

第109回クロスチェック研究結果報告

令和元年8月8日
クロスチェック研究委員会

令和元年度第109回クロスチェック研究の結果を、7月26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47事業所参加のもと6月28日午前10時を測定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109回クロスチェック研究実施要領に基づき測定され、その結果を平成31年4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	44	3	41	190	15.3	236~144	8.1
BOD	35	2	33	320	37.0	431~209	11.6
SS	45	0	45	152	30.2	243~61.4	19.9
pH	41	1	40	7.7	0.1	8.0~7.4	1.3

2. 各項目の検討結果と集計

(1) COD(報告データ数44、棄却データ数3、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。	3	3 (3)
要注意	(1)	報告値が±3σをはずれたもの。	1	4 (4)
	(4)	計算間違い	2	
	(8)のイ	有効数字3桁で、少数点1桁で報告。	1	

()内は事業所数です。

(2) BOD(報告データ数35、棄却データ数2、集計データ数33)

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30%以下、及び75%以上のもの。	1	
要 注 意	(3)	n=2のDO測定値の範囲の特に大きいもの。	2	13 (12)
	(4)	計算間違いと思われるもの。	2	
	(5)	入力ミス	1	
	(7)のカ	DO消費率は、小数点以下第1位で報告する。	2	
	(10)	DO消費率が30%を超え40%未満、及び70%を超え75%未満のもの。	1	
(11)	希釈水の5日間の酸素消費量が、0.2ml/lを超え るもの。	5		

()内は業所数です。

(3) SS(報告データ数45、棄却データ数0、集計データ数45)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	—	—	—	—
要 注 意	(4)	計算間違いと思われるもの。	1	7 (7)
	(5)	入力ミス	1	
	(7)のイ	分析値は、少数点以下3桁目を切り捨て、2桁報告。	1	
	(8)のイ	報告値は有効数字3桁で報告。	3	
	(9)	乾燥後の浮遊物質量が5mg未満のもの。	1	

()内は事業所数です。

(4) pH(報告データ数41、棄却データ数1、集計データ数40)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数 合計
棄却	(1)	測定日が守られていない。	1	1 (1)
要 注 意	(1)	報告値が $\pm 3\sigma$ をはずれたもの。	1	5 (3)
	(6)	報告事項が不十分なもの。	1	
	(8)のイ	数値の丸め方。	1	
	(9)	pH計の校正日時が試料のpH測定時に行われていない。	1	
	(11)	注意事項が守られていない。(標準液の使用)	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6件(6事業所)ありました。その内訳は①分析日が異なっているものが2件②CODの使用水管理測定値が範囲をはずれているものが3件③BODのDO消費率が定められた範囲外のものが1件でした。当然のことですが、これらの事項は分析値に大きな影響を及ぼす要因となりますので、決められた測定日に適正な水を使用し測定することが求められます。

特にCODにおける棄却については、使用水管理測定値が範囲を外れているもの3件で棄却件数の半数であります。この使用水管理測定値の範囲外の要因は、使用する水の問題か測定する試薬か測定方法か検討する必要があります。

他の棄却内容は、定められた測定日や測定方法に従えば、防ぐことのできる要因であります。

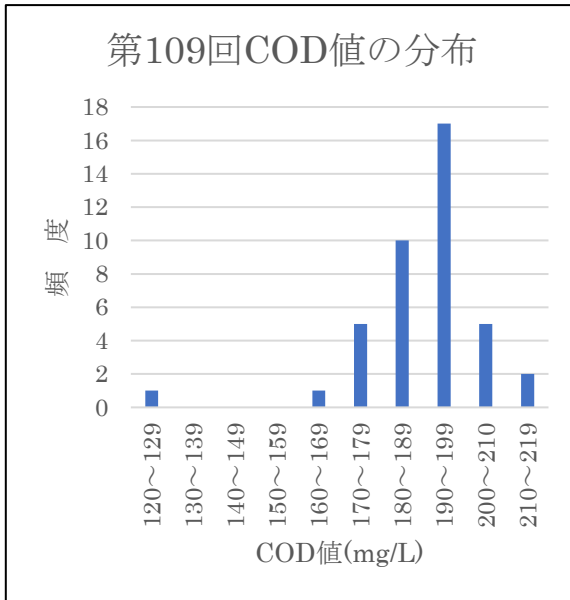
(2) 注意事項

注意事項については、平成31年度4月に改訂した「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」(最新版)に基づき報告記入桁数のミス減らすように内容を整理した結果、報告記入桁数に関する項目は減少し、その成果が表れていました。一方、相変わらず単純ミスである入力ミスや計算ミスがあります。また、測定結果である「報告値」に関する要注意項目が多くありました。その内訳は「報告値」が $\pm 3\sigma$ を外れたものや数値の丸め方に関する項目でした。「実施要領」や「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」(最新版)を参考にして次回に繋げて下さい。

(3) 各測定項目の説明等

【COD】

①第109回COD値の分布

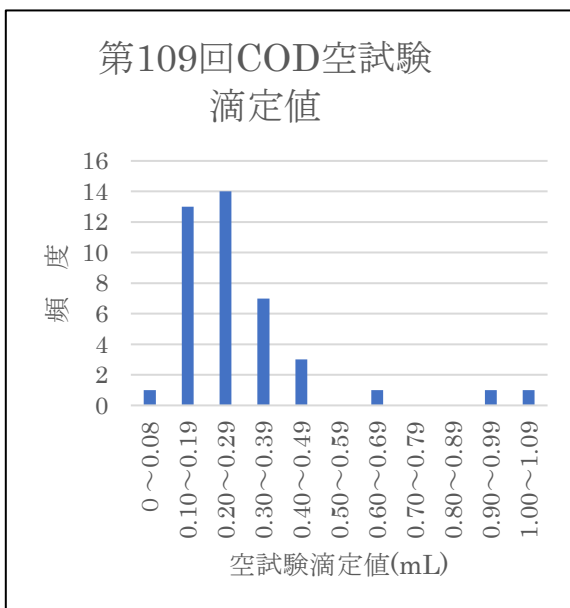


この集計は、棄却の3件（3事業所）を除く41件（41事業所）の解析グラフです。

最少値COD値123mg/Lの分析値が1件あり、これは±3σの範囲を超えていました。最大値217mg/Lのものが1件ありましたが、これは±3σの範囲内でした。

180～199mg/Lの範囲に27件(66%)あり、平均値190mg/Lの近くに多くありました。

②第109回COD空試験滴定値の分布



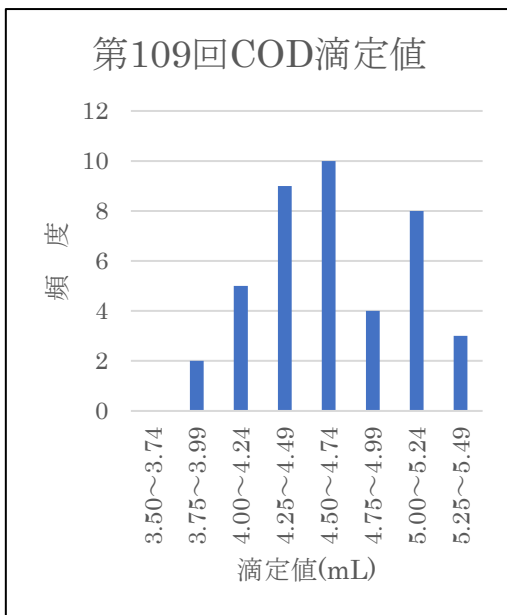
このグラフは、主に空試験値(水及び試薬等)の汚染状態を表示しています。

このグラフから見ますと、空試験の滴定値は0.4mL未満(83%)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値が高く示すこともあります。

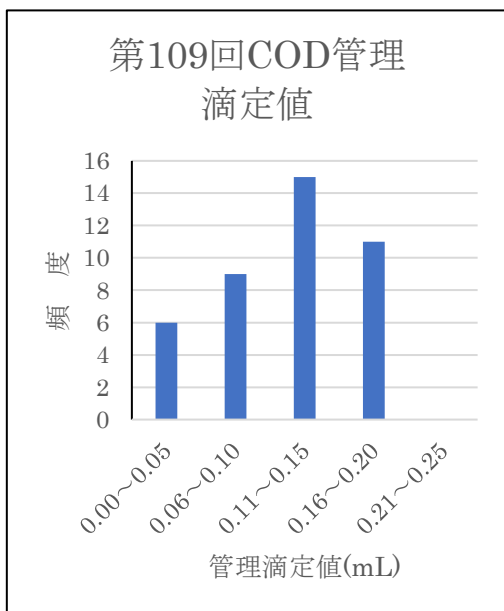
③第109回 COD の過マンガン酸カリウム溶液の滴定値の分布



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はありませんでした。全てが3.75～5.50mLの範囲に収まっていました。

4.25～5.24mLの範囲には、73%のデータが集まっています。

④第109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。

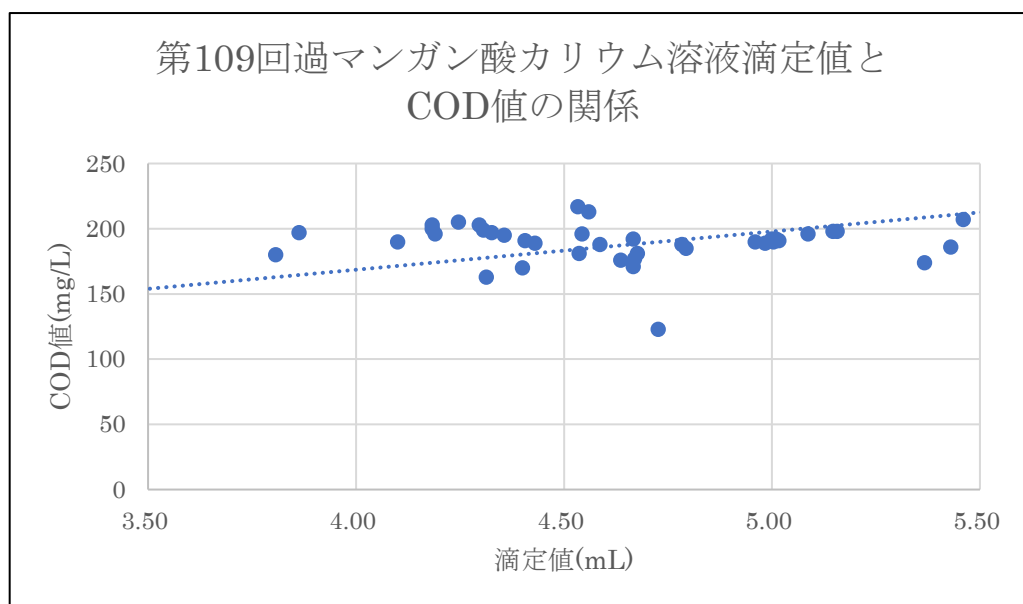
今回の結果は、ほとんどの事業所は0.2mL以下でしたが、棄却対象値である0.25mLを超える事業所が3件ありました。

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。

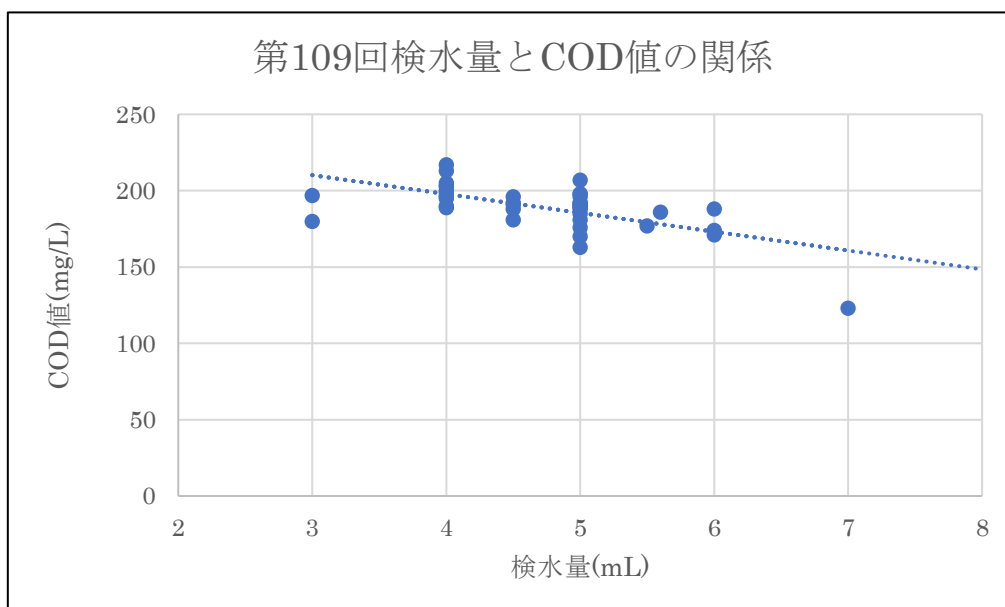
(空試験滴定値にも記述したように使用水だけでなく分析試薬にも注意しましょう。)

⑤第109回過マンガン酸カリウム溶液滴定値とCOD値の関係



J I S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測定値の関係は、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す。

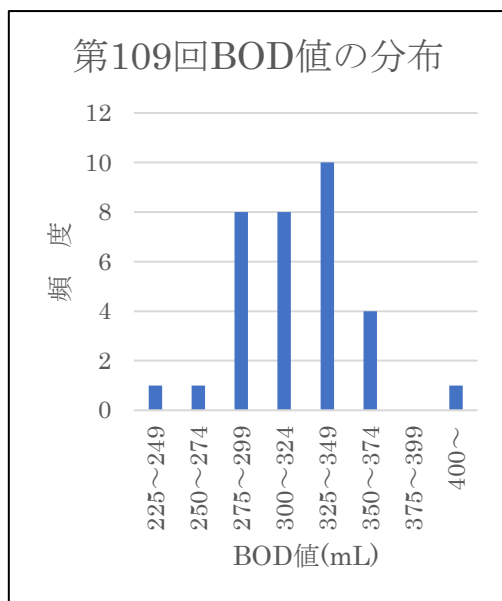
⑥第109回検水量とCOD値の関係



グラフから明らかなように、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】

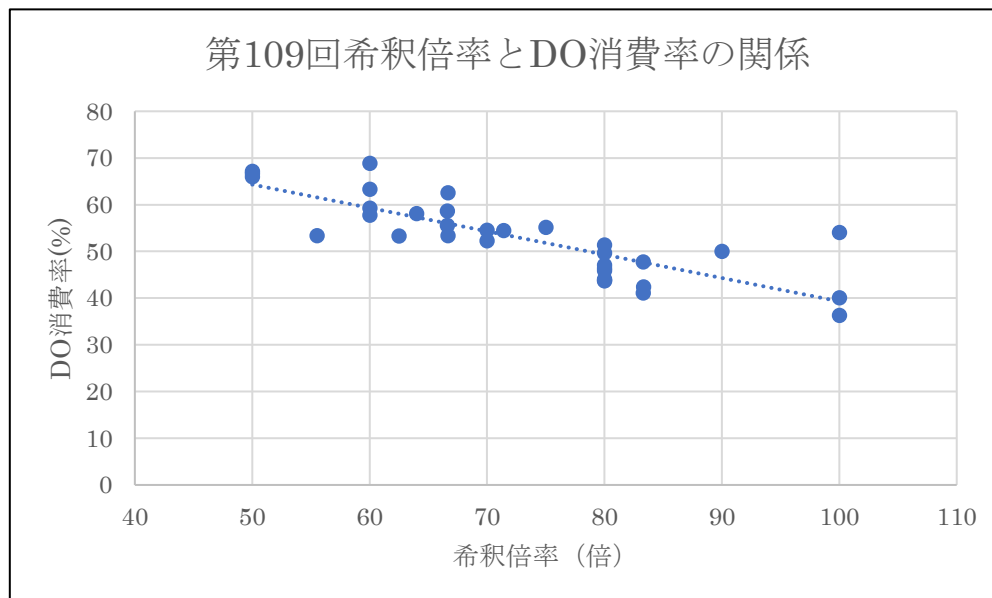
⑦第109回 BOD 値の分布



今回、BOD 分析値は 275～374mg/L の範囲に 91% が集中しています。

平均値 320mg/L の近くに多く集まっています。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。

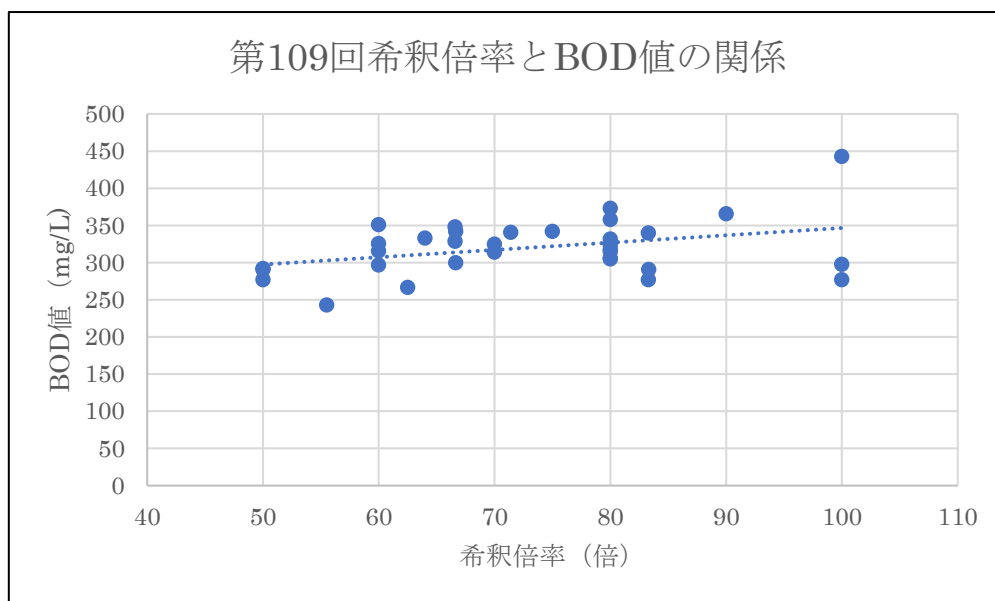
⑧第109回希釈倍率と DO 消費率の関係



今回の結果では、50～100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した。

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 65 倍前後の希釈率が妥当かと思われます。

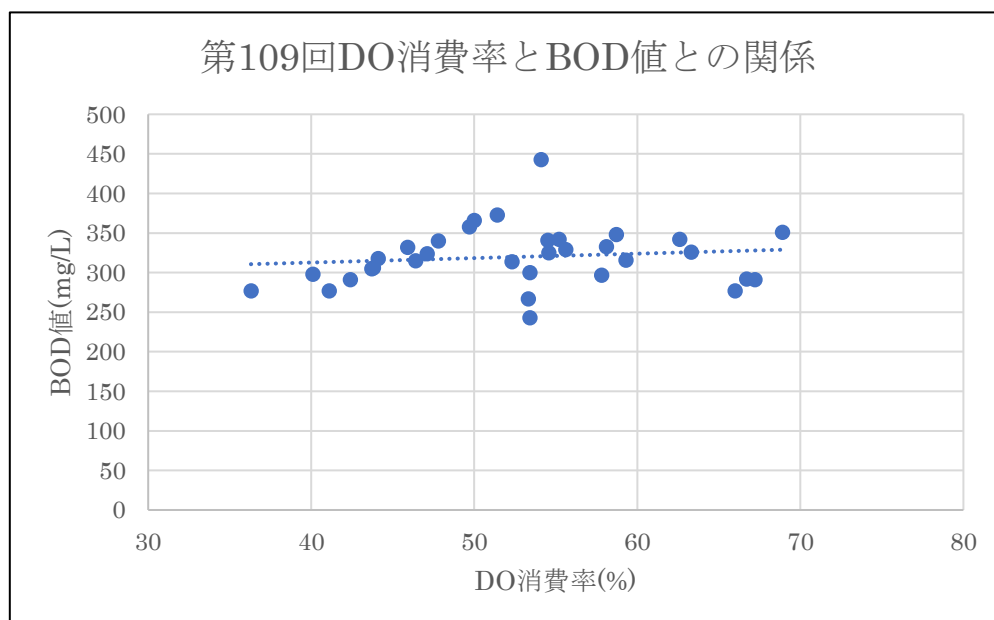
⑨第109回希釈倍率とBOD値の関係



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。

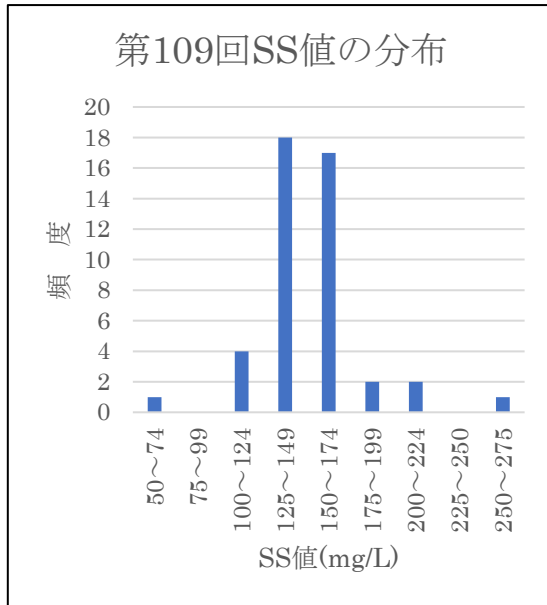
⑩第109回DO消費率とBOD値との関係



DO 消費率と BOD 値については、DO 消費率が大きくなると BOD 値が若干小さくなる傾向がありましたが、今回は、両者に特に大きな関係は認められませんでした。

【SS】

⑪第109回SS値の分布

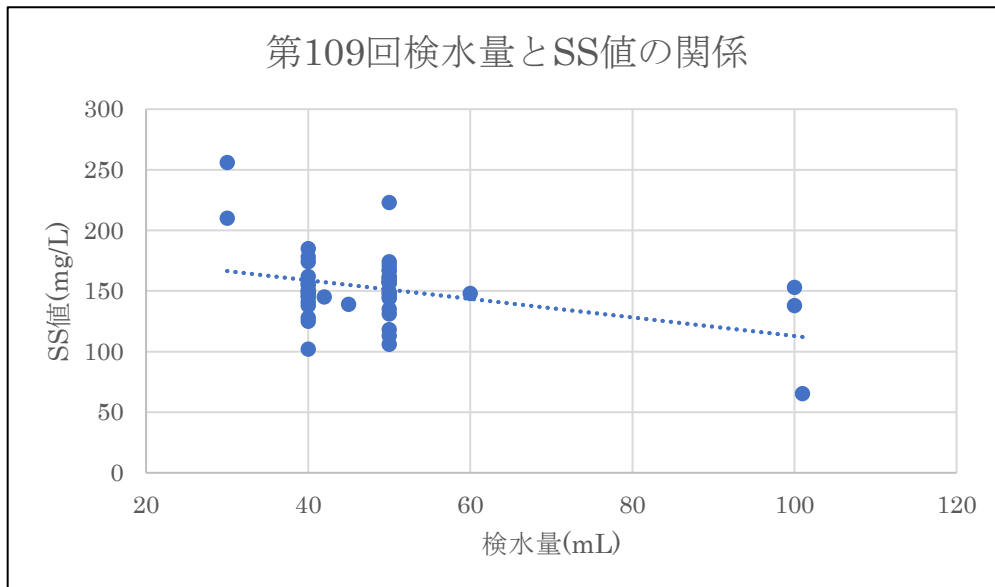


今回の結果は、125～174mg/L の間に78%の測定値があります。

今回は、比較的バラツキが認められました。変動係数も20%近くで過去の変動係数と比べても大きいものでした。

この要因としてははっきりしたものは、不明です。吸引方法やろ過材、均一化法によるものではなく、今後他の要因を検討していくこととします。

⑫第109回検水量とSS値の関係

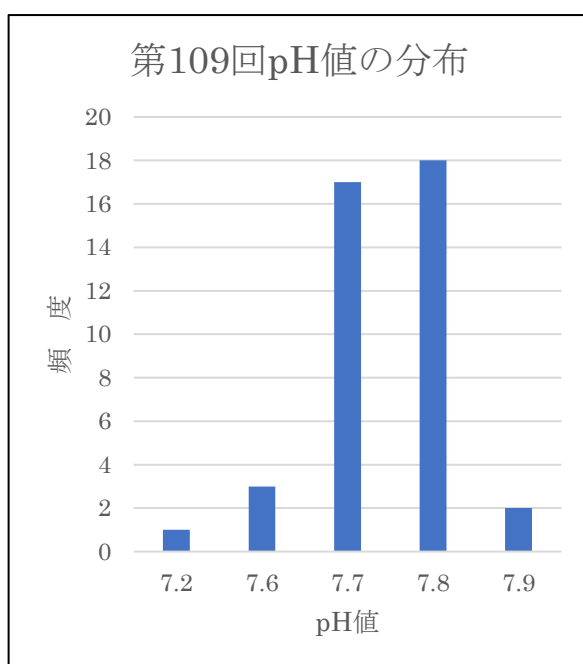


今回の結果をSS値と検水量の関係で見ると、検水量が多くなると若干ですが、SS分析値が低くなっていました。これまでと同様な傾向でした。

(ほとんど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109回pH値の分布



今回のpH値は7.7と7.8に35件で集中しています。(85%)

変動係数も過去と比べても小さいものでした。

pH測定は、検定品の本体機器と検出部を使用し、校正後、温度に注意して測定すれば、安定した値を測定場所が異なっても得られると考えられます。

4. まとめ(気づいた点)

(1) 要注意の判定

各項目とも、測定値、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した。そこで、平成31年度4月に「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」、「実施要領」、「報告様式備考欄」の見直し改訂を行いました。その結果、報告記入上の数値の桁数のミスは減少しました。今後も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) 「報告値」の数値について

(1)で述べたように、報告様式等の見直しを行った結果、数値の桁数のミスは減少した。ところが、「報告値」については、数値の丸め方が間違っているものがありました。この要因としては、報告様式等の見直しを行う際、切り捨てを基本とした方針としましたが、「報告値」の数値については、JISによる数値の丸め方を採用しているので、混乱してしまったものと考えられます。次回は、この点を注意事項として説明していきます。

(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。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) 平成31年4月に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」を見直しました。

「報告値」の数値の丸め方については、一部徹底できていない点があったと思われるので、次回には記入上のミスをなくすようにしていきます。

(3) 今年度も11月15日（金）（COD、BODの測定）、20日（水）（BOD5日後の測定）に水質分析研修を予定しています。今年度は、例年行っていたCODに加え、BODの実習を行うこととしております。有意義な研修となると思いますので、是非ご参加ください。また、後日、改めて開催案内のご連絡をさせていただきますので、よろしくお願いいたします。

(4) 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には感謝いたします。