JNG320S1001－02

JNLA 不確かさの見積もりに関するガイド

登録に係る区分：浸出性能試験

（第 2 版）

改正：2026 年 4 月 1 日

独立行政法人製品評価技術基盤機構

適合性評価推進センター認定センター

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

目　　次

0.　はじめに.....3

1.　適用範囲.....3

2.　測定の不確かさの要因.....3

3.　不確かさの要因分析と算出の実例.....3

5.浸出試験における測定の不確かさの調査(ICP/MS による金属類の測定の不確かさ) 5

5.1.測定操作の概要.....5

5.2.不確かさの要因.....6

5.3.数式モデルと不確かさの誘導.....7

5.4.CR 測定の不確かさ.....9

（項番も原文のおりとした）

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

0. はじめに

JNLA における登録試験事業者は、ISO/IEC 17025「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項(General requirements for the competence of testing and calibration laboratories)」への適合が要求されており、その要求事項の一つとして測定の不確かさの推定がある。不確かさの推定については、ISO 等７機関による「計測における不確かさの表現のガイド(GUM: Guide to the expression of uncertainty in measurement)」によって理論的な根拠が確立されているものの、実際の試験において不確かさを算出するには適用が難しい面もあり、詳細については各試験所の判断に委ねられているのが現状であり、そのため、同一の試験であっても、要因分析等の詳細については、試験所ごとに異なるのが現実であった。

本ガイドでは、JNLA において、給水・燃焼機器分野に分類されている試験の中から、JIS S 3200-7「水道用器具 浸出性能試験方法における金属分析」を取り上げ、測定の不確かさの算出について、参考例を示すものである。

なお、本ガイドは、あくまでも、測定の不確かさについての理解を深めるための参考例であり、不確かさの算出をここに示す方法に限定しているものではない。

1. 適用範囲

このガイドは、JIS S 3200-7「水道用器具 浸出性能試験方法における金属分析」の附属書 1「金属類等の分析方法」から 5.2 a)に規定された「誘導結合プラズマ/質量分析(ICP/MS)装置による金属測定」を用いて、水道用器具から浸出した金属類の分析方法における、測定の不確かさを算出するときの事例である。

2. 測定の不確かさの要因

一般に、測定の不確かさの要因を考えるときは、測定の仕様、方法の妥当性、測定のトレーサビリティ等を考慮することが必要である。

例えば、このガイドで取り上げるような化学分析では、多くの場合、質量測定、温度測定、体積測定のような物理測定を含んでおり、これらの測定結果は、不確かさに大きな影響を与えることも多い。また、特定のサンプルの準備、抽出、化学反応などが試験法に含まれていることも多く、それらについては、何らかのバイアス補正が必要になることも少なくない。いずれにせよ、分析過程において不確かさ要因が多数含まれており、それらの要因が不確かさに大きな影響を与える場合は、的確に不確かさの要因を評価する必要がある。ときには難しい判断に迫られることもあるが、客観的な証拠とそれまでの経験に基づかなければならない。

3. 不確かさの要因分析と算出の実例

(1) カテゴリー分類

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

ISO/IEC 17025 の要求事項に基づき、認定センターでは、「JNLA の試験における測定不確かさの適用に関する方針」を作成し、不確かさを分類している。この方針により JNLA 登録試験事業者が行う試験は、Ⅰ類（定性試験）、Ⅱ類(定量試験 A)又はⅢ類（定量試験 B）に分類される。

このガイドで取り上げる JIS S 3200-7 附属書 1 5.2 a) に規定された「誘導結合プラズマ/質量分析(ICP/MS)装置による金属測定」では、試験結果は数値として表現され、数式モデルとして不確かさを表現できる。そのため、Ⅲ類として分類されることになる。

(2) 不確かさの評価方法

このガイドで取り上げる JIS S 3200-7 附属書 1 5.2 a) に規定された「誘導結合プラズマ/質量分析(ICP/MS)装置による金属測定」では、前処理から試料液の測定に至るまでの間に、サンプルの作成とその測定を繰り返す中に、試験方法のばらつきや試料自体のばらつきなど、さまざまな不確かさ要因を含んでいる。

不確かの評価は、要因の抽出と算出方法によって決められるため、まずは、経験的に考えられる不確かさに影響すると思われる全ての要因を列挙することから始まるが、列挙された要因を全て評価するものではなく、それぞれの要因の影響について評価したうえで、その中から主要な要因を選び出すことが一般的である。具体的には、特性要因図（フィッシュボーン図）を作成したうえで、評価の過程や特性と要因との関係を分析することが多い。

抽出された要因は、それぞれの要因ごとに不確かさが分析され、バジェット表(バジェットシート)を用いて合成され、最終的に、一連の試験における測定の不確かさとして算出される。

(2) 不確かさの算出の実例

以下に、認定センターが、平成１８年に委託調査として実施した「工業標準化法 JNLA 制度における 測定の不確かさの推定及び技能試験用試料開発に係る調査 水道用器具－浸出性能試験方法 JIS S 3200-7」(社団法人日本水道協会 品質認証センター 川口試験所) を引用し、実際に不確かさを算出した事例を示す。なお、同調査の報告書には、測定の不確かさと技能試験用試料の開発についての記載があるが、そのうち、ICP/MS による金属類の測定の不確かさの推定手順におけるクロム(Cr)の測定の例を引用する。

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

以下、引用文献から抜粋　（社団法人日本水道協会、pp 9/66 ～ 26/66、 平成 19 年 2 月）

5.浸出試験における測定の不確かさの調査（ICP/MS による金属類の測定の不確かさ）

下記の不確かさの調査は、2004～2005 年に当試験所で行った ICP/MS による金属類の測定の不確かさの結果を整理したものである。

5.1.測定操作の概要

試験方法は「JIS S 3200-7 附属書 1(規定)金属類等の分析方法」による。

装置は、SII 製　ICP/MS　SPQ9000 を使用した。

前処理は「JIS S 3200-7 附属書 1(規定)金属類等の分析方法 5.4.1」を準用した。

JIS では、「検水 100 mL に硝酸を加え、液量が 90 mL 以下になるまで静かに加熱する。放冷後、水と混合内標準液 10 mL とを加えて 100 mL とする。」となっている。今回は操作を簡便にするため、検水 10 mL をポリプロピレン管（以下 PP 管）に移し、硝酸を 0.1 mL 加え、加熱用アルミブロックにて 105℃、1時間加熱した。また内標準液は、ICP/MS が自動注入する装置のため（オンライン添加）、前処理では加えない。

図 5-1. ICP/MS による金属類の分析方法フロー

前処理
- ↓試料液を10mL、PP管に分取
- ↓硝酸0.1mL添加
- ↓加熱用ｱﾙﾐﾌﾞﾛｯｸで105℃／1時間加熱

標準液調製
- 詳細は、6.4.3.実験前準備に記載
- 検量線用標準液 ： クロム(Cr)0～50 μg/L，亜鉛(Zn)0～200 μg/L，鉛(Pb)0～20 μg/L，
- 内標準液 ： スカンジウム(Sc)5 μg/L，タリウム(Tl)5 μg/L

検量線作成
- ↓標準液の質量数及び内標準の質量数のイオン強度測定
- ↓標準液／内標準の強度比＝計数率(cps)算出
- ↓濃度と計数率の関係を求める(検量線作成)

$$y_s(\text{計数率}) = \beta \times x_s(\text{濃度}) + \alpha$$

試料液測定
- ↓試料液、浸出液ブランクの質量数及び内標準の質量数のイオン強度測定
- ↓試料液／内標準の計数率(cps)算出
- ↓浸出液ブランク／内標準の計数率(cps)算出
- ↓検量線を使い、計数率から試料液、浸出液ブランクの濃度を算出

$$x_u(\text{濃度}) = \frac{[y_u(\text{計数率}) - \alpha]}{\beta}$$

標準液	質量	内標準	質量
Cr	52	Sc	45
Zn	66	Sc	45
Pb	108	Tl	205

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

5.2.不確かさの要因

不確かさの要因を図 5-2 に示す。

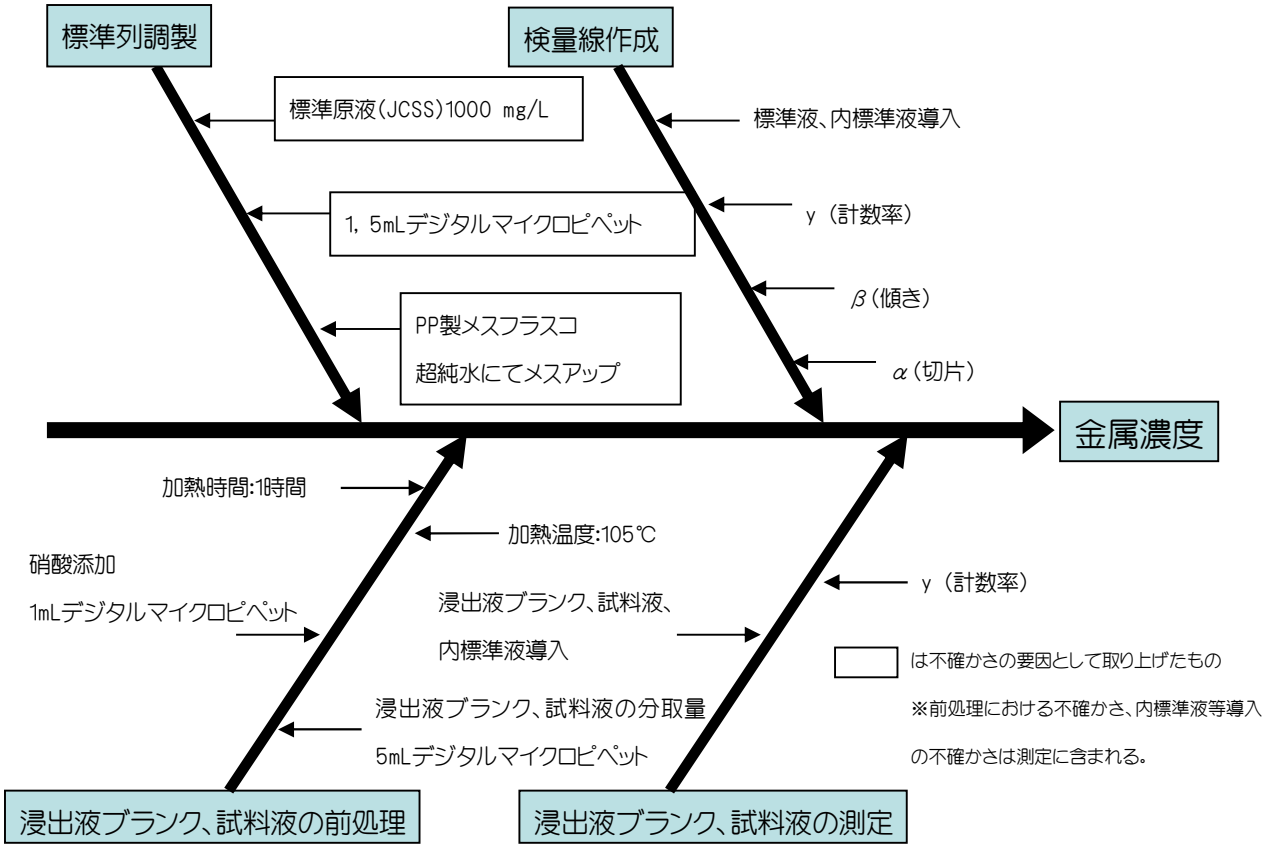


図 5-2. ICP/MS による金属測定の特性要因図

器具は以下のものを使用した。

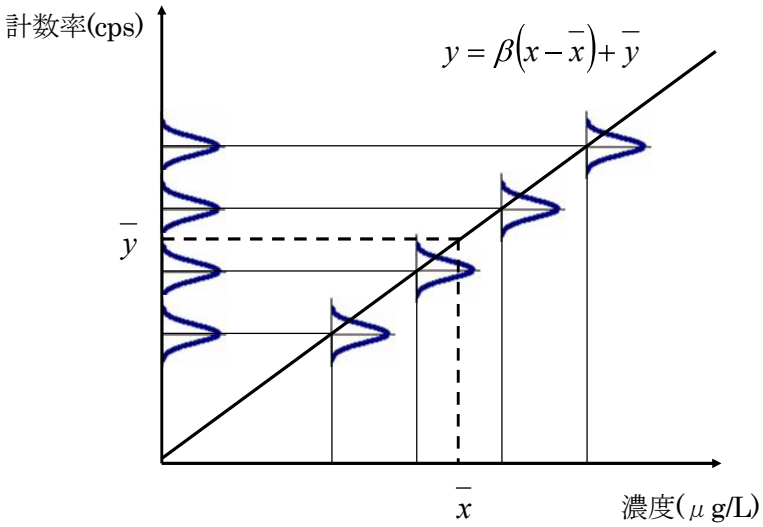
表 5-2. 使用器具

使用器具	メーカー名	製品名	製品コード
1 mL デジタル マイクロピペット	㈱ユニフレックス	メカトロペット・カルテット	7100240
5 mL デジタル マイクロピペット	BIOHIT	プロライン電子・シングル チャンネル・ピペッター	710500
100 mLPP 製 メスフラスコ	ナルジュ ヌンク インターナショナル㈱	NALGENE メスフラスコ	4000-0100

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

5.3.数式モデルと不確かさの誘導

検量線は「JIS S 3200-7 附属書 1(規定)金属類等の分析方法 5.5」に従って、最小二乗法により作成する。検量線の数式を下に示す。



$$y=\beta x+\alpha \quad (1.\ 1)$$

y :標準液の計数率
β :検量線の傾き
x :標準液の金属濃度（μg/L）
α :検量線の y 切片

(1. 1)式は $(\bar{x},\bar{y})$を通る直線なので、次式のように表せる。

$$y=\beta(x-\bar{x})+\bar{y} \quad (1.\ 2)$$

(1. 1)式では、αとβには相関があるため、不確かさの求め方は複雑になる。
一方、(1. 2)式では、$\bar{y}$とβには相関がないため、不確かさの求め方は簡単になる。
※[飯塚幸三監修,今井秀孝訳，計測における不確かさの表現のガイド，(財)日本規格協会]参照

図 5-1 で示したように、JIS S 3200-7 の試験方法では、結果は未知試料の濃度x_uから浸出液 Blank の濃度x_Bを差し引いて結果x_{out}とするため、次式で表せる。

$$x_{out}=x_u-x_B \quad (1.\ 3)$$ ※下付きの u は unknown を、Bは浸出液 Blank を表す。

また、未知試料、浸出液 Blank の濃度を(1. 2)式を用いて表すと、

$$x_u=\frac{y_u-\bar{y}}{\beta}+\bar{x} \quad (1.\ 4) \qquad x_B=\frac{y_B-\bar{y}}{\beta}+\bar{x} \quad (1.\ 5)$$

y_u :未知試料の計数率　　y_B :浸出液 Blank の計数率

(1. 4)式、(1. 5)式を(1. 3)式に代入すると、

$$x_{out}=x_u-x_B=\left(\frac{y_u-\bar{y}}{\beta}+\bar{x}\right)-\left(\frac{y_B-\bar{y}}{\beta}+\bar{x}\right)=\frac{y_u-y_B}{\beta} \quad (1.\ 6)$$

(1. 6)式に不確かさの伝播則を適用すると

$$u^2(x_{out})=\left[\frac{\partial x_{out}}{\partial y_u}\right]^2 u^2(y_u)+\left[\frac{\partial x_{out}}{\partial y_B}\right]^2 u^2(y_B)+\left[\frac{\partial x_{out}}{\partial \beta}\right]^2 u^2(\beta) \quad (1.\ 7)$$

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

ここで $\frac{\partial x_{out}}{\partial y_u}=\frac{1}{\beta}$ $\frac{\partial x_{out}}{\partial y_B}=-\frac{1}{\beta}$ $\frac{\partial x_{out}}{\partial \beta}=-\frac{y_u-y_B}{\beta^2}$ であるので、(1. 7)式を置き換えると、

$$u^2(x_{out})=\left(\frac{1}{\beta}\right)^2 u^2(y_u)+\left(-\frac{1}{\beta}\right)^2 u^2(y_B)+\left(-\frac{y_u-y_B}{\beta^2}\right)^2 u^2(\beta) \quad (1.\ 8)$$

また y_u と y_B のばらつきを表す $u^2(y_u)$ と $u^2(y_B)$ は残差の二乗平均 $u^2(y)$ と等しいとすると、

$$u^2(y_u)=u^2(y_B)=u^2(y) \quad (1.\ 9)$$

β の分散は次式で表せる。この式は傾きの不確かさを表す。

$$u^2(\beta)=\frac{u^2(y)}{\sum(x_i-\bar{x})^2} \quad (1.10)$$

(1. 9)式と(1.10)式を(1. 8)式に代入すると、

$$u^2(x_{out})=\frac{u^2(y)}{\beta^2}+\frac{u^2(y)}{\beta^2}+\frac{(y_u-y_B)^2}{(\beta^2)^2}\cdot\frac{u^2(y)}{\sum(x_i-\bar{x})^2}$$

$$u^2(x_{out})=\frac{u^2(y)}{\beta^2}\left\{2+\frac{(y_u-y_B)^2}{\beta^2\cdot\sum(x_i-\bar{x})^2}\right\} \quad (1.11)$$

(1.11)式は各濃度の繰り返し測定をしない場合である。また、x の不確かさは、検量線の相関係数が 0.99～0.9999 とほぼ直線と見なせるため、考慮しなくても問題ないと考えられる。

ここで傾き β は次式で計算する。

$$\beta=\frac{\sum(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sum(x_i-\bar{x})^2}$$

$$\beta=\frac{\sum x_i y_i-\{(\sum x_i\sum y_i)/n\}}{\sum {x_i}^2-\{(\sum x_i)^2/n\}} \quad (1.12)$$

y の分散は次式で表せる。

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

$$u^2(y)=\frac{\sum\left\{y_i-\beta\left(x_i-\bar{x}\right)-\bar{y}\right\}^2}{n-2} \quad (1.13)$$

nデータの数（標準液の濃度段階数）

5.4.Cr 測定の不確かさ

5.4.1.Cr 検量線による測定濃度の不確かさ

Cr 測定の場合について以下に述べる。

はじめに、傾きβを求める。下に Cr 検量線用標準液の濃度と計数率を示し、計算に必要な値を算出した。

表 5-4a.Cr 検量線用標準液の濃度と計数率及び計算結果

STD	濃度 x_i (μg/L)	計数率 y_i (cps)	x_i^2	x_iy_i
1	0.0000	0.0963	0.0000	0.0000
2	0.5010	0.1824	0.2510	0.0914
3	1.0020	0.2545	1.0040	0.2550
4	2.5050	0.5082	6.2750	1.2730
5	5.0100	0.9287	25.1001	4.6526
6	10.0600	1.6395	101.2036	16.4936
7	25.0500	3.9993	627.5025	100.1822

$\sum x_i$	44.1280	$\sum y_i$	7.6088	$\sum x_i^2$	761.3362	$\sum x_iy_i$	122.9477
$(\sum x_i)/n=\bar{x}$	6.3040	$(\sum y_i)/n=\bar{y}$	1.0870	$\frac{(\sum x_i^2)}{n}$	108.7623	$\frac{(\sum x_iy_i)}{n}$	17.5640
$(\sum x_i)^2$	1947.2804	$\sum x_i\sum y_i$	335.7609		$n=7$		
$\frac{(\sum x_i)^2}{n}$	278.1829	$\frac{(\sum x_i\sum y_i)}{n}$	47.9658				

よって傾きβは、(1.12)式に囲みの数値を代入する。

$$\beta=\frac{\sum x_iy_i-\left\{\left(\sum x_i\sum y_i\right)/n\right\}}{\sum x_i^2-\left\{\left(\sum x_i\right)^2/n\right\}}=\frac{122.9477-47.9658}{761.3362-278.1829}=0.1552$$

ちなみに傾きβの不確かさは、(1.10)式に後で求める数値を代入して求める。

$$u(\beta)=\sqrt{\frac{u^2(y)}{\sum\left(x_i-\bar{x}\right)^2}}=\sqrt{\frac{0.0006}{483.1533}}=0.0011$$

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

次に yの分散を求める。

表 5-4b. Cr 検量線用標準液の濃度と計数率及び計算結果

STD	濃度 x_i （μg/L）	計数率 y_i （cps）	$\{y_i-\beta(x_i-\bar{x})-\bar{y}\}^2$	$(x_i-\bar{x})^2$
1	0.0000	0.0963	0.0002	39.7404
2	0.5010	0.1824	0.0000	33.6748
3	1.0020	0.2545	0.0001	28.1112
4	2.5050	0.5082	0.0001	14.4324
5	5.0100	0.9287	0.0018	1.6744
6	10.0600	1.6395	0.0009	14.1075
7	25.0500	3.9993	0.0000	351.4125
合計	44.1280	7.6088	0.0031	483.1533
平均	6.3040	1.0870		

よって、yの分散は、(1.13)式に囲みの数値を代入する。

$$u^2(y)=\frac{\sum\{y_i-\beta(x_i-\bar{x})-\bar{y}\}^2}{n-2}=\frac{0.0031}{7-2}=0.0006\ CPS$$

最後に、最終的に求める x_{out}の不確かさを求める。

ここで、未知試料及び浸出液 Blank の計数率は、表 5-4c に示すデータを使用する。

表 5-4c.試料の計数率

計数率(cps)	
未知試料	浸出液 Blank
0.8665	0.1434

(1.11)式に、 $u^2(y)=0.0006$ $\beta=0.1552$ $y_u=0.8665$

$y_B=0.1434$ $\sum(x_i-\bar{x})^2=483.1533$ を代入する。

$$u^2(x_{out})=\frac{u^2(y)}{\beta^2}\left\{2+\frac{(y_u-y_B)^2}{\beta^2\cdot\sum(x_i-\bar{x})^2}\right\}$$

$$u^2(x_{out})=\frac{0.0006}{0.1552^2}\left\{2+\frac{(0.8665-0.1434)^2}{0.1552^2\times483.1533}\right\}=0.0509$$

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

求める x_{out} の不確かさは、

$$u(x_{out}) = \sqrt{0.0509} = 0.2257\ \mu g/L$$

拡張不確かさは、包含計数 k=2 として

$$U_u = k \cdot u(x_{out}) = 2 \times 0.2257\ \mu g/L = 0.4514\ \mu g/L$$

x_{out} の濃度は、(1. 6)式に　$y_u = 0.8665$　$y_B = 0.1434$ $\beta = 0.1552$　を代入する。

$$x_{out} = x_u - x_B = \left(\frac{y_u - \bar{y}}{\beta} + \bar{x} \right) - \left(\frac{y_B - \bar{y}}{\beta} + \bar{x} \right) = \frac{y_u - y_B}{\beta}$$

$$x_{out} = \frac{0.8665 - 0.1434}{0.1552} = 4.6591\ \mu g/L$$

結果の表示（Cr 測定）

$$x_{out} \pm U_u = 4.66\ \mu g/L \pm 0.45\ \mu g/L \quad (k = 2)$$

相対の拡張不確かさ

$$U_u = \frac{0.45\ \mu g/L}{4.66\ \mu g/L} = 0.097\ \mathrm{RSD} = 9.7\%$$

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

12 ページにおいて標準液の濃度 x は考慮しないと述べたが、最近では試料の測定の不確かさを求める場合に、標準液の不確かさを合成する例がみられる。そこで、例に倣い標準液の不確かさを求め、先ほど求めた検量線の不確かさと合成してみる。以下の計算の過程を四角枠で囲っている。

5.4.2.Cr 標準液の濃度の不確かさ

5.4.2.1.Cr 標準液調製の数式モデル

Cr 検量線用標準液の調製を数式で表す。標準液の調製は使用する器具の違いから一番低濃度の標準液と一番高濃度の標準液について数式で表した。

$$CrSTD0.501\ \mu g/L = 1002\ mg/L_{JCSS} \times \frac{10\ mL_{5mLDMP}}{100\ mL_{PPF}} \times \frac{0.5\ mL_{1mLDMP}}{100\ mL_{PPF}} \times \frac{0.1\ mL_{1mLDMP}}{100\ mL_{PPF}} \quad (2.\ 1)$$

$$CrSTD50.1\ \mu g/L = 1002\ mg/L_{JCSS} \times \frac{10\ mL_{5mLDMP}}{100\ mL_{PPF}} \times \frac{0.5\ mL_{1mLDMP}}{100\ mL_{PPF}} \times \frac{10\ mL_{5mLDMP}}{100\ mL_{PPF}} \quad (2.\ 2)$$

※標準液 10 mL は 5 mL デジタルマイクロピペットで 2 回分取した。

ここで求めるべき不確かさは、以下の4つである。

① 標準原液の相対不確かさ: $u_{Cr,JCSS}$

② 1mL デジタルマイクロピペットの分取の相対不確かさ: u_{1mLDMP}

③ 5mL デジタルマイクロピペットの分取の相対不確かさ: u_{5mLDMP}

④ 100mLPP 製メスフラスコのメスアップの相対不確かさ: $u_{100mLPPF}$

よって求めるべき標準液の不確かさを、$u_{CrSTD○○\mu g/L}$とすると、

(2. 1), (2. 2)式より

$$u_{CrSTD\ 0.5or50\ \mu g/L}{}^2 = u_{Cr,JCSS}{}^2 + u_{5mLDMP}{}^2 + u_{100mLPPF}{}^2 + u_{1mLDMP}{}^2 + u_{100mLPPF}{}^2 + u_{1or5mLDMP}{}^2 + u_{100mLPPF}{}^2$$

(2. 3)

5.4.2.2.Cr 標準液の調製方法

標準液の調製には 1mL, 5mL ﾃﾞｼﾞﾀﾙﾏｲｸﾛﾋﾟﾍﾟｯﾄ(以下 DMP)と 100mlPP 製メスフラスコを使用した。

Cr 標準原液 1000 mg/L(JCSS) ⇒ Cr 標準液 100 mg/L ⇒ Cr 標準液 0.5 mg/L

⇒ Cr 検量線用標準液 0 ～ 50 ug/L

表5-4e. Cr標準液の調製

種類	Cr標準原液 1000mg/L	Cr標準液 100mg/L	Cr標準液 0.5mg/L	Cr検量線濃度段階(ug/L)							
				0	0.5	1	2.5	5	10	25	50
DMP採取液量(mL)	-	10	0.5	0	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10
PPﾒｽﾌﾗｽｺ(mL)	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
不確かさ	証明書	希釈に用いるDMP及びフラスコ									

※標準液の濃度は、表中の濃度にファクター(f=1.002)をかけたものである。

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

5.4.2.3.標準原液、使用器具等の不確かさ

①Cr 標準原液 1000 mg/L の相対不確かさ

JCSS 証明書の値付け結果 1002 mg/L，不確かさ±0.6% (k=2)より相対不確かさは、

0.6%÷2 = 0.3% = 0.003

$$u_{Cr,JCSS} = 0.003\ \mathrm{RSD}$$

②1mLDMP の分取の相対不確かさ: u_{1mLDMP}

1mLDMP の相対不確かさ$\left(u_{1mLDMP}\right)$ は、DMP の仕様書に書かれた「正確度」(ほぼ検定に相当する)より求めた絶対不確かさ $\left(u_{1mLDMPc}\right)$ と、10 回の分取の繰り返しより求めた絶対不確かさ $\left(u_{1mLDM\,\mathrm{Pr}}\right)$ と、試験室の温度の影響の絶対不確かさ $\left(u_{1mLDMPt}\right)$ を合成し、相対値にしたものとする。

$$u_{1mLDMP} = \frac{\sqrt{{u_{1mLDMPc}}^2 + {u_{1mLDM\,\mathrm{Pr}}}^2 + {u_{1mLDMPt}}^2}}{1\ \mathrm{mL}} \quad (2.\ 4)$$

※下付きの c は calibration、r は repetition、t は temperature を表す。

②-1 DMP の仕様書に書かれた「正確度」より求めた絶対不確かさ $\left(u_{1mLDMPc}\right)$

カタログより、この DMP の仕様書に記載された「正確度」は、表 5-4f となっている。

表5-4f.デジタルマイクロピペットの仕様

DMP容量	正確度(CV)	
	フルスケール	フルスケールの10%
1mL	0.5%	1.5%
5mL	0.5%	0.8%

今回は 1mLDMP を使用して 0.25，0.5，0.75 mL を量り取るため、仕様は 1.5%を採用した。

1 mL 吐出の場合不確かさは矩形分布と仮定すると、1 mL×1.5%(=0.015)/√3 = 0.0087 mL になる。

$$u_{1mLDMPc} = 0.0087\ \mathrm{mL}$$

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

②-2　10 回の分取の繰り返しより求めた絶対不確かさ　$\left(u_{1mLDM\,\mathrm{Pr}}\right)$

DMP の容量は、DMP で一定容量超純水を採取し、吐出させ、その吐出された水を容量と仮定する。また、水の容量は、水の重量と同一であると仮定する。

方法:吐出水（超純水）の蒸発を防ぐための受け皿としてメスフラスコを用いた。メスフラスコを天秤にのせ、超純水を DMP にて 1mL 取り、超純水の重量を測定する。これをそれぞれ 10 回ずつ行う。測定結果は表 5-4g に示す。

天秤 ： SHIMADZU 社製 AUW320 （σ ≦0.15 mg）

※天秤の不確かさσ ≦0.00015 g は繰り返しの不確かさ 0.0011 g に比べて小さいため考慮しない。

超純水水温 ： 18℃

表 5-4 g より繰り返しの絶対不確かさは 0.0011g （=mL）であった。

$$u_{1mLDM\,\mathrm{Pr}} = 0.0011\ \mathrm{mL}$$

表5-4g. 1mLﾃﾞｼﾞﾀﾙﾏｲｸﾛﾋﾟﾍﾟｯﾄの繰り返しの不確かさ(2005/11/14測定)

	0.25mL吐出	0.5mL吐出	0.75mL吐出	1mL吐出
①	0.2494	0.5000	0.7462	0.9939
②	0.2491	0.4992	0.7459	0.9937
③	0.2494	0.4989	0.7467	0.9944
④	0.2496	0.4991	0.7466	0.9942
⑤	0.2490	0.4991	0.7463	0.9952
⑥	0.2498	0.5001	0.7496	0.9942
⑦	0.2493	0.4997	0.7486	0.9968
⑧	0.2496	0.4984	0.7469	0.9963
⑨	0.2493	0.4983	0.7466	0.9957
⑩	0.2496	0.4988	0.7454	0.9962
平均	0.249	0.499	0.747	0.995
標準偏差	0.0002	0.0006	0.0012	0.0011
変動係数	0.094	0.117	0.161	0.107
不確かさ				
仕様	0.0022	0.0043	0.0065	0.0087
繰り返し	0.0002	0.0006	0.0012	0.0011
温度補正	0.00006	0.00012	0.00018	0.00024
合成不確かさ	0.00221	0.00434	0.00661	0.00877
相対不確かさ	0.0088	0.0087	0.0088	0.0088

単位:g

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

②-3　試験室の温度の影響の絶対不確かさ $\left(u_{1mLDMPt}\right)$

検定時の温度と測定時の温度差が 2℃(20-18℃)であり、水の膨張率が 2.1×10^{-4}/℃なので、1 mL×2℃×2.1×10^{-4} = 0.00042 mL となる。矩形分布と仮定して 0.00042/√3 = 0.00024 mL が標準偏差と考えられる。

$$u_{1mLDMPt} = 0.00024\ \mathrm{mL}$$

これらの不確かさを合成すると、

(2. 4)式に代入

$$u_{1mLDMP} = \frac{\sqrt{\mathrm{u}_{1mLDMPc}{}^{2} + u_{1mLDM\,\mathrm{Pr}}{}^{2} + u_{1mLDMPt}{}^{2}}}{1\ \mathrm{mL}}$$

$$= \frac{\sqrt{0.0087_{(1mLDMPc)}{}^{2} + 0.0011_{(1mLDM\,\mathrm{Pr})}{}^{2} + 0.00024_{(1mLDMPt)}{}^{2}}}{1\ \mathrm{mL}}$$

$$= \frac{0.00877\ \mathrm{mL}}{1\ \mathrm{mL}} = 0.0088\ \mathrm{RSD}$$

同様に 1mLDMP を使用して、0.25 mL，0.5 mL，0.75 mL 吐出させた場合の不確かさを表 5-4g の下段に示す。表 5-4g より、どの容量を吐出させても不確かさに違いがないため、1mLDMP を使用した場合の相対不確かさは 0.0088 とする。

<u>1mLDMP の分取の相対不確かさ:0.0088</u>

$$u_{1mLDMP} = 0.0088\ \mathrm{RSD}$$

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

③5mLDMP の分取の相対不確かさ: (u_{5mLDMP})

5mLDMP の相対不確かさ u_{5mLDMP} は、DMP の仕様書に書かれた「正確度」(ほぼ検定に相当する)より求めた絶対不確かさ $(u_{5mLDMPc})$ と、10 回の分取の繰り返しより求めた繰り返しの絶対不確かさ $(u_{5mLDM\,Pr})$ と、試験室の温度の影響の絶対不確かさ $(u_{5mLDMPt})$ を合成し、相対値にしたものとする。

$$u_{5mLDMP} = \frac{\sqrt{{u_{5mLDMPc}}^2 + {u_{5mLDM\,Pr}}^2 + {u_{5mLDMPt}}^2}}{5\ \mathrm{mL}} \quad (2.\ 5)$$

③-1 DMP の仕様書に書かれた「正確度」より求めた絶対不確かさ $(u_{5mLDMPc})$

表 5-4f の仕様から 0.8%とし矩形分布と仮定すると、5 mL×0.8%(=0.008)/√3 = 0.0231 mL になる。

$$u_{5mLDMPc} = 0.0231\ \mathrm{mL}$$

③-2 10 回の分取の繰り返しより求めた絶対不確かさ $(u_{5mLDMPt})$

DMP の容量は、DMP で一定容量超純水を採取し、吐出させ、その吐出された水を容量と仮定する。また、水の容量は、水の重量と同一であると仮定する。

方法:吐出水(超純水)の蒸発を防ぐための受け皿としてメスフラスコを用いた。メスフラスコを天秤にのせ、超純水を DMP にて 5 mL 取り、超純水の重量を測定する。これをそれぞれ 10 回ずつ行う。測定結果は表 5-4h に示す。

天秤 ： SHIMADZU 社製 AUW320 （$\sigma \leqq 0.15$ mg）

※天秤の不確かさ$\sigma \leqq 0.00015$ g は繰り返しの不確かさ 0.0034 g に比べて小さいため考慮しない。

超純水水温 ： 19℃

表 5-4h より繰り返しの不確かさは 0.0034 g (= mL)であった。

$$u_{5mLDM\,Pr} = 0.0034\ \mathrm{mL}$$

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

表5-4h. 5mLﾃﾞｼﾞﾀﾙﾏｲｸﾛﾋﾟﾍﾟｯﾄの繰り返しの不確かさ

	0.5mL吐出	2mL吐出	5mL吐出
①	0.4963	1.9792	4.9386
②	0.4965	1.9776	4.9405
③	0.4973	1.9798	4.9427
④	0.4981	1.9807	4.9419
⑤	0.4960	1.9815	4.9379
⑥	0.4965	1.9817	4.9368
⑦	0.4975	1.9795	4.9308
⑧	0.4979	1.9827	4.9356
⑨	0.4976	1.9774	4.9345
⑩	0.4972	1.9778	4.9376
平均	0.497	1.980	4.938
標準偏差	0.0007	0.0018	0.0034
変動係数	0.137	0.089	0.069
不確かさ			
仕様	0.0023	0.0092	0.0231
繰り返し	0.0007	0.0018	0.0034
温度補正	0.00006	0.00024	0.00061
合成不確かさ	0.00241	0.00941	0.02335
相対不確かさ	0.0048	0.0047	0.0047

単位:g

③-3　試験室の温度の影響の絶対不確かさ　$\left(u_{5mLDM\,\mathrm{Pr}}\right)$

補正時の温度と測定時の温度差が 1℃(20-19℃)であり、水の膨張率が 2.1×10^{-4}/℃なので、5 ml×1℃×2.1×10^{-4} = 0.00105 mL となる。矩形分布と仮定して 0.00105/√3 = 0.00061 mL が標準偏差と考えられる。

$$u_{5\mathrm{mLDMPt}} = 0.00061\ \mathrm{mL}$$

これらの不確かさを合成すると、

(2. 5)式に代入

$$u_{5mLDMP} = \frac{\sqrt{u_{5mLDMPc}^{\ 2} + u_{5mLDM\,\mathrm{Pr}}^{\ 2} + u_{5mLDMPt}^{\ 2}}}{5\ \mathrm{mL}}$$

$$= \frac{\sqrt{0.0231_{(5mLDMPc)}^{\ 2} + 0.0034_{(5mLDM\,\mathrm{Pr})}^{\ 2} + 0.00061_{(5mLDMPt)}^{\ 2}}}{5\ \mathrm{mL}}$$

$$= \frac{0.02335\ \mathrm{mL}}{5\ \mathrm{mL}} = 0.0047\mathrm{RSD}$$

同様に 5mLDMP を使用して、0.5 mL, 2 mL 吐出させた場合の不確かさを表 5-4h の下段に示す。表 5-4h より、0.5 mL を吐出させたときの不確かさが一番大きかったが、今回は 5mLDMP を使用して 0.5 mL 分取することはなかったので、5mLDMP の分取の相対不確かさは 0.0047 とする。

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

また、5mLDMP を 2 回使用して 10 mL 量り取る場合は以下の式になる。

$$u^2(5\ \mathrm{mL}\ 2\text{回分取}) = u^2(5\ \mathrm{mL}\text{分取}\ 1\text{回目}) + u^2(5\ \mathrm{mL}\text{分取}\ 2\text{回目}) + 2r \cdot u(5\ \mathrm{mL}\text{分取}\ 1\text{回目}) \cdot u(5\ \mathrm{mL}\text{分取}\ 2\text{回目})$$

相関係数 $r = 1$とすると、

$$u^2(5\ \mathrm{mL}2\text{回分取}) = u^2(5\ \mathrm{mL}\text{分取}1\text{回目}) + u^2(5\ \mathrm{mL}\text{分取}\ 2\text{回目}) + 2 \times 1 \times u(5\ \mathrm{mL}\text{分取}1\text{回目}) \cdot u(5\ \mathrm{mL}\text{分取}\ 2\text{回目})$$

$$= \{u(5\ \mathrm{mL}\text{分取}1\text{回目}) + u(5\ \mathrm{mL}\text{分取}\ 2\text{回目})\}^2$$

よって、5mLDMP を 2 回使用して 10 mL 量り取る場合の不確かさは、

$$u(5\ \mathrm{mL}2\text{回分取}) = u(5\ \mathrm{mL}\text{分取}1\text{回目}) + u(5\ \mathrm{mL}\text{分取}\ 2\text{回目})$$

$u(5\ \mathrm{mL}\text{分取}1\text{回目}) = u(5\ \mathrm{mL}\text{分取}\ 2\text{回目})$ と仮定すると、

$$u(5\ \mathrm{mL}2\text{回分取}) = 2 \cdot u(5\ \mathrm{mL}\text{分取})$$

1回分取したときの不確かさを 2 倍すればよい。繰り返し分取したときの不確かさを表 5-4i に示す。

表5-4i. 5000uLﾃﾞｼﾞﾀﾙﾏｲｸﾛﾋﾟﾍﾟｯﾄ繰り返し分取の不確かさ

分取量	5mL	10mL	15mL	20mL
分取回数	1	2	3	4
仕様	0.0231	-	-	-
繰り返し	0.0034	-	-	-
温度補正	0.0006	-	-	-
合成不確かさ	0.0234	0.0467	0.0701	0.0934
相対不確かさ	0.0047	0.0047	0.0047	0.0047

単位:mL

5mLDMP の分取の相対不確かさ:0.0047

$$u_{5mLDMP} = 0.0047\ \mathrm{RSD}$$

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

④100mlPP 製メスフラスコのメスアップの相対不確かさ: $u_{100mLPPF}$

100mLPP 製メスフラスコの相対不確かさ $\left(u_{100mLPPF}\right)$ は、メスフラスコの仕様書に書かれた「誤差」より求めた絶対不確かさ $\left(u_{100mLPPFc}\right)$ と、10 回の分取の繰り返しより求めた絶対不確かさ $\left(u_{10mLPPFr}\right)$ と、試験室の温度の影響の絶対不確かさ $\left(u_{100mLPPFt}\right)$ を合成し、相対値としたものとする。

$$u_{100mLPPF} = \frac{\sqrt{u_{100mLPPFc}{}^2 + u_{100mLPPFr}{}^2 + u_{100mLPPFt}{}^2}}{100\ \mathrm{mL}} \qquad (2.\ 6)$$

④-1 メスフラスコの仕様書に書かれた「誤差」より求めた絶対不確かさ $\left(u_{100mLPPFc}\right)$

使用したメスフラスコの仕様書に書かれている「誤差」は、100 mL±0.16 mL となっている。矩形分布と仮定すると、0.16 mL/√3 = 0.09 mL になる。

$$u_{100mLPPFc} = 0.092\ \mathrm{ml}$$

④-2 10 回のメスアップの繰り返しより求めた絶対不確かさ $\left(u_{10mLPPFr}\right)$

100mL メスフラスコの容量は DMP と同様に標線まで入れた水の重量と同一と仮定する。

方法:100mL メスフラスコの重量を、標線まで超純水を入れたときの重量から差し引き、容量とする。これを 10 回繰り返し測定する。結果を表 5-4j に示す。

メスフラスコ : NALGENE TC/TD 20℃ 土 0.16 mL

天秤 : SHIMADZU 社製:AUW320（σ ≦0.15 mg）

※天秤の不確かさσ ≦0.00015 g は繰り返しの不確かさ 0.026 g に比べて小さいため考慮しない。

超純水水温 : 21℃

表 5-4j より繰り返しの絶対不確かさは 0.026 g（= mL）であった。

$$u_{100mLPPFr} = 0.026\ \mathrm{ml}$$

表5-4 j. 100mLPP製メスフラスコの繰り返しの不確かさ

メスアップ後重量g	メスフラスコ重量g	水の重量g
120.7437	20.7643	99.9794
120.8045	20.8468	99.9577
121.2846	21.3116	99.9730
121.2798	21.2285	100.0513
121.0741	21.0758	99.9983
121.3825	21.3956	99.9869
121.1180	21.1457	99.9723
121.3027	21.2986	100.0041
121.2067	21.2354	99.9713
121.3173	21.3198	99.9975
	平均	99.989
	標準偏差	0.026
	変動係数	0.026

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

④-3　試験室の温度の影響の絶対不確かさ $\left(u_{100mLPPFt}\right)$

補正時の温度と測定時の温度差が 1℃（20-19℃）であり、水の膨張率が 2.1×10^{-4}/℃なので、100mL×1℃×2.1×10^{-4} = 0.021 mL となる。矩形分布と仮定して 0.021/√3 = 0.012 mL が標準偏差と考えられる。

$$u_{100mLPPFt} = 0.012 \text{ ml}$$

これらの不確かさを合成すると、

(2. 6)式に代入

$$u_{100mLPPF} = \frac{\sqrt{u_{100mLPPFc}{}^2 + u_{100mLPPF\,Pr}{}^2 + u_{100mLPPFt}{}^2}}{100 \text{ ml}}$$

$$= \frac{\sqrt{0.092_{(100mLPPFc)}{}^2 + 0.026_{(100mLPPFr)}{}^2 + 0.012_{(100mLPPFt)}{}^2}}{100 \text{ mL}}$$

$$= \frac{0.0962 \text{ ml}}{100 \text{ mL}} = 0.00096 \text{ RSD}$$

<u>100mLPP メスフラスコのメスアップの相対不確かさ</u>

$$u_{100mLPPF} = 0.00096 \text{ RSD}$$

5.4.2.4. Cr 検量線用標準液の濃度の相対不確かさ

Cr 標準液 0.5 μg/L の場合の不確かさを求めると、

(2. 3)式に代入

$$u_{CrSTD\,0.5\mu g/L} = \sqrt{u_{Cr,JCSS}{}^2 + u_{5mLDMP}{}^2 + u_{100mLPPF}{}^2 + u_{1mLDMP}{}^2 + u_{100mLPPF}{}^2 + u_{1mLDMP}{}^2 + u_{100mLPPF}{}^2}$$

$$= \sqrt{0.003^2 + 0.0047^2 + 0.00096^2 + 0.0088^2 + 0.00096^2 + 0.0088^2 + 0.00096^2}$$

$$= 0.0137 \text{ RSD}$$

Cr 標準液における濃度の相対不確かさを表 5-4k に示す。

表5-4k. Cr標準液の不確かさ

不確かさ	Cr標準原液 1000mg/L	Cr標準液 100mg/L	Cr標準液 0.5mg/L	Cr検量線濃度段階(ug/L) 0	0.5	1	2.5	5	10	25	50
前段階標準液	-	0.003	0.0057	-	0.0105						
DMP	-	0.0047	0.0088	-	0.0088				0.0047		
PPﾒｽﾌﾗｽｺ	-	0.00096									
合成相対不確かさ	0.003	0.0057	0.0105	0.0013	0.0137				0.0115		

検量線用標準液の相対不確かさは、0.0137 又は 0.0115 であるので、安全をみて大きいほうを採用する。

<u>Cr 検量線用標準液の濃度の相対不確かさ:0.0137</u>

$$u(CrSTD) = 0.0137 \text{ RSD}$$

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

5.4.3.Cr 標準液の不確かさと検量線の不確かさの合成

合成標準不確かさは、

Cr 検量線用標準液の濃度の相対不確かさ: $u(CrSTD) = 0.0137$ RSD

検量線による測定濃度の不確かさ:

$$u(x_{out}) = \frac{0.2257_{\mu g/L}}{4.6591_{\mu g/L}} = 0.0484 \text{ RSD}$$

それぞれの不確かさを合成したものとすると、

$$u(X) = \sqrt{u(CrSTD)^2 + u(x_{out})^2} = \sqrt{0.0137^2 + 0.0484^2} = 0.0503 \text{ RSD}$$

相対不確かさを濃度に換算する

$$u(X) = 4.6591\ \mu g/L \times 0.0503 \text{ RSD} = 0.2344\ \mu g/L$$

拡張不確かさは、包含係数 k=2 として

$$U_u = k \times u(X) = 2 \times 0.2344\ \mu g/L = 0.4685 \mu g/L$$

結果の表示

$$x_{out} \pm U_u = 4.66 \mu g/L \pm 0.47\ \mu g/L \quad (k = 2)$$

相対の拡張不確かさ

$$U_u = \frac{0.47\ \mu g/L}{4.66\ \mu g/L} = 0.101 \text{ RSD} = 10.1\%$$

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

5.4.4.バジェットシート

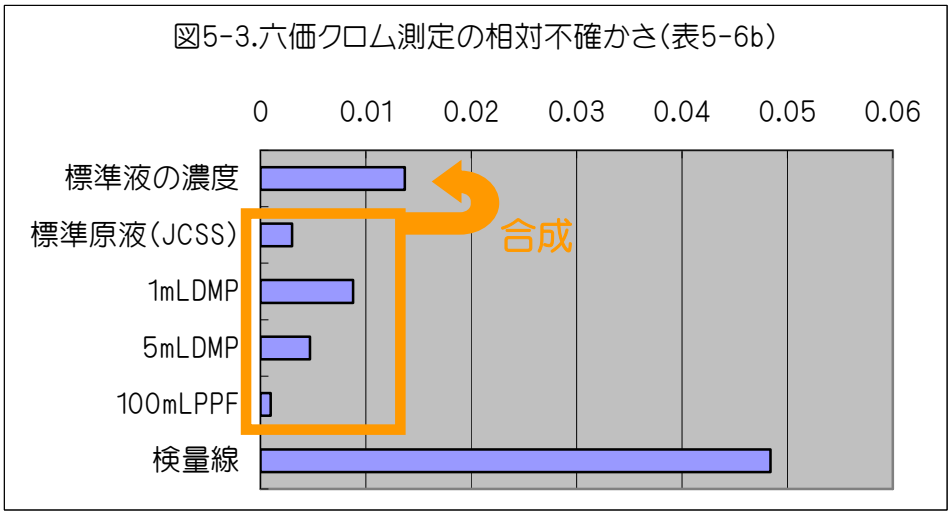
求めた不確かさをバジェットシートで示す。

表5-4l.バジェットシート（ICP/MSによる金属類の測定の不確かさ:六価クロム、検量線による測定濃度の不確かさのみ、試料濃度が4.66μg/Lのとき）

記号	不確かさの要因	値(±)	分布	除数	絶対標準不確かさ	相対標準不確かさ	備考
$u(x_{out})$	検量線による測定濃度の不確かさ				0.2257μg/L	0.2257μg/L/4.6591μg/L =0.0484	-
U	拡張不確かさ(k=2)					0.097	-

表5-4m.バジェットシート（ICP/MSによる金属類の測定の不確かさ:六価クロム、標準液の不確かさを足し込んだ場合、試料濃度が4.66μg/Lのとき）

記号	不確かさの要因	値(±)	分布	除数	絶対標準不確かさ	相対標準不確かさ	備考
$u(CrSTD)$	Cr検量線用標準液の濃度の不確かさ					0.0137	-
u_{Cr_JCSS}	Cr標準原液の不確かさ	0.6%	正規	2	0.3%	0.003	JCSS証明書
u_{1mLDMP}	1mLﾃﾞｼﾞﾀﾙﾏｲｸﾛﾋﾟﾍﾟｯﾄの不確かさ				0.0088mL	0.0088	-
$u_{1mLDMPc}$	1mLDMPの「正確度」より求めた不確かさ	1.5%	矩形	√3	1mL×0.015／√3 =0.0087mL		仕様書より
$u_{1mLDMPr}$	1mLDMPの繰り返しの不確かさ	0.0011g(=mL)	-	-	0.0011mL		10回繰り返し
$u_{1mLDMPt}$	試験室の温度の影響の不確かさ	1mL×2℃×2.1×10^{-4} =0.00042mL	矩形	√3	0.00024mL		化学辞典より
u_{5mLDMP}	5mLﾃﾞｼﾞﾀﾙﾏｲｸﾛﾋﾟﾍﾟｯﾄの不確かさ				0.02335mL	0.0047	-
$u_{5mLDMPc}$	5mLDMPの「正確度」より求めた不確かさ	0.8%	矩形	√3	5mL×0.008／√3 =0.0231mL		仕様書より
$u_{5mLDMPr}$	5mLDMPの繰り返しの不確かさ	0.0034g(=mL)	-	-	0.0034mL		10回繰り返し
$u_{5mLDMPt}$	試験室の温度の影響の不確かさ	5mL×1℃×2.1×10^{-4} =0.00105mL	矩形	√3	0.00061mL		化学辞典より
$u_{100mLPPF}$	100mLPP製ﾒｽﾌﾗｽｺの不確かさ				0.096mL	0.00096	-
$u_{100mLPPFc}$	100mLPPFの「誤差」より求めた不確かさ	0.16mL	矩形	√3	0.016／√3 =0.092mL		仕様書より
$u_{100mLPPFr}$	100mLPPFの繰り返しの不確かさ	0.026g(=mL)	-	-	0.026mL		10回繰り返し
$u_{100mLPPFt}$	試験室の温度の影響の不確かさ	100mL×1℃×2.1×10^{-4} =0.021mL	矩形	√3	0.012mL		化学辞典より
$u(x_{out})$	検量線による測定濃度の不確かさ				0.2257μg/L	0.2257μg/L/4.6591μg/L =0.0484	-
$u(X)$	合成標準不確かさ					$(0.0137^2+0.0484^2)^{1/2}$ =0.0503	-
U	拡張不確かさ(k=2)					0.101	-



このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

<引用文献>

- 「工業標準化法 JNLA 制度における 測定の不確かさの推定及び技能試験用試料開発に係る調査 水道用器具－浸出性能試験方法 JIS S 3200-7」報告書 9/66－26/66 ページ(社団法人日本水道協会 品質認証センター 川口試験所), 平成 19 年 2 月.

<参考文献>

- ISO/IEC 17025 *General requirements for the competence of testing and calibration laboratorie*s, International organization for standardization, 2005 May.
- 「JNLA の試験における測定の不確かさの適用に関する方針」 独立行政法人製品評価技術基盤機構 認定センター, 2004 年 5 月.
- JIS S 3200-7:2004「水道用器具 浸出性能試験方法における金属分析」 日本工業標準調査会, 2004 年 3 月.
- *Guide to the expression of uncertainty in measurement*, BIPM ,IEC, IFSS, ISO, INPAC, INPAP, OIML, International organization for standardization, 1995.
- 「計測における不確かさの表現ガイド」 飯塚幸三監修, 今井秀孝他訳, 財団法人日本規格協会, 1996 年 11 月.

以上

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

改正ポイント

主な改正内容

◆組織改編に伴う名称の変更等

内容の変更を伴う改正か所には、下線を付しています。

以上

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。