

平成29年12月11日

## 第106回クロスチェック研究結果報告

クロスチェック研究委員会

平成29年度、後半の第106回クロスチェック研究分析の結果を、11月17日のクロスチェック委員会でまとめましたので、報告いたします。

分析項目は、(COD)、(BOD)、(SS)、(pH)の4項目とし、県下51事業所参加のもと10月27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106回クロスチェック研究実施要領に法り分析され、その結果を平成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	49	0	49	296	39	413~179	13.1
BOD	37	1	36	365	37	476~254	10.1
SS	50	1	49	298	24	370~226	8.1
pH	44	0	44	7.6	0.18	8.2~7.1	2.4

### 2. 各項目の検討結果と集計

(1) COD(報告データ数49、棄却データ数0、集計データ数49)

判定	判定項目	判定内容	件数	件数合計
棄却	—	無	0	0
要注意	(4)	計算ミス	1	9
	(5)	入力ミス	1	
	(7)のイ	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桁表示。	1	
	(7)のウ	各分析値は、3桁目を切り捨て、2桁表示。	5	
	(8)のイ	有効数字3桁で、少数点以下1桁で報告。	1	

(2) BOD(報告データ数37、棄却データ数1、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。	1	1
要注意	(4)	計算ミス	1	10
	(5)	入力ミス	1	
	(7)のウ	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桁表示。	2	
	(7)のカ	D0消費率は、小数点以下3桁目を切り捨て、2桁表示。	2	
	(12)	希釈水の5日間の酸素消費量が、0.2mlO <sub>2</sub> /lを超えた。	3	
	(13)	希釈倍率が3段階未満。	1	

(3) SS(報告データ数50、棄却データ数1、集計データ数49)

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。	1	1
要注意	(5)	入力ミス	4	9
	(7)のア	ろ過材の質量は、0.1mg又は、0.01mgで報告。	1	
	(7)のイ	分析値は、小数点以下3桁目を切り捨て、2桁表示。	4	

(4) pH(報告データ数44、棄却データ数0、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	—	無	0	0
要注意	(1)	平均値±3σをはずれているもの。	1	4
	(6)	報告事項が不十分。	3	

### 3. 集計結果の考察

#### (1) pH測定における棄却(不採用)と校正方法

今回第106回のクロスチェック分析で、pH測定に2点の問題点がありました。

その1点目、pH測定において使用機器及び検出器の正常状態を担保する検定が未実施の事業所が複数ありましたが、正式なデータと認められませんので集計からは削除させていただきました。このような事業所には、クロスチェック研究委員会から、検定付きのpH計を使用するようお勧めしております。

もう1点は、pH計による2点校正による問題点です。pH計の校正は、3点校正ですと検体が標準液値の外側になることはありません。しかし、JIS法で示されている2点校正においては検体が標準液値の外側になることもあります。第106回のクロスチェックにおいて、数件の事業所で使用する標準液の外側での測定がありました。JIS法に記載されている校正を実施要領に記載してありますので、確認をしてから測定をお願いいたします。

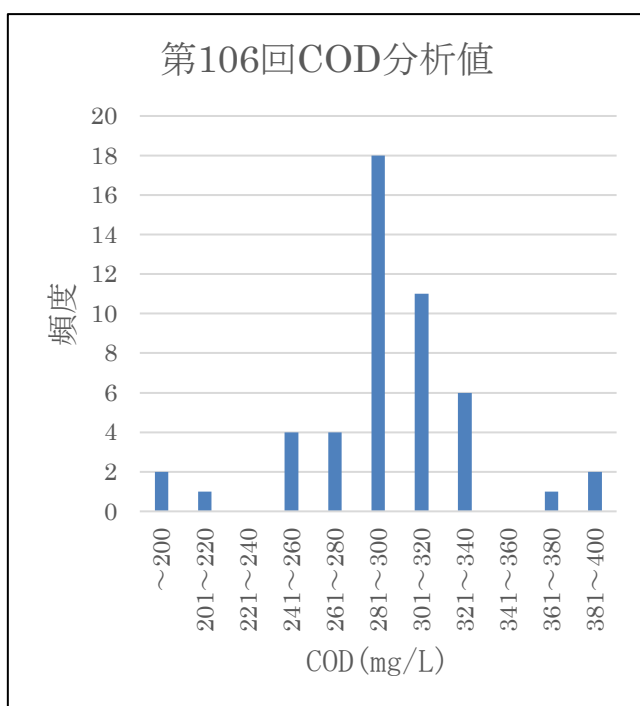
#### (2) 注意事項

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、勘違いとか、表示桁のミスが目立ちました。また、報告値が $\pm 3\sigma$ ぎりぎりの事業所があります。このようにバラツキの大きかった所は、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】

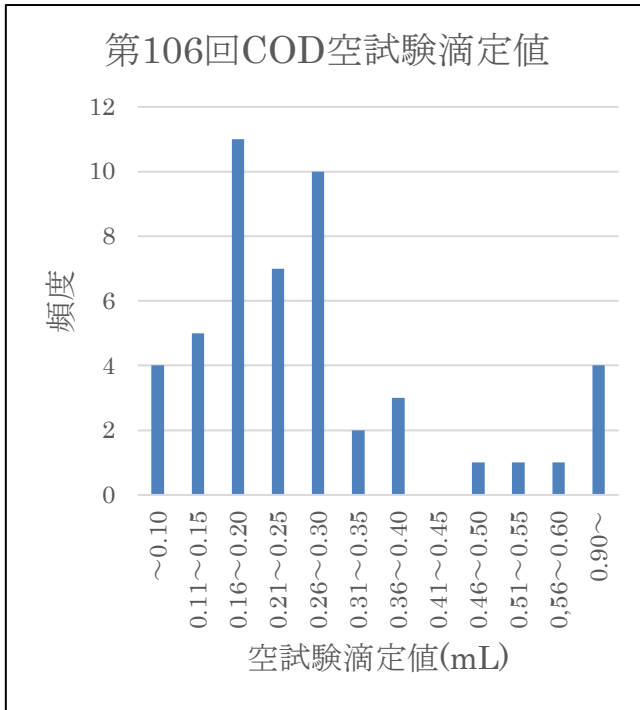
##### ①第106回COD分析値の分布



この集計では、棄却はなく49件全数の解析グラフです。

両側のCOD値220mg/L以下、361mg/L以上に6事業所の分析値があります。これらは $\pm 3\sigma$ 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。

②第106回 COD 空試験滴定値の分布

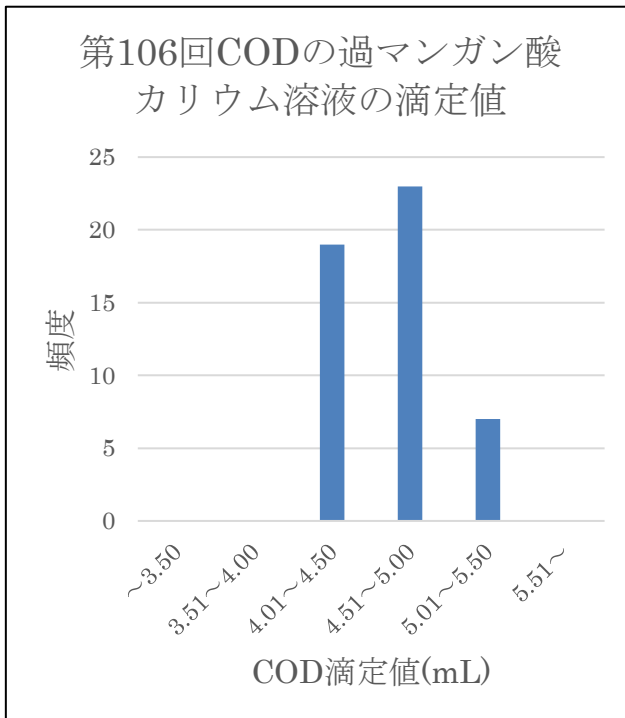


このグラフは、主に空試験値(水及び試薬等)の汚染状態を表現しています。

このグラフから見ますと、空試験の滴定値は0.4 mL 以下が多いと思われます。特に1 mL 付近以上の空試験滴定値については、改善(使用水及び試薬のチェック等)が必要だと思われます。

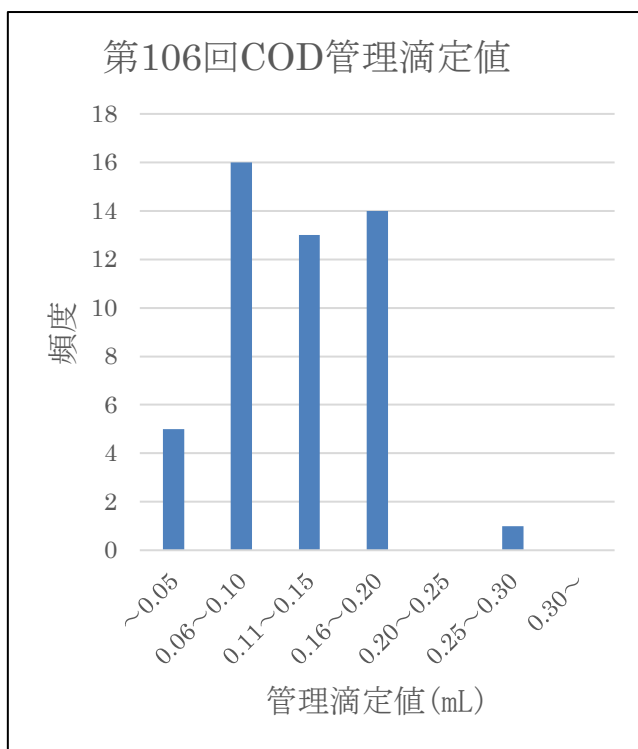
具体的に説明しますと、今回のCOD分析に用いる検水量は3ml 前後で、これに9.7ml 前後の水を加えます。この水の影響で滴定する過マンガン酸に1ml 前後の+誤差が生じます。過マンガン酸カリウムを消費(過度に)する水には、注意しましょう。

③第106回 COD の過マンガン酸カリウム溶液の滴定値の分布



このグラフは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3.5~5.5 mL の中にすべての事業所の結果が納まっていることを表しています。特に滴定値の範囲については問題はありませんでした。

④第106回 COD 管理滴定値の分布

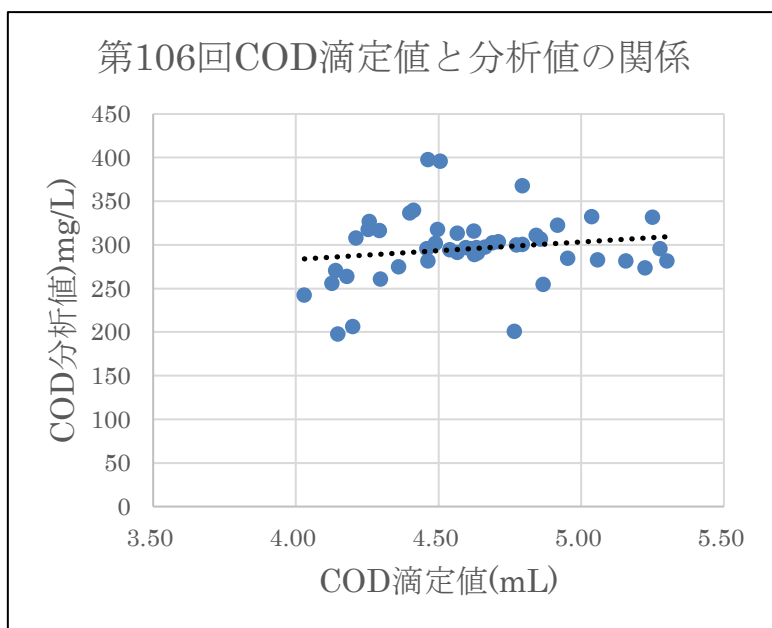


一般的に、この滴定値が 0.2mL を超える場合は、水の汚染が考えられます。

水の管理は、空試験値同様十分注意して、もし、高い場合は原因の究明とその対策を実施した後、本分析を行って下さい。

尚、JIS 法に推奨する水の種類が記載されています。

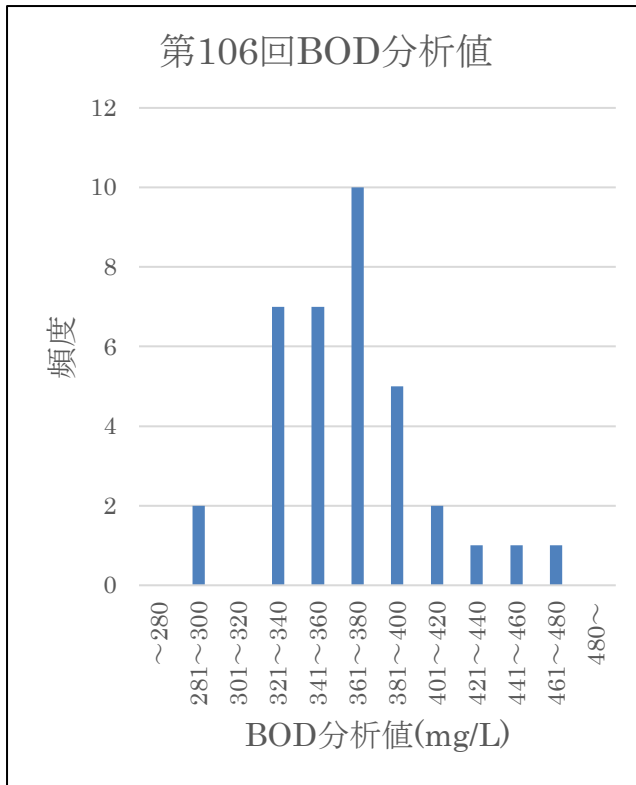
⑤第106回 COD 滴定値と分析値の関係



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、COD 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す。

## 【BOD】

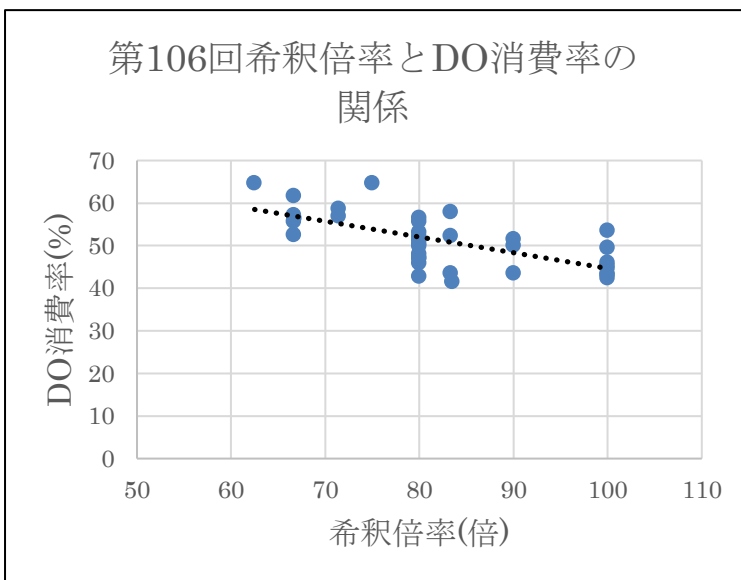
### ⑥第106回BOD報告値の分布



このグラフにおいて、BOD 分析値は361～380mg/Lを中心に広がりが見られますが、両端の値もぎりぎりで見られますが、統計的には妥当ですが、両端の値の分析された事業所は注意が必要です。

原因を究明し、原因に基づいた対策をとり、次回にその成果を生かして下さい。

### ⑦希釈倍率とDO消費率の関係

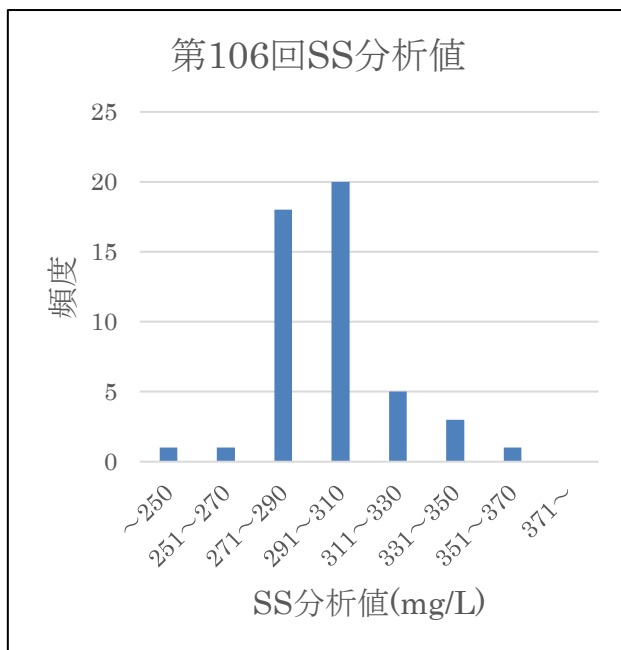


今回の結果では、すべての事業所がJIS法に定められているDO消費率40%から70%の間に納まっております。

この図のように、希釈倍率とDO消費率の関係には、弱い逆比例の関係にあり、今回の検体はDO消費率から見ると80倍前後の希釈率が妥当かと思われます。

## 【SS】

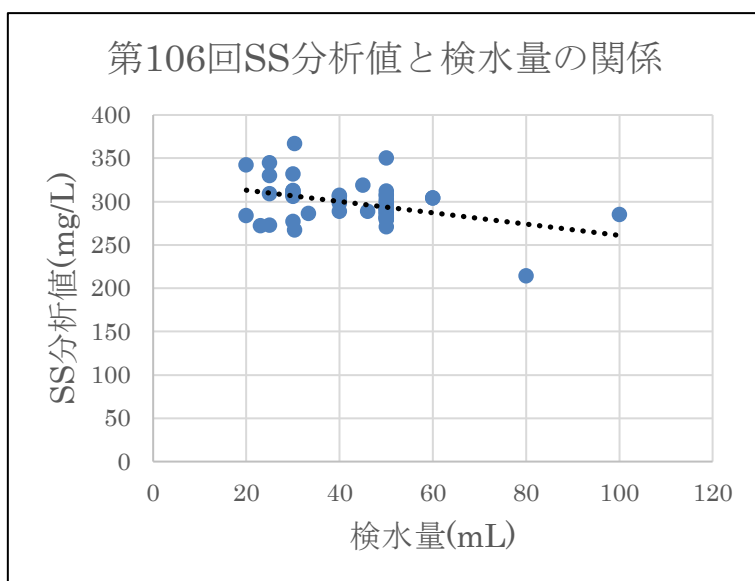
### ⑧SSの分析値の分布



このグラフで、多くの事業者は中央にまともっていますが、両側（250 mg/L、351～370 mg/L）に±3σにぎりぎりの事業所があります。

これらの事業所は分析工程を検証し、次回にその欠点を生かして頂きたいと思います。

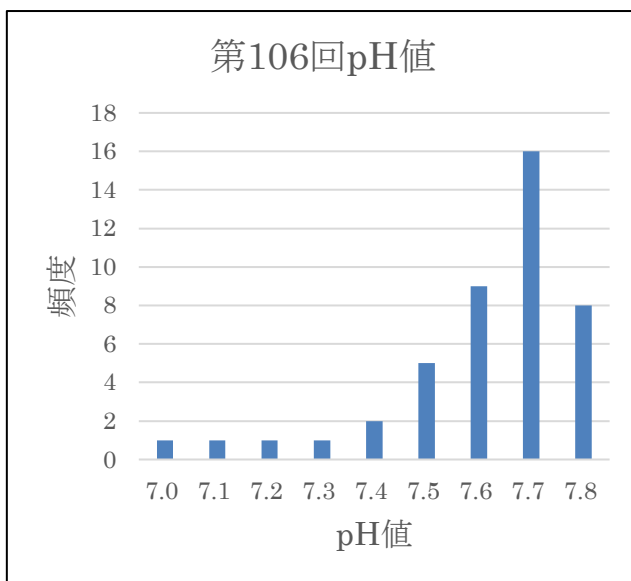
### ⑨検水量と浮遊物質の関係



SS分析値と検水量の関係を見ますと、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す。（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】

### ⑩pHの分布

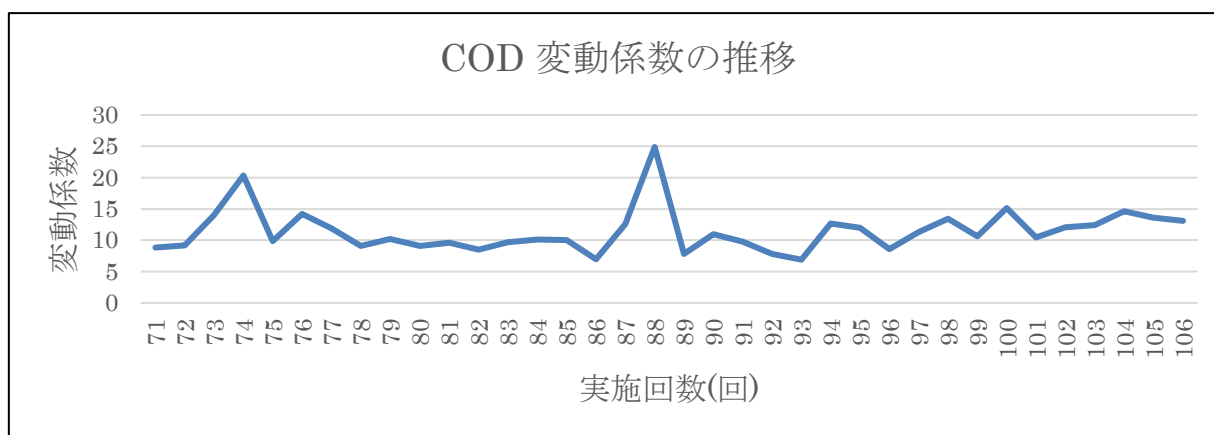


このグラフで、残念ながら $-3\sigma$  (pH 値 7.1)をはずれた事業所があります。

該当する事業所は、差の出た原因が測定機器にあるか、検出器にあるか、分析操作にあるのか、検証してその結果を次回に活かして下さい。

### ⑪各分析項目の変動係数の推移

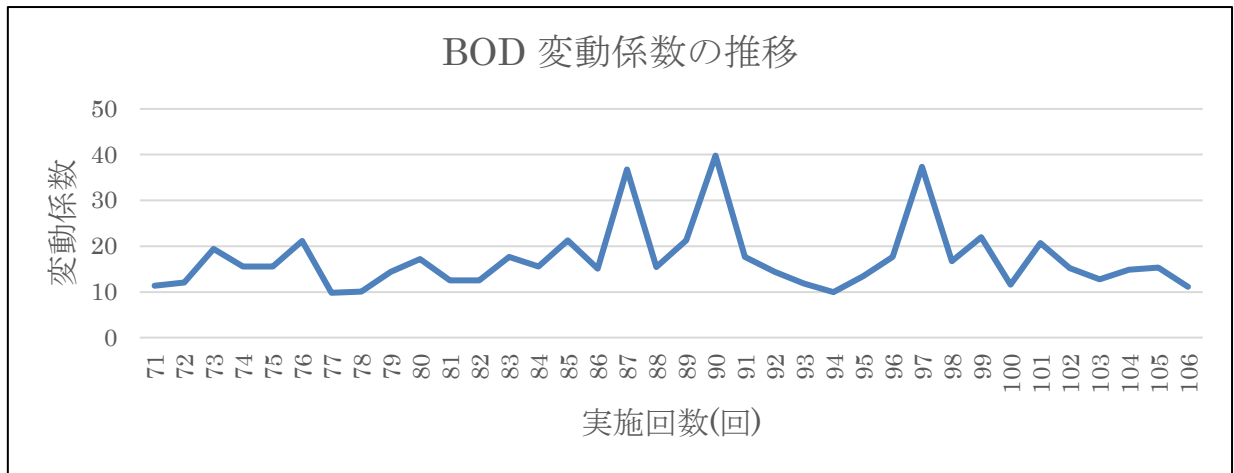
#### ⑪のイ. COD 変動係数の推移



第 89 回までの前半は大きな変動も見られましたが、第 89 回以後は分析レベルの向上により変動が小さくなってきたものと思われます。今回はまた少し好転しているのが見受けられます。

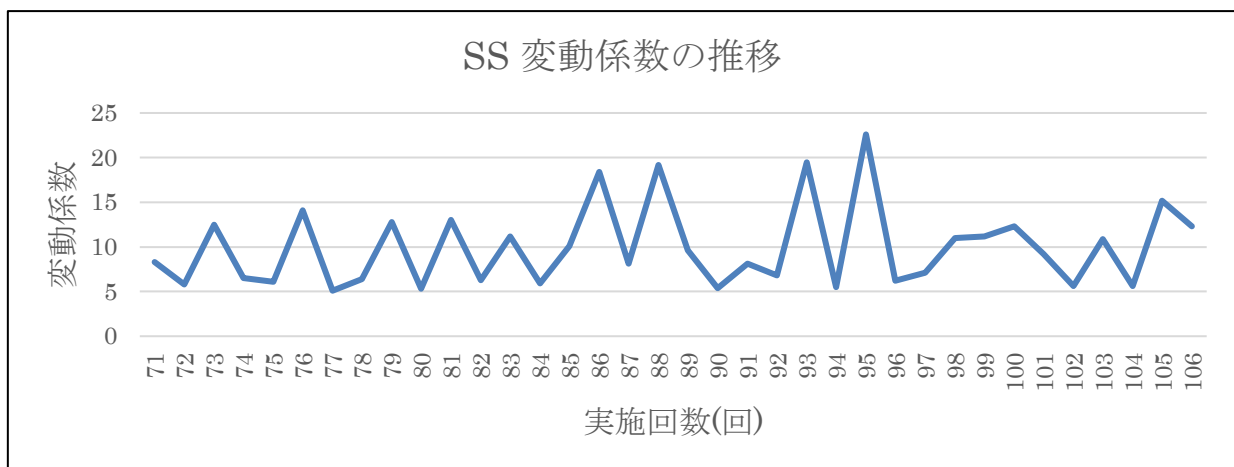


⑪のロ. BODの変動係数の推移



このグラフから分かるように86回以前の前半は、大きな変動はなく安定していましたが、中盤以後大きな変動が発生しました。しかし、最近ではまた安定した傾向を維持しております。

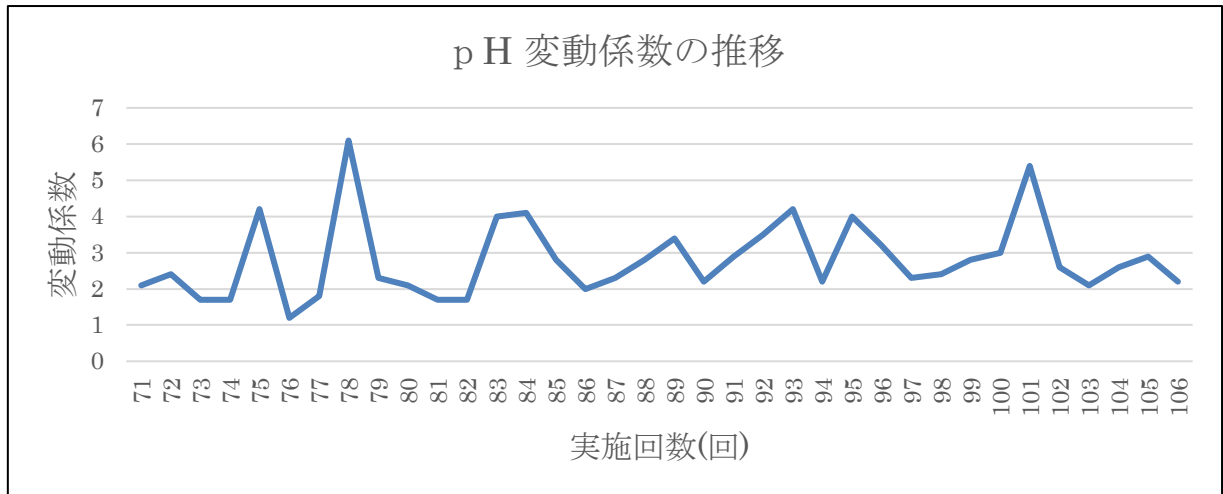
⑪のハ. SSの変動係数の推移



このSSの重量分析は、以前から分析変動の少ない分析で、変わった所はろ過に使用するろ紙がセルロースろ紙からGF Pフィルターに変わったことでしょうか、無論、乾燥温度とその乾燥時間は従来どおりです。

ここで、この様に変動するのは、分析条件が機器の特性など踏まえて、各事業所に特徴があるかもしれません。乾燥温度と乾燥時間は正確か確認も必要です。

## ⑪の二. pHの変動係数の推移



pH分析は、他の分析と異なり機器に頼る分析です。

ですから、pH計の本体、検出器の検定等の管理、標準液による校正を的確にすることが正確な測定につながると思います。

### 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気を付けてください。

#### (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) pH測定器の校正等

従来、pH測定器の校正は、3点校正(4.01、6.86、9.18)で、pH測定の多くはこの範囲内で測定できたと思います。(内標準液校正による測定)

しかし、2点校正が有効になると、標準液外で検体を測定することがあり得ます。標準液(標準試料)の外での測定は、誤差が発生して推奨できる測定と言い難い所です。

実施要領には、J I S法と同様な標準液の使用方法を記載しております。今回、標準液外で測定した事業所はもう一度標準液の使用を確認してください。

## **5. その他**

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。

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。