

平成 18 年度工業標準化法 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－浸出性能性能試験方法 JIS S 3200-7

報告書

平成 19 年 2 月

社団法人日本水道協会

品質認証センター 川口試験所

## ～ 目次 ～

<b>1.事業目的</b> .....	3
<b>2 事業概要</b> .....	3
<b>3.業務の実施について</b> .....	3
3.1.実施体制.....	3
3.2.受託期間.....	4
3.3.実施計画.....	4
<b>4.受託調査における基本的な考え方</b> .....	4
4.1.浸出操作.....	5
4.2.分析操作.....	8
<b>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)</b> .....	9
5.1.測定操作の概要.....	9
5.2.不確かさの要因.....	10
5.3.数式モデルと不確かさの誘導.....	11
5.4.Cr 測定の不確かさ.....	13
5.5.Zn 測定の不確かさ.....	27
5.6.Pb 測定の不確かさ.....	33
<b>6.技能試験用試料の開発</b> .....	39
6.1.検体の種類.....	39
6.2.試験項目.....	40
6.3.不確かさの要因の選定.....	40
6.4.実験操作 1.....	41
6.5.結果と考察 1.....	48
6.6.技能試験用試料の仕様(案).....	55
6.7.実験操作 2.....	55
6.8.結果と考察 2.....	59
<b>7.まとめ</b> .....	65
7.1.技能試験用試料の開発(仕様案).....	65
7.2.今後の課題.....	65
<b>参考文献</b> .....	65

## 1.事業目的

給水関連分野の「水道用器具－浸出性能試験方法 JIS S 3200-7」に従って JIS 規格製品の試験をした場合における「測定の不確かさの推定」について調査し、結果は一般に分かりやすい形で事例としてまとめること、及びこの調査結果をもとに技能試験用の試験試料の開発に関わる調査を行うこと。

## 2 事業概要

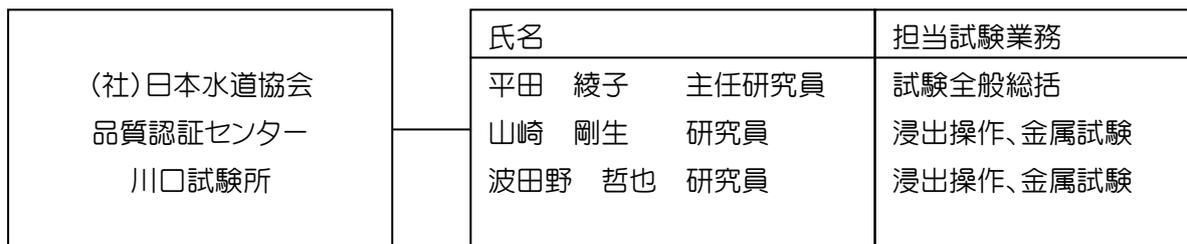
JIS 規格品のステンレス鋼管と水道用プラスチック管について、浸出試験における測定の不確かさの推定を分散分析により調査、解析する。その結果をもとに技能試験用の試料の開発に関わる調査を行い浸出性能試験用試料等の仕様を提案する。

## 3.業務の実施について

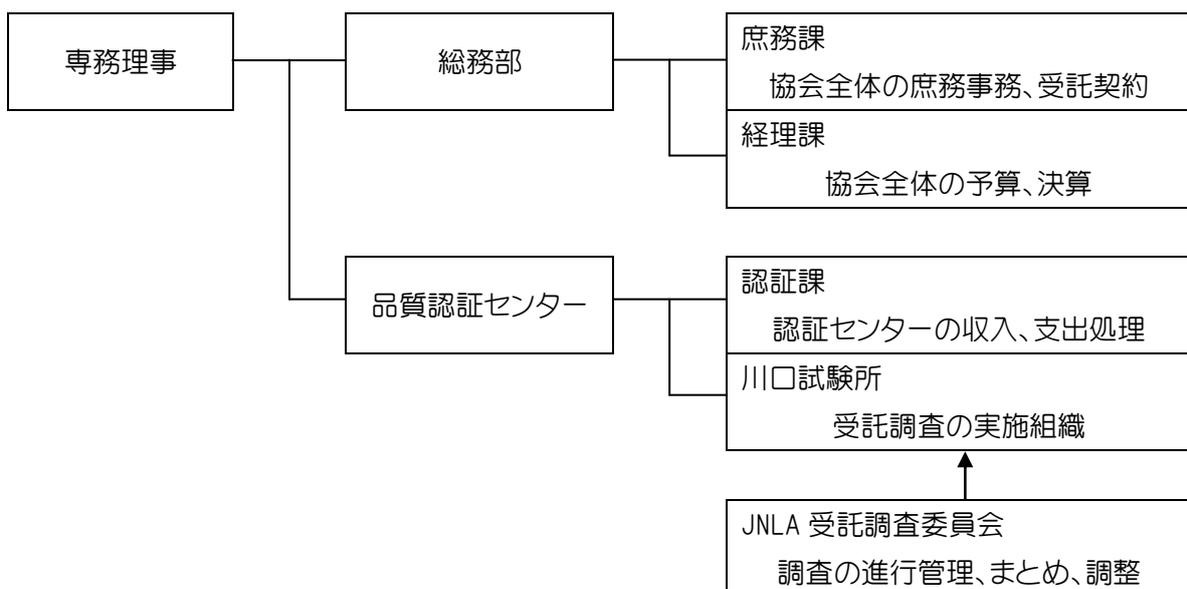
調査は日本水道協会が直営で行う。外部委託は行わない。

### 3.1.実施体制

#### 3.1.1.事業体制スキーム



#### 3.1.2.法人内体制スキーム



### 3.1.3.JNLA 受託調査委員会

下表に示す構成メンバーで受託調査の進行管理および調整、情報交換等を行う。

No.	構成メンバー氏名	所属および職名	役割
1	井上圭司	日本水道協会品質認証センター 品質認証センター所長	受託調査の進行管理と総まとめ
2	安田一章	日本水道協会品質認証センター 品質管理課長	進行管理及び協会内の調整事務
3	平田綾子	品質認証センター川口試験所 川口試験所長	調査の指導とまとめ
4	真田幸夫	品質認証センター川口試験所 水質専門監	調査の現場リーダー

### 3.2.受託期間

平成18年8月29日 から 平成19年2月23日まで

### 3.3.実施計画

事業項目	第1四半期	第2四半期	第3四半期	第4四半期
①JIS 規格製品の浸出試験における測定の不確かさの調査	—	9月	10月、11月、12月	1月
②技能試験用試料の開発			10月、11月、12月	1月
③報告書作成				2月
④JNLA 受託調査委員会の開催			10月、12月	1月*

※開催しなかった。

## 4.受託調査における基本的な考え方

事業内容を記すまえに、受託調査における基本的な考え方を述べる。

受託調査における基本的な考え方を次のAとBとする。

A.調査の最終的な目標は技能試験用試料の開発におく。

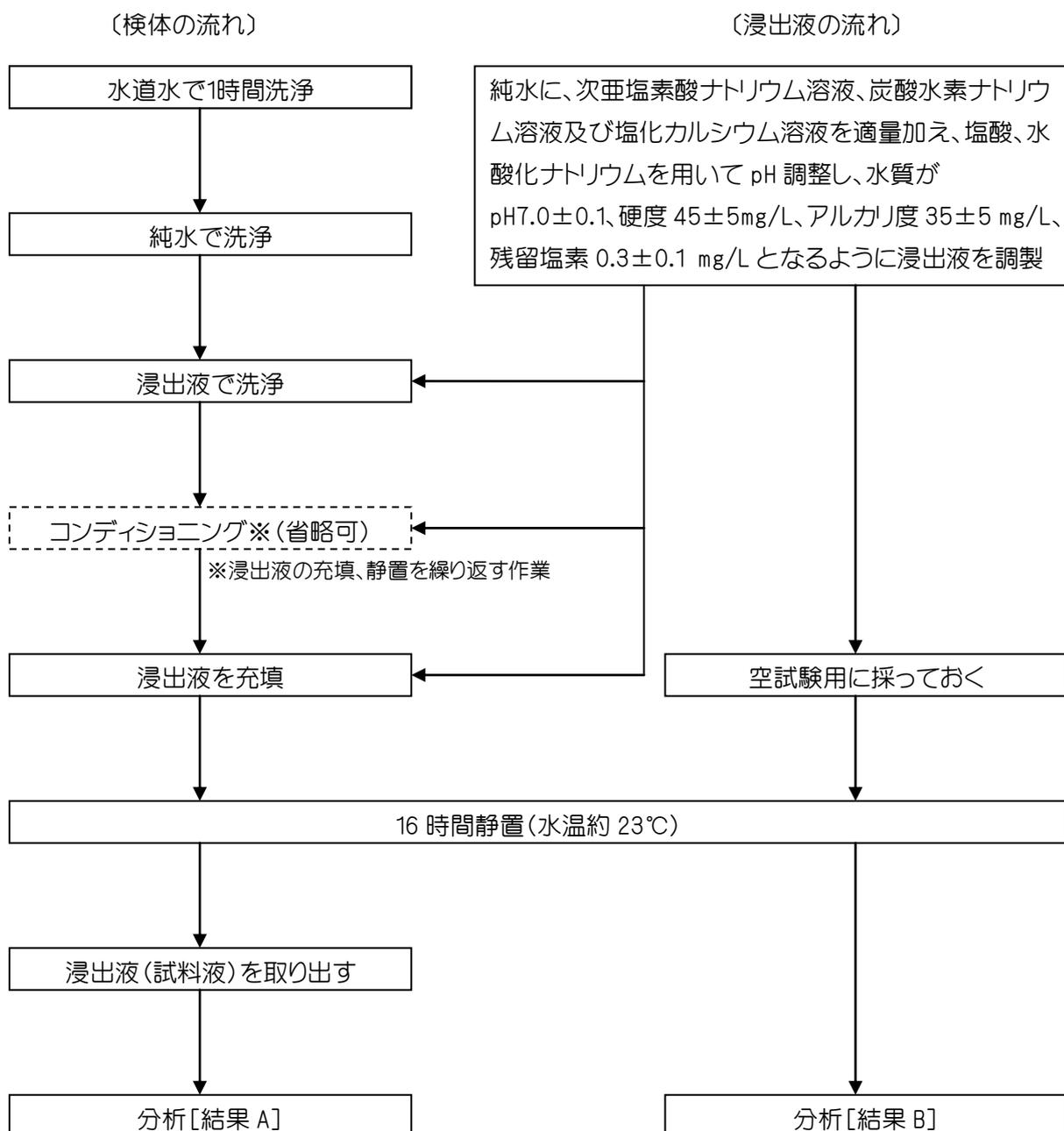
B.「水道用器具—浸出性能試験方法 JIS S 3200-7」の試験方法は大きく分けて2種類の試験操作で構成されている。それぞれの操作を仮に**浸出操作**と**分析操作**とよぶとする。各々の操作単位ごとに固有の「不確かさの推定」及び「技能試験用試料の開発」が考えられる。しかし本調査の受託期間内で2種類の操作の「不確かさの推定」及び「技能試験用試料の開発」の調査を完了することは難しい。そこで各操作の特色を鑑み期間内で実施可能な調査として以下のような内容に整理した。

### 4.1. 浸出操作

器具、部品、材料の検体を浸出液(試験を行うために特別に調製した水;水道水に近い成分)に浸漬あるいは検体に浸出液を充填し、所定の時間静置する。ついでその浸出液を採取し、それを分析操作の試料液とする。これを浸出操作とよぶとする。

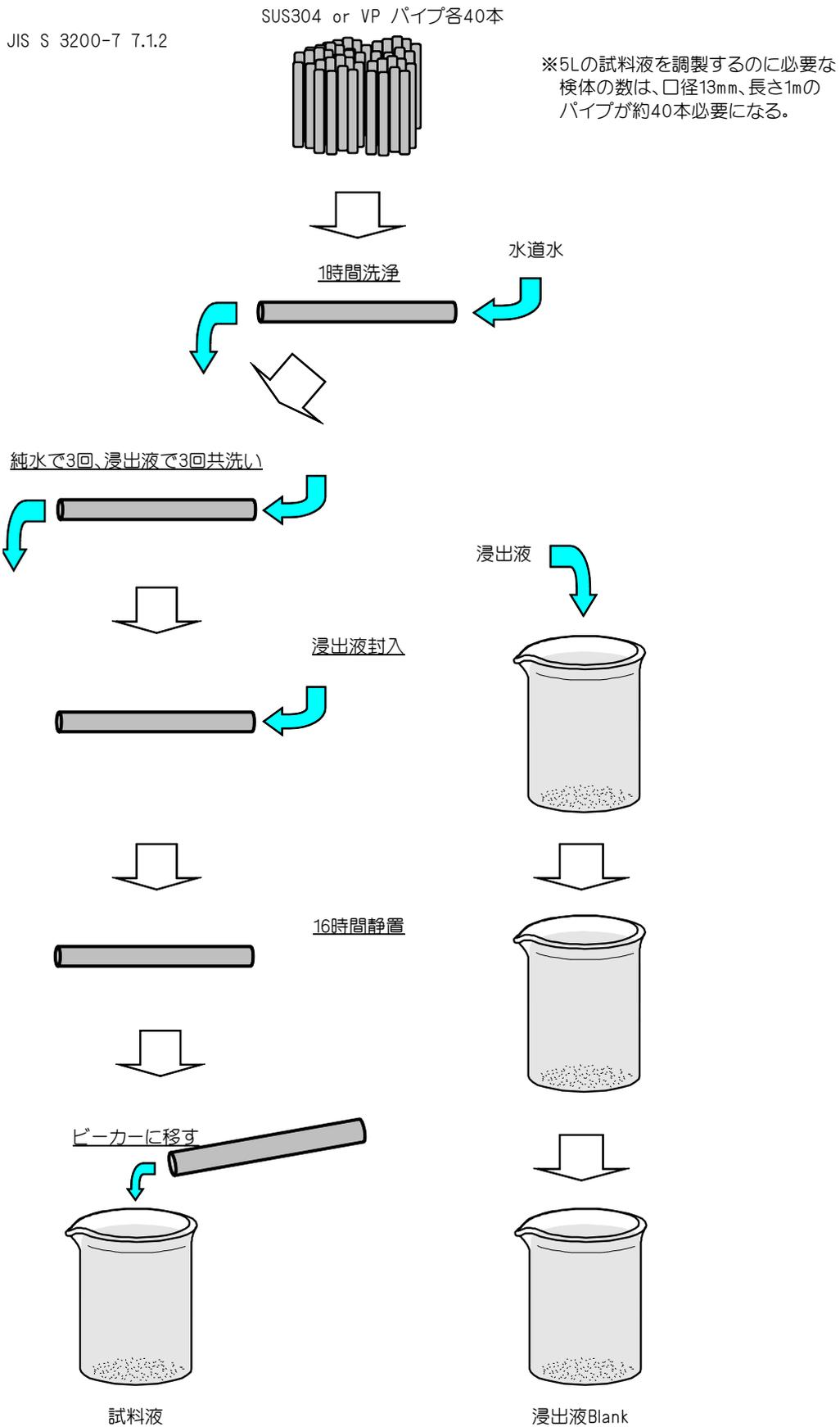
浸出操作の流れをフロー図で示す(図 4-1a, 図 4-1b)。浸出液の調製方法及び試料液の調製は、「水道用器具-浸出性能試験方法 JIS S 3200-7:2004 6.浸出液の調製方法及び 7.試料液の調製」による。

図 4-1a. 浸出性能試験の概要



分析結果は[結果 A] - [結果 B]により算出する。

図 4-1b. 浸出操作イメージ



この操作において、検体から浸出液へ溶出してくる金属等の物質の種類および量は検体の規格により当然異なるが、同一規格の検体でも製造メーカーごと、さらには同一メーカーでもロットごとに異なり、また検体の形体などでも異なる。このように溶出の態様が多様であることが当試験所のこれまでの試験実績から推定できる(図 4-1c)。

技能試験用試料の要件には均一性および安定性が求められる。しかしこれらの要件を備えた器具、部品、材料の技能試験用試料はまだ開発されていない。本調査において新たにそれらを開発して仕様を定めることになると、溶出の多様性がネックとなり相当な時間が必要と考えられる。またそのための調査は技能試験用試料の均一性や安定性を立証しうる分析技術等の確立が前提となる。そこで今回の調査では、浸出操作の不確かさおよび浸出操作に関わる技能試験用の試料(器具、部品、材料)の開発は行わないことにした。

図 4-1c. 検体の種類

技能試験用試料開発

JIS規格(水道に関係するもの)					
B	2011	G	3443	H	3250 K 6353
B	2031	G	3444	H	3260 K 6739
B	2051	G	3445	H	3300 K 6741
B	2061	G	3446	H	3320 K 6742
B	2220	G	3448	H	3330 K 6743
B	2301	G	3452	H	3401 K 6761
B	2302	G	3454	.	K 6762
B	2311	G	3455	.	K 6769
B	2312	G	3457	.	K 6770
B	2313	G	3459	.	K 6776
B	2401	G	5502	.	K 6777
B	8410	G	5526	.	K 6778
B	8414	.	.	.	K 6779
.	.	.	.	.	K 6787
.	.	.	.	.	K 6788
.	.	.	.	.	K 6792
.	.	.	.	.	K 6793

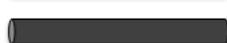
JIS G 3448 一般配管用ステンレス鋼管

種類の記号

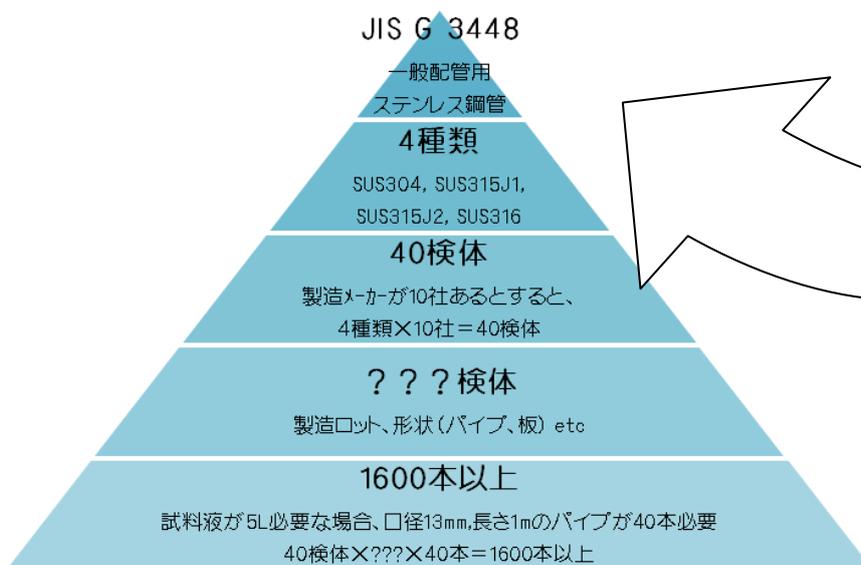
- SUS304 
- SUS315J1 
- SUS315J2 
- SUS316 

JIS K 6742 水道用硬質塩化ビニル管

種類の記号

- VP 
- IWVP 
- HVP 

※各規格には、何種類かの材質等が規定されている。  
※パイプの絵はイメージ図である。



## 4.2.分析操作

浸出操作で得た試料液は、金属等の試験項目について「水道用器具-浸出性能試験方法 JIS S 3200-7:2004 附属書1(規定)金属類等の分析方法 5.ICP 質量分析法」に従って分析する。これを分析操作とよぶとする。

この操作で対象とすべき試験項目は JIS 規格によって検体の種類ごとに定められている。本調査における検体は一般配管用ステンレス鋼管 JIS G 3448 と水道用硬質塩化ビニル管 JIS K 6742 とし、試験項目は JIS 規格で定められた項目のうち金属(六価クロム, 亜鉛, 鉛)を選択する。なおこれらの検体の形体は器具(管)とし、テストピース等の形体の部品や材料は用いない。

また浸出性能試験結果は、検体の試料液の分析値から空試験(浸出液ブランク)分析値を引いた差をもって評価する(図 4-1a 参照)ので空試験も調査対象の検体に加える。つまり検体(試料液とほぼ同義語)は JIS G 3448、JIS K 6742、空試験(浸出液ブランク)の3種類である。

以上のことをまとめると、本調査では ICP 質量分析法(以下 ICP/MS)による金属類の測定の不確かさを求める。ついで技能試験用試料として、均一で安定した試料液の調製の仕様を開発する。

## 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

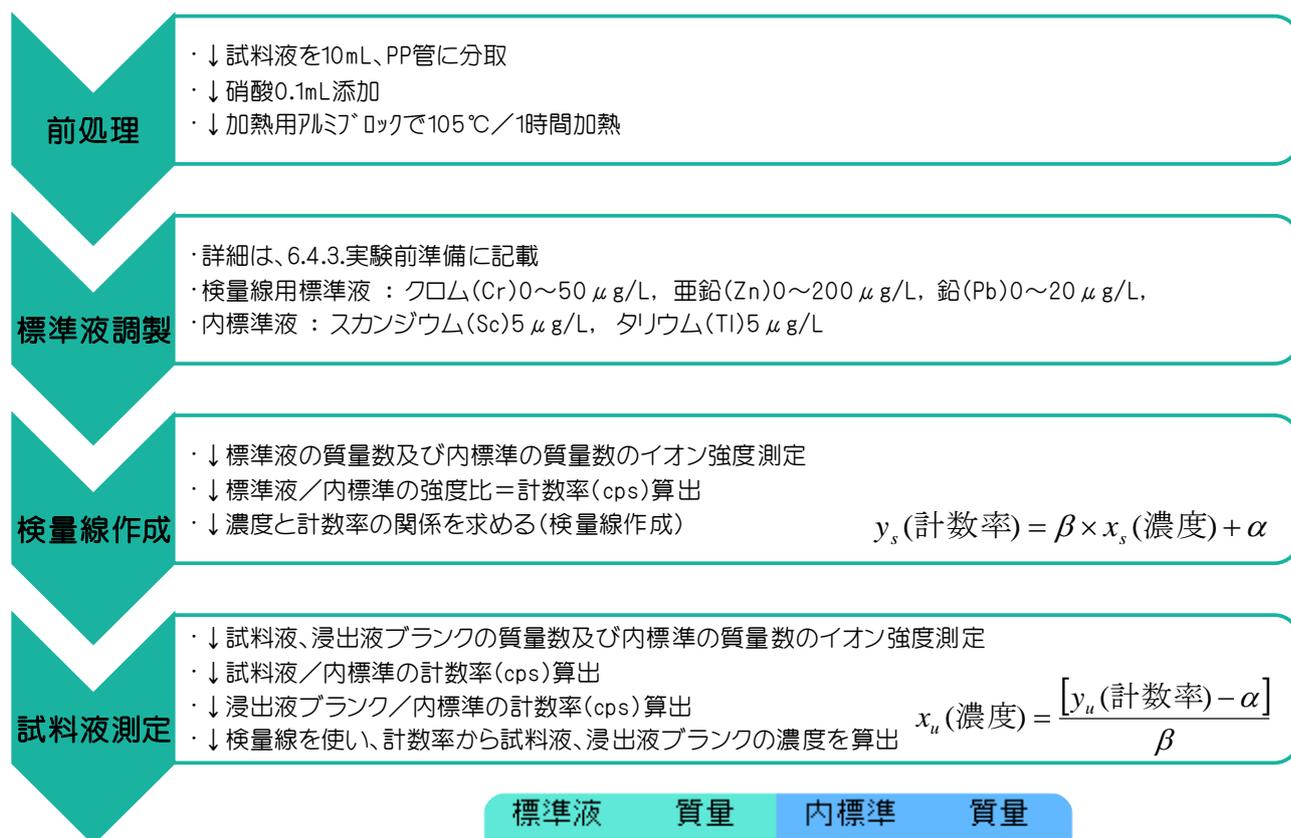
試験方法は「JIS S 3200-7 附属書 1(規定)金属類等の分析方法」による。

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 100mL に硝酸を加え、液量が 90mL 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 10mL とを加えて 100mL とする。」となっている。今回は操作を簡便にするため、検水 10mL をポリプロピレン管(以下 PP 管)に移し、硝酸を 0.1mL 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



## 5.2.不確かさの要因

不確かさの要因を図 5-2 に示す。

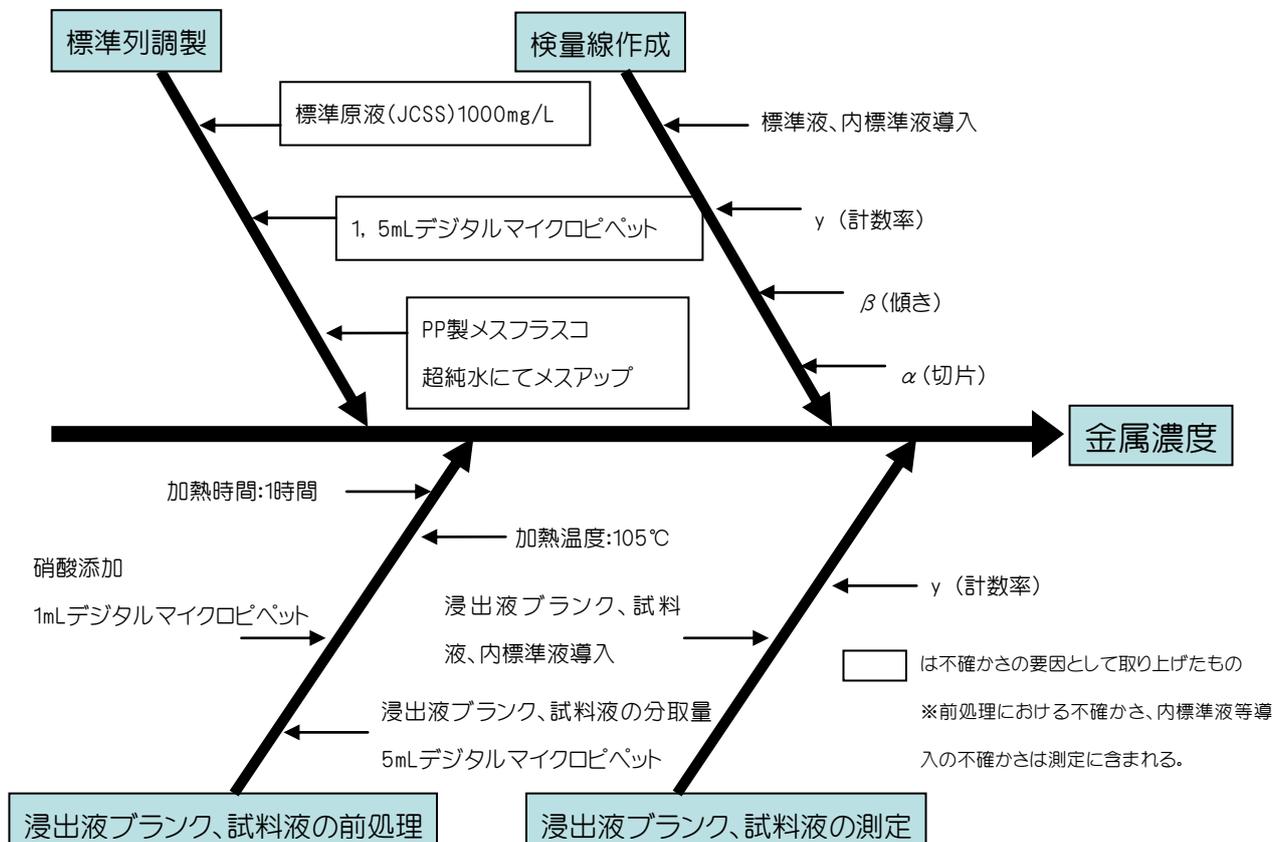


図 5-2. ICP/MS による金属測定の特性格要因図

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
1mL デジタルマイクロピペット	(株)エフックス	メトロピット・カルテット	7100240
5mL 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
100mL PP 製メスフラスコ	カルジユヌク インターナショナル(株)	NALGENE メスフラスコ	4000-0100

### 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

$\beta$  : 検量線の傾き

$x$  : 標準液の金属濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )

$\alpha$  : 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、 $\alpha$ と $\beta$ 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 $\beta$ には相関がないため、不確かさの求め方は簡単になる。

※[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, 2003]参照

図 4-1 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。

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

また、未知試料、浸出液 Blank の濃度を(1. 2)式を用いて表すと、

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

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

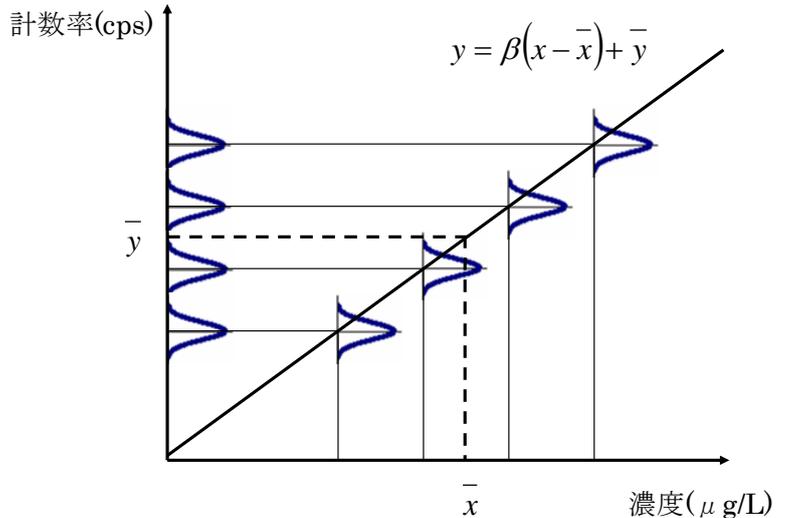
$y_u$  : 未知試料の計数率  $y_B$  : 浸出液 Blank の計数率

(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、

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

$\beta$  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、

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

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

(1.10)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  $\beta$  は次式で計算する。

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

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

$y$  の分散は次式で表せる。

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

$n$  : 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  $\beta$  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 $x_i$ ( $\mu$ g/L)	計数率 $y_i$ (cps)	$x_i^2$	$x_i y_i$			
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	$\sum x_i y_i$	122.9477
$\frac{(\sum x_i)}{n}$ $= \bar{x}$	6.3040	$\frac{(\sum y_i)}{n}$ $= \bar{y}$	1.0870	$\frac{(\sum x_i^2)}{n}$	108.7623	$\frac{(\sum x_i y_i)}{n}$	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  $\beta$  は、(1.12)式に囲みの数値を代入する。

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

ちなみに傾き  $\beta$  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。

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

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 $x_i$ ( $\mu$ g/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、(1.12)式に **用み** 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。

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

$$u^2(x_{out}) = \frac{0.0006}{0.1552^2} \left\{ 2 + \frac{(0.8665 - 0.1434)^2}{0.1552^2 \times 483.1533} \right\} = 0.0509$$

求める  $x_{out}$  の不確かさは、

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

拡張不確かさは、包含計数  $k=2$  として

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

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

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

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

結果の表示(Cr 測定)

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

相対の拡張不確かさ

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

13 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見られる。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。

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

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

※標準液 10mL は 5mL 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:  $u_{1\text{mLDMP}}$
- ③ 5mL デジタルマイクロピペットの分取の相対不確かさ:  $u_{5\text{mLDMP}}$
- ④ 100mLPP 製メスフラスコのメスアップの相対不確かさ:  $u_{100\text{mLPPF}}$

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

(2. 1), (2. 2)式より

$$u_{CrSTD0.5or50\mu\text{g} / L}^2 = u_{Cr, JCSS}^2 + u_{5\text{mLDMP}}^2 + u_{100\text{mLPPF}}^2 + u_{1\text{mLDMP}}^2 + u_{100\text{mLPPF}}^2 + u_{1or5\text{mLDMP}}^2 + u_{100\text{mLPPF}}^2 \quad (2. 3)$$

##### 5.4.2.2. Cr 標準液の調製方法

標準液の調製には 1mL, 5mL デジタルマイクロピペット(以下 DMP)と 100mLPP 製メスフラスコを使用した。

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

⇒ Cr 検量線用標準液 0 ~ 50ug/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。

### 5.4.2.3. 標準原液、使用器具等の不確かさ

#### ① Cr標準原液 1000mg/L の相対不確かさ

JCSS 証明書の値付け結果 1002mg/L, 不確かさ±0.6% (k=2)より相対不確かさは、  
 $0.6\% \div 2 = 0.3\% = 0.003$

$$u_{Cr, JCSS} = 0.003_{RSD}$$

#### ② 1mLDMP の分取の相対不確かさ: $u_{1mLDMP}$

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

$$u_{1mLDMP} = \frac{\sqrt{u_{1mLDMPc}^2 + u_{1mLDMPr}^2 + u_{1mLDMPt}^2}}{1mL} \quad (2.4)$$

※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」よりもとめた絶対不確かさ ( $u_{1mLDMPc}$ )

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, 0.75mL を量り取るため、仕様は 1.5%を採用した。

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

$$u_{1mLDMPc} = 0.0087_{mL}$$

②-2 10回の分取の繰り返しより求めた絶対不確かさ ( $u_{1mLDMPr}$ )

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スワッチを用いた。スワッチを天秤にのせ、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 A UW320 ( $\sigma \leq 0.15\text{mg}$ )

※天秤の不確かさ  $\sigma \leq 0.00015\text{g}$  は繰り返しの不確かさ  $0.0011\text{g}$  に比べて小さいため考慮しない。

超純水水温:  $18^\circ\text{C}$

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

$$u_{1mLDMPr} = 0.0011 \text{ mL}$$

表5-4g. 1mLディジタルマイクロピペ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

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

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

$$u_{1mLDMPt} = 0.00024_{\text{mL}}$$

これらの不確かさを合成すると、

(2.4)式に代入

$$\begin{aligned} u_{1mLDMP} &= \frac{\sqrt{u_{1mLDMPc}^2 + u_{1mLDMPr}^2 + u_{1mLDMPt}^2}}{1\text{mL}} \\ &= \frac{\sqrt{0.0087_{(1mLDMPc)}^2 + 0.0011_{(1mLDMPr)}^2 + 0.00024_{(1mLDMPt)}^2}}{1\text{mL}} \\ &= \frac{0.00877_{\text{mL}}}{1\text{mL}} = 0.0088_{\text{RSD}} \end{aligned}$$

同様に 1mLDMP を使用して、0.25mL, 0.5mL, 0.75mL 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。

**1mLDMP の分取の相対不確かさ:0.0088**

$$u_{1mLDMP} = 0.0088_{\text{RSD}}$$

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)よりもとめた絶対不確かさ ( $u_{5mLDMPc}$ ) 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 ( $u_{5mLDMPr}$ ) 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。

$$u_{5mLDMP} = \frac{\sqrt{u_{5mLDMPc}^2 + u_{5mLDMPr}^2 + u_{5mLDMPt}^2}}{5mL} \quad (2.5)$$

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

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

$$u_{5mLDMPc} = 0.0231_{mL}$$

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スワッチを用いた。スワッチを天秤にのせ、超純水を DMP にて 5mL 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 A UW320 ( $\sigma \leq 0.15mg$ )

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

超純水水温:  $19^{\circ}C$

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

$$u_{5mLDMPr} = 0.0034_{mL}$$

表5-4h. 5mLデジタルマイクロピペ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 ( $u_{5mLDMPt}$ )

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

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

これらの不確かさを合成すると、

(2. 5)式に代入

$$\begin{aligned}
 u_{5mLDMP} &= \frac{\sqrt{u_{5mLDMPc}^2 + u_{5mLDMPt}^2 + u_{5mLDMPt}^2}}{5\text{mL}} \\
 &= \frac{\sqrt{0.0231_{(5mLDMPc)}^2 + 0.0034_{(5mLDMPt)}^2 + 0.00061_{(5mLDMPt)}^2}}{5\text{mL}} \\
 &= \frac{0.02335_{\text{mL}}}{5\text{mL}} = 0.0047_{\text{RSD}}
 \end{aligned}$$

同様に 5mLDMP を使用して、0.5mL、2mL 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、0.5mL 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 0.5mL 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。

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

$$u^2(5mL2回分取) = u^2(5mL分取1回目) + u^2(5mL分取2回目) + 2r \cdot u(5mL分取1回目) \cdot u(5mL分取2回目)$$

相関係数  $r=1$  とすると、

$$\begin{aligned} u^2(5mL2回分取) &= u^2(5mL分取1回目) + u^2(5mL分取2回目) + 2 \times 1 \times u(5mL分取1回目) \cdot u(5mL分取2回目) \\ &= \{u(5mL分取1回目) + u(5mL分取2回目)\}^2 \end{aligned}$$

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

$$u(5mL2回分取) = u(5mL分取1回目) + u(5mL分取2回目)$$

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

$$u(5mL2回分取) = 2 \cdot u(5mL分取)$$

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. 5000 $\mu$ L デジタルマイクロピペ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**

$$u_{5mLDMP} = 0.0047_{RSD}$$

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

$$u_{100mLPPF} = \frac{\sqrt{u_{100mLPPFc}^2 + u_{100mLPPFr}^2 + u_{100mLPPFi}^2}}{100mL} \quad (2.6)$$

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

使用したメスフラスコの仕様書に書かれている「誤差」は、100mL ± 0.16mL となっている。矩形分布と仮定すると、 $0.16mL / \sqrt{3} = 0.092mL$  になる。

$$u_{100mLPPFc} = 0.092_{mL}$$

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 ( $u_{10mLPPFr}$ )

100mL 双万刃の容量は 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 双万刃の重量を、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。

双万刃 : NALGENE TC/TD 20°C ± 0.16mL

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

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

超純水水温 : 21°C

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

$$u_{100mLPPFr} = 0.026_{mL}$$

表5-4j. 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

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

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

$$u_{100mLPPFt} = 0.012_{mL}$$

これらの不確かさを合成すると、

(2. 6)式に代入

$$\begin{aligned} u_{100mLPPF} &= \frac{\sqrt{u_{100mLPPFc}^2 + u_{100mLPPFr}^2 + u_{100mLPPFt}^2}}{100mL} \\ &= \frac{\sqrt{0.092_{(100mLPPFc)}^2 + 0.026_{(100mLPPFr)}^2 + 0.012_{(100mLPPFt)}^2}}{100mL} \\ &= \frac{0.0962_{mL}}{100mL} = 0.00096_{RSD} \end{aligned}$$

100mLPP 双刀口のメスアップの相対不確かさ

$$u_{100mLPPF} = 0.00096_{RSD}$$

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  $0.5 \mu\text{g/L}$  の場合の不確かさを求めると、

(2. 3)式に代入

$$\begin{aligned} u_{CrSTD 0.5 \mu\text{g/L}} &= \sqrt{u_{Cr,JCSS}^2 + u_{5mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2 + u_{1mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2 + u_{1mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2} \\ &= \sqrt{0.003^2 + 0.0047^2 + 0.00096^2 + 0.0088^2 + 0.00096^2 + 0.0088^2 + 0.00096^2} \\ &= 0.0137_{RSD} \end{aligned}$$

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
前段階標準液	-	0.003	0.0057	-	0.0105					
DMP	-	0.0047	0.0088	-	0.0088			0.0047		
PP双刀口	-	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。

Cr 検量線用標準液の濃度の相対不確かさ:0.0137

$$u(CrSTD) = 0.0137_{RSD}$$

#### 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:

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

それぞれの不確かさを合成したものとすると、

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

相対不確かさを濃度に換算する

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

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

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

相対の拡張不確かさ

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

#### 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。

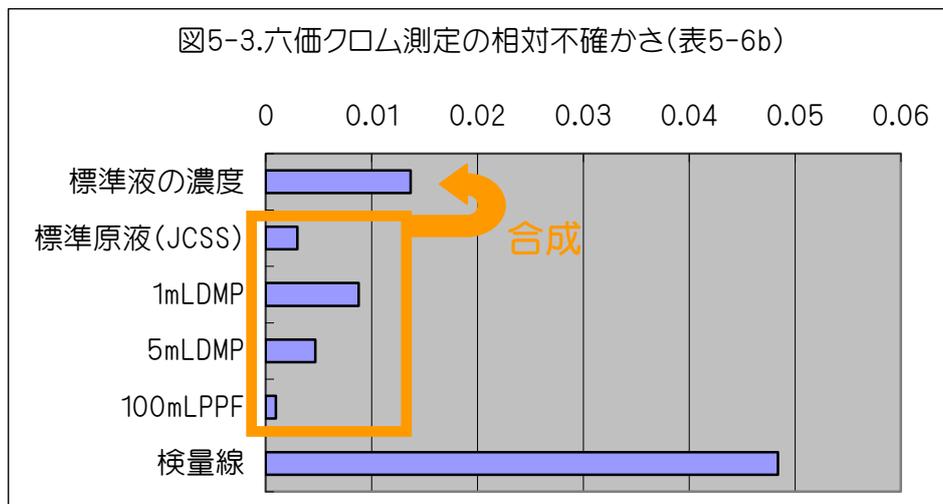
表5-4I. バジェットシート (ICP/MSによる金属類の測定の不確かさ: 六価クロム、検量線による測定濃度の不確かさのみ、試料濃度が4.66 μg/Lのとき)

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
$u(x_{\text{out}})$	検量線による測定濃度の不確かさ				0.2257 μg/L	0.2257 μg/L / 4.6591 μg/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4.66 μg/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
$u(\text{CrSTD})$	Cr検量線用標準液の濃度の不確かさ					0.0137	-
$u_{\text{Cr-JCSS}}$	Cr標準原液の不確かさ	0.6%	正規	2	0.3%	0.003	JCSS証明書
$u_{1\text{mLDMP}}$	1mLデジタリマイクロピペットの不確かさ				0.0088mL	0.0088	-
$u_{1\text{mLDMPc}}$	1mLDMPの「正確度」より求めた不確かさ	1.5%	矩形	$\sqrt{3}$	$1\text{mL} \times 0.015 / \sqrt{3}$ =0.0087mL		仕様書より
$u_{1\text{mLDMPr}}$	1mLDMPの繰り返し不確かさ	0.0011g(=mL)	-	-	0.0011mL		10回繰り返し
$u_{1\text{mLDMPt}}$	試験室の温度の影響の不確かさ	$1\text{mL} \times 2^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4}$ =0.00042mL	矩形	$\sqrt{3}$	0.00024mL		化学辞典より
$u_{5\text{mLDMP}}$	5mLデジタリマイクロピペットの不確かさ				0.02335mL	0.0047	-
$u_{5\text{mLDMPc}}$	5mLDMPの「正確度」より求めた不確かさ	0.8%	矩形	$\sqrt{3}$	$5\text{mL} \times 0.008 / \sqrt{3}$ =0.0231mL		仕様書より
$u_{5\text{mLDMPr}}$	5mLDMPの繰り返し不確かさ	0.0034g(=mL)	-	-	0.0034mL		10回繰り返し
$u_{5\text{mLDMPt}}$	試験室の温度の影響の不確かさ	$5\text{mL} \times 1^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4}$ =0.00105mL	矩形	$\sqrt{3}$	0.00061mL		化学辞典より
$u_{100\text{mLPPF}}$	100mLPPF製メスフラスコの不確かさ				0.096mL	0.00096	-
$u_{100\text{mLPPFc}}$	100mLPPFの「誤差」より求めた不確かさ	0.16mL	矩形	$\sqrt{3}$	$0.16 / \sqrt{3}$ =0.092mL		仕様書より
$u_{100\text{mLPPFr}}$	100mLPPFの繰り返し不確かさ	0.026g(=mL)	-	-	0.026mL		10回繰り返し
$u_{100\text{mLPPFt}}$	試験室の温度の影響の不確かさ	$100\text{mL} \times 1^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4}$ =0.021mL	矩形	$\sqrt{3}$	0.012mL		化学辞典より
$u(x_{\text{out}})$	検量線による測定濃度の不確かさ				0.2257 μg/L	0.2257 μg/L / 4.6591 μg/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	-

図5-3. 六価クロム測定の不確かさ(表5-6b)



同様にして亜鉛、鉛の不確かさを求める。

### 5.5.Zn 測定の不確かさ

#### 5.5.1.Zn 検量線による測定濃度の不確かさ

Zn 測定の場合について以下に述べる。

はじめに、傾き  $\beta$  を求める。下に Zn 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 5-5a.Zn 検量線用標準液の濃度と計数率及び計算結果

STD	濃度 $x_i$ ( $\mu$ g/L)	計数率 $y_i$ (cps)	$x_i^2$	$x_i y_i$			
1	0	0.001	0.0000	0.0000			
2	1.011	0.013	1.0221	0.0130			
3	2.022	0.024	4.0885	0.0480			
4	5.055	0.060	25.5530	0.3034			
5	10.11	0.124	102.2121	1.2534			
6	20.22	0.244	408.8484	4.9329			
7	50.55	0.585	2555.3025	29.5505			
$\sum x_i$	88.9680	$\sum y_i$	1.0502	$\sum x_i^2$	3097.0266	$\sum x_i y_i$	36.1013
$\frac{(\sum x_i)}{n}$ $= \bar{x}$	12.7097	$\frac{(\sum y_i)}{n}$ $= \bar{y}$	0.1500	$\frac{(\sum x_i^2)}{n}$	442.4324	$\frac{(\sum x_i y_i)}{n}$	5.1573
$(\sum x_i)^2$	7915.3050	$\sum x_i \sum y_i$	93.4339	$n=7$			
$\frac{(\sum x_i)^2}{n}$	1130.7579	$\frac{(\sum x_i \sum y_i)}{n}$	13.3477				

よって傾き  $\beta$  は、(1.13)式に囲みの数値を代入する。

$$\beta = \frac{\sum x_i y_i - \left\{ \frac{(\sum x_i \sum y_i)}{n} \right\}}{\sum x_i^2 - \left\{ \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right\}} = \frac{36.1013 - 13.3477}{3097.0266 - 1130.7579} = 0.0116$$

ちなみに傾き  $\beta$  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。

$$u(\beta) = \sqrt{\frac{u^2(y)}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} = \sqrt{\frac{0.000019}{1966.2688}} = 0.000098$$

次に  $y$  の分散を求める。

表 5-5b. Zn 検量線用標準液の濃度と計数率及び計算結果

STD	濃度 $x_i$ ( $\mu$ g/L)	計数率 $y_i$ (cps)	$\{y_i - \beta(x_i - \bar{x}) - \bar{y}\}^2$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	0	0.001	0.000002	161.5368
2	1.011	0.013	0.000002	136.8599
3	2.022	0.024	0.000005	114.2272
4	5.055	0.060	0.000001	58.5947
5	10.11	0.124	0.000017	6.7585
6	20.22	0.244	0.000046	56.4044
7	50.55	0.585	0.000019	1431.8872
合計	88.9680	1.0502	0.000094	1966.2688
平均	12.7097	0.1500		

よって、 $y$  の分散は、(1.13)式に **囲み** の数値を代入する。

$$u^2(y) = \frac{\sum \{y_i - \beta(x_i - \bar{x}) - \bar{y}\}^2}{n-2} = \frac{0.000094}{7-2} = 0.000019_{cps}$$

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 5-5c に示すデータを使用する。

表 5-5c. 試料の計数率

計数率 (cps)	
未知試料	浸出液 Blank
0.5757	0.0020

(1.13)式に、  $u^2(y) = 0.000019$     $\beta = 0.0116$     $y_u = 0.5757$   
 $y_B = 0.0020$     $\sum (x_i - \bar{x})^2 = 1966.2688$    を代入する。

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

$$u^2(x_{out}) = \frac{0.000019}{0.0116^2} \left\{ 2 + \frac{(0.5757 - 0.0020)^2}{0.0116^2 \times 1966.2688} \right\} = 0.4581$$

求める  $x_{out}$  の不確かさは、

$$u(x_{out}) = \sqrt{0.4581} = 0.6768_{\mu\text{g/L}}$$

拡張不確かさは、包含計数  $k=2$  として

$$U_u = k \cdot u(x_{out}) = 2 \times 0.6768_{\mu\text{g/L}} = 1.3536_{\mu\text{g/L}}$$

$x_{out}$  の濃度は、(1. 6)式に  $y_u = 0.5757$   $y_B = 0.0020$   $\beta = 0.0116$  を代入する。

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

$$x_{out} = \frac{0.5757 - 0.0020}{0.0116} = 49.5762_{\mu\text{g/L}}$$

結果の表示(Zn 測定)

$$x_{out} \pm U_u = 49.6_{\mu\text{g/L}} \pm 1.4_{\mu\text{g/L}} (k = 2)$$

相対の拡張不確かさ

$$U_u = \frac{1.4_{\mu\text{g/L}}}{49.6_{\mu\text{g/L}}} = 0.028_{RSD} = 2.8\%$$

### 5.5.2.Zn 標準液の濃度の不確かさ

#### 5.5.2.1.Zn 標準液調製の数式モデル

Zn 検量線用標準液の調製を式で表すと、

$$Zn_{STD} 1.011 \mu g / L = 1011 mg / L_{JCSS} \times \frac{10 mL_{5mLDMP}}{100 mL_{PPF}} \times \frac{1 mL_{1mLDMP}}{100 mL_{PPF}} \times \frac{0.1 mL_{1mLDMP}}{100 mL_{PPF}} \quad (3. 1)$$

ここで求めるべき不確かさは、以下の4つである。

① Zn 標準原液 1000mg/L の相対不確かさ:

JCSS 証明書の値付け結果 1011mg/L, 不確かさ±0.6% (k=2)より相対不確かさは、

$$0.6\% \div 2 = 0.3\% = 0.003$$

$$u_{Zn, JCSS} = 0.003_{RSD}$$

② 1mL デジタルマイクロピペットの分取の相対不確かさ:

$$u_{1mLDMP} = 0.0088_{RSD}$$

③ 5mL デジタルマイクロピペットの分取の相対不確かさ:

$$u_{5mLDMP} = 0.0047_{RSD}$$

④ 100mLPP 製メスフラスコのメスアップの相対不確かさ:

$$u_{100mLPPF} = 0.00096_{RSD}$$

よって、Zn 標準液 1 $\mu$ g/L の場合の相対不確かさは、

$$u_{ZnSTD 1\mu g / L}^2 = u_{Zn, JCSS}^2 + u_{5mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2 + u_{1mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2 + u_{1mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2 \quad (3. 2)$$

#### 5.5.2.2.Zn 標準液の調製方法

Zn 標準原液 1000mg/L(JCSS)  $\Rightarrow$  Zn 標準液 100mg/L

$\Rightarrow$  Zn 標準液 1mg/L  $\Rightarrow$  Zn 検量線用標準液 0 ~ 0.2mg/L

表5-5d.Zn標準液の調製

種類	Zn標準原液 1000mg/L	Zn標準液 100mg/L	Zn標準液 1mg/L	Zn検量線濃度段階( $\mu$ g/L)								
				0	1	2	5	10	20	50	100	200
DMP採取液量(mL)	-	10	1	0	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10	20
PPF入り量 (mL)	-	100	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=1.011)をかけたものである。

#### 5.5.2.3.Zn 検量線用標準液の濃度の相対不確かさ

Zn 標準液 1 $\mu$ g/L を調製する場合の不確かさを求めると、

(3. 2)式に代入

$$\begin{aligned} u_{ZnSTD 1\mu g / L} &= \sqrt{u_{Zn, JCSS}^2 + u_{5mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2 + u_{1mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2 + u_{1mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2} \\ &= \sqrt{0.003^2 + 0.0047^2 + 0.00096^2 + 0.0088^2 + 0.00096^2 + 0.0088^2 + 0.00096^2} \\ &= 0.0137_{RSD} \end{aligned}$$

Zn 標準液における濃度の相対不確かさを表 5-5e に示す。

表5-5e.Zn標準液の不確かさ

不確かさ	Zn標準原液 1000mg/L	Zn標準液 100mg/L	Zn標準液 1mg/L	検量線濃度段階(ug/L)									
				0	1	2	5	10	20	50	100	200	
前段階標準液	-	0.003	0.0057	-	0.0105								
DMP	-	0.0047	0.0088	-	0.0088			0.0047					
PPスワッシュ	-	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。

### Zn 検量線用標準液の濃度の相対不確かさ:0.0137

$$u(\text{ZnSTD}) = 0.0137_{RSD}$$

#### 5.5.3.Zn 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、

$$\text{Zn 検量線用標準液の濃度の相対不確かさ: } u(\text{ZnSTD}) = 0.0137_{RSD}$$

検量線による測定濃度の不確かさ:

$$u(x_{out}) = \frac{0.6768_{\mu\text{g/L}}}{49.5762_{\mu\text{g/L}}} = 0.0137_{RSD}$$

それぞれの不確かさを合成したものとすると、

$$u(X) = \sqrt{u(\text{CrSTD})^2 + u(x_{out})^2} = \sqrt{0.0137^2 + 0.0137^2} = 0.0194_{RSD}$$

相対不確かさを濃度に換算する

$$u(X) = 49.5762_{\mu\text{g/L}} \times 0.0194_{RSD} = 0.9618_{\mu\text{g/L}}$$

拡張不確かさは、包含係数  $k=2$  として

$$U_u = k \times u(X) = 2 \times 0.9618_{\mu\text{g/L}} = 1.9236_{\mu\text{g/L}}$$

結果の表示(Zn 測定)

$$x_{out} \pm U_u = 49.6_{\mu\text{g/L}} \pm 1.9_{\mu\text{g/L}} (k=2)$$

相対の拡張不確かさ

$$U_u = \frac{1.9_{\mu\text{g/L}}}{49.6_{\mu\text{g/L}}} = 0.038_{RSD} = 3.8\%$$

### 5.5.4. Zn 測定のパジエットシート

求めた不確かさをパジエットシートに示す。

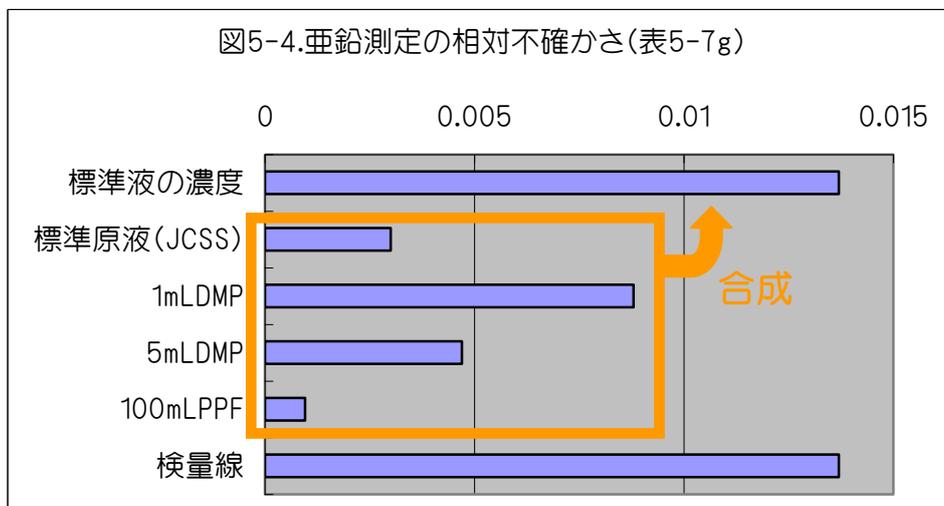
表5-5f. パジエットシート (ICP/MSによる金属類の測定の不確かさ:亜鉛、検量線による測定濃度の不確かさのみ、試料濃度が49.6 μg/Lのとき)

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				0.6768 μg/L	0.6768 μg/L / 49.5762 μg/L =0.0137	-
$U$	拡張不確かさ(k=2)					0.027	-

表5-5g. パジエットシート (ICP/MSによる金属類の測定の不確かさ:亜鉛、標準液の不確かさを足し込んだ場合、試料濃度が49.6 μg/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
$u(Zn_{STD})$	Zn検量線用標準液の濃度の不確かさ					0.0137	-
$u_{Zn\_JCSS}$	Zn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デジタリマイクロピペットの不確かさ				0.0088mL	0.0088	-
$u_{1mLDMPc}$	1mLDMPの「正確度」より求めた不確かさ	1.5%	矩形	$\sqrt{3}$	$1mL \times 0.015 / \sqrt{3}$ =0.0087mL		仕様書より
$u_{1mLDMPr}$	1mLDMPの繰り返し不確かさ	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	$1mL \times 2^\circ C \times 2.1 \times 10^{-4}$ =0.00042mL	矩形	$\sqrt{3}$	0.00024mL		化学辞典より
$u_{5mLDMP}$	5mLデジタリマイクロピペットの不確かさ				0.02335mL	0.0047	-
$u_{5mLDMPc}$	5mLDMPの「正確度」より求めた不確かさ	0.8%	矩形	$\sqrt{3}$	$5mL \times 0.008 / \sqrt{3}$ =0.0231mL		仕様書より
$u_{5mLDMPr}$	5mLDMPの繰り返し不確かさ	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	$5mL \times 1^\circ C \times 2.1 \times 10^{-4}$ =0.00105mL	矩形	$\sqrt{3}$	0.00061mL		化学辞典より
$u_{100mLPPF}$	100mLPPF製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	$\sqrt{3}$	$0.16 / \sqrt{3}$ =0.092mL		仕様書より
$u_{100mLPPFr}$	100mLPPFの繰り返し不確かさ	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	$100mL \times 1^\circ C \times 2.1 \times 10^{-4}$ =0.021mL	矩形	$\sqrt{3}$	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				0.6768 μg/L	0.6768 μg/L / 49.5762 μg/L =0.0137	-
$u(X)$	合成標準不確かさ					$(0.0137^2 + 0.0137^2)^{1/2}$ =0.0194	-
$U$	拡張不確かさ(k=2)					0.039	-

図5-4. 亜鉛測定の相対不確かさ(表5-7g)



## 5.6.Pb 測定の不確かさ

### 5.6.1.Pb 検量線による測定濃度の不確かさ

Pb 測定の場合について以下に述べる。

はじめに、傾き $\beta$ を求める。下に Pb 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 5-6a.Pb 検量線用標準液の濃度と計数率及び計算結果

STD	濃度 $x_i$ ( $\mu$ g/L)	計数率 $y_i$ (cps)	$x_i^2$	$x_i y_i$			
1	0	0.003	0.0000	0.0000			
2	0.1006	0.016	0.0101	0.0016			
3	0.2012	0.033	0.0405	0.0066			
4	0.503	0.076	0.2530	0.0381			
5	1.006	0.147	1.0120	0.1475			
6	2.012	0.306	4.0481	0.6152			
7	5.03	0.761	25.3009	3.8262			
8	10.06	1.464	101.2036	14.7245			
$\sum x_i$	18.9128	$\sum y_i$	2.8038	$\sum x_i^2$	131.8683	$\sum x_i y_i$	19.3596
$\frac{(\sum x_i)/n}{= \bar{x}}$	2.3641	$\frac{(\sum y_i)/n}{= \bar{y}}$	0.3505	$\frac{(\sum x_i^2)}{n}$	16.4835	$\frac{(\sum x_i y_i)}{n}$	2.4199
$(\sum x_i)^2$	357.6940	$\sum x_i \sum y_i$	53.0282	$n=8$			
$\frac{(\sum x_i)^2}{n}$	44.7118	$\frac{(\sum x_i \sum y_i)}{n}$	6.6285				

よって傾き $\beta$ は、(1.13)式に囲みの数値を代入する。

$$\beta = \frac{\sum x_i y_i - \left\{ \frac{(\sum x_i \sum y_i)}{n} \right\}}{\sum x_i^2 - \left\{ \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right\}} = \frac{19.3596 - 6.6285}{131.8683 - 44.7118} = 0.1461$$

ちなみに傾き $\beta$ 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。

$$u(\beta) = \sqrt{\frac{u^2(y)}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} = \sqrt{\frac{0.00011}{87.1565}} = 0.00036$$

次に  $y$  の分散を求める。

表 5-6b. Pb 検量線用標準液の濃度と計数率及び計算結果

STD	濃度 $x_i$ ( $\mu$ g/L)	計数率 $y_i$ (cps)	$\{y_i - \beta(x_i - \bar{x}) - \bar{y}\}^2$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	0	0.003	0.000004	5.5890
2	0.1006	0.016	0.000017	5.1234
3	0.2012	0.033	0.000003	4.6781
4	0.503	0.076	0.000008	3.4637
5	1.006	0.147	0.000030	1.8444
6	2.012	0.306	0.000046	0.1240
7	5.03	0.761	0.000429	7.1070
8	10.06	1.464	0.000125	59.2269
合計	18.9128	2.8038	0.000662	87.1565
平均	2.3641	0.3505		

よって、 $y$  の分散は、(1.13)式に **囲み** の数値を代入する。

$$u^2(y) = \frac{\sum \{y_i - \beta(x_i - \bar{x}) - \bar{y}\}^2}{n - 2} = \frac{0.000662}{8 - 2} = 0.00011_{cps}$$

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 5-6c に示すデータを使用する。

表 5-6c. 試料の計数率

計数率 (cps)	
未知試料	浸出液 Blank
1.1906	0.0039

(1.13)式に、 $u^2(y) = 0.00011$      $\beta = 0.1461$      $y_u = 1.1906$   
 $y_B = 0.0039$      $\sum (x_i - \bar{x})^2 = 87.1565$     を代入する。

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

$$u^2(x_{out}) = \frac{0.00011}{0.1461^2} \left\{ 2 + \frac{(1.1906 - 0.0039)^2}{0.1461^2 \times 87.1565} \right\} = 0.0142$$

求める  $x_{out}$  の不確かさは、

$$u(x_{out}) = \sqrt{0.0142} = 0.1192_{\mu\text{g/L}}$$

拡張不確かさは、包含計数  $k=2$  として

$$U_u = k \cdot u(x_{out}) = 2 \times 0.1192_{\mu\text{g/L}} = 0.2384_{\mu\text{g/L}}$$

$x_{out}$  の濃度は、(1. 6)式に  $y_u = 1.1906$   $y_B = 0.0039$   $\beta = 0.1461$  を代入する。

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

$$x_{out} = \frac{1.1906 - 0.0039}{0.1461} = 8.1238_{\mu\text{g/L}}$$

結果の表示 (Pb 測定)

$$x_{out} \pm U_u = 8.12_{\mu\text{g/L}} \pm 0.24_{\mu\text{g/L}} (k = 2)$$

相対の拡張不確かさ

$$U_u = \frac{0.24_{\mu\text{g/L}}}{8.12_{\mu\text{g/L}}} = 0.030_{RSD} = 3.0\%$$

### 5.6.2.Pb 標準液の濃度の不確かさ

#### 5.6.2.1.Pb 標準液調製の数式モデル

Pb 検量線用標準液の調製を式で表すと、

$$PbSTD0.1006 \mu g / L = 1006 mg / L_{JCSS} \times \frac{1mL_{1mLDMP}}{100 mL_{PPF}} \times \frac{1mL_{1mLDMP}}{100 mL_{PPF}} \times \frac{0.1mL_{1mLDMP}}{100 mL_{PPF}} \quad (4. 1)$$

ここで求めるべき不確かさは、以下の4つである。

① Pb 標準原液 1000mg/L の相対不確かさ:

JCSS 証明書の値付け結果 1006mg/L, 不確かさ±0.6% (k=2)より相対不確かさは、  
 $0.6\% \div 2 = 0.3\% = 0.003$

$$u_{Pb,JCSS} = 0.003_{RSD}$$

② 1mL デジタルマイクロピペットの分取の相対不確かさ:

$$u_{1mLDMP} = 0.0088_{RSD}$$

③ 5mL デジタルマイクロピペットの分取の相対不確かさ:

$$u_{5mLDMP} = 0.0047_{RSD}$$

④ 100mLPP 製メスフラスコのメスアップの相対不確かさ:

$$u_{100mLPPF} = 0.00096_{RSD}$$

よって、Pb 標準液 0.1ug/L の場合の相対不確かさは、

$$u_{PbSTD0.1\mu g/L}^2 = u_{Pb,JCSS}^2 + u_{1mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2 + u_{1mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2 + u_{1mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2 \quad (4. 2)$$

#### 5.6.2.2.Pb 標準液の調製方法

Pb 標準原液 1000mg/L(JCSS) ⇒ Pb 標準液 10mg/L

⇒ Pb 標準液 0.1mg/L ⇒ Pb 検量線用標準液 0 ~ 0.02mg/L

表5-6d.Pb標準液の調製

種類	Pb標準原液 1000mg/L	Pb標準液 10mg/L	Pb標準液 0.1mg/L	Pb検量線濃度段階(ug/L)									
				0	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10	20	
DMP採取液量(mL)	-	1	1	0	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10	20	
PPフラスコ(mL)	-	100	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=1.006)をかけたものである。

#### 5.6.2.3.Pb 検量線用標準液の濃度の相対不確かさ

Pb 標準液 0.1 μg/L を調製する場合の不確かさを求めると、

(4. 2)式に代入

$$\begin{aligned} & u_{PbSTD0.1\mu g/L} \\ &= \sqrt{u_{Pb,JCSS}^2 + u_{1mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2 + u_{1mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2 + u_{1mLDMP}^2 + u_{100mLPPF}^2} \\ &= \sqrt{0.003^2 + 0.0088^2 + 0.00096^2 + 0.0088^2 + 0.00096^2 + 0.0088^2 + 0.00096^2} \\ &= 0.0156_{RSD} \end{aligned}$$

Pb 標準液における濃度の相対不確かさを表 5-6e に示す。

表5-6e.Pb標準液の不確かさ

不確かさ	Pb標準原液 1000mg/L	Pb標準液 10mg/L	Pb標準液 0.1mg/L	検量線濃度段階 (ug/L)									
				0	1	2	5	10	20	50	100	200	
前段階標準液	-	0.003	0.0093	-	0.0129								
DMP	-	0.0088	0.0088	-	0.0088			0.0047					
PPM17517	-	0.00096											
合成相対不確かさ	0.003	0.0093	0.0129	0.0013	0.0156			0.0137					

検量線用標準液の相対不確かさは、0.0156 又は 0.0137 であるので、安全をみて大きいほうを採用する。

### Pb 検量線用標準液の濃度の相対不確かさ:0.0156

$$u(PbSTD) = 0.0156_{RSD}$$

#### 5.6.3.Pb 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、

Pb 検量線用標準液の濃度の相対不確かさ:  $u(PbSTD) = 0.0156_{RSD}$

検量線による測定濃度の不確かさ:

$$u(x_{out}) = \frac{0.1192_{\mu\text{g/L}}}{8.1238_{\mu\text{g/L}}} = 0.0147_{RSD}$$

それぞれの不確かさを合成したものとすると、

$$u(X) = \sqrt{u(CrSTD)^2 + u(x_{out})^2} = \sqrt{0.0156^2 + 0.0147^2} = 0.0214_{RSD}$$

相対不確かさを濃度に換算する

$$u(X) = 8.1238_{\mu\text{g/L}} \times 0.0214_{RSD} = 0.1738_{\mu\text{g/L}}$$

拡張不確かさは、包含係数  $k=2$  として

$$U_u = k \times u(X) = 2 \times 0.1738_{\mu\text{g/L}} = 0.3476_{\mu\text{g/L}}$$

結果の表示 (Pb 測定)

$$x_{out} \pm U_u = 8.12_{\mu\text{g/L}} \pm 0.35_{\mu\text{g/L}} (k = 2)$$

相対の拡張不確かさ

$$U_u = \frac{0.35_{\mu\text{g/L}}}{8.12_{\mu\text{g/L}}} = 0.043_{RSD} = 4.3\%$$

### 5.6.4. Pb 測定のパジエットシート

求めた不確かさをパジエットシートで示す。

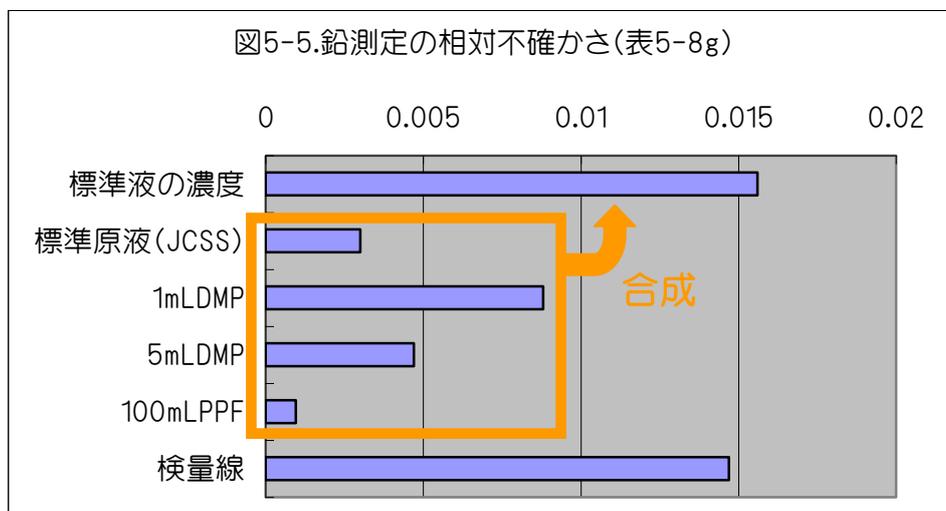
表5-6f. パジエットシート (ICP/MSによる金属類の測定の不確かさ:鉛、検量線による測定濃度の不確かさのみ、試料濃度が8.12 μg/Lのとき)

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				0.1192 μg/L	0.1192 μg/L / 8.1238 μg/L =0.0147	-
$U$	拡張不確かさ(k=2)					0.029	-

表5-6g. パジエットシート (ICP/MSによる金属類の測定の不確かさ:鉛、標準液の不確かさを足込んだ場合、試料濃度が8.12 μg/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
$u(PbSTD)$	Pb検量線用標準液の濃度の不確かさ					0.0156	-
$u_{Pb,JCSS}$	Pb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ディテールマイクロピペットの不確かさ				0.0088mL	0.0088	-
$u_{1mLDMPc}$	1mLDMPの「正確度」より求めた不確かさ	1.5%	矩形	$\sqrt{3}$	$1mL \times 0.015 / \sqrt{3}$ =0.0087mL		仕様書より
$u_{1mLDMPr}$	1mLDMPの繰り返し不確かさ	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	$1mL \times 2^\circ C \times 2.1 \times 10^{-4}$ =0.00042mL	矩形	$\sqrt{3}$	0.00024mL		化学辞典より
$u_{5mLDMP}$	5mLディテールマイクロピペットの不確かさ				0.02335mL	0.0047	-
$u_{5mLDMPc}$	5mLDMPの「正確度」より求めた不確かさ	0.8%	矩形	$\sqrt{3}$	$5mL \times 0.008 / \sqrt{3}$ =0.0231mL		仕様書より
$u_{5mLDMPr}$	5mLDMPの繰り返し不確かさ	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	$5mL \times 1^\circ C \times 2.1 \times 10^{-4}$ =0.00105mL	矩形	$\sqrt{3}$	0.00061mL		化学辞典より
$u_{100mLPPF}$	100mLPPF製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	$\sqrt{3}$	$0.16 / \sqrt{3}$ =0.092mL		仕様書より
$u_{100mLPPFr}$	100mLPPFの繰り返し不確かさ	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	$100mL \times 1^\circ C \times 2.1 \times 10^{-4}$ =0.021mL	矩形	$\sqrt{3}$	0.012mL		化学辞典より
$u(x_{out})$	未知試料の濃度の不確かさ				0.1192 μg/L	0.1192 μg/L / 8.1238 μg/L =0.0147	-
$u(X)$	合成標準不確かさ					$(0.0156^2 + 0.0147^2)^{1/2}$ =0.0214	-
$U$	拡張不確かさ(k=2)					0.043	-

図5-5.鉛測定の相対不確かさ(表5-8g)



## 6.技能試験用試料の開発

3 種類の検体の分析操作における不確かさを求めるために試験項目ごとに濃度と測定日を因子とした一元配置の分散分析を行う。

### 6.1.検体の種類

No.1 ステンレス鋼管(一般配管用ステンレス鋼管)JIS G 3448

No.2 水道用プラスチック管・継手(水道用硬質塩化ビニル管)JIS K 6742

No.3 浸出液(浸出液ブランク)

上記 No.1 および No.2 の 2 種類の検体について浸出性能試験を行う。No.3 の検体は浸出性能試験の空試験に相当する。

今回の調査では、

検体 No.1:SUS304(管の材料)、パイプの口径 13mm を 40 本、

検体 No.2:硬質塩化ビニル管(VP)(種類及び記号)、パイプの口径 13mm を 40 本

用意した。以下検体 No.1 は SUS、検体 No.2 は VP と記号で示す。

これらの検体については浸出性能試験を行い、規格に規定してある基準値に適合していることを確認した。

表 6-1. 浸出性能試験結果

試験項目	試験結果		基準値
	No.1 SUS304	No.2 VP	
味	異常なし	異常なし	異常でないこと。
臭気	異常なし	異常なし	異常でないこと。
色度 度	0.2 未満	0.2 未満	5 以下
濁度 度	0.1 未満	0.1 未満	2 以下
有機物(TOC) mg/L	—	0.1 未満	1 以下
残留塩素の減量 mg/L	—	0.1 未満	0.7 以下
六価クロム mg/L	0.0007	—	0.05 以下
鉄 mg/L	0.004 未満	—	0.3 以下
鉛 mg/L	—	0.0002 未満	0.008 以下
亜鉛 mg/L	—	0.014	0.5 以下

## 6.2. 試験項目

浸出性能試験における各検体の試験項目を表 6-2 に示す。

表 6-2. 浸出性能試験の検体と試験項目

項目 \ 検体	一般配管用 ステンレス鋼管	水道用 硬質塩化ビニル管	浸出液 ブランク
JIS 規格番号	JIS G 3448	JIS K 6742	—
六価クロム	○		○
鉛		○	○
亜鉛		○	○

## 6.3. 不確かさの要因の選定

5. ICP/MS による金属類の測定の不確かさでは、不確かさの要因のうち ICP/MS 分析器の応答値の要因が比較的大きかった。そこで金属分析の応答値について濃度による影響と試料液の安定性(経日的変化)を見るために、濃度の因子を 3 水準、測定日の因子を 3 水準とする。つまり濃度 3 水準と測定日 3 水準に関する 2 元配置の分散分析を実施する。これを表にすると表 6-3、6-4、6-5 になる。なお浸出液ブランクは 1 元配置とし表 6-6、6-7、6-8 とする。なお、実験はこれに従って行ったが、実験結果の解析は一元配置として解析するのが妥当だったため、解析は一元配置の分散分析で行った。

表中の濃度 A は No.1 および No.2 の試料液の濃度とし、濃度 B と濃度 C は試料液に試験項目の金属標準液を添加調整した濃度とする。

濃度レベルの選定理由: 基準値レベル、基準値の 1/10 濃度レベル(定量下限値付近)が測定できるかどうか。  
測定日の選定理由: 技能試験試料配布後、速やかに測定を行うことを前提とした。

表 6-3. 検体 No.1 一般配管用ステンレス鋼管の六価クロムの測定値

試料液 \ 測定日	1 日目	3 日目	1 週間目
濃度 A SUS 浸出液	繰り返し数 n	繰り返し数 n	繰り返し数 n
濃度 B SUS 浸出液 + Cr0.005mg/L	繰り返し数 n	繰り返し数 n	繰り返し数 n
濃度 C SUS 浸出液 + Cr0.05mg/L	繰り返し数 n	繰り返し数 n	繰り返し数 n

表 6-4. 検体 No.2 水道用硬質塩化ビニル管の鉛の測定値

試料液 \ 測定日	1 日目	3 日目	1 週間目
濃度 A VP 浸出液	繰り返し数 n	繰り返し数 n	繰り返し数 n
濃度 B VP 浸出液 + Zn0.05mg/L	繰り返し数 n	繰り返し数 n	繰り返し数 n
濃度 C VP 浸出液 + Zn0.5mg/L	繰り返し数 n	繰り返し数 n	繰り返し数 n

表 6-5. 検体 No.2 水道用硬質塩化ビニル管の亜鉛の測定値

試料液	測定日	1日目	3日目	1週間目
濃度 A VP 浸出液		繰り返し数 n	繰り返し数 n	繰り返し数 n
濃度 B VP 浸出液 + Pb0.0008mg/L		繰り返し数 n	繰り返し数 n	繰り返し数 n
濃度 C VP 浸出液 + Pb0.008mg/L		繰り返し数 n	繰り返し数 n	繰り返し数 n

表 6-6. 検体 No.3 浸出液ブランクの六価クロムの測定値

試験項目	測定日	1日目	3日目	1週間目
六価クロム		繰り返し数 n	繰り返し数 n	繰り返し数 n

表 6-7. 検体 No.3 浸出液ブランクの鉛の測定値

試験項目	測定日	1日目	3日目	1週間目
鉛		繰り返し数 n	繰り返し数 n	繰り返し数 n

表 6-8. 検体 No.3 浸出液ブランクの亜鉛の測定値

試験項目	測定日	1日目	3日目	1週間目
亜鉛		繰り返し数 n	繰り返し数 n	繰り返し数 n

上記に示した分散分析の結果から不確かさを算出する。

濃度、および測定日の組み合わせの中から一番安定していると思われる組み合わせを選定する。その組み合わせを開発する技能試験用試料(案1)と仮定する。

## 6.4.実験操作 1

### 6.4.1.浸出液の調製方法

浸出液の調製方法は、「JIS S 3200-7 6.浸出液の調製方法」に従って行った。

浸出液の水質は、pH7.0±0.1, 硬度 45±5mg/L, アルカリ度 35±5mg/L, 残留塩素 0.3±0.1mg/L である。

### 6.4.2.試料液の調製

試料液の調製は、「JIS S 3200-7 7.1.2 給水管」に従って行った(図 4-3. 浸出操作イメージ参照)。

なお、コンディショニング操作は省略した。

(注. コンディショニングとは管内部に浸出液を満たし、14 日間静置する。浸出液は、

14 日間のうち少なくとも 9 回交換し、1 回の静置時間は 24 時間以上とする操作である。)

### 6.4.3.実験前準備

実験、測定に必要な標準液を調製する。

#### 6.4.3.1.標準液の調製方法

標準液の調製は JIS S 3200-7 附属書 1(規定)金属類等の分析方法 2.1 e), 4.1 d), 5.1 による。

スカンジウム標準原液は、JIS S 3200-7 附属書 1(規定)金属類等の分析方法 5.1による。

クロム、亜鉛、鉛、タリウム標準原液は、関東化学(株)製、金属標準液 1000mg/L、JCSS 適応製品を使用した(値付け結果:Cr 1002mg/L, Zn 1011mg/L, Pb 1006mg/L, Tl 1002mg/L)。

#### 6.4.3.2.試料液に添加するための標準液の調製

調製に使用した器具は、1mL 又は 5mL デジタルマイクロピペット、100mLPP 製メスフラスコである。

##### 1)クロム標準液(0.5mg/L, 5mg/L)

- ① 100mLPP 製メスフラスコに、クロム標準原液(Cr:1000mg/L) 10mL を 5mL デジタルマイクロピペットで量り取る。
- ② 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、①に加える。
- ③ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする(Cr:100mg/L)。
- ④ 100mLPP 製メスフラスコに、クロム標準原液(100mg/L) 0.5mL, 5mL それぞれ 1mL,5mL デジタルマイクロピペットで量り取る。
- ⑤ 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、④に加える。
- ⑥ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする(Cr:0.5mg/L, Cr: 5mg/L)。

##### 2)(亜鉛+鉛)標準液(Zn:50mg/L, Pb:0.8mg/L)

- ① 100mLPP 製メスフラスコに、鉛標準原液(Pb:1000mg/L) 10mL を 5mL デジタルマイクロピペットで量り取る。
- ② 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、①に加える。
- ③ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする(Pb:100mg/L)。
- ④ 100mLPP 製メスフラスコに、亜鉛標準原液(Zn:1000mg/L)を 5mL, 鉛標準液(Pb:100mg/L) 0.8mL をそれぞれ 5mL,1mL デジタルマイクロピペットで量り取る。
- ⑤ 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、④に加える。
- ⑥ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする(Zn:50mg/L, Pb:0.8mg/L)。

### 6.4.3.3.検量線用標準液の調製

#### 1)クロム検量線用標準液(0 ~ 50 $\mu$ g/L)

- ① クロム標準液(0.5mg/L)を表 6-9 に示した STD1~8 の容量を、それぞれ 100mLPP 製メスフラスコに、1mL,5mL デジタルマイクロピペットで量り取る。
- ② 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、①に加える。
- ③ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする。
- ④ この標準液は使用の都度調製する。

表 6-9.クロム検量線用標準液濃度

STD	標準液濃度( $\mu$ g/L)	Cr 標準液(0.5mg/L) 分取量(mL)	硝酸 (mL)	総調製量 (mL)
	Cr			
1	0	0	1	100
2	0.5	0.1		
3	1.0	0.2		
4	2.5	0.5		
5	5	1		
6	10	2		
7	25	5		
8	50	10		

#### 2)クロム測定用内標準液の調製:Sc0.005mg/L 溶液

- ① Sc 標準原液(1000mg/L) 10mL を 5mL デジタルマイクロピペットで、100mLPP 製メスフラスコに量り取る。
- ② 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、加える。
- ③ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする。
- ④ Sc 標準液(10mg/L) 0.5mL を 1mL デジタルマイクロピペットで、100mLPP 製メスフラスコに量り取る。
- ⑤ 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、加える。
- ⑥ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする。
- ⑦ Sc 標準液(0.05mg/L) 10mL を 5mL デジタルマイクロピペットで、100mLPP 製メスフラスコに量り取る。
- ⑧ 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、加える。
- ⑨ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする。

## 3) 亜鉛、鉛検量線用標準液

- ① 亜鉛標準原液(1000mg/L) 10mL、鉛標準原液(1000mg/L) 1mL を 5mL, 1mL デジタルマイクロピペットで、100mLPP 製メスフラスコに量り取る。
- ② 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、加える。
- ③ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする(Zn:100mg/L, Pb:10mg/L)。
- ④ 亜鉛+鉛標準液(Zn:100mg/L, Pb:10mg/L) 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで、100mLPP 製メスフラスコに量り取る。
- ⑤ 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、加える。
- ⑥ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする(Zn:1mg/L, Pb:0.1mg/L)。
- ⑦ 亜鉛+鉛標準液(Zn:1mg/L, Pb:0.1mg/L)を表 6-10 に示した STD1~9 の容量を、それぞれ 100mLPP 製メスフラスコに、1mL, 5mL デジタルマイクロピペットで量り取る。
- ⑧ 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、加える。
- ⑨ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする。
- ⑩ この標準液は使用の都度調製する。

表 6-10. 亜鉛、鉛検量線用標準液濃度

STD	標準液濃度 ( $\mu$ g/L)		亜鉛+鉛標準液(Zn:1mg/L, Pb:0.1mg/L)分 取量(mL)	硝酸 (mL)	総調製量 (mL)
	Zn	Pb			
1	0	0	0	1	100
2	1	0.1	0.1		
3	2	0.2	0.2		
4	5	0.5	0.5		
5	10	1	1		
6	20	2	2		
7	50	5	5		
8	100	10	10		
9	200	20	20		

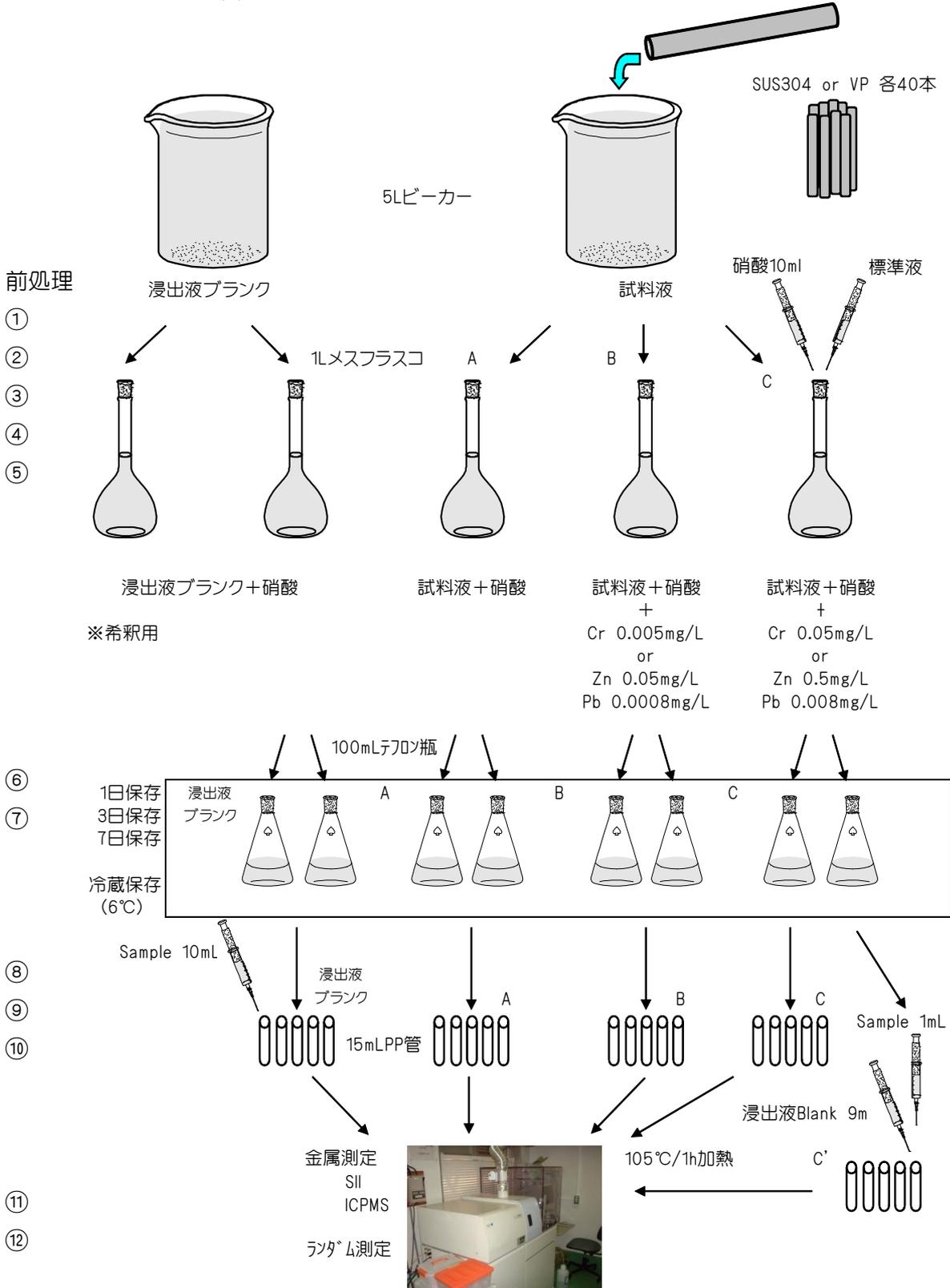
4) 亜鉛、鉛測定用内標準液の調製: Sc, Tl : 0.005mg/L 溶液

- ① Sc 標準原液 (1000mg/L) 10mL、Tl 標準原液 (1000mg/L) 10mL を 5mL デジタルマイクロピペットで、100mLPP 製メスフラスコに量り取る。
- ② 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、加える。
- ③ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする。
- ④ Sc + Tl 標準液 (Sc, Tl: 10mg/L) 0.5mL を 1mL デジタルマイクロピペットで、100mLPP 製メスフラスコに量り取る。
- ⑤ 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、加える。
- ⑥ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする。
- ⑦ Sc + Tl 標準液 (Sc, Tl: 0.05mg/L) 10mL を 5mL デジタルマイクロピペットで、100mLPP 製メスフラスコに量り取る。
- ⑧ 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、加える。
- ⑨ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする。

6.4.4.前処理

前処理は図 6-1 のように行った。濃度Cのサンプルは、マトリックスが変わらないように浸出液ブランクで希釈を行った。

図6-1.水出しから測定まで



- ① 1L ガラス製メスフラスコ 5 本用意し、2 本には浸出液ブランクを、3 本(A, B, C)には試料液を入れる。
- ② 硝酸 10mL を 5mL デジタルマイクロピペットで量り取り、①に加える。

#### ステンレス鋼管の試料液の場合

- ③ 試料液 B には 0.5mg/L クロム標準液 10mL を、試料液 C には 5mg/L クロム標準液 10mL を 5mL デジタルマイクロピペットで量り取り加える。

#### 塩化ビニル管の試料液の場合

- ④ 試料液 B には(亜鉛+鉛)標準液 (Zn:50mg/L, Pb:0.8mg/L) 1mL を、試料液 C には(亜鉛+鉛)標準液 (Zn:50mg/L, Pb:0.8mg/L) 10mL を 1mL, 5mL デジタルマイクロピペットで量り取り加える。
- ⑤ 標線まで浸出液ブランク、各試料液を加え、全量を 1L にする。
- ⑥ 浸出液ブランクのうち、1本はサンプルの希釈用のため 1L テフロン瓶に移す。浸出液ブランク、A, B, C.のサンプルは各 6 本ずつ 100mL テフロン瓶に移す。
- ⑦ 1, 3, 7 日間冷暗所にてテフロン瓶を保存する。保存温度は約 6℃であった。
- ⑧ 規定日数保存後、冷暗所から出し、室温に戻す。
- ⑨ 予め酸洗浄しておいた 15mLPP 管に、各サンプル 10mL を 5mL デジタルマイクロピペットで量り取る (PP 管は各サンプル 5 本ずつ)。
- ⑩ サンプル C は 10 倍に希釈する。予め酸洗浄しておいた 15mLPP 管にサンプル C を 1mL、希釈用浸出液ブランク 9mL を 1mL, 5mL デジタルマイクロピペットで量り取る。
- ⑪ それぞれの PP 管を加熱用アルミブロックで 105℃、1 時間加熱する。
- ⑫ 加熱後、室温まで放冷し、オートサンプラー用テフロン瓶に移す。

#### 5.4.5.測定

測定は JIS S 3200-7 附属書 1(規定)金属類等の分析方法 5.4.2, 5.5 による。

装置は、SII 製 ICP/MS SPQ9000 を使用した。

サンプルの測定は表 6-11 のサンプルについて行い、乱数表等を使用して、ランダムに行った。

ステンレス鋼管の試料液の1日保存のサンプルは、ランダムに測定しなかったため、後日ランダムに再測定を行った。なお、保存は冷蔵庫(6℃)で行った。

表6-11.測定サンプル

サンプル	保存期間	1日保存	3日保存	7日保存
浸出液Blank		〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回	〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回	〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回
濃度A 試料液(SUS or VP)		〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回	〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回	〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回
濃度B 試料液 (SUS or VP) + Cr 0.005mg/L or Zn 0.05mg/L, Pb 0.0008mg/L		〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回	〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回	〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回
濃度C 試料液 (SUS or VP) + Cr 0.05mg/L or Zn 0.5mg/L, Pb 0.008mg/L		〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回	〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回	〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回
濃度C' 試料液 (SUS or VP) + Cr 0.05mg/L or Zn0.5mg/L,Pb0.008mg/L 10倍希釈で測定		〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回	〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回	〇〇〇〇〇 繰返し数 n = 5回

## 6.5.結果と考察 1

### 6.5.1.ステンレス鋼管の場合(Cr 測定)

濃度 C については、希釈を行わないと検量線の直線範囲を超えたので、測定結果は表記しない。

各サンプルにおける測定結果と一元配置分散分析結果を表 6-12a~k に示す。

分散分析については、教科書 [クリスチャン分析化学 I.基礎編, 2005] [J.N.Miller/J.C.Miller 著, データのとり方とまとめ方 第 2 版, 2005] [藤森利美, 1995] を参考にして計算を行い、NMIJ/AIST が開発したプログラム AIST-ANOVA を使用して計算の確認を行った。

クロム測定における検出下限値は、Cr 検量線の標準液 0.0000  $\mu\text{g/L}$  の計数率に同標準液の標準偏差の 3 倍を加えた信号強度に相当する濃度と定義した。計算を行うと Cr 測定の検出下限値は、0.5  $\mu\text{g/L}$  であった。

#### 6.5.1.1. SUS 浸出液 + Cr 標準液 0.05mg/L (濃度 C') について

測定は 10 倍希釈して行った。

表6-12i:測定結果

濃度 C'-Cr	1日	3日	7日
SUS304	4.8627	5.1224	5.0418
+ Cr 0.05mg/L	4.8602	4.7828	5.2219
10倍希釈で測定	5.0424	4.9417	5.1160
	5.1031	5.1095	5.2818
	5.0353	4.9749	5.2748
計	24.9041	24.9311	25.936
合計	75.771		
平均	4.981	4.986	5.187
標準偏差	0.112	0.139	0.105
変動係数	0.022	0.028	0.020
総平均	5.051		

単位:  $\mu\text{g/L}$

CT=T <sup>2</sup> /N	382.75
ST	0.31
SD	0.14
SE=ST-SA	0.17
$\Phi T$	14
$\Phi D$	2
$\Phi E$	12

表6-12j:一元配置分散分析

要因	S	$\Phi$	V	F0	E(V)	F検定
日間D	0.14	2	0.0692	4.85	$\sigma E^2 + 5\sigma D^2$	$4.85 < F(2,12;0.01)=6.93$
残差E	0.17	12	0.0143		$\sigma E^2$	
計	0.31	14				

表6-12k:日間を残差にプールした後

要因	S	$\Phi$	V	F0	E(V)
残差E	0.31	14	0.0221		$\sigma E^2$

日内	$\sigma_E$	-	$\frac{2 \times u_c}{x}$	0.0257
日間	$\sigma_D$	-		
総合	$u_c$	0.0666		

$\mu\text{g/L}$       RSD

日間が F 検定において有意差がなかった。よって繰り返し誤差にプールする。プール後の結果を表 6-12k に示す。

技能試験のサンプルとして、表 6-12i の試料液を当試験所が 7 日以内のある日に 5 回繰り返し測定したと仮定すると、平均値の分散は次のようになる。

$$\frac{\sigma_E^2}{5} = \frac{0.0221}{5} = 0.00442 \quad u_c = \sqrt{0.00442} = 0.0666 \mu\text{g/L}$$

仮に試料液を 7 日保存後測定したとすると、平均値が 5.187  $\mu\text{g/L}$  であったので結果の表示は、

$$x_u \pm U_u = 5.19 \mu\text{g/L} \pm (2 \times 0.0666) \mu\text{g/L} (k = 2)$$

相対の拡張不確かさは、

$$U_u = \frac{0.13 \mu\text{g/L}}{5.19 \mu\text{g/L}} = 0.025_{RSD} = 2.5\%$$

### 6.5.1.2. SUS 浸出液+Cr 標準液 0.005mg/L (濃度 B)について

表6-12g.測定結果

濃度B-Cr	1日	3日	7日
SUS304	5.7137	5.6511	5.8953
+	5.7811	5.6662	6.0830
Cr	5.7352	5.4655	6.1033
0.005mg/L	5.8023	5.8683	6.2302
	5.6987	5.5726	6.1196
計	28.731	28.224	30.431
合計	87.386		

CT=T <sup>2</sup> /N	509.09
ST	0.69
SD	0.53
SE=ST-SA	0.15
φT	14
φD	2
φE	12

表6-12h.一元配置分散分析

要因	S	φ	V	F0	E(V)	F検定
日間D	0.53	2	0.2674	20.81	$\sigma_E^2 + 5\sigma_D^2$	$20.81 \geq F(2,12;0.01)=6.93$
残差E	0.15	12	0.0129		$\sigma_E^2$	
計	0.69	14	0.0492			

平均	5.746	5.645	6.086
標準偏差	0.044	0.148	0.121
変動係数	0.008	0.026	0.020
総平均	5.826		

単位: μg/L

日内	$\sigma_E$	0.1134	$\frac{2 \times u_c}{x}$ 0.0760
日間	$\sigma_D$	0.2256	
総合	$u_c$	0.2313	

μg/L

RSD

日間が F 検定において有意差ありであった。よって日内、日間の分散をそれぞれ推定する。  
 日内分散 (繰り返し誤差)

$$\sigma_E^2 = V_E = 0.0129 \quad \sigma_E = \sqrt{0.0129} = 0.1134_{\mu\text{g/L}}$$

日間分散

$$\sigma_D^2 = \frac{V_D - V_E}{r} = \frac{0.2674 - 0.0129}{5} = 0.0509 \quad \sigma_D = \sqrt{0.0509} = 0.2256_{\mu\text{g/L}}$$

$r$ : 測定の繰り返し数

技能試験のサンプルとして、表 6-12g の試料液を当試験所が 7 日以内のある日に 5 回繰り返し測定したと仮定すると、平均値の分散は次のようになる。

$$\sigma_D^2 + \frac{\sigma_E^2}{5} = 0.0509 + \frac{0.0129}{5} = 0.0535 \quad u_c = \sqrt{0.0535} = 0.2313_{\mu\text{g/L}}$$

仮に試料液を 7 日保存後測定したとすると、平均値が 6.086 μg/L であったので結果の表示は、

$$x_u \pm U_u = 6.09 \mu\text{g/L} \pm (2 \times 0.2313) \mu\text{g/L} (k = 2)$$

相対の拡張不確かさは、

$$U_u = \frac{0.46_{\mu\text{g/L}}}{6.09_{\mu\text{g/L}}} = 0.076_{RSD} = 7.6\%$$

以下同様に計算を行い、一元配置分散分析表の下に、計算結果を表記する。

### 6.5.1.3. SUS 浸出液(濃度 A)について

表6-12c.測定結果

濃度A-Cr	1日	3日	7日
SUS304	0.9433	1.1393	1.0254
	0.9743	1.0792	1.0772
	0.9845	1.1302	1.0658
	0.9555	1.1123	1.1103
	0.9894	1.1541	1.1304
計	4.847	5.615	5.409
合計	15.871		

平均	0.969	1.123	1.082
標準偏差	0.020	0.029	0.041
変動係数	0.020	0.026	0.038
総平均	1.058		

単位:  $\mu\text{g/L}$

CT= $T^2/N$	16.79
ST	0.07
SD	0.06
SE=ST-SA	0.01
$\phi T$	14
$\phi D$	2
$\phi E$	12

表6-12d.一元配置分散分析

要因	S	$\phi$	V	F0	E(V)	F検定
日間D	0.06	2	0.0316	33.07	$\sigma E^2 + 5\sigma D^2$	$33.07 \geq F(2,12;0.01)=6.93$
残差E	0.01	12	0.0010		$\sigma E^2$	
計	0.07	14	0.0053			

日内	$\sigma E$	0.0309	$\frac{2 \times u_c}{x}$ 0.1470
日間	$\sigma D$	0.0783	
総合	$u_c$	0.0795	

$\mu\text{g/L}$

RSD

### 6.5.1.4. 浸出液ブランクについて

表6-12a.測定結果

	1日	3日	7日
浸出液 ブランク	0.0959	0.2627	0.1861
	0.1498	0.2095	0.1230
	0.0981	0.2371	0.1326
	0.1118	0.3085	0.1889
	0.1844	0.2429	0.2259
計	0.640	1.261	0.856
合計	2.757		

平均	0.128	0.252	0.171
標準偏差	0.038	0.037	0.043
変動係数	0.299	0.146	0.250
総平均	0.184		

単位:  $\mu\text{g/L}$

※浸出液ブランクは検出下限以下であるので、測定結果の解析は無意味となる。浸出液ブランクの結果の表記は「0.0005mg/L 未満」あるいは「ND」とする。

### 6.5.1.5. 上記のまとめ

- ①浸出液ブランクは検量線から約 0.0003mg/L となるが、当試験所における六価クロムの検出下限値 0.0005mg/L 以下であった。このため、解析は行わなかった。
- ②ステンレス鋼管(SUS)の浸出試験の項目である六価クロムは、規格に規定してある基準値 0.05mg/L に対して約 0.001mg/L と基準値の 10 分の 1 以下であった。
- ③相対不確かさを大きさの順に並べると、表 6-12l からわかるように濃度 A > 濃度 B > 濃度 C' の順であった。よって一番不確かさの小さい濃度 C' (濃度 A の試料液に Cr 標準液を 0.05mg/L になるよう添加したもの) が技能試験に相応しいと考えられる。

表 6-12l.測定試料と相対不確かさ(Cr測定)

測定試料	相対不確かさ
浸出液ブランク	-
濃度A (SUS)	0.1470
濃度B (SUS+Cr0.005mg/L)	0.0760
濃度C' (SUS+Cr0.05mg/L) 10 倍希釈で測定	0.0257

### 6.5.2.水道用硬質塩化ビニル管の場合(Zn 測定)

以下、6.5.1 と同様に計算等を行う。各サンプルにおける測定結果と一元配置分散分析結果を表 6-14a~l に示す。

亜鉛測定における検出下限値は、Zn 検量線の標準液 0.0000  $\mu\text{g/L}$  の計数率に同標準液の標準偏差の3倍を加えた信号強度に相当する濃度と定義した。計算を行うと Zn 測定の検出下限値は、1  $\mu\text{g/L}$  であった。

#### 6.5.2.1. VP 浸出液+Zn 標準液 0.5mg/L (濃度 C')について

測定は 10 倍希釈して行った。

表6-14k.測定結果

濃度C'-Zn	1日	3日	7日
VP13 + Zn 0.5mg/L 10倍希釈で測定	46.5641	50.7180	48.8057
	49.6986	51.9895	50.6001
	51.4965	51.4086	47.8573
	51.0867	49.5889	54.5513
計	49.1332	51.7907	52.9184
合計	247.979	255.496	254.733
平均	49.596	51.099	50.947
標準偏差	1.953	0.974	2.790
変動係数	0.039	0.019	0.055
総平均	50.547	単位: $\mu\text{g/L}$	

CT=T <sup>2</sup> /N	38325.28
ST	57.02
SD	6.85
SE=ST-SA	50.17
$\phi$ T	14
$\phi$ D	2
$\phi$ E	12

表6-14l.一元配置分散分析

要因	S	$\phi$	V	F0	E(V)	F検定
日間D	6.85	2	3.42	0.82	$\sigma E2+5\sigma D2$	$0.82 < F(2,12;0.01)=6.93$
残差E	50.17	12	4.18		$\sigma E2$	
計	57.02	14	4.07			

日内	$\sigma_E$	-	$\frac{2 \times u_c}{x}$ 0.0354
日間	$\sigma_D$	-	
総合	$u_c$	0.9025	

$\mu\text{g/L}$  RSD

日間が F 検定において有意差がなかった。よって繰り返し誤差にプールする。

技能試験のサンプルとして、表 6-14k の試料液を当試験所が 7 日以内のある日に 5 回繰り返し測定したと仮定すると、平均値の分散は次のようになる。

$$\frac{\sigma_E^2}{5} = \frac{4.07}{5} = 0.814 \quad u_c = \sqrt{0.814} = 0.9025 \mu\text{g/L}$$

仮に試料液を 7 日保存後測定したとすると、平均値が 50.947  $\mu\text{g/L}$  であったので、結果の表示は

$$x_u \pm U_u = 50.9 \mu\text{g/L} \pm (2 \times 0.9025) \mu\text{g/L} (k = 2)$$

相対の拡張不確かさは、

$$U_u = \frac{1.8 \mu\text{g/L}}{50.9 \mu\text{g/L}} = 0.035_{RSD} = 3.5\%$$

#### 6.5.2.2. VP 浸出液+Zn 標準液 0.05mg/L (濃度 B)について

表6-14g.測定結果

濃度B-Zn	1日	3日	7日
VP13 + Zn 0.05mg/L	57.4142	61.2986	61.5287
	58.5367	60.1345	61.2756
	57.2976	59.4909	62.0898
	60.3995	61.7040	64.5614
計	60.4681	63.8397	65.3836
合計	294.116	306.468	314.839
平均	58.823	61.294	62.968
標準偏差	1.548	1.677	1.876
変動係数	0.026	0.027	0.030
総平均	61.028	単位: $\mu\text{g/L}$	

CT=T <sup>2</sup> /N	55866.59
ST	78.38
SD	43.47
SE=ST-SA	34.91
$\phi$ T	14
$\phi$ D	2
$\phi$ E	12

表6-14h.一元配置分散分析

要因	S	$\phi$	V	F0	E(V)	F検定
日間D	43.47	2	21.74	7.47	$\sigma E2+5\sigma D2$	$7.47 \geq F(2,12;0.01)=6.93$
残差E	34.91	12	2.91		$\sigma E2$	
計	78.38	14	5.60			

日内	$\sigma_E$	1.7057	$\frac{2 \times u_c}{x}$ 0.0662
日間	$\sigma_D$	1.9405	
総合	$u_c$	2.0850	

$\mu\text{g/L}$  RSD

### 6.5.2.3. VP 浸出液 (濃度 A) について

表6-14c.測定結果

濃度A-Zn	1日	3日	7日
VP13	12.6469	12.0246	12.3882
	12.3780	12.9776	11.7917
	12.6339	11.8627	12.3286
	12.4410	12.6423	12.5900
	13.0971	11.9657	13.1851
計	63.197	61.473	62.284
合計	196.953		

CT=T <sup>2</sup> /N	2330.10
ST	2.58
SD	0.30
SE=ST-SA	2.28
ΦT	14
ΦD	2
ΦE	12

平均	12.639	12.295	12.457
標準偏差	0.282	0.489	0.503
変動係数	0.022	0.040	0.040
総平均	12.464		

単位: μg/L

表6-14d.一元配置分散分析

要因	S	φ	V	F0	E(V)	F検定
日間D	0.30	2	0.15	0.78	$\sigma E2+5\sigma D2$	$0.78 < F(2,12;0.01)=6.93$
残差E	2.28	12	0.19		$\sigma E2$	
計	2.58	14	0.18			

日内	$\sigma_E$	-	$\frac{2 \times u_c}{x}$ 0.0308
日間	$\sigma_D$	-	
総合	$u_c$	0.1920	

μg/L

RSD

### 6.5.2.4. 浸出液ブランクについて

表6-14a.測定結果

	1日	3日	7日
浸出液 Blank	0.4566	-0.2618	-0.2763
	0.4304	-0.3105	-0.2746
	0.5232	-0.3211	-0.2934
	0.4711	-0.2663	-0.2202
	0.4527	7.4669	-0.2550
計	2.333	6.307	-1.319
合計	7.321		

平均	0.467	1.261	-0.264
標準偏差	0.035	3.469	0.028
変動係数	0.075	2.750	-0.106
総平均	0.488		

単位: μg/L

※浸出液ブランクは検出下限以下であるので、測定結果の解析は無意味となる。浸出液ブランクの結果の表記は「0.001mg/L 未満」あるいは「ND」とする。

### 6.5.2.5. 上記のまとめ

- ①浸出液ブランクは検量線から約 0.0005mg/L となるが、当試験所における亜鉛の検出下限値 0.001mg/L 以下であった。このため、解析は行わなかった。
- ②水道用硬質塩化ビニル管(VP)の浸出試験の項目である亜鉛は、規格に規定してある基準値 0.5mg/L に対して約 0.012mg/L と基準値の 10 分の 1 以下であった。
- ③相対不確かさを大きさの順に並べると、表 6-12m からわかるように濃度 B > 濃度 C' > 濃度 A の順であった。しかし、濃度 A (VP より浸出する亜鉛) については今回不確かさが小さくなったが、検体によって浸出してくる量が異なることなどから除外して考える。よってここでは濃度 C' (濃度 A の試料液に Zn 標準液を 0.5mg/L になるよう添加したもの) が技能試験に相応しいと考えられる。

表 6-12m.測定試料と相対不確かさ(Zn測定)

測定試料	相対不確かさ
浸出液ブランク	-
濃度A (VP)	0.0308
濃度B (VP+Zn0.05mg/L)	0.0662
濃度C' (VP+Zn0.5mg/L) 10 倍希釈で測定	0.0354

### 6.5.3.水道用硬質塩化ビニル管の場合 (Pb 測定)

以下、6.5.1 と同様に計算等を行う。各サンプルにおける測定結果と一元配置分散分析結果を表 6-16a~l に示す。

鉛測定における検出下限値は、Pb 検量線の標準液 0.0000  $\mu\text{g/L}$  の計数率に同標準液の標準偏差の3倍を加えた信号強度に相当する濃度と定義した。計算を行うと Pb 測定の検出下限値は、0.1  $\mu\text{g/L}$  であった。

#### 6.5.3.1. VP 浸出液 + Pb 標準液 0.008mg/L (濃度 C) について

表6-16i.測定結果

濃度C-Pb	1日	3日	7日
VP13	8.1050	8.4211	8.1698
+	7.9441	8.6006	8.2652
Pb 8 $\mu\text{g/L}$	8.2045	8.3036	8.0272
	7.8801	8.2263	7.8713
	7.5503	8.3185	8.2325
計	39.684	41.870	40.566
合計	122.120		
平均	7.937	8.374	8.113
標準偏差	0.251	0.144	0.163
変動係数	0.032	0.017	0.020
総平均	8.141	単位: $\mu\text{g/L}$	

CT=T <sup>2</sup> /N	994.22
ST	0.93
SD	0.48
SE=ST-SA	0.44
$\Phi T$	14
$\Phi D$	2
$\Phi E$	12

表6-16j.一元配置分散分析

要因	S	$\Phi$	V	F0	E(V)	F検定
日間D	0.48	2	0.2419	6.56	$\sigma E2 + 5 \sigma D2$	$6.56 < F(2,12;0.01)=6.93$
残差E	0.44	12	0.0369		$\sigma E2$	
計	0.93	14	0.0662			

日内	$\sigma_E$	-	$\frac{2 \times u_c}{x}$	RSD
日間	$\sigma_D$	-		
総合	$u_c$	0.1150		

$\mu\text{g/L}$  RSD

日間で F 検定において有意差がなかった。よって繰り返し誤差にプールする。

技能試験のサンプルとして、表 6-16i の試料液を当試験所が 7 日以内のある日に 5 回繰り返し測定したと仮定すると、平均値の分散は次のようになる。

$$\frac{\sigma_E^2}{5} = \frac{0.0662}{5} = 0.01324 \quad u_c = \sqrt{0.01324} = 0.1150 \mu\text{g/L}$$

仮に試料液を 7 日保存後測定したとすると、平均値が 8.113  $\mu\text{g/L}$  であったので結果の表示は、

$$x_u \pm U_u = 8.11 \mu\text{g/L} \pm (2 \times 0.1150) \mu\text{g/L} (k = 2)$$

相対の拡張不確かさは、

$$U_u = \frac{0.23 \mu\text{g/L}}{8.11 \mu\text{g/L}} = 0.028_{RSD} = 2.8\%$$

#### 6.5.3.2. VP 浸出液 + Pb 標準液 0.0008mg/L (濃度 B) について

表6-16g.測定結果

濃度B-Pb	1日	3日	7日
VP13	0.7844	0.8623	0.8598
+	0.8578	0.8510	0.8889
Pb 0.8 $\mu\text{g/L}$	0.8389	0.9184	0.8141
	0.8427	0.8697	0.8039
	0.8451	0.8440	0.8621
計	4.169	4.345	4.229
合計	12.743		
平均	0.834	0.869	0.846
標準偏差	0.029	0.029	0.036
変動係数	0.034	0.034	0.042
総平均	0.850	単位: $\mu\text{g/L}$	

CT=T <sup>2</sup> /N	10.83
ST	0.01
SD	0.00
SE=ST-SA	0.01
$\Phi T$	14
$\Phi D$	2
$\Phi E$	12

表6-16h.一元配置分散分析

要因	S	$\Phi$	V	F0	E(V)	F検定
日間D	0.00	2	0.0016	1.64	$\sigma E2 + 5 \sigma D2$	$1.64 < F(2,12;0.01)=6.93$
残差E	0.01	12	0.0010		$\sigma E2$	
計	0.01	14	0.0011			

日内	$\sigma_E$	-	$\frac{2 \times u_c}{x}$	RSD
日間	$\sigma_D$	-		
総合	$u_c$	0.0146		

$\mu\text{g/L}$  RSD

### 6.5.3.3. VP 浸出液 (濃度 A) について

表6-16c.測定結果

濃度A-Pb	1日	3日	7日
VP13	0.0745	0.0473	0.0343
	0.0699	0.0640	0.0346
	0.0717	0.0503	0.0306
	0.0687	0.0500	0.0414
	0.0654	0.0531	0.0362
計	0.350	0.265	0.177
合計	0.792		
平均	0.070	0.053	0.035
標準偏差	0.003	0.007	0.004
変動係数	0.049	0.123	0.111
総平均	0.053		

単位:  $\mu\text{g/L}$

### 6.5.3.4. 浸出液ブランクについて

表6-16a.測定結果

	1日	3日	7日
浸出液 Blank	0.0256	0.0187	-0.0076
	0.0288	0.0092	-0.0123
	0.0266	0.0059	-0.0100
	0.0309	0.0155	-0.0050
	0.0218	0.0189	-0.0036
計	0.134	0.068	-0.039
合計	0.163		
平均	0.027	0.014	-0.009
標準偏差	0.003	0.006	0.004
変動係数	0.128	0.428	-0.458
総平均	0.011		

単位:  $\mu\text{g/L}$

※VP 浸出液および浸出液ブランクは検出下限以下であるので、測定結果の解析は無意味となる。VP 浸出液および浸出液ブランクの結果の表記は「0.0001mg/L 未満」あるいは「ND」とする。

### 6.5.3.5. 上記のまとめ

- ①浸出液ブランクは検量線から約 0.000011mg/L となるが、当試験所における鉛の検出下限値 0.0001mg/L 以下であった。このため、解析は行わなかった。
- ②水道用硬質塩化ビニル管(VP)の浸出試験の項目である鉛は、規格に規定してある基準値 0.008mg/L に対して計算上は 0.000053mg/L で検出下限値以下であった。このため、解析は行わなかった。
- ③相対不確かさを大きさの順に並べると、表 6-16m からわかるように濃度 B > 濃度 C の順であった。よってここでは濃度 C (濃度 A の試料液に Pb 標準液を 0.008mg/L になるよう添加したもの) が技能試験に相応しいと考えられる。

表 6-16m.測定試料と相対不確かさ

測定試料	相対不確かさ
浸出液ブランク	-
濃度 A (VP)	-
濃度 B (VP+Pb0.0008mg/L)	0.0345
濃度 C (VP+Pb0.008mg/L)	0.0283

### 6.5.4. 6.5 のまとめ

- ①浸出液ブランクについては、当試験所における検出下限値以下であった。このため、解析は行わなかった。
- ②ステンレス鋼管(SUS)、水道用硬質塩化ビニル管(VP)の浸出試験の項目の金属について測定したところ、規格に規定してある基準値に対して基準値の 10 分の 1 以下であった。
- ③相対不確かさを大きさの順に並べると、濃度 C (濃度 A の試料液に標準液を基準値の濃度になるよう添加したもの) の不確かさが小さく、技能試験に相応しいと考えられる。また、7 日間までの保存期間では、解析の結果、保存期間による有意差はみられなかった。よって、これを技能試験用試料(案1)とする。

## 6.6.技能試験用試料の仕様(案)

6.1～6.5 で得た結果をもとに、ステンレス鋼管(一般配管用ステンレス鋼管) JIS G 3448 および水道用プラスチック管・継手(水道用硬質塩化ビニル管) JIS K 6742 の試料液を新たに採取して、濃度 C レベルの試料(案1)を調製する。この試料(案1)は実際の検体の試料液のマトリックスをベースにした試料である。一方浸出液(浸出液ブランク)に試料(案1)と同程度の濃度レベルの標準液を添加した試料(案2)を調製する。試料(案2)のマトリックスは試料(案1)とは異なり、組成は単純である。

試料(案1)と試料(案2)の要因と、調製後の濃度の経日変化(7日保存と14日保存)を要因とした二元配置の分散分析を行い(表6-18)、各試料の均一性及び安定性及び妥当な有効保存期間を求める。また試料(案1)と試料(案2)を比較し、技能試験用試料としてどちらが適切かについて考察する。

以上の結果をもとに技能試験用試料の仕様(案)を提案する。

表6-18.二元配置分散分析

サンプル	保存期間	7日保存	14日保存
(案1) 浸出液Blank + Cr 0.05mg/L or Zn 0.1mg/L, Pb 0.008mg/L		 繰返し数 n = 5回	 繰返し数 n = 5回
(案2) 浸出液Blank + Cr 0.05mg/L or Zn 0.1mg/L, Pb 0.008mg/L		 繰返し数 n = 5回	 繰返し数 n = 5回

## 6.7.実験操作 2

浸出液、試料液、標準液の調製は、5.4.と同様である。

### 6.7.1.高濃度検量線用標準液の調製

6.1～6.5 で行った実験で、検量線の直線範囲を超えるサンプルは希釈を行った。6.6 ではサンプルを希釈せずに測定するため、高濃度の検量線用標準液を調製する。

#### 1)クロム高濃度検量線用標準液(0 ~ 100 μg/L)

標準液は表6-9のSTD1～8の濃度に、表6-19の濃度を追加した。

- ① クロム標準液(0.5mg/L)を表6-19に示したSTD9, 10の容量を、それぞれ100mLPP製メスフラスコに、5mL デジタルマイクロピペットで量り取る。
- ② 硝酸1mLを1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、①に加える。
- ③ 標線まで超純水を加え、全量を100mLにする。
- ④ この標準液は使用の都度調製する。

表6-19.クロム検量線用標準液濃度

STD	標準液濃度(μg/L)	Cr 標準液(0.5mg/L) 分取量(mL)	硝酸 (mL)	総調製量 (mL)
	Cr			
9	75	15	1	100
10	100	20		

#### 2)亜鉛、鉛高濃度検量線用標準液

標準液は表6-10のSTD1～9の濃度に、表6-20の濃度を追加した。

- ① 亜鉛+鉛標準液(Zn:100mg/L, Pb:10mg/L)を表6-20に示したSTD10～12の容量を、

1mL デジタルマイクロピペットで、100mLPP 製メスフラスコに量り取る。

- ② 硝酸 1mL を 1mL デジタルマイクロピペットで量り取り、加える。
- ③ 標線まで超純水を加え、全量を 100mL にする。
- ④ この標準液は使用の都度調製する。

表 6-20. 亜鉛、鉛検量線用標準液濃度

STD	標準液濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )		亜鉛+鉛標準液 (Zn:100mg/L, Pb:10mg/L) 分取量 (mL)	硝酸 (mL)	総調製量 (mL)
	Zn	Pb			
10	500	50	0.5	1	100
11	750	75	0.75		
12	1000	100	1		

### 6.7.2. 前処理

前処理は図 6-2 のように行った。(案 1), (案 2) のサンプルについては、測定時に 2 方法の希釈を行った。

①回収率の計算を単純にするため超純水で希釈を行う。②マトリックスが変わらないように浸出液ブランクで希釈を行う。

- ① 1L ガラス製メスフラスコ 5 本用意し、3 本には浸出液ブランクを、2 本には試料液を入れる。
- ② 硝酸 10mL を 5mL デジタルマイクロピペットで量り取り、①に加える。

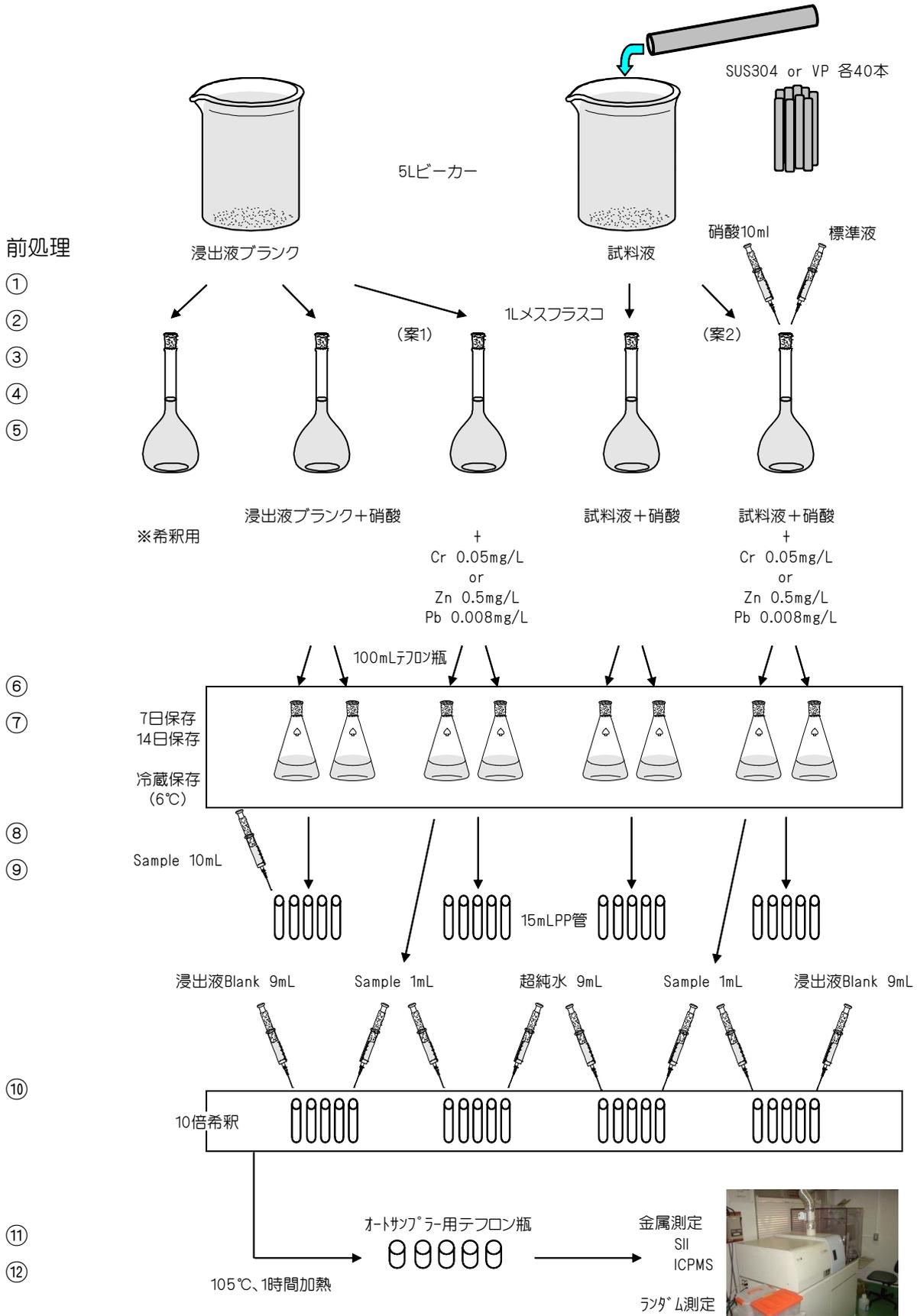
ステンレス鋼管の試料液の場合

- ③ メスフラスコ(案1), (案2)に 5mg/L クロム標準液 10mL を、5mL デジタルマイクロピペットで量り取り加える。

塩化ビニル管の試料液の場合

- ④ メスフラスコ(案1), (案2)には(亜鉛+鉛)標準液 (Zn:50mg/L, Pb:0.8mg/L) 10mL を、5mL デジタルマイクロピペットで量り取り加える。
- ⑤ 標線まで浸出液ブランク、各試料液を加え、全量を 1L にする。
- ⑥ 浸出液ブランクのうち、1本はサンプルの希釈用のため 1L テフロン瓶に移す。浸出液ブランク、試料液のサンプルは各 4 本ずつ 100mL テフロン瓶に移す。
- ⑦ 7, 14 日間冷暗所にてテフロン瓶を保存する。保存温度は約 6°Cであった。
- ⑧ 規定日数保存後、冷暗所から出し、室温に戻す。
- ⑨ 予め酸洗浄しておいた 15mLPP 管に、各サンプル 10mL を 5mL デジタルマイクロピペットで量り取る(PP 管は各サンプル 5 本ずつ)。
- ⑩ サンプル(案1), (案2)は 10 倍に希釈する。予め酸洗浄しておいた 15mLPP 管にサンプル(案1)又は(案2)を 1mL、希釈用浸出液ブランク 9mL 又は超純水 9mL を、1mL, 5mL デジタルマイクロピペットで量り取る。
- ⑪ それぞれの PP 管を加熱用アルミブロックで 105°C、1 時間加熱する。
- ⑫ 加熱後、室温まで放冷し、オートサンプラー用テフロン瓶に移す。

図6-2. 水出しから測定まで



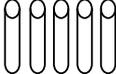
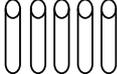
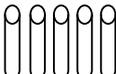
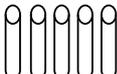
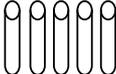
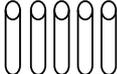
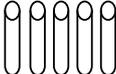
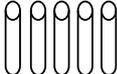
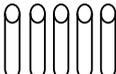
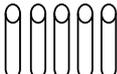
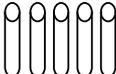
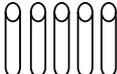
### 6.7.3.測定

測定は JIS S 3200-7 附属書 1(規定)金属類等の分析方法 5.4.2, 5.5 による。

装置は、SII 製 ICP/MS SPQ9000 を使用した。

サンプルの測定は表 6-21 のサンプルについて行い、乱数表等を使用して、ランダムに行った。

表6-21.測定サンプル

サンプル	保存期間	7日保存	14日保存
(案1-1) 浸出液Blank + Cr 0.05mg/L or Zn 0.1mg/L, Pb 0.008mg/L 超純水で10倍希釈して測定		 繰返し数 n = 5回	 繰返し数 n = 5回
(案1-2) 浸出液Blank + Cr 0.05mg/L or Zn 0.1mg/L, Pb 0.008mg/L 浸出液Blankで10倍希釈して測定		 繰返し数 n = 5回	 繰返し数 n = 5回
(案1-3) 浸出液Blank + Cr 0.05mg/L or Zn 0.1mg/L, Pb 0.008mg/L 高濃度検量線		 繰返し数 n = 5回	 繰返し数 n = 5回
(案2-1) 試料液 (SUS or VP) + Cr 0.05mg/L or Zn 0.1mg/L, Pb 0.008mg/L 超純水で10倍希釈して測定		 繰返し数 n = 5回	 繰返し数 n = 5回
(案2-2) 試料液 (SUS or VP) + Cr 0.05mg/L or Zn 0.1mg/L, Pb 0.008mg/L 浸出液Blankで10倍希釈して測定		 繰返し数 n = 5回	 繰返し数 n = 5回
(案2-3) 試料液 (SUS or VP) + Cr 0.05mg/L or Zn 0.1mg/L, Pb 0.008mg/L 高濃度検量線		 繰返し数 n = 5回	 繰返し数 n = 5回

## 6.8.結果と考察 2

### 6.8.1.ステンレス鋼管の場合(Cr 測定)

結果をわかりやすくするため、表 6-21 の(案 1-2)、(案 2-2)の結果を用いて二元配置の分散分析を行った。測定結果を表 6-22a に二元配置分散分析結果を表 6-22b に示す。

表6-22a.Cr測定

	7日	14日	計
(案1-2)	4.9976	5.1265	49
Blank+	4.9682	4.9182	
Cr50ug/L	4.9525	4.9027	
Blankで10倍希釈	4.7900	4.4490	
して測定	5.0901	4.7135	
(案2-2)	5.0884	5.0418	49
SUS304+	4.7951	4.7241	
Cr50ug/L	5.0926	4.6163	
Blankで10倍希釈	4.8050	4.7160	
して測定	5.0215	4.6170	
計	50	48	97

CT=T <sup>2</sup> /N	474.59
ST	0.691
SZ	0.008
SD	0.158
SZD	0.173
SZ×D	0.008
SE=ST-SZD	0.518
ΦT	19
ΦZ	1
ΦD	1
ΦZD	1
ΦE	16

(案1-2)

平均	4.960	4.822
標準偏差	0.109	0.255
変動係数	2.194	5.281

(案2-2)

総合

平均	4.961	4.743	4.871
標準偏差	0.149	0.175	0.191
変動係数	3.008	3.687	3.916

単位: μg/L

表6-22b.二元配置の分散分析

要因	S	Φ	V	FO	E(V)	F検定
サンプル Z	0.008	1	0.008	0.96	$\sigma_E^2 + 5\sigma_{Z \times D}^2 + 10\sigma_Z^2$	$0.96 < F(1, 1; 0.01) = 4052$
日間 D	0.158	1	0.158	4.87	$\sigma_E^2 + 5\sigma_{Z \times D}^2 + 10\sigma_D^2$	$4.87 < F(1, 16; 0.01) = 8.53$
交互作用Z×D	0.008	1	0.008	0.25	$\sigma_E^2 + 5\sigma_{Z \times D}^2$	$0.25 < F(1, 16; 0.01) = 8.53$
残差E	0.518	16	0.032		$\sigma_E^2$	
計	0.691	19				

分散分析の結果より不確かさを求める。

交互作用について有意差なしなので、繰返し誤差(残差E)にプールすると、

表6-22c.交互作用を残差にプール後

要因	S	Φ	V	FO	E(V)	F検定
サンプル Z	0.008	1	0.008	0.25	$\sigma_E^2 + 10\sigma_A^2$	$0.25 < F(1, 17; 0.01) = 8.40$
日間 D	0.158	1	0.158	5.10	$\sigma_E^2 + 10\sigma_B^2$	$5.10 < F(1, 17; 0.01) = 8.40$
残差E	0.526	17	0.031		$\sigma_E^2$	
計	0.691	19				

サンプル、日間について有意差なしなので、繰返し誤差(残差E)にプールすると、

表6-22d. サンプル、日間を残差にプール後

要因	S	Φ	V	F0	E(V)
残差E	0.691	19	0.036	-	$\sigma_E^2$

技能試験のサンプルとして、表 6-22a の試料液を当試験所が 14 日以内のある日に 5 回繰返し測定したと仮定すると、平均値の分散は次のようになる。

$$\frac{\sigma_E^2}{5} = \frac{0.036}{5} = 0.0072 \quad u_c = \sqrt{0.0072} = 0.085 \mu\text{g/L}$$

仮に案 1-2 の試料液を 14 日保存後測定したとすると、平均値が  $4.822 \mu\text{g/L}$  であったので結果の表示は、

$$x_u \pm U_u = 4.82 \mu\text{g/L} \pm (2 \times 0.085) \mu\text{g/L} (k = 2)$$

相対の拡張不確かさは、

$$U_u = \frac{0.17 \mu\text{g/L}}{4.82 \mu\text{g/L}} = 0.035_{RSD} = 3.6\%$$

## 6.8.2.水道用硬質塩化ビニル管の場合(Zn 測定)

表 6-21 の(案 1-2)、(案 2-2)の結果を用いて二元配置の分散分析を行った。測定結果を表 6-23a に二元配置分散分析結果を表 6-23b に示す。

表6-23a.Zn測定

	7日	14日	計
(案1-2)	48.6076	50.2690	503
Blank+	44.1592	52.1800	
Zn500ug/L	46.8047	51.1691	
Blankで10倍希釈して測定	51.3799	55.7910	
	47.7991	55.1748	
(案2-2)	48.0357	47.3478	490
VP+	49.0938	50.8132	
Zn500ug/L	47.7365	50.4718	
Blankで10倍希釈して測定	46.2369	52.1876	
	46.5685	51.2064	
計	476	517	993

CT=T <sup>2</sup> /N	49305.69
ST	166.989
SZ	9.297
SD	80.757
SZD	96.642
SZ×D	6.587
SE=ST-SZD	70.347
ΦT	19
ΦZ	1
ΦD	1
ΦZD	1
ΦE	16

(案1-2)

平均	47.750	52.917
標準偏差	2.632	2.448
変動係数	5.511	4.626

(案2-2)

総合

平均	47.534	50.405	49.652
標準偏差	1.155	1.826	2.965
変動係数	2.431	3.623	5.971

単位: μg/L

表6-23b.二元配置の分散分析

要因	S	Φ	V	F0	E(V)	F検定
サンプル Z	9.297	1	9.297	1.41	$\sigma_E^2 + 5\sigma_{Z \times D}^2 + 10\sigma_Z^2$	$1.41 < F(1, 1; 0.01) = 4052$
日間 D	80.757	1	80.757	18.37	$\sigma_E^2 + 5\sigma_{Z \times D}^2 + 10\sigma_D^2$	$18.37 > F(1, 16; 0.01) = 8.53$
交互作用Z×D	6.587	1	6.587	1.50	$\sigma_E^2 + 5\sigma_{Z \times D}^2$	$1.50 < F(1, 16; 0.01) = 8.53$
残差E	70.347	16	4.397		$\sigma_E^2$	
計	166.989	19				

分散分析の結果より不確かさを求める。

交互作用について有意差なしなので、繰返し誤差(残差E)にプールすると、

表6-23c.交互作用を残差にプール後

要因	S	Φ	V	F0	E(V)	F検定
サンプル Z	9.297	1	9.297	2.05	$\sigma_E^2 + 10\sigma_A^2$	$2.05 < F(1, 17; 0.01) = 8.40$
日間 D	80.757	1	80.757	17.84	$\sigma_E^2 + 10\sigma_B^2$	$17.84 > F(1, 17; 0.01) = 8.40$
残差E	76.934	17	4.526		$\sigma_E^2$	
計	166.989	19				

サンプルについて有意差なしなので、繰返し誤差(残差E)にプールすると、

表6-23d. サンプルを残差にプール後

要因	S	Φ	V	F0	E(V)	F検定
日間 D	80.76	1	80.76	18.89	$\sigma_E^2 + 10\sigma_B^2$	18.89 > F(1, 18 ; 0.01) = 8.29
残差E	76.93	18	4.27		$\sigma_E^2$	
計	167	18				

日間が F 検定において有意差ありであった。よって日内、日間の分散をそれぞれ推定する。

日内分散(繰返し誤差)

$$\sigma_E^2 = V_E = 4.27 \quad \sigma_E = \sqrt{4.27} = 2.07 \mu\text{g/L}$$

日間分散

$$\sigma_D^2 = \frac{V_D - V_E}{k \cdot r} = \frac{80.76 - 4.27}{2 \times 5} = 7.649 \quad \sigma_D = \sqrt{7.649} = 2.77 \mu\text{g/L}$$

$k$ : 保存期間の水準数       $r$ : 測定の繰返し数

技能試験のサンプルとして、表 6-23a の試料液を当試験所が 14 日以内のある日に 5 回繰返し測定したと仮定すると、平均値の分散は次のようになる。

$$\sigma_D^2 + \frac{\sigma_E^2}{5} = 7.649 + \frac{4.27}{5} = 8.503 \quad u_c = \sqrt{8.503} = 2.92 \mu\text{g/L}$$

仮に案 1-2 の試料液を 14 日保存後測定したとすると、平均値が  $52.917 \mu\text{g/L}$  であったので結果の表示は、

$$x_u \pm U_u = 52.9 \mu\text{g/L} \pm (2 \times 2.92) \mu\text{g/L} (k = 2)$$

相対の拡張不確かさは、

$$U_u = \frac{5.8 \mu\text{g/L}}{52.9 \mu\text{g/L}} = 0.110_{RSD} = 11.0\%$$

### 6.8.3. 水道用硬質塩化ビニル管の場合(Pb 測定)

表 6-21 の(案 1-2)、(案 2-2)の結果を用いて二元配置の分散分析を行った。測定結果を表 6-24a に二元配置分散分析結果を表 6-24b に示す。

表6-24a.Pb測定

	7日	14日	計
(案1-2)	0.8533	0.8067	8.09
Blank+	0.8054	0.8120	
Pb8ug/L	0.7977	0.8098	
Blankで10倍希釈して測定	0.7706	0.8149	
	0.8048	0.8195	
(案2-2)	0.8175	0.8153	8.11
VP+	0.7742	0.8030	
Pb8ug/L	0.8242	0.7798	
Blankで10倍希釈して測定	0.8196	0.8280	
	0.8373	0.8122	
計	8.10	8.10	16.21

CT=T <sup>2</sup> /N	13.13
ST	0.0074492
SZ	0.0000134
SD	0.0000006
SZD	0.0002292
SZ×D	0.0002152
SE=ST-SZD	0.0072200
ΦT	19
ΦZ	1
ΦD	1
ΦZD	1
ΦE	16

(案1-2)

平均	0.806	0.813
標準偏差	0.030	0.005
変動係数	3.700	0.603

(案2-2)

	総合		
平均	0.815	0.808	0.810
標準偏差	0.024	0.018	0.020
変動係数	2.926	2.224	2.444

単位: μg/L

表6-24b.二元配置の分散分析

要因	S	Φ	V	F0	E(V)	F検定
サンプル Z	0.0000134	1	0.0000134	0.062	$\sigma_E^2 + 5\sigma_{Z \times D}^2 + 10\sigma_Z^2$	0.062 < F(1, 1; 0.01) = 4052
日間 D	0.0000006	1	0.0000006	0.001	$\sigma_E^2 + 5\sigma_{Z \times D}^2 + 10\sigma_D^2$	0.001 < F(1, 16; 0.01) = 8.53
交互作用Z×D	0.0002152	1	0.0002152	0.477	$\sigma_E^2 + 5\sigma_{Z \times D}^2$	0.477 < F(1, 16; 0.01) = 8.53
残差E	0.0072200	16	0.0004513		$\sigma_E^2$	
計	0.0074492	19				

分散分析の結果より不確かさを求める。

交互作用について有意差なしなので、繰返し誤差(残差E)にプールすると、

表6-24c.交互作用を残差にプール後

要因	S	Φ	V	F0	E(V)	F検定
サンプル Z	0.0000134	1	0.0000134	0.031	$\sigma_E^2 + 10\sigma_A^2$	0.031 < F(1, 17; 0.01) = 8.40
日間 D	0.0000006	1	0.0000006	0.001	$\sigma_E^2 + 10\sigma_B^2$	0.001 < F(1, 17; 0.01) = 8.40
残差E	0.0074352	17	0.0004374		$\sigma_E^2$	
計	0.0074492	19				

サンプル、日間について有意差なしなので、繰返し誤差(残差E)にプールすると、

表6-24d.サンプル、日間を残差にプール後

要因	S	Φ	V	F0	E(V)
残差E	0.00745	19	0.00039	-	$\sigma_E^2$

技能試験のサンプルとして、表 6-24a の試料液を当試験所が 14 日以内のある日に 5 回繰り返し測定したと仮定すると、平均値の分散は次のようになる。

$$\frac{\sigma_E^2}{5} = \frac{0.00039}{5} = 0.000078 \quad u_c = \sqrt{0.000078} = 0.0089 \mu\text{g/L}$$

仮に案 1-2 の試料液を 14 日保存後測定したとすると、平均値が  $0.813 \mu\text{g/L}$  であったので結果の表示は、

$$x_u \pm U_u = 0.813 \mu\text{g/L} \pm (2 \times 0.0089) \mu\text{g/L} (k = 2)$$

相対の拡張不確かさは、

$$U_u = \frac{0.018_{\mu\text{g/L}}}{0.813_{\mu\text{g/L}}} = 0.022_{RSD} = 2.2\%$$

#### 6.8.4. 6.8 のまとめ

①試料液の調製方法 2 水準(浸出液 Blank+標準液, SUS 浸出液または VP 浸出液+標準液)と保存日数 2 水準(7 日, 14 日保存)を因子とした二元配置の分散分析を行ったところ、ステンレス鋼管(SUS)の試料液に標準を添加したサンプルと、浸出液ブランクに標準液を添加したサンプルの間には有意差はみられなかった。また、水道用硬質塩化ビニル管(VP)についても同様の結果が得られた。

②水道用硬質塩化ビニル管(VP)の垂鉛測定において保存期間に有意差がみられたが、これは保存中の変質または吸着等によるものではないと考えている。その他、クロム測定、鉛測定においては、保存期間に有意差はみられなかった。

③技能試験用試料(案)の試料液(浸出液 Blank+標準液)を当試験所が 14 日後に 5 回繰り返し測定し、その平均値をとると仮定すると、拡張不確かさ(k=2)の相対値は Cr 測定 3.6%, Zn 測定 11.0%, Pb 測定 2.2%であった。

④技能試験用試料(案)の試料液は、浸出液 Blank と SUS 浸出液と VP 浸出液の各々に標準液を添加したものであるため、回収率についても計算した(計算は省略する)。回収率は 84~115%で総平均は 98%であった。回収率が 100%にならなかった原因は、検量線用標準液と試料液とでマトリックスが異なることであると考えている。

## 7.まとめ

### 7.1.技能試験用試料の開発(仕様案)

- ①分散分析の実験によれば検体そのものを用いて、その試料液に標準物質を添加して技能試験用試料として使用した場合と、浸出液に標準物質を添加した場合とで違いがみられなかった。  
検体そのものでは、試料液の調製に何本もの管が必要になるなどの手間がかかる。また、その検体から溶出してくる金属の濃度は、製品規格の基準値よりもかなり低い。このようなことから浸出液に標準物質を添加したものを技能試験用試料とするのが望ましい。
- ②添加する標準物質の濃度は、基準値付近の濃度が基準適否の判定における信頼性確保のために適当であると思われる。また、現実の検体を考慮して、基準値付近の濃度と基準値以下の濃度の2段階を用意することが望ましい。
- ③今回の実験によれば、試料液は 14 日保存まで安定していた。技能試験を行うにあたっては、技能試験用試料が到着してから何日以内に測定すること。測定の繰り返し数は何回とすること。などの条件を設定することが必要である。

### 7.2.今後の課題

- ①今回の結果については、技能試験用試料を当試験所が 14 日以内のある日に ICP/MS で 5 回繰り返し測定したと仮定して不確かさを算出した。実際に技能試験を行うことを想定すれば、試験所によって使用する分析機器の違いなど、試験機関による違いが不確かさに大きく影響すると考えられる。技能試験用試料の開発としては測定機器の違いなどを検討する必要がある。
- ②本調査は JIS 製品の種類が多いため、ステンレス鋼管、水道用硬質塩化ビニル管についてそれぞれ 1 種類のみ、また「水道用器具—浸出性能試験方法 JIS S 3200-7」の試験方法の内の金属(六価クロム、亜鉛、鉛)分析についてのみで、非常に限定した結果である。一般化するには、分析機器、分析者、環境などの影響についても検討を行うことが必要である。

## 参考文献

- ①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, 2003
- ②(社)日本分析化学会, これから認定を受ける人のための実用分析所認定ガイドブック, 丸善(株), 2000
- ③今井秀孝, 計測の信頼性評価 —トータルリソと不確かさ解析—, (財)日本規格協会, 2000
- ④独立行政法人製品評価技術基盤機構認定センター, JNLA 不確かさの見積りに関するガイド登録に係る区分:抗菌性試験(第1版), 平成 17 年 10 月 25 日
- ⑤田中秀幸, 不確かさ評価で用いる統計的手法について, 建材試験情報 2003 年 12 月号
- ⑥クリスチャン分析化学 I.基礎編, 丸善(株), 2005
- ⑦藤森利美, 分析技術者のための統計的方法第2版, (社)日本環境測定分析協会, 1995
- ⑧四角目利広(財団法人化学物質評価研究機構), 化学分析における不確かさ評価例, JLAC 平成 18 年度技術情報セミナー講演, 2006 年 10 月 26 日
- ⑨J.N.Miller/J.C.Miller 著, 宗森信/佐藤寿邦訳, データのとり方とまとめ方 第 2 版, 共立出版(株), 2005
- ⑩JAB NOTE1 不確かさの求め方(化学試験分野), (財)日本適合性認定協会, 1999

## 謝辞

本調査を進めるにあたり、多大なるご指導、ご助言を頂きました産業技術総合研究所の田中秀幸先生に深く感謝いたします。

2007年2月

社団法人日本水道協会 品質認証センター 川口試験所