

平成29年 8月 15日

第105回クロスチェック結果報告

クロスチェック研究委員会

第105回クロスチェック結果が7月21日の当委員会でまとまったので、報告いたします。

分析項目は、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、前回より5事業所多い52事業所参加のもと、6月30日午前10時を分析スタートとして実施されました。

本クロスチェックは、第105回クロスチェック研究実施要領に基づき分析され、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」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	49	1	48	247	27.7	164~331	11.2
BOD	42	2	40	283	40.9	161~406	14.4
SS	51	1	50	285	44.4	152~418	15.6
pH	46	0	46	6.8	0.2	6.2~7.4	3.0

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49、棄却データ1、集計データ48)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数合計
棄却	(5)	使用水の管理滴定値が、0.25mlを超えている	1	1
要注意	(1)	平均値が±3σをはずれた	1	10
	(2)	測定がn=3でない	1	
	(4)	計算ミス	1	
	(5)	入力ミス	2	
	(7)のウ	分析値は、3桁目を切り捨て、少数点以下2桁表示	3	
(8)のイ	有効数字は3桁で、小数点以下1桁報告	2		

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42、棄却データー2、要注意データー40)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数合計
棄却	(1)	分析日が守られていない	1	2
	(2)	計算方法がよくわからない	1	
要注意	(2)	測定が $n = 2$ でない	1	11
	(4)	計算ミス	3	
	(5)	入力ミス	1	
	(7)のオ	DOの平均値は、少数点以下3桁目を切り捨て、2桁表示	2	
	(12)	使用水の管理滴定値が、0.2ml を超え 0.25ml 以下	4	

棄却件数は、個別件数でカウントしている。

3)SS(報告データー51、棄却データー1、集計データー50)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数合計
棄却	(1)	分析日が守られていない	1	1
要注意	(1)	平均値が $\pm 3\sigma$ をはずれた	1	9
	(5)	入力ミス	1	
	(7)のイ	分析値は、3桁目を切り捨て、少数点以下2桁表示	2	
	(8)のイ	有効数字は3桁で、小数点以下1桁報告	3	
	(10)	試料ろ過乾燥後の浮遊物質の重量が 5mg 未満	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46、棄却データー0、集計データー46)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数合計
棄却			0	0
要注意	(5)	計算ミス	1	5
	(6)	報告事項が不十分	1	
	(8)のイ	有効数字は3桁で、小数点以下1桁報告	2	
	(10)	pH計の校正日時が、試料のpH測定時に行われていない	1	

2 集計結果の考察

1) 棄却事項

第105回のクロスチェック結果の棄却件数は、COD 1件、BOD 2件、SS 1件の合計4件でした。分析日が守られていないものがありましたが、時間経過により試料が変化してしま

う場合もありますので、分析日は必ず守るようにしてください。また、使用水は分析に大きな影響与える要因の1つですので、日頃からしっかりと管理された水を使用するようにしてください。

2) 注意事項

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。

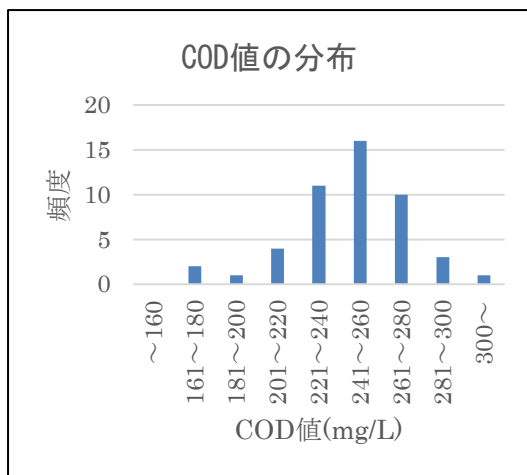
注意事項は、棄却事項の用件までは至りませんが、その時の条件においては分析値に影響を与える要件が列挙されています。

分析は的確に行われているのに、報告書の記入をミスしたのではつまらない話になってしまいますので、チェック体制を強化し、単純なミスをしないように努めてください。

3. 各累積度数とその説明

1) COD 関係

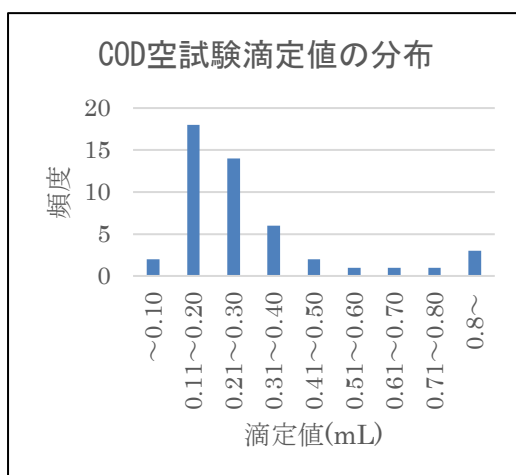
I. COD 報告値の分布



解析図は、1件の棄却データを除いた48件を集計した分布図です。この分布によれば、平均は計算上247mg/l程度です。

このピークから±3σ以上外れた事業所があります。該当する事業所は、外れた原因を調査する必要があります。

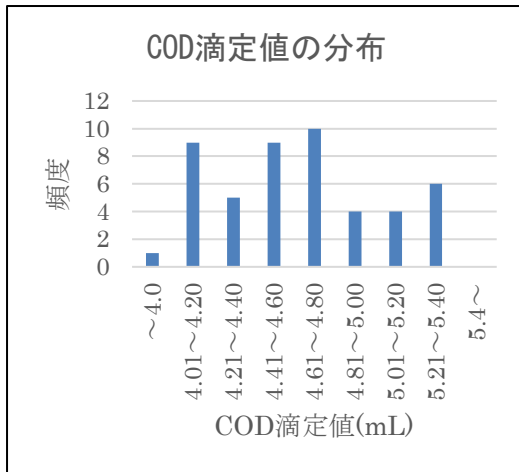
II. COD ブランク値の分布



解析図から見ると、空試験滴定値は0.4ml以下が多く、これより外れて1ml前後及びそれ以上の空試験滴定値を示す事業所は、試薬調整、水及び使用器具の汚染、30分間の湯せん上での問題が考えられます。つまり、過マンガン酸カリを分解する物質が空試験の中に、含まれていることです。

実際、ビュレットで過マンガン酸カリを滴下した場合、わずか一滴程度で過マンガン酸カリの赤色になってしまいます。それを念頭に高い値が出た事業所は、十分な注意して下さい。

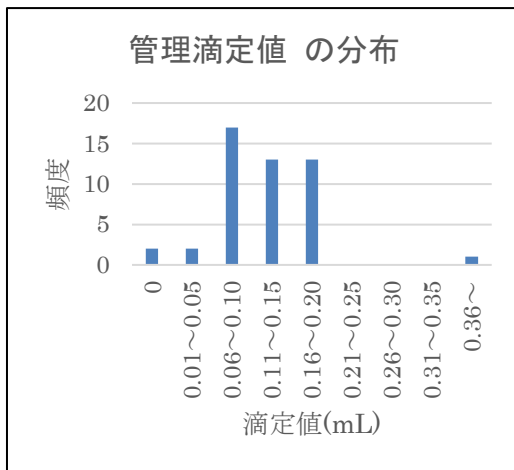
III.COD 平均滴定値の分布



この分布図をみますと、4.61~4.8ml を頂点としてほとんどの事業所が基準の 3.5~5.5ml の内におさまっております。

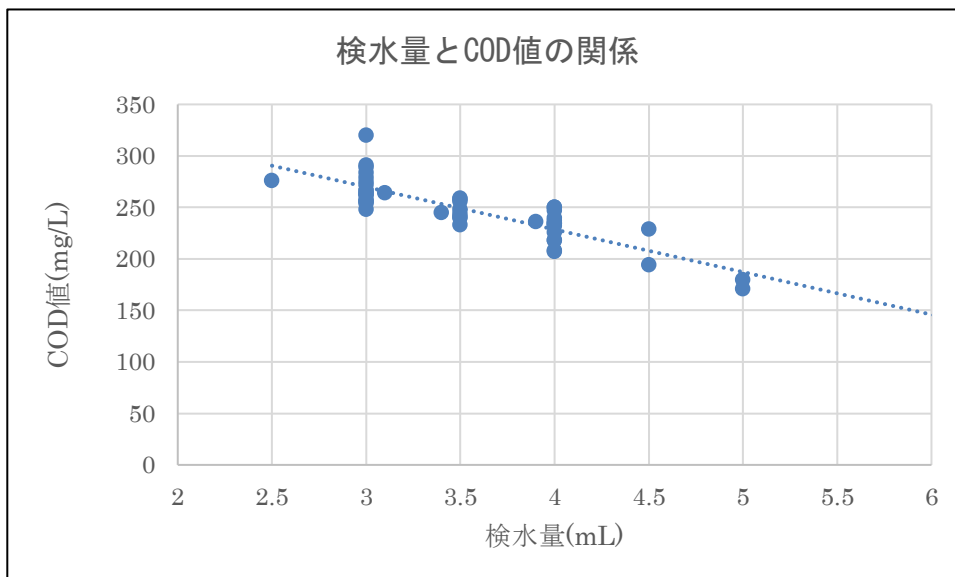
しかし、「VI.COD 滴定値と COD 値との関係」の結果を見ますと、滴定値 3.5~5.5ml の間での COD 値にも変動が見られますので、滴定値としてはできる限り 4.5~5.0mL となることを考慮しなければならぬと思います。

iv.COD 管理滴定値の分布



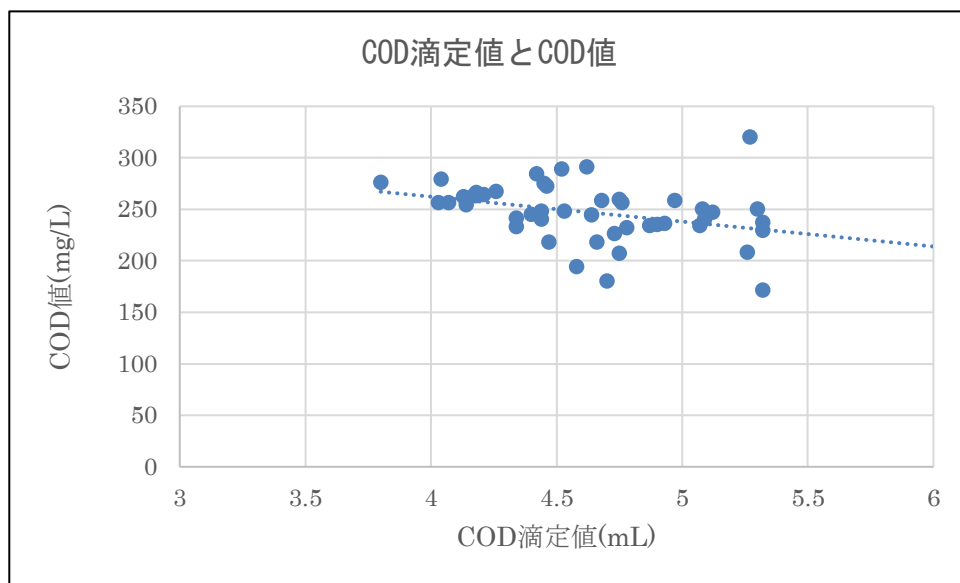
一般的にこの滴定値が高い場合は空試験滴定値同様、器具、水、試薬等の汚染(無機物等)が第1原因です。器具、水、試薬等の管理を十分して下さい。

v.検水量と分析値の関係



CODの検水量とCOD値を見ますと、検水量が多くなるとCOD値が低くなり、緩い逆比例の傾向にあります。「Ⅲ.COD平均滴定値の分布」でも記載しましたが、滴定値を4.5～5.0mLになるような検水量を選択することにより適切なCOD値を得ることができると思います。

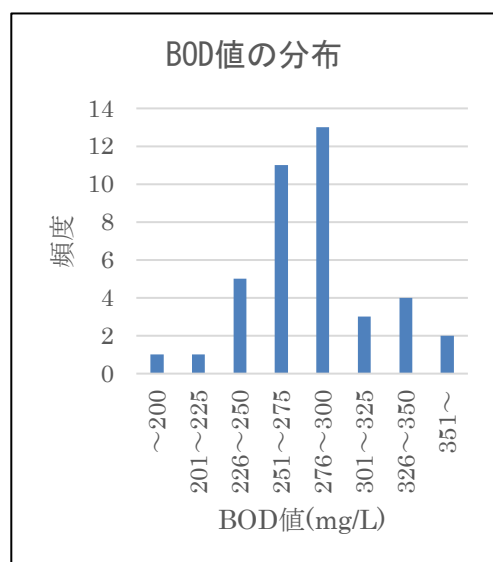
VI.COD 滴定値と COD 値との関係



COD 滴定値と COD 値の関係は、上記のとおりで前回クロスチェックと同様な傾向を示しています。3.5～5.5mLの間でも、COD 値は変動しておりますので、繰り返しになりますが、検水量の調整により 4.5～5.0mL の滴定値範囲にすることが必要だと考えます。

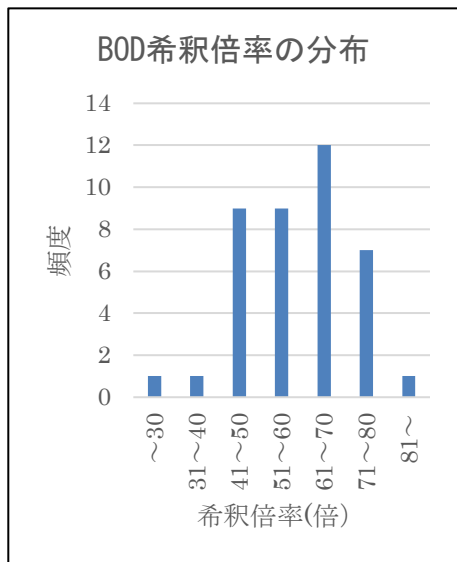
2) BOD 関係

I .BOD 報告値の分布



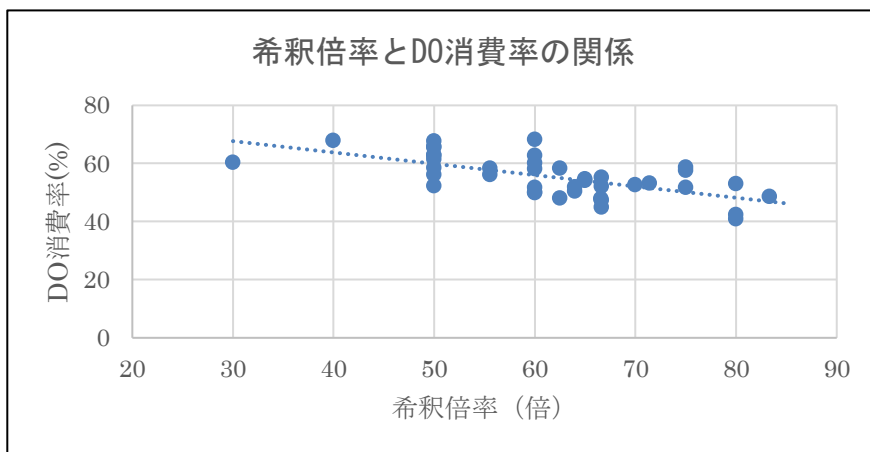
BOD の分布は、276～300mg/l をピークとした山となっております。この図で±3σをはずれた事業所におかれましては、その原因を調査して次回に生かすようお願いいたします。

II. BOD 希釈倍率及び希釈倍率と DO 消費率の関係



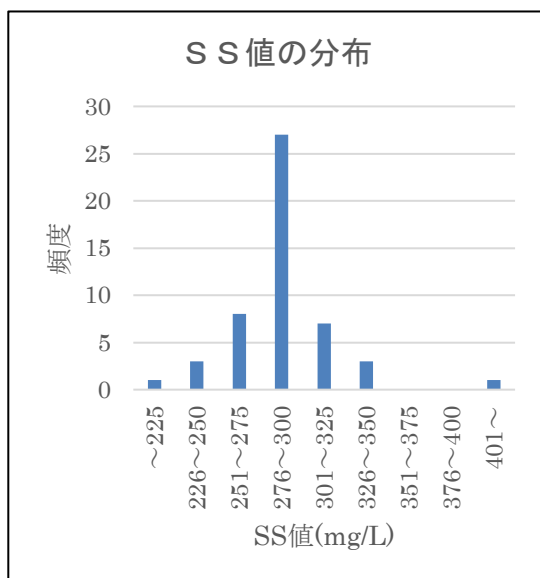
希釈倍率は、41~80 倍の希釈倍率で占められており、下図のとおり DO 消費率は 40~70% の間にすべての事業所が入っております。

ただし、全体の平均 BOD 値と離れている事業所は、希釈倍率をどのように設定するかがポイントとなりますので、今回の原因を調査して次回に生かして下さい。



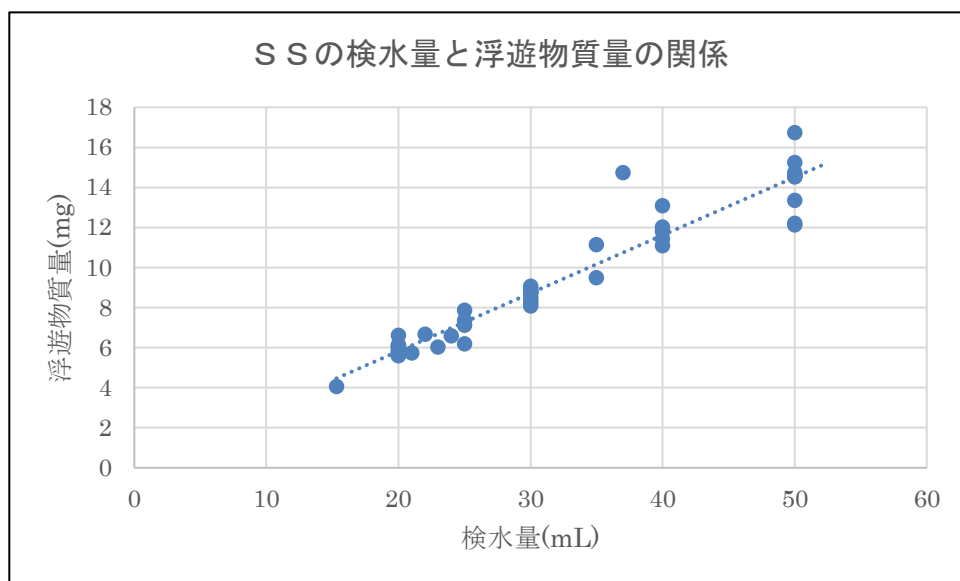
3) SS 関係

I .SS の分布及び検水量と浮遊物質質量の関係



今回 SS の分布は、276~300mg/l を中心として、150~400mg/L の範囲で分布しています。これより、外れた事業所が数社存在します。この事業所においては、原因の追究とそれを次回に生かすべく活発な活動をお願い致します。

II. 検水量と浮遊物質質量の関係

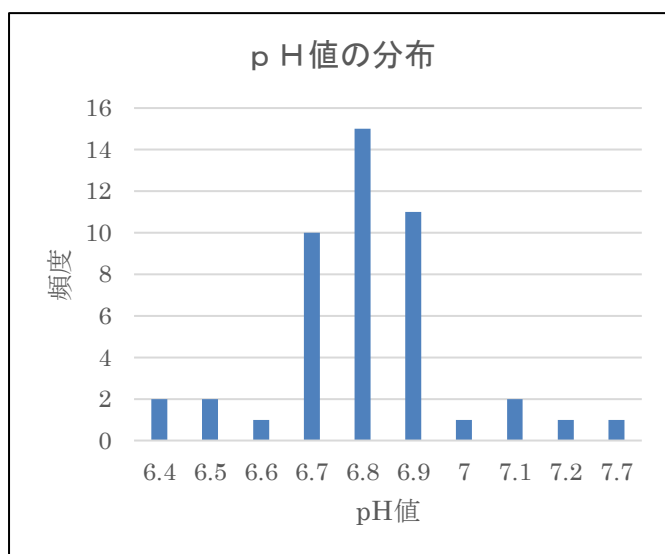


SSの検水量とその浮遊物質との関係においては、当然比例関係にあります。

ほとんどの事業所が、ろ紙に浮遊物質質量 5mg 以上を正しく分析した結果と分析工程が正しいことを、このグラフは証明しております。

4) pH 関係

I. pH の分布



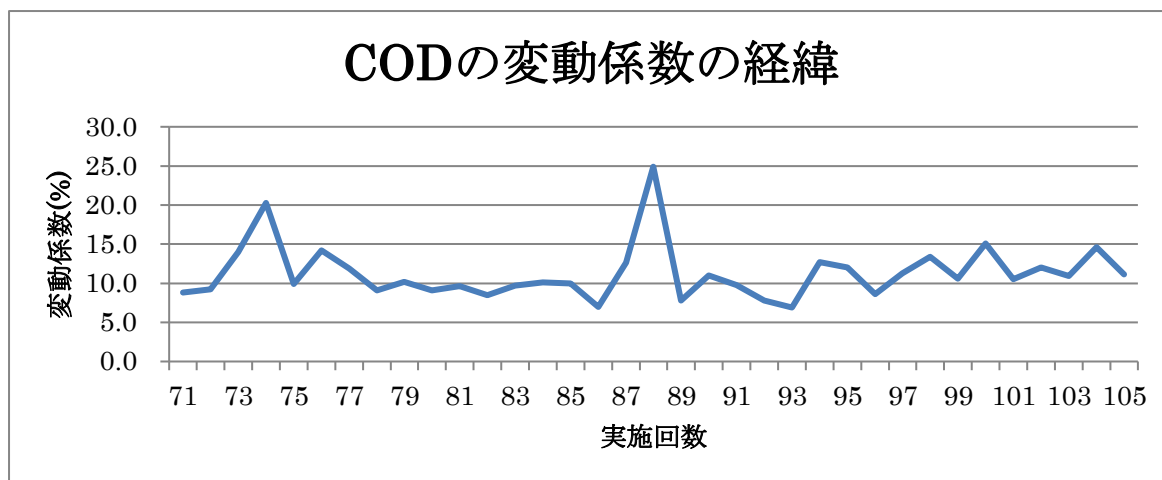
pH の分布は、6.8を中心に 6.7～6.9が多くを占めております。標準液による校正には、大きな問題はなかったと思われます。

低い値に出た事業所は、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。

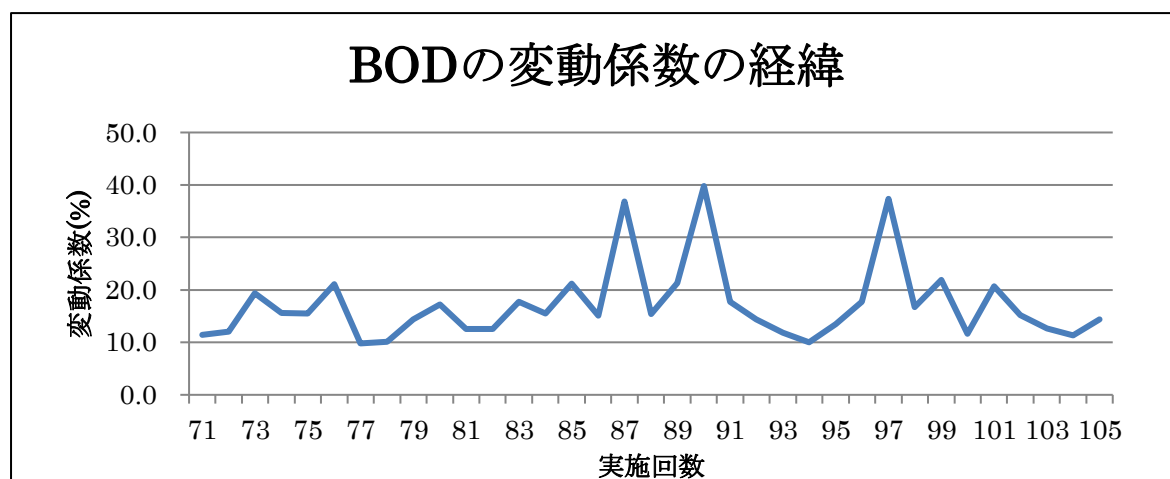
4. 各変動係数の推移

これら4項目の変動係数においては、特に変わった変化はありませんでした。

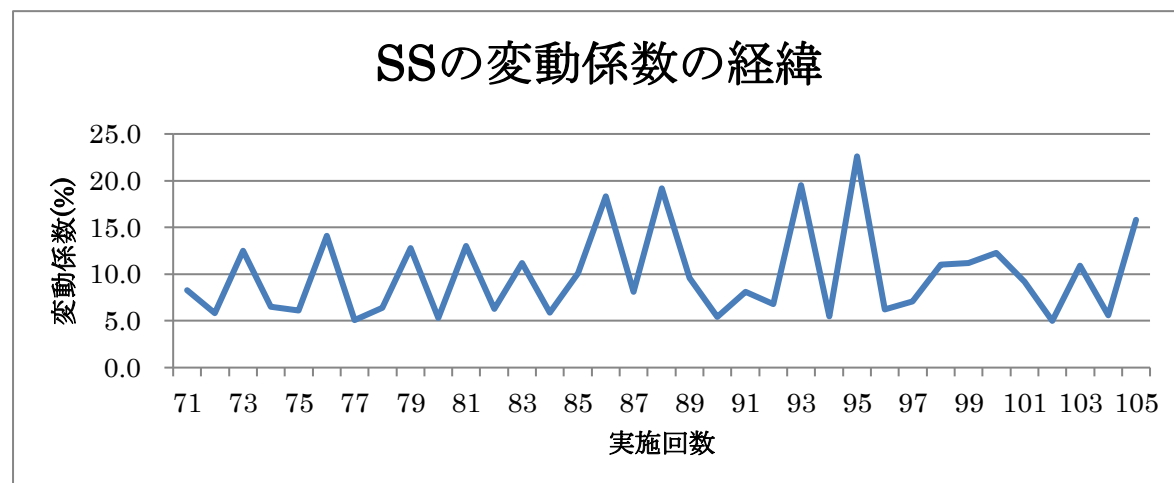
4-イ.COD

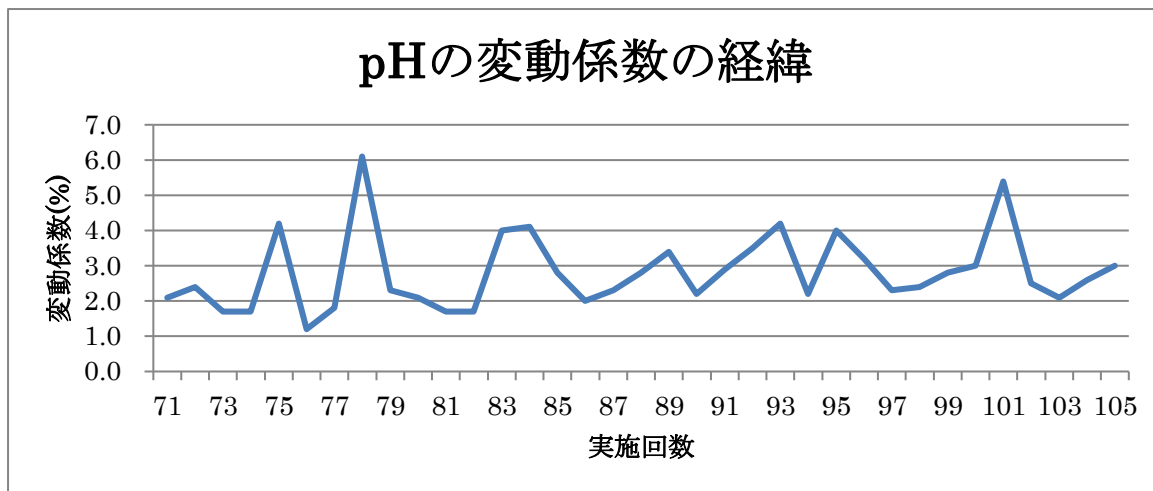


4-ロ.BOD



4-ハ.SS





5. まとめ

1).今回、クロスチェック分析への参加経験が浅い事業所が何社かありました。

これらの事業所では、内容的に少し問題も残りましたが、今回の貴重な経験を次回、又その次の回……に生かしてもらいたいと思います。

2).第105回クロスチェック結果報告を参加事業所に早くお知らせするために、分析報告期間や、研究委員会のチェック期間等を短縮して行いました。報告期間を短縮することにより、チェック体制が問題となることを懸念しておりましたが、大きな影響はありませんでした。今後も今回のような期間で作業を進めていくよう努力してまいりますので、ご協力をお願いいたします。

このクロスチェック分析は、一つの分析試料を参加事業所に発送して、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クロスチェック研究委員会に報告します。報告されたクロスチェック研究委員会が、それらを統計解析し、参加事業所が自社の分析値に問題がないか検証することを目的としています。

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、毎日お忙しい中、このクロスチェック分析に参加して頂いた事業所にお礼申し上げます。

そして、参加経験の浅い事業所様には、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研究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。