

低濁度測定時の精度管理について

藤田 久雄・秋山 睦美・砂古口博文・黒田 弘之

Analytical Quality Control for Tap Water of the turbidity

Hisao FUJITA, Mutsumi AKIYAMA, Hirofumi SAKOGUCHI and Hiroyuki KURODA

I はじめに

水道水中のクリプトスポリジウムに関する対策の一つとして「ろ過池出口の水の濁度を常時把握し、ろ過池出口の濁度を0.1度以下に維持すること」となっている¹⁾。そのため、十分に調製された濁度計を用いて低濁度の測定を行ない管理する必要がある。また、快適水質項目では送配水施設入り口の濁度の目標値を0.1度以下に保つことになっている。しかし、平成10年度に、県内の16水道水検査機関を対象に低濁度（設定値0.122）の精度管理を実施した結果、変動係数が30.5%と大きかった。そこで、低濁度測定時の精度について検討したので報告する。

II 実験方法

1. 器械・器具

積分球式濁度計は(株)三菱化学製のSEP-PT-706Dで20mmのフローセルを使用した。

主な器具はマイクロピペット BenchMate（ニチリョー）、100mlメスフラスコ、ホールピペット、共栓メスシリンダー1L（外径70mm）を使用した。

2. 試薬

- ① 標準液は4社「和光純薬工業(株)、関東化学(株)、ナカライテック(株)、キシダ化学(株)」の濁度標準液100度を使用した。
- ② ゼロ水 超純水（ヤマト科学製WR600QA）を0.22 μ mミニポアフィルターで濾過し使用時に調製したものを使用した。
- ③ カオリンは和光純薬工業(株)化学用Precipitation volume 4.0-6.5mL/gを使用した。
- ④ ピロリン酸ナトリウム、ホルマリン液は和光純薬工業(株)特級を使用した。
- ⑤ メンブランフィルター0.8 μ mはADVANTECの混合セルロースエステルを使用した。

III 実験結果及び考察

1. 決定した低濁度測定時の濁度計測定条件は次のとおりである。

標準板を使用して、「ゼロ・スパン」校正を行い以下次の手順で試料を測定する。

- ① あらかじめゼロ水を通水して20mmフローセル内をゼロ水で置換，濁度0を確認する。
- ② モーターを反対（RIVERS）に動かして，フローセル内のゼロ水を排出する。
- ③ 試料を良く振り混ぜた後，流速25ml/分で1分20秒通水して，フローセル内を試料で置換する（フローセル容量の3倍以上通水）。
- ④ 通水モーターを動かした状態で測定（積分時間10秒）を3回繰り返し，その平均値を測定値とする。
- ⑤ モーターを反対（RIVERS）に動かして，フローセル内試料を排出する。
- ⑥ ゼロ水を1分20秒以上通してフローセル内をゼロ水で置換し，測定する。そして，ゼロ点の変動していないか確認する。
- ⑦ ゼロ点が0.02以上変動した場合は「ゼロ・スパン」校正を再度行なう。0.02以下の場合はゼロ水測定値を減算して補正する。

2. 検量線の作成

- ① 濁度標準の作成（濁度0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0）

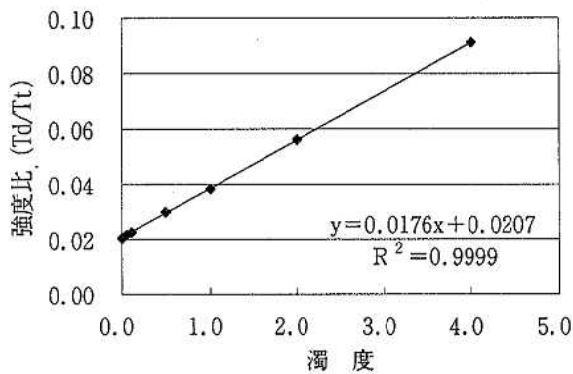
和光純薬工業(株)の濁度標準液100度をよく振り混ぜた後，採取し，ゼロ水約80ml入れた100mlのメスフラスコに入れよく振り混ぜたのち，ゼロ水を標線まで加えて再度よく振る混ぜる。標準液の採取は，100, 500 μ L, 1000 μ Lはマイクロピペット，2, 4 mLはホールピペットを使用した。希釈濁度標準液は使用（測定）直前に調製する。

- ② 1. の濁度計測定条件で測定し，散乱光量（Td）と透過散乱光合計量（Tt）の比（Td/Tt）と濁度と

の関係を求める。

- ③ 標準板をセットしてゼロ水測定と同様に操作して、標準板の濁度を測定する。
- ④ 次回以降、この検量線を使用して測定する場合は、この測定結果を標準板の値として、ゼロスパン補正を行なう。
- ⑤ (標準板を使用してゼロスパン補正を行なった場合は、希釈濁度標準液2度を測定し、5%以上誤差が生じた場合は新しく検量線を作成する。) 今回の検討では、相対評価のため、一度作成した検量線を変更していない。

なお、検量線作成時の低濁度は変動が大きいため、低濁度域だけの検量線は作成しない。
今回作成した検量線を図1に示す。



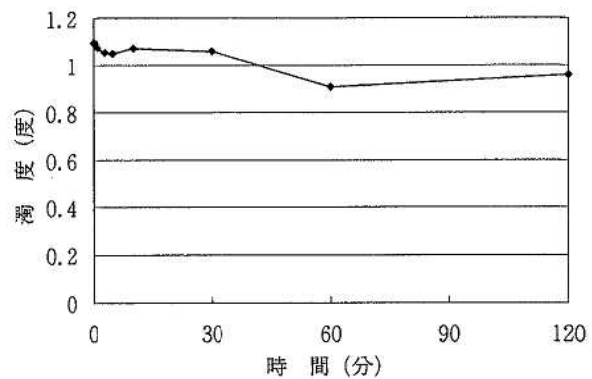
濁度 (度)	0.00	0.05	0.10	0.50	1.00	2.00	4.00
強度 (Td/Tt)	0.0204	0.0216	0.0224	0.0300	0.0382	0.0561	0.0911

図1 濁度検量線

3. 静置した希釈濁度標準液の経時変化

希釈濁度標準液は希釈攪拌時の気泡の混入や時間経過によるカオリンの自然沈降による誤差が考えられる。そこで、濁度1.0度の希釈標準液を調製して静置する。そして、調製直後、30秒後、1、3、5、10、30、60、120分後に本法の濁度計測定条件で測定し、経時変化を調べた。希釈濁度標準液は100ml比色管に和光純薬工業(株)の濁度標準液100度を用いて調製し、濁度計への検液導入は試料高さの中間点より行った。

結果は図2に示す。標準試料調製直後から30分までは顕著な変化はなかった。なお、試料導入に1分20秒を要しているため、測定時はこの時間を加算した経過時間となる。



静置時間	0	0.5	1	3	5	10	30	60	120
濁度	1.095	1.089	1.074	1.055	1.049	1.072	1.059	0.906	0.957

図2 静置した希釈濁度標準液の経時変化：濁度1

4. 低濁度測定の繰り返し再現性及び室内再現性

和光純薬工業(株)の濁度標準液100度を用いて調製した希釈濁度標準液を本法の濁度計測定条件で繰り返し測定した。なお、希釈濁度標準液は測定1回ごとに調製した。

① 繰り返し再現性

希釈濁度標準0.05、0.1、0.2度について同一日に7回繰り返し測定した結果を表2に示す。測定値は濁度0.05が平均0.056、変動係数10.5%、濁度0.1が平均値0.113、変動係数2.4%、濁度0.2が平均値0.211、変動係数7.1%あった。低濁度の繰り返し再現性は変動係数がほぼ10%以内で良好であった。

表1 低濁度測定の繰り返し再現性

No.	濁度標準		
	0.05度	0.10度	0.20度
1	0.050	0.115	0.179
2	0.058	0.113	0.224
3	0.059	0.115	0.222
4	0.060	0.112	0.214
5	0.062	0.113	0.217
6	0.045	0.116	0.210
7	0.057	0.108	0.208
平均値	0.056	0.113	0.211
回収率 (%)	112	113	105
変動係数	10.5	2.4	7.1

② 室内再現性

希釈濁度標準液0.1度及び1度について、測定日を変えて10回繰り返し測定結果を表3にしめす。測定値は濁度0.1が平均0.105、変動係数10.5%、濁度

表2 低濁度測定の内再現性

測定日	濁度標準液	
	濁度0.1	濁度1.0
4月26日	0.128	1.024
5月6日	0.090	1.040
5月11日	0.099	1.012
5月19日	0.118	1.089
5月20日	0.104	1.068
5月21日	0.100	1.063
5月24日	0.114	1.059
5月25日	0.099	1.099
5月26日	0.097	1.059
5月27日	0.098	1.079
平均	0.105	1.059
変動係数 (%)	10.5	2.5

1が平均値1.059, 変動係数2.5%であった。低濁度の室内再現性も, 変動係数10.5%とはほぼ良好であった。

5. 濁度標準液の比較

濁度標準はカオリン(白陶土)を精製し, 水で希釈したものである。このため, ①水に溶けない ②沈降する ③粒子が不均等 ④ベースが水のため時間と共に変質し濁度も変化するなどの理由で, 調製方法及びメーカー間でバラツキがあると考えられる²⁾。そこで, 市販濁度標準液及び上水試験法にしたがって作成した濁度標準液を用いて, 濁度1.0及び0.1の希釈濁度標準溶液を調製して, 本法で比較測定した。市販品は購入して2週間以内のもので, 濁度標準液100度を使用した。調製濁度標準は和光純薬工業(株)化学用のカオリンを上水試験法³⁾にしたがって遠心分離法で精製したカオリンで調製した標準溶液2種類及び0.8 μ mメンブランフィルターでろ過して精製したカオリンで調製した標準溶液2種類を使用した。測定用の希釈濁度標準液は1回ごとに調製した。

表1に結果を示す。メーカー間の相対比較では, 濁度1の測定値がA社:1.072, B社:1.381, C社:1.577, D社:1.138と最低と最高で約1.5倍の差があった。当機関で上水試験法に従ってカオリンを精製し調製した濁度標準液も, カオリン精製過程の水分離を遠心分離で行う場合とメンブランフィルターろ過で行った場合では, 遠心分離法が1.260及び1.311, ろ過法が1.179及び1.177で遠心分離法がやや高い値を示した。今回は1試料についての比較であるが, ロット間, 使用するカオリンの種類, JIS法⁴⁾と上水試験法の調製方法の違い等によっても差が生じる恐れがある。

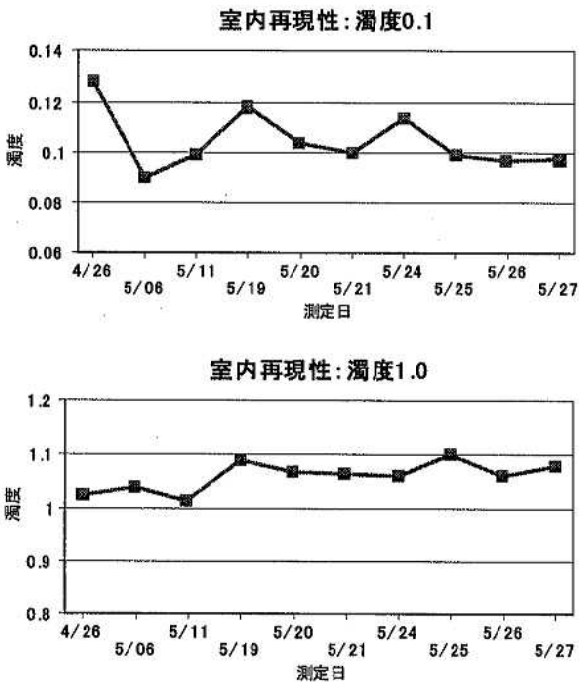


図3 低濁度測定の内再現性

表3 市販濁度標準及び上水試験法で調製した濁度標準の比較

濁度	No.	市販濁度標準				上水試験法で調製した濁度標準液			
		A社	B社	C社	D社	遠心分離		ろ過	
						E-1	E-2	F-1	F-2
1.0度	1	1.088	1.426	1.578	1.149	1.311	1.373	1.200	1.148
	2	1.110	1.330	1.549	1.161	1.337	1.369	1.230	1.175
	3	1.063	1.403	1.589	1.153	1.199	1.272	1.176	1.188
	4	1.035	1.360	1.540	1.117	1.214	1.258	1.138	1.129
	5	1.063	1.384	1.630	1.116	1.237	1.285	1.152	1.243
	平均	1.072	1.381	1.577	1.139	1.260	1.311	1.179	1.177
	CV(%)	2.7	2.7	2.3	1.9	4.8	4.2	3.1	3.7
0.1度	1	0.102	0.124	0.149	0.107	0.102	0.115	0.124	0.126
	2	0.093	0.139	0.164	0.110	0.119	0.132	0.106	0.128
	3	0.108	0.117	0.143	0.127	0.120	0.136	0.113	0.128
	4	0.093	0.152	0.193	0.112	0.116	0.130	0.114	0.130
	5	0.100	0.138	0.160	0.113	0.127	0.137	0.117	0.119
	平均	0.099	0.134	0.162	0.114	0.117	0.130	0.115	0.126
	CV(%)	6.4	10.2	12.0	6.8	7.9	6.8	5.7	3.4

- 1) 市販濁度標準は各社とも100度ものを使用した
- 2) 濁度計の校正は標準板を使用し、測定液は1回ごとに作成した。

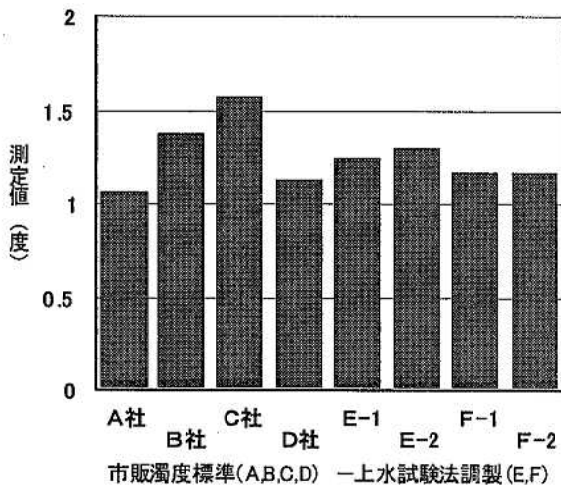


図4 濁度標準液の比較：濁度1

IV まとめ

- ① 検量線を作成し、この検量線で濁度標準板を校正する。以後の濁度計の校正はゼロ水と濁度標準板で簡易に行うことが可能であった。

- ② 繰り返し再現性は7回測定した結果、濁度0.05, 0.1, 0.2の変動係数が10.5%, 2.4%, 7.1%であった。
- ③ 室内再現性は日を変えて10回測定した結果、濁度0.1が変動係数10.5%, 濁度1が変動係数2.5%であった。
- ④ 市販濁度標準液(100度)の相対比較では、濁度1の測定値がA社:1.072, B社:1.381, C社:1.577, D社:1.138と最低と最高で約1.5倍の差があった。また、当機関で上水試験法に従ってカオリンを精製し調製した濁度標準液も、遠心分離法が1.260, 1.311, ろ過法が1.179, 1.177で遠心分離法がやや高い値を示した。
- ⑤ 標準を供与しない濁度の外部精度管理では、変動の要因の1つは、濁度標準そのものの差が大きいためと思われる。

文献

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部長通知; 衛水第248号, 平成8年11月4日
- 2) 米田晴彦; 「濁度標準液についての検証」, (株)ダイアイン スツルメンツ資料, 平成10年1月26日
- 3) 厚生省生活衛生局水道環境部監修; 上水試験方法, 日本水道協会, 1993
- 4) 日本規格協会; JIS K0101 (工業用水試験法), 1991