

小湊研修報告 -現場観測測器の器差検証-

荒田 直

1. 試験目的

現在、現場海域にて水温、塩分や、溶存酸素を測定する際、簡易的に観測できる方法としてCTDメーターやDOメーターの利用が一般的である。弊社で使用頻度の高い測器としては、アレック電子社製のCTDメーター、Sea-Bird Electronics社製のSBEシリーズおよびYSI社製のDOメーターが挙げられる。これら測器は、水温、塩分、溶存酸素(以下DOと略記する)といった現場の水塊構造を知る上で欠かせない基礎項目を測定できるため、使用頻度は高く重要である。弊社においては個々の現場単位で、その都度、測器のメンテナンスや校正を行っているが、3台以上の複数台の測器を使用しての一斉器差検証を行える機会は数少ない。

そこで本試験は、弊社保有の観測測器の①動作検証および、②器差の検証を目的として行った。

2. 試験期間および場所

2.1 実海域試験(CTDメーターとSBE16の水温、塩分センサー、SBE16とDOメーターのDO電極の器差検証)

実海域試験日：平成18年4月26日

実海域試験場所：千葉県天津小湊群小湊町地先
(天津漁港)

2.2 室内追加試験(SBE16とDOメーターのDO電極の器差検証)

室内追加試験日：平成18年6月8日

室内追加試験場所：大崎分室

3. 試験測器および測定項目

今回、動作確認および器差の検証をするために用いた試験測器および測定項目等を表1に示した(写真1～3参照)。

なお、測定項目の基準値としては以下の方法により測定した値を使用した。

- ・基準値：水温→JIS K 0102 7.2 水温(棒状水銀温度計)
- ：塩分→海洋観測指針(1990)8.2 塩分(サリノメーター法)
- ：DO→JIS K 0102 32.1 ウィンクラールアジ化ナトリウム変法

4. 試験方法

4.1 各測器の事前確認

各測器の事前確認事項を表2に示した(写真4参照)。

4.2 実海域試験

各測器の試験手順を以下に示した。下記の作業を行うことで、水温、塩分、DOを4段階に設定した試水の測定を試みた(図1参照)。

<試験手順>

①SBE16を試験1時間前にセットアップした(写真5)。サンプリング間隔は5分に設定した。

②天津漁港へ移動し、水中ポンプで汲み上げた海水を、アクリル水槽(250L)に入れた。

③アクリル水槽内に各測器(SBE16、CTDメーター、DOメーター)を入れて、測定した(写真6、7)。測定はSBE16のサンプリング時間を基準として、3回

表1 使用機器および測定項目

測器名称	CTDメーター	DOメーター	SBE16
製造会社	アレック電子	YSI	Sea-Bird Electronics
試験台数	6台(全7台)	実海域試験: 3台 室内追試験3台(全7台)	6台(全7台)
社内呼称 ^{※1}	CTD157・CTD158・ CTD159・CTDNo.1・ CTDNo.2・CTDNo.3	103・No.1・No.4・No.5・No.6	SBE1221 ^{※2} ・ SBE1222 ^{※2} ・SBE2194・ SBE2195・SBE2225・SBE2354
測定可能項目	水温・塩分(電気伝導度)・水深	水温・DO	水温・塩分・DO
試験項目	水温・塩分	DO	水温・塩分・DO

※1 以降は社内呼称で各々の測器名を表記する。

※2 1221 と 1222 の DO 電極はベックマン社製の電極を使用した旧型のモデルである。他の DO 電極は YSI 社製の電極である。

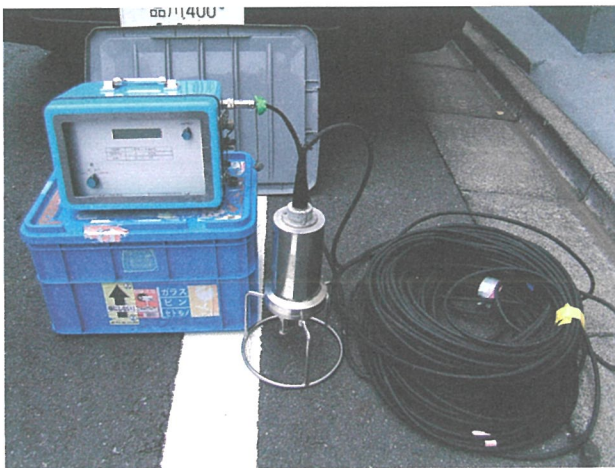


写真1 CTDメーター

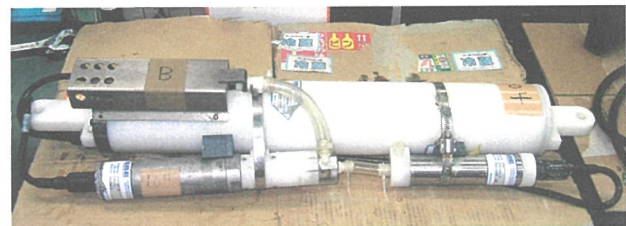


写真2 SBE16

行った(15分間: 5分×3回)。

④アクリル水槽の海水を水中ポンプで約半分量汲み出し、事前に氷冷した水道水を約半分量追加し、よく攪拌した(写真8)。

⑤アクリル水槽に再度、各測器を入れて、試水を測定した(写真9)。測定は3回行った(15分間)。

⑥上記④～⑤と同様の作業を2回繰り返して、測定した。

表2 各測器の事前確認事項

測器名	事前確認事項
CTDメーター	本体およびバッテリーの充電。電源のオン/オフ確認。モニター異常の確認。
DOメーター	DO電極の内部液及びメンブレンの交換。作動確認。
SBE16	付着物の除去。DO電極の内部液およびメンブレンの交換。電池の交換。作動確認。

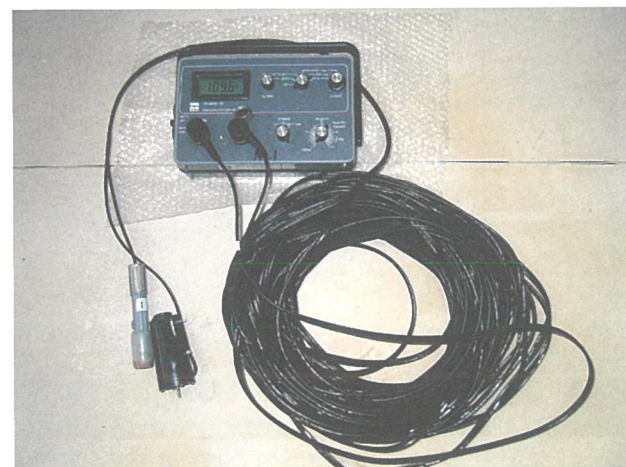


写真3 DOメーター



写真4 DO電極のチェック(DO電極中に気泡が無いことを確認)



写真5 SBE16のセットアップ

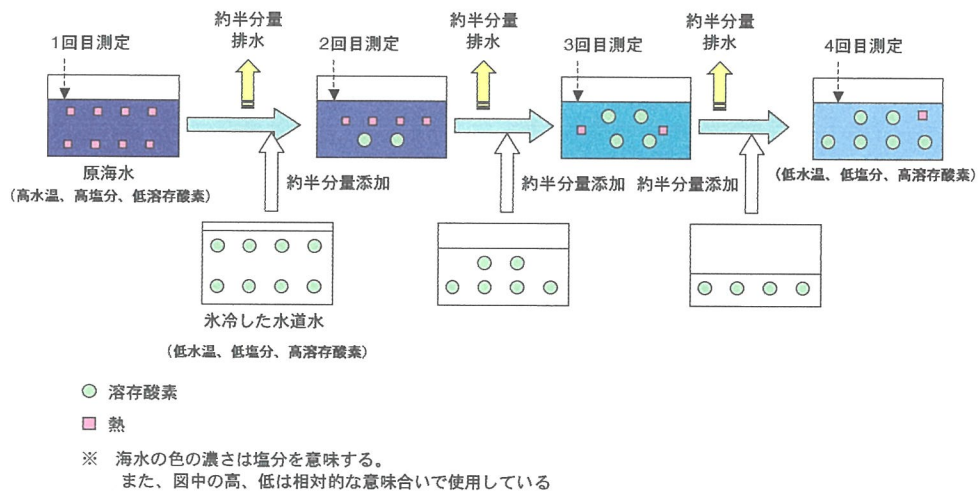


図1 試験海水の調整

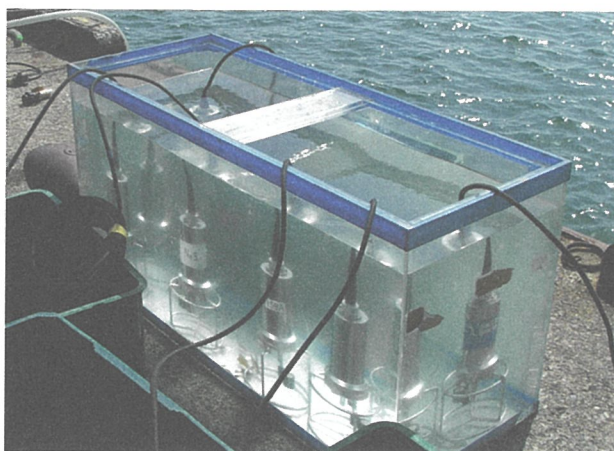


写真6 アクリル水槽中のCTDメーター

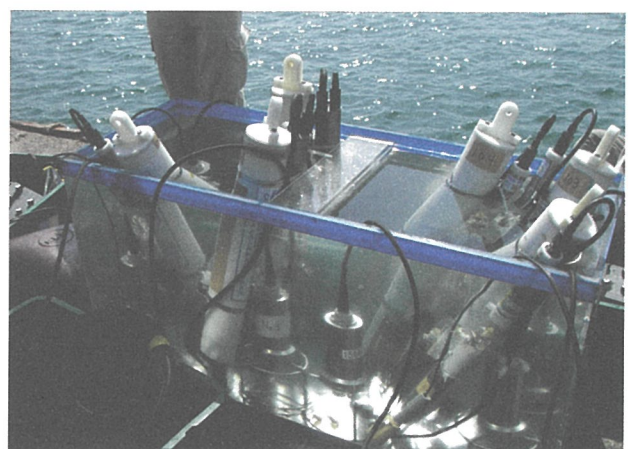


写真7 アクリル水槽中のSBE16、CTDメーターおよびDOメーター



写真8 アクリル水槽中の試水の交換



写真9 試水の再測定

4.3 室内追試験

DOメーターおよびSBE16のDO電極の器差検証についてはCTDメーター同様、実海域試験を行ったが、想定していたDOの濃度幅が得られなかったため、弊社分室で追試験を行った。SBE16の出力値はキャリブレーションによって得られた補正式を使用してDO(mg/l)に変換した。

以下に試験手順を示した。下記の作業を行うことで、DOを4段階に設定した試水の測定を試みた(図2参照)。

<試験手順>

①SBE16を試験1時間前にセットアップした。サ

ンプリング間隔は5分とした。

②水道水を、75L容ポリバケツに入れる。

③ポリバケツ内に各測器(SBE16、DOメーター)を入れてDOを測定した(写真10)。測器の組合せは一組をDOメーターNo.1、No.4、No.6とSBE1222、SBE2194、SBE2195とし、もう一組をDOメーターNo.1、No.4、No.6とSBE2225、SBE2354とした(DOメーターは重複して使用した)。各測定はSBE16のサンプリング時間を基準として、3回行った(15分間)。

④試水を窒素ガス((株)世田谷酸素商事より購入)により抜気し(写真11)、試水中の溶存酸素を窒素に

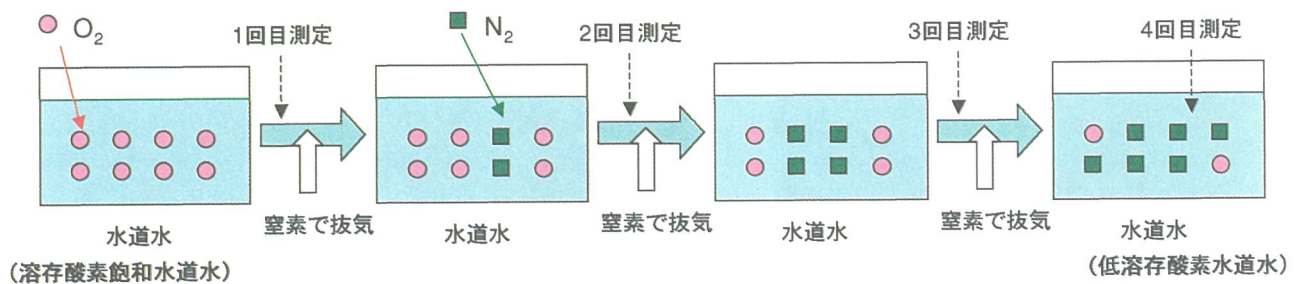


図2 窒素ガスによる試験水の調整

置換した。

⑤DO が低くなった試水を各測器で測定した。

⑥上記④～⑤と同様の操作を 2 回繰り返して、測定した。

5. 試験結果

5.1 実海域試験における水温結果

各 CTD メーターおよび SBE16 の水温センサーと



写真10 室内追試験の様子

棒状水温計の水温測定結果を図 3-1 と図 3-2 に示した。SBE1221 以外の測器は棒状水銀温度計が示した水温変化と同様の値を示した。なお SBE1221 は今回使用した試水の水温範囲を大幅に逸脱していたため、計測不能と判定した。

また棒状水銀温度計と各測器の測定値の相関を図 4-1 と図 4-2 に示した。

SBE16、CTD メーター、両測器ともに、棒状水銀温度計が示した水温と良い相関が得られた (CTD メーター: $R^2 = 0.9917 \sim 0.9971$ 、SBE: $R^2 = 0.9883 \sim 0.9957$)。

CTD メーター および SBE16 による水温測定値について整理した結果を表 3-1 と表 3-2 に示した。

CTD メーターの各測器間での標準偏差は 0.0 ~ 0.1 の範囲内であった。また SBE16 の各測器間での標準偏差は 0.0 ~ 0.1 の範囲内であった。

5.2 実海域試験における塩分結果

CTD メーター および SBE16 の塩分センサーとサリノメーター法による塩分測定結果を図 5-1 と図 5-2 に示した。SBE1221 以外の測器はサリノメーター法の塩分変化と同様の値を示した。なお SBE1221 は今回使用した試水の塩分範囲を大幅に逸脱していたため、計測不能と判定した。

また各測器の測定値とサリノメーター法による塩分測定値との相関を図 6-1 と図 6-2 に示した

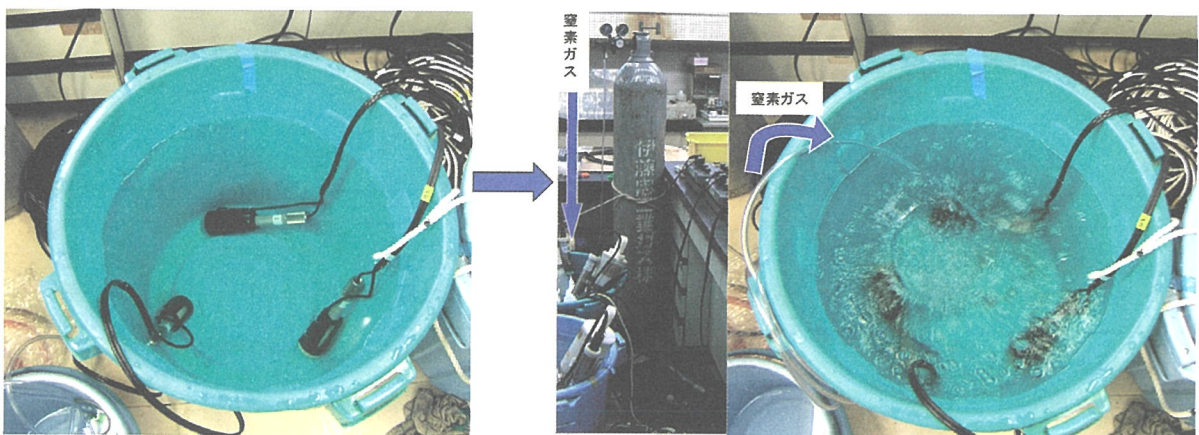


写真11 窒素ガスによる試水の抜気

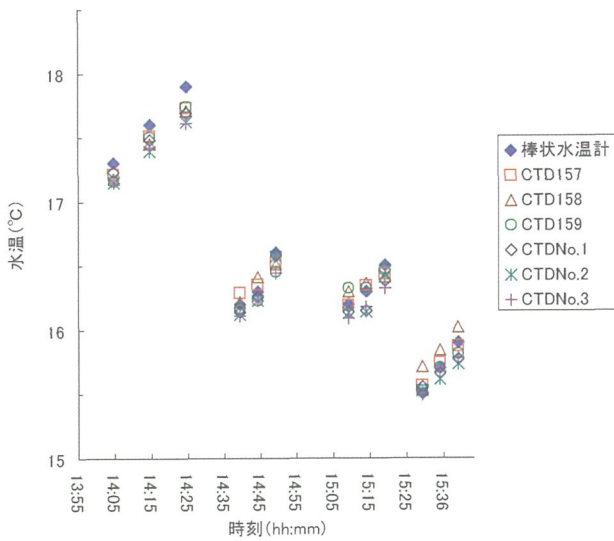


図 3-1 各 CTD メーターと棒状水銀温度計の水温変化

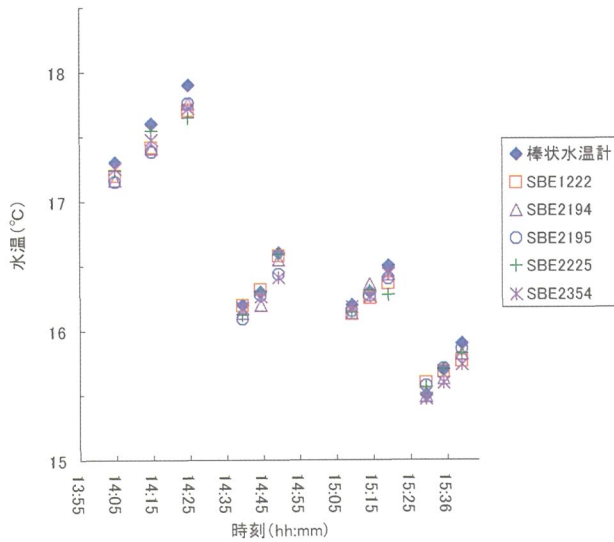


図 3-2 各 SBE16 と棒状水銀温度計の水温変化

(CTD メーター: $R^2=0.9999$ 、SBE: $R^2=0.9999$)。

CTD メーターおよび SBE16 による塩分測定値について整理した結果を表 4-1 と表 4-2 に示した。

CTD メーターの各測器間での標準偏差は 0.03 ~ 0.09 の範囲内であった。また SBE16 の各測器間での標準偏差は 0.01 ~ 0.12 の範囲内であった。

5.3 室内追試験における DO 結果

室内追試験の DO メーターおよび SBE16 の DO 出力値とウィンクラー-アジ化ナトリウム変法による

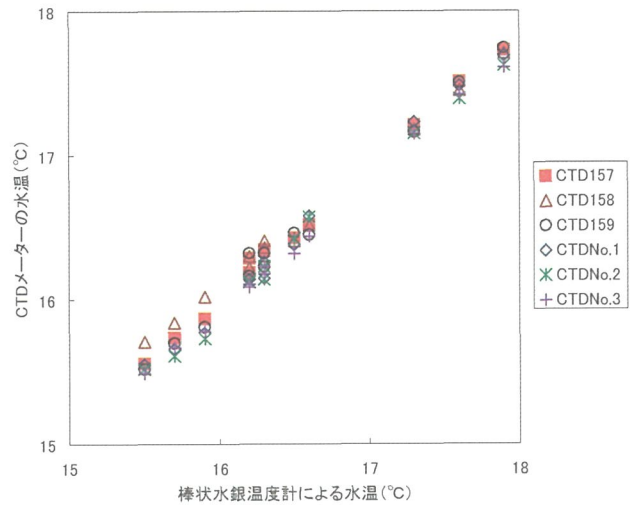


図 4-1 各 CTD メーターと棒状水銀温度計による水温の相関

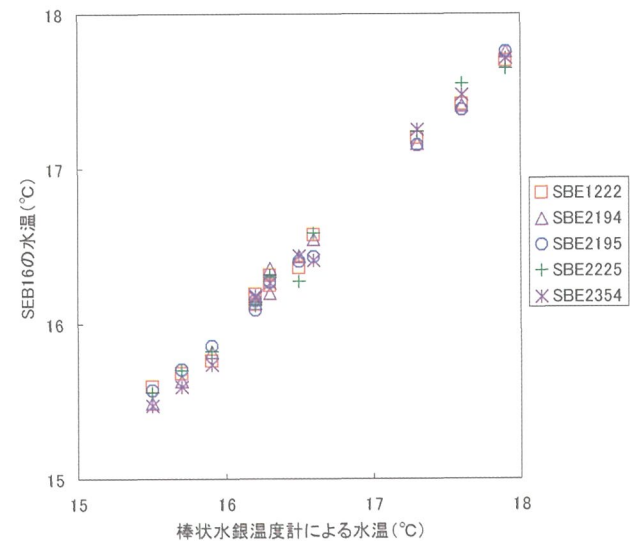


図 4-2 各 SBE16 と棒状水銀温度計による水温の相関

DO 分析結果を図 7-1 と図 7-2 に示した。

また DO メーターおよび SBE16 の測定値とウィンクラー法との相関を図 8-1 と図 8-2 に示した (DO メーター: $R^2=0.9987\sim0.9996$ 、SBE: $R^2=0.9287\sim0.9998$)。

DO メーターおよび SBE16 による DO 測定値について整理した結果を表 5-1 ~ 4 に示した。

DO メーターの各測器間での標準偏差は 0.2 ~ 0.3 の範囲内であった。また SBE16 の各測器間での標準偏差は 0.0 ~ 0.8 の範囲内であった。なお、SBE1222

表 3-1 CTD メーターによる水温測定結果

設定段階	基準値 (°C)	CTDメーター(6台)の測定値		
		平均値 (°C)	標準偏差 (°C)	CV (%)
1回目測定	17.3	17.2	0.0	0.2
	17.6	17.5	0.0	0.3
	17.9	17.7	0.1	0.3
2回目測定	16.2	16.2	0.1	0.4
	16.3	16.3	0.1	0.5
	16.6	16.5	0.1	0.4
3回目測定	16.2	16.2	0.1	0.6
	16.3	16.3	0.1	0.6
	16.5	16.4	0.0	0.3
4回目測定	15.5	15.6	0.1	0.5
	15.7	15.7	0.1	0.5
	15.9	15.8	0.1	0.7

※基準値には棒状水銀温度計の測定値を使用した。

表 3-2 SBE16 による水温測定結果

設定段階	基準値 (°C)	SBE16(5台)の測定値		
		平均値 (°C)	標準偏差 (°C)	CV (%)
1回目測定	17.3	17.2	0.0	0.3
	17.6	17.5	0.1	0.4
	17.9	17.7	0.1	0.3
2回目測定	16.2	16.1	0.0	0.3
	16.3	16.3	0.0	0.3
	16.6	16.5	0.1	0.5
3回目測定	16.2	16.2	0.0	0.1
	16.3	16.3	0.0	0.3
	16.5	16.4	0.1	0.4
4回目測定	15.5	15.5	0.1	0.4
	15.7	15.7	0.0	0.3
	15.9	15.8	0.0	0.3

※基準値には棒状水銀温度計の測定値を使用した。

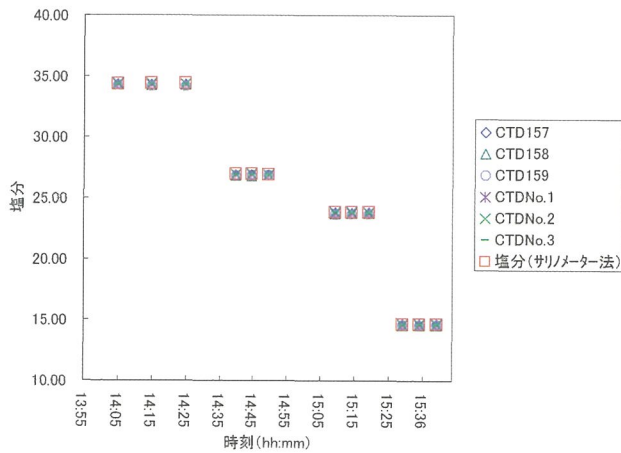


図 5-1 各 CTD メーターとサリノメーター法の塩分変化

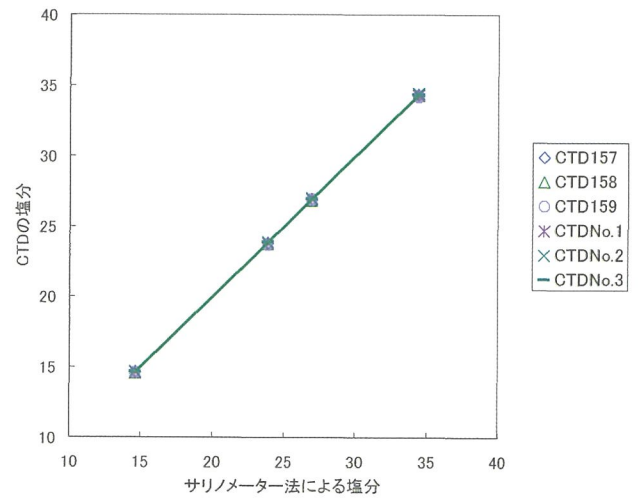


図 6-1 各 CTD メーターとサリノメーター法による塩分の相関

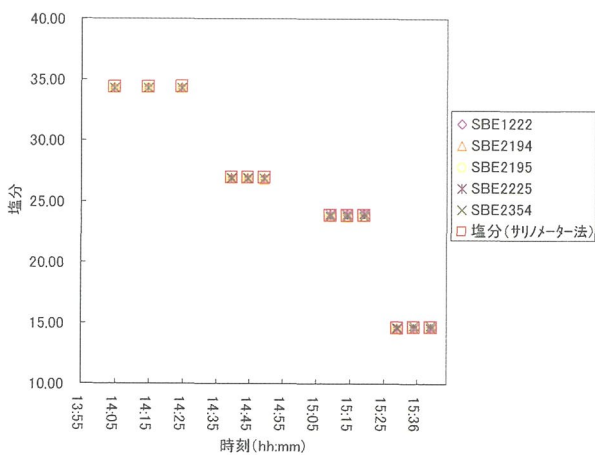


図 5-2 各 SBE16 とサリノメーター法の塩分変化

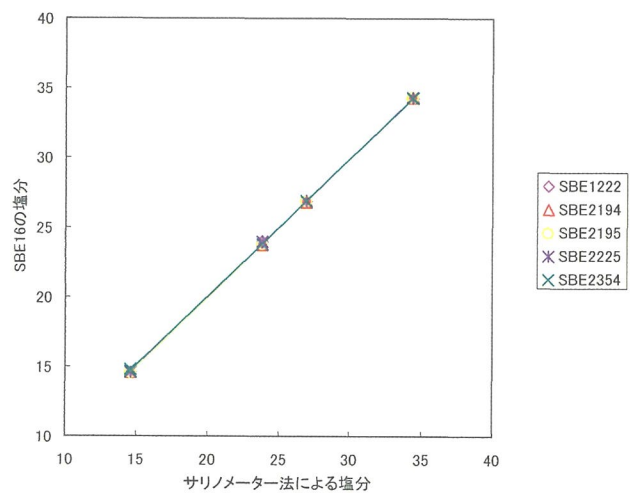


図 6-2 各 SBE16 とサリノメーター法による塩分の相関

表 4-1 CTD メーターによる塩分測定結果

設定段階	基準値	CTDメーター(6台)の測定値		
		平均値	標準偏差	CV (%)
1回目測定	34.38	34.32	0.06	0.17
	34.39	34.29	0.08	0.23
	34.41	34.29	0.08	0.22
2回目測定	26.95	26.90	0.06	0.23
	26.95	26.91	0.07	0.27
	26.95	26.91	0.03	0.10
3回目測定	23.85	23.77	0.09	0.39
	23.85	23.79	0.08	0.33
	23.85	23.79	0.06	0.26
4回目測定	14.64	14.62	0.04	0.29
	14.64	14.62	0.05	0.32
	14.64	14.62	0.05	0.34

※基準値にはサリノメーター法による測定値を使用した。

表 4-2 SBE16 による塩分測定結果

設定段階	基準値	SBE16(5台)の測定値		
		平均値	標準偏差	CV (%)
1回目測定	34.38	34.31	0.02	0.05
	34.39	34.30	0.03	0.08
	34.41	34.29	0.01	0.04
2回目測定	26.95	26.87	0.02	0.07
	26.95	26.88	0.02	0.08
	26.95	26.85	0.04	0.14
3回目測定	23.85	23.83	0.09	0.36
	23.85	23.83	0.10	0.41
	23.85	23.85	0.12	0.49
4回目測定	14.64	14.59	0.03	0.23
	14.64	14.61	0.09	0.59
	14.64	14.60	0.11	0.72

※基準値にはサリノメーター法による測定値を使用した。

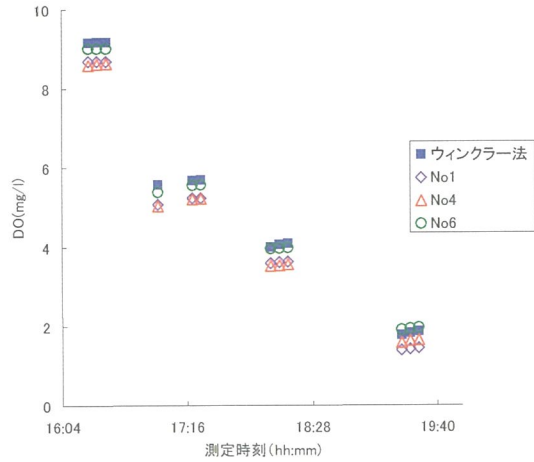
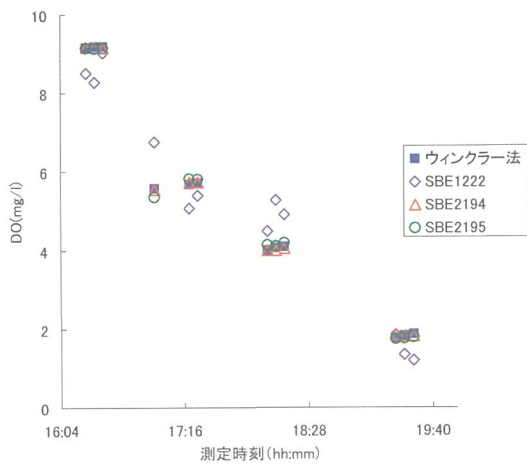


図 7-1 各 DO メーターおよび SBE16 とウィンクラー法の DO 変化(1)

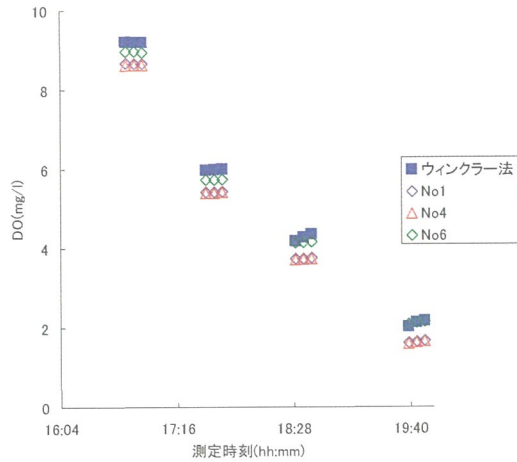
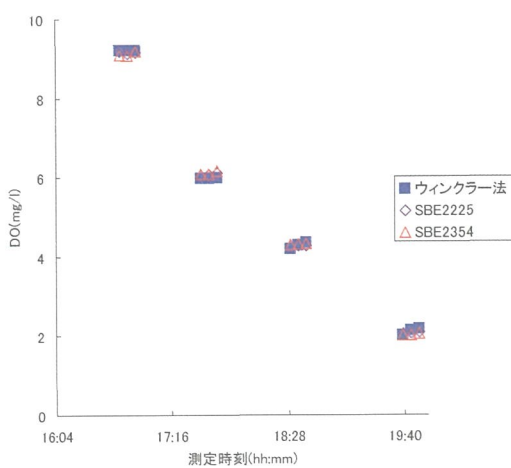


図 7-2 各 DO メーターおよび SBE16 とウィンクラー法の DO 変化(2)

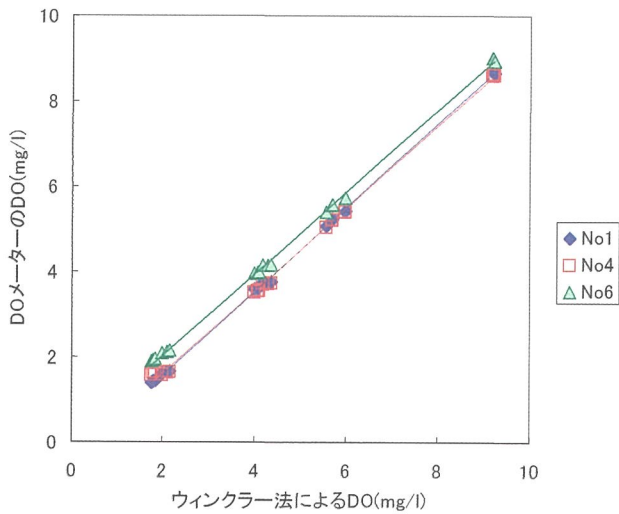


図 8-1 各DOメーターとウインクラ法によるDOの相関

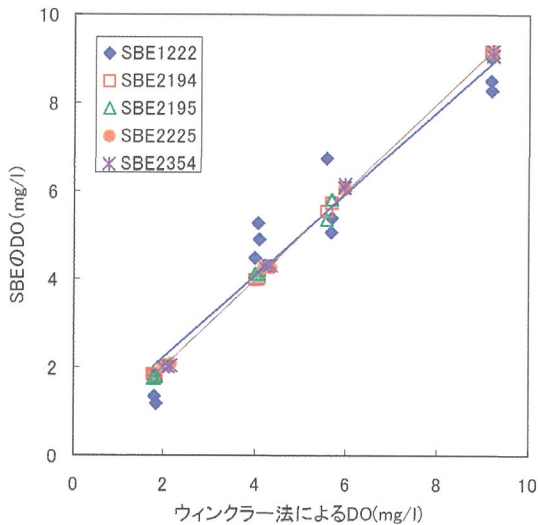


図 8-2 各SBE16とウインクラ法によるDOの相関

の値は他のSBE16と比較して不安定であったため、除外して考慮した場合には標準偏差は0.1未満であった(表5-3、表5-4)。何れの測器でもDOが低い場合には変動係数(CV)が高くなる傾向が認められた。

6. 結果の整理

本試験の結果を以下に整理した。

- ①本試験で使用したCTDメーターおよびSBE16

表 5-1 DOメーターによるDO測定結果

試験組	設定段階	基準値 ^{※1} (mg/l)	DOメーター(3台)の測定値		
			平均値 (mg/l)	標準偏差 (mg/l)	CV (%)
1組目 ^{※2}	1回目測定	9.2	8.8	0.2	2.5
		9.2	8.8	0.2	2.3
		9.2	8.8	0.2	2.3
	2回目測定	5.6	5.2	0.2	3.8
		5.7	5.3	0.2	3.7
		5.7	5.3	0.2	3.7
	3回目測定	4.0	3.7	0.2	6.4
		4.1	3.7	0.2	6.2
		4.1	3.7	0.2	6.0
	4回目測定	1.8	1.6	0.3	15.9
		1.8	1.7	0.3	15.4
		1.9	1.7	0.3	15.5
2組目 ^{※2}	1回目測定	9.2	8.8	0.2	2.1
		9.2	8.8	0.2	2.1
		9.2	8.7	0.2	2.0
	2回目測定	6.0	5.5	0.2	3.4
		6.0	5.5	0.2	3.4
		6.0	5.5	0.2	3.4
	3回目測定	4.2	3.9	0.2	6.3
		4.3	3.9	0.2	6.3
		4.4	3.9	0.2	6.2
	4回目測定	2.0	1.8	0.3	16.3
		2.1	1.8	0.3	15.6
		2.2	1.8	0.3	15.7

※1 基準値にはウインクラ法アジ化ナトリウム変法による測定値を使用した。

※2 1組目の試水ではSBE1222、SBE2194およびSBE2195で、2組目の試水ではSBE2225とSBE2354で、DOメーターと併せてDOを測定した。

表 5-2 SBE16によるDO測定結果
(SBE1222、2194、2195)

設定段階	基準値 (mg/l)	SBE16(3台)の測定値		
		平均値 (mg/l)	標準偏差 (mg/l)	CV (%)
1回目測定	9.2	8.9	0.4	4.3
	9.2	8.9	0.5	5.7
	9.2	9.1	0.1	0.8
2回目測定	5.6	5.9	0.8	12.8
	5.7	5.5	0.4	7.4
	5.7	5.6	0.2	3.8
3回目測定	4.0	4.2	0.3	6.0
	4.1	4.5	0.7	15.8
	4.1	4.4	0.5	10.5
4回目測定	1.8	1.8	0.1	3.5
	1.8	1.6	0.3	15.5
	1.9	1.6	0.4	22.1

※基準値にはウインクラ法アジ化ナトリウム変法による測定値を使用した。

表 5-3 SBE16 による DO 測定結果
(SBE2194、2195)

設定段階	基準値 (mg/l)	SBE16(2台)の測定値		
		平均値 (mg/l)	標準偏差 (mg/l)	CV (%)
1回目測定	9.2	9.2	0.0	0.2
	9.2	9.2	0.0	0.3
	9.2	9.2	0.0	0.2
2回目測定	5.6	5.5	0.1	2.5
	5.7	5.8	0.1	0.9
	5.7	5.8	0.1	0.9
3回目測定	4.0	4.1	0.1	2.4
	4.1	4.1	0.1	1.8
	4.1	4.1	0.1	2.4
4回目測定	1.8	1.8	0.1	4.3
	1.8	1.8	0.1	2.8
	1.9	1.8	0.0	1.6

※基準値にはウィンクラー-アジ化ナトリウム変法による測定値を使用した。

表 5-4 SBE16 による DO 測定結果
(SBE2225、2354)

設定段階	基準値 (mg/l)	SBE16(2台)の測定値		
		平均値 (mg/l)	標準偏差 (mg/l)	CV (%)
1回目測定	9.2	9.1	0.1	0.7
	9.2	9.1	0.0	0.4
	9.2	9.2	0.0	0.2
2回目測定	6.0	6.1	0.0	0.5
	6.0	6.1	0.0	0.2
	6.0	6.1	0.0	0.6
3回目測定	4.2	4.3	0.0	0.8
	4.3	4.3	0.0	0.8
	4.4	4.3	0.0	0.8
4回目測定	2.0	2.0	0.0	1.4
	2.1	2.0	0.0	1.7
	2.2	2.1	0.0	1.7

※基準値にはウィンクラー-アジ化ナトリウム変法による測定値を使用した。

の水温・塩分センサーは1台の旧型 SBE16 を除き、良好な状態であった。

②本試験で使用した DO メーターおよび SBE16 の DO センサーは2台の旧型 SBE16 を除き、良好な状態であった。ただし、DO 測定値が安定していても、基準値からの差分が最大で 1 mg/l 程度生じる場合があり、標準偏差が小さかったことを考慮すると、これは偏りに起因していたものと考えられる。また CV も DO 濃度に依存して変化していた。DO 電極のメンテナンス、電極内部液の調製および電極内部液の交換については試験日前の3日以内に行い、確実にメンテナンスを実施していたにも関わらず、大きな差分が生じる場合もあったことから、DO メーターを使用する際には、偏りを補正するためのキャリブレーションが必要であり、そのキャリブレーションは多点数で行う必要があることが分かる。

7. 最後に

現場測器を使用するメリットとして1)リアルタイムでデータの取得、2)より詳細な空間分布のデータの取得、3)時系列データの取得、の3つが挙げられる(2006, 蒲生)。そして、現場測器データを化学分析データと組み合わせることにより、正確かつ詳細な

データを少ない労力で得ることができる。しかし、現場測器データが信用性の低いものであったならば、そのメリットは全く生かされず、データ自体が無意味なものになってしまう可能性がある。そのため、現場で測器を使用する調査員は、事前確認とキャリブレーションを正しく確実にを行い、現場測器データが意味のあるものとなるように努めなければならない。最近では「不確かさ」という概念もでてきており(日本規格協会, 2006)、データに対するさらなる精度管理を求められるようになってきている。本稿においては、簡単な統計処理しか行わなかったが、今後はより厳密に統計的な処理を進めて、現場データの精度管理を行う必要があると考えられる。

一方、現場測器の開発も各社で着実に進んできており、調査目的毎に、より適当な測器を選択することが可能になってきている。溶存酸素センサーを例にとれば、蛍光消光の原理を利用したオプトードセンサーを使用するタイプの DO メーターが AANDERAA 社から製造されており、今後が期待されている(2006, 小栗)。弊社でも、より良い現場データを得られるような様々な可能性を模索しながら、測器に関連する調査のさらなる強化を図る必要があると考えられる。

参考文献

蒲生俊敬. 2006. 現場化学分析総論. 月刊海洋 Vol. 38, No. 12, p 831-836.
日本規格協会. 2006. 測定の不確かさ-第 1 部: 測定の

不確かさの評価における併行精度, 再現精度及び真度の推定値の利用の指針. JISZ8404-1, pp. 28.
小栗一将. 2006. 二次元酸素オプトードセンサ. 月刊海洋 Vol. 38, No. 12, p 883-890.