

# 不確かさ実習 — 塩化物イオン(水質) —

株式会社ジーエス環境科学研究所

<http://www.gskankyo.com/>

# 不確かさとは・・・

合理的に測定量に結びつけられ得る  
値のばらつきを特徴づけるパラメータ

測定値はあくまで真値の推定値であり、  
さらにその推定値は様々な要因によりばらつきを持つ。



**重要!!!**

**ばらつきの大きさとその原因は？**

# 塩化物イオンとは・・・

- \* 海水などには多く含まれる。(NaCl由来)  
自然界にもある程度存在するため、  
検出＝汚染というわけではない。
- \* 下水、家庭排水、工場排水及び糞尿等、なら  
びにこれらが処理された水に多く含まれること  
から、汚染の一指標となる。
- \* イオンクロマトグラフによる分析。

# 不確かさの計算 (バジェットシート)

| No. | 工程 | 要因 | 値 | 確率分布 | 除数 | 不確かさ | 相対不確かさ |     |  |
|-----|----|----|---|------|----|------|--------|-----|--|
|     |    |    |   |      |    |      | 要因毎    | 工程毎 |  |
| ①   |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
| ②   |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
|     |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
|     |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
|     |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
| ③   |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
|     |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
|     |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
|     |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
| ④   |    |    |   |      |    |      |        |     |  |

# 塩化物イオン測定の流れ



サンプリング (採水)

試料の希釈

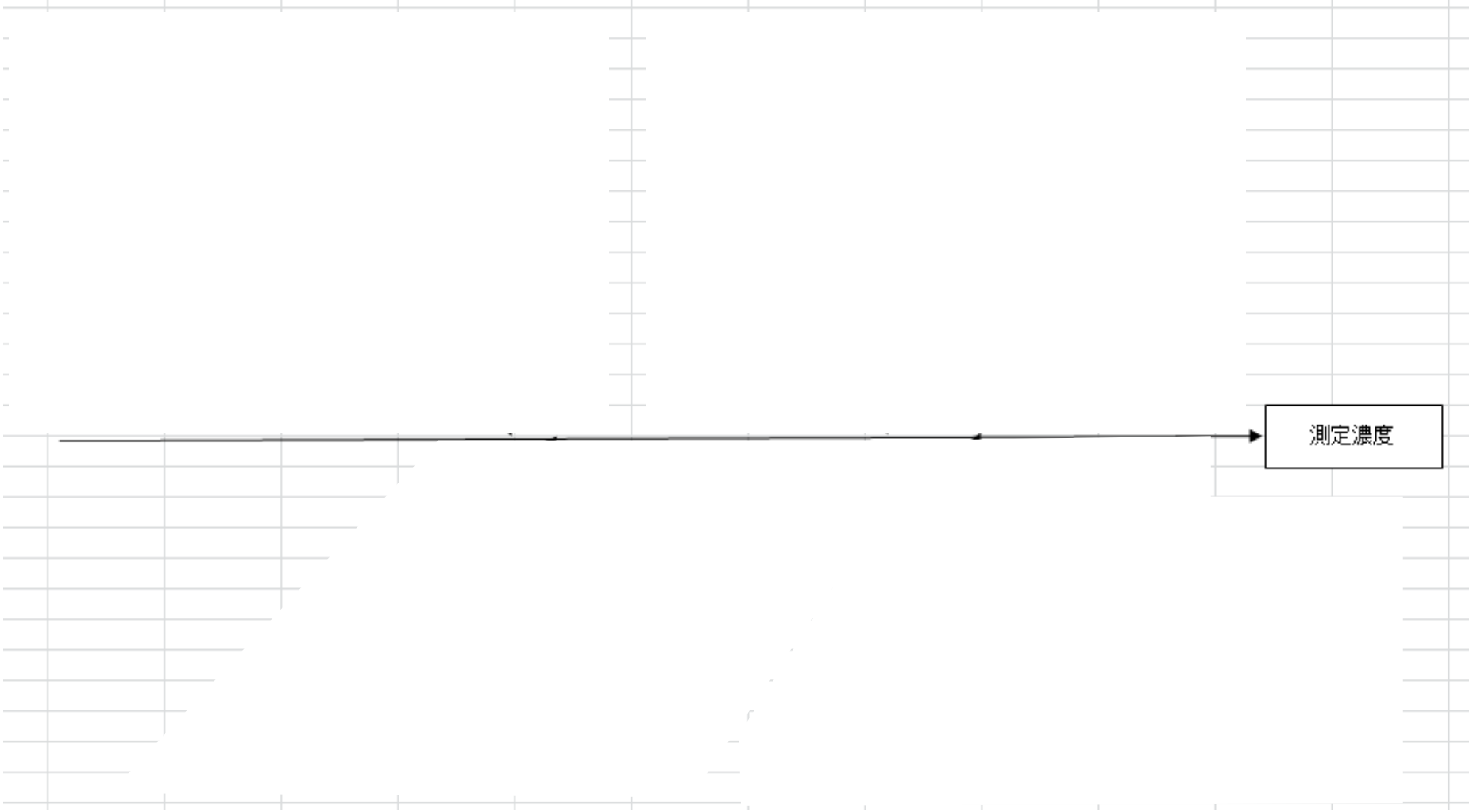
標準液の調整

測定 (IC)

# 不確かさの計算 (バジェットシート)

| No. | 工程 | 要因 | 値 | 確率分布 | 除数 | 不確かさ | 相対不確かさ |     |  |
|-----|----|----|---|------|----|------|--------|-----|--|
|     |    |    |   |      |    |      | 要因毎    | 工程毎 |  |
| ①   |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
| ②   |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
|     |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
|     |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
|     |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
| ③   |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
|     |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
|     |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
|     |    |    |   |      |    |      |        |     |  |
| ④   |    |    |   |      |    |      |        |     |  |

# 特性要因図



測定濃度

# バジェットシート(塩化物イオン)

| 不確かさの推定(バジェットシート) |                   |                      |          |      |            |               |         |         |  |
|-------------------|-------------------|----------------------|----------|------|------------|---------------|---------|---------|--|
| 試験項目:塩化物イオン       |                   |                      |          |      |            |               |         |         |  |
| No.               | 工程                | 要因                   | 値        | 確率分布 | 除数         | 不確かさ          | 相対不確かさ  |         |  |
|                   |                   |                      |          |      |            |               | 要因毎     | 工程毎     |  |
| ①                 | サンプリング            | 他の工程と合わせて繰り返し測定で見積もる |          |      |            |               |         |         |  |
| ②                 | 試料希釈              | 目盛(ホーシビヘット)          | 1mL      | 三角分布 | $\sqrt{6}$ | 0.006 mL      | 0.00245 | 0.00381 |  |
|                   |                   | 操作                   | 1mL      | 正規分布 | 1          | 0.00275 mL    | 0.00275 |         |  |
|                   |                   | 温度補正(25±5°C)         | 1mL      | 矩形分布 | $\sqrt{3}$ | 0.00105 mL    | 0.00061 |         |  |
|                   |                   | 目盛(メスフラスコ)           | 100mL    | 三角分布 | $\sqrt{6}$ | 0.1 mL        | 0.00041 |         |  |
|                   |                   | 操作                   | 100mL    | 正規分布 | 1          | 0.02351 mL    | 0.00024 |         |  |
|                   |                   | 温度補正(25±5°C)         | 100mL    | 矩形分布 | $\sqrt{3}$ | 0.105 mL      | 0.00061 |         |  |
| ③                 | 検量線用標準液調製(20mg/L) | 原液の不確かさ              | 1005mg/L | 正規分布 | 2          | 5.025 mg/L    | 0.00250 | 0.00313 |  |
|                   |                   | 目盛(ホーシビヘット)          | 2mL      | 三角分布 | $\sqrt{6}$ | 0.006 mL      | 0.00122 |         |  |
|                   |                   | 操作                   | 2mL      | 正規分布 | 1          | 0.00209 mL    | 0.00105 |         |  |
|                   |                   | 温度補正(25±5°C)         | 2mL      | 矩形分布 | $\sqrt{3}$ | 0.0021 mL     | 0.00061 |         |  |
|                   |                   | 目盛(メスフラスコ)           | 100mL    | 三角分布 | $\sqrt{6}$ | 0.1 mL        | 0.00041 |         |  |
|                   |                   | 操作                   | 100mL    | 正規分布 | 1          | 0.02351 mL    | 0.00024 |         |  |
| ④                 | 測定                | 温度補正(25±5°C)         | 100mL    | 矩形分布 | $\sqrt{3}$ | 0.105 mL      | 0.00061 | 0.00711 |  |
|                   |                   | 機器測定のみらつき            | 20mg/L   | 正規分布 | 1          | 0.14212 mg/L  | 0.00711 |         |  |
|                   |                   | ①~④の要因を含む繰り返し測定      | 20mg/L   | 正規分布 | 1          | 0.017300 mg/L | 0.00865 |         |  |
|                   |                   | 全工程(日間変動)            | 20mg/L   | 正規分布 | 1          | 0.344867 mg/L | 0.01724 |         |  |

## 推定結果

日間変動を含む標準不確かさ(相対不確かさ:0.01724)を採用する

## 報告書の書式

水中の塩化物イオン濃度

20mg/L (相対不確かさ3.4%)

報告される不確かさは信頼性レベルおよび95%をもち包含係数k=2として計算された拡張不確かさである。



# Aタイプ・Bタイプの不確かさ

Aタイプの不確かさとは・・・

実際に実験を行い、得られたデータから統計的手法を用いて算出する不確かさ。

Bタイプの不確かさとは・・・

実際にデータを得ることが難しいため、確立分布を仮定することで、算出される不確かさ。

# Aタイプの不確かさ

| No. | 工程                        | 要因                   | 値        | 確率分布 | 除数 | 不確かさ          | 相対不確かさ  |         |  |
|-----|---------------------------|----------------------|----------|------|----|---------------|---------|---------|--|
|     |                           |                      |          |      |    |               | 要因毎     | 工程毎     |  |
| ①   | サンプリング                    | 他の工程と合わせて繰り返し測定で見積もる |          |      |    |               |         |         |  |
| ②   | 試料希釈                      | 目盛(ホ-ル%%)            | 1mL      | 三角分布 | √6 | 0.006 mL      | 0.00245 | 0.00381 |  |
|     |                           | 操作                   | 1mL      | 正規分布 | 1  | 0.00275 mL    | 0.00275 |         |  |
|     |                           | 温度補正(25 ± 5°C)       | 1mL      | 矩形分布 | √3 | 0.00105 mL    | 0.00061 |         |  |
|     |                           | 目盛(ダブルスリ)            | 100mL    | 三角分布 | √6 | 0.1 mL        | 0.00041 |         |  |
|     |                           | 操作                   | 100mL    | 正規分布 | 1  | 0.02351 mL    | 0.00024 |         |  |
|     |                           | 温度補正(25 ± 5°C)       | 100mL    | 矩形分布 | √3 | 0.105 mL      | 0.00061 |         |  |
| ③   | 検量線用<br>標準液調製<br>(20mg/L) | 原液の不確かさ              | 1005mg/L | 正規分布 | 2  | 5.025 mg/L    | 0.00250 | 0.00313 |  |
|     |                           | 目盛(ホ-ル%%)            | 2mL      | 三角分布 | √6 | 0.006 mL      | 0.00122 |         |  |
|     |                           | 操作                   | 2mL      | 正規分布 | 1  | 0.00209 mL    | 0.00105 |         |  |
|     |                           | 温度補正(25 ± 5°C)       | 2mL      | 矩形分布 | √3 | 0.0021 mL     | 0.00061 |         |  |
|     |                           | 目盛(ダブルスリ)            | 100mL    | 三角分布 | √6 | 0.1 mL        | 0.00041 |         |  |
|     |                           | 操作                   | 100mL    | 正規分布 | 1  | 0.02351 mL    | 0.00024 |         |  |
|     |                           | 温度補正(25 ± 5°C)       | 100mL    | 矩形分布 | √3 | 0.105 mL      | 0.00061 |         |  |
| ④   | 測定                        | 機器測定のみ               | 20mg/L   | 正規分布 | 1  | 0.14212 mg/L  | 0.00711 | 0.00711 |  |
| ⑤   | ①～④の要因を含む繰り返し測定           |                      | 20mg/L   | 正規分布 | 1  | 0.017300 mg/L | 0.00865 |         |  |
|     | 全工程(日間変動)                 |                      | 20mg/L   | 正規分布 | 1  | 0.344867 mg/L | 0.01724 |         |  |

不確かさ(A)

# Bタイプの不確かさ

| No. | 工程                        | 要因                                  | 値        | 確率分布 | 除数         | 不確かさ          | 相対不確かさ  |         |
|-----|---------------------------|-------------------------------------|----------|------|------------|---------------|---------|---------|
|     |                           |                                     |          |      |            |               | 要因毎     | 工程毎     |
| ①   | サンプリング                    | 他の工程と合わせて繰り返し測定で見積もる                |          |      |            |               |         |         |
| ②   | 試料希釈                      | 目盛(ホ-ル比% $\times$ 10 <sup>3</sup> ) | 1mL      | 三角分布 | $\sqrt{6}$ | 0.006 mL      | 0.00245 | 0.00381 |
|     |                           | 操作                                  | 1mL      | 正規分布 | 1          | 0.00275 mL    | 0.00275 |         |
|     |                           | 温度補正(25 $\pm$ 5 $^{\circ}$ C)       | 1mL      | 矩形分布 | $\sqrt{3}$ | 0.00105 mL    | 0.00061 |         |
|     |                           | 目盛(ダブルスリ)                           | 100mL    | 三角分布 | $\sqrt{6}$ | 0.1 mL        | 0.00041 |         |
|     |                           | 操作                                  | 100mL    | 正規分布 | 1          | 0.02351 mL    | 0.00024 |         |
|     |                           | 温度補正(25 $\pm$ 5 $^{\circ}$ C)       | 100mL    | 矩形分布 | $\sqrt{3}$ | 0.105 mL      | 0.00061 |         |
| ③   | 検量線用<br>標準液調製<br>(20mg/L) | 原液の不確かさ                             | 1005mg/L | 正規分布 | 2          | 5.025 mg/L    | 0.00250 | 0.00313 |
|     |                           | 目盛(ホ-ル比% $\times$ 10 <sup>3</sup> ) | 2mL      | 三角分布 | $\sqrt{6}$ | 0.006 mL      | 0.00122 |         |
|     |                           | 操作                                  | 2mL      | 正規分布 | 1          | 0.00209 mL    | 0.00105 |         |
|     |                           | 温度補正(25 $\pm$ 5 $^{\circ}$ C)       | 2mL      | 矩形分布 | $\sqrt{3}$ | 0.0021 mL     | 0.00061 |         |
|     |                           | 目盛(ダブルスリ)                           | 100mL    | 三角分布 | $\sqrt{6}$ | 0.1 mL        | 0.00041 |         |
|     |                           | 操作                                  | 100mL    | 正規分布 | 1          | 0.02351 mL    | 0.00024 |         |
|     |                           | 温度補正(25 $\pm$ 5 $^{\circ}$ C)       | 100mL    | 矩形分布 | $\sqrt{3}$ | 0.105 mL      | 0.00061 |         |
| ④   | 測定                        | 機器測定のみ                              | 20mg/L   | 正規分布 | 1          | 0.14212 mg/L  | 0.00711 | 0.00711 |
| ⑤   | ①～④の要因を含む繰り返し測定           |                                     | 20mg/L   | 正規分布 | 1          | 0.017300 mg/L | 0.00865 |         |
|     | 全工程(日間変動)                 |                                     | 20mg/L   | 正規分布 | 1          | 0.344867 mg/L | 0.01724 |         |

|   |                 |        |      |   |          |      |         |
|---|-----------------|--------|------|---|----------|------|---------|
| ⑤ | ①～④の要因を含む繰り返し測定 | 20mg/L | 正規分布 | 1 | 0.017300 | mg/L | 0.00865 |
|   | 全工程(日間変動)       | 20mg/L | 正規分布 | 1 | 0.344867 | mg/L | 0.01724 |

推定結果

日間変動を含む標準不確かさ(相対不確かさ:0.01724)を採用する

報告書の書式

水中の塩化物イオン濃度

20mg/L (相対不確かさ3.4%)

報告される不確かさは信頼性レベルおよそ95%を示す包含係数 $k=2$ として計算された拡張不確かさである。



**バジェットシートによる計算結果と実際の日間変動に大きな差異？**