

6. 濁色度計を用いた色度の測定における温度依存性について

宇都宮 勉
梅谷 友康
森實 圭二
原 郁夫
服部 晋也

1. はじめに

本市では、平成17年12月に水道GLP(Good Laboratory Practice = 優良試験所規範)の認定を取得し、品質管理システムに則った水質検査を行っている。水道GLPでは、全ての水質基準項目について計画的に内部精度管理を実施することが求められており、実施結果を検査担当者の技能水準確保や水質検査精度の適正な維持に役立てている。

水質基準項目の「色度」は、平成15年7月22日の「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」(平成15年厚生労働省告示第261号)において、これまでの検査法であった比色法(別表第35)に透過光測定法(別表第36)が加えられ、低い濃度レベルの定量を正確に行えるようになった。本市では、平成25年度に色度の水質検査を比色法から透過光測定法へと切り替え、水質検査を行ってきたが、令和元年度に色度の内部精度管理調査を実施したところ、精度が不良であることが判明した。そこで、その精度不良が発生した原因を究明するとともに、試験操作の改善点についても明らかにしたので、以下にその結果を報告する。

2. 色度の内部精度管理調査における誤差の発生状況

令和元年度に実施した色度の内部精度管理調査は、精製水に色度1.0度となるよう色度標準原液を添加した試料を冷蔵保存した上で、内部精度管理実施日に受検者8名へ配付することにより行った。なお、試料の測定は連続で5回行うこととし、設定濃度と定量結果の平均値の差を誤差率として求め、測定の際のばらつきを評価するための相対標準偏差についても算出した。

表-1はその結果を示したもので、何れの受検者とも相対標準偏差は0~3.3%と安定していたが、誤差率は-4.9~45.6%となり、負側に大きく偏る結果となった。一方、図-1に示したように各受検者によって作成された検量線の傾きや切片は概ね同様であり、精度管理調査用試料の誤差率に影響する違いは認められなかったことから、各受検者による検量線の試料調整及び濁色度計の精度に問題はなかったと考えている。

図-2は精度管理調査用試料の測定時における吸光度と誤差率との関係を示したものである。精度管理調査用試料の吸光度が各受検者によって大きく異なったことにより、測定結果に差が生じたことがわかる。そこで、吸光度に差が生じた原因を調査すべく、各受検者に測定当時の状況を聞き取ったところ、冷蔵保存していた精度管理調査用試料を測定する際に室内で馴致する時間が受検者間で大きく異なっていたことが明らかになった。このことから、馴致時間と吸光度の関係を調査すると、馴致時間が短いほど、吸光度が

表-1 色度の内部精度管理調査結果

受検者	試料測定結果		
	色度(度)	誤差率(%)	相対標準偏差(%)
A	0.720	-28.0	2.4
B	0.926	-7.4	3.3
C	0.787	-21.3	2.5
D	0.931	-6.9	1.9
E	0.703	-29.7	0.0
F	0.678	-32.2	2.8
G	0.951	-4.9	0.0
H	0.544	-45.6	0.0

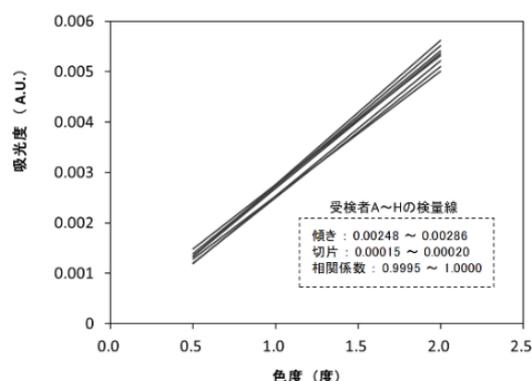


図-1 受検者が作成した検量線

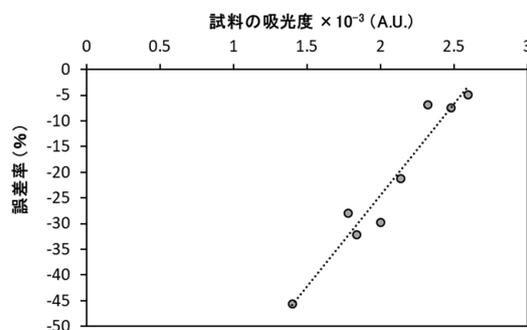


図-2 吸光度と誤差率の関係

低くなる傾向となったことから、水温が吸光度に影響しているのではないかと考えた。一方、検量線の作成に用いる標準試料は、超純水製造装置で製造した精製水を用いて調製しており、精製水の水温は室温付近で安定的に保たれていることから、各受検者が作成した検量線に大きな違いが生じなかったものと推察している。

3. 実験方法

精製水に関東化学社製の色度標準原液（色度 1000 度、 K_2PtCl_6 及び $CoCl_2$ を成分として含む）を添加し（以下、色度標準試料）、恒温槽で色度標準試料の水温を変化させ、日本電色工業社製 WA6000 濁色度計（390nm 透過光測定方式、50mm フローセル使用）により、色度の測定を行った。また、島津製作所社製の紫外-可視分光光度計 UV-2600i（50mm 固定セル使用）を用いて、試料に紫外から可視領域の照射波長ごとに試料が吸収する光量（吸光度）を連続測定し、吸光度と波長の関係（以下、吸収スペクトル）を調べた。

4. 結果及び考察

4. 1 水温の違いによる吸光度の変化

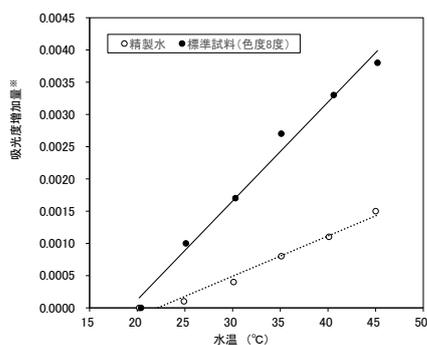
表-2 は、色度 8 度の標準試料及び標準試料の調製時に用いた精製水の水温をそれぞれ 20°C から 45°C まで上昇させ、その時の吸光度の変化（測定波長は 390nm とし、20.2°C で測定した精製水の吸光度を 0.0000 として装置設定した）を測定した結果であり、図-3 は、20°C（精製水では 20.2°C、色度標準試料では 20.4°C とする）における吸光度を基準とした場合の各水温における吸光度の増加量を示したものである。

水温が上昇するにつれて、精製水と標準試料の吸光度はともに直線的に増加することが確かめられた。一方、標準試料の傾きは、精製水に比べて大きかったことから、水温上昇による標準試料の吸光度増加の程度は、精製水と異なっていると考えられる。このように標準試料の吸光度が水温上昇に伴って大きく変化する現象については、色度成分の分子が持つエネルギー準位の遷移^{1) 2)} が影響しているのではないかと考えている。

図-4 は、色度成分を含まない精製水の水温を 20°C 及び 50°C に調整し、水温 20°C の精製水でゼロ設定を行った後、スキャン測定した吸収スペクトルを示したものである。両試料の吸収スペクトルの形状に大きな違いは認められず、水温が 20°C の吸収スペクトルを縦軸に沿ってプラス側へ垂直移動すると、水温 50°C の吸収スペクトルと概ね一致する結果となることがわかった。

表-2 精製水及び標準試料の各水温における吸光度

水温 (°C)	吸光度 (A.U.)	
	標準試料 (色度 8 度)	精製水
20.2		0.0000
20.4	0.0192	
24.9		0.0001
25.1	0.0202	
30.1		0.0004
30.3	0.0209	
35.1	0.0219	0.0008
40.1		0.0011
40.6	0.0225	
45.0		0.0015
45.2	0.0230	



※各試料の 20°C における吸光度を起点とした当該温度における吸光度の増加量

図-3 精製水及び標準試料の各水温における吸光度の増加量

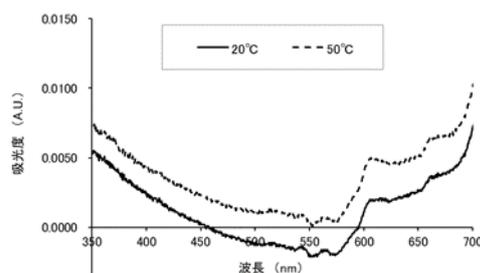


図-4 精製水の吸収スペクトル (20°C、50°C)

4. 2 標準試料の水温を変化させたときの挙動

図-5 は、水温が 20°C の精製水でゼロ設定した上で、20°C と 45°C の標準試料（色度 2 度から 8 度の範囲で 1 度間隔に調製した 7 試料）を測定し、検量線を作成した結果である。さらに、図-6 は同一濃度の標準試料について 45°C における吸光度から 20°C の吸光度を差し引いた値をプロットした結果である。標準試料ゼロ、即ち精製水の吸光度は、20°C から 45°C に水温が上昇することで 0.0013 増加しており、これを精製水の温度依存による吸光度変化として、「誤差 1」とし、さらに標準試料の濃度に比例して確認された吸光度の増加分を色度成分の温度依存による「誤差 2」とした。

これらの結果から、令和元年度に実施した色度の内部精度管理調査において、精度管理用試料を測定した際、「誤差 1」と「誤差 2」が同時に発生したことにより測定結果に差が生じたものと考えられる。

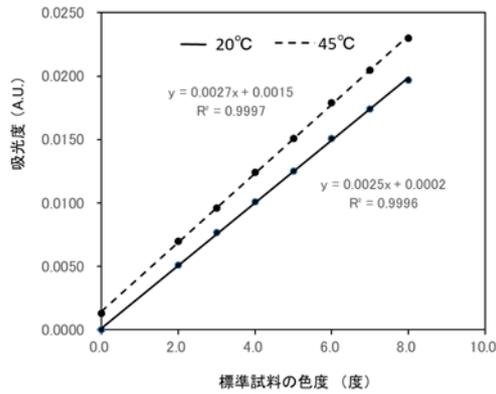


図-5 色度の検量線 (20°C、45°C)

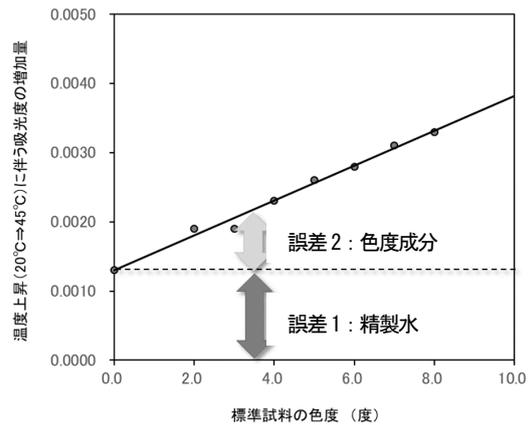


図-6 色度濃度と吸光度増加の関係

4. 3 精度確保のための対策

これまでの結果より、色度標準液を用いて調製した精度管理調査用試料の色度を測定する際に試料の水温が異なると、同じ色度であっても吸光度に差が生じることがわかった。そこで、水道 GLP の標準操作作業手順書に定められている色度の定量下限値である 0.5 度において、誤差率が 10% の範囲内となる水温の領域を確認するため、次に示す調査を実施した。

水温 26°C の精製水でゼロ点校正を実施した濁色度計を用いて、色度 0.5 度となるよう調製した精度管理調査用試料を水温 26°C ± 8°C の間の水温になるように調整し、各水温における色度の測定結果について、色度 0.5 度からの誤差率を算出し、その結果をプロットしたのが図-7 となる。

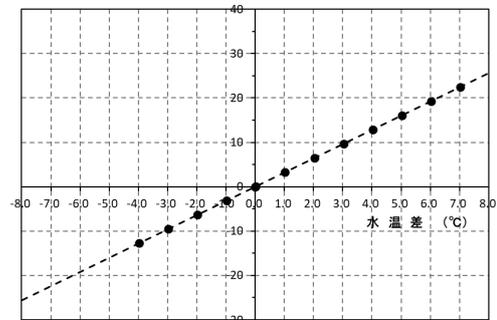


図-7 水温が異なる検量線用標準試料の誤差率の挙動

図-7 の直線の傾きから、水温 1.0°C に対して色度が 0.016 度の割合で変化する結果となり、定量下限値である 0.5 度において誤差率を ± 10% とするためには、試料の水温を検量線標準試料に対して、約 ± 3°C の範囲で管理することが必要であるという結果となる。

一方、図-8 は色度 0.5 度に設定した試料の水温を約 15°C、20°C、25°C、及び 30°C に変化させ、5 回測定した時の変動係数を求めた結果である。各水温の変動係数は 5% 以下であり、定量下限値においても、同じ水温であれば、ばらつきなく安定して測定できることがわかった。

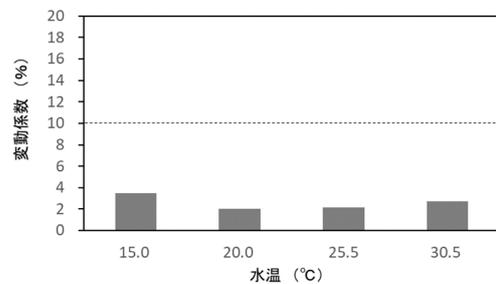


図-8 試料の水温と 5 回測定時の変動係

5. まとめ

- ・ 色度が同じ試料の場合でも水温が上がると吸光度が増加することがわかった。
- ・ 色度の測定における誤差要因として、精製水由来 (誤差 1) 及び色度成分由来 (誤差 2) があることがわかった。
- ・ 色度成分の誤差 2 は濃度と比例して、吸光度も大きくなることがわかった。
- ・ 色度の内部精度管理調査において、受検者間の測定結果に大きな差を生じさせたのは水温が原因であり、色度標準液を用いて調製した精度管理調査用試料の誤差率を ± 10% とするためには、濁色度計のゼロ設定をする精製水と検量線標準試料を同じ水温とするともに、精度管理調査用試料の水温を検量線標準試料の水温の ± 3°C の範囲にとすることが必要であることがわかった。

6. 参考文献

- 1) 小池、分光測定の基礎、低温科学、67、pp.431-447
- 2) 色度の透過光測定における試料温度の違いが起因する測定誤差について：日本水道協会関西地方支部第 63 回研究発表会(令和 3 年度)