

第110回クロスチェック研究結果報告

令和元年12月3日
クロスチェック研究委員会

令和元年度第110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。

測定項目は、(COD)、(BOD)、(SS)、(pH)の4項目とし、県下43事業所参加のもと10月25日午前10時を測定スタートとして実施しました。

なお、本クロスチェック研究は、第110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

測定項目	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	40	2	38	258	26.9	339~177	10.4
BOD	32	0	32	212	29.0	299~125	13.7
SS	41	1	40	438	26.4	517~359	6.0
pH	40	3	37	7.5	0.1	7.8~7.2	1.3

2. 各項目の検討結果と集計

(1) COD(報告データ数40、棄却データ数2、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	(1)	測定日が守られていない。	1	2 (2)
	(3)	過マンガン酸カリウム溶液の滴定値が3.5~5.5mLをはずれている。	1	
要注意	(1)	報告値が±3σをはずれたもの。	1	6 (6)
	(4)	計算間違い	2	
	(8)のイ	報告値の数値の丸め方	2	
	(9)	使用水の管理滴定値が、0.2mLを超え0.25以下のもの。	1	

()内は事業所数です。

(2) BOD(報告データ数32、棄却データ数0、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	—	—	0	0
要 注 意	(5)	入力ミス	2	9 (7)
	(7)のオ	DO 平均値は、小数点以下第2桁で報告する。 (小数点以下3桁目を切り捨て)	1	
	(7)のカ	DO 消費率は、小数点以下1桁で報告する。	1	
	(8)のイ	報告値の数値の丸め方	1	
	(11)	希釈水の5日間の酸素消費量が、0.2ml0/Lを超えるもの。	4	

()内は業所数です。

(3) SS(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	(3)	定められたろ過材を使用していない。	1	1 (1)
要 注 意	(1)	報告値を $\pm 3\sigma$ をはずれている。	2	5 (5)
	(5)	入力ミス	3	

()内は事業所数です。

(4) pH(報告データ数41、棄却データ数3、集計データ数37)

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	3 (3)
	(2)	検定に合格したpH濃度検出器の本体及び検出部を使用していない。	1	
	(3)	pH標準液が保証期限を過ぎている。	1	
要 注 意	(1)	報告値が $\pm 3\sigma$ をはずれたもの。	1	2 (2)
	(11)	実施要領の注意事項が守られていない。	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、SS、pHの測定項目で計6件（6事業所）ありました。

その内訳は①測定日が異なっているものが2件②CODの過マンガン酸カリウム溶液の滴定値が範囲をはずれているものが1件③SSの定められたろ過材を使用していないものが1件④検定したpH本体、検出部を使用していないものが1件、また、pH標準液の保証期限をすぎているものが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や試薬、機器を使用し測定することが求められます。

今回は、前回3件あったCODの使用水管理測定値が範囲を外れているものがなくなり、使用水への改善が認められました。今後も使用水についての注意が必要です

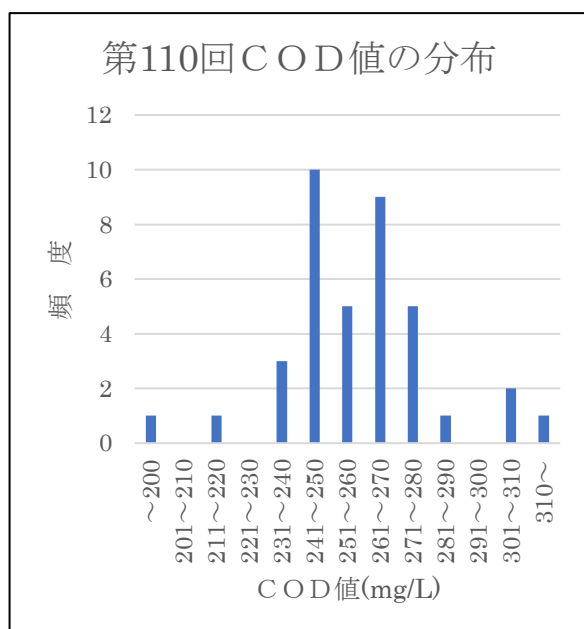
他の棄却内容も、定められた測定日や測定方法に従えば、防ぐことのできる要因であります。

(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事項は減少し、その成果が表れてきました。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した。一方、測定結果である「報告値」に関する注意事項が多くありました。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事項でした。「実施要領」、「クロスチェック・データ棄却・要注意基準」（最新版）や返却された個票のコメント内容を参考として下さい。

(3) 各測定項目の説明等

①第110回COD値の分布



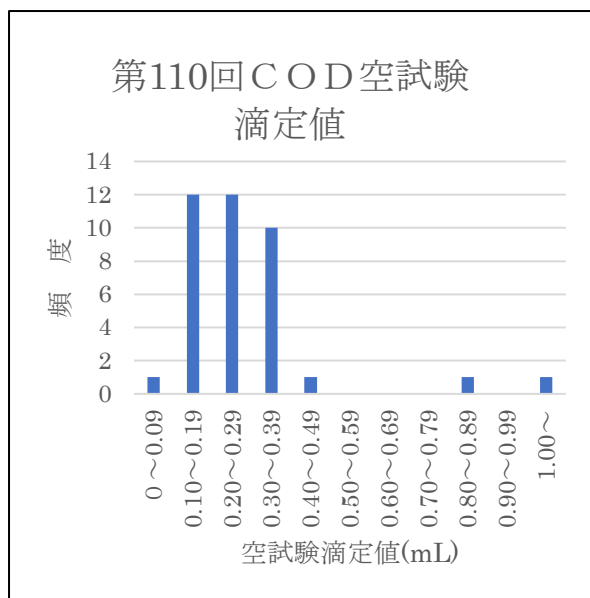
この集計は、棄却の2件（2事業所）を除く38件（38事業所）の解析グラフです。

最少値136mg/Lの報告値が1件あり、これは $\pm 3\sigma$ の範囲を超えていました。最大値336mg/L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。

231～280mg/Lの範囲に32件（84%）あり、この範囲をはずれたものは6件（16%）でした。

報告値は、平均値258mg/Lの近くに多く分布していました。

②第110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。

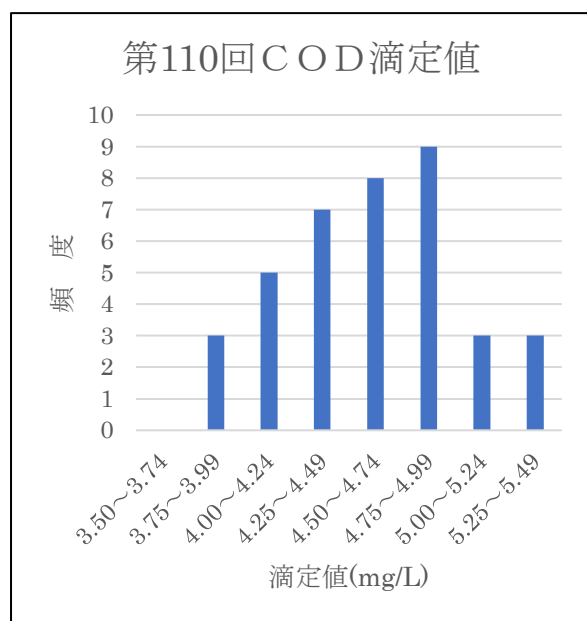
このグラフから見ますと、空試験の滴定値は0.4mL未滴が92%を占めています。

今回の結果は、比較的良好でした。

空試験滴定値が高い要因としては、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も一因として考えられます。

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。

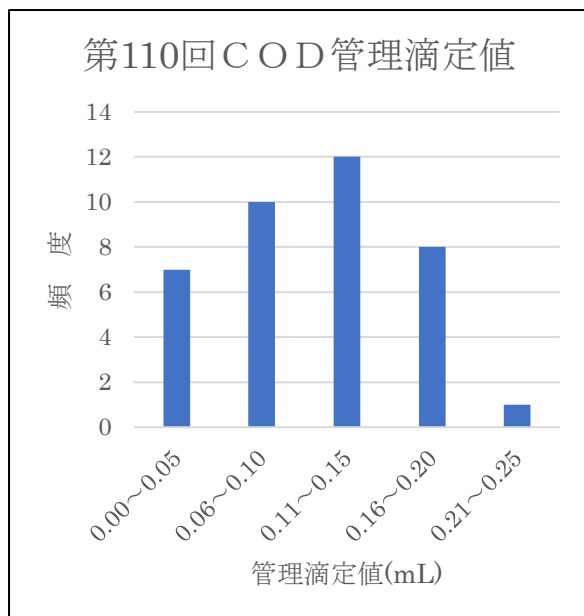
③第110回 COD の過マンガン酸カリウム溶液の滴定値の分布



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が1件ありました。

滴定値が4.00~4.99mLの範囲に、76%のデータが集まっています。

④第110回 COD 管理滴定値の分布



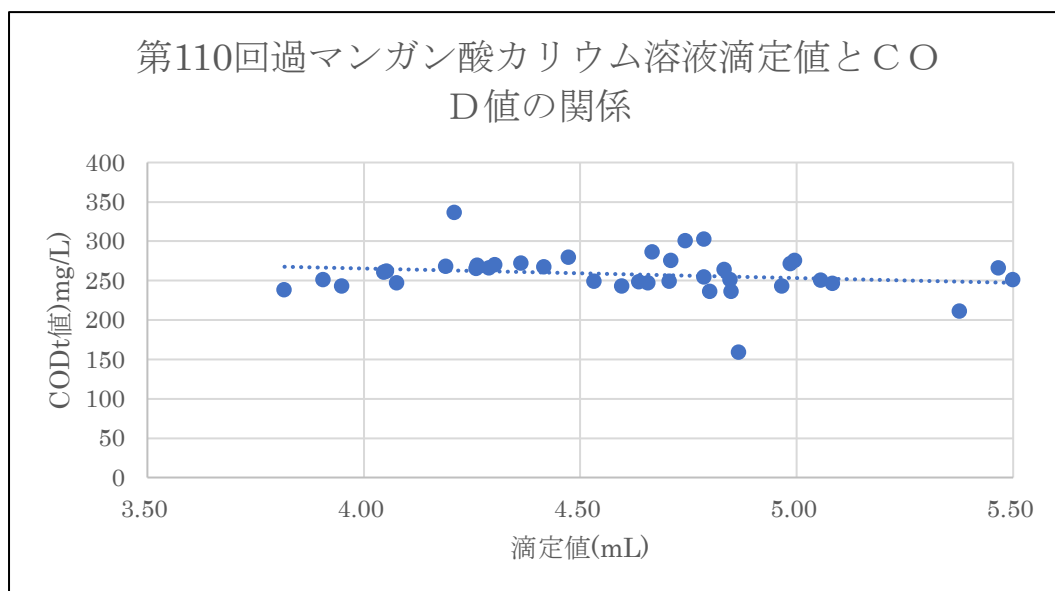
一般的に、この滴定値が0.2mLを超える場合は、使用水の汚染が考えられますが、空試験値同様に十分注意してください。

今回の結果は、ほとんどの事業所は0.2mL以下であり、棄却対象値である0.25mLを超える事業所はありませんでした。

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。

⑤第110回過マンガン酸カリウム溶液滴定値とCOD値の関係

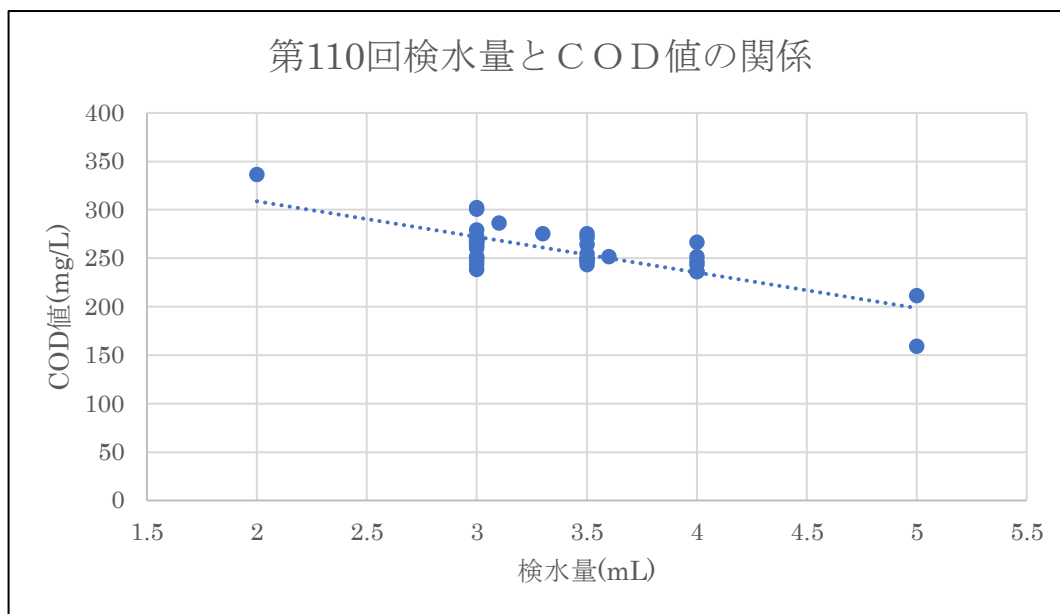


JIS法で定められている過マンガン酸カリウム溶液の滴定値は、ほとんどのデータが範囲内にありました。

しかし、過マンガン酸カリウム溶液の滴定値とCOD測定値の関係をみますと、3.50~5.50mLの間でも、COD値について若干ではありますが、変動しております。

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ます。

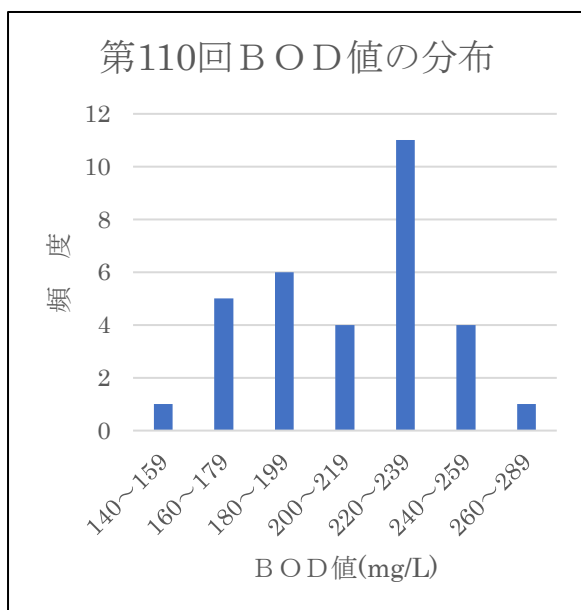
⑥第110回検水量とCOD値の関係



グラフから明らかなように、検水量が少なくなればCOD値が高くなり、検水量が多くなれば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110回BOD値の分布

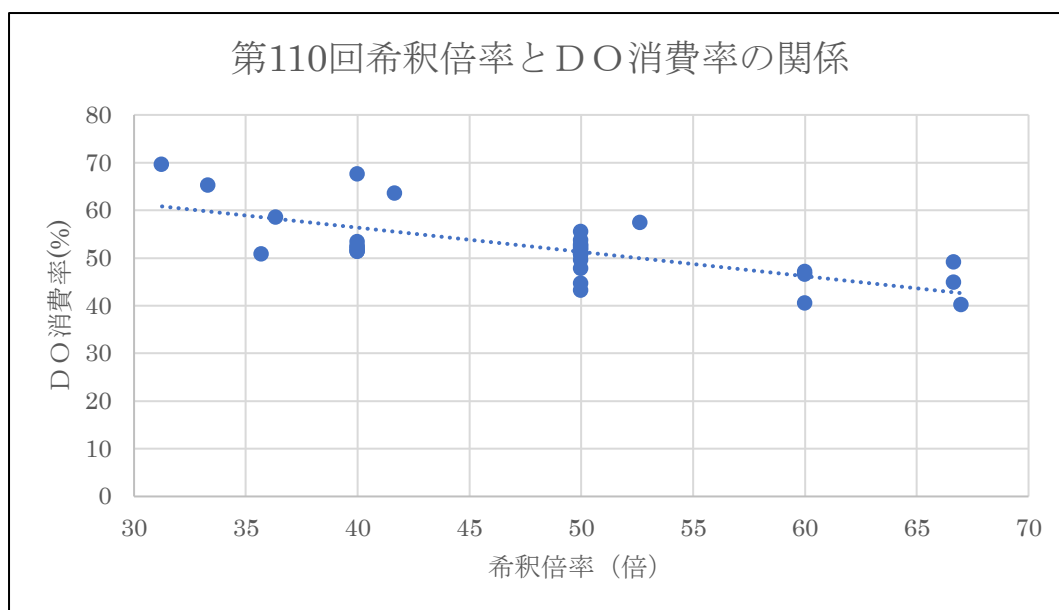


今回のBOD測定値は180～239mg/Lの範囲（1σの範囲）に66%がありました。

平均値は212mg/Lでその前後に多く分布していました。

バラツキの大きい測定法ではありますが、大きくはずれた事業所は、再度、測定方法や試薬等を見直して、次回に繋げて下さい。

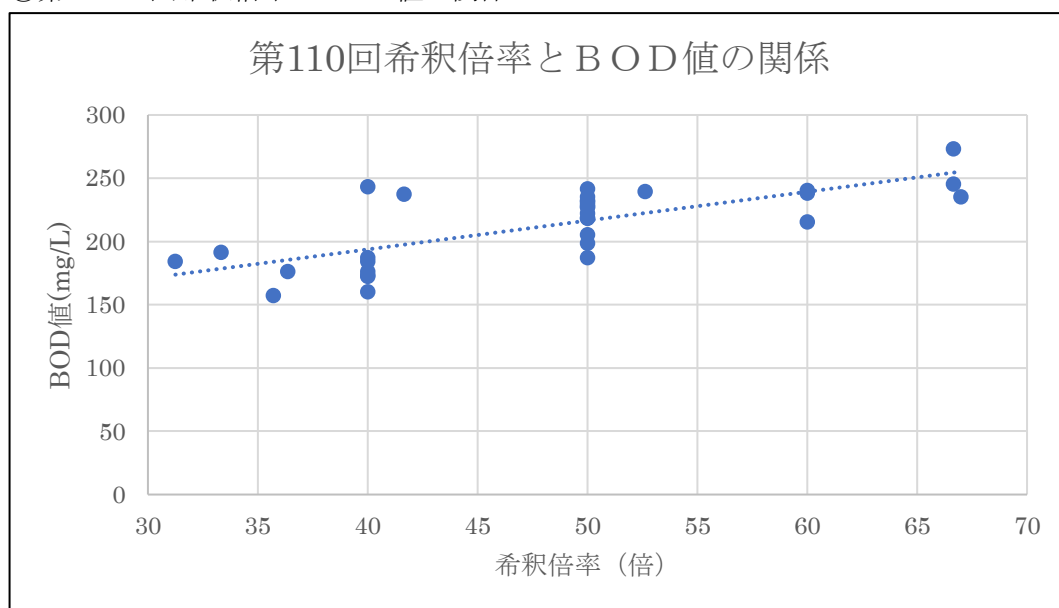
⑧第110回希釈倍率とDO消費率の関係



今回の結果では、JIS法に定められているDO消費率40%～70%にある希釈倍率は30～70倍の希釈倍率でした。

このグラフから明らかなように、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、およそ50倍の希釈率が妥当かと思われました。

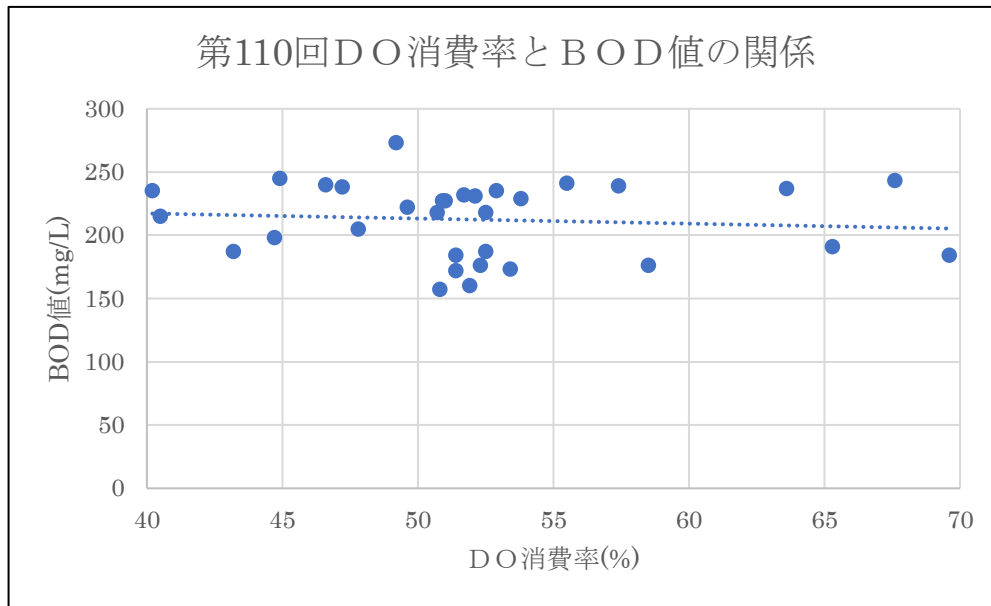
⑨第110回希釈倍率とBOD値の関係



このグラフから見られるように、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、適切な希釈倍率にすることが求められます。

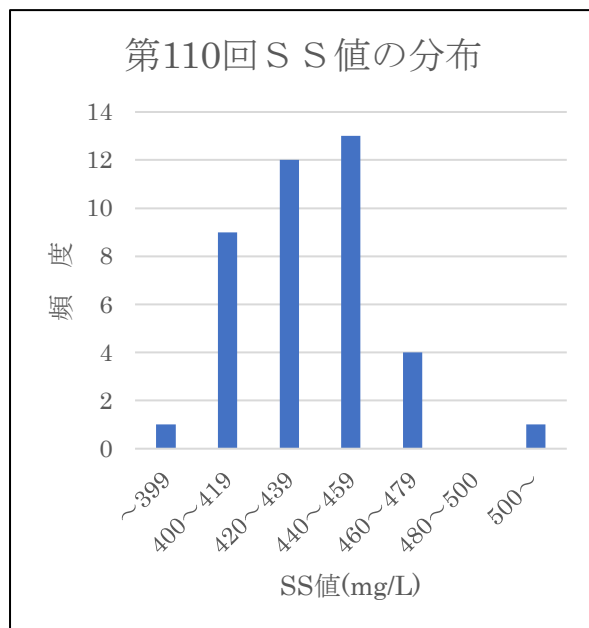
⑩第110回 DO 消費率と BOD 値の関係



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すが、今回も、大きくはありませんが少しその傾向がみられました。

【SS】

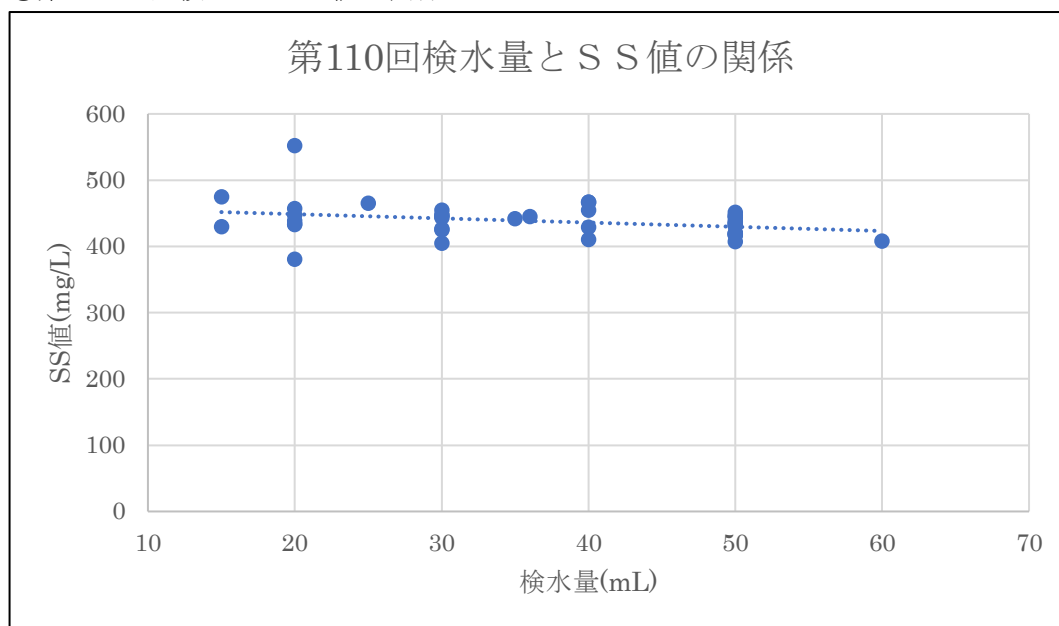
⑪第110回 SS 値の分布



今回の結果は、400～479mg/L の間に95%の報告値がありました。

今回は前回と比較して、バラツキが認められませんでした。変動係数も6.0%であり、平均値438mg/L前後に集中していました。

⑫第110回検水量とSS値の関係

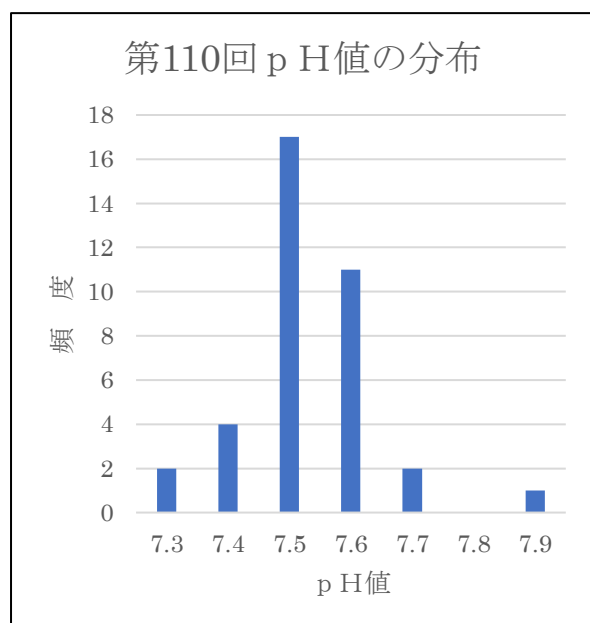


今回の結果をSS値と検水量の関係で見ると、検水量が多くなると若干ですが、SS測定値が低くなっていました。これまでと同様な傾向でした。

(ほとんどの事業所がろ紙乾燥後は5mg以上の浮遊物質量がありました。)

【pH】

⑬第110回pH値の分布



今回のpH値は7.5と7.6の範囲に28件(76%)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示すものと考えられます。

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、第109回と今回(第110回)のデータをみますと、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もので、混乱してしまったものと考えられます。

(3) CODの使用水管理滴定値

今回は、CODの使用水の管理滴定値が上限を超えたものは、ありませんでした。今後も使用水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要因も考えられますので、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) 平成31年4月にクロスチェック研究委員会では、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りました。

(3) 今年度も11月15日(金)(COD、BODの測定)と20日(水)(BOD5日後の測定)に水質分析研修を実施しました。来年度もCODに加え、BODの実習を行う予定ですので、研修開催案内がありましたら、早めに参加のご連絡をお願いいたします。

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。

(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研究委員の皆様へ感謝いたします。