

# 水質分析における不確かさに関する研究

谷口秀樹  
工業化学担当

## Study on the uncertainty in water analysis

Hideki TANIGUCHI  
Industrial Chemistry Group

### 要 旨

GUMで定義され、ISO/IEC17025で技術的要求事項として取り上げられている不確かさについて、廃止鉱山坑内水処理水を試料として、水中金属分析における不確かさを推定した。ガラス器具容積の不確かさ、標準原液や検量線標準液の不確かさ、検量線の不確かさをそれぞれ算出し、合成した。得られた合成不確かさは、既報の結果と傾向がよく一致しており、検量線の不確かさが合成不確かさに最も影響している。

### 1. はじめに

不確かさとは、測定の結果に付随した、合理的に測定値に結び付けられ得るばらつきを特徴づけるパラメータであり、1993年に発行された信頼性表現が計測における不確かさの表現ガイド(GUM)で定義されている。

GUMでは誤差、精度、確度などまちまちに使われてきた、「測定結果の品質」の表現を統一させようとして「不確かさ」が導入された。

ここで、自動車や航空機など国際的な分業が活発になるにつれて、部品や製品の国際的な品質管理基準の重要性が増し、品質マネジメントシステムのISO9001をベースに試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項であるISO/IEC17025が1999年に発行され、多くの分析機関が国際的に通用する認証を受けている(JISではJIS Q 17025)。

ISO17025の技術的要求事項の中で、不確かさを見積もることが要求されている。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

水中金属分析における不確かさの算出として、豊栄鉱山坑廃水の処理水(坑廃水を炭酸カルシウムおよび消石灰で中和し凝集沈殿物を除いた上澄水)を検体として用いた。

#### 2.2 操作手順の明確化

不確かさの算出のため、操作手順を次のように決めた。

- (1) 試料を50g秤量し、硝酸を2.5mL添加して、ホットプレートで約40mLになるまで加熱分解。50mLにメスアップして測定試料とする。
- (2) 共存元素による妨害除去のために1/2に希釈する。
- (3) 1000mg/Lの鉄標準液を原料に10mg/L中間原料標準液を調整。中間原料標準液を希釈し、3mg/L～0.03mg/Lの検量線標準液を調整。
- (4) 検量線標準液をICP-AESに導入し、検量線を作成。
- (5) 測定試料をICP-AESに導入し、検量線法で測定試料中の鉄の濃度を測定。
- (6) 上記濃度から試料中の鉄の濃度を計算。

#### 2.3 不確かさの要因の列挙

- (1) 50g秤量の不確かさ
- (2) 50mLメスアップの不確かさ
- (3) 1/2希釈の不確かさ
  - (3-1) 10mL分取の不確かさ
    - ・目盛線の不確かさ
    - ・分取の不確かさ
  - (3-2) 20mLメスアップの不確かさ
    - ・目盛線の不確かさ
    - ・メスアップの不確かさ
- (4) 検量線から求めた濃度( $x_0$ )の不確かさ
- (5) 検量線標準液の不確かさ
  - 1000mg/L鉄標準液の不確かさ
  - 10mg/L中間原料標準液の不確かさ
  - 0.03mg/L～3mg/L検量線標準液の不確かさ

## 2.4 取り上げなかった不確かさの要因

通常、小さいと思われる次の要因は、今回の不確かさ算出では取り上げなかった。

- (1) 超純水中及び硝酸中の不純物としての鉄
- (2) 温度変化によるガラスの体積変化

## 3. 結果と考察

### 3.1 50g 秤量の不確かさ

Table 3-1 に 50g 標準分銅を繰り返し秤量したときの測定結果を示す。

Table 3-1 試料秤量の繰り返し (g)

|                 |       |
|-----------------|-------|
| x <sub>1</sub>  | 50.01 |
| x <sub>2</sub>  | 50.01 |
| x <sub>3</sub>  | 50.01 |
| x <sub>4</sub>  | 50.01 |
| x <sub>5</sub>  | 50.01 |
| x <sub>6</sub>  | 50.01 |
| x <sub>7</sub>  | 50.01 |
| x <sub>8</sub>  | 50.01 |
| x <sub>9</sub>  | 50.00 |
| x <sub>10</sub> | 50.01 |

この結果より実験標準偏差  $u(w)$  は次式より 0.003162 (g) と求められ、相対標準偏差  $u(w)/W$  は 0.00006324 と計算された。

$$u(w) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.003162(\text{g})$$

$$u(w)/W = \frac{0.003162}{50} = 0.00006324$$

### 3.2 50mL メスアップの不確かさ

50mL 全量フラスコの許容差は JIS R3505 「ガラス体積計」より ±0.06mL であるため、目盛線の不確かさ (タイプ B) は Table 3-2 のとおり。

Table 3-2 目盛線の不確かさ

| 種類     | 容量 (mL) | 許容差 (mL) | 標準不確かさ (mL)                 | 相対標準不確かさ  |
|--------|---------|----------|-----------------------------|-----------|
| 全量フラスコ | 50      | ±0.06    | $0.06/\sqrt{6}$<br>=0.02449 | 0.0004898 |

$\sqrt{6}$  は三角分布を仮定

メスアップの不確かさ (タイプ A) は 10 回のメスアップ繰り返しを質量測定して求めた。Table 3-3 に 10 回の繰り返し秤量結果を示す。

この 10 回の繰り返し測定結果から求めた 50mL メスアップの繰り返しの不確かさを Table 3-4 に示す。

Table 3-3 50mL メスアップの繰り返し (g)

|                 |         |
|-----------------|---------|
| x <sub>1</sub>  | 49.9153 |
| x <sub>2</sub>  | 49.8000 |
| x <sub>3</sub>  | 49.9128 |
| x <sub>4</sub>  | 49.9004 |
| x <sub>5</sub>  | 49.8862 |
| x <sub>6</sub>  | 49.9027 |
| x <sub>7</sub>  | 49.8858 |
| x <sub>8</sub>  | 49.8978 |
| x <sub>9</sub>  | 49.9031 |
| x <sub>10</sub> | 49.9027 |

Table 3-4 50mL メスアップの繰り返しの不確かさ

| 種類     | 容量 (mL) | 繰り返しの実験標準偏差 (mL) | 相対標準不確かさ  |
|--------|---------|------------------|-----------|
| 全量フラスコ | 50      | ±0.03325         | 0.0006650 |

また、ガラス体積計が 20℃ で校正されているために、試験室の温度変化によるメスアップの不確かさは試験室の温度範囲を 20℃ ± 5℃ として求めた。

Table 3-5 試験室の温度変化による不確かさ

| 種類     | 容量 (mL) | 温度範囲 (℃) | 容量 × 温度変化 × 係数   | 相対標準不確かさ  |
|--------|---------|----------|--|-----------|
| 全量フラスコ | 50      | 20 ± 5   | $50 \times (5^\circ\text{C}/\sqrt{3}) \times (2.1 \times 10^{-4})$ | 0.0006062 |

$\sqrt{3}$  は矩形分布を仮定。水の体膨張係数:  $2.1 \times 10^{-4}$ 。

これら 3 つの不確かさを合成すると、50mL 全量フラスコによるメスアップの相対標準不確かさは次のとおり。

$$\frac{u(f1)}{Vf1} = \sqrt{0.0004898^2 + 0.000665^2 + 0.0006062^2} = 0.001025$$

### 3.3 1/2 希釈の不確かさ

メスアップされた試料を用いて ICP-AES を用いて、鉄濃度測定の手続きとなりうるカルシウム濃度を予備測定したところ、65mg/L だったため、鉄濃度測定は試料を 1/2 希釈して測定することとした。

10mL 全量ピペットの許容差は JIS R3505 より ±0.02mL、同様に 20mL 全量フラスコの許容差は ±0.04mL であるため、目盛線の不確かさ (タイプ B) は Table 3-6 と求めた。

分取とメスアップの不確かさ (タイプ A) はそれぞれ 10 回の分取繰り返し及び 10 回のメスアップ繰り返しを質量測定した。その結果を Table 3-7 に示す。また、同様に算出した不確かさを Table 3-8 および Table 3-9 に示す。

また、ガラス体積計が 20℃ で校正されているために、

試験室の温度変化による分取およびメスアップの不確かさは試験室の温度範囲を 20℃±5℃として求めた (Table 3-9) .

Table 3-6 10mL 全量ピペットの目盛線の不確かさ

| 種類     | 容量 (mL) | 許容差 (mL) | 標準不確かさ (mL)          | 相対標準不確かさ  |
|--------|---------|----------|----------------------|-----------|
| 全量ピペット | 10      | ±0.02    | 0.02/√6<br>=0.008164 | 0.0008164 |
| 全量フラスコ | 20      | ±0.04    | 0.04/√6<br>=0.01632  | 0.0008164 |

√6 は三角分布を仮定

Table 3-7 10mL 分取と 20mL メスアップの繰り返し (g)

|                 | 10mL 分取 | 20mL メスアップ |
|-----------------|---------|------------|
| x <sub>1</sub>  | 9.9951  | 19.9413    |
| x <sub>2</sub>  | 9.9957  | 19.9663    |
| x <sub>3</sub>  | 9.9951  | 19.9434    |
| x <sub>4</sub>  | 9.9963  | 19.9564    |
| x <sub>5</sub>  | 9.9954  | 19.9580    |
| x <sub>6</sub>  | 9.9945  | 19.9502    |
| x <sub>7</sub>  | 9.9949  | 19.9527    |
| x <sub>8</sub>  | 9.9969  | 19.9521    |
| x <sub>9</sub>  | 9.9972  | 19.9449    |
| x <sub>10</sub> | 9.9967  | 19.9468    |

Table 3-8 繰り返しの不確かさ

| 種類     | 容量 (mL) | 繰り返しの実験標準偏差 (mL) | 相対標準不確かさ   |
|--------|---------|------------------|------------|
| 全量ピペット | 10      | ±0.0009354       | 0.00009354 |
| 全量フラスコ | 20      | ±0.007624        | 0.0003812  |

Table 3-9 試験室の温度変化による不確かさ

| 種類     | 容量 (mL) | 温度範囲 (℃) | 容量×温度変化×係数                             | 相対標準不確かさ  |
|--------|---------|----------|--|-----------|
| 全量ピペット | 10      | 20±5     | 10×(5℃/√3)<br>×(2.1×10 <sup>-4</sup> ) | 0.0006062 |
| 全量フラスコ | 20      | 20±5     | 20×(5℃/√3)<br>×(2.1×10 <sup>-4</sup> ) | 0.0006062 |

√3 は矩形分布を仮定. 水の体膨張係数 : 2.1×10<sup>-4</sup>.

これら3つの不確かさを合成すると, 10mL 全量ピペットによる分取の相対標準不確かさは次のとおり.

$$\frac{u(p)}{V_p} = \sqrt{0.0008162^2 + 0.00009354^2 + 0.0006062^2} = 0.001021$$

また, 20mL 全量フラスコによるメスアップの相対標準不確かさは次のとおり.

$$\frac{u(f2)}{V_f2} = \sqrt{0.0008162^2 + 0.0003812^2 + 0.0006062^2} = 0.001086$$

### 3.4 検量線標準液の濃度の不確かさ

#### 3.4.1 原料標準液 1000mg/L の不確かさ

1000mg/L の鉄標準液の信頼性は, JCSS 証明書から値付け値 1004mg/L, 不確かさ 0.5% (k=2) であるため, ここでは矩形分布と仮定し, 標準不確かさ  $u(s_1)$  および相対標準不確かさ  $\frac{u(s_1)}{C_{s1}}$  は次のようになる.

$$u(s_1) = \frac{1004\text{mg/L} \times 0.005}{\sqrt{3}} = 2.898\text{mg/L}$$

$$\frac{u(s_1)}{C_{s1}} = \frac{2.898\text{mg/L}}{1004\text{mg/L}} = 0.002886$$

#### 3.4.2 原料標準液の希釈操作の不確かさ

原料標準原液から次の操作で検量線標準液を調整した (Table 3-10) .

Table 3-10 標準液希釈操作

| 希釈前濃度 (mg/L) | 全量ピペット容量 / 全量フラスコ容量 | 希釈後濃度 (mg/L) |
|--------------|---------------------|--------------|
| 1000         | 1/100               | 10           |
| 10           | 15/50               | 3            |
| 10           | 5/50                | 1            |
| 3            | 10/100              | 0.3          |
| 1            | 5/50                | 0.1          |
| 0.3          | 5/50                | 0.03         |

希釈に用いた全量ピペットと全量フラスコの分取, メスアップの繰り返し結果を Table 3-11 に示す. これから求めた繰り返しの相対標準不確かさ, 目盛線の相対標準不確かさ, 温度変化による相対標準不確かさを次の Table 3-12 に示す.

Table 3-11 分取とメスアップの繰り返し (g)

| HP              | 1mL    | 5mL    | 10mL    | 15mL    | 50mL    | 100mL   |
|-----------------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| MF              |        |        |         |         |         |         |
| x <sub>1</sub>  | 1.0022 | 4.9893 | 14.9745 | 14.9745 | 49.9153 | 99.7044 |
| x <sub>2</sub>  | 1.0006 | 4.9877 | 14.9772 | 14.9772 | 49.8000 | 99.7254 |
| x <sub>3</sub>  | 1.0004 | 4.9867 | 14.9776 | 14.9776 | 49.9128 | 99.7110 |
| x <sub>4</sub>  | 1.0007 | 4.9887 | 14.9754 | 14.9754 | 49.9004 | 99.7202 |
| x <sub>5</sub>  | 1.0005 | 4.9878 | 14.9747 | 14.9747 | 49.8862 | 99.6975 |
| x <sub>6</sub>  | 0.9994 | 4.9892 | 14.9753 | 14.9753 | 49.9027 | 99.6982 |
| x <sub>7</sub>  | 1.0008 | 4.9897 | 14.9772 | 14.9772 | 49.8858 | 99.6913 |
| x <sub>8</sub>  | 1.0012 | 4.9858 | 14.9771 | 14.9771 | 49.8978 | 99.7136 |
| x <sub>9</sub>  | 1.0007 | 4.9858 | 14.9788 | 14.9788 | 49.9031 | 99.7203 |
| x <sub>10</sub> | 1.0001 | 4.9879 | 14.9781 | 14.9781 | 49.9027 | 99.6806 |

これらの検量線標準液の相対標準不確かさを原料標準液の不確かさ, 使用した全量ピペット, 全量フラスコの目盛り線の不確かさ, 温度変化の不確かさを合成して求めた (Table 3-13) .

Table 3-12 標準原液希釈の相対標準不確かさ

| 種類         | 容量 (mL) | 目盛線     | 繰り返し       | 温度変化     |
|------------|---------|---------|------------|----------|
| 全量<br>ピペット | 1       | 0.00408 | 0.0007214  | 0.000606 |
|            | 5       | 0.00122 | 0.0002814  | 0.000606 |
|            | 10      | 0.00082 | 0.00009354 | 0.000606 |
|            | 15      | 0.00082 | 0.00009989 | 0.000606 |
| 全量<br>フラスコ | 50      | 0.00049 | 0.0006650  | 0.000606 |
|            | 100     | 0.00004 | 0.0001438  | 0.000606 |

Table 3-13 検量線標準液の相対標準不確かさ

| 検量線標準液濃度 (mg/L) | 相対不確かさ  |
|-----------------|---------|
| 3               | 0.01073 |
| 1               | 0.01109 |
| 0.3             | 0.01156 |
| 0.1             | 0.01119 |
| 0.03            | 0.01192 |

0.03mg/L～3mg/L の検量線標準液の相対標準不確かさは、0.01073～0.01192 であるので、ここでは最も大きな 0.01192 を検量線標準液の相対標準不確かさとした。

### 3.5 検量線から求めた濃度 (x<sub>0</sub>) の不確かさ

調整した検量線標準液と ICP-AES 発光強度の関係を Table 3-14 に示す。

Table 3-14 検量線データ (ICP-AES)

| 検量線標準濃度 (mg/L) x | 0    | 0.03    | 0.1     | 0.3      |
|------------------|------|---------|---------|----------|
| ICP-AES 発光強度 y   | 2718 | 1495359 | 4997116 | 15015854 |

| 検量線標準濃度 (mg/L) x | 1        | 3         |  |  |
|------------------|----------|-----------|--|--|
| ICP-AES 発光強度 y   | 49463416 | 146339321 |  |  |

この検量線データから測定試料濃度の不確かさは一般的に次の近似式より求まる。

$$S_{x_0} = \frac{S_{y_0}}{b} \sqrt{\left\{ \frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}} \dots \text{式 1}$$

$$S_{y_0} = \sqrt{\frac{\sum \{y_i - (bx_i + a)\}^2}{(m-2)}} \dots \text{式 2}$$

S<sub>x0</sub>: 測定濃度の不確かさ

S<sub>y0</sub>: 縦軸の不確かさ (検量線縦軸測定値のばらつき)

b: 検量線の傾き

n: 測定試料の測定繰り返し

m: 検量線の濃度数×繰り返し

y<sub>0</sub>: 測定試料の測定値 (機器出力)

y<sub>i</sub>: 検量線の各測定値

$\bar{y}$ : 検量線測定値の平均値

x<sub>i</sub>: 検量線標準液の各濃度

$\bar{x}$ : 検量線標準液の各濃度の平均値

Table 3-13 から検量線の横軸 (標準液濃度) の分散 S<sub>x</sub><sup>2</sup>, 縦軸の共分散 S<sub>xy</sub> をそれぞれ求めた。

$$S_x^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{m} = 1.13834$$

$$S_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{m} = 55513449$$

これらから傾き b および切片 a を求めた。

$$b = \frac{S_{xy}}{S_x^2} = 8766711$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 212876$$

なお、検量線の相関係数 r は

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_x^2 \cdot S_y^2}} = 0.999988$$

となる。

測定試料の ICP-AES 発光強度結果を Table 3-15 に示す。

Table 3-15 試料の ICP-AES 発光強度

| 測定項目 | 発光強度   |
|------|--------|
| Fe   | 684230 |

式 1 に Table 3-15 とそれぞれの値を入力したところ S<sub>x0</sub> は次のように求められた。

$$S_{x_0} = 0.008243 \text{ mg/L}$$

検量線から求めた濃度は

$$x = 0.20458 \text{ mg/L}$$

となるので、相対標準不確かさは

$$S_{x_0}/x = 0.008243/0.20458 = 0.04029$$

と計算された。

### 3.6 合成標準不確かさの計算

これまでのとおり、それぞれ求めた相対標準不確かさを Table 3-16 にまとめた。

Table 3-16 要因ごとの相対標準不確かさ

| 要因            | 値           | 不確かさ記号   | 相対標準不確かさ   |
|---------------|-------------|----------|------------|
| 試料秤量          | 50mL        | $u(w)$   | 0.00006324 |
| 試料メスアップ       | 50mL        | $u(f1)$  | 0.001025   |
| 試料希釈のための分取    | 10mL        | $u(p)$   | 0.001021   |
| 試料希釈のためのメスアップ | 20mL        | $u(f2)$  | 0.001086   |
| 検量線標準液の濃度     | 0.03~3mg/L  | $u(cs)$  | 0.01192    |
| 検量線による測定濃度    | 0.20458mg/L | $u(x_0)$ | 0.04029    |

これらを合成すると、合成標準不確かさ  $\frac{u(c)}{C}$  は、

$$\frac{u(c)}{C} = \sqrt{\left(\frac{u(w)}{W}\right)^2 + \left(\frac{u(f1)}{Vf1}\right)^2 + \left(\frac{u(p)}{Vp}\right)^2 + \left(\frac{u(f2)}{Vf2}\right)^2 + \left(\frac{u(cs)}{Cs}\right)^2 + \left(\frac{u(X_0)}{x_0}\right)^2}$$

$$= \sqrt{0.00006234^2 + 0.001025^2 + 0.001021^2 + 0.001086^2 + 0.01192^2 + 0.04029^2}$$

$$= 0.04205$$

と計算された。

試料濃度  $C$  は希釈率から割り戻して 0.41mg/L と求められた。

$$C = 0.20458 \times \frac{20}{10} = 0.4091 \text{mg/L} \approx 0.41 \text{mg/L}$$

ここから、この測定の合成標準不確かさ  $u(c)$  は 0.017mg/L と計算された。

$$u(c) = 0.04205 \times 0.4091 \text{mg/L} = 0.01720 \approx 0.017$$

包含係数  $k=2$  として、拡張不確かさは 0.034mg/L と計算された。

$$0.017 \text{mg/L} \times 2 = 0.034 \text{mg/L} (k=2)$$

### 3.7 結果の表示

求めた拡張不確かさを含めたこの分析の結果表示は次のとおり。

$$\text{水中の鉄の濃度 } 0.41 \text{mg/L} \pm 0.03 \text{mg/L} (k=2)$$

### 4. 要因ごとの合成不確かさとまとめ

試料希釈の分取とメスアップを合成して試料希釈として、他の不確かさと比較した結果を Fig. 1 に示す。

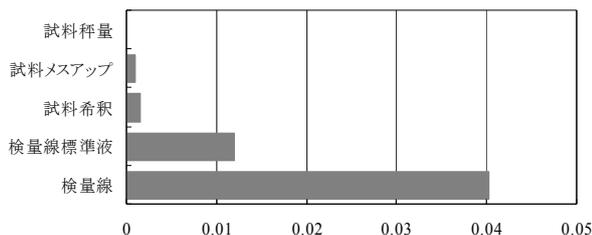


Fig. 1 水中鉄濃度測定相対標準不確かさ

検量線の相対標準不確かさが合成相対標準不確かさのほとんどを占めていることがわかる。この結果は参考文献(2)や(3)の計算例と同じ程度および傾向であり、検量線縦軸(発光強度)の不確かさが分析全体の不確かさとほぼ一致する。

検量線の不確かさは式1および式2より検量線の点数や検量線の各点の繰り返し回数、試料の繰り返し測定回数を増加させることによって、減少していく。試料の繰り返し測定回数  $n$  を増加したと仮定したときの  $S_{x_0}$  の変化を Table 4-1 に示す。

Table 4-1  $S_{x_0}$  と  $n$  の関係

| $n$ | $S_{x_0}$ |
|-----|-----------|
| 1   | 0.008243  |
| 2   | 0.006431  |
| 3   | 0.005701  |

今回の ICP-AES 測定条件では試料の発光強度を3回測定した結果から1つの測定値を得ている。この条件のまま試料を3回測定すると(全体では9回の発光強度測定)、 $S_{x_0}$  は 0.008243 から 0.005701 に小さくなる。この  $n=3$  のときの合成相対不確かさは 0.03036 となり、このときの拡張不確かさは 0.024mg/L ( $k=2$ ) となる。

拡張不確かさを小さくしていくことは分析結果の信頼性の向上につながるが、試料の繰り返し測定回数や検量線点数などは、それぞれの分析目的や、試料の量、分析に使える時間などから適切な回数や点数を決めていくことがよいと思われる。

### 参考文献

- (1) JIS Q 17025:試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項, 日本規格協会, 2005
- (2) JIS R 3505:ガラス体積計, 日本規格協会, 1994
- (3) JNLA 不確かさの見積りに関するガイド, (独)製品評価技術基盤機構認定センター, 2007
- (4) 化学分析における不確かさ評価例, 四角目和広((財)化学物質評価研究機構), 2006
- (5) 分析化学における測定値の正しい取り扱い方, 上本道久, 2011