

# 環境分析における不確かさの評価に 関する報告書

平成 17 年 5 月

社団法人日本環境測定分析協会  
水質・土壌技術委員会

## 目 次

はじめに	1
水質・土壌技術委員会委員構成	2
1. 不確かさについて	3
2. 事例1 重量法によるSSの不確かさの見積もり	9
3. 事例2 吸光光度法による六価クロム分析の不確かさ	19
4. 事例3 固相抽出によるシマジン分析の不確かさ	29
5. 事例4 水中のカドミウムの分析における不確かさ	42
6. 参考文献	54

## はじめに

ダイオキシン類の環境汚染が大きな社会問題となってから、環境測定における測定結果の信頼性に関心が高まってきた。測定結果の信頼性を確保するために、測定データの精度管理が重要となってきた。従来、測定結果の精度管理については、測定者や計量管理者が個人個人で行ってきた部分が大きかったが、最近はサンプリングから測定結果を出すまで一人の人間が行うということが少なくなり、組織として精度管理を行うことが必要とされてきた。このようなことから、ダイオキシン類の測定においては、環境省から精度管理指針が出され、計量法の改正により特定計量証明事業者認定制度（MLAP）が誕生した。その他の環境測定の分野においても ISO/IEC 17025 に基づいた試験所認定が次第に広がりつつある。

この ISO/IEC 17025 の要求事項の中に、測定の不確かさを評価するということが含まれている。測定の不確かさとは、測定値が本来持っているばらつきを示すものであり、測定結果を正確に示すには、不確かさを測定結果に付ける必要がある。不確かさはその測定結果のもつばらつきを定量的に示すものであり、測定のばらつきを正確に把握し、精度管理を効率的に行うために重要なものである。

この不確かさの評価方法については、基本的な方法は「計測の不確かさ表現に関するガイド（Guide to the expression of Uncertainty in Measurement：略称 GUM）」で示されており、それに従って評価すればよいということになっている。しかし、具体的にはいろいろな方法があり、どのように評価するのかについて詳細は決まっていない。従って、実際に評価することがなかなか難しいという状況にある。

そこで、水質・土壌技術委員会では、不確かさの理解を深め、実際に不確かさの評価ができるように、環境測定の代表的な例をいくつか考え、それらについて不確かさの評価を行い、その結果をまとめた。

まず、不確かさ及びその評価方法について、簡単にまとめ、その後、実際の評価事例を4例まとめた。1番目は、水中の浮遊物質（SS）の測定で、重量を測定して濃度を求める例として取り上げた。2番目は水中の六価クロム分析で、1点検量線による吸光度法の例とした。3番目は水中のシマジン分析である。固相抽出 - ガスクロマトグラフ法で、検量線は1点検量線であるが、抽出効率の影響も含めて評価した場合の例とした。最後は、水中のカドミウム分析で、最小自乗法で検量線を作成した場合の例である。

測定の不確かさを正しく評価することは、ISO/IEC 17025 の要求事項に対応するというだけでなく、試験所内での精度管理の効率よく行うために有用な情報を得られるという点で今後重要となると考えられる。この報告書が、不確かさを正しく理解して実際の測定における不確かさを評価することの一助となれば幸いである。

平成 17 年 5 月

社団法人日本環境測定分析協会  
水質・土壌技術委員会  
委員長 本橋 勝紀

水質・土壌技術委員会委員構成

委員長	本橋 勝紀	財団法人化学物質評価研究機構
委員	小坂 久仁子	株式会社東京久栄
〃	河野 達郎	財団法人東海技術センター
〃	近野 良哉	国土環境株式会社
〃	鈴木 弘七	株式会社建設環境研究所
〃	田中 裕治	中外テクノス株式会社
〃	西海 里	株式会社環境管理センター
事務局	岡崎 成美	社団法人日本環境測定分析協会

## 1. 不確かさについて

### 1.1 不確かさとは

ISO/IEC17025 で要求される測定結果の不確かさについては、ISO から出されている「計測の不確かさ表現に関するガイド (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement : 略称 GUM)」において、「不確かさ」という用語は疑いを意味し、「測定の不確かさ」は広い意味では、ある測定の結果の確実さへの疑いであるとしている。また、「測定の目的は測定量の値を決定することであるため、測定は測定量、測定方法及び測定手順を適切に明示することから始まる。測定結果は測定量の推定値に過ぎず、推定値の不確かさの記述を伴ってはじめて完全なものになる。」としており、測定の不確かさは、測定結果に付随した、合理的に測定量に結び付けられる値のばらつきを示すパラメータと定義されている。一般によく使われている「誤差」は、測定値と真の値との差であり、真の値を正確に知ることは不可能であるため、誤差を正確に知ることはできず、概念的なものであるのに対し、「測定の不確かさ」は真の値ではなく最良推定値の信頼の程度として定量化できるものとした。

従来の誤差評価では、精度 (precision) と正確さ (trueness) があり、それぞれを標準偏差と範囲で示され、それらを総合して精確さ (accuracy) とした。しかし、不確かさの評価では、すべてを標準偏差で示し、不確かさに影響する要因ごとに標準偏差で評価してそれらを合成して求めることにした。各要因の評価方法としては、統計的手法により標準偏差を求める評価方法 (A タイプの評価) とその他の方法により評価された値を標準偏差に準じる値に変化する方法 (B タイプの評価) の 2 種類としている。図 1-1 に誤差と不確かさの概念を示す。

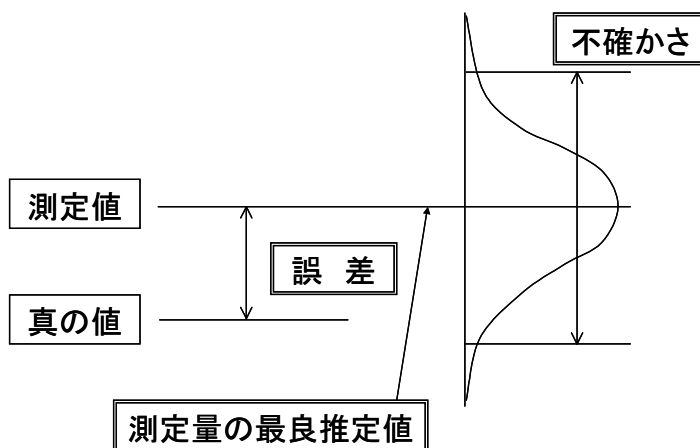


図 1-1 誤差と不確かさの概念図

### 1.2 不確かさ評価の基礎

#### (1) 標準偏差

不確かさの表現に用いられる標準偏差とは、ばらつきの程度を示す指標の一つである。同じ試料を  $n$  回測定して得られたデータを、 $y_1, y_2, \dots, y_n$  とすると、標準偏差  $\sigma$  は次のようにして求められる。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}$$

ここで、 $\bar{y}$  :  $y$  の平均値  $\left[ \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \right]$

一般に、 $y$  が正規分布をしている場合、 $\pm\sigma$  の範囲内に 68.26%、 $\pm 2\sigma$  の範囲内に 95.44%、 $\pm 3\sigma$  の範囲内に 99.74% が存在している。

上記の測定において、 $k$  回の測定の平均値  $\tilde{y}$  の標準偏差は、次のようになる。

$$\sigma_{\tilde{y}} = \frac{\sigma}{\sqrt{k}}$$

## (2) 不確かさの評価方法

不確かさの評価方法としては、統計的な方法により標準偏差を求めて評価する方法（Aタイプの評価）と、その他の方法により標準偏差に準じる値に変換して評価する方法（Bタイプの評価）の2種類に分けられる。

Aタイプは、実際に繰返し測定等の実験を行い、得られたデータから上述の計算式や分散分析等の統計的な解析を行い、不確かさを標準偏差として評価するものである。

Bタイプは、メーカーの仕様書、保証値、性能データ等を用いて、推定される分布に応じて標準偏差に相当する値に変換する方法である。分布は次のものから選択し、不確かさはその選択した分布に応じた変換式より求める。

① 上下限が 50% 存在確率で与えられている場合

$$1.48 \times a \quad (a : \text{上下限幅の } 1/2)$$

② 上下限が  $2\sigma$  または  $3\sigma$  で与えられている場合

$$a/2 \quad \text{または} \quad a/3$$

③ 上下限が限界値として与えられている場合

$$\text{矩形分布 (均等分布)} \quad a/\sqrt{3}$$

$$\text{三角分布} \quad a/\sqrt{6}$$

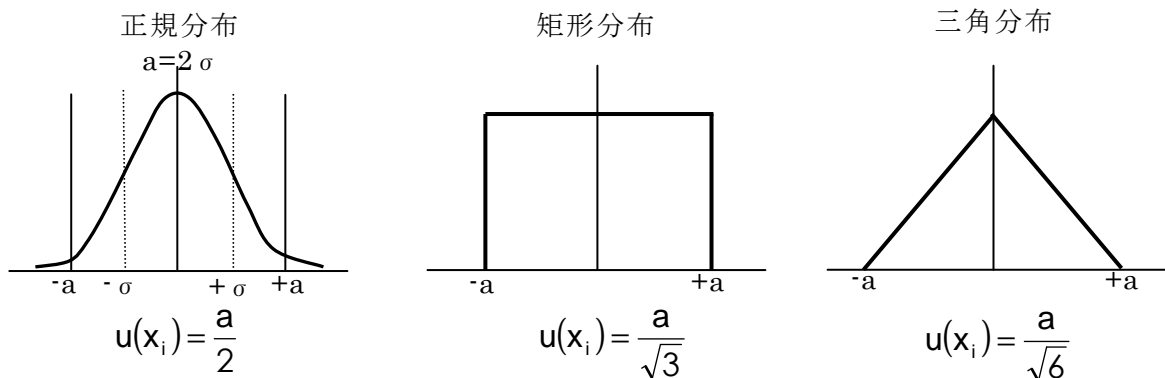


図 1-2 分布と不確かさへの変換式

### (3) 不確かさの伝播則

一般に、測定値  $y$  が

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

で示されると、測定値  $y$  の標準不確かさ  $u_c(y)$  は、次のように計算される。

$$u_c^2(y) = [c_1 u(x_1)]^2 + [c_2 u(x_2)]^2 + \dots + [c_n u(x_n)]^2 \quad (c_i \text{ は感度係数と呼ぶ})$$

$$= \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) \quad (c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i})$$

この式が不確かさの伝播則と呼ばれている。

### 1.3 不確かさの評価の手順

不確かさの具体的な評価の手順については、GUM を基本にして、EURACHEM（欧州分析化学協会）と CITAC（分析化学における国際トレーサビリティ協力機構）から発行されたガイド *Qualifying Uncertainty in Analytical Measurement* に示されている。その手順とは次のとおりである。

① 測定の手順、計算式を明確にする。

② 測定のばらつきの要因を挙げる。

③ 各要因の標準不確かさ  $u(x_j)$  を見積もる。

$$x_j \text{ によるばらつきの標準偏差 } s \quad u(x_j) = s$$

④ 合成標準不確かさ  $u_c$  を算出する。

不確かさの伝播則により、各要因の標準不確かさを合成する。

⑤ 拡張不確かさ  $U$  を計算する。この拡張不確かさを測定結果に付ける。

$$U = k u_c \quad k : \text{包含係数 (通常 } k=2)$$

#### (1) 測定の手順の明確化

測定における操作手順を明確にし、得られる結果は何であるか、すなわち不確かさを評価する対象は何であるか（長さ、質量、濃度等）を明確にする。

また、数学モデル（計算式）を確認する。

#### (2) 要因の抽出

まず、上記の測定手順において、不確かさに影響すると思われる要因を抽出する。可能な限り抽出し、特性要因図（フィッシュボーンダイアグラム）や表にまとめる。

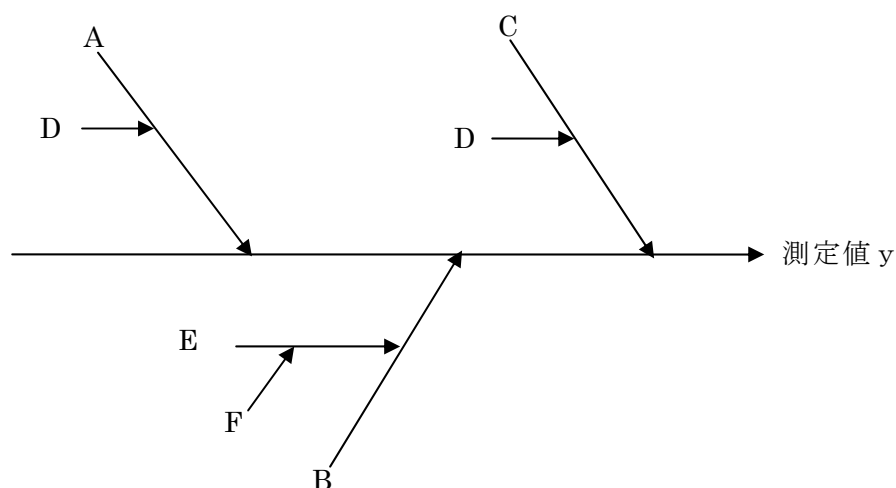


図 1-3 特性要因図

次に、数学モデル（定量の式）等から不確かさに影響を及ぼす主な要因を整理し、他の要因は主な要因の中に入れていく。数学モデルの例とその場合の主な要因を以下に示す。

①検量線法

a. 1点検量線の場合

$$C = I_i \times \frac{C_s}{I_s} \times \frac{v}{V}$$

- C : 試料中の濃度
- I<sub>i</sub> : 試料の指示値
- C<sub>s</sub> : 標準溶液の濃度
- I<sub>s</sub> : 標準溶液の指示値
- v : 最終液量
- V : 試料採取量

不確かさの要因	
試料採取量 (V)	u(V)
試料の測定 (I <sub>i</sub> )	u(I <sub>i</sub> )
標準の測定 (I <sub>s</sub> )	u(I <sub>s</sub> )
標準液の濃度 (C <sub>s</sub> )	u(C <sub>s</sub> )
最終液量 (v)	u(v)

b. 2点検量線の場合

$$C = \frac{v}{V} \times C_{s0} \times \left\{ \frac{(I_i - I_{s1})(1-f)}{(I_{s0} - I_{s1})} + f \right\}$$

- C : 試料中の濃度
- v : 最終液量
- V : 試料採取量
- C<sub>s0</sub> : 標準溶液（高濃度）の濃度
- I<sub>i</sub> : 試料の指示値
- I<sub>s0</sub> : 標準溶液（高濃度）の指示値
- I<sub>s1</sub> : 標準溶液（低濃度）の指示値
- f : 標準溶液の濃度比（低濃度／高濃度）

不確かさの要因	
試料採取量 (V)	u(V)
試料の測定 (I <sub>i</sub> )	u(I <sub>i</sub> )
標準の測定 (I <sub>s0</sub> )	u(I <sub>s0</sub> )
標準の測定 (I <sub>s1</sub> )	u(I <sub>s1</sub> )
標準液の濃度 (C <sub>s0</sub> )	u(C <sub>s0</sub> )
標準液の濃度比 (f)	u(f)
最終液量 (v)	u(v)



c. 最小自乗法による検量線の場合

$$C = \frac{v}{V} \times x_i$$

- C : 試料中の濃度  
 v : 最終液量  
 V : 試料採取量  
 x<sub>i</sub> : 検量線 (y=a+bx) から得られる濃度

不確かさの要因	
試料採取量 (V)	u(V)
試料の測定 (x <sub>i</sub> )	u(x <sub>i</sub> )
標準液の濃度 (C <sub>s</sub> )	u(C <sub>s</sub> )
最終液量 (v)	u(v)

②内標準法

$$C = \frac{1}{V} \times \frac{I_i}{I_{is}} \times \frac{Q}{RRF}$$

- C : 試料中の濃度  
 V : 試料採取量  
 I<sub>i</sub> : 試料の指示値  
 I<sub>is</sub> : 内標準物質の指示値  
 Q : 内標準物質の添加量  
 RRF : 相対感度 (測定物質と内標準物質との感度比)

不確かさの要因	
試料採取量 (V)	u(V)
試料の測定 (I <sub>i</sub> /I <sub>is</sub> )	u(I <sub>i</sub> /I <sub>is</sub> )
内標準の添加量 (Q)	u(Q)
相対感度 (RRF)	u(RRF)
標準液の濃度 (C <sub>0</sub> )	u(C <sub>0</sub> )
内標準液の濃度 (C <sub>s</sub> )	u(C <sub>s</sub> )

(3) 各要因の不確かさの評価

抽出された各要因の不確かさを評価する。要因をさらにいくつかの要因に分けて評価する場合もある。その場合には、分けた要因の不確かさの二乗和を求めてその平方根をその要因の不確かさとする。評価方法は、AタイプまたはBタイプをその場合により選択する。主要な要因の評価方法を以下に示す。ここに示した方法は例であり、これ以外にも評価方法は考えられる場合がある。

①質量、体積等の測定における不確かさ

- 目盛の正確さ : メーカーの仕様 (器差等) から評価 (Bタイプ)  
 繰返し精度 : 繰返し測定 (10回程度) 等の実験データにより評価 (Aタイプ)  
 または、メーカーの仕様から評価 (Bタイプ)  
 温度の影響 : 温度による体積変化の式を用いて評価 (Bタイプ)  
 測定者 : 測定者数名での実験を行い、統計解析により評価 (Aタイプ)

不確かさは、目盛の正確さ、繰返し精度、温度の影響、測定者を合成して求める。

②標準液の濃度の不確かさ

- 原料の不確かさ : 原液の濃度保証値、純度から評価 (Bタイプ)  
 希釈操作の不確かさ : 質量または体積測定の不確かさを評価  
 実験のみで評価 (Aタイプ)、  
 仕様と実験から評価 (Aタイプ+Bタイプ)、  
 又は仕様のみで評価 (Bタイプ)

不確かさは、原料の不確かさと希釈操作の不確かさを合成して求める。

③濃度測定の不確かさ

- 測定の再現性 : 実験により評価 (Aタイプ)  
 またはメーカーの仕様から評価 (Bタイプ)  
 感度の変動 : 上に同じ  
 測定者 : 実験により評価 (Aタイプ)

試料ごとに評価するのが原則であるが、どの試料においてもほぼ同じと考えられる場

合には、代表試料で実験して評価してもよい。

#### (4) 不確かさの合成

①不確かさの伝播則より導かれた式から算出する。

$$u_c^2 = \sum \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \{u(x_i)\}^2$$

多くの場合、相対標準不確かさを合成する。

$$\frac{u_c}{C} = \sqrt{\left\{ \frac{u(x_1)}{x_1} \right\}^2 + \left\{ \frac{u(x_2)}{x_2} \right\}^2 + \dots + \left\{ \frac{u(x_n)}{x_n} \right\}^2}$$

②スプレッドシートを用いて計算する。

簡易的な合成方法で、エクセル等の表計算ソフトを利用して算出する方法である。

測定結果  $y$  が  $y=f(p,q,r,s)$  という式で表され、各要因の不確かさ  $u(p)$ 、 $u(q)$ 、 $u(r)$ 、 $u(s)$  を合成して  $u(y)$  を求める場合、次のような手順で表計算を行い、算出する。

- a. A 列の 3～6 行目に各要因  $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$  を入力する。
- b. B～E 列の 1 行目に、各要因の不確かさ  $u(p)$ 、 $u(q)$ 、 $u(r)$ 、 $u(s)$  を入力する。
- c. B～E 列の 3～6 行目は、図 1-4 に示すように式を入力する。
- d. 8 行目に、3～6 行目の数値を用いてそれぞれの  $y$  を計算させる。
- e. B～E 列の 9 行目に、図 1-4 に示すように各列の 8 行目の値と A8 の値との差を計算させる。
- f. B～E 列の 9 行目の値の二乗を 10 行目に計算させる。
- g. A10 に B10～E10 の値の合計を計算させる。
- h. A10 の値の平方根を A11 に計算させる。この値が  $u(y)$  となる。

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	$p$	$=A3+B1$	$=A3$	$=A3$	$=A3$
4	$q$	$=A4$	$=A4+C1$	$=A4$	$=A4$
5	$r$	$=A5$	$=A5$	$=A5+D1$	$=A5$
6	$s$	$=A6$	$=A6$	$=A6$	$=A6+E1$
7					
8	$=f(A3,\dots,A6)$	$=f(B3,\dots,B6)$	$=f(C3,\dots,C6)$	$=f(D3,\dots,D6)$	$=f(E3,\dots,E6)$
9		$=B8-A8$	$=C8-A8$	$=D8-A8$	$=E8-A8$
10	$=B10+\dots+E10$	$=(B9)^2$	$=(C9)^2$	$=(D9)^2$	$=(E9)^2$
11	$=SQRT(A10)$				

図 1-4 スプレッドシートによる計算方法

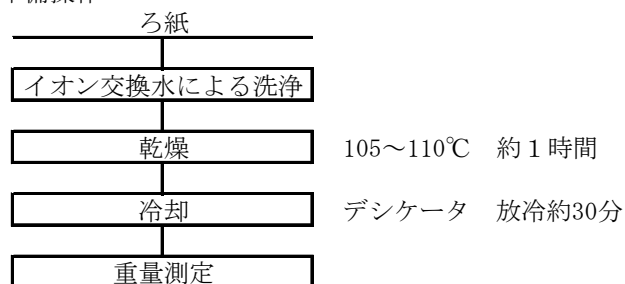
## 2. 事例 1 重量法による SS の不確かさの見積もり

### 2.1 分析操作

分析方法は JIS K 0102 14.1 に従って行った。分析フローは図 2-1 に示すとおりである。

なお、本検討では操作は一人の作業者が行っており、作業者の違いによる不確かさは評価の対象とはしていない。

#### I. 準備操作



#### II. 試験操作

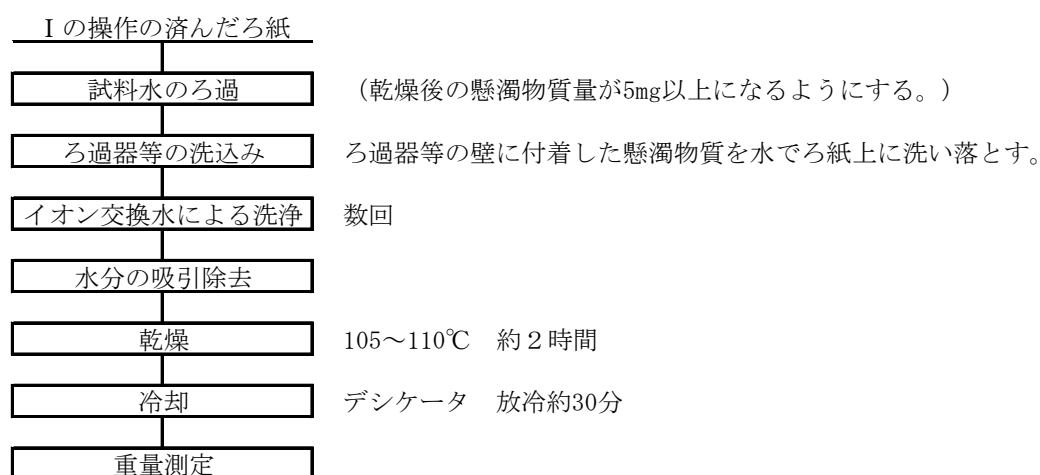


図 2-1 SS の分析フロー

### 2.2 計算式

SS 濃度は、以下の式により算出した。

$$SS(\text{mg/L}) = (W - W_0) \times 1000 / V$$

W : 懸濁物質を含んだろ紙の重量(mg)

W<sub>0</sub> : ろ紙の重量(mg)

V : 試料量(mL)

### 2.3 不確かさの要因と評価方法

不確かさの要因として考えられる要因を図 2-2 に示した。

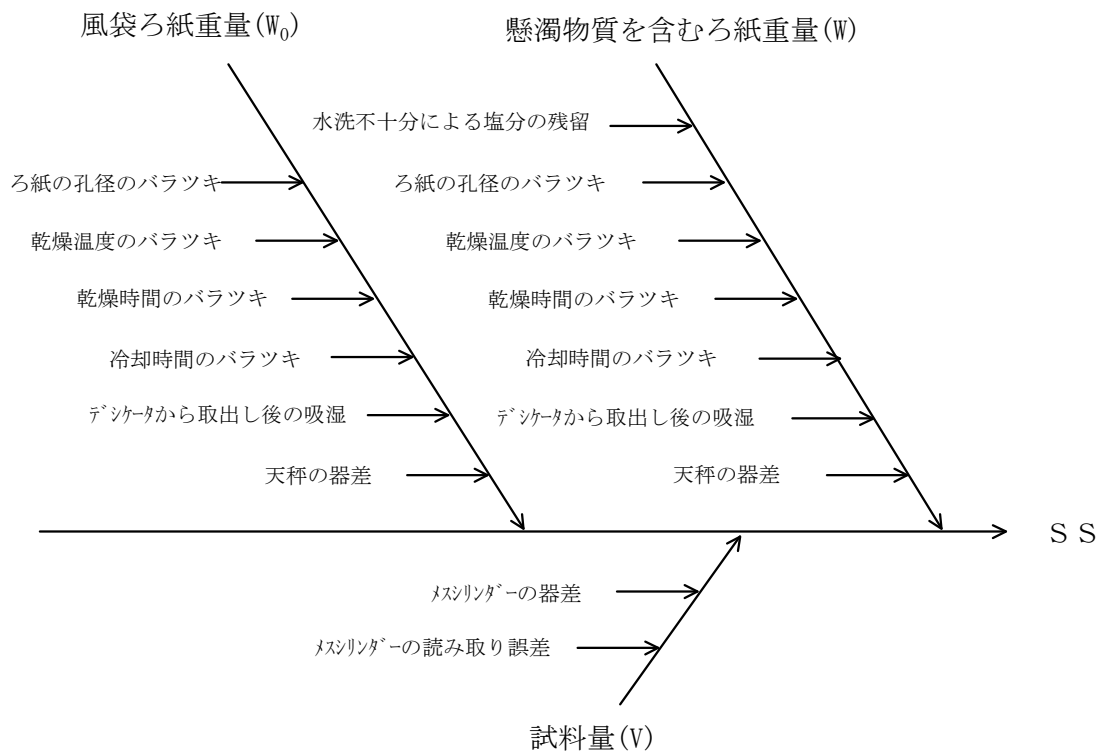


図 2-2 SS 分析における不確かさの要因

このうち、ろ紙乾燥時の温度・時間、乾燥後のろ紙の冷却時間等は不確かさの要因として無視できないと考えられるが、正確な評価は困難であるため、ここではろ紙の乾燥と乾燥後の冷却は十分に行われていると仮定し、これらの要因は繰返し測定の不確かさ成分に含まれると考えた。ろ紙の孔径のばらつきについては、今回はそれほど大きくないと考えた。

これらの考察を基にして、不確かさ成分を整理し、表 2-1 にまとめた。各要因の評価方法としては、表 1 のとおり、ろ紙の重量及び試料量について A タイプ及び B タイプの評価を行い、それらを合成して全体の不確かさを求めた。

表 2-1 各要因の不確かさとその評価方法

不確かさの成分		評価方法
ろ紙の重量	u (W <sub>0</sub> )	A (繰返し測定)
		B (天秤の器差)
懸濁物質を含んだろ紙の重量	u (W)	A (繰返し測定)
		B (天秤の器差)
試料量	u (V)	A (繰返し測定)
		B (メスリンダーの器差)

## 2.4 不確かさの評価

### (1) ろ紙の重量測定 (W<sub>0</sub>)

ガラス繊維ろ紙をイオン交換水で洗浄し、105～110℃で1時間乾燥してデシケータ内で冷却した後の重量を測定した。評価は、繰返し測定によるAタイプ、電子天秤の仕様によるBタイプで行った。本来は、JCSS校正証明書付きの電子天秤を使うのが望ましく、その場合の不確かさの評価は、校正証明書を用いて行う。今回は、JCSS校正証明書のない天秤を用いたので、天秤の仕様を用いて評価した。

ろ紙重量の測定手順を以下に示す。

なお、不確かさの要因として「ろ紙の孔径のバラツキ」も考えられるがそれほど影響は大きくないと考え、本検討ではろ紙は同一のものを繰返し用いて測定を行った。

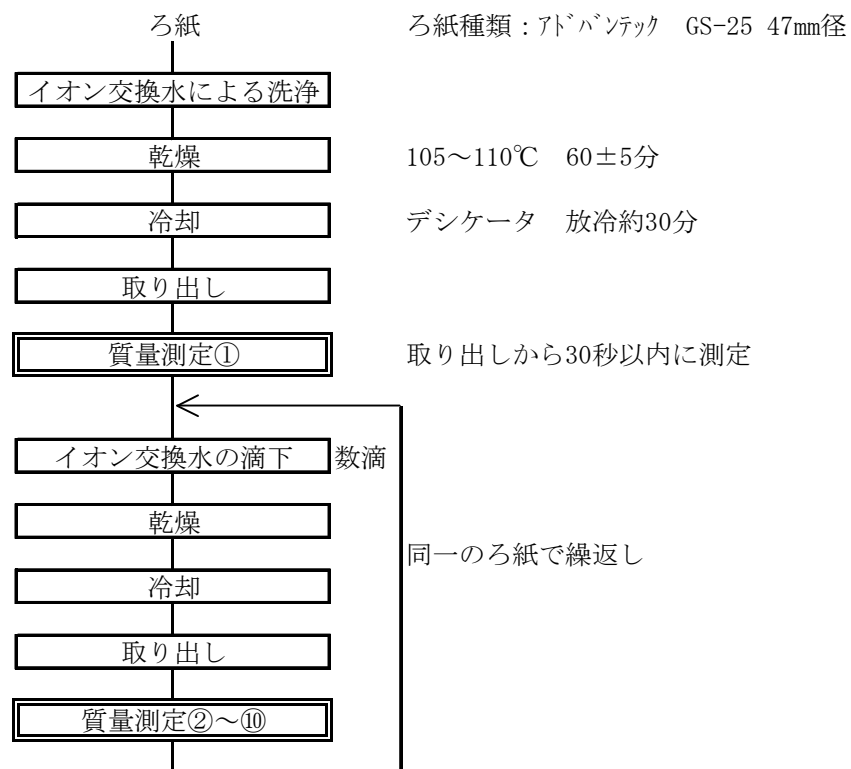


図 2-3 風袋のろ紙重量測定手順

繰返しによるろ紙の重量測定結果を下記に示す。

表 2-2 風袋のろ紙重量の繰返し測定結果

	重量(mg)
1	118.63
2	118.73
3	118.68
4	118.62
5	118.55
6	118.66
7	118.76
8	118.58
9	118.70
10	118.75
平均値	118.67
標準不確かさ	0.071
相対標準不確かさ	0.00060

電子天秤の仕様に基づく不確かさの見積結果を下記に示す。

電子天秤の器差の標準不確かさは、矩形分布として最大器差/ $\sqrt{3}$ で求めた。

表 2-3 電子天秤の仕様によるろ紙重量の不確かさ (Bタイプ)

天秤の器差(mg)	0.20
標準不確かさ(mg)	0.115 (=0.20/ $\sqrt{3}$ )

以上により、風袋のろ紙の重量測定の標準不確かさ  $u(W_0)$ は、

$$u(W_0) = \sqrt{0.071^2 + 0.115^2} = 0.135 \text{ (mg)}$$

となる。

## (2) 懸濁物質を含んだろ紙の質量測定 (W)

(1)で秤量したガラス繊維ろ紙を用いて一定量の試料水をろ過し、そのろ紙を 105～110℃で 2 時間乾燥してデシケータ内で冷却した後の重量を測定した。

(1)と同様に、評価は繰返し測定による A タイプ、電子天秤の仕様による B タイプにより行った。

ろ紙重量の測定手順を以下に示す。

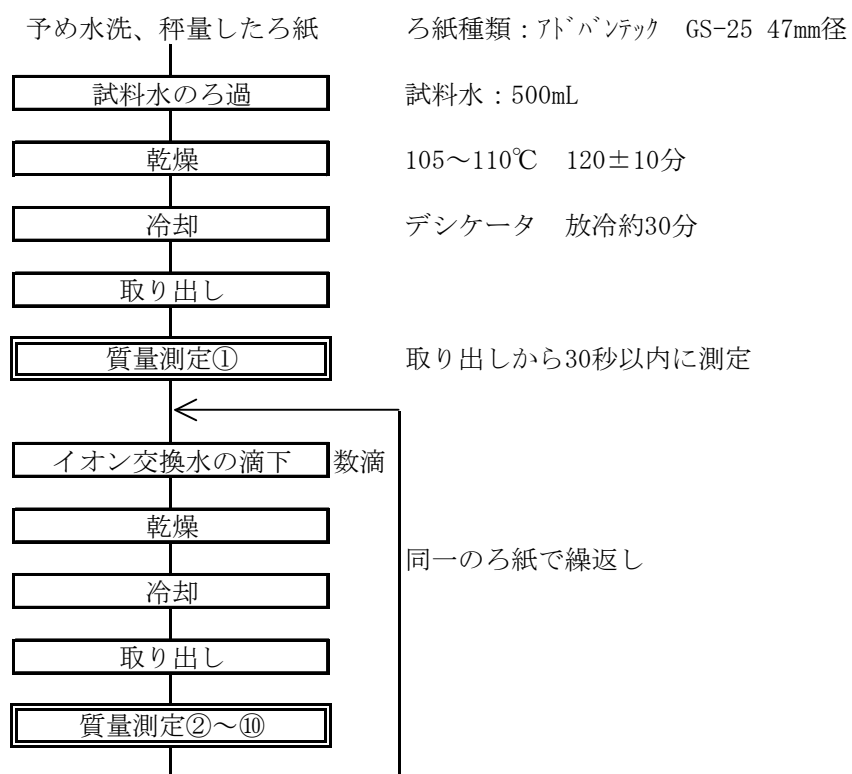


図 2-4 懸濁物質を含むろ紙の重量測定手順

繰返しによるろ紙の重量測定結果を下記に示す。

表 2-4 懸濁物質を含むろ紙重量の繰返測定結果

	重量(mg)
1	128.51
2	128.56
3	128.63
4	128.57
5	128.26
6	128.38
7	128.72
8	128.57
9	128.82
10	128.95
平均値	128.60
標準不確かさ	0.200
相対標準不確かさ	0.00156

電子天秤の仕様に基づく不確かさの見積結果を下記に示す。

電子天秤の器差の標準不確かさは、矩形分布として最大器差/ $\sqrt{3}$  で求めた。

表 2-5 電子天秤の仕様によるろ紙重量の不確かさ (タイプ B)

天秤の器差(mg)	0.20
標準不確かさ(mg)	0.115 (=0.20/ $\sqrt{3}$ )

以上により、懸濁物質を含むろ紙の重量測定の標準不確かさ  $u(W)$  は、

$$u(W) = \sqrt{0.200^2 + 0.115^2} = 0.231 \text{ (mg)}$$

となる。



### (3) 試料量の測定 (V)

試料量の測定は 1L メスシリンダーを用いて行った。

評価は繰返し測定による A タイプ、メスシリンダーの規格値による B タイプにより行った。

イオン交換水 500mL を 1L メスシリンダーにより採取し、その重量を測定した。(1)で秤量したガラス繊維ろ紙を用いて一定量の試料水をろ過し、そのろ紙を 105～110℃で 2 時間乾燥してデシケーター内で冷却した後の重量を測定した。

表 2-6 メスシリンダーによる試料量の繰返し測定結果

	検水量 mL	水の重量 g	水の密度 * g/mL	体積 mL
①	500	498.14	0.9982	499.04
②		497.65		498.54
③		499.58		500.48
④		496.38		497.27
⑤		500.53		501.43
⑥		498.34		499.24
⑦		500.47		501.37
⑧		501.36		502.26
⑨		500.88		501.78
⑩		498.13		499.03
平均				500.04
標準偏差				1.65
相対標準偏差				0.0033

メスシリンダーの規格値に基づく不確かさの計算結果を下記に示す。

メスシリンダーの器差の標準不確かさは、矩形分布として許容器差/ $\sqrt{3}$  で求めた。

表 2-7 メスシリンダーの規格値による試料量の不確かさ (タイプ B)

容量 (mL)	1000
許容誤差(mL)	5
標準不確かさ(mL)	2.89 (= 5/ $\sqrt{3}$ )
試料量(mL)	500
相対標準不確かさ	0.00577 (= 2.89/500)

以上により、試料量の測定の相対不確かさ  $u(V)$  は、

$$u(V) = \sqrt{0.0033^2 + 0.00577^2} = 0.00665$$

となる。これを測定値に対する不確かさ (体積) で表すと、

$$500(\text{mL}) \times 0.00665 = 3.33(\text{mL})$$

となる。

#### (4) 不確かさの合成

SS の分析について各要因の不確かさをまとめた結果を表 2-8 に示す。

表 2-8 各要因の不確かさ評価結果

要因	不確かさの成分	単位	測定値	評価方法		不確かさ	
ろ紙の重量	u (W <sub>0</sub> )	mg	118.67	A : 繰返測定	0.071	0.135	
				B : 天秤の器差 (矩形分布)	0.115		
懸濁物質を含んだろ紙の重量	u (W)	mg	128.60	A : 繰返測定	0.200	0.231	
				B : 天秤の器差 (矩形分布)	0.115		
試料量	u (V)	mL	500	A : 繰返測定	1.65	3.33	
				B : メスシリンダーの器差 (矩形分布)	2.89		

以上の結果から、SS の分析の不確かさを各要因の不確かさを合成して求めた。本来は、不確かさの伝播則から算出するのであるが、ここでは、簡易法である表 2-9 に示すようなスプレッドシートによって合成した。

$$SS(\text{mg/L}) = (W - W_0) \times 1000 / V$$

W : 懸濁物質を含んだろ紙の重量(mg)

W<sub>0</sub> : ろ紙の重量(mg)

V : 試料量(mL)

表2-9 スプレッドシートによる不確かさ成分の合成結果

	A		B		C		D	
1			W <sub>0</sub>	118.67	W	128.60	V	<b>500</b>
2			u(W <sub>0</sub> )	0.135	u(W)	0.231	u(V)	<b>3.33</b>
3	W <sub>0</sub>	118.67	W <sub>0</sub> +u(W <sub>0</sub> )	118.805	W <sub>0</sub>	118.67	W <sub>0</sub>	118.67
4	W	128.60	W	128.60	W+u(W)	128.831	W	128.60
5	V	<b>500</b>	V	<b>500</b>	V	<b>500</b>	V+u(V)	<b>503.33</b>
6								
7	y <sub>0</sub>	19.86	y <sub>1</sub>	19.59	y <sub>2</sub>	20.32	y <sub>3</sub>	19.73
8			u(y, W <sub>0</sub> )	-0.270	u(y, W)	0.462	u(y, V)	<b>-0.131</b>
9			u <sup>2</sup> (y, W <sub>0</sub> )	0.0729	u <sup>2</sup> (y, W)	0.2134	u <sup>2</sup> (y, V)	<b>0.0173</b>
10	u <sup>2</sup> (y)	<b>0.3036</b>						
11	u <sup>2</sup> (y)	<b>0.551</b>						

以上により、SS の合成標準不確かさ u(y)は、測定値の平均 19.9mg/L に対して、

$$u(y) = \sqrt{0.3036} = 0.55 (\text{mg/L})$$

と計算される。

## 2.5 不確かさの評価結果

SS の分析について各要因の不確かさをまとめた結果を表 2-10 に示す。

表 2-10 不確かさ評価結果 (まとめ)

要因	不確かさ の成分	単位	測定値	評価方法	不確かさ	
ろ紙の重量	u (W <sub>0</sub> )	mg	118.67	A : 繰返測定 (正規分布)	0.071	0.135
				B : 天秤の器差 (矩形分布)	0.115	
懸濁物質を含んだろ紙の重量	u (W)	mg	128.60	A : 繰返測定 (正規分布)	0.200	0.231
				B : 天秤の器差 (矩形分布)	0.115	
試料量	u (V)	mL	500	A : 繰返測定 (正規分布)	1.65	3.33
				B : メスシリンダーの器差 (矩形分布)	2.89	
SS	—	mg/L	19.9	—	0.55 1.10 (k=2)	

以上により、SS の合成標準不確かさは

0.55(mg/L)

となった。

従って、測定値に、拡張合成不確かさを、包含係数 (k) を 2 として付けて表記すれば、

19.9 ± 1.10 (mg/L)

となり、測定値に対する不確かさの割合は 5.5% となった。

## 2.6 不確かさ評価の確認

以上の不確かさ評価結果を確認するために、同一の試料を 10 枚の異なるろ紙を用いてろ紙上の懸濁物質量の繰返し測定を行った。その結果を表 2-11 に示した。

表 2-11 SS の繰返し測定結果

	測定結果(mg/L)
①	19.7
②	20.7
③	20.4
④	21.5
⑤	20.8
⑥	20.4
⑦	19.8
⑧	20.6
⑨	19.6
⑩	19.8
平均値	20.3
標準偏差	0.61

以上の結果から、実際の繰返し分析における平均値が 20.3mg/L、標準偏差が 0.61mg/L となり、先の不確かさの評価から得られた測定濃度 19.9mg/L、合成標準不確かさ 0.55m/L とほぼ同じ結果となった。この繰返し分析の標準偏差は、不確かさの評価におけるすべての要因を含んでいるものではないと考えられるので、合成標準不確かさと全く同じではないが、比較的近い値であり、不確かさの評価はほぼ妥当なものであったと考えられる。

### 3. 事例 2 吸光光度法による六価クロム分析の不確かさ

#### 3.1 分析操作

JIS K0102 65.2.1 ジフェニルカルバジド吸光光度法（分析フローを図 3-1 に示す）

なお、今回の分析操作及び分析結果は、分析員 1 名が行ったものであり、不確かさの評価もこの結果を用いた。従って、人及び時期による変動は考慮していない。

#### 3.2 計算式

六価クロム濃度は、以下の式のとおり 1 点検量線により求めた。

$$C = A \times \frac{Q_s}{A_s} \times \frac{1}{V}$$

C : Cr<sup>6+</sup>濃度(mg/L)

A : 試料の吸光度(Abs)

A<sub>s</sub> : 標準溶液の吸光度(Abs)

Q<sub>s</sub> : 標準溶液中の Cr<sup>6+</sup>の量(μg)

V : 試料の分取量(mL)

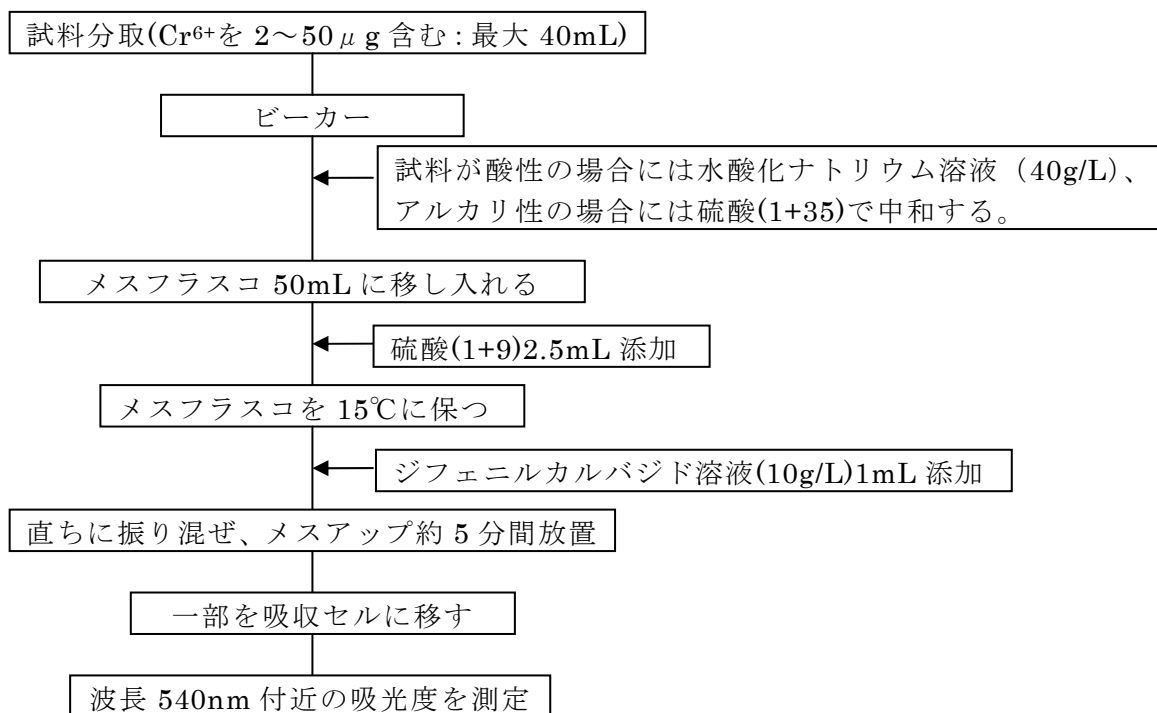


図 3-1 ジフェニルカルバジド吸光光度法分析フロー

### 3.3 不確かさの要因と評価方法

不確かさに影響すると考えられる要因を抽出し、図 3-2 にまとめた。

不確かさの評価が明確になるよう、3.2 計算式の式を以下のように展開した。不確かさの評価には、温度等の影響も考えられるが、影響は無視できる程度であるため、不確かさの要因から外した。また、環境条件などの評価が困難なものについては、今回は考慮しなかった。

不確かさの要因と評価方法を表 3-1 に示す。

$$C = A \times \frac{1}{A_s} \times \frac{C_s \times V_s}{v_s} \times \frac{v}{V}$$

$$= A \times \frac{1}{A_s} \times C_s \times V_s \times \frac{1}{v_s} \times v \times \frac{1}{V}$$

- C : Cr<sup>6+</sup>濃度(mg/L)
- A : 試料の吸光度(Abs)
- A<sub>s</sub> : 標準溶液の吸光度(Abs)
- C<sub>s</sub> : 標準溶液の Cr<sup>6+</sup>濃度(μ g/mL)
- V<sub>s</sub> : 標準溶液の分取量(mL)
- v<sub>s</sub> : 標準溶液測定 of 最終液量(mL)
- v : 試料測定 of 最終液量(mL)
- V : 試料の分取量(mL)

表 3-1 不確かさの要因と評価方法

要因	内容	不確かさの成分	評価方法
A (Abs) 試料の吸光度	吸光度測定	u (A)	Aタイプ：繰り返し測定
A <sub>s</sub> (Abs) 標準溶液の吸光度	吸光度測定	u (A <sub>s</sub> )	Aタイプ：繰り返し測定
C <sub>s</sub> (μ g/mL) 標準溶液中の Cr <sup>6+</sup> の濃度	標準液の濃度	u (C <sub>s</sub> )	Bタイプ：濃度値の不確かさ
V <sub>s</sub> (mL) 標準液の分取量	標準液の分取	u <sub>1</sub> (V <sub>s</sub> )	Bタイプ：マイクロピペットの器差
		u <sub>2</sub> (V <sub>s</sub> )	Aタイプ：マイクロピペットの繰り返し測定
v <sub>s</sub> (mL) 標準溶液測定 of 最終液量	最終液量	u <sub>1</sub> (v <sub>s</sub> )	Bタイプ：メスフラスコの器差
		u <sub>2</sub> (v <sub>s</sub> )	Aタイプ：メスフラスコの繰り返し測定
v (mL) 試料測定 of 最終液量	最終液量	u <sub>1</sub> (v)	Bタイプ：メスフラスコの器差
		u <sub>2</sub> (v)	Aタイプ：メスフラスコの繰り返し測定
V (mL) 試料の分取量	試料量測定	u <sub>1</sub> (V)	Bタイプ：ホールピペットの器差
		u <sub>2</sub> (V)	Aタイプ：ホールピペットの繰り返し測定

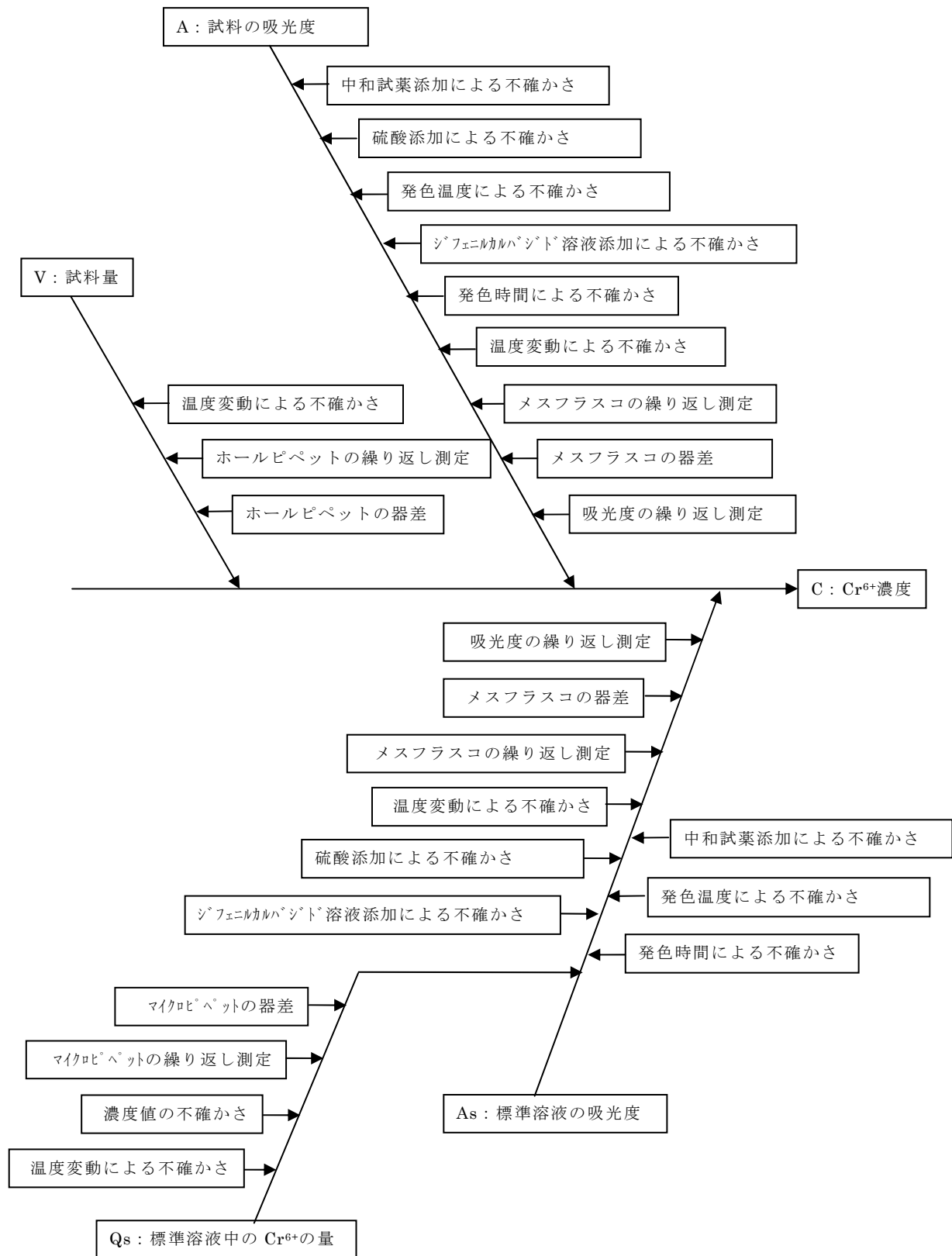


図 3-2 六価クロム分析の不確かさの要因

### 3.4 不確かさの評価

#### (1) 試料の吸光度(A)

試料の吸光度測定に係る不確かさ  $u(A)$  は、繰り返し測定により求めた。繰り返し測定の不確かさは、実際の操作において  $n$  回の測定の平均値を用いる場合には、求めた繰り返し測定の標準偏差（標準不確かさ）を  $\sqrt{n}$  で割らなければならない。今回の繰り返し測定は  $n=1$  回の測定であるため、そのままの標準偏差を用いた。

##### ① 繰り返し測定 $u(A)$

不確かさの測定は六価クロムを含む実試料を発色させ、この試料の吸光度を 10 回繰り返し測定し、不確かさを A タイプより求めた。

表 3-2 吸光度の繰り返し測定  $u(A)$

回数	吸光度 (Abs)
1	0.451
2	0.450
3	0.453
4	0.452
5	0.453
6	0.452
7	0.451
8	0.453
9	0.453
10	0.451
平均値 $A(Abs)$	0.4519
標準不確かさ $u(A)$ (Abs)	<b>0.00110</b>
相対標準不確かさ $u(A)/A$	0.00244

試料の吸光度の不確かさは、0.0011 Abs となる。



## (2) 標準溶液の吸光度(As)

標準溶液の吸光度測定に係る不確かさ  $u(As)$  は、繰り返し測定により求めた。繰り返し測定の不確かさは  $n=1$  回の測定であるため、そのままの標準偏差を用いた。

### ①繰り返し測定 $u(As)$

不確かさの測定は  $Cr^{6+}$  標準液を発色させ、この標準液の吸光度を 10 回繰り返し測定し、不確かさを A タイプより求めた。

表 3-3 吸光度の繰り返し測定  $u(As)$

回数	吸光度 (Abs)
1	0.441
2	0.437
3	0.436
4	0.436
5	0.439
6	0.437
7	0.438
8	0.440
9	0.439
10	0.438
平均値 $A_s$ (Abs)	0.4381
標準不確かさ $u(As)$ (Abs)	<b>0.00166</b>
相対標準不確かさ $u(As)/A_s$	0.00380

標準溶液の吸光度の不確かさは、0.0017 Abs となる。

## (3) 標準液中の $Cr^{6+}$ の量( $C_s$ )

標準液中の  $Cr^{6+}$  の量の不確かさ  $u(C_s)$  は、濃度値の不確かさより求めた。

### ①濃度値の不確かさ $u(C_s)$

不確かさは JCSS ロゴマーク付きクロム標準液（値付け値：100.2mg/L）の証明書に記載されている標準不確かさ（値付けの総合不確かさ（信頼率 95%）は、値付け濃度に対して  $\pm 1.0\%$  である。）から求めた。

信頼率 95% は、 $2\sigma$ （標準偏差の 2 倍）であることから、不確かさは  $\pm 1.0\%$  を 2 で割った  $\pm 0.50\%$  であり、値付け値に乗じた 0.501mg/L である。

表 3-4 濃度値の不確かさ  $u(C_s)$

値付け値 $C_s$ (mg/L)	100.2
標準不確かさ（証明書の記載値） $u(C_s)$ (mg/L)	<b>0.501</b>
相対標準不確かさ $u(C_s)/C_s$	0.00500

不確かさは、0.50 mg/L となる。

#### (4) 標準液の分取量(Vs)

標準液の分取量の不確かさ  $u(Vs)$ は、以下のように求めた。繰り返し測定の不確かさは  $n=1$  回の測定であるため、そのままの標準偏差を用いた。

##### ①マイクロピペットの器差 $u_1(Vs)$

不確かさは 0.02~0.1mL 分取用マイクロピペットのメーカー規格値の許容誤差から求めた。評価方法は、許容誤差を矩形分布として B タイプを用いた。

表 3-5 マイクロピペットの器差  $u_1(Vs)$

容量 $V_s$ (mL)	0.05
許容誤差(mL)	$\pm 0.00080$
評価方法 (メーカー規格値)	矩形分布として $a/\sqrt{3}$
標準不確かさ $u_1(Vs)$ (mL)	0.000462

##### ②マイクロピペットの繰り返し測定 $u_2(Vs)$

不確かさの測定はマイクロピペットで量り取った純水 0.05mL の重量測定を行い、10 回の繰り返し測定を行った。不確かさは、重量を体積に換算して A タイプにより求めた。

表 3-6 マイクロピペットの繰り返し測定  $u_2(Vs)$

回数	重量(g)	体積(mL)※1
1	0.0500	0.05012
2	0.0500	0.05012
3	0.0500	0.05012
4	0.0499	0.05002
5	0.0499	0.05002
6	0.0501	0.05022
7	0.0500	0.05012
8	0.0500	0.05012
9	0.0499	0.05002
10	0.0499	0.05002
平均値 $V_s$ (mL)	—	0.05009
標準不確かさ $u_2(Vs)$ (mL)	—	0.0000675

※1：測定時の水温 17.8℃における水の密度 0.997561 より算出した。

以上の結果より、標準液の分取量の不確かさは下表のとおりとなる。

表 3-7 標準液の分取量の不確かさ  $u(Vs)$

不確かさの成分	標準不確かさ
マイクロピペットの器差 $u_1(Vs)$	0.000462
マイクロピペットの繰り返し測定 $u_2(Vs)$	0.0000675
合成標準不確かさ(mL) $u(Vs)$	<b>0.000467</b>
標準液の分取量(mL) $V_s$	0.050
合成相対標準不確かさ $u(Vs)/V_s$	0.00934

備考： $u(Vs) = \sqrt{(0.000462)^2 + (0.0000675)^2} = 0.000467$

### (5) 標準溶液測定 of 最終液量(vs)

標準溶液測定 of 最終液量 of 不確かさ  $u(vs)$  は、以下のように求めた。繰り返し測定 of 不確かさは  $n=1$  回 of 測定であるため、そのまま of 標準偏差を用いた。

#### ①メスフラスコ of 器差 $u_1(vs)$

不確かさは 50mL メスフラスコ of JIS 規格 of 許容誤差から求めた。評価方法は、許容誤差を矩形分布として B タイプを用いた。

表 3-8 メスフラスコ of 器差  $u_1(vs)$

容量 vs (mL)	50
許容誤差クラス A (mL)	±0.06
評価方法	矩形分布として $0.06/\sqrt{3}$
標準不確かさ $u_1(vs)$ (mL)	0.0346

#### ②メスフラスコ of 繰り返し測定 $u_2(vs)$

不確かさ of 測定は純水 50mL をメスフラスコ of 標線まで入れて重量測定を行い、10 回 of 繰り返し測定を行った。不確かさは、重量を体積に換算して A タイプにより求めた。

表 3-9 メスフラスコ of 繰り返し測定  $u_2(vs)$

回数	重量(g)	体積(mL)※1
1	49.8732	49.9986
2	49.8487	49.9741
3	49.9035	50.0290
4	49.8463	49.9717
5	49.8787	50.0042
6	49.7859	49.9111
7	49.8277	49.9530
8	49.7853	49.9105
9	49.8752	50.0007
10	49.8619	49.9873
平均値 vs (mL)	—	49.9740
標準不確かさ $u_2(vs)$ (mL)	—	0.0393

※1：測定時 of 水温 18.2℃における水 of 密度 0.997491 より算出した。

以上 of 結果より、標準溶液測定 of 最終液量 of 不確かさは下表 of とおりとなる。

表 3-10 標準溶液測定 of 最終液量 of 不確かさ  $u(vs)$

不確かさ of 成分	標準不確かさ
メスフラスコ of 不確かさ $u_1(vs)$	0.0346
メスフラスコ定容 of 不確かさ $u_2(vs)$	0.0393
合成標準不確かさ (mL) $u(vs)$	<b>0.0523</b>
標準液中 of 最終液量 (mL) vs	50
合成相対標準不確かさ $u(vs)/vs$	0.00105

備考： $u(vs) = \sqrt{(0.0346)^2 + (0.0393)^2} = 0.0523$

### (6) 試料測定 of 最終液量(v)

試料測定 of 最終液量 of 不確かさ  $u(v)$  は、(5)標準溶液測定 of 最終液量 of 不確かさ  $u(vs)$  と同様な手順により求めた。

従って、不確かさは(5)標準溶液測定 of 最終液量 of 不確かさと同じ、0.052mL となる。

### (7) 試料 of 分取量(V)

試料 of 分取量に係る不確かさ  $u(V)$  は、以下のように求めた。繰り返し測定 of 不確かさは  $n=1$  回 of 測定であるため、そのまま of 標準偏差を用いた。

#### ①ホールピペット of 器差 $u_1(V)$

不確かさは 40mL ホールピペット of JIS 規格 of 許容誤差から求めた。評価方法は、許容誤差を矩形分布とした。

表 3-11 ホールピペット of 器差  $u_1(V)$

容量 V (mL)	40
許容誤差クラス A (mL)	±0.05
評価方法	矩形分布として $0.05/\sqrt{3}$
標準不確かさ $u_1(V)$ (mL)	0.0289

#### ②ホールピペット of 繰り返し測定 $u_2(V)$

不確かさ of 測定は純水 40mL をホールピペットで量り取り重量測定を行い、10 回 of 繰り返し測定を行った。不確かさは、重量を体積に換算して求めた。

表 3-12 ホールピペット of 繰り返し測定  $u_2(V)$

回数	重量(g)	体積(mL)※1
1	39.8592	39.9581
2	39.8727	39.9716
3	39.8594	39.9583
4	39.8628	39.9617
5	39.8794	39.9783
6	39.8716	39.9705
7	39.8703	39.9692
8	39.8643	39.9632
9	39.8455	39.9443
10	39.8829	39.9818
平均値 $vV$ (mL)	—	39.9657
標準不確かさ $u_2(V)$ (mL)	—	0.01096

※1：測定時 of 水温 18.0℃における水 of 密度 0.997526 より算出した。

以上 of 結果より、試料量 of 不確かさ  $u(V)$  は以下 of とおりとなる。

$$u(V) = \sqrt{(0.0289)^2 + (0.01096)^2} = 0.0309$$

また、相対標準不確かさ  $u(V)/V$  は、 $0.0309/40 = 0.000772$  となる。

### (8) 不確かさの評価結果

各要因の不確かさの評価をまとめた結果を表 3-14 に示す。

表 3-14 各要因の不確かさ評価結果

要因	内容	評価方法	値	標準 不確かさ	相対標準 不確かさ
A 試料の吸光度 (Abs)	吸光度測定	A タイプ	0.4519	0.00110	0.00244
As 標準溶液の吸光度 (Abs)	吸光度測定	A タイプ	0.4381	0.00166	0.00380
Cs 標準溶液中の Cr <sup>6+</sup> の濃度 (μg/mL)	標準液の濃度	B タイプ	100.2	0.501	0.00500
Vs 標準液の分取量 (mL)	標準液の分取	A,B タイプ	0.050	0.000467	0.00934
vs 標準溶液測定最終液量 (mL)	最終液量	A,B タイプ	50	0.0523	0.00105
v 試料測定最終液量 (mL)	最終液量	A,B タイプ	50	0.0523	0.00105
V 試料の分取量 (mL)	試料量測定	A,B タイプ	40	0.0309	0.000772
C Cr <sup>6+</sup> 濃度 (mg/L)	濃度	—	0.129	0.00150	0.0116

各合成標準不確かさを合成すると、次のようになった。

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{\frac{u^2(A)}{A^2} + \frac{u^2(As)}{As^2} + \frac{u^2(Cs)}{Cs^2} + \frac{u^2(Vs)}{Vs^2} + \frac{u^2(vs)}{vs^2} + \frac{u^2(v)}{v^2} + \frac{u^2(V)}{V^2}}$$

$$\frac{u(C)}{C} = \sqrt{(0.00244)^2 + (0.00380)^2 + (0.00500)^2 + (0.00934)^2 + (0.00105)^2 + (0.00105)^2 + (0.000772)^2}$$

$$\frac{u(C)}{C} = \mathbf{0.0116}$$

$$C = 0.4519 \times \frac{1}{0.4381} \times 100.2 \times 0.050 \times \frac{1}{50} \times 50 \times \frac{1}{40} = 0.129$$

$$u(C) = \mathbf{0.0015}$$

よって、この試料を測定した時の不確かさは、包含係数を 2 とすると、  
0.0030 (mg/L)

となり、測定結果に不確かさを付けて表すと、

$$\mathbf{0.129 \pm 0.0030 \text{ mg/L (k=2)}}$$

となった。

### 3.5 不確かさの評価の確認

#### (1) 実試料の繰り返し測定による確認

伝播則により求めた不確かさの妥当性を確認するため、実試料を用いて一連の分析操作を10回繰り返し行った。結果は表3-15のとおりである。

伝播則より求めた不確かさ 0.0015mg/L に対して、実試料の繰り返し分析から求めた標準偏差は 0.0031mg/L であった。

表 3-15 実試料の繰り返し分析

回数	実試料濃度(mg/L)
1	0.1400
2	0.1411
3	0.1331
4	0.1403
5	0.1375
6	0.1384
7	0.1394
8	0.1436
9	0.1382
10	0.1438
平均値(mg/L)	0.1395
標準偏差：σ (mg/L)	0.0031
標準偏差：2σ (mg/L)	0.0062

#### (2) スプレッドシートによる不確かさの評価

不確かさを簡易法であるスプレッドシートにより算出した結果を表3-16に示す。

伝播則で求めた相対標準不確かさ 0.0015 mg/L に対して、スプレッドシートにより求めた標準不確かさは 0.0015 mg/L であった。

表 3-16 スプレッドシートによる不確かさの算出結果

	A	B	C	D	E	F	G	H
1		0.4519	0.4381	100.2	0.050	50	50	40
2		0.00110	0.00166	0.501	0.000467	0.0523	0.0523	0.0309
3	0.4519	0.45300	0.4519	0.4519	0.4519	0.4519	0.4519	0.4519
4	0.4381	0.4381	0.4338	0.4381	0.4381	0.4381	0.4381	0.4381
5	100.2	100.2	100.2	100.701	100.2	100.2	100.2	100.2
6	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
7	50	50	50	50	50	50.0523	50	50
8	50	50	50	50	50	50	50.0523	50
9	40	40	40	40	40	40	40	40.0309
10								
11	0.1292	0.1295	0.1287	0.1298	0.1304	0.1291	0.1293	0.1291
12		0.00031	-0.00049	0.000646	0.0012037	-0.0001350	0.0001351	-0.0000997
13	0.0000225654	0.0000009890	0.0000023784	0.0000041729	0.00000145609	0.0000001822	0.0000001826	0.0000000995
14	0.0015							

## 4. 事例3 固相抽出によるシマジン分析の不確かさ

### 4.1 分析操作

固相抽出による水中のシマジンの分析は、昭和46年環境庁告示59号 付表5 固相抽出-ガスクロマトグラフ法に従って行う。そのフロー図を図4-1に示す。

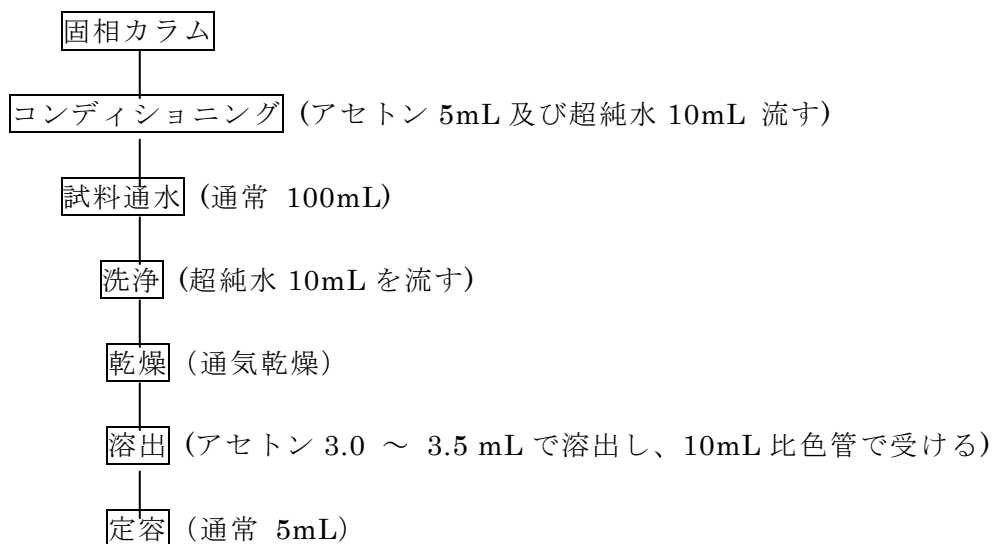


図4-1 固相抽出-ガスクロマトグラフ法 分析フロー

### 4.2 計算式

水中のシマジンの濃度は、以下の式により算出する。

$$C = H \times \frac{C_s}{H_s} \times \frac{V'}{V} \times P$$

- C : シマジン濃度 (mg/L)
- H : 試料のピーク高さ
- C<sub>s</sub> : 測定標準液濃度 (mg/L)
- H<sub>s</sub> : 標準のピーク高さ
- V : 試料量 (mL)
- V' : 抽出後定容量 (mL)
- P : 抽出効率

#### 4.3 不確かさの要因と評価方法

シマジン分析における不確かさの要因を抽出し、図 4-2 にまとめた。これらの要因の中で、試料の分取等における温度の影響についてはそれほど大きくないと考えられるので、今回は省略した。また、抽出効率における固相による変動はほとんどないとした。さらに、試料及び標準液の測定における感度変動は、短時間での測定であるので、無視できると判断した。

これらのことから、計算式から要因を整理し、その評価方法を考え、表 4-1 にまとめた。

表 4-1 不確かさの要因と評価方法

要因	内容	不確かさの成分	評価方法	
H : 試料のピーク高さ	GC による試料の測定	$u(H)$	A	測定の繰返し性
Hs : 標準のピーク高さ	GC による標準液の測定	$u(Hs)$	A	測定の繰返し性
V : 試料量	メスシリンダーによる試料の分取	$u(V)$	B	メスシリンダーの器差
			A	分取作業再現性
V' : 定容量	比色管で定容	$u(V')$	B	比色管の器差
			A	定容操作の再現性
Cs : 標準液濃度	標準原液の濃度 ( $C_0$ )	$u(C_0)$	B	標準物質の純度
			A B	調製操作の不確かさ
	希釈操作 ( $D_1$ ) $v_1$ mL 分取、 $V_1$ mL に定容	$u(v_1)$	A B	分取操作の不確かさ
			A B	定容操作の不確かさ
	希釈操作 ( $D_2$ ) $v_2$ mL 分取、 $V_2$ mL に定容	$u(v_2)$	A B	分取操作の不確かさ
			A B	定容操作の不確かさ
P : 抽出効率	固相抽出の回収率	$u(P)$	B	メーカーの性能データ



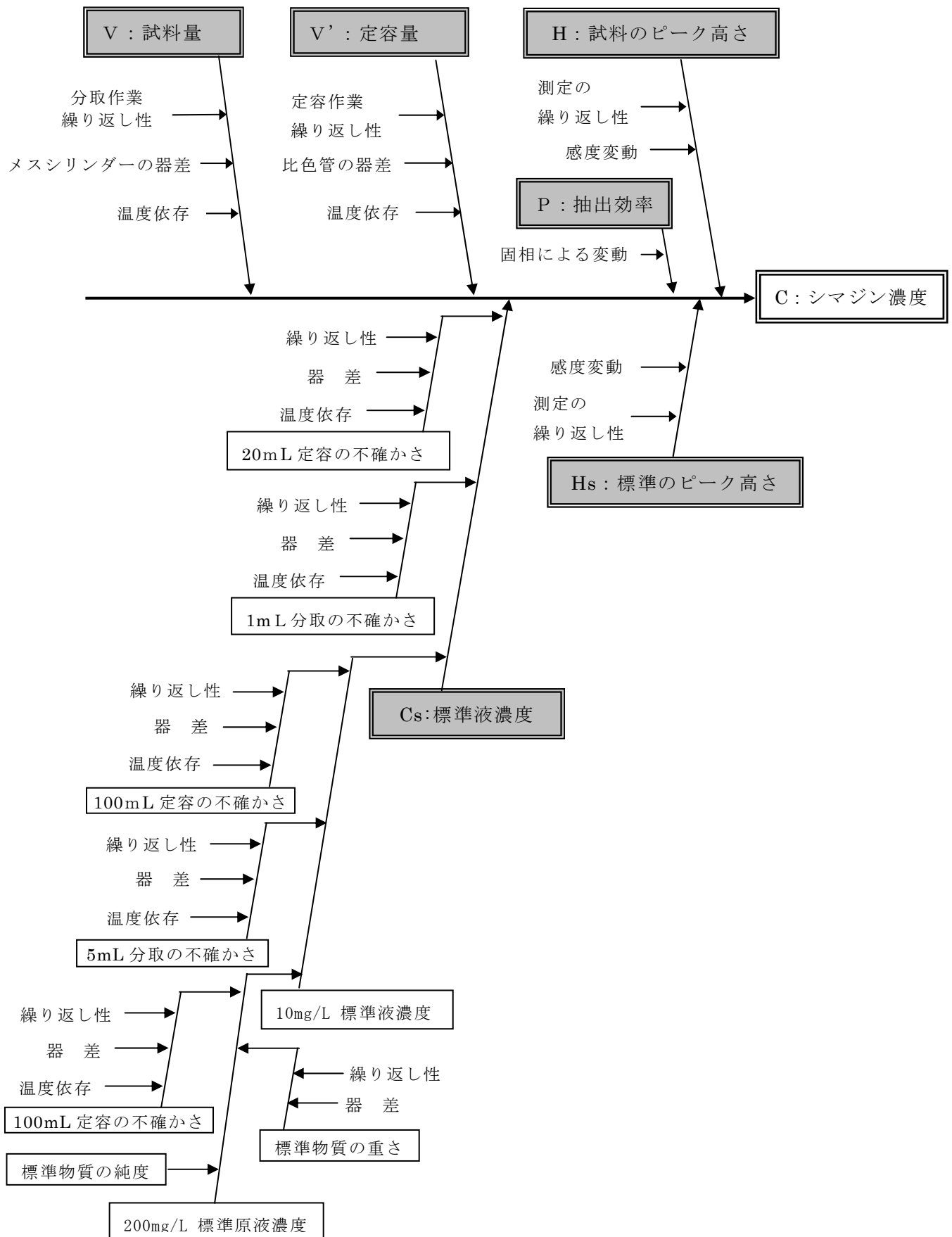


図 4-2 シマジン分析の不確かさの要因

#### 4.4 不確かさの評価

##### (1) 試料のピーク高さ : H

試料測定の不確かさ  $u(H)$  は、試料を繰返し 5 回測定して評価した。その結果を表 4-2 に示す。

なお、測定は 2 回の繰返し測定を行い、その平均値を結果としている。

表 4-2 試料の繰返し測定の結果

回数	ピーク高さ
1	312
2	301
3	314
4	328
5	326
平均値 H	316.2
標準偏差 $\sigma_H$	11.05
標準不確かさ $u(H)=\sigma_H/\sqrt{2}$	7.81
相対標準不確かさ $u(H)/H$	0.0247

##### (2) 標準のピーク高さ : Hs

標準液の測定の不確かさ  $u(Hs)$  は、0.5mg/L 標準溶液を繰返し 5 回測定して評価した。その結果を表 4-3 に示す。

なお、測定は 2 回の繰返し測定を行い、その平均値を結果としている。

表 4-3 標準液の繰返し測定の結果

回数	ピーク高さ
1	3267
2	3310
3	3156
4	3245
5	3178
平均値 Hs	3231.2
標準偏差 $\sigma_{Hs}$	63.6
標準不確かさ $u(Hs)=\sigma_{Hs}/\sqrt{2}$	45.0
相対標準不確かさ $u(Hs)/Hs$	0.0139

### (3) 試料量：V

試料量の不確かさは、メスシリンダーで試料を 100mL 採取する際のメスシリンダーの目盛の不確かさと分取の繰返し性から評価した。

#### ①メスシリンダーの目盛の不確かさ： $u_1(V)$

100mL メスシリンダーの製造メーカーにより表示されている許容誤差から求めた。評価方法はBタイプとし、矩形分布として評価した。その結果を表 4-4 に示す。

表 4-4 メスシリンダーの目盛の不確かさ

容量 V	(mL)	100
許容誤差	(mL)	±0.40
評価方法		矩形分布とし、 $0.40/\sqrt{3}$
標準不確かさ $u_1(V)$	(mL)	0.231

#### ②メスシリンダーによる分取の繰返し性： $u_2(V)$

分析時と同様の作業となるようメスシリンダーで純水 100mL を量り取り、ビーカーに移し、移された水の重量を測定する操作を 5 回繰返した。この際、天秤の不確かさは、繰返し試験の不確かさに比べ非常に小さいとし、無視できるものとした。この結果を表 4-5 に示す。

表 4-5 メスシリンダーによる分取の繰返し測定結果

回数	重量(g)	体積(mL)
1	98.76	98.94
2	99.66	99.84
3	99.18	99.36
4	99.60	99.78
5	99.42	99.60
平均値	—	99.50
標準偏差 $\sigma_V = u_2(V)$	—	0.366

水の密度 0.9982(20°C)で換算

#### ③試料量の不確かさ： $u(V)$

以上の結果から、試料量の不確かさ  $u(V)$  は、

$$\begin{aligned}u(V) &= \sqrt{u_1^2(V) + u_2^2(V)} \\ &= \sqrt{0.231^2 + 0.366^2} = 0.433 \quad (\text{mL})\end{aligned}$$

$V=100\text{mL}$  であるから、相対標準不確かさ  $u(V)/V$  は、

$$\frac{u(V)}{V} = \frac{0.433}{100} = 0.00433$$

となる。

#### (4) 定容量：V'

定容は 10mL 比色管の 5mL の目盛りで行っているため、定容量の不確かさは、比色管の目盛の不確かさと繰返し性から評価した。

##### ①比色管の目盛の不確かさ： $u_1(V')$

10mL 比色管の製造メーカーにより表示されている目盛の許容誤差は±0.1mL であるから、Bタイプの評価で、矩形分布として評価した。

$$u_1(V') = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.0577$$

##### ②比色管の繰返し性： $u_2(V')$

比色管に精製水を加えて 5mL に定容してその重量を測定する操作を 5 回繰り返した。定容の繰返し測定の結果を表 4-6 に示す。

表 4-6 定容作業の繰返し測定結果

回数	重量(g)	体積(mL)
1	4.93	4.92
2	4.97	4.96
3	4.94	4.93
4	4.94	4.93
5	4.95	4.94
平均値	—	4.94
標準偏差 $\sigma_{V'} = u_2(V')$	—	0.0152

水の密度 0.9982(20℃)で換算

##### ③定容量の不確かさ： $u(V')$

以上の結果から、定容量の不確かさ  $u(V')$  は、

$$\begin{aligned} u(V') &= \sqrt{u_1^2(V') + u_2^2(V')} \\ &= \sqrt{0.0577^2 + 0.0152^2} = 0.0597 \quad (\text{mL}) \end{aligned}$$

$V'=5\text{mL}$  であるから、相対標準不確かさ  $u(V')/V'$  は、

$$\frac{u(V')}{V'} = \frac{0.0597}{5} = 0.0119$$

となる。

## (5) 標準液濃度 : Cs

測定に使用した標準液は、純度 99%以上の標準物質を溶媒に溶かし、200mg/Lの標準原液を調製し、それを2段階に希釈して調製した。希釈操作は、標準原液(200mg/L) → 標準液(10mg/L) → 測定標準液(0.5mg/L)の順である。

従って、標準液濃度の不確かさは、標準原液の濃度の不確かさと希釈操作における不確かさから求められる。

### ① 標準原液の濃度 (C<sub>0</sub>) の不確かさ : u(C<sub>0</sub>)

標準原液の濃度 C<sub>0</sub>は、次式によって算出される。

$$C_0 = m \times p \times \frac{1}{V_{S0}}$$

C<sub>0</sub> : 標準原液の濃度 (mg/L)

m : 標準物質の重量 (mg)

p : 標準物質の純度 (p=1として計算)

V<sub>S0</sub> : 標準原液の調製液量 (mL)

従って、標準原液の濃度の不確かさ u(C<sub>0</sub>)は、標準物質の重量測定の不確かさ u(m)、標準物質の純度の不確かさ u(p)と標準原液の調製液量の不確かさ u(V<sub>S0</sub>)を合成して得られる。

標準物質の重量測定の不確かさ u(m)は、使用した天秤の器差と繰返し性をメーカーの仕様から Bタイプで評価した。使用した天秤は、器差±0.1mg、繰返し性±0.1mgであったので、それぞれ矩形分布として評価した。

$$u(m) = \sqrt{\left(\frac{0.1}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.1}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.0816$$

m=20 (mg) であるから、相対標準不確かさ u(m)/mは次のとおりとなる。

$$\frac{u(m)}{m} = \frac{0.0816}{20} = 0.00408$$

標準物質の純度の不確かさ u(p)は、メーカーの保証値が 99%以上であったので、Bタイプで矩形分布として評価した。

$$u(p) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.00577$$

純度は、1として補正しないで用いたので、p=1として、相対標準不確かさは、

$$\frac{u(p)}{p} = \frac{0.00577}{1} = 0.00577$$

となる。

標準原液の調製液量の不確かさ u(V<sub>S0</sub>)は、100mLメスフラスコの目盛の不確かさと繰返し性から評価した。メスフラスコの目盛の不確かさと繰返し性は、精製水を目盛まで入れ(定容)、その重量を測定することを数回繰り返して、同時に水温、水の密度を正確に測定して、評価することが可能であるが、今回はアセトンでの評価であり、正確な密度が測定できないので、メスフラスコの規格にある目盛の許容誤差とアセトンによる定容操作の繰返し性を評価して合成することにした。100mLメスフラスコの目盛の許容誤差は、±0.08mLであるから、メスフラスコの目盛の不確かさ u<sub>1</sub>(V<sub>S0</sub>)は Bタイプ

プで矩形分布として評価し、表 4-7 のとおりとなった。

メスフラスコの定容の繰返し性  $u_2(V_{S0})$  は、アセトンを用いて定容してその重量を測定する操作を 5 回繰り返して評価した。その結果を表 4-8 に示す。

表 4-7 メスフラスコ(100 mL)の目盛の不確かさ

容量 $V_{S0}$	(mL)	100
許容誤差	(mL)	±0.08
評価方法		矩形分布とし、 $0.08/\sqrt{3}$
標準不確かさ $u_1(V_{S0})$	(mL)	0.0462

表 4-8 メスフラスコ(100 mL) 定容の繰返し測定結果

回数	重量(g)	体積(mL)
1	77.64	98.18
2	77.72	98.28
3	77.71	98.27
4	77.62	98.15
5	77.61	98.14
平均値	—	98.20
標準偏差 $\sigma = u_2(V_{S0})$	—	0.0666

アセトンの密度 0.7908(20℃)で換算

従って、標準原液の調製液量の不確かさ  $u(V_{S0})$  は、次のとおりとなる。

$$\begin{aligned} u(V_{S0}) &= \sqrt{u_1^2(V_{S0}) + u_2^2(V_{S0})} \\ &= \sqrt{0.0462^2 + 0.0666^2} = 0.0811 \end{aligned}$$

$V_{S0}=100\text{mL}$  であるから、相対標準不確かさ  $u(V_{S0})/V_{S0}$  は、

$$\frac{u(V_{S0})}{V_{S0}} = \frac{0.0811}{100} = 0.000811$$

となる。

以上の結果より、標準原液の濃度の相対不確かさ  $u(C_0)/C_0$  は、次のとおりとなる。

$$\begin{aligned} \frac{u(C_0)}{C_0} &= \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{S0})}{V_{S0}}\right)^2} \\ &= \sqrt{0.00408^2 + 0.00577^2 + 0.000811^2} = 0.00712 \end{aligned}$$

## ②希釈操作の不確かさ

200mg/L 標準原液 5mL をアセトンで 100mL に希釈し、10mg/L の標準液を調製し (D<sub>1</sub>)、さらに、その液 1mL をアセトンで 20mL に希釈して 0.5mg/L の標準液を調製した (D<sub>2</sub>)。

1 段目の希釈操作(D<sub>1</sub>)は v<sub>1</sub>(5mL)分取して V<sub>1</sub>(100mL)に定容であり、2 段目の希釈操作(D<sub>2</sub>)は v<sub>2</sub>(1mL)分取して V<sub>2</sub>(20mL)に定容である。

5mL 分取の不確かさ u(v<sub>1</sub>)は、5mL ホールピペットの目盛の不確かさと繰返し性をそれぞれ B タイプと A タイプで評価して求めた。5mL ホールピペットの目盛の不確かさ u<sub>1</sub>(v<sub>1</sub>)は、ホールピペットの製造メーカーにより表示されている許容誤差から、B タイプで矩形分布として評価した。繰返しの不確かさ u<sub>2</sub>(v<sub>1</sub>)は、アセトンを 5mL 量り取り、重量を測定する操作を 5 回繰返して評価した。これらの結果を表 4-9 及び 4-10 にまとめた。

表 4-9 ホールピペット(5 ml)の目盛の不確かさ

容量 v <sub>1</sub>	(mL)	5
許容誤差	(mL)	±0.015
評価方法		矩形分布とし、0.015/√3
標準不確かさ u <sub>1</sub> (v <sub>1</sub> )	(mL)	0.00866

表 4-10 ホールピペット(5 mL)による分取作業の繰返し性

回数	重量(g)	体積(mL)
1	3.93	4.97
2	3.90	4.93
3	3.93	4.97
4	3.92	4.96
5	3.91	4.94
平均値	—	4.95
標準不確かさ u <sub>2</sub> (v <sub>1</sub> )	—	0.0182

アセトンの密度 0.7908(20℃)で換算

以上の結果から、5mL 分取の不確かさ u(v<sub>1</sub>)は、

$$u(v_1) = \sqrt{0.00866^2 + 0.0182^2} = 0.0202$$

$$\frac{u(v_1)}{v_1} = \frac{0.0202}{5} = 0.00404$$

となる。

100mL 定容の不確かさ u(V<sub>1</sub>)は、標準原液の調製液量の不確かさ u(V<sub>so</sub>)と同じであるから、

$$u(V_1) = \sqrt{0.0462^2 + 0.0666^2} = 0.0811$$

$$\frac{u(V_1)}{V_1} = \frac{0.0811}{100} = 0.000811$$

となる。

1mL 分取の不確かさ u(v<sub>2</sub>)は、5mL 分取の不確かさ u(v<sub>1</sub>)と同様にして評価した。こ

これらの結果を表 4-11 及び 4-12 にまとめた。

表 4-11 ホールピペット(1mL)の目盛の不確かさ

容量 V	(mL)	1.0
許容誤差	(mL)	±0.007
評価方法		矩形分布とし、0.007/√3
標準不確かさ u <sub>1</sub> (v <sub>2</sub> )	(mL)	0.00404

表 4-12 ホールピペット(1 mL)による分取作業の繰返し性

回数	重量(g)	体積(mL)
1	0.76	0.961
2	0.75	0.948
3	0.75	0.948
4	0.77	0.974
5	0.76	0.961
平均値	—	0.958
標準不確かさ u <sub>2</sub> (v <sub>2</sub> )	—	0.0109

アセトンの密度 0.7908 ( 20 °C )で換算

以上の結果から、1mL 分取の不確かさ u(v<sub>2</sub>)は、

$$u(v_2) = \sqrt{0.00404^2 + 0.0109^2} = 0.0116$$

$$\frac{u(v_2)}{v_2} = \frac{0.0116}{1} = 0.0116$$

となる。

20mL 定容の不確かさ u(V<sub>2</sub>)は、標準原液の調製液量の不確かさ u(V<sub>S0</sub>)と同様にして評価した。これらの結果を表 4-13 及び 4-14 にまとめた。

表 4-13 メスフラスコ(20 mL)の目盛の不確かさ

容量 V <sub>2</sub>	(mL)	20
許容誤差	(mL)	±0.04
評価方法		矩形分布とし、0.04/√3
標準不確かさ u <sub>1</sub> (V <sub>2</sub> )	(mL)	0.0231



表 4-14 メスフラスコ(20 mL)定容作業の繰返し性

回数	重量(g)	体積(mL)
1	15.52	19.63
2	15.51	19.61
3	15.51	19.61
4	15.51	19.61
5	15.53	19.64
平均値	—	19.62
標準不確かさ $u_2(V_2)$	—	0.0141

アセトンの密度 0.7908 (20 °C) で換算

以上の結果から、20mL 定容の不確かさ  $u(V_2)$ は、

$$u(V_2) = \sqrt{0.0231^2 + 0.0141^2} = 0.0271$$

$$\frac{u(V_2)}{V_2} = \frac{0.0271}{20} = 0.00136$$

となる。

以上の結果より、希釈操作の相対不確かさ  $u(D_1)/D_1$ は、次のとおりとなる。

$$\begin{aligned} \frac{u(D_1)}{D_1} &= \sqrt{\left(\frac{u_1(v_1)}{v_1}\right)^2 + \left(\frac{u_2(v_1)}{v_1}\right)^2 + \left(\frac{u_1(v_2)}{v_2}\right)^2 + \left(\frac{u_2(v_2)}{v_2}\right)^2} \\ &= \sqrt{0.00404^2 + 0.000811^2 + 0.0116^2 + 0.00136^2} = 0.0124 \end{aligned}$$

### ③標準液濃度 (Cs) の不確かさ : $u(C_s)$

以上の結果より、標準液濃度の相対不確かさ  $u(C_s)/C_s$ は、次のとおりとなる。

$$\begin{aligned} \frac{u(C_s)}{C_s} &= \sqrt{\left(\frac{u(C_0)}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{u(D_1)}{D_1}\right)^2} \\ &= \sqrt{0.00712^2 + 0.0124^2} \\ &= 0.0143 \end{aligned}$$

標準液の濃度は 0.5mg/L であるから、標準液濃度の不確かさ  $u(C)$ は、

$$u(C) = 0.5 \times 0.0140 = 0.007 \quad (\text{mg/L})$$

となる。

### (6) 抽出効率 : P

抽出効率は抽出操作を行った場合の回収率を示しているが、通常は抽出効率  $P=1$  として計算している。しかし、実際には  $P=1$  ではないので、それを不確かさの要因として評価するほうが適切であると考えられる。

抽出効率は、標準添加試料などを用いて実際に求めることができるが、ここでは、メーカーから出ている資料を参考にして、95%以上は確保できると考えられることから B

タイプで矩形分布として評価した。

抽出効率の不確かさ  $u(P)$  は、次のとおりとなる。

$$u(P) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.0289 \quad , \quad \frac{u(P)}{P} = \frac{0.0289}{1} = 0.0289$$

### (7) 不確かさの評価結果

以上の結果から、試料中のシマジン濃度の相対標準不確かさ  $u(C)/C$  は、以下のとおりとなる。

$$\begin{aligned} \frac{u(C)}{C} &= \sqrt{\left(\frac{u(H)}{H}\right)^2 + \left(\frac{u(Hs)}{Hs}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(V')}{V'}\right)^2 + \left(\frac{u(Cs)}{Cs}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2} \\ &= \sqrt{0.0247^2 + 0.0139^2 + 0.00433^2 + 0.0119^2 + 0.0143^2 + 0.0289^2} \\ &= 0.0448 \end{aligned}$$

試料中のシマジン濃度は、 $C=0.0024\text{mg/L}$  であるから、 $u(C)$  は、

$$u(C) = 0.0024 \times 0.0448 = 0.00011 \quad (\text{mg/L})$$

となる。

これらの結果をまとめて、表 4-15 に示す。

表 4-15 各要因の不確かさ

要因	内容	測定値	標準不確かさ	相対標準不確かさ	評価方法
H	GC による試料の測定	316	7.81	0.0247	A：繰返し測定
Hs	GC による標準の測定	3231	63.6	0.0139	A：繰返し測定
V	試料量 (mL)	100	0.433	0.00433	B：目盛の許容誤差 A：繰返し測定
V'	最終定容量 (mL)	5	0.0597	0.0119	B：目盛の許容誤差 A：繰返し測定
Cs	標準液濃度 (mg/L)	0.5	0.007	0.0143	標準原液の濃度の不確かさ 希釈操作の不確かさ
P	抽出効率	1	0.0289	0.0289	B：メーカーの資料
C	試料中の濃度 (mg/L)	0.0024	0.00011	0.0448	

#### 4.5 不確かさの評価の確認

以下は、精製水に 0.003mg/L になるようにシマジンを添加した試料を用いて、8 回分析繰り返したデータである。

表 4-16 不確かさの評価

回数	定量された濃度(mg/L)
1	0.00270
2	0.00260
3	0.00281
4	0.00296
5	0.00261
6	0.00252
7	0.00255
8	0.00277
平均値 V	0.00269
標準偏差 u	0.000150
相対標準偏差 u/V	0.0556

上記 表 4-16 より得られた実際の繰り返し分析における相対標準偏差は 0.0556 であった。

## 5. 事例 4 水中のカドミウムの分析における不確かさ

### 5.1 分析操作

水中のカドミウムのフレイム原子吸光法での分析操作を以下に示す。分析は、JIS K 0102 (1998) 55.1 に従って行った。分析フローを図 5-1 に示す。

#### ①試料の測定

測定試料をメスシリンダーにて 45mL 分取し、メスフラスコにて 50mL に定容した。液性は標準系列同様、1M 硝酸酸性とした。なお、測定試料は 5 試料用意し、それぞれの測定結果の平均値を測定値とした。(試料の加熱・濃縮や溶媒抽出は行なわなかった。)

なお、この操作は分析者が一人であることを前提に以下の評価を行った。

#### ②検量線作成用標準液の調製

- ・一次標準液 (5 $\mu$ g/mL カドミウム溶液)

100 $\mu$ g/mL カドミウム標準液 (関東化学製) をホールピペットにて 5mL 分取し、メスフラスコにて 100mL に定容。(1M 硝酸溶液)

- ・検量線作成用標準液

5 $\mu$ g/mL カドミウム溶液をホールピペットにて 0、1、2、5、10mL 分取し、それぞれメスフラスコにて 50mL に定容。(1M 硝酸溶液)

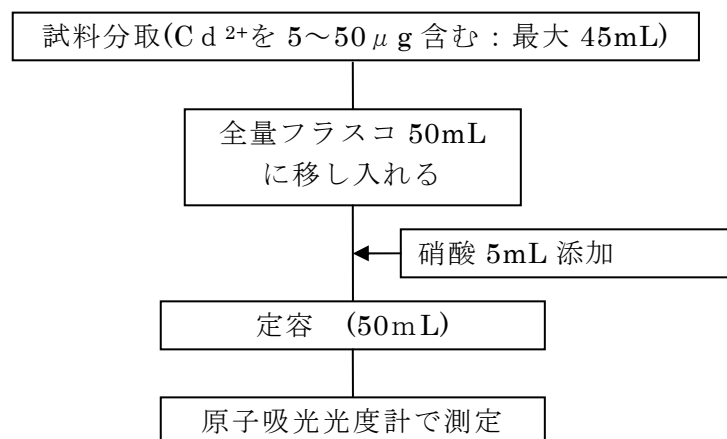


図 5-1 カドミウム分析のフロー図

### 5.2 計算式

カドミウム濃度は、以下の式により求めた。

$$C = \frac{x \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} \times \frac{v}{V}$$

C : 試料中の濃度(mg/L)

x : 最小自乗法で得られた検量線  $y=a+bx$  から得られる濃度( $\mu$  g /50mL)

v : 最終液量 (mL)

V : 試料採取量 (mL)



表 5-1 不確かさの要因と評価方法

要因	内容	不確かさの成分	評価方法
試料採取量 $V$	試料量の分取	$u(V)$	A : 分取のばらつき
			B : 目盛の正確さ
最終液量 $v$	最終液量の定容	$u(v)$	A : 定容のばらつき
			B : 目盛の正確さ
検量線の濃度 $C_s$	標準原液の濃度	$u(C_s)$	B : メーカーの保証値
	希釈操作		A,B : 分取のばらつき A,B : 定容のばらつき
検量線から読み取った測定値 $x$	検量線作成 標準液測定 試料測定	$u(x)$	A : 最小自乗法による検量線から得られる測定値のばらつき

各要因の不確かさの評価方法の詳細は、次のとおりである。

① 試料量分取及び最終液量の定容

目盛の正確さ + 繰返し精度

目盛の正確さ : メーカーの仕様 (器差) (B タイプの評価)

繰返し精度 : 繰返し測定 (10 回) の標準偏差 (A タイプの評価)

② 検量線作成用標準液の濃度

濃度値の不確かさ + 希釈操作の不確かさ

濃度値の不確かさ : メーカーの濃度保証値 (B タイプの評価)

希釈操作の不確かさ : ピペットの目盛の公差 (B タイプの評価)

ピペットの繰返し測定の標準偏差 (A タイプの評価)

全量フラスコの目盛の公差 (B タイプの評価)

全量フラスコの繰返し測定の標準偏差 (A タイプの評価)

③ 試料の測定値の不確かさ

最小自乗法による検量線から推定される測定値の不確かさ

## 5.4 不確かさの評価結果

### (1) 試料採取量 (V)

試料採取量の不確かさ  $u(V)$  は、以下のように求めた。

#### ① メスシリンダーの目盛の不確かさ $u_1(V)$

不確かさは 50mL メスシリンダーの許容誤差から求めた。評価方法は、許容誤差を矩形分布とした。結果を表 5-2 に示す。

表 5-2 メスシリンダーの目盛の不確かさ

容量(mL)	50
許容差(mL)	±0.5
評価方法	矩形分布として $0.5/\sqrt{3}$
標準不確かさ $u_1(V)$ (mL)	0.2887

#### ② メスシリンダーによる採取の不確かさ $u_2(V)$

不確かさの測定は純水 45mL をメスシリンダーで測りとり、別容器にあけて純水の重量を 10 回の繰り返し測定した。不確かさは、重量を体積に換算して求めた。その結果を表 5-3 に示す。

表 5-3 メスシリンダーによる採取の不確かさ

繰り返し性					
測定回数	重量 (g)	重量－空重量 (g)	水温 (°C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	水量 (mL)
空重量	0.0000				
1	44.6361	44.6361	21.1	0.99797	44.7269
2	44.5820	44.5820	21.1	0.99797	44.6727
3	44.4925	44.4925	21.1	0.99797	44.5830
4	44.6111	44.6111	21.2	0.99795	44.7027
5	44.5877	44.5877	21.2	0.99795	44.6793
6	44.5856	44.5856	21.2	0.99795	44.6772
7	44.6255	44.6255	21.2	0.99795	44.7172
8	44.6105	44.6105	21.2	0.99795	44.7021
9	44.5225	44.5225	21.2	0.99795	44.6140
10	44.6180	44.6180	21.3	0.99792	44.7110
				平均値	44.6786
				標準偏差	0.04638

#### ③ 試料採取量の不確かさ $u(V)$

試料採取量の不確かさ  $u(V)$  は、①と②を合成して求めた。

$$u(V) = \sqrt{u_1^2(V) + u_2^2(V)}$$

$$= \sqrt{(0.2887)^2 + (0.0464)^2} = 0.2924$$

$$\frac{u(V)}{V} = \frac{0.2924}{45} = 0.006497$$

## (2) 最終液量 (v)

最終液量の不確かさ  $u(v)$  は、以下のように求めた。

### ①メスフラスコの不確かさ $u_1(v)$

不確かさは 50mL メスフラスコの許容誤差から求めた。評価方法は、許容誤差を矩形分布とした。結果を表 5-4 に示す。

表 5-4 メスフラスコの不確かさ

容量(mL)	50
許容差 (mL)	±0.06
評価方法	矩形分布として $0.06/\sqrt{3}$
標準不確かさ $u_1(v)$ (mL)	0.03464

### ②メスフラスコによる定容の不確かさ $u_2(v)$

不確かさの測定は純水をメスフラスコの標線まで入れて重量を測定し、空のメスフラスコの重量との差を求めた。10 回繰り返し測定した。不確かさは、重量を体積に換算して求めた。結果を表 5-5 に示す。

表 5-5 メスフラスコによる定容の不確かさ

繰り返し性					
測定回数	重量 (g)	重量-空重量 (g)	水温 (°C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	水量 (mL)
空重量	40.4476				
1	90.3332	49.8856	19.6	0.99828	49.9716
2	90.3645	49.9169	19.6	0.99828	50.0029
3	90.3334	49.8858	19.6	0.99828	49.9718
4	90.3491	49.9015	19.6	0.99828	49.9875
5	90.4066	49.9590	19.6	0.99828	50.0451
6	90.3074	49.8598	19.6	0.99828	49.9457
7	90.3466	49.8990	19.6	0.99828	49.9850
8	90.3681	49.9205	19.6	0.99828	50.0065
9	90.3708	49.9232	19.6	0.99828	50.0092
10	90.3563	49.9087	19.6	0.99828	49.9947
				平均値	49.9920
				標準偏差	0.02686

### ③最終液量の不確かさ $u(v)$

最終液量の不確かさ  $u(v)$  は、①と②を合成して求めた。

$$u(v) = \sqrt{u_1^2(v) + u_2^2(v)}$$

$$= \sqrt{(0.03464)^2 + (0.02686)^2} = 0.04383$$

$$\frac{u(v)}{v} = \frac{0.04383}{50} = 0.0008766$$



### (3) 検量線作成用標準液の濃度 (Cs)

検量線作成用標準液は、表 5-6 に示すように市販の 100mg/L の標準液を 5mL 分取して 100mL に定容し、この一次希釈液を 0~10mL 分取して 50mL に定容したものである。

表 5-6 検量線の作成

	目標濃度		希釈操作	分取液濃度 mg/L	分取量		定容量	
	mg/L	μg/50ml			ml	ml	ml	ml
C <sub>s0</sub>	100	—	—	—	—	—	—	—
C <sub>s1</sub>	5	—	一次希釈	C <sub>s0</sub>	V <sub>0</sub>	5	v <sub>1</sub>	100
C <sub>1</sub>	0	0	二次希釈	C <sub>s1</sub>	V <sub>1</sub>	0	v <sub>2</sub>	50
C <sub>2</sub>	0.1	5	二次希釈	C <sub>s1</sub>	V <sub>2</sub>	1	v <sub>2</sub>	50
C <sub>3</sub>	0.2	10	二次希釈	C <sub>s1</sub>	V <sub>3</sub>	2	v <sub>2</sub>	50
C <sub>4</sub>	0.5	25	二次希釈	C <sub>s1</sub>	V <sub>4</sub>	5	v <sub>2</sub>	50
C <sub>5</sub>	1	50	二次希釈	C <sub>s1</sub>	V <sub>5</sub>	10	v <sub>2</sub>	50

これを式で表すと以下のようなになる。

一次希釈操作では、

$$C_{s1} = \frac{C_{s0} \times V_0}{v_1}$$

二次希釈操作では、

$$C_1 = \frac{C_{s1} \times V_1}{v_2} = \frac{C_{s0} \times V_0 \times V_1}{v_1 \times v_2}$$

$$C_2 = \frac{C_{s1} \times V_2}{v_2} = \frac{C_{s0} \times V_0 \times V_2}{v_1 \times v_2}$$

・  
・

$$C_5 = \frac{C_{s1} \times V_5}{v_2} = \frac{C_{s0} \times V_0 \times V_5}{v_1 \times v_2}$$

検量線作成用標準液の濃度の不確かさは、濃度値の不確かさ + 希釈操作の不確かさであり、メーカーの濃度保証値と希釈操作に用いた容器の正確さ及び操作のばらつきから求めた。

ただし、検量線作成用標準液の濃度の不確かさは、今回は検量線の 5 番目の濃度の不確かさを代表として評価した。すなわち、

$$C_5 = \frac{C_{s1} \times V_5}{v_2} = \frac{C_{s0} \times V_0 \times V_5}{v_1 \times v_2}$$

より、検量線作成用標準液の濃度の相対標準不確かさ  $u(C_s)/C_s$  は、

$$\frac{u(C_s)}{C_s} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{s0})}{C_{s0}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(v_1)}{v_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_5)}{V_5}\right)^2 + \left(\frac{u(v_2)}{v_2}\right)^2}$$

となる。

① 100mg/L カドミウム標準液の相対標準不確かさ  $u(C_{s0})/C_{s0}$

100mg/L カドミウム標準液の許容誤差は 1%であった。これを矩形分布と仮定して標準偏差  $u(C_{s0})/C_{s0}$  を求めると、表 5-7 のとおりとなった。

表 5-7 100mg/L カドミウム標準液の相対標準不確かさ

濃度(mg/L)	100
許容差	0.01
評価方法	矩形分布として $0.01/\sqrt{3}$
相対標準不確かさ $u(C_{s0})/C_{s0}$	0.005774

② 希釈操作の不確かさ

ホールピペット及びメスフラスコの不確かさは、それぞれの蒸留水を用いて実験を行い、その結果から統計解析により評価した。

ホールピペットの容量の不確かさは、蒸留水を標線まで吸引し、これを別容器に吐出し重量を測定し、同時に測定した水温により容積に換算した。これを 10 回繰り返し、得られたデータを統計解析して求めた。

メスフラスコについては、標線まで蒸留水を入れた時の重量を測定し、同時に測定した水温より容積に換算して行った。測定は 10 回を行い、その結果を統計解析して求めた。

使用したホールピペット及びメスフラスコの繰り返し測定の結果を表 5-8 に示した。 $V_0$ 、 $v_1$ 、 $V_5$ 、 $v_2$  の不確かさの例として、 $V_0$  の場合を以下に示す。以下、同様の解析を行い、それらの結果を表 5-8 に併せて示した。

5mL ホールピペットで採取した標準液は、今回の実験の測定結果の平均値 4.9938mL として調製濃度の計算に用いるのではなく、5.0mL として用いるので、5.0mL からの差を誤差と考えて、次の式から不確かさ  $u(V_0)$  を算出した。

個々の測定値を  $x_i$  (mL)、計算に使用する容量 (= 5.0mL) を  $\hat{x}$  とすれば、測定結果の全変動  $S$  は、次のとおりとなる。

$$S = \sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x})^2 = \sum \{(5.0105 - 5)^2 + \dots + (4.9843 - 5)^2\} = 0.00114148$$

不偏分散  $V$  は、

$$V = \frac{S}{n-1} = \frac{0.00114148}{9} = 0.000126831$$

となり、不確かさ  $u(V_0)$  は、次式のとおりとなる。

$$u(V_0) = \sqrt{V} = \sqrt{0.000126831} = 0.0113$$

となる。 $V_0=5$  であるから、相対標準不確かさ  $u(V_0)/V_0$  は次のようになる。

$$\frac{u(V_0)}{V_0} = \frac{0.0113}{5} = 0.00226$$

表 5-8 希釈操作の不確かさ

使用器具	5mL ホールビ°ペット	100mL メスフラスコ	10mL ホールビ°ペット	50mL メスフラスコ
	V <sub>0</sub>	v <sub>1</sub>	V <sub>5</sub>	v <sub>2</sub>
測定値 (mL)	5.0105	99.8800	9.9890	49.9716
	4.9922	99.9384	9.9847	50.0029
	4.9922	99.9015	9.9923	49.9718
	5.0084	99.8880	9.9838	49.9875
	4.9883	99.9047	9.9844	50.0451
	4.9840	99.9032	9.9867	49.9457
	4.9881	99.8902	9.9865	49.9850
	4.9930	99.8394	9.9803	50.0065
	4.9970	99.8138	9.9781	50.0092
	4.9843	99.9280	9.9724	49.9947
平均値 (mL)	4.9938	99.8887	9.9838	49.9920
不確かさ u	0.0113	0.1232	0.0180	0.0281
相対標準不確かさ	0.00226	0.001232	0.00180	0.000562

③ 検量線作成用標準液の濃度の不確かさ

以上の結果から、検量線作成用標準液の濃度の相対標準不確かさ  $u(C_s)/C_s$  は、次のとおりとなった。

$$\begin{aligned} \frac{u(C_s)}{C_s} &= \sqrt{0.00577^2 + 0.00226^2 + 0.001232^2 + 0.00180^2 + 0.000562^2} \\ &= 0.00659 \end{aligned}$$

#### (4) 検量線から読み取った測定値 (x)

##### ① 検量線の作成

検量線の測定データを表 5-9 に、最小自乗法による検量線の計算を表 5-10~表 5-12 に、検量線を図 5-3 に示した。

検量線は、0 から 50  $\mu$ g/50mL まで 5 濃度の標準液を各 1 回測定を行い、濃度を x、吸光値を y とし、最小自乗法により  $y = a + bx$  の式に回帰した。

表 5-9 検量線の測定データ

試料	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	合計	平均
調製濃度	0	5	10	25	50	90	18
吸光値	0.00016	0.02874	0.05572	0.15328	0.30661	0.5445	0.1089

表 5-10 最小自乗法の計算 1

試料	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	合計	平均
調製濃度 $x_i$	0	5	10	25	50	90	18
吸光値	0.00016	0.02874	0.05572	0.15328	0.30661	0.5445	0.1089
$(x_i - \bar{x})^2$	324	169	64	49	1024	1630	326
$(y_i - \bar{y})^2$	0.01182	0.00643	0.00283	0.00197	0.03909	0.06214	0.01243
$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	1.95733	1.04214	0.42549	0.31067	6.32673	10.06236	2.01247
$y_i - \bar{y}_i$	0.0023791	8.893E-05	-0.003798	0.0011704	0.0001688	—	—
$(y_i - \bar{y}_i)^2$	5.66E-06	7.909E-09	1.443E-05	1.37E-06	2.849E-08	2.149E-05	=S

表 5-11 最小自乗法の計算 2

項目	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$S_x^2$	$S_y^2$	$S_{xy}$	$R_{xy} = S_{xy} / (\sqrt{S_x^2} \sqrt{S_y^2})$
	平均	平均	分散	分散	共分散	相関係数
生データから (m=5)	18	0.1089	326	0.0124277	2.0124716	0.999827045

表 5-12 最小自乗法の計算 3

項目	b	a	S	$s^2$	$s_b^2$	$s_a^2$	$s_{y/x}^2$	$s_{y/x}$
	$S_{xy}/S_x^2$	$\bar{y} - b\bar{x}$	残差平方和	$S/(m-2)$	$\frac{s^2}{mS_x^2}$	$\left(1 + \frac{\bar{x}^2}{S_x^2}\right) \frac{s^2}{m}$	$s^2$	s
生データから (m=5)	0.006173	-0.002218	2.149E-05	7.164E-06	4.395E-09	2.857E-06	7.164E-06	0.002677

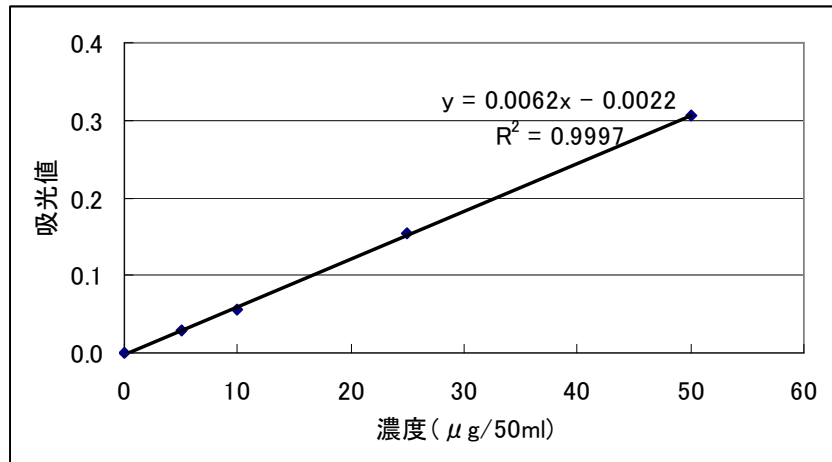


図 5-3 最小自乗法による検量線

②試料の測定

次に、試料を 1 回測定し、①の検量線から測定液の濃度を求めた。その結果を表 5-13 に示す。

表 5-13 試料の吸光値と濃度 x

試料	吸光値	濃度 ( $\mu\text{g}/50\text{mL}$ )
試料 1	0.13296	21.90

③検量線から読み取った測定値の不確かさ

最小自乗法により作成した検量線から、試料の繰返し  $n=1$ 、標準のデータ数  $m=5$  として、測定した試料の濃度の不確かさを四角目等の計算方法に従い求めた。試料の測定値の平均  $y_u=0.1330$ 、計算で求めた  $x=21.90$  として検量線から得られる測定値  $x$  の不確かさ  $u(x)$  を計算した。

$$u(x) = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_u - \bar{y})^2}{m \cdot b^2 \cdot s_x^2}}$$

表 5-10～5-12 より、

$$s_{y/x} = 0.002677$$

$$s_x^2 = 326$$

$$\bar{y} = 0.1089$$

$$b = 0.006173$$

従って、検量線から読み取った測定値の不確かさ  $u(x)$  は、

$$\begin{aligned} u(x) &= \frac{0.002677}{0.006173} \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(0.1330 - 0.1089)^2}{5 \times 0.006173^2 \times 326}} \\ &= 0.477 \end{aligned}$$

となる。

相対標準偏差  $u(x)/x$  は、

$$\frac{u(x)}{x} = \frac{0.477}{21.90} = 0.0218$$

となる。

### (5) 不確かさの合成

各要因の不確かさをまとめた結果を表 5-14 に示す。

表 5-14 各要因の不確かさ評価結果

要因	値	不確かさの成分	標準不確かさ	相対標準不確かさ
試料採取量 V	45 (mL)	u(V)	0.2924	0.006497
最終液量 v	50 (mL)	u(v)	0.04383	0.0008766
検量線の濃度 Cs	0~50 ( $\mu$ g/50mL)	u(Cs)	—	0.00659
検量線から読み取った測定値 x	21.9 ( $\mu$ g/50mL)	u(x)	0.477	0.0218

この結果から、各要因の不確かさを合成すると、次のようになった。

$$\begin{aligned} \frac{u(C)}{C} &= \sqrt{\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(v)}{v}\right)^2 + \left(\frac{u(Cs)}{Cs}\right)^2 + \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2} \\ &= \sqrt{0.006497^2 + 0.0008766^2 + 0.00659^2 + 0.0218^2} \\ &= 0.0237 \end{aligned}$$

試料の濃度は、

$$C = \frac{21.9 \times 10^{-3}}{50 \times 10^{-3}} \times \frac{50}{45} = 0.487$$

であるから、 $u(C)$ は、

$$u(C) = 0.487 \times 0.0237 = 0.012$$

試料水中のカドミウムの分析における拡張不確かさUは、包含係数kを2とすると、

$$U = 0.012 \times 2 = 0.024 \text{ (mg/L)}$$

となる。

測定値に不確かさをつけると、 $0.487 \pm 0.024 \text{ mg/L}$ となる。拡張不確かさの割合は、4.7%となる。

以上の試料水中のカドミウム分析の不確かさ評価をまとめると、表 5-15 のようになった。

表 5-15 不確かさ評価のまとめ

要因	値	不確かさの成分	評価方法	標準不確かさ	相対標準不確かさ
試料採取量 V	45 (mL)	u(V)	A: 分取のばらつき	0.2924	0.006497
			B: 目盛の正確さ		
最終液量 v	50 (mL)	u(v)	A: 定容のばらつき	0.04383	0.0008766
			B: 目盛の正確さ		
検量線の濃度 Cs	0~50 ( $\mu$ g/50mL)	u(Cs)	B: メーカーの保証値	-	0.00659
			A,B: 分取のばらつき		
			A,B: 定容のばらつき		
検量線から読み取った測定値 x	21.9 ( $\mu$ g/50mL)	u(x)	A: 最小自乗法による 検量線から得られる 測定値のばらつき	0.477	0.0218
カドミウムの濃度 C	0.487 (mg/L)	u(C)	-	0.012	0.0237

### 5.5 不確かさ評価の確認

今回の不確かさの評価結果を確認するため、評価に用いた試料を分取の操作から5回繰返して測定した結果を表 5-16 に示す。

表 5-16 試料の測定結果

試料 No.	吸光値	測定濃度 ( $\mu$ g/50mL)	試料中の濃度 (mg/L)
1	0.13296	21.90	0.487
2	0.13593	22.38	0.497
3	0.13463	22.17	0.493
4	0.13501	22.23	0.494
5	0.13585	22.37	0.497
平均値	-	-	0.4936
標準偏差	-	-	0.0041

上記の結果から5回の繰返し測定の標準偏差は0.0041mg/Lとなった。この5回の繰返し測定では、分析に用いた器具がすべて同じであり、検量線が共通であることから、不確かさの評価結果より小さい値となったと考えられる。

## 6. 参考文献

- (1) 飯塚幸三 監修：ISO 国際文書 計測における不確かさの表現のガイド（統一される信頼性表現の国際ルール），日本規格協会（2000）
- (2) Eurachem/CITAG Guide, Qualifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second edition, final draft, Apr., 2000
- (3) 社団法人日本分析化学会分析信頼性委員会：エキスパートワークショップ－分析化学における不確かさの求め方－，日本分析化学会（2000）
- (4) 社団法人日本分析化学会分析信頼性委員会：エキスパートワークショップ HPLC 分析における不確かさの求め方，日本分析化学会（2001）
- (5) 財団法人産業研究所，財団法人化学物質評価研究機構：極微量物質の計測における品質管理システムの確立に関する調査研究，平成 14 年 3 月
- (6) 本橋勝紀：ダイオキシン類の測定における不確かさの評価方法について，計量管理，日本計量振興協会，52, 7-19（2002）
- (7) 社団法人日本分析化学会分析信頼性委員会：第 2 回エキスパートワークショップ〈実践コース〉－ICP 発光分光分析における不確かさの求め方－，日本分析化学会（2002）
- (8) 四角目和弘，佐藤寿邦：直線検量線を利用する定量分析の不確かさ－考え方と計算法，環境と測定技術，日本環境測定分析協会，30（4），34-42（2003）