

技術報告

塩の分析における不確かさの推定

新 野 靖

要 旨

当研究所は1999年3月にISO/IEC GUIDE25の認定を取得したが、取得するにあたり認定項目に対する不確かさの算出が必須となり、塩の分析における不確かさの算出を行った。その結果、Cl分析については、測容器具の校正および操作の熟練度が不確かさに大きく影響することが示された。重量分析である乾燥減量の測定については、天秤による重量測定の不確かさは極小であり、繰り返し測定時の σ が不確かさとして適していることが示された。イオンクロマトグラフィーによるSO₄分析とフレーム光度法によるK分析については、測定機器の出力値変動が不確かさの大部分を占めることが示された。

1. ま え が き

「不確かさ」(Uncertainty)¹⁾とは、分析結果の信頼性を数値で示す一つの有効的な指標であり、国際標準の認定の要求事項に含まれている。当研究所がISO/IEC Guide 25に基づく試験所認定を取得するにあたり、認定対象となる塩の分析項目と分析方法について不確かさの算出を求められた。

化学分析における不確かさは、分析操作における不確かさの要因（考えられる操作個々の疑わしさ）全てを見いだし、その要因について数値化し、全要因の不確かさを総計して示すものであり、標準偏差で示される。基本的な方法として、個々の要因について相対標準偏差(U as RSD)を求めて加算し、測定結果にこれを乗じることにより、不確かさ(U)が求められ、表示はこの2倍の拡張不確かさを一般に用いる。

塩の主成分分析には、重量分析（乾燥減量、不溶解分）、容量分析（塩化物イオン、カルシウム、マグネシウム）と機器分析（硫酸イオン、カリウム）が用いられる。それぞれの分析において、その要因を解析して不確かさを求めるとき、重点となる要因が数値としてあらわれる。

そこで、容量法である塩化物イオンの分析、重量法である乾燥減量の測定および機器分析であるイオンクロマトグラフ法による硫酸イオンの分析について不確かさの推定を行い、塩の主成分分析の精度を維持するための操作ポイントを示した。

2. 塩化物イオン分析における不確かさの推定

塩の分析において、容量分析として塩化物イオンの沈殿滴定がある。塩化物イオンは塩の中で最も多い約

60%を占める成分であり、この分析値が塩の製品規格や輸入塩の取引の基準値となる塩化ナトリウム純度に結びついて、塩化物イオン分析の信頼性の維持、確保が分析所として最も重要視される項目である。「塩試験方法」²⁾に示された塩化物イオンの分析フローを下記に示す。

◇標準溶液の調製

NaCl 標準試薬 (JIS K8005) 600°C 1時間加熱後
約 5.85 g (少数点以下4桁まで秤量)

↓

水に溶かしメスフラスコ 1000 mL に入れて定容
フラクター

$$f_{\text{NaCl}} = \text{採取量(g)} \times 99.98\% / (5.8443 \times 1000)$$

99.98% : NaCl 標準試薬純度

5.8443 g : NaCl 0.1 モルの重量

◇硝酸銀溶液の標定

NaCl 標準溶液 25 mL 採取

↓

水 25 mL を加え指示薬 (K₂CrO₄) 1 mL 添加

↓

硝酸銀溶液 (0.1 M) で滴定

$$F_{\text{Cl}} = 3.5453 \times f_{\text{NaCl}} \times 25 / (\text{滴定量} - \text{Blank})$$

F_{Cl} : 調製した硝酸銀溶液 (0.1 M) 1 mL と反応する Cl の mg

3.5453 : NaCl 0.1 M 溶液 1 mL (f_{NaCl}=1 の時) 中の Cl mg

◇検液の調整 試料塩 10 g を秤量

↓

水に溶かしメスフラスコ 500 mL に入れて定容

◇検液の滴定 検液 10 mL を採取

↓

水 40 mL を加え指示薬 (K_2CrO_4) 1 mL 添加
 ↓
 硝酸銀溶液 (0.1 M) で滴定

◇計算

$$Cl(\%) = \frac{F_{Cl}(\text{mg/mL}) \times (\text{滴定量} - \text{Blank}) \times 100}{\frac{1000}{\frac{\text{検塩量(g)} \times 10(\text{検液採取量 mL})}{500(\text{検塩溶解時の溶液量 mL})}}}$$

上記の分析フローにおける不確かさの要因とその要素は **Table 1** の通りである。この要因の各因子について実測できるものは実測し、各要因の不確かさを算出し、その不確かさを加算して測定値の不確かさを求めた。なお、当研究所では、塩化物イオン分析に使用するピペットとフラスコは、あらかじめ標線までの容量を測定して係数を算出し、計算時に係数を用いて補正する方法を採用しており、この補正係数を有効にするため、分析時は検液、滴定溶液の温度を測定して温度補正を行っている。なお、ピペット類校正時の不確かさも数値化できる項目である。

Table 1 の要因について不確かさを推定し、その結果を **Table 2** に示した。

計算において、滴定の Blank 値については不確かさを見積もっていない。Blank 値の終点判定の指標となる反応後生成物 (Ag_2CrO_4) の溶解度から計算すると

0.03 mL が blank 値となり、また、実測した場合も 0.03 mL 付近であることを確認し、その数値を一定値として分析計算上用いているので、推定計算から除外した。不確かさとして加算するならば、Blank 値は分析所における一定値であるので、Step 6 および Step 9 の滴定値の終点判定誤差を 2 倍 (0.02 mL) として滴定値の不確かさを多く見積もる方法が適していると考える。この方法で計算した場合、拡張不確かさは 0.09% となる。

Table 2 の計算結果には、ピペットとフラスコの校正時の不確かさを含めていないが、含めて計算してもその影響は +0.003% (拡張不確かさ: +0.006%) と小さい。JIS の A クラスピペットを校正をしないで使用した場合 (温度補正是行う)、不確かさは 0.082% (拡張不確かさ: 0.16%) と大きく、この拡張不確かさは、塩試験方法の許容差 (0.15%) を越えている。したがって、分析所内の Cl 分析の精度を高めるには、測容器具の校正が有効であることがわかる。

また、**Table 2** の計算結果において、ピペットによる分取、滴定の不確かさが測定値の不確かさに与える影響が大きいことが分かる (U as RSD が大きい)。したがって、この分析においては熟練度が大きな要素となる。今回のデータは校正器具を使用し、熟練した担当者のデータを用いた場合、拡張不確かさは塩試験方法の規定許容差 0.15% 以下になることを示すものであり、前述した測容器具を補正しない場合、また、測容器具の操作が

Table 1 不確かさの要因

不確かさ要因	構成要素	要因因子
A. 標準溶液の不確かさ	1) NaCl 標準試薬秤量時の不確かさ 2) NaCl 標準試薬溶解に使用するフラスコの不確かさ 3) NaCl 試薬の不確かさ	天秤精度 繰り返し精度 標線合わせ精度 試薬純度 分子量
B. 標定における不確かさ	1) $AgNO_3$ 標定における NaCl 標準溶液分取の不確かさ 2) ピュレットの不確かさ	25 mL ピペット繰り返し精度 (補正済み) ピュレット精度 (25 mL) 繰り返し精度 (25 mL) 終点判定精度
C. 検液中 Cl 濃度の不確かさ	1) 検液採取における不確かさ 2) 検液滴定における不確かさ	10 mL ピペット繰り返し精度 (補正済み) ピュレット精度 (35 mL) 繰り返し精度 (35 mL) 終点判定精度
D. 検液中試料濃度の不確かさ (検液調製)	1) 検塩秤量の不確かさ 2) 定容における不確かさ	天秤精度 秤量繰り返し精度 メスフラスコ標線合わせ繰り返し精度 (補正済み)
E. Cl 測定結果における不確かさ	A, B, C, D の積算	

未熟な場合、塩試験方法の許容差内の拡張不確かさを得るのは難しい。

滴定の終点判定についても、初心者と熟練者には差があるので、この要素を導入すると熟練度による差はさらに拡大する。本推定における終点判定誤差は、熟練者が終点判定時に操作可能である読みとり最小単位の0.01 ml(半滴)を用いている。一滴(0.02 ml)の誤差を用いた場合、拡張不確かさは0.09%となり、誤差0.01 mlの増加で0.02%高くなる。

電気的又は光学的な終点判定を用いることができる分析(中和滴定、キレート滴定など)の場合であれば、熟練度は除外されるので担当者間の差は縮小する。この場合、機器の終点判定精度(実測)を計算に用いる。

計算値と実測値を比較すると、近い値を示しており、容量分析においては、不確かさの要因を各操作について拾っていくことにより、実際の操作のバラツキに相当し

Table 2 計算結果

項目	値	U as RSD
滴定操作		
NaCl の採取量(g)	5.8443	1.67×10^{-5}
定容	1000	5.49×10^{-5}
NaCl の純度	0.9998	5.77×10^{-5}
NaCl 溶液分取量(ml)	25	1.52×10^{-4}
標定滴定量(ml)	24.95	3.70×10^{-4}
検液分取量(ml)	10	3.30×10^{-4}
検液滴定量(ml)	33.3	2.36×10^{-4}
検液調製操作		
検塩量(g)	10.034	9.73×10^{-5}
定容(ml)	500	6.14×10^{-5}
検定結果		
Cl 含有量(%)	58.953	5.79×10^{-4}
不確かさ	0.034%	
拡張不確かさ	0.068%	

Table 3 実測値

	測定値(%)
1	59.126
2	59.110
3	59.130
4	59.131
5	59.123
6	59.151
7	59.100
8	59.100
9	59.175
10	59.164
Ave	59.131
σ	0.026
2σ	0.052

た不確かさとなることを示している。

この推定においては一人の熟練担当者を基本として算出しており、試験所内に複数の担当者がいる場合、担当者間の差の把握および縮小が重要となり、試験所内の許容差の設定においてはこの点を考慮する必要がある。不確かさの推定を行うにあたり、表計算ソフトでプログラミングを行えば、担当者ごとの操作精度と実測値を入力するだけで、不確かさの算出ができる、品質システムの精度の維持向上を図るには有効である。

【塩化物イオン分析の不確かさの推定例】

Step 1 NaCl 標準試薬の秤量の不確かさ

- 1) 天秤仕様精度 95% 信頼性

$$U = 0.1 / 1.96 = 0.0510 \text{ mg}$$

- 2) 天秤秤量 SD (メーカー検査データ)

$$0.045 \text{ mg} (<100 \text{ g})$$

- 3) 秤量 SD はかり瓶実測値 (実測値 n=10)
0.07 mg
秤量における

$$U = \sqrt{(0.051^2 + 0.045^2 + 0.07^2)} = 9.761 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Step 2 NaCl 溶解時使用フラスコの不確かさ

分析時に温度補正およびフラスコ標線補正を行うので、フラスコの規格誤差は無視できる。但し、補正時の不確かさが生じる。温度補正についてはその方法上最大の誤差を考慮して不確かさに含めた。フラスコ補正時の不確かさには、天秤、基準温度計および基準気圧計の不確かさが含まれるが、極小であるので計算から除外した。

- 1) 1000 ml フラスコ標線合わせ SD (実測値 n=10)
0.0203 ml

- 2) 温度補正最大誤差 $0.1 \text{ ml} / 1.96 = 0.0510 \text{ ml}$

塩試験方法に従った温度補正是1°C単位で1/100 ml単位の補正であるため、0.5°Cでその1/2の量が最大誤差となる。最大誤差は50 ml未満で0.005 ml, 100 mlで0.01 ml, 500 mlで0.05 ml, 1000 mlで0.1 mlとなる。

$$\text{フラスコの } U = \sqrt{(0.0203^2 + 0.051^2)} = 0.0549 \text{ ml}$$

Step 3 NaCl 標準試薬の不確かさ

- 1) 純度の不確かさ 純度保証値 $99.98 \pm 0.01\%$

$$U = (0.01 / 100) / \sqrt{3} = 5.774 \times 10^{-5} \text{ g}$$

- 2) 原子量の不確かさ

$$\text{原子量 } U \text{ (化学便覧より)}$$

Na	22.98977	0.000002
Cl	35.4527	0.0009

$$\text{分子量の } U = \sqrt{(0.000002^2 + 0.0009^2)} = 0.0009 \text{ g/mol}$$

秤量値 5.8443 g 時の NaCl 標準溶液濃度

$$C_{\text{NaCl}} = 5.8443 \times 0.9998 / 58.443 = 0.09998 \text{ mol/l}$$

Step 4 標準溶液の不確かさ

標準溶液調製操作に関する要因 Step 1~3 の U as RSD を加算して標準溶液の不確かさを求める。

	値	U	U as RSD	(U as RSD) ²
秤量	5.8443	9.761×10^{-5}	1.670×10^{-5}	2.790×10^{-10}
フ拉斯コ	1000	0.0549	5.49×10^{-5}	3.014×10^{-9}
純度	0.9998	5.774×10^{-5}	5.775×10^{-5}	3.335×10^{-9}
原子量	58.443	0.0009	1.540×10^{-5}	2.372×10^{-10}
			SUM	6.865×10^{-9}

標準溶液の

$$U \text{ as RSD} = \sqrt{\text{SUM}} = \sqrt{(6.865 \times 10^{-9})} = 8.286 \times 10^{-5}$$

標準溶液の

$$U = 8.286 \times 10^{-5} \times 0.09998 \text{ mol/l} = 8.284 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Step 5 検液採取の不確かさ

25 mL ピペットは容量補正済みを使用

$$\text{NaCl 溶液分取量} = 25 \text{ mL}$$

- 1) 25 mL ピペット操作 SD (実測値 n=10)
0.0028 mL
- 2) 温度補正時の最大誤差

$$0.005 \text{ mL} / 1.96 = 0.00255 \text{ mL}$$

使用時温度補正

$$U = \sqrt{(0.0028^2 + 0.00255^2)} = 3.78 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

Step 6 標定滴定時の不確かさ

滴定時の液温温度補正有り

- 1) 25 mL 滴下時の繰り返し SD (実測値 n=10)
0.0028 mL
- 2) 25 mL 滴下時のビュレット器差 (実測値 n=10 の平均値) 0.0067 mL
- 3) 温度補正時の最大誤差

$$0.005 \text{ mL} / 1.96 = 0.00255 \text{ mL}$$

4) 終点判定誤差

$$\begin{aligned} \text{最小滴下容量} & 0.01 \text{ mL} / 1.96 = 0.0051 \text{ mL} \\ \text{標定滴定時の} & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U & = \sqrt{(0.0028^2 + 0.0067^2 + 0.00255^2 + 0.0051^2)} \\ & = 0.0092 \text{ mL} \end{aligned}$$

標定時の滴定量 24.95 mL

0.1 M 硝酸銀濃度

$$C_{\text{AgNO}_3} = 25.00 \times C_{\text{NaCl}} / (24.95 - 0.03) = 0.10030 \text{ mol/l}$$

Step 7 標定濃度の不確かさ

硝酸銀溶液の標定に関わる操作 Step 4~6 の U as RSD を加算して標定濃度の不確かさを求める。

	値	U	U as RSD	(U as RSD) ²
NaCl 標準溶液濃度	0.09998	8.284×10^{-6}	8.2861×10^{-5}	6.866×10^{-9}
滴定量	24.95	9.234×10^{-3}	3.701×10^{-4}	1.3698×10^{-7}
分取量	25	3.788×10^{-3}	1.5151×10^{-4}	2.2956×10^{-8}
			SUM	1.668×10^{-7}

AgNO₃ 溶液濃度の

$$U \text{ as RSD} = \sqrt{(\text{SUM})} = \sqrt{1.668 \times 10^{-7}} = 4.084 \times 10^{-4}$$

AgNO₃ 溶液濃度の

$$U = 4.084 \times 10^{-4} \times 0.10030 = 4.096 \times 10^{-5}$$

Step 8 検液採取における不確かさ

温度、容量補正あり

- 1) 10 mL ピペット操作 SD (n=10) 0.0021 mL
- 2) 温度補正時の最大誤差

$$0.005 \text{ mL} / 1.96 = 0.00255 \text{ mL}$$

$$U = \sqrt{(0.0021^2 + 0.00255^2)} = 0.0033 \text{ mL}$$

Step 9 検液の滴定時の不確かさ

滴定量 33.30 mL

- 1) 35 mL 滴下時のビュレットの器差 (実測値 n=10)
0.0052 mL
- 2) 35 mL 滴下時の繰り返し SD (実測値 n=10)
0.0014 mL
- 3) 終点判定誤差 $0.01 \text{ mL} / 1.96 = 0.0051 \text{ mL}$
- 4) 温度補正時の最大誤差
 $0.005 \text{ mL} / 1.96 = 0.00255 \text{ mL}$

$$U = \sqrt{(0.0052^2 + 0.0014^2 + 0.00255^2 + 0.0051^2)}$$

$$= 7.84 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

Step 10 Cl測定濃度の不確かさ

	値	U	U as RSD	(U as RSD) ²
C _{AgNO₃}	0.100301	4.096 × 10 ⁻⁵	4.084 × 10 ⁻⁴	1.668 × 10 ⁻⁷
検液分取量	10	3.304 × 10 ⁻³	3.3042 × 10 ⁻⁴	1.092 × 10 ⁻⁷
滴定値	33.30	7.84 × 10 ⁻³	2.356 × 10 ⁻⁴	5.550 × 10 ⁻⁸
		SUM		3.315 × 10 ⁻⁷

Cl濃度の

$$U \text{ as RSD} = \sqrt{\text{SUM}} = \sqrt{(3.315 \times 10^{-7})} = 5.758 \times 10^{-4}$$

滴定量から Cl(%)を求める

$$\begin{aligned} \text{Cl}(\%) &= 3.5453 \times (0.100301 / 0.1) \\ &\times (33.30 - 0.03) / 35 / 10.0340 = 58.953(\%) \end{aligned}$$

滴定操作が及ぼす測定結果の不確かさは

$$U = 58.953 \times 5.758 \times 10^{-4} = 0.034\%$$

以下、滴定した検液の調製操作における不確かさを求める

Step 11 檢塩秤量の不確かさ

- 1) 天秤仕様精度 (\pm) = 0.1 mg
95%信頼性精度 $\div 1.96$
 $0.1 \text{ mg} / 1.96 = 0.05102 \text{ mg}$
- 2) 秤量 SD $0.045 \text{ mg} (< 100 \text{ g})$
- 3) 秤量 SD (はかり瓶実測値 $n=10$) 0.07 mg

$$U = \sqrt{(0.05102^2 + 0.045^2 + 0.07^2)} = 9.76 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Step 12 檢塩の定容における不確かさ

- 1) 500 mL フラスコの標線合わせ SD ($n=10$)
 0.0171 mL
 - 2) 温度補正時の最大誤差
 $0.05 \text{ mL} / 1.96 = 0.0255 \text{ mL}$
- $$U = \sqrt{(0.0171^2 + 0.0255^2)} = 0.0307 \text{ mL}$$

Step 13 檜液中試料濃度の不確かさ

	値	U	U as RSD	(U as RSD) ²
秤量	10.034	9.76 × 10 ⁻⁵	9.728 × 10 ⁻⁶	9.464 × 10 ⁻¹¹
定容	500	3.07 × 10 ⁻²	6.14 × 10 ⁻⁵	3.771 × 10 ⁻⁹
		SUM		3.866 × 10 ⁻⁹

検液調製操作における

$$U \text{ as RSD} = \sqrt{\text{SUM}} = \sqrt{(3.866 \times 10^{-9})} = 6.218 \times 10^{-5}$$

検液調製操作による測定値の不確かさ

$$U = 6.218 \times 10^{-5} \times \text{Cl}(\%) = 0.0037\%$$

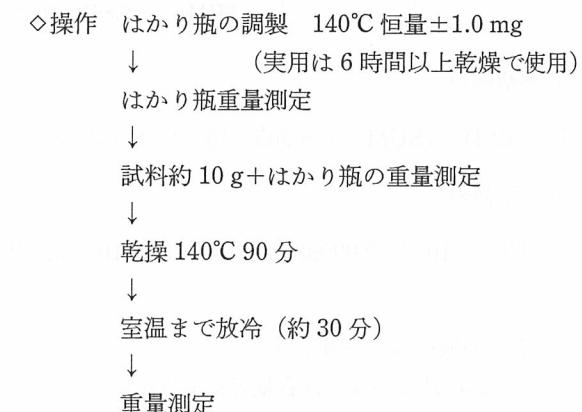
Step 14 測定結果の不確かさ

滴定操作の不確かさ (U as RSD) と検液調製による不確かさ (U as RSD) を加算する

$$\begin{aligned} &\sqrt{(5.758 \times 10^{-4})^2 + (6.218 \times 10^{-5})^2} \times 58.953(\%) \\ &= 5.791 \times 10^{-4} \times 58.953 = 0.0341(\%) \\ &\text{拡張不確かさ} = 0.0341 \times 2 = 0.068\% \end{aligned}$$

3. 乾燥減量測定における不確かさの推定

塩の分析において、重量法である乾燥減量がある。乾燥減量は、塩の「水分」を近似する項目であり、「塩試験方法」²⁾に示された分析フローを下記に示すが、操作は秤量操作と乾燥操作に限られる。



$$\text{乾燥減量}(\%) = \frac{\text{乾燥前重量(g)} - \text{乾燥後重量(g)}}{\text{乾燥前重量(g)} - \text{はかり瓶重量(g)}} \times 100$$

上記の分析フローにおける不確かさの要因とその要素を Table 4 に示す。ここで、乾燥減量の数値計算に関わる操作は重量測定しかないとため、データとして用いることができる不確かさの要因因子は天秤の精度に限られ

Table 4 乾燥減量の不確かさ要因とその要因因子

不確かさ要因	構成要素	要因因子
試料量算出の不確かさ	はかり瓶重量測定時の不確かさ 試料を加えた後の重量の不確かさ 乾燥後重量測定時の不確かさ	天秤精度 天秤繰り返し精度 恒量の不確かさ 天秤精度
乾燥減量値算出の不確かさ		天秤繰り返し精度
		天秤精度 天秤繰り返し精度

Table 5 計算結果

要因	値	U as RSD
はかり瓶重量 (g)	40.5000	1.282×10^{-5}
はかり瓶+試料重量 (g)	50.5051	1.933×10^{-6}
試料量 (g)	10.0051	1.297×10^{-5}
乾燥後重量 (g)	50.3001	1.941×10^{-6}
乾燥時減量値 (g)	0.205	5.615×10^{-7}
乾燥減量 (%)	2.049	1.325×10^{-6}
重量測定操作の不確かさ (%)	2.72×10^{-5}	
重量測定操作の拡張不確かさ (%)	5.4×10^{-5}	
乾燥操作によるバラツキ (実測) (%)	0.019	
全操作の不確かさ (重量操作+乾燥操作) (%)	0.019	
拡張不確かさ (%)	0.038	

Table 6 実測結果 (n=10)

試料	測定平均値 (%)	σ (%)	2σ (%)
A	0.016	0.004	0.008
B	2.109	0.019	0.038

る。この見積もりで計算した結果 (Table 5) は、実測値に比して 3 桁小さい数値となる。これは、サンプリングのバラツキや試料のはかり瓶への入れ方（高さ、密度）のバラツキによる乾燥状態の差（測定試料間のバラツキ）が要因として含まれないためである。したがって、重量測定における不確かさに乾燥操作における不確かさを加算する必要があり、乾燥操作による不確かさは、Table 6 の実測データに示したように試料によって差が生じるため、実測して求めなければならない。

このように塩の乾燥減量においては、重量測定の精度から求めた不確かさは、実測値に比して極小となるので、乾燥減量の不確かさとしては、全ての要因が含まれたサンプリングから減量測定までの操作を繰り返した実測値で表す必要がある。

【乾燥減量の不確かさの推定例】

Step 1 はかり瓶の重量測定

- 1) 天秤メーカー仕様精度 (\pm) 0.1 mg

$$0.1 \text{ mg}/1.96 = 0.05102 \text{ mg}$$

- 2) 秤量 SD

95% 信頼性 0.045 mg (<100 g)

- 3) はかり瓶秤量 SD (実測値 n=10)

$$0.07 \text{ mg}(42 \text{ g})$$

- 4) 許容される恒量誤差 = $\pm 1 \text{ mg}/1.96 = 0.510 \text{ mg}$

$$\begin{aligned} U &= \sqrt{(0.05102^2 + 0.07^2 + 0.045^2 + 0.51^2)} \\ &= 5.193 \times 10^{-4} \text{ g} \end{aligned}$$

Step 2 試料秤量

- 1) 天秤メーカー仕様精度 (\pm) 0.1 mg

$$0.1 \text{ mg}/1.96 = 0.05102 \text{ mg}$$

- 2) 秤量 SD

95% 信頼性 0.045 mg (<100 g)

- 3) はかり瓶秤量 SD (実測値 n=10)

$$0.07 \text{ mg}(42 \text{ g})$$

$$U = \sqrt{(0.05102^2 + 0.07^2 + 0.045^2)} = 9.761 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Step 3 試料量の不確かさ

	値	U	U as RSD	(U as RSD) ²
はかり瓶	40.5000	5.193×10^{-4}	1.282×10^{-5}	1.644×10^{-10}
試料 + はかり瓶	50.5051	9.761×10^{-5}	1.933×10^{-6}	3.735×10^{-12}
			SUM	1.681×10^{-10}

試料量の

$$\begin{aligned} U \text{ as RSD} &= \sqrt{(\text{SUM})} = \sqrt{(1.681 \times 10^{-10})} = 1.297 \times 10^{-5} \\ U &= 1.297 \times 10^{-5} \times (50.5051 - 40.5000) = 1.297 \times 10^{-4} \text{ g} \end{aligned}$$

Step 4 乾燥後の秤量操作 Step 2 と同じ

$$U = 9.761 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Step 5 乾燥後の減量値の不確かさ

	値	U	U as RSD	(U as RSD) ²
試料 + はかり瓶	50.5051	9.761×10^{-5}	1.933×10^{-6}	3.735×10^{-12}
乾燥後重量	50.3001	9.761×10^{-5}	1.941×10^{-6}	3.766×10^{-12}
			SUM	7.501×10^{-12}

減量値の

$$\begin{aligned} U \text{ as RSD} &= \sqrt{(\text{SUM})} = \sqrt{7.501 \times 10^{-12}} \\ &= 2.739 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U &= 2.739 \times 10^{-6} \times (50.5051 - 50.3001) \\ &= 5.615 \times 10^{-7} \text{ g} \end{aligned}$$

Step 6 乾燥減量値の不確かさ

	値	U	U as RSD	(U as RSD) ²
試料量	10.0051	1.297×10^{-4}	1.297×10^{-5}	1.681×10^{-10}
乾燥減量値	0.205	5.615×10^{-7}	2.739×10^{-6}	7.501×10^{-12}
		SUM		1.756×10^{-10}

乾燥減量値の

$$U \text{ as RSD} = \sqrt{(\text{SUM})} = \sqrt{(1.756 \times 10^{-10})} = 1.325 \times 10^{-5}$$

$$\text{測定値 } 0.205 \times 100 / 10.0051 = 2.049\%$$

乾燥減量の不確かさ

$$= 1.325 \times 10^{-5} \times 2.049 = 2.715 \times 10^{-5}\%$$

$$\text{拡張不確かさ} = 2.715 \times 10^{-5} \times 2 = 5.4 \times 10^{-5}\%$$

4. イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオン分析における不確かさの推定

イオンクロマトグラフによる塩中の硫酸イオン分析のフローを以下に示す。使用している装置はオートサンプラーに自動希釈機能あり、これにより検液を20倍希釈して測定している。

◇分析操作 検塩 10 g を水で溶解

↓

500 ml メスフラスコに入れて定容

↓

イオンクロマトグラフで測定（自動希釈機能付きオートサンプラー使用：20倍希釈）

検量線校正溶液 2 点、試料溶液

◇計算

$$\begin{aligned} \text{SO}_4(\%) &= \text{イオンクロマトグラフ出力濃度 (mg/l)} \\ &\times f_{\text{SO}_4} \times 0.00001 \times 20 \times 500 / \text{検塩 g} \end{aligned}$$

 f_{SO_4} : 標準溶液ファクター

不確かさの要因とその因子を Table 7 に示した。自動希釈機能を用いない場合は、この要因に検液の希釈における不確かさが加算される。希釈装置の不確かさは、出力値の不確かさに含まれる。

不確かさの要因について推定した結果を以下に示した。推定において、相対不確かさを加算する方法とし、測定値の不確かさの算出については、使用する検量線溶液の不確かさ、検量線溶液測定時の不確かさ（実測）および測定溶液測定時の不確かさ（実測）を加算して求めた。

Table 8 の計算結果においてそれぞれの要因の U as RSD を比較すると、検量線溶液と試料溶液の測定時の U as RSD が大きく、これが測定結果の不確かさの大部分を占めていることが分かる。この結果は、機器分析を行う場合、分析機器の安定性を確保することが重要であることを示している。

Table 8 計算結果

	値	U as RSD
検塩量 (g)	10.0356	9.73×10^{-6}
定容 (ml)	500	6.14×10^{-5}
検量線溶液 (mg/l)	40	0.0042
検量線測定 (mg/l)	2	0.0205
試料測定 (mg/l)	1.60	0.015
ファクター	1.008	0.00405
測定結果 (%)	0.161	0.0260
拡張不確かさ	0.0084%	

Table 7 SO₄ 分析における不確かさ要因とその要因因子

不確かさ要因	構成要素	要因因子
A. 検量線溶液の不確かさ	1) 標準溶液の不確かさ 2) 希釈	ファクター ピペット精度 ピペットの標線合わせ精度 メスフラスコ (500 ml) の精度 メスフラスコの温度による容量誤差 メスフラスコ標線合わせ精度
B. イオンクロマト測定時の不確かさ	1) 検量線の不確かさ 2) 測定値の不確かさ	装置出力値の SD
C. 検液中試料濃度の不確かさ（検液調製）	1) 検塩秤量の不確かさ 2) 定容における不確かさ	天秤精度 秤量繰り返し精度 メスフラスコ標線合わせ 繰り返し精度（補正済みフラスコ使用）
D. 測定値の不確かさ	A, B, C の加算	

【硫酸イオン分析の不確かさ推定例】

Step 1 希釀の不確かさ

基準標準液 1000 ppm Factor=1.008

実用濃度は 40 ppm. 1000 ppm の 20 mL を 500 mL に
25 倍希釀.

20 mL ピペット操作 SD (実測 n=10) 0.00195 mL

20 mL ピペットの規格 ($\pm 0.03 \text{ mL}$)

$$0.03 / \sqrt{3} = 0.01732 \text{ mL}$$

温度のピペット容量への影響

$$0.00021 \times 20 \times 2.5 / 1.96 = 0.0105 \text{ mL} / 1.96 = 0.00536$$

温度の影響 = 0.00021(水膨張率) × 容量 mL × 2.5

22.5 : ± 2.5°C の温度条件で操作するとして計算.

20 mL ピペットの

$$U = \sqrt{(0.00195^2 + 0.01732^2 + 0.00536^2)} = 0.01823 \text{ mL}$$

500 mL フラスコの標線合わせ SD (実測 n=10)

$$0.0171 \text{ mL}$$

500 mL フラスコの規格 ($\pm 0.3 \text{ mL}$) $0.3 / \sqrt{3} = 0.17321$

温度の影響

$$0.0021 \times 500 \times 2.5 / 1.96 = 0.2625 / 1.96 = 0.13393$$

500 mL メスフラスコの

$$U = \sqrt{(0.0171^2 + 0.17321^2 + 0.13393^2)} = 0.21961 \text{ mL}$$

25 倍希釀

$$\begin{aligned} U \text{ as RSD} &= \sqrt{[(0.01823 / 20)^2 + (0.21961 / 500)^2]} \\ &= 0.00101 \text{ mL} \end{aligned}$$

Step 2 標準溶液濃度の不確かさ

$$(1.008 - 1) / 1.96 = 0.00408$$

Step 3 検量線実用溶液 (40 ppm) の不確かさ

$$\text{標準液 } U \text{ as RSD} = \sqrt{(0.00101^2 \times 0.00408^2)} = 0.0042$$

$$U = 0.0042 \times 40 = 0.1681$$

Step 4 測定時の不確かさ

測定値の U は検量線校正の 2 mg/mL の実測 U と試料溶液実測 U が加算されると考える。試料を 10 点調製し、実測 U を求めることにより試料のバラツキも考慮できる。

$$\begin{aligned} \text{検量線 } 2 \text{ mg/mL 繰り返し測定 SD} (n=10) &= 0.041 \text{ mg/l} \\ \text{試料溶液繰り返し測定 SD} (n=10) &= 0.024 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

Step 5 測定値の不確かさ

	値	U	U as RSD	(U as RSD) ²
基準溶液	40	0.1681	0.0042	1.764×10^{-5}
検量線測定	2	0.041	0.0205	4.203×10^{-4}
試料測定	1.6	0.024	0.0150	2.25×10^{-4}
		SUM		6.63×10^{-4}

装置出力濃度の

$$U \text{ as RSD} = \sqrt{(\text{SUM})} = \sqrt{(6.63 \times 10^{-4})} = 0.026$$

$$U = 0.026 \times 1.6 = 0.0416 \text{ mg/l}$$

Step 6 検塩秤量の不確かさ

- 1) 天秤仕様精度 (
- $\pm 0.1 \text{ mg}$
-) 95% 信頼性

$$0.1 \text{ mg} / 1.96 = 0.05102 \text{ mg}$$

- 2) 秤量 SD 検査値 0.045 mg (< 100 g)

- 3) 秤量 SD (はかり瓶実測値) 0.07 mg

$$U = \sqrt{(0.05102^2 + 0.045^2 + 0.07^2)} = 9.76 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Step 7 検塩の定容における不確かさ

(補正済みフラスコ使用)

- 1) 500 mL フラスコの標線合わせ SD 0.0171 mL

- 2) 温度補正時の最大誤差

$$0.05 \text{ mL} / 1.96 = 0.0255 \text{ mL}$$

$$U = \sqrt{(0.0171^2 + 0.0255^2)} = 0.0307 \text{ mL}$$

Step 8 検液中試料濃度の不確かさ

	値	U	U as RSD	(U as RSD) ²
秤量	10.0356	9.761×10^{-5}	9.7266×10^{-6}	9.461×10^{-11}
定容	500	3.07×10^{-2}	6.1422×10^{-4}	3.773×10^{-9}
		SUM		3.867×10^{-9}

検液調製操作における

$$U \text{ as RSD} = \sqrt{\text{SUM}} = \sqrt{(3.867 \times 10^{-9})} = 6.219 \times 10^{-5}$$

$$U = 6.219 \times 10^{-5} \times 0.161 (\%) = 0.994 \times 10^{-6}$$

Step 9 測定結果の不確かさ

$$\text{不確かさ} = \sqrt{[0.0260^2 + (6.219 \times 10^{-5})^2]} \times 0.161 (\%)$$

$$= 2.6 \times 10^{-2} \times 0.161 = 0.00418\%$$

$$\text{拡張不確かさ} = 0.00418 \times 2 = 0.0084\%$$

5. その他の項目

上記項目以外についても不確かさを求め、Table 9 に

Table 9 塩の主成分分析における不確かさ

	測定値 (%)	実測 2σ (%)	割合 (%)	拡張不確かさ (%)	割合 (%)
乾燥減量	2.109	0.038	1.8	0.000	0.00
不溶解分	0.025	0.012	48.0	0.000	0.0
Cl	59.131	0.052	0.1	0.070	0.1
Ca	0.053	0.001	1.9	0.0007	1.3
Mg	0.025	0.002	8.0	0.0004	1.6
SO ₄	0.162	0.006	3.7	0.007	4.3
K	0.023	0.001	4.3	0.001	4.3
NaCl	97.17	0.130	0.1	0.093	0.1

Ca, Mg : 自動滴定装置使用

示したが、機器分析（フレーム光度法）のカリウムは、硫酸イオンと同様に測定値の変動が不確かさに占める割合が大きく、実測 2σ と拡張不確かさはほぼ一致する。

重量分析である不溶解分は、乾燥減量と同じく、計算値は極小であり試料のバラツキが含まれないので、測定結果のバラツキから不確かさを求ることになる。

容量分析であるカルシウムおよびマグネシウムについては、塩中の含有量が少なく滴定量が少ないとため、滴定値の不確かさが大きな割合を占め、ピペット操作の熟練度の影響は小さく、また、測容器具の校正は不確かさに占める割合は極小である。滴定値の不確かさを縮小するには、自動滴定装置の使用が有効である。

塩化ナトリウムについては、結合計算により求めるた

め、計算式にあわせて各成分の不確かさを加算していくことにより求めることができる。

6. 要 約

日常行っている分析について不確かさの推定を行うことにより、各分析法における分析精度の重要な因子が把握でき、個々の分析操作の重要性の再認識および分析精度に関する意識の向上に対して有効と考える。塩の分析について不確かさを算出した結果、以下のような要因が重要であることが示された。

- ・塩化物イオン分析においては、測容器具校正の有無により不確かさに大きな差が生じる。分析操作では、操作熟練度が不確かさに大きく影響した。
- ・乾燥減量については、天秤による重量測定の不確かさは極小であり、実測のバラツキ (2σ) を不確かさとする必要があった。不溶解分についても同様であった。
- ・硫酸イオン（イオンクロマトグラフ法）については、測定機器の出力値変動が不確かさの大部分を占めており、機器管理の重要性が示された。カリウムのフレーム光度法についても同様の結果であった。

文 献

- 1) 「計測における不確かさの表現ガイド」：日本規格協会（1996）
- 2) 「塩試験方法」：日本海水学会編集、（財）塩事業センター発行（1997）

Abstract

Estimation of Uncertainty of Measurement on Salt Analysis

Our laboratory obtained the accreditation of ISO/IEC Guide25 in 1999. Since an estimation of uncertainty for our analytical results was demanded at that time, we calculated the uncertainty of our measurements for salt analysis.

The calibration of volumetric apparatus and the skill of operation affected the uncertainty for the determination of chloride ion.

For the measurement of drying loss, the weighing at chemical balance had no effect on the uncertainty. The standard deviation in a repeated measurement of a test sample was applied to the uncertainty of measurement. The uncertainty of measurement for ion-chromatography of sulfate ion and flame photometry of potassium was affected by the standard deviation of the output value.