

「溶剤不溶物中の金属亜鉛の定量」における不確かさの推定

財団法人 日本塗料検査協会
東支部 櫻井 剛

1. 概 要

試験機関及び校正機関は ISO/IEC 17025:1999 試験所および校正機関の能力に関する一般要求事項への対応が必須であり、測定結果の信頼性を表すものとして「不確かさ」の算出を要求されている。不確かさとは、測定値のばらつき、測定結果に含まれる疑わしさを示したものであり、これを定量化することは試験機関、校正機関においてとても重要なことである。

ここでは、「溶剤不溶物中の金属亜鉛の定量」について、以下の手順により不確かさを推定する。

1) 測定の不確かさの要因を挙げ、その要因を A タイプおよび B タイプに分類する。

A タイプ：観測値の統計的解析による評価方法。

B タイプ：観測値の統計的解析以外の手段による評価方法。

2) 標準不確かさの推定。

A タイプに分類した要因については、実際に測定をすることにより得た結果の標準偏差から、また、B タイプに分類した要因については、校正証明書などから標準不確かさを推定する。

3) 合成標準不確かさ、拡張不確かさの推定。

求めた複数の標準不確かさの二乗和平方より合成標準不確かさを求め、それに包含係数を掛けることにより、拡張不確かさを推定する。ここでは、包含係数 $k = 2$ (約 95% の信頼水準) とした。

2. 試 料

今回の実験では、JIS K 5553:2002 に規定される、厚膜形ジンクリッチペイント 1 種を使用した。

3. 試 験

試験は、JIS K 5552:2002 ジンクリッチプライマー 附属書 (規定) 「溶剤不溶物中の金属亜鉛の定量」によって行った。

4. 不確かさの要因の分類

JIS K 5552:2002 ジンクリッチプライマー 附属書 (規定) 「溶剤不溶物中の金属亜鉛の定量」の測定における、不確かさの要因およびその分類を表 1 に示す。

5. 標準不確かさの推定

溶剤不溶物中の金属亜鉛の定量における不確かさを以下のように推定した。

JIS K 5552:2002 附属書 (規定) より、次式を用いて溶剤不溶物中の金属亜鉛を求める。

$$A = \frac{(V_1 - V_2) \times F \times 0.003270}{m} \times 100 = \frac{0.327F (V_1 - V_2)}{m} \quad \text{..... I}$$

ここに、A：溶剤不溶物中の金属亜鉛 (%)

V₁：滴定に要した 0.02mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の量 (ml)

V₂：空滴定に要した 0.02mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の量 (ml)

F：0.02mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

0.003270：0.02mol/L 過マンガン酸カリウム溶液 1 ml に相当する金属亜鉛の質量

m：試料の質量 (g)

不確かさの伝播則を用い、I 式による溶剤不溶物中の金属亜鉛の定量の不確かさを II 式で求める。

$$u^2(A) = \left[-\frac{0.327F (V_1 - V_2)}{m^2} \right]^2 u^2(m) + \left[\frac{0.327F}{m} \right]^2 u^2(V_1) + \left[-\frac{0.327F}{m} \right]^2 u^2(V_2) + \left[\frac{0.327 (V_1 - V_2)}{m} \right]^2 u^2(F) \quad \text{..... II}$$

また、ファクターは次式により求める。

$$F = \frac{n \times B}{\{0.006700 \times (V_3 - V_4) \times 100\}} = \frac{n B}{0.67 (V_3 - V_4)} \quad \text{..... III}$$

ここに、n：しゅう酸ナトリウム (g)

B：しゅう酸ナトリウムの純度 (%)

V₃：滴定に要した 0.02mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の量 (ml)

V₄：空滴定に要した 0.02mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の量 (ml)

同様に不確かさの伝播則を用い、III 式によるファクターの不確かさを IV 式で求める。

表1 溶剤不溶物中の金属亜鉛の定量における不確かさの要因

記号		不確かさの要因		タイプ	算出
u(m)	①	試料	電子天秤の校正	B	校正証明書
	②		電子天秤の読み値	B	最小読み値
u(V ₁)	③	滴定	ビュレットの読み値	A	測定
	④		ビュレットの繰り返し測定	A	測定
	⑤		電子天秤の校正	B	校正証明書
	⑥		電子天秤の読み値	B	最小読み値
u(V ₂)	③	空滴定	ビュレットの読み値	A	測定
	④		ビュレットの繰り返し測定	A	測定
	⑤		電子天秤の校正	B	校正証明書
	⑥		電子天秤の読み値	B	最小読み値
u(F)	—	ファクター	u(m), u(V ₃), u(V ₄), u(B), u(s)	—	—
u(n)	⑦	試料	u(m)と同じ	B	= u(m)
u(V ₃)	⑧	滴定	u(V ₁)と同じ	A, B	= u(V ₁)
u(V ₄)	⑨	空滴定	u(V ₂)と同じ	A, B	= u(V ₂)
u(B)	⑩	Na ₂ C ₂ O ₄	しゅう酸ナトリウムの純度	B	証明書
u(s)	⑪	繰り返し	ファクターの繰り返し測定	A	測定
u(r)	⑫	繰り返し	金属亜鉛の定量の繰り返し測定	A	測定
	⑬		試料採取量	A	測定
	⑭		滴定速度	A	測定

$$u^2(F) = \left(\frac{-nB}{0.67(V_3 - V_4)} \right)^2 u^2(V_3) + \left(\frac{-nB}{0.67(V_3 - V_4)} \right)^2 u^2(V_4) + \left(\frac{B}{0.67(V_3 - V_4)} \right)^2 u^2(n) + \left(\frac{n}{0.67(V_1 - V_2)} \right)^2 u^2(B)$$

.....IV

5.1 感度係数の算出

II式を用いて、各不確かさの成分に乗じる感度係数を、下記の実際の測定値より求めた。

V₁: 滴定に要した0.02mol/L過マンガン酸カリウム溶液の量 = 29.68ml

V₂: 空滴定に要した0.02mol/L過マンガン酸カリウム溶液の量 = 0.08ml

F: 0.02mol/L過マンガン酸カリウム溶液のファクター = 1.004

m: 試料の質量 = 0.1098 g

A: 溶剤不溶物中の金属亜鉛 = 88.50%

$$\left(-\frac{0.327F(V_1 - V_2)}{m} \right)^2 = \left(\frac{0.327 \times 1.004 \times (29.68 - 0.08)}{0.1098} \right)^2 = (-806.0)^2$$

$$\left(\frac{0.327F}{m} \right)^2 = \left(\frac{0.327 \times 1.004}{0.1098} \right)^2 = (2.990)^2$$

$$\left(-\frac{0.327F}{m} \right)^2 = \left(\frac{0.327 \times 1.004}{0.1098} \right)^2 = (-2.990)^2$$

$$\left(-\frac{0.327F(V_1 - V_2)}{m} \right)^2 = \left(\frac{0.327 \times 1.004 \times (29.68 - 0.08)}{0.1098} \right)^2 = (-88.15)^2$$

IV式を用いて、各不確かさの成分に乗じる感度係数を、下記の実際の測定値より求めた。

n: しゅう酸ナトリウム = 0.2113 g

B: しゅう酸ナトリウムの純度 = 99.97%

V₃: 滴定に要した0.02mol/L過マンガン酸カリウム溶液の量 = 31.10ml

V₄: 空滴定に要した0.02mol/L過マンガン酸カリウム溶液の量 = 0.10ml

$$\left(\frac{-nB}{\{0.67(V_3-V_4)\}^2} \right)^2 = \left(\frac{-0.2113 \times 99.97}{\{0.67(31.10-0.10)\}^2} \right)^2 = (-0.049)^2$$

$$\left(\frac{B}{0.67(V_3-V_4)} \right)^2 = \left(\frac{99.97}{0.67(31.10-0.10)} \right)^2 = (4.813)^2$$

$$\left(\frac{n}{0.67(V_3-V_4)} \right)^2 = \left(\frac{0.2113}{0.67(31.10-0.10)} \right)^2 = (0.0102)^2$$

5.2 試料採取量の不確かさ u(m)

① 電子天秤の校正の不確かさ

JCSS 校正証明書により、

$$\frac{0.000184}{2} = 0.000092(\text{g})$$

② 電子天秤の読み値の不確かさ

電子天秤の最小読み値 0.0001g であり、その表示値はさらに一桁下の数字を四捨五入して表示しているため、電子天秤の読み値の不確かさは

$$\frac{0.0001}{2\sqrt{3}} = 0.000029(\text{g})$$

①、②より、試料採取量の不確かさ u(m) は次のとおりとなる。

$$u(m) = \sqrt{(0.000092)^2 + (0.000029)^2} = 0.000096$$

5.3 滴定の不確かさ u(V₁)

③ ビュレットの読み値の不確かさ

ビュレットの最小目盛りは 0.1ml であり、通常化

学分析では最小目盛りの 1/10 まで読むことが多く、また、これまでの測定の実験から最小目盛りの 1/10 まで読むことが適当だと判断し、最小読み値を 0.01 ml とした。

$$\frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.00577(\text{ml})$$

④ ビュレットの繰り返し測定の不確かさ

ビュレットに純水を入れ、10ml 滴下したときの読み値 (ml) とその質量から体積を計算値 (ml) として求め、その差の標準偏差よりビュレットの不確かさを求め表 2 に示した。測定は測定者 2 人でいい、それぞれ 10 回ずつとした。

⑤ 電子天秤の校正の不確かさは①より 0.000092(g)

⑥ 電子天秤の読み値の不確かさは②より 0.000029(g)

③～⑥より、滴定の不確かさ (V₁) は次のとおりとなる。

$$u(V_1) = \sqrt{(0.00577)^2 + (0.00277)^2 + (0.000092)^2 + (0.000029)^2} = 0.00641$$

5.4 空滴定の不確かさ u(V₂)

$$u(V_2) = u(V_1) = 0.00641$$

5.5 ファクターの不確かさ u(F)

⑦ しゅう酸ナトリウムの採取量の不確かさ

$$u(n) = u(m) = 0.000096$$

⑧ 滴定の不確かさ u(V₃) = u(V₁) = 0.00641

⑨ 空滴定の不確かさ u(V₄) = u(V₂) = 0.00641

⑩ しゅう酸ナトリウムの純度の不確かさ u(B)

表 2 ビュレットの不確かさ

測定回数	測定者 A			測定者 B		
	読み値 (ml)	計算値 (ml)	差 (ml)	読み値 (ml)	計算値 (ml)	差 (ml)
1	9.99	9.9696	-0.0204	9.99	9.9707	-0.0193
2	10.00	9.9904	-0.0096	10.00	9.9821	-0.0179
3	10.01	10.0077	-0.0023	9.99	9.9842	-0.0058
4	9.99	9.9937	0.0037	10.02	10.0217	0.0017
5	10.00	10.0198	0.0198	10.00	9.9991	-0.0009
6	9.98	9.9678	-0.0122	9.98	9.9672	-0.00128
7	10.02	10.0033	-0.0167	10.01	9.9958	-0.0142
8	10.00	10.007	0.0007	9.99	9.9866	-0.0034
9	10.00	9.9986	-0.0014	10.02	10.0265	0.0065
10	9.99	10.0157	0.0257	10.00	10.0074	0.0074
標準偏差	0.0124					
不確かさ	0.00277					

$$\frac{0.01}{2} = 0.005(\%)$$

- ⑪ ファクターの繰り返し測定の不確かさ $u(s)$
 ファクターを同じ操作で5回繰り返して測定したときの標準偏差を、ファクターの繰り返し測定の不確かさとして求め、表3に示した。

表3 ファクターの繰り返し測定の不確かさ

測定回数	ファクター
1	0.9399
2	0.9408
3	0.9406
4	0.9379
5	0.9410
標準偏差	0.00127
不確かさ	0.000568

5.6 金属亜鉛の定量の繰り返し測定による不確かさ $u(r)$

- ⑫ 測定者2人で、それぞれ10回ずつ試験したときの繰り返しによる不確かさを表4に示した。

表4 金属亜鉛の定量の繰り返し測定による不確かさ

測定回数	金属亜鉛 (%)	
	測定者A	測定者B
1	89.65	88.51
2	89.27	88.36
3	89.43	88.71
4	89.24	88.60
5	89.62	88.38
6	89.27	88.74
7	88.81	89.06
8	87.98	88.91
9	88.44	88.71
10	88.39	88.48
標準偏差	0.464	
不確かさ	0.104	

- ⑬ 試料採取量を0.088 g、0.110 g、0.132 gの3つに振り、そのときの測定結果を表5に示す。

表5 試料採取量の違いによる溶剤不溶物中の金属亜鉛

測定回数	金属亜鉛 (%)		
	採取量 0.088 g	採取量 0.110 g	採取量 0.132 g
1	88.68	88.51	88.51
2	88.51	88.36	88.41
3	88.52	88.71	88.62
4	88.46	88.60	88.35
5	88.45	88.38	88.93
平均値	88.52	88.51	88.56

この結果において分散分析を行ったものを表6に示す。

表6より試料採取量の違いによる結果への影響がないことが確認されたので、不確かさの要因として考慮しないこととする。

- ⑭ 滴定速度を90秒、150秒、300秒の3つに振り、そのときの測定結果を表7に示す。

表7 滴定速度の違いによる溶剤不溶物中の金属亜鉛

測定回数	金属亜鉛 (%)		
	滴定速度 90 秒	滴定速度 150 秒	滴定速度 300 秒
1	88.28	89.65	88.35
2	89.59	89.27	89.59
3	89.75	89.43	89.59
4	90.14	89.24	90.23
5	90.62	89.62	89.84
平均値	89.67	89.44	89.52

この結果において分散分析を行ったものを表8に示す。

表6 分散分析：試料採取量の違いによる溶剤不溶物中の金属亜鉛

変動要因	変動	自由度	分散	観測された分散比	P-値	F境界値
グループ間	0.007477	2	0.0037388	0.1371834	0.87315	3.885290
グループ内	0.327055	12	0.0272546			
合計	0.334533	14				

表 8 分散分析：滴定速度の違いによる溶剤不溶物中の金属亜鉛

変動要因	変動	自由度	分散	観測された分散比	P-値	F境界値
グループ間	0.142297	2	0.0711485	0.1641548	0.85048	3.885290
グループ内	5.201084	12	0.4334236			
合計	5.343381	14				

表 8 より滴定速度の違いによる結果への影響がないことが確認されたので、不確かさの要因として考慮しないこととする。

6. 溶剤不溶物中の金属亜鉛の不確かさの推定

以上より、溶剤不溶物中の金属亜鉛の定量における不確かさをバジェットシートとしてまとめた。ファクターのバジェットシートを表 9 に、金属亜鉛のバジェットシートを表 10 に示す。

7. まとめ

上記の 1～6 に従って、JIS K 5552:2002 ジンクリッ

チプライマー 附属書（規定）「溶剤不溶物中の金属亜鉛の定量」の不確かさの推定を行った。表 6 より、包含係数（ $k=2$ ）における拡張不確かさは 0.4 となり、5.1 で I 式を用いて算出した溶剤不溶物中の金属亜鉛量測定結果（88.5%）の表記は「 $88.5 \pm 0.4\%$ 」となる。

なお、今回はビュレットの最小読み値を 0.01ml としたが、仮に最小目盛りの 1/2 である 0.05ml までしか読まない場合の不確かさは、同様に計算すると $U=0.6\%$ と約 1.5 倍となる。よって、不確かさを極力小さくして測定を行うためには、ビュレットの最小読み値を 0.01ml まで正確に読む必要がある。

表 9 ファクターのバジェットシート

記号	不確かさの要因	値	単位	確率分布	除数	標準不確かさ	感度係数	標準不確かさ
u(n)	電子天秤の校正	0.000184	g	正規	2	0.000096	4.813	0.00046
	電子天秤の読み値	0.00005	g	矩形	$\sqrt{3}$			
u(V ₃)	ビュレットの読み値	0.01	ml	矩形	$\sqrt{3}$	0.00641	-0.049	0.00031
	ビュレットの繰り返し測定	0.00277	ml	—	—			
	電子天秤の校正	0.000184	g	正規	2			
	電子天秤の読み値	0.00005	g	矩形	$\sqrt{3}$			
u(V ₄)	空滴定 (=u(V ₃))	—	—	—	—	0.00641	-0.049	0.00031
u(B)	Na ₂ C ₂ O ₄ の純度	0.01	%	正規	2	0.005	0.0102	0.000051
u(s)	ファクターの繰り返し測定	0.000568	—	—	—	0.000568	—	0.000568
u(F)	ファクター	—	—	—	—	—	—	0.000859

表 10 金属亜鉛のバジェットシート

記号	不確かさの要因	値	単位	確率分布	除数	標準不確かさ	感度係数	標準不確かさ
u(m)	試料採取 (=u(n))	—	—	—	—	0.000096	-806.0	0.0777
u(V ₁)	滴定 (=u(V ₃))	—	—	—	—	0.00641	2.990	0.0192
u(V ₂)	空滴定 (=u(V ₄))	—	—	—	—	0.00641	-2.990	0.0192
u(F)	ファクター	—	—	—	—	0.000859	88.15	0.0757
u(r)	繰り返し測定	0.104	—	—	—	0.104	—	0.104
uc(A)	合成標準不確かさ	—	—	—	—	—	—	0.16
U	拡張不確かさ (k=2)	—	—	—	—	—	—	0.4