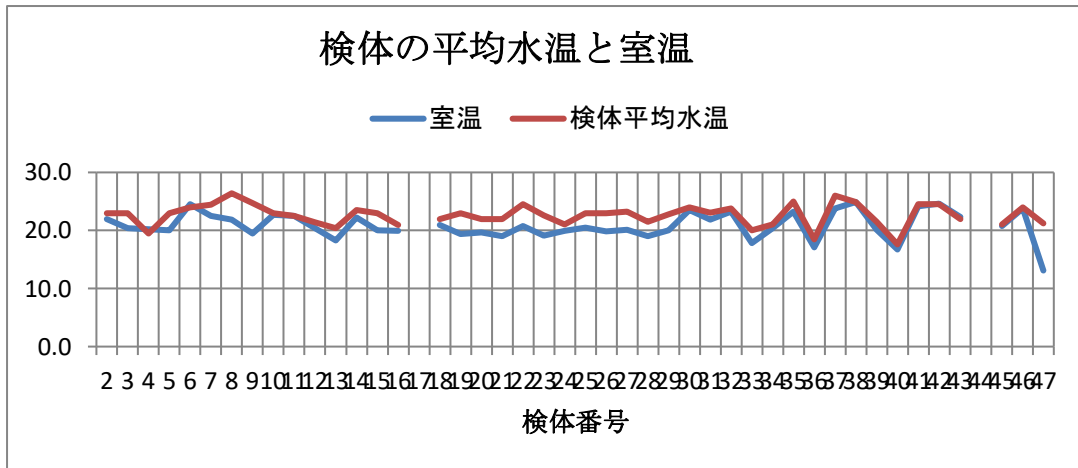


SS の分布は、250mg/l 前後をピークに全てのデータが $\pm 3\sigma$ 以内にあり非常に良好な結果となっております。

尚、検水量と浮遊物質質量の関係及び SS 検水量と件数の関係は、図のとおりで特に、検水量と浮遊質量の間には強い相関関係になっていることが分かります。

IX.pH の分布





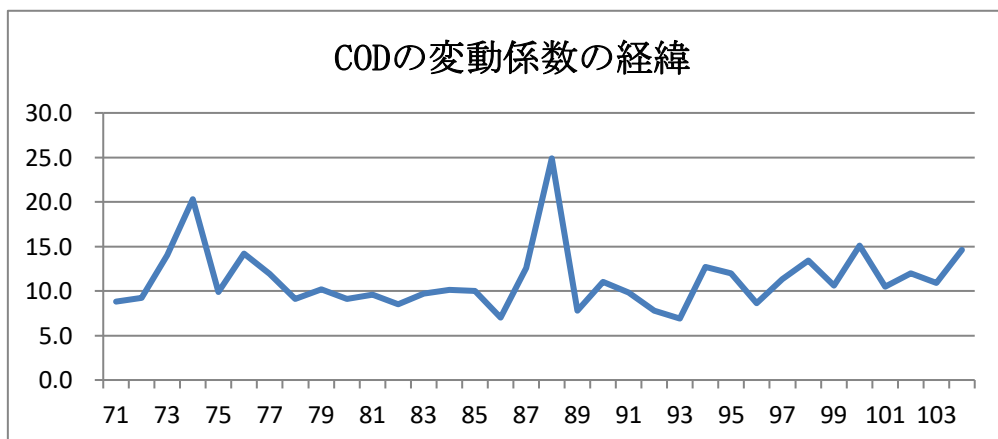
pH の分布は、7.8 を頂点に $\pm 3\sigma$ 以内と胸を張りたい所、惜しくも1件外れがありました。低い値に出た分析機関様は、低かった原因を調査して次回以後の分析に生かして下さい。

尚、検水温と室温の関係では、室温に戻す苦勞が伺えるようなグラフになっております。

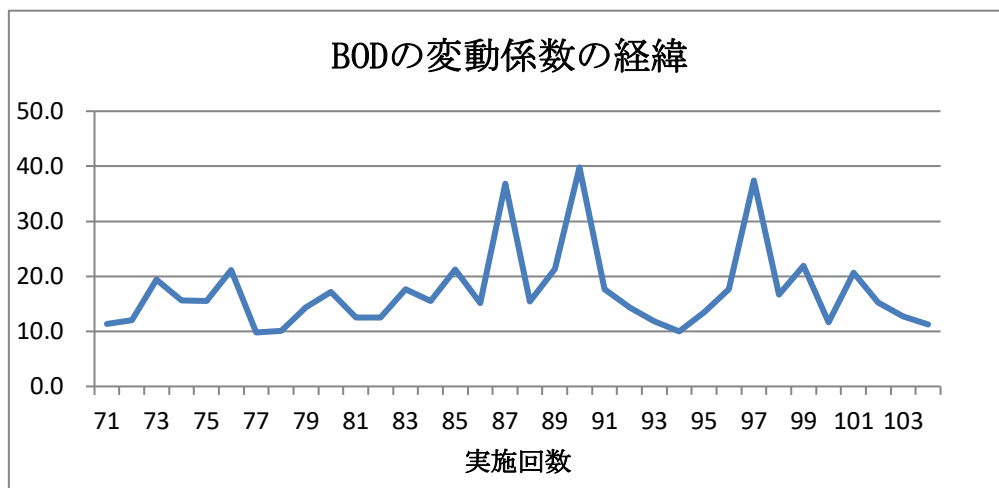
このグラフ中で途中欠けている所は、おしくも棄却となったものです。

4.各分析項目の変動係数の推移

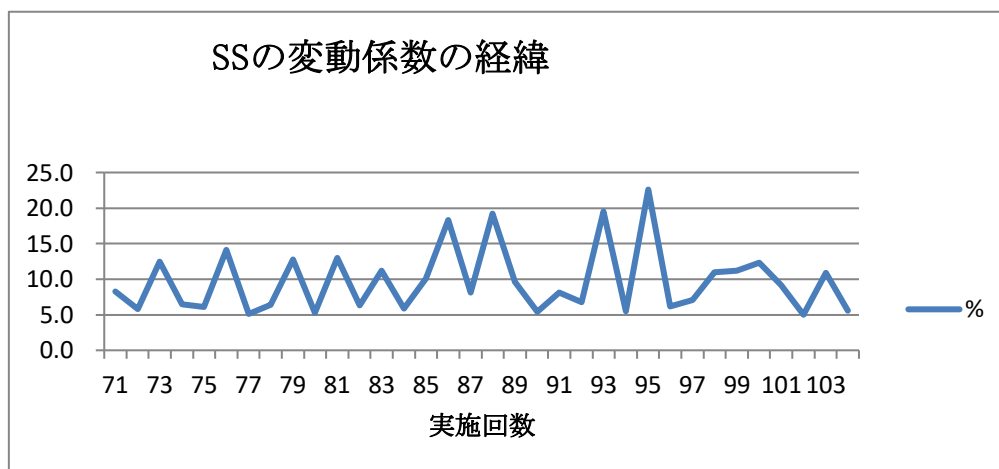
4-イ.COD



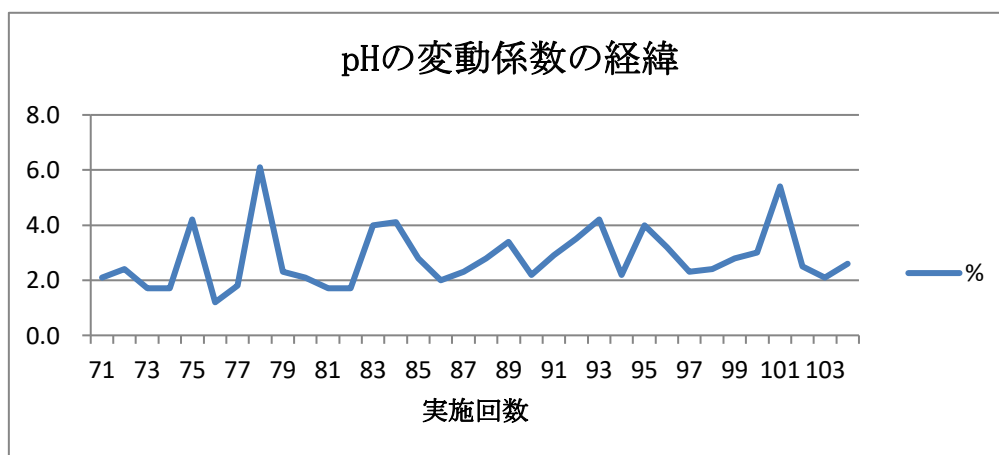
4一ロ.BOD



4一ハ.SS



4一二.pH



これら4分析項目の変動係数においては、特に目立ったものになっておりませんでした。

5.まとめ(気付いた点)

1). 今回、新規に加入したと思われる分析機関が何社かありました。

その何社かの分析機関が、新規の為か非常に苦勞して分析し、作業時間をやり繰りして分析時間を捻出し、これらの苦勞の様が見て取れる報告書がありました。

ただし、新規の為か内容的には今一でしたが、今回の貴重な経験を次回、又その次の回・・・に活かして、クロスチェック分析のベテランとなって下さい。

2). pH 報告書において、毎回具体的に指摘している pH 分析時刻の未記載が今回も発生しております。

ただし、前回に比較して未記載が微減でした。(前回 16%が今回 13%)

報告する前、報告書の色塗り欄に未記載がないか記入例を見ながら確認して下さい。

このクロスチェック分析は、一つの分析試料を県下分析希望会員に発送して、同一条件、同一方法と決められたデーター整理方法等を通じて協会に報告します。

報告された協会では、それを統計解析して、参加各社が県下参加各社中で自分が、どのレベルにあるか確認する目的を持っております。

これらのデーター処理条件等を列記したのが「クロスチェック・データー棄却・要注意基準」なる小冊子です。

この小冊子は、県環境保全協会のホームページ中にあり、これを十分利用して、棄却等の指摘件数の減少に努めて下さい。

6.その他

報告の最終に際し、毎日が時間との勝負の中このクロスチェック分析に参加して頂いた会員事業所様にお礼申し上げます。

そして、新規に参入したと思われる事業所様、今回をバネとして次回以後の活躍を願っております。

最後になりましたが、分析試料の作成とクロスチェック研究報告書の集計と、検討作業に参加されたクロスチェック委員の皆様にご挨拶いたします。

ありがとうございました。

以上

(クロスチェック委員長 河西 玉司)