

第108回クロスチェック研究結果報告

平成30年12月4日
クロスチェック研究委員会

平成30年度第108回クロスチェック研究の結果を、11月22日のクロスチェック委員会で取りまとめましたので、報告します。

分析項目は、(COD)、(BOD)、(SS)、(pH)の4項目とし、県下45事業所参加のもと10月26日午前10時を分析スタートとして実施しました。

なお、本クロスチェック分析は、第108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 | 42 | 1 | 41 | 118 | 9 | 145～81 | 7.6 |
| BOD | 34 | 2 | 32 | 120 | 21 | 183～57 | 17.5 |
| SS | 44 | 1 | 43 | 168 | 7 | 189～147 | 4.2 |
| pH | 39 | 1 | 38 | 5.2 | 0 | 5.2 | 0 |

2. 各項目の検討結果と集計

(1) COD(報告データ数42、棄却データ数1、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 | (5) | 使用水の管理滴定値が0.25mLを超えるもの。 | 1 | 1 (1) |
| 要注意 | (1) | 報告値が±3σをはずれたもの。 | 1 | 10 (7) |
| | (7)のイ | 滴定値が小数点2桁まで報告されていない。 | 1 | |
| | (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。 | 1 | |
| | (8)のア | 数値の丸め方。 | 3 | |
| | (8)のイ | 有効数字3桁で、小数点1桁で報告。 | 1 | |
| | (10) | 使用水の管理滴定値が0.2mLを超え0.25mL以下のもの。 | 3 | |

()内は事業所数です。

(2) BOD(報告データ数34、棄却データ数2、集計データ数32)

| 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) | 2 | 2 (2) |
| 要注意 | (1) | 報告値が±3σをはずれたもの。 | 2 | 10 (6) |
| | (4) | 計算間違いと思われるもの。 | 2 | |
| | (5) | 入力ミス | 2 | |
| | (6) | 報告事項が不十分なもの。 | 1 | |
| | (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 | |
| (12) | 希釈水の5日間の酸素消費量が、0.2m10/Lを超えるもの。 | 2 | | |

()内は業所数です。

(3) SS(報告データ数44、棄却データ数1、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) | 定められたろ過材を使用していないもの。 | 1 | 1 (1) |
| 要注意 | (4) | 計算間違いと思われるもの。 | 1 | 8 (7) |
| | (5) | 入力ミス | 4 | |
| | (7)のイ | 分析値は、少数点以下3桁目を切り捨て、2桁報告。 | 2 | |
| | (8)のイ | 報告値は有効数字3桁で報告。 | 1 | |

()内は事業所数です。

(4) pH(報告データ数39、棄却データ数1、集計データ数38)

| 判定 | 判定項目 | 判定内容 | 件数 | 件数合計 |
|-----|-------|-----------|----|----------|
| 棄却 | (2) | 検定品でないもの。 | 1 | 1 |
| 要注意 | (5) | 入力ミス。 | 1 | 2 (2) |
| | (8)のア | 数値の丸め方。 | 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、pHの項目で計5件(5事業所)ありました。

分析日が異なっているものを除くと①CODの使用水管理滴定値が範囲をはずれているもの②SSの定められたろ過材を使用していないもの③pHの検定品を使用していないものが各々1件ずつ計3件ありました。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、定められた機器等を使用することが求められます。

また、BODにおける棄却については、決められた分析日と異なっているものが2件あります。

今回の棄却内容は、定められた機器等や分析日を守れば、防ぐことのできる要因であります。再度、遵守事項を確認する必要があります。

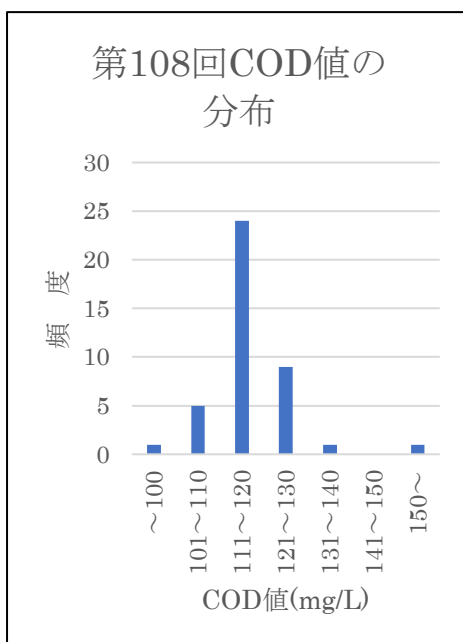
(2) 注意事項

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、報告記入桁数のミスが目立ちました。また、報告値が $\pm 3\sigma$ を超えた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行い、次回に繋げて下さい。

(3) 各分析項目の説明等

【COD】

①第108回COD値の分布



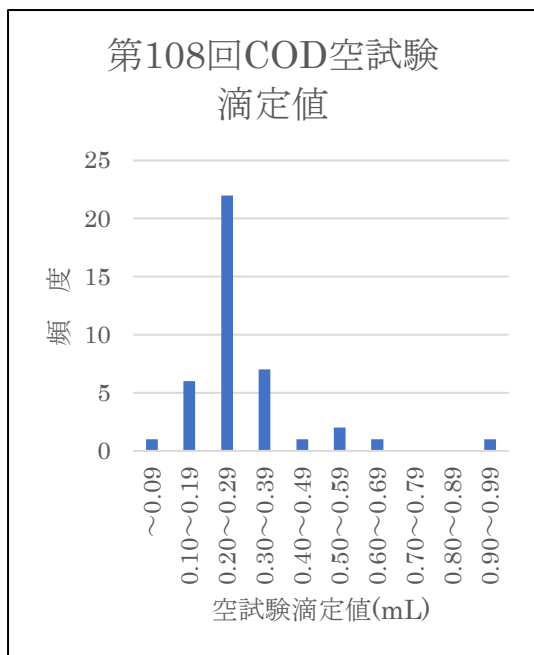
この集計は、棄却の1件(1事業所)を除く41件(41事業所)の解析グラフです。

COD値150mg/Lを超える分析値が1件あり、これは $\pm 3\sigma$ の範囲を超えていました。100mg/L未満のものが1件ありましたが、これは $\pm 3\sigma$ の範囲内でした。

中央付近より離れている事業所は、原因を把握する必要があります。

111~120mg/Lに24件(59%)の分析値が中央付近にありました。

②第108回 COD 空試験滴定値の分布



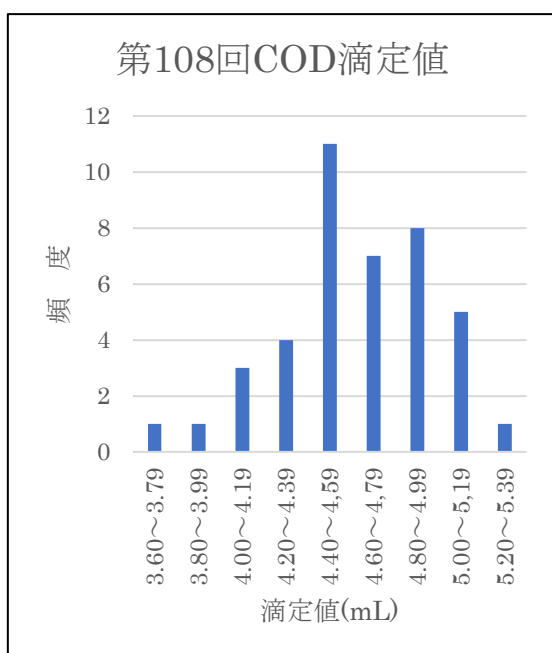
このグラフは、主に空試験値(水及び試薬等)の汚染状態を表示しています。

このグラフから見ますと、空試験の滴定値は0.4mL未満(88%)が多いと思われます。

空試験滴定値が高い要因は、使用水の水質も考えられますが、分析試薬である硫酸、過マンガン酸カリウム溶液、シュウ酸ナトリウム溶液の要因も考えられます。

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。

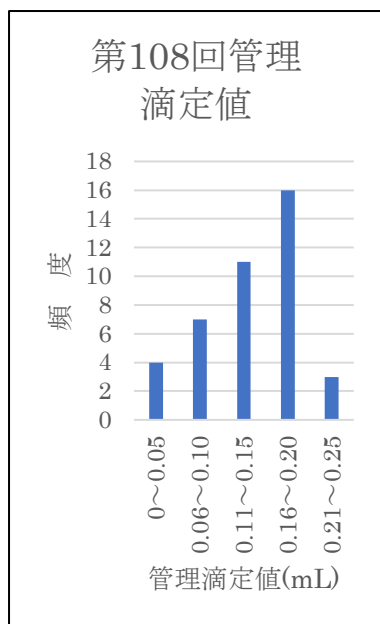
③第108回 COD の過マンガン酸カリウム溶液の滴定値の分布



今回は、JIS法で定められていません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はありませんでした。全てが3.50~5.50mLの範囲に収まっていました。

4.40~4.99mLの範囲には、73%のデータが集まっています。

④第108回 COD 管理滴定値の分布



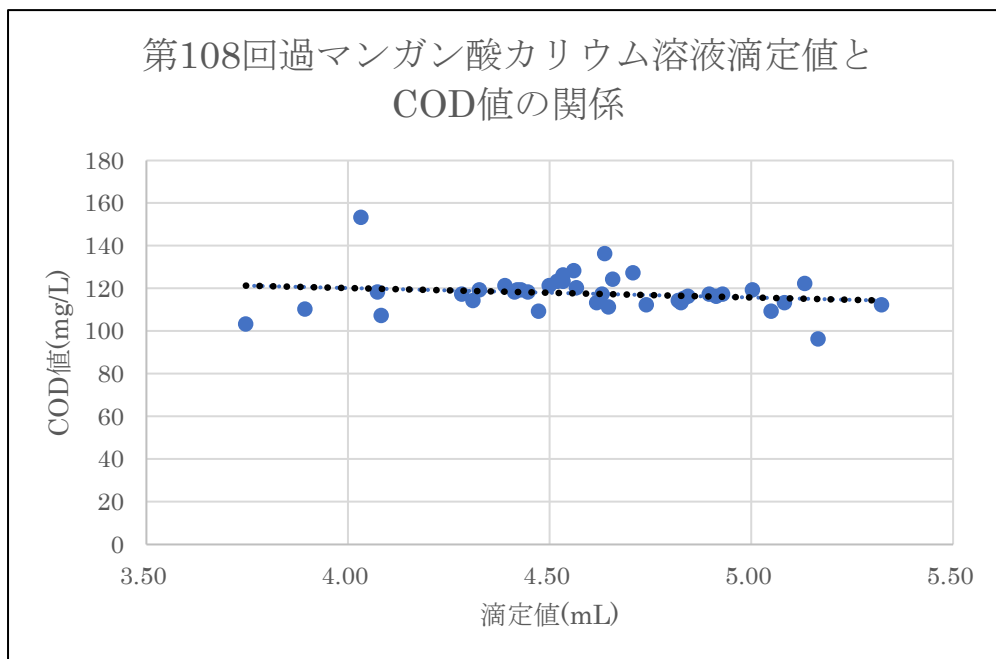
一般的に、この滴定値が0.2mLを超える場合は、使用水の汚染が考えられますが、空試験値同様に十分注意してください。

今回の結果は、ほとんどの事業所は0.2mL以下でしたが、この値を超える事業所が4件ありました。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。

なお、JIS法に推奨する水の種類が記載されています。

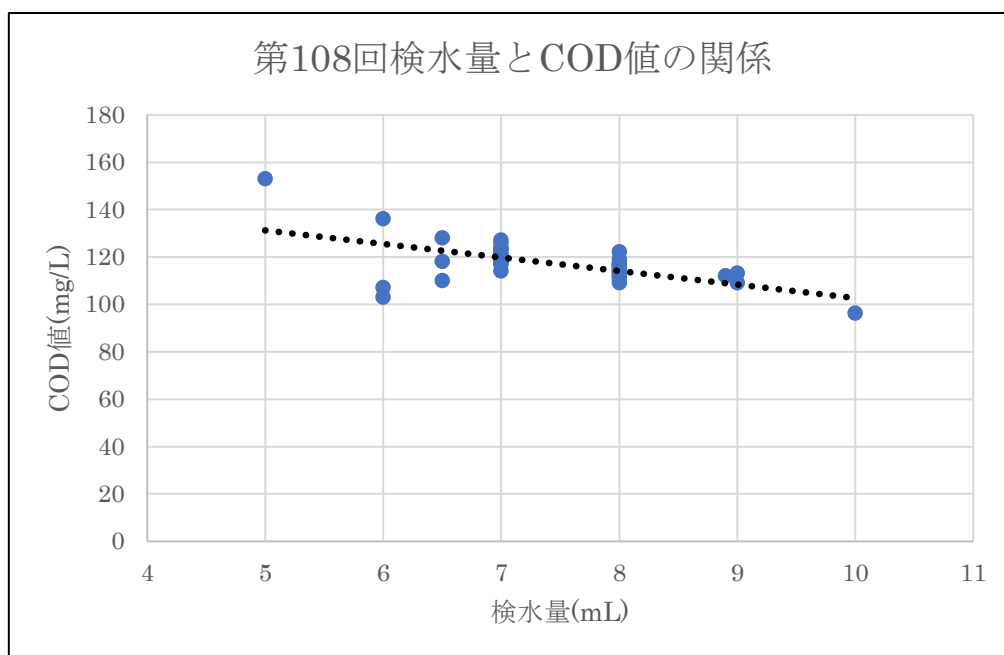
(空試験滴定値にも記述したように使用水だけでなく分析試薬にも注意しましょう。)

⑤第108回過マンガン酸カリウム溶液滴定値とCOD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、3.50~5.50mL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4.50~5.00mLの滴定値範囲にすることが望ましいと思われま。

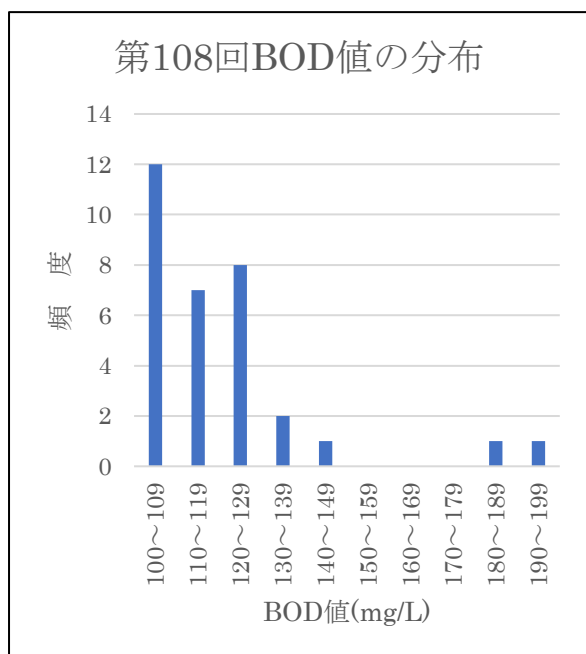
⑥第108回検水量とCOD値の関係



グラフから明らかなように、なり、検水量が少なければCOD値が高くなり、検水量が多ければCOD値は低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108回BOD値の分布

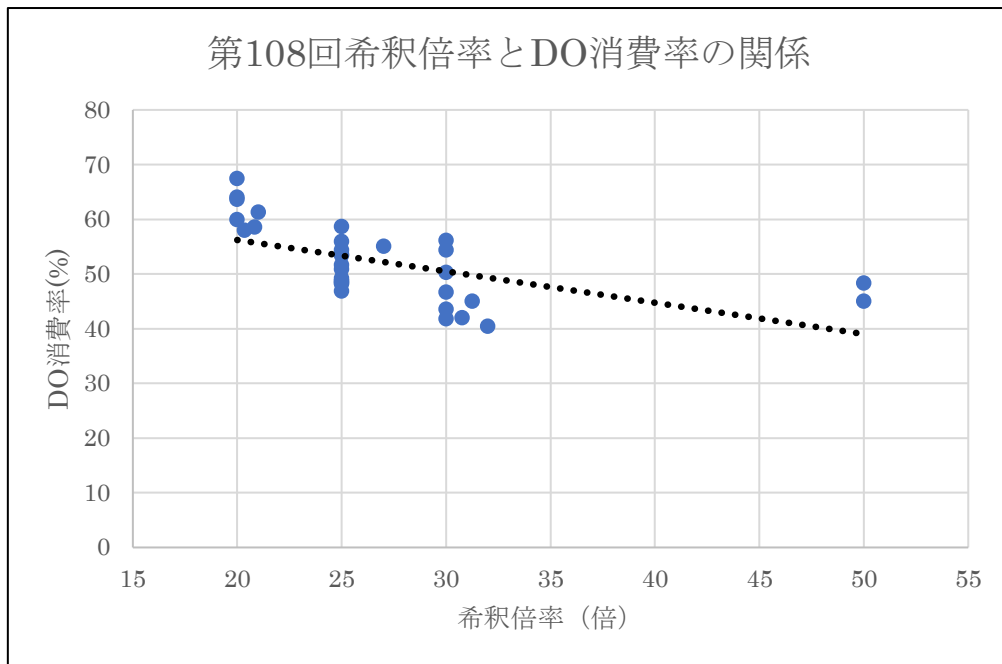


今回、BOD分析値は100～129 mg/Lの範囲に92%が集中しています。

この範囲をはずれた5件のうち、2件は180～199 mg/Lにありました。

大きくはずれた事業所は、原因を究明して、次回に繋げましょう。

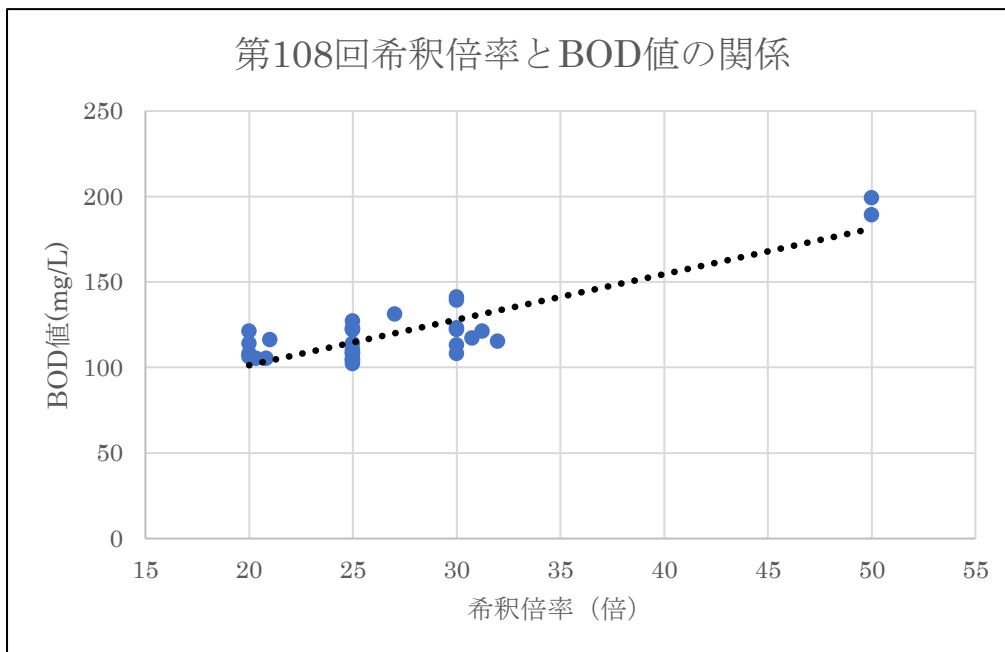
⑧第108回希釈倍率とDO消費率の関係



今回の結果では、20～35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25倍前後の希釈率が妥当かと思われます。

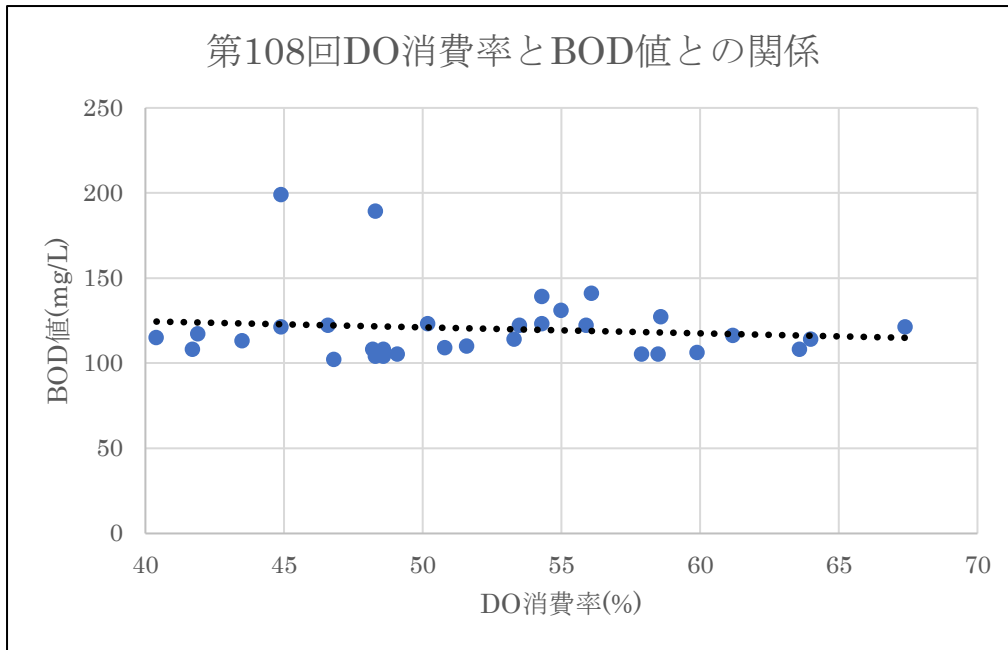
⑨第108回希釈倍率とBOD値の関係



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

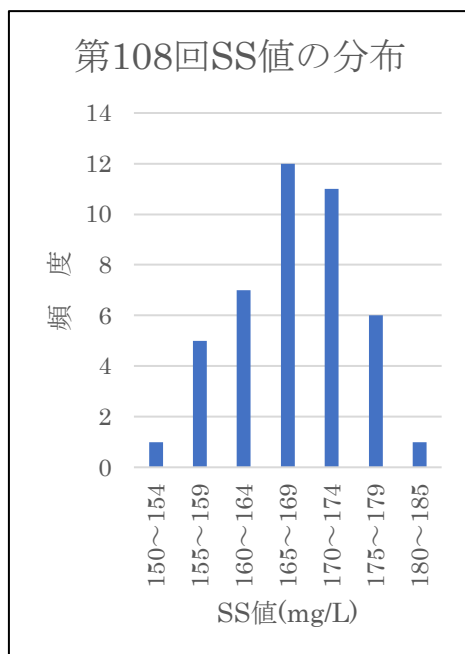
⑩10 第108回 DO消費率とBOD値の関係



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値が小さくなる傾向がありましたが、今回は、特に大きな両者の関係はありませんでした。

【SS】

⑪第108回SS値の分布

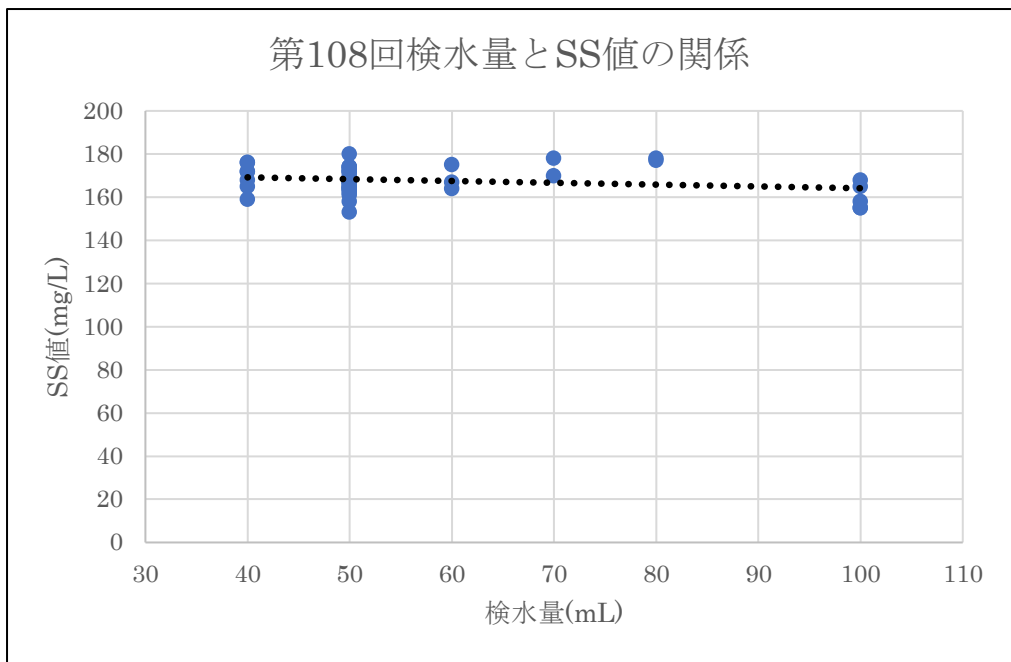


今回の結果は、155～179 mg/L の間に95%の分析値があります。

160～174 mg/L を中心に比較的集中していました。

大きくはずれた事業所は、原因等を把握し次回に活かしてください。

⑫第108回検水量とSS値の関係

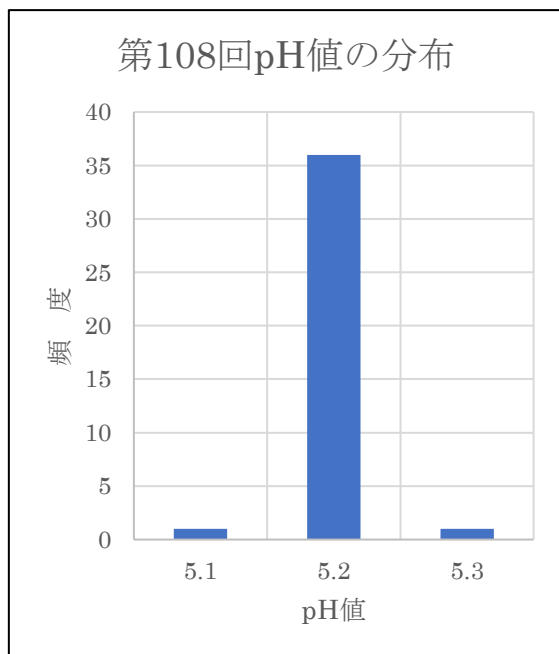


今回の結果をSS値と検水量の関係で見ると、検水量が多くなると若干ですが、SS分析値が低くなっていました。前回も同様な傾向でした。

(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】

⑬第108回pH値の分布



今回のpH値は5.2に36件で分析値が集中しています。(95%)

5.2をはずれた2件は5.1と5.3でした。

グラフをみれば、明らかなように5.2に集中し、安定した測定ができたと思われる。

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。今回の結果から、検定等を受けた機器を使用すれば、データの一致が認めれる証明となりました。

(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。今回も管理滴定値が高い事業所がありました。

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) 現在、クロスチェック委員会では、結果報告書の記載ミスをなくため、「クロスチェック結果報告書」、「クロスチェック研究実施要領」、「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」の見直しをしております。参加者の皆様にわかりやすいようまとめていますので、必ずお読みになっていただきたい思います。(来年度使用できるように作成しています。)

(3) 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。