

# 化学分析における不確かさの評価

鈴木俊宏

## 1 はじめに

不確かさは、測定値の信頼性の程度を表す指標として広く用いられるようになっており、不確かさの評価を求められる機会も増えていることと思われる。測定値の不確かさを評価する場合には、まず、その測定値についてどのような不確かさの要因があるかを考え、それら要因による不確かさを評価し合成するのが基本的な流れとなる。考慮すべき不確かさの要因は、個別のケースに応じて様々だが、日本産業規格で近年に改定された各分析法の通則 JIS では、その分析法に応じた典型的な不確かさの見積もり例が、附属書等に記載されるようになってきている<sup>1)~4)</sup>。こうした個別のケースに応じた不確かさの評価事例は、不確かさの評価をこれからはじめる方には、特に参考になるものと思われるが、それらは機器分析における検量線法による定量での例が多いように思われる。本稿では、一般的な化学分析として滴定法で定量した場合を例に、不確かさの評価について解説したい。

## 2 塩酸の標定を例とした不確かさの評価

アミド硫酸の標準物質を基準に、中和滴定によって約 100 mmol/L の塩酸を標定した場合について、不確かさの評価例を示す。測定操作の一例として以下のような手順を考える。

- (1) アミド硫酸 0.2 g を電子天秤<sup>てんびん</sup>を用いてビーカーに量り取り、純水を加えて溶解させる。
- (2) 約 0.15 mol/L の水酸化ナトリウム溶液を用いて(1)の溶液を滴定する(滴定終点: 約 13.7 mL)。
- (3) 全量ピペットを用いて塩酸 20 mL をビーカーに量り取る。
- (4) (2)と同じ水酸化ナトリウム溶液を用いて(3)で量り取った塩酸を滴定する(滴定終点: 約 13.3 mL)。

このとき、アミド硫酸の純度(質量分率)を  $P_{\text{STD}}$ 、アミド硫酸の採取量を  $m_{\text{STD}}$  (g)、アミド硫酸のモル質量を  $M_{\text{STD}}$  (g/mol)、アミド硫酸を滴定したときの滴定終点

までの滴定量を  $v_{\text{STD}}$  (mL)、塩酸の採取量を  $V_{\text{HCl}}$  (mL)、塩酸を滴定したときの滴定終点までの滴定量を  $v_{\text{HCl}}$  (mL) とすると、塩酸の濃度  $C_{\text{HCl}}$  (mmol/L) は次式で表される。

$$C_{\text{HCl}} = \frac{P_{\text{STD}} m_{\text{STD}} v_{\text{HCl}}}{M_{\text{STD}} V_{\text{HCl}} v_{\text{STD}}} \times 10^6 \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

このように測定対象の量(出力量)を算出する式が記述できたならば、その式に含まれる各入力量について標準偏差ベースで表した標準不確かさを評価し、それら各入力量の標準不確かさが出力量にどの程度影響するかを考慮して合成するのが不確かさ評価の基本的な流れとなる。各要因の不確かさ評価について考え方の一例を以下に解説する。

### 2・1 基準とした標準物質の不確かさ

この例では、純度( $P_{\text{STD}}$ )が決定されたアミド硫酸の標準物質を基準として用いているが、それが認証標準物質であれば付属する認証書に認証値の不確かさが記載されているはずである。例えば、計量標準総合センター(NMIJ)が発布する NMIJ 認証標準物質のアミド硫酸であれば、アミド硫酸の純度( $P_{\text{STD}}$ )として質量分率 99.986 %、拡張不確かさ 0.013 % ( $k=2$ ) と記載されている。このように拡張不確かさと包含係数( $k$ )が与えられている場合、標準不確かさは、拡張不確かさを包含係数で除して算出される。ゆえにアミド硫酸の純度の標準不確かさ( $u_{P_{\text{STD}}}$ )とその相対値(以後、相対標準不確かさ)は以下のように算出される。

$$u_{P_{\text{STD}}} = \frac{0.013 \%}{2} = 0.0065 \% \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

$$\frac{u_{P_{\text{STD}}}}{P_{\text{STD}}} = \frac{0.0065 \%}{99.986 \%} \times 100 = 0.0065 \% \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

一方、値付けの基準として、不確かさの記載された標準物質を利用できない場合などに、純度などの特性値がある範囲内にあることのみがわかった試薬等を基準として使用せざるを得ないこともある。例えば、純度 99 %

以上という情報のみが与えられた試薬を用いた場合、純度  $99.5 \% \pm 0.5 \%$  の範囲の矩形分布を仮定して、 $0.5 \% / \sqrt{3} = 0.29 \%$  のように標準不確かさを算出することができる。

## 2・2 秤量による試料採取量の不確かさ

この例では、アミド硫酸の約 0.2 g を秤量<sup>ひょうりょう</sup>しているが、このように秤量によって試料を採取した場合の試料採取量の標準不確かさは、使用した天秤の校正証明書などから見積もることができる。評価の一例として、校正証明書に表 1-1 に示す校正結果が記されている天秤で約 0.2 g を秤量した場合の秤量値の不確かさの考え方を紹介する。

まず、天秤の校正に由来する不確かさについて、天秤の校正証明書に記載されている不確かさは、各校正点におけるものであるが、校正点間では感度の非直線性も考慮して挟み込む校正点のうち大きい方の不確かさを採用すると安全と思われる。よって、約 0.2 g を秤量した場合には、5 g の校正点における拡張不確かさ 0.026 mg ( $k=2$ ) を採用し、約 0.2 g の秤量値に対して  $0.026/2 = 0.013 \text{ mg}$  を天秤の校正に由来する標準不確かさとして採用する。なお、このように不確かさを見積もるとき採用する校正点は、容器等も含めた天秤に載せた総質量で考えるべきである。

また、天秤の校正が定期的に行われている場合、前回校正からの偏差の情報が与えられている場合がある。表 1-2 では 20 g の校正点において調整前偏差として 0.016 mg と記載されている。このことは定期的に行われる校正時間において、最大で 0.016 mg の偏差が生じ得ると考えることができる。ゆえに定期的な校正の間の時期に天秤を使用したとき、0 から  $\pm 0.016 \text{ mg}$  の偏差が生じ

表 1-1 天秤の校正証明書に記載されている校正結果の例

協定質量値	指示値	偏 差	拡張 不確かさ	$k$
0.000000 g*	0.000000 g	0.000 mg	0.002 mg	2
5.000019 g	5.000007 g	-0.012 mg	0.026 mg	2
10.000011 g	10.000010 g	-0.001 mg	0.040 mg	2
15.000030 g	15.000020 g	-0.01 mg	0.11 mg	2
20.000013 g	20.000018 g	0.005 mg	0.054 mg	2

\*認定範囲外の校正点のため、不確かさの評価には使用しない。

表 1-2 天秤の校正証明書に記載されている前負荷（調整前偏差）の例

協定質量値	指示値	偏 差	拡張 不確かさ	$k$
0.000000 g*	0.000000 g	0.000 mg	N/A	N/A
20.000013 g	20.000029 g	0.016 mg	N/A	N/A

\*認定範囲外の校正点のため、不確かさの評価には使用しない。

得ると考え、片側幅 0.016 mg の矩形分布を仮定して  $0.016 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0.009 \text{ mg}$  を天秤の安定性に関する標準不確かさとして見積ることができる。

以上、二つの要因に関する標準不確かさを以下のように合成して、アミド硫酸 約 0.2 g の秤量値 ( $m_{\text{STD}}$ ) の標準不確かさ ( $u_{m_{\text{STD}}}$ ) と相対標準不確かさを算出した。

$$u_{m_{\text{STD}}} = \sqrt{\left(\frac{0.026}{2}\right)^2 + \left(\frac{0.016}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.016 \text{ [mg]} \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$\frac{u_{m_{\text{STD}}}}{m_{\text{STD}}} = \frac{0.016 \text{ [mg]}}{200 \text{ [mg]}} \times 100 = 0.008 \% \quad \dots \dots \dots (5)$$

このように天秤の校正結果から不確かさを見積もったとき、天秤は（一般的な化学分析における他の不確かさ要因に比較して）極めて小さな相対標準不確かさで校正されていることが多いため、試料採取量の相対標準不確かさが 0.01 % 以下のような小さな値になることも少なくない。しかしながら、空気中で秤量した場合、電子天秤による秤量値は空気による浮力の影響を受けていたため、そのような小さな不確かさの試料採取量を実現するためには、浮力の補正が必要である。空気よりも十分に大きな密度を持つ物体を秤量したときの浮力補正係数  $f$  は、以下の近似式で与えられる。

$$f = 1 + \frac{0.001295}{1 + 0.004 \times t} \times \frac{p}{1013.25} \times \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{8} \right) \quad \dots \dots \dots (6)$$

式 (6) で、 $t$ 、 $p$ 、 $d$  はそれぞれ気温 (°C)、気圧 (hPa)、秤量対象の密度 (g/cm<sup>3</sup>) であり、括弧内の分母にある “8” の値は、一般的な校正用分銅の密度 (g/cm<sup>3</sup>) である。この浮力補正係数  $f$  を天秤の表示値に掛けることで浮力補正後の質量が得られる（厳密には湿度や二酸化炭素濃度などにも依存するが寄与が小さいので一般的な条件下ではおおむね無視できる）。例えば、密度 2.15 g/cm<sup>3</sup> のアミド硫酸を 25 °C、1013 hPa の環境下で秤量した場合には、浮力補正係数は 1.0004 となり、仮に天秤表示値が 0.20000 g であったならば、浮力補正後の質量は  $0.20000 \times 1.0004 = 0.20008 \text{ g}$  となる。これは空気中の浮力によって天秤表示値に約 0.08 mg の偏差が生じていたことを意味し、その偏差は前述の天秤の校正結果から見積もった秤量値の標準不確かさ (0.016 mg) よりもはるかに大きい。このように天秤の校正結果から試料採取量の不確かさを見積もると極めて小さな不確かさの値が算出されることがあるが、浮力などの補正を適切に行わなければ、その不確かさで試料採取量を保証することはできないので注意が必要である。また、式 (6) に示されるとおり、浮力補正係数は気温、気圧及び密度に依存するため、厳密にはそれらの不確かさも秤量値の不確かさに影響する。しかしながら、一般的な化学分析における試料採取での秤量であれば、気温、気圧及び密度の

不確かさの影響は無視できことが多い。また、吸湿等により秤量値の変動がある場合などには、補正やそれによる不確かさの評価なども必要となる。

### 2・3 モル質量の不確かさ

モル質量の不確かさは、IUPAC Technical Report “Standard atomic weights of the elements 2021”<sup>5)</sup> の原子量の値から見積もることができる。考え方の一例として、IUPAC Technical Report には Abridged standard atomic weight として原子量の値と “+/-” (範囲幅) が記載されているが、その範囲幅での矩形分布を仮定すれば、範囲幅の値を  $\sqrt{3}$  で除することで標準不確かさを算出することができる。表 2 に、アミド硫酸 ( $\text{H}_3\text{NSO}_3$ ) を構成する元素についての標準不確かさと相対標準不確かさを示す。表 2 の値を用いて、アミド硫酸のモル質量 ( $M_{\text{STD}}$ ) とその標準不確かさ ( $u_{M_{\text{STD}}}$ ) 及び相対標準不確かさは以下のように算出される。

$$M_{\text{STD}} = 1.0080 \times 3 + 14.007 + 32.06 + 15.999 \times 3 = 97.088 \text{ [g/mol]} \quad \dots \dots \dots (7)$$

$$u_{M_{\text{STD}}} = \sqrt{3 \times 0.00012^2 + 0.00058^2 + 0.012^2 + 3 \times 0.00058^2} = 0.012_1 \text{ [g/mol]} \quad \dots \dots \dots (8)$$

$$\frac{u_{M_{\text{STD}}}}{M_{\text{STD}}} = \frac{0.012_1 \text{ [g/mol]}}{97.088 \text{ [g/mol]}} \times 100 = 0.012 \% \quad \dots \dots \dots (9)$$

純度 (質量分率) が認証された容量分析用標準物質を物質量ベースでの比較 (滴定等) で使用する場合には、一般に上記のように式量の不確かさを評価して合成する必要があるが、今回、例として示した NMJ 認証標準物質のアミド硫酸の場合には、認証書に記載されているアミド硫酸の式量の値を計算に用いれば、式量の不確かさを加える必要は無くなる。これは、NMJ CRM のアミド硫酸が電量滴定法により単位質量あたりに含まれる物質量 (mol) の測定によって値付けされており、認証値である質量分率の値は、認証書に記載されている式量の値を用いて二次的に算出された値であるためである。このように考慮すべき不確かさの要因は、使用した標準物質の認証値がどのように算出されたものであるによって

表 2 原子量の不確かさの例

元素	Abridged standard atomic weight <sup>5)</sup>		矩形分布を仮定して算出した標準不確かさ	相対標準不確かさ
	原子量の値	+/-		
水素	1.0080	0.0002	0.00012	0.011 %
窒素	14.007	0.001	0.00058	0.004 %
酸素	15.999	0.001	0.00058	0.004 %
硫黄	32.06	0.02	0.012	0.036 %

も変わるものもあり複雑である。

また、余談になるが、表 2 に示した H, N, O, S の原子量の相対標準不確かさは、最も大きい S でも 0.036 % となっており、この程度の相対値であれば一般的な化学分析による定量値の不確かさに対して無視できることも多い。しかしながら、IUPAC の原子量表から同様に原子量の標準不確かさを算出したとき、相対標準不確かさが特に大きくなる元素として、Li (約 0.5 %) と Pb (約 0.3 %) がある。滴定法のように物質量ベースで定量が行われる分析法はもちろんだが、例えば発色試薬を用いた吸光光度法などのように、表面的には質量濃度 (g/L) で表した標準液で検量線を作成して定量していても、測定しているシグナル (吸光度) が物質量に依存する分析法では、測定結果に原子量の不確かさを合成すべきものもあるため、注意が必要である。

### 2・4 ガラス製体積計による採取体積の不確かさ

この例では、塩酸の採取に全量ピペットを使用しているが、ガラス製体積計による採取体積の不確かさは、JIS R 3505<sup>6)</sup> に記載されている体積の許容誤差の値から見積もることができる。例えば、呼び容量 20 mL の全量ピペット (クラス A) の場合、体積の許容誤差は  $\pm 0.03 \text{ mL}$  と記載されている。この  $\pm 0.03 \text{ mL}$  の範囲での矩形分布を仮定するならば、呼び容量 20 mL の全量ピペットから排出した塩酸体積 ( $V_{\text{HCl}}$ ) の標準不確かさ ( $u_{V_{\text{HCl}}}$ ) と相対標準不確かさを以下のように算出することができます。

$$u_{V_{\text{HCl}}} = \frac{0.03 \text{ [mL]}}{\sqrt{3}} = 0.017_3 \text{ [mL]} \quad \dots \dots \dots (10)$$

$$\frac{u_{V_{\text{HCl}}}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0.017_3 \text{ [mL]}}{20 \text{ [mL]}} \times 100 = 0.087 \% \quad \dots \dots \dots (11)$$

なお、一般に市販されているガラス製体積計の実際の呼び容量は、JIS で規定されている許容誤差に比較して、より中心値に近い範囲で分布していると言われており、許容誤差の範囲に三角分布を仮定して標準不確かさを見積もることもある。そのように考える場合には、許容誤差の値を  $\sqrt{6}$  で除することで標準不確かさが算出される。参考として表 3 及び表 4 に JIS R 3505 に記載されている許容誤差の値から見積もった相対標準不確かさを示す。呼び容量の小さなガラス製体積計では、一般的な化学分析でも無視できない大きさの不確かさを有する場合がある。例えば、全量ピペットと全量フラスコを用いて 10 倍に希釈する場合でも、使用する体積計の組み合わせによって、その不確かさは大きく変わるので、その希釈の不確かさが、最終的な分析値の不確かさに対してどの程度影響するかを考慮して、使用する体積計のサイズを選択すべきである (表 5)。

表3 全量ピペットの呼び容量の相対標準不確かさ

呼び容量 (mL)	許容誤差 <sup>6)</sup> (mL)	矩形分布を 仮定して 評価した相対 標準不確かさ	三角分布を 仮定して 評価した相対 標準不確かさ
0.5	±0.005	0.58 %	0.41 %
1	±0.01	0.58 %	0.41 %
2	±0.01	0.29 %	0.20 %
5	±0.015	0.17 %	0.12 %
10	±0.02	0.12 %	0.08 %
20	±0.03	0.09 %	0.06 %
50	±0.05	0.06 %	0.04 %
100	±0.08	0.05 %	0.03 %

表4 全量フラスコの呼び容量の相対標準不確かさ

呼び容量 (mL)	許容誤差 <sup>6)</sup> (mL)	矩形分布を 仮定して 評価した相対 標準不確かさ	三角分布を 仮定して 評価した相対 標準不確かさ
5	±0.025	0.29 %	0.20 %
10	±0.025	0.14 %	0.10 %
20	±0.04	0.12 %	0.08 %
50	±0.06	0.07 %	0.05 %
100	±0.1	0.06 %	0.04 %
200	±0.15	0.04 %	0.03 %
500	±0.25	0.03 %	0.02 %
1000	±0.4	0.02 %	0.02 %

表5 全量ピペット及び全量フラスコを用いて10倍に希釈したときの相対標準不確かさ

全量 ピペットの 呼び容量 (mL)	全量 フラスコの 呼び容量 (mL)	矩形分布を 仮定して評価 した相対標準 不確かさ	三角分布を 仮定して評価 した相対標準 不確かさ
0.5	5	0.65 %	0.46 %
1	10	0.60 %	0.42 %
2	20	0.31 %	0.22 %
5	50	0.19 %	0.13 %
10	100	0.13 %	0.09 %
20	200	0.10 %	0.07 %
50	500	0.06 %	0.05 %
100	1000	0.05 %	0.04 %

## 2・5 滴定終点までの滴定量の不確かさ

滴定終点までの滴定量について、不確かさの要因の一つとして、使用したビュレットの体積目盛りがある。この要因の不確かさは、前節のガラス製体積計の呼び容量と同様にJIS R 3505に記載されている許容誤差から見積もることができるが、ビュレットから排出される水の質量をはかることで自前で校正することも可能であり、その手順は、JIS K 0050<sup>7)</sup>の付属書Iなどに記載されてい

る。二つ目の要因として滴定の当量点がある。滴定終点は、測定対象物質と滴定剤とが過不足なく反応した点(当量点)を検出しなければならないが、例えば、指示薬の色の変化を目視で確認して終点を決定する場合には、正確な当量点を判断することは困難であり、また、個人差も大きい。電位差滴定や光度滴定を行えば、電位差(pHも含む)や吸光度の測定から滴定曲線を作成して、客観的に終点を決定することができる。しかしながら、そのように滴定終点を決定する場合には、滴定曲線の変曲点を計算して用いることが多く、変曲点は必ずしも当量点に一致しているとは限らないため、変曲点と当量点との差も不確かさとして評価する必要がある。この変曲点と当量点との差は、系によっては相対値で数ペーセントにも及ぶ場合があり、極めて大きな不確かさ要因と成り得る。

このように滴定終点には考慮すべき不確かさ要因があるが、測定の構成によってはこれらの要因による不確かさを無視することが可能になる。この例の塩酸の標定において、アミド硫酸と塩酸とをそれぞれ滴定したときの滴定終点までの滴定量( $v_{\text{STD}}$ 及び $v_{\text{HCl}}$ )は、塩酸濃度を算出する式(1)中に両者の比として含まれるため、アミド硫酸と塩酸とを同一のビュレットで滴定し、且つ、両者の終点までの滴定量がほぼ等しくなるように試料量を調整することで、それぞれの滴定量の偏差が等しくなるようすれば、両者の偏差が式(1)中でキャンセルされることになり、滴定量の不確かさは無視することができる。

## 2・6 測定の繰り返し精度

測定を $n$ 回繰り返し、その平均値を結果として採用した場合、実験標準偏差を $\sqrt{n}$ で除した値を平均値の標準不確かさとして採用する。例えば、アミド硫酸と塩酸をそれぞれ5回ずつ滴定したとき、それぞれの実験相対標準偏差が0.022%及び0.012%であったならば、それぞれ平均値の相対標準不確かさは、以下のとおりとなる。

$$\frac{RSD_{\text{STD}}}{\sqrt{n_{\text{STD}}}} = \frac{0.022\%}{\sqrt{5}} = 0.0098\% \quad \dots \quad (12)$$

$$\frac{RSD_{\text{HCl}}}{\sqrt{n_{\text{HCl}}}} = \frac{0.012\%}{\sqrt{5}} = 0.0054\% \quad \dots \quad (13)$$

## 3 不確かさの合成とバジェット表

塩酸の標定結果について、各要因の不確かさをまとめたバジェット表を表6に示す。

各要因の標準不確かさは、それぞれの要因の量の単位で表されたものであるため、最終的な出力値(塩酸濃度)の単位に変換する必要がある。そのための係数とな

表 6 塩酸の標定結果についての不確かさのバジェット表

要因	典型値 (X)	標準 不確かさ ( $u_x$ )	相対標準 不確かさ ( $\frac{u_x}{X}$ )	感度係数 <sup>2</sup> $\left  \frac{\partial C_{\text{HCl}}}{\partial X} \right $	塩酸濃度の 単位に変換した 標準不確かさ $\left  \frac{\partial C_{\text{HCl}}}{\partial X} \right  u_x$	寄与率 <sup>3</sup> $\left( \frac{u_x}{X} \right)^2 / \left( \frac{u_c}{C_{\text{HCl}}} \right)^2$
アミド硫酸の純度 ( $P_{\text{STD}}$ )	99.986 %	0.0065 %	0.0065 %	$1.0 \times 10^2 \text{ mmol/L}$	0.0065 mmol/L	0.5 %
アミド硫酸の採取質量 ( $m_{\text{STD}}$ )	0.2 g	0.000016 g	0.0080 %	$5.0 \times 10^2 \text{ mmol/(g L)}$	0.0080 mmol/L	0.8 %
アミド硫酸のモル質量 ( $M_{\text{STD}}$ )	97.088 g/mol	0.012 g/mol	0.012 %	$1.0 \text{ mmol}^2/(\text{g mL})$	0.012 mmol/L	1.8 %
塩酸の採取体積 (V <sub>HCl</sub> )	20 mL	0.017 mL	0.087 %	$5.0 \text{ mol/L}^2$	0.087 mmol/L	95.2 %
アミド硫酸の滴定の繰返し精度	—	0.0098 mmol/L	0.0098 %	1.0	0.0098 mmol/L	1.2 %
塩酸の滴定の繰返し精度	—	0.0054 mmol/L	0.0054 %	1.0	0.0054 mmol/L	0.4 %
塩酸濃度 (C <sub>HCl</sub> )	100 mmol/L		0.089 % <sup>1</sup>		0.089 mmol/L	

\*1 塩酸濃度の合成相対標準不確かさ ( $u_c / C_{\text{HCl}}$ ) は、本文の式 (15) に従い次のように算出される。

$$(u_c / C_{\text{HCl}}) = \sqrt{(0.0065 \%)^2 + (0.0080 \%)^2 + (0.012 \%)^2 + (0.087 \%)^2 + (0.0098 \%)^2 + (0.0054 \%)^2} \\ = 0.089 \%$$

\*2 一例として、アミド硫酸の純度の感度係数であれば、本文の式 (1) を  $P_{\text{STD}}$  で偏微分することにより次のように算出される。

$$\frac{\partial C_{\text{HCl}}}{\partial P_{\text{STD}}} = \frac{10^6 m_{\text{STD}} v_{\text{HCl}}}{M_{\text{STD}} V_{\text{HCl}} v_{\text{STD}}} = \frac{10^6 \times 0.2 \times 13.3}{97.088 \times 20 \times 13.7} = 1.0 \times 10^2 \text{ mmol/L}$$

\*3 寄与率は、合成標準不確かさの二乗に対する各要因の塩酸濃度の単位に変換した標準不確かさの二乗の比、又は式 (15) で合成相対標準不確かさが算出できる場合には、合成相対標準不確かさの二乗に対する各要因の相対標準不確かさの二乗の比として算出される。

$$\left( \frac{\partial C_{\text{HCl}}}{\partial X} u_x \right)^2 / u_c^2 \text{ 又は } (u_x / X)^2 / (u_c / C_{\text{HCl}})^2$$

一例として、アミド硫酸の純度の寄与率であれば次のように算出される。

$$(0.0065 \%)^2 / (0.089 \%)^2 \times 100 = 0.5 \%$$

るのが感度係数であり、式 (1) をそれぞれの入力量で偏微分することで求めることができる。

このようにして算出した出力量 (塩酸濃度) の単位に換算した各要因の標準不確かさを以下のように合成することで出力量 (塩酸濃度) の標準不確かさが算出される。

$$u_c = \sqrt{\left( \frac{\partial C_{\text{HCl}}}{\partial P_{\text{STD}}} \right)^2 u_{P_{\text{STD}}}^2 + \left( \frac{\partial C_{\text{HCl}}}{\partial m_{\text{STD}}} \right)^2 u_{m_{\text{STD}}}^2 + \left( \frac{\partial C_{\text{HCl}}}{\partial V_{\text{HCl}}} \right)^2 u_{V_{\text{HCl}}}^2} \\ + \left( \frac{\partial C_{\text{HCl}}}{\partial M_{\text{STD}}} \right)^2 u_{M_{\text{STD}}}^2 + C_{\text{HCl}}^2 \left( \frac{RSD_{\text{STD}}}{\sqrt{n_{\text{STD}}}} \right)^2 \\ + C_{\text{HCl}}^2 \left( \frac{RSD_{\text{HCl}}}{\sqrt{n_{\text{HCl}}}} \right)^2 \quad \dots (14)$$

また、式 (1) のように出力量 (塩酸濃度) が、入力量の積と商のみで表される場合には、各入力量の相対標準不確かさを以下のように合成することで、合成相対標準不確かさが算出される。

$$\frac{u_c}{C_{\text{HCl}}} = \sqrt{\left( \frac{u_{P_{\text{STD}}}}{P_{\text{STD}}} \right)^2 + \left( \frac{u_{m_{\text{STD}}}}{m_{\text{STD}}} \right)^2 + \left( \frac{u_{V_{\text{HCl}}}}{V_{\text{HCl}}} \right)^2 + \left( \frac{u_{M_{\text{STD}}}}{M_{\text{STD}}} \right)^2} \\ + \left( \frac{RSD_{\text{STD}}}{\sqrt{n_{\text{STD}}}} \right)^2 + \left( \frac{RSD_{\text{HCl}}}{\sqrt{n_{\text{HCl}}}} \right)^2 \quad \dots (15)$$

表 6 に示すような不確かさのバジェット表の作成は、出力量の不確かさを計算するためだけではなく、各要因の不確かさが出力量の不確かさにどの程度影響しているかを整理するのにも役立つ。例えば、表 6 のバジェット表では塩酸の採取体積の相対標準不確かさが他の要因に比較して特に大きな値となっている。この場合の不確かさの合成では、式 (15) に示すとおり、各要因の相対標準不確かさを二乗して和を取るため、相対標準不確かさの値が 3 倍異なると合成後の不確かさに対して 1 割程度の寄与にしかならず、10 倍異なれば 1 % 程度しか寄与しないことになる。実際、表 6 のバジェット表において、塩酸の採取体積の不確かさの寄与率は 95 % 程もあり、この不確かさが、出力量 (塩酸濃度) の不確かさをほぼ決定している。そしてそれは、塩酸の採取方

表7 塩酸を秤量によって採取した場合の不確かさのバジェット表

要因	典型値 (X)	標準 不確かさ ( $u_x$ )	相対標準 不確かさ ( $\frac{u_x}{X}$ )	感度係数 $\left  \frac{\partial C_{\text{HCl}}}{\partial X} \right $	塩酸濃度の 単位に変換した 標準不確かさ $\left  \frac{\partial C_{\text{HCl}}}{\partial X} \right  u_x$	寄与率 $\left( \frac{u_x}{X} \right)^2 / \left( \frac{u_c}{C_{\text{HCl}}} \right)^2$
アミド硫酸の純度 ( $P_{\text{STD}}$ )	99.986 %	0.0065 %	0.0065 %	$1.0 \times 10^2 \text{ mmol/L}$	0.0065 mmol/L	8.9 %
アミド硫酸の採取質量 ( $m_{\text{STD}}$ )	0.2 g	0.000016 g	0.0080 %	$5.0 \times 10^2 \text{ mmol/(g L)}$	0.0080 mmol/L	13.4 %
アミド硫酸のモル質量 ( $M_{\text{STD}}$ )	97.088 g/mol	0.012 g/mol	0.012 %	$1.0 \text{ mmol}^2/(\text{g mL})$	0.012 mmol/L	30.1 %
塩酸の採取質量 ( $m_{\text{HCl}}$ )	20 g	0.00010 g	0.0005 %	5.0 mmol/(g L)	0.0005 mmol/L	0.1 %
塩酸の密度 ( $d_{\text{HCl}}$ )	0.9990 g/mL	0.0001 g/mL	0.010 %	$1.0 \times 10^2 \text{ mmol/kg}$	0.010 mmol/L	21.1 %
アミド硫酸の滴定の繰 返し精度	—	0.0098 mmol/L	0.0098 %	1.0	0.0098 mmol/L	20.4 %
塩酸の滴定の繰返し精度	—	0.0054 mmol/L	0.0054 %	1.0	0.0054 mmol/L	6.1 %
塩酸濃度 ( $C_{\text{HCl}}$ )	100 mmol/L		0.022 %		0.022 mmol/L	

法を改善して、その不確かさを低減することができれば、塩酸濃度の不確かさを大幅に小さくすることができるこことを意味している。

そこで、塩酸の採取を天秤による秤量で行い、別途測定した塩酸の密度を用いて、塩酸の採取質量を採取体積に変換して用いるように手順を改めた場合について、試算したバジェット表を表7に示す。このとき、塩酸の採取質量及び塩酸の密度の不確かさは、それぞれ使用した電子天秤及び密度比重計の校正の不確かさから見積もっている。表7のバジェット表では、塩酸の採取質量及び塩酸の密度の相対標準不確かさは、いずれも表6における塩酸の採取体積の相対標準不確かさよりも大幅に低減されており、塩酸の試料採取がより小さな不確かさで行えていることがわかる。その結果として、塩酸濃度の不確かさも表6に比較して大幅に低減されている。一方、表7のバジェット表では、特定の要因が支配的となっていることは無く、各要因の寄与率が比較的同程度で分布しているため、ここから特定の要因のみを改善しても、塩酸濃度の不確かさは大きくは変わらないことになる。

#### 4 おわりに

滴定法による塩酸の標定を例に、化学分析において不確かさの要因となることの多い、秤量による試料採取、ガラス製体積計での試料採取、モル質量などに関する不確かさの評価例を解説した。

分析値の不確かさを評価するとき、分析値に影響を与える要因は多数あり得るが、分析値の不確かさへの寄与

の大きな要因を適切に評価することが重要で、逆に寄与の小さな要因の評価に手間をかけることはあまり意味がない。不確かさのバジェット表を作成し、各要因の寄与などを評価して、その測定に関わる要因の影響の程度を把握しておくことは、効率よく不確かさ評価を行えるだけでなく、実際の分析操作で注意を払うべき点を理解することにも有益と思われる。

#### 文 献

- 1) JIS K 0115, 吸光光度分析通則 (2020).
- 2) JIS K 0123, ガスクロマトグラフィー質量分析通則 (2018).
- 3) JIS K 0126, 流れ分析通則 (2019).
- 4) JIS K 0138, 定量核磁気共鳴分光法通則 (qNMR 通則) (2018).
- 5) T. Prohaska, J. Irrgeher, J. Benefield, J. K. Böhlke, L. A. Chesson, T. B. Coplen, T. Ding, P. J. H. Dunn, M. Gröning, N. E. Holden, H. A. J. Meijer, H. Mooszen, A. Possolo, Y. Takahashi, J. Vogl, T. Walczyk, J. Wang, M. E. Wieser, S. Yoneda, X. K. Zhu, J. Meija : *Pure Appl. Chem.*, **94**, 573 (2022).
- 6) JIS R 3505, ガラス製体積計 (1994).
- 7) JIS K 0050, 化学分析方法通則 (2019).



鈴木 俊宏 (SUZUKI Toshihiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター物質計測標準研究部門標準物質評価研究グループ (〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1 つくば中央3-9) 千葉大学大学院自然科学研究科修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》SI トレーサブルな金属・非金属イオン標準液の開発。《趣味》マラソン。