

第107回クロスチェック研究結果報告

平成30年8月8日

クロスチェック研究委員会

平成30年度 第107回クロスチェック研究の結果を、7月27日のクロスチェック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、(COD)、(BOD)、(SS)、(pH)の4項目とし、県下48事業所参加のもと6月29日午前10時を分析スタートとして実施しました。

尚、本クロスチェック分析は、第107回クロスチェック研究実施要領に基づき分析され、その結果を平成29年12月改定の「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」に従い評価いたしました。

1. 全体集計

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	2	43	169	17	220~118	10.1
BOD	38	2	36	193	32	289~97	16.6
SS	46	2	44	154	15	199~109	9.7
pH	41	0	41	7.6	0.13	8.0~7.1	1.8

2. 各項目の検討結果と集計

(1) COD(報告データ数45、棄却データ数2、集計データ数43)

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をはずれたもの。	1	3 (2)
	(5)	使用水の管理滴定値が0.25mLを超えるもの。	2	
要注意	(1)	報告値が±3σをはずれたもの。	1	12 (10)
	(4)	計算ミス	2	
	(7)のア	過マンガン酸カリウム溶液のファクターが小数点以下3桁まで記入していない。	1	
	(7)のイ	滴定値が小数点2桁まで報告されていない。	3	
	(7)のウ	各分析値は、小数点以下3桁目を切り捨て、2桁報告。	4	
	(10)	使用水の管理滴定値が0.2mLを超え0.25mL以下のもの。	1	

()内は事業所数です。

(2) BOD(報告データ数38、棄却データ数2、集計データ数36)

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が守られていない。(分析日)	1	2 (2)
	(3)	DO消費率が75%以上のもの。	1	
要注意	(1)	報告値が±3σをはずれたもの。	1	12 (9)
	(5)	入力ミス	2	
	(7)のウ	測定値は3桁目まで測定した場合、小数点以下3桁目を切り捨て、2桁報告。	1	
	(7)のオ	DOの平均値は小数点以下3桁目を切り捨て、2桁報告。	1	
	(7)のカ	DO消費率は、小数点以下3桁目を切り捨て、2桁報告。	3	
	(11)	DO消費率が70%を超え、75%未満のもの。	1	
	(12)	希釈水の5日間の酸素消費量が、0.2ml10/Lを超えるもの。	2	
(13)	希釈倍率が3段階未満のもの。	1		

()内は事業所数です。

(3) SS(報告データ数46、棄却データ数2、集計データ数44)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	(1)	分析値に決定的影響を与える要因が守られていない。(分析日)	1	2 (2)
	(2)	計算方法がよくわからない。	1	
要注意	(1)	報告値が±3σをはずれたもの。	1	10 (9)
	(4)	計算ミス	1	
	(5)	入力ミス	3	
	(7)のイ	分析値は、小数点以下3桁目を切り捨て、2桁報告。	3	
	(8)のイ	報告値は有効数字3桁報告。	2	

()内は事業所数です。

(4) pH(報告データ数41、棄却データ数0、集計データ数41)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	—	無	0	0
要 注 意	(8)のイ	報告値は少数点以下1桁報告。	1	1 (1)

()内は事業所数です。

3. 集計結果の考察

(1) 棄却事項

棄却件数は、COD、BOD、SSの項目で計7件(6事業所)ありました。

分析日や計算方法がよく分からないものを除くと①CODの過マンガン酸カリウム溶液滴定値が範囲をはずれているもの②BODのDO消費率が範囲を超えているものが各々1件ずつありました。これらは分析値に大きな影響を及ぼす要因となりますので、適切な検水量での分析が求められます。

また、CODにおける使用水の管理滴定値が上限を超えるものが2件あります。この要因としては、使用水の水質だけでなく分析に使用している試薬(硫酸)や過マンガン酸カリウム溶液とシュウ酸ナトリウム溶液の量的な要因が考えられます。

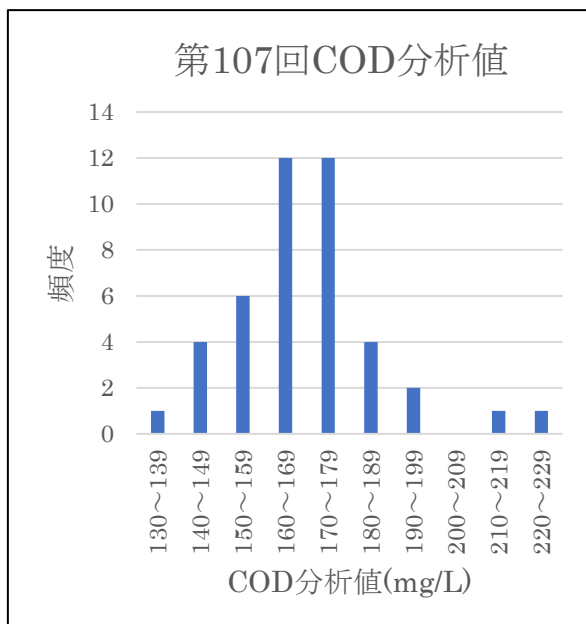
(2) 注意事項

注意事項については、4項目とも相変わらず単純ミスである入力ミスとか、表示桁数のミスが目立ちました。また、報告値が±3σぎりぎりの事業所がありました。このようにバラツキの大きかった所は、一覧表等を参考にして原因の究明をお願いいたします。

(3) 各分析項目の説明等

【COD】

①第107回COD分析値の分布

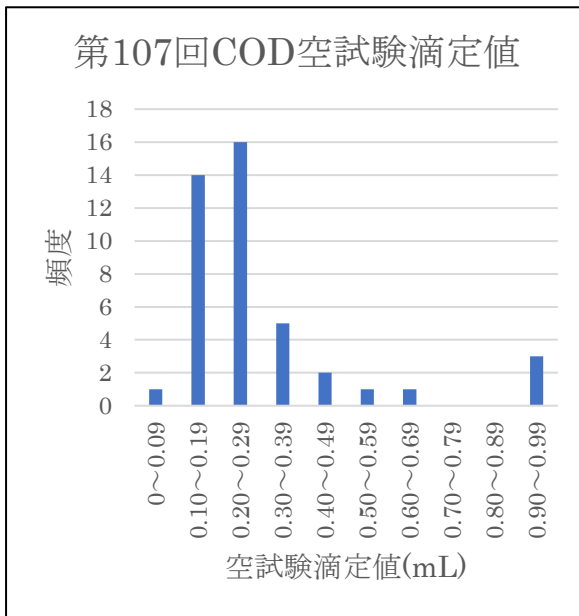


この集計は、棄却の2件(2事業所)を除く43件(43事業所)の解析グラフです。

COD値210mg/Lを超える分析値が2件、139mg/L未満のものが1件ありました。

これらは±3σの範囲にありますが、中央付近より離れていて、原因を考える必要があります。160mg/L~179mg/Lに24件(56%)の分析値が中央付近にありました。

②第107回 COD 空試験滴定値の分布



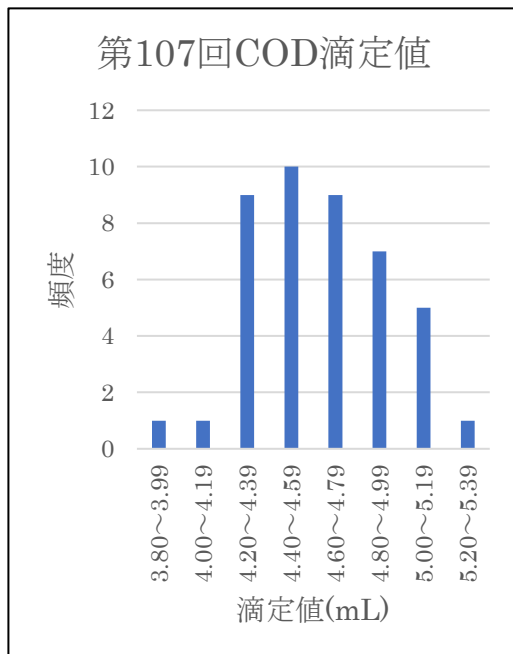
このグラフは、主に空試験値(水及び試薬等)の汚染状態を表示しています。

このグラフから見ますと、空試験の滴定値は0.4mL未満(84%)が多いと思われます。

3の集計結果の考察にも記述したように使用水の水質も考えられますが、分析試薬(硫酸等)や過マンガン酸カリウム溶液、シュウ酸ナトリウム溶液の量的な要因が考えられます。

空試験滴定値が高いと検水量に影響し、COD値を高く示すこともあります。

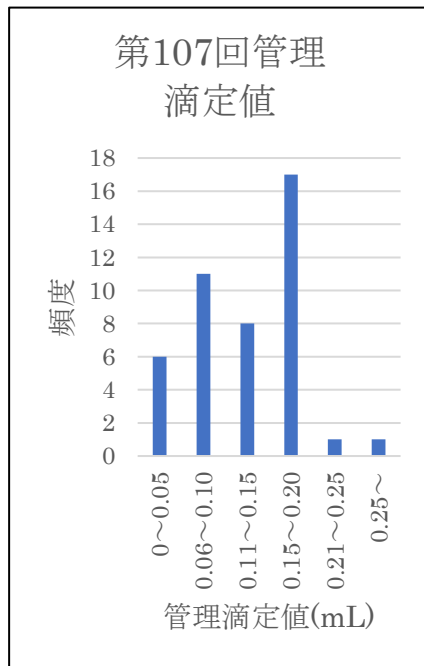
③第107回 COD の過マンガン酸カリウム溶液の滴定値の分布



JIS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の範囲をはずれて棄却となったデータがありましたが、概ね3.5~5.5mLの範囲の中に納まっていました。

しかし、5.20mL以上の1件、4.19mL未満の2件については、できる限り中央の滴定値にするための原因究明が求められます。

④第107回 COD 管理滴定値の分布

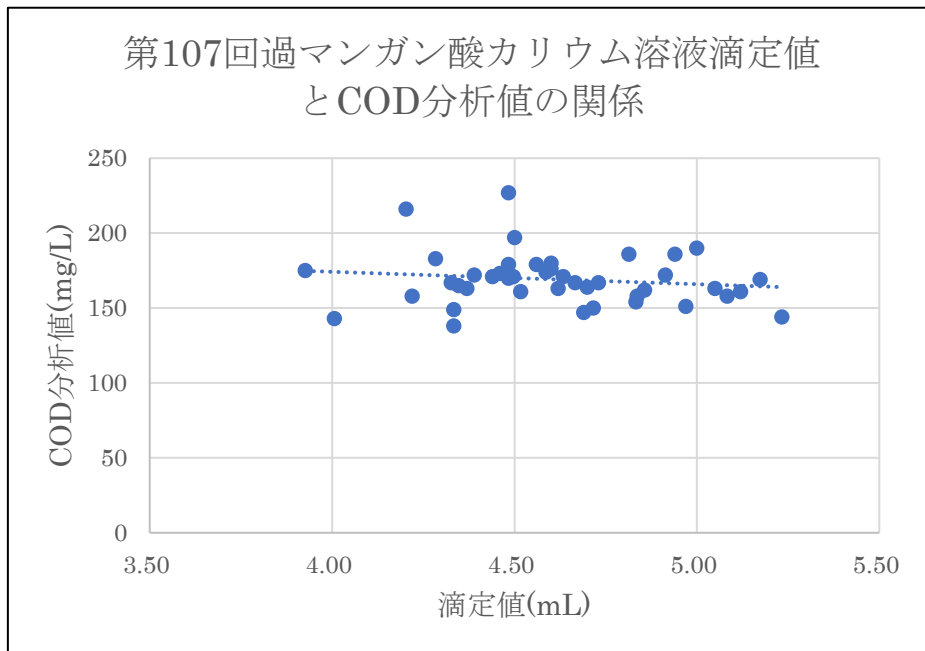


一般的に、この滴定値が0.2mLを超える場合は、使用水の汚染が考えられますが、空試験値同様に十分注意してください。

今回の結果は、ほとんどの事業所は0.2mL以下でしたが、もし高い場合は原因の究明とその対策を実施してください。

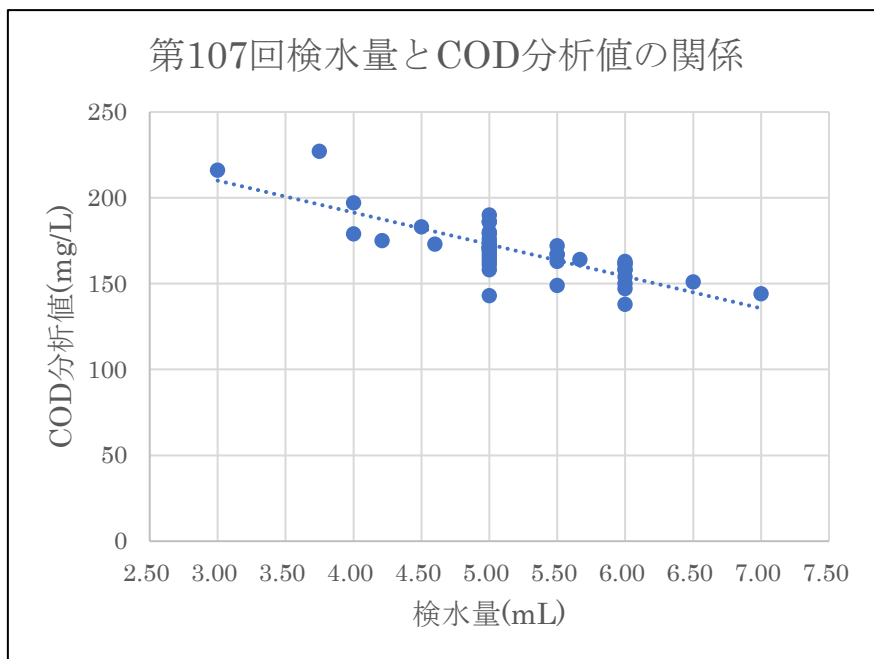
尚、JIS法に推奨する水の種類が記載されています。(空試験滴定値にも記述したように使用水だけでなく分析試薬にも注意しましょう。)

⑤第107回過マンガン酸カリウム溶液滴定値とCOD分析値の関係



JIS法で定められているCOD滴定値の範囲内にすべてのデータがあります。しかし、過マンガン酸カリウム溶液の滴定値とCOD分析値の関係は、3.5~5.5mLの間でも、COD値はわずかではありますが、変動しておりますので、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望ましいと思われま。

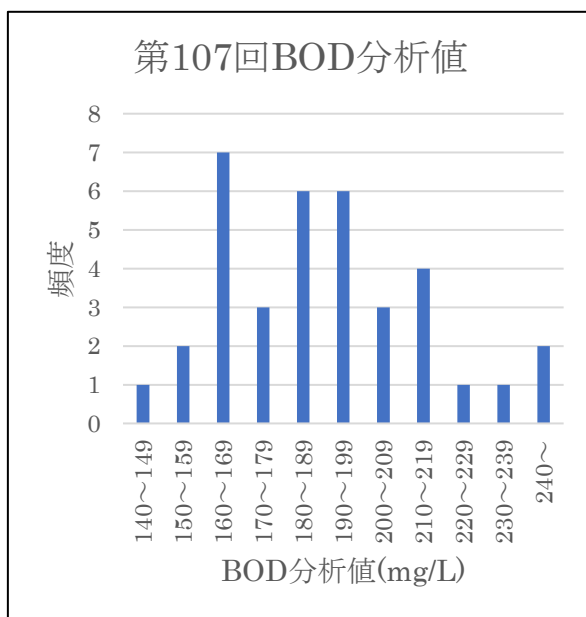
⑥第107回検水量とCOD分析値の関係



グラフから明らかなように、検水量が多ければCOD分析値は低くなり、検水量が少なければCOD分析値が高くなる傾向にあります。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】

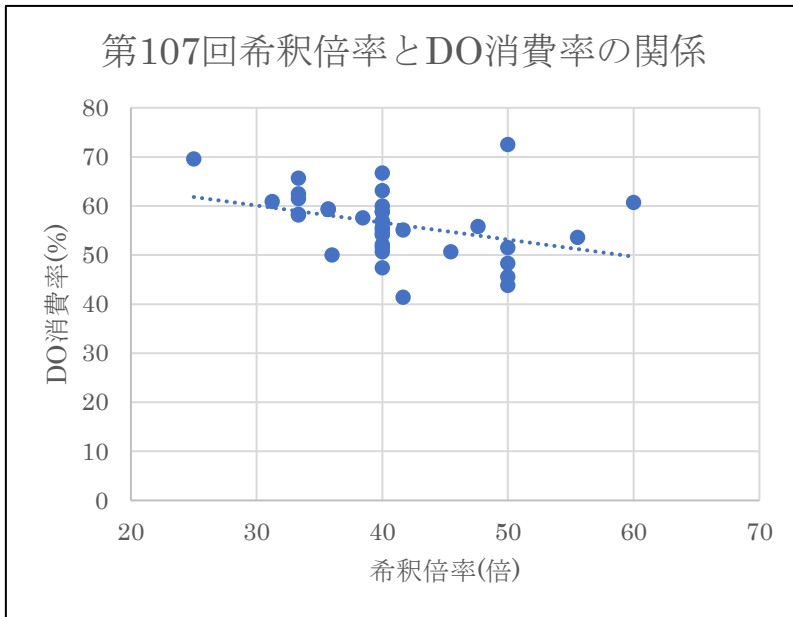
⑦第107回BOD報告値の分布



このグラフにおいて、BOD分析値は180~199mg/Lを中心に広がりが見られますが、160~169mg/Lにもピークが見られました。

今回の結果は160~219mg/Lの範囲に80%の分析値が集中します。

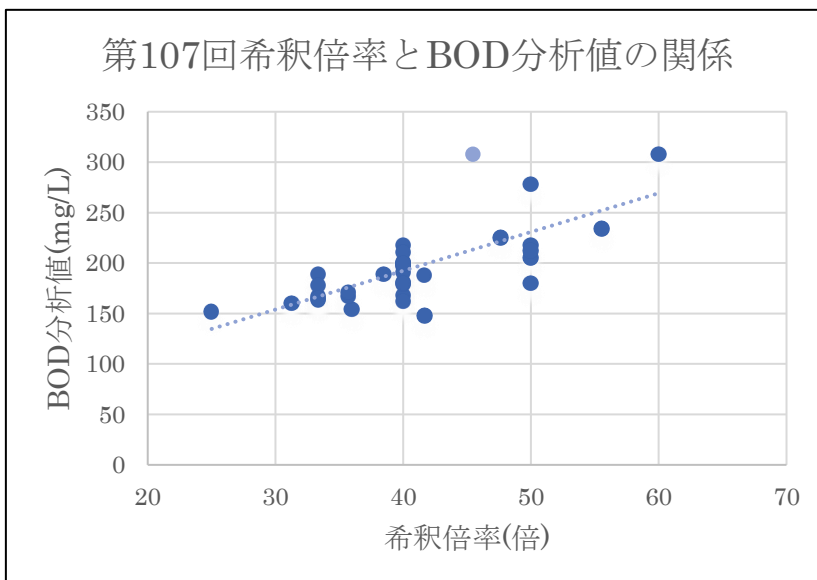
⑧希釈倍率と DO 消費率の関係



今回の結果では、30～50倍の希釈倍率で分析したものの大部分が JIS 法に定められている DO 消費率40%から70%の間に納まっています。

このグラフのように、希釈倍率と DO 消費率の関係には、弱い逆比例の関係があり、今回の検体は DO 消費率から見ると40倍前後の希釈率が妥当かと思われます。

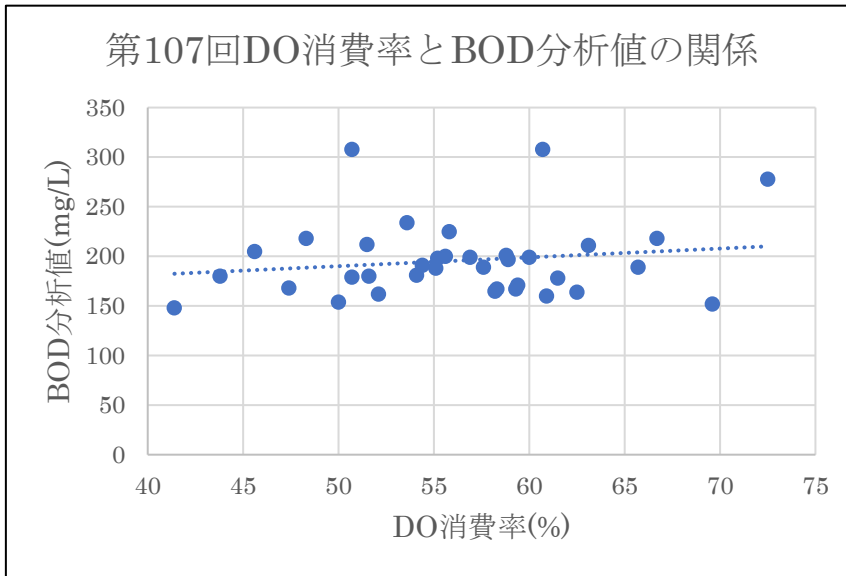
⑨第107回希釈倍率と BOD 分析値の関係



このグラフからも見られるように希釈倍率が大きくなると BOD 値が高くなり、希釈倍率が小さくなると BOD 値が低くなる傾向があります。

このことから、DO 消費率を考慮した希釈倍率にすることが必要です。

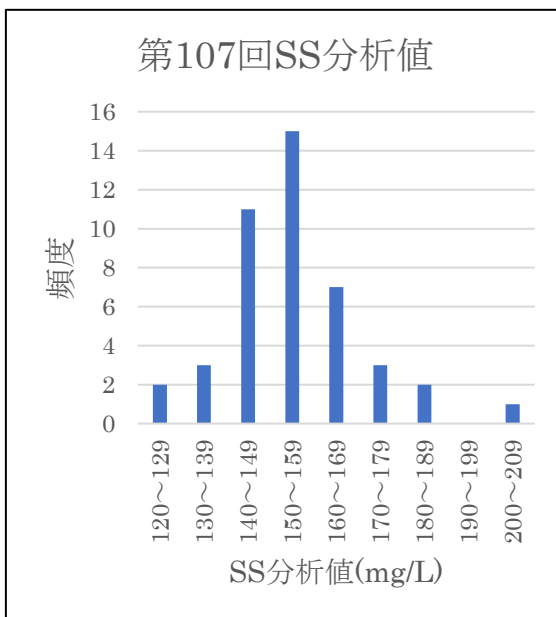
⑩10 第 1 0 7 回 DO 消費率と BOD 分析値の関係



DO 消費率と BOD 値については、若干 DO 消費率が大きくなると BOD 値が大きくなる傾向がありますが、DO 消費率 5 0 ～ 6 0 % に分析値の多くがあります。

【SS】

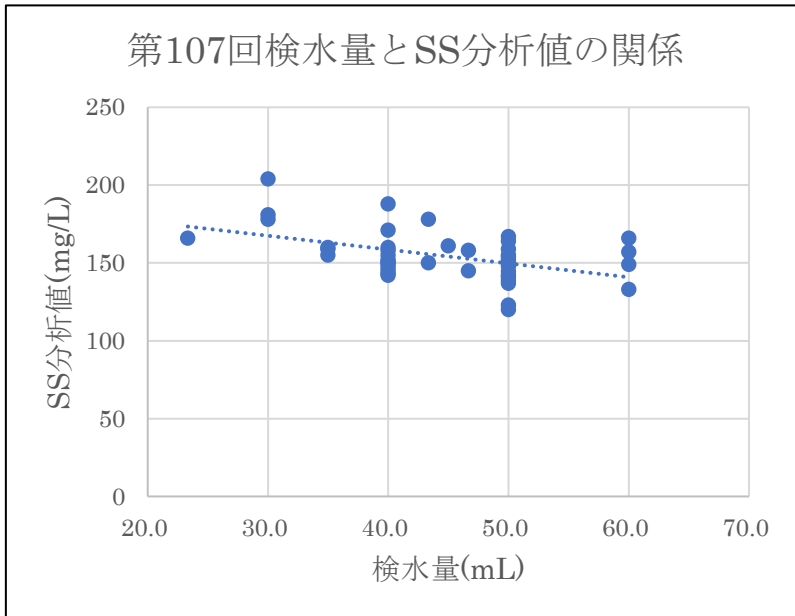
⑪SS の分析値の分布



今回の結果は、1 4 0 ～ 1 6 9 mg/L (7 5 %) の間に多くの分析値が集中していました。

2 0 0 mg/L 以上で+3 σを超えてしまったところがありますが、今一度分析工程を見直し、原因等を把握し次回に活かしてください。

⑫検水量と浮遊物質の関係

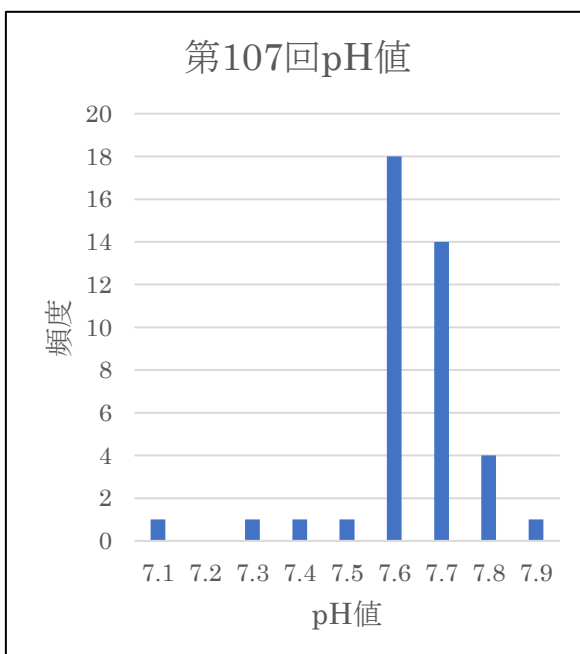


今回の結果をSS分析値と検水量の関係で見ますと、検水量が多くなると若干ですが、SS分析値が低くなっていました。

(すべての事業所がろ紙乾燥後は5mg以上の浮遊物質がありました。)

【pH】

⑬pHの分布



pH値は7.6～7.8の間に36件(89%)の分析値が集中しています。

このグラフで、 -3σ (pH値7.1)付近ギリギリの測定値が1件ありました。

この測定値については、原因が測定器にあるか、検出器にあるか、分析操作にあるのかを検証し、その結果を次回に活かして下さい。

4. まとめ(気づいた点)

(1) 要注意の判定

各項目とも、分析値、報告値など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えで、要注意となるものが多くあります。その他、計算ミス、入力ミスなどについても以前と同様に見受けられます。分析操作はしっかりとできているのに報告書の記載により要注意となるのは、つまらないことですので数字の取り扱いや結果の確認などに細心の注意を払ってください。

(2) pH 計の検定等

クロスチェック研究委員会では、pH 計の未検定等棄却要件に該当する場合は、正式なデータとして認められませんので、データ集計に加えておりません。クロスチェック研究委員会としましては、pH 計の検定を受け機器の管理を行うことにより、正式なデータが確保できることが望ましいと考えております。

(3) COD の使用水管理滴定値

COD の使用水の管理滴定値が上限を超えたものは、要因として使用水の水質だけでなく分析に使用している試薬(硫酸)や過マンガン酸カリウム溶液とシュウ酸ナトリウム溶液の量的な要因が考えられますので、再度チェックをしてください。

5. その他

(1) 県内には、多数の製造業が生産活動を行っております。そこには、汚染物質の排出があります。これら、環境社会にマイナス影響を与える物質を正確に把握するために、県下全体で分析の向上を目指しているのが、クロスチェック研究委員会が実施しているクロスチェック分析です。是非とも、この活動に参加し、自己の分析技量を確認することにより、自社の環境への影響を把握していただきたいと思います。

(2) お忙しい中クロスチェック分析に参加して頂いた事業所様にお礼申し上げます。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・検討作業に参加されたクロスチェック委員の皆様へ感謝いたします。