

不確かさの推定による栄養塩分析値補正の妥当性について

田中咲絵・近藤 健

Validity of Correction in Nutrients Analysis Value by Uncertainty Factor estimation

Sae TANAKA and Ken KONDO

I. はじめに

(地独)大阪府立環境農林水産総合研究所水産技術センターでは、栄養塩類及び全窒素・全リンを測定する際に全自動流れ分析装置 (CFA 方式/SwAAAt28 (BLTEC 社)) を導入している。SwAAAt28 は、JIS 法に準拠した方法を採用しており、硝酸態及び亜硝酸態窒素 (1ch)、リン酸態リン(2ch)、アンモニア態窒素 (3ch)、亜硝酸態窒素 (4ch)、ケイ酸態ケイ素 (5ch) の栄養塩 5 項目を同時に測定することができる。全窒素・全リンは、1ch と 2ch の一部のフローチューブを繋ぎ替えて、そこに分解加熱槽を通り無機態にした試料を流して測定する。栄養塩類のうち、海水サンプルが硝酸態及び亜硝酸態窒素、リン酸態リン、及びケイ酸態ケイ素の測定値に与える影響や、測定毎に生じる誤差を、認証値が付与された海水標準物質 (KANSO テクノス社) を用いて、測定値を補正してきた。標準液の設定濃度を補正係数 (海水標準物質の実測値/認証値) で除し、その値を用いた検量線を作成することで、海水サンプルの測定値を補正している。しかし、項目によっては、測定値と補正值との差が 10% 程度に及ぶことが度々あり、その度に補正して良いものか苦慮してきた。本報告書は、分析工程における不確かさの要因を明らかにし、それらの不確かさを推定し評価することで、海水標準物質による測定値の補正が妥当であるか検討した。

II. 材料および方法

1. 標準試薬、定量器具及び分析機器

検量線の作成に用いた標準原液 (標準液ストック) は、特級試薬を 110°C で 4~5 時間乾燥させて放冷した後、SwAAAt28 (JIS K 0170-3 と 4 に記載) 指定の濃度になる試薬量を超純水に溶解し調製した。標準原液をさらに希釈し、中間標準液 (A スタンダード) を調製し、更にそれを希釈して校正用標準液 (CAL1, CAL2, CAL3, CAL4, CAL5, CAL6 は超純水を使用) を調製した。検量線に影響する不確かさが高く見積られる CAL1 を校正用標準液調製の不確かさとして採用した。不確かさを推定するための本実験では、校正用標準液 CAL2 を大阪湾における現実的な濃度として適していると判断して、海水サンプル (試料) として流用した。標準試薬の重量の測定には電子天秤 (EK-300i A&D 社, XP205RV METTLER TOLEDO 社) を用いた。標準液等の定容にはメスフラスコ (100 mL, 200 mL, 500 mL), ホールピペット (2 mL, 10 mL), 及びピペッター (0.5 mL, 1 mL) を用いた。なお、ケイ酸態ケイ素に係る標準液の定容には、ポリプロピレン製メスフラスコを用いた。測定には、全自動流れ分析装置 (CFA 方式) SwAAAt28 (BLTEC 社) を用いた。

2. 不確かさの推定

ア. 不確かさの特性要因図

各項目において、分析に関わる不確かさの要因を明らかにするため、標準液の調製から測定までの、不確かさの特性要因図を作成した。

イ. 不確かさのバジェットシート

不確かさの特性要因図を基に要因ごとの不確かさを計算し、バジェットシートを作成した。標準液ストックの作成に用いた電子天秤は事前に M1 級校正用分銅により校正し、その不確かさを M1 級校正用分銅の不確かさとした (タイプ B 評価)。電子天秤の操作の不確かさは、標準試薬の質量を繰り返し測定し (n=10)、その標準偏差を不確かさとした (タイプ A 評価)。メスフラスコ、ピペット等の定量容器の目盛の不確かさは、メーカー公表の器差を用いた (タイプ B 評価)。定量容器の操作の不確かさは、それぞれの容器で超純水を繰り返し計り取り、電子天秤でその質量を測定し

た。その際、測定時の気温を温度計ではかり、JISK0061：2001の「附属書（規定）標準物質の密度」²⁾に従い体積に換算した。密度は比例配分によって0.1°Cごとまで求めた（タイプA評価）。温度変化は $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ とし、その不確かさは容量 \times 温度範囲 \times 水の膨張係数($0.00021/^{\circ}\text{C}$)とした。海水サンプルとみなした試料（CAL2）における測定の繰り返し精度の不確かさ、および標準液における測定の繰り返し精度の不確かさは、CAL2をSwAAt28で繰り返し測定し($n=10$)、その標準偏差を不確かさとした（タイプA評価）。海水標準物質の不確かさはメーカーが算出した不確かさを用いた（タイプB評価）。その測定の繰り返し精度の不確かさは、海水標準物質をSwAAt28で繰り返し測定し($n=3$)、その標準偏差を不確かさとした（タイプA評価）。確率分布は目盛については三角分布とし、温度については矩形分布とした。それ以外のものは正規分布とした。要因毎の不確かさは、不確かさ/除数/容量(重量、濃度)から算出した。工程ごとの不確かさは、要因毎の不確かさの2乗和の平方根から算出した。全工程の不確かさは、工程毎の不確かさの2乗和の平方根から算出した。

Ⅲ. 結果および考察

1. 不確かさの推定

ア. 不確かさの特性要因図

栄養塩類及び全窒素・全リンに係る不確かさの特性要因図を以下に示す。なお、海水標準物質で補正しない項目に関しては⑥の工程を省いた。

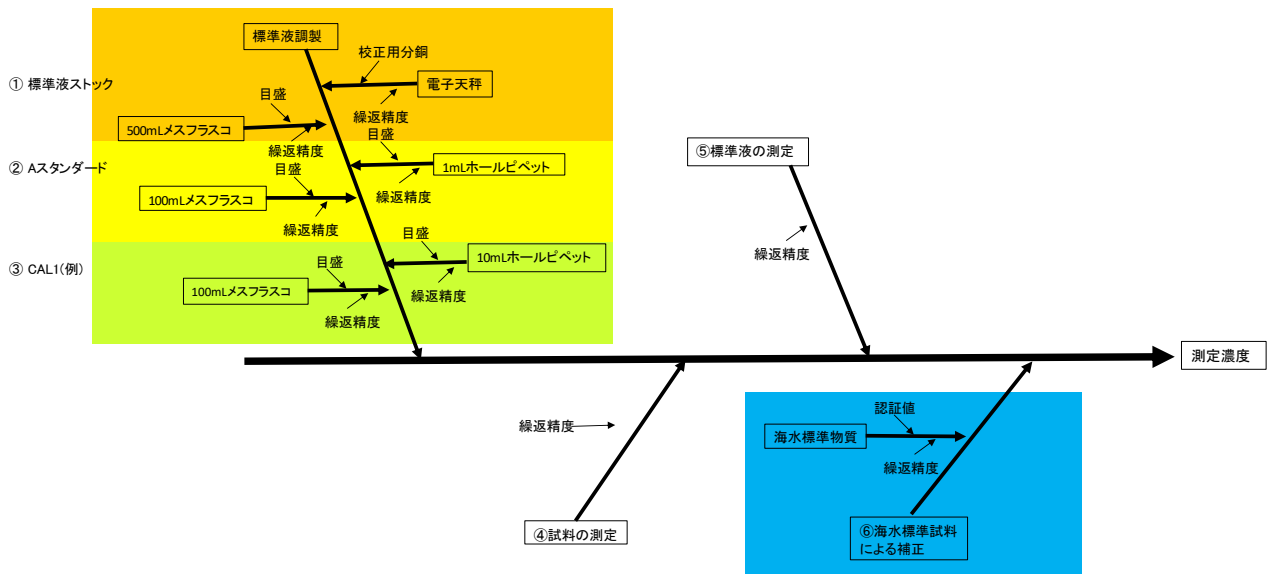


図1 全自動流れ式分析装置の測定における不確かさの特性要因図

イ. 不確かさのバジェットシート

栄養塩類5項目及び全窒素・全リンのバジェットシート(表1, 表2, 表3, 表4, 表5, 表6, 表7)を以下に示す。また、拡張不確かさを以下に示す(表8)。

表1 硝酸態及び亜硝酸態窒素 (NO₃+NO₂-N) の測定における不確かさのバジェットシート

工程	要因	値	確率分布	除数	不確かさ	要因毎	工程毎	寄与率	全工程
① 標準液ストックの作成	天秤 (KNO ₃ 2.52775g)	校正用分銅	2528	正規分布	2	1.00	0.000198	0.000198	0.04%
		操作	2528	正規分布	1	0.0000671	0.000000266		
	500mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.5	三角分布	√6	0.000150	0.000122	0.000392	0.2%
		操作	0.5	正規分布	1	0.0000407	0.0000814		
温度(20°C±3°C)		0.5	矩形分布	√3	0.000315	0.000364			
② Aスタンダードの作成	試料採取(1mL)	目盛の不確かさ	0.001	三角分布	√6	0.00000800	0.00327	0.00377	15%
	1mLマイクロピペット	操作	0.001	正規分布	1	0.00000185	0.00185		
		温度(20°C±3°C)	0.001	矩形分布	√3	0.00000630	0.000364		
	試料定容(100mL)	目盛の不確かさ	0.1	三角分布	√6	0.000100	0.000408	0.000585	0.4%
PP100mLメスフラスコ		操作	0.1	正規分布	1	0.0000208	0.000208		
		温度(20°C±3°C)	0.1	矩形分布	√3	0.0000630	0.000364		
③ CAL1の作成	試料採取(10mL)	目盛の不確かさ	0.01	三角分布	√6	0.0000150	0.000612	0.00102	1%
	10mLホールピペット	操作	0.01	正規分布	1	0.00000736	0.000736		
		温度(20°C±3°C)	0.01	矩形分布	√3	0.00000630	0.000364		
	試料定容(200mL)	目盛の不確かさ	0.2	三角分布	√6	0.000160	0.000327	0.000503	0.3%
PP200mLメスフラスコ		操作	0.2	正規分布	1	0.0000240	0.000120		
		温度(20°C±3°C)	0.2	矩形分布	√3	0.000126	0.000364		
④ 試料(CAL2)の測定	測定	繰り返し精度	24 μmol/L(0.336mg/L)	正規分布	1	0.00165	0.00492	0.00492	25%
⑤ 標準液の測定	測定	繰り返し精度	24 μmol/L(0.336mg/L)	正規分布	1	0.00165	0.00492	0.00492	25%
⑥ 海水標準物質による補正	海水標準物質	不確かさ	33.2 μmol/L(0.465mg/L)	正規分布	1	0.000977	0.00210	0.00553	32%
	測定	繰り返し精度	33.2 μmol/L(0.465mg/L)	正規分布	1	0.00238	0.00512		

表2 リン酸態リン (PO₄-P) のバジェットシート

工程	要因	値	確率分布	除数	不確かさ	要因毎	工程毎	寄与率	全工程
① 標準液ストックの作成	天秤 (KH ₂ PO ₄ 1.36086g)	校正用分銅	1361	正規分布	2	1.00	0.000367	0.000367	0.2%
		操作	1361	正規分布	1	0.0000591	0.000000434		
	500mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.5	三角分布	√6	0.000150	0.000122	0.000392	0.3%
		操作	0.5	正規分布	1	0.0000407	0.0000814		
温度(20°C±3°C)		0.5	矩形分布	√3	0.000315	0.000364			
② Aスタンダードの作成	試料採取(0.5mL)	目盛の不確かさ	0.0005	三角分布	√6	0.00000800	0.00653	0.00721	92%
	0.5mLマイクロピペット	操作	0.0005	正規分布	1	0.00000151	0.00303		
		温度(20°C±3°C)	0.0005	矩形分布	√3	0.00000315	0.000364		
	試料定容(100mL)	目盛の不確かさ	0.1	三角分布	√6	0.000100	0.000408	0.000585	0.6%
PP100mLメスフラスコ		操作	0.1	正規分布	1	0.0000208	0.000208		
		温度(20°C±3°C)	0.1	矩形分布	√3	0.0000630	0.000364		
③ CAL1の作成	試料採取(10mL)	目盛の不確かさ	0.01	三角分布	√6	0.0000150	0.000612	0.00102	2%
	10mLホールピペット	操作	0.01	正規分布	1	0.00000736	0.000736		
		温度(20°C±3°C)	0.01	矩形分布	√3	0.00000630	0.000364		
	試料定容(200mL)	目盛の不確かさ	0.2	三角分布	√6	0.000160	0.000327	0.000503	0.4%
PP200mLメスフラスコ		操作	0.2	正規分布	1	0.0000240	0.000120		
		温度(20°C±3°C)	0.2	矩形分布	√3	0.0001260	0.000364		
④ 試料(CAL2)の測定	測定	繰り返し精度	4.0 μmol/L(0.124mg/L)	正規分布	1	0.000131	0.00106	0.00106	2%
⑤ 標準液の測定	測定	繰り返し精度	4.0 μmol/L(0.124mg/L)	正規分布	1	0.000131	0.00106	0.00106	2%
⑥ 海水標準物質による補正	海水標準物質	不確かさ	2.38 μmol/L(0.0737mg/L)	正規分布	1	0.0000342	0.000465	0.000534	0.5%
	測定	繰り返し精度	2.38 μmol/L(0.0737mg/L)	正規分布	1	0.0000194	0.000264		

表3 アンモニア態窒素 (NH₄-N) のバジェットシート

工程	要因	値	確率分布	除数	不確かさ	要因毎	工程毎	寄与率	全工程	
① 標準液ストックの作成	天秤 ((NH ₄) ₂ SO ₄ 0.9911)	校正用分銅	991	正規分布	2	1.00	0.000505	0.000505	3.1%	0.00289
		操作	991	正規分布	1	0.0000527	0.000000532			
	500mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.5	三角分布	√6	0.000150	0.000122	0.000392	1.8%	
		操作	0.5	正規分布	1	0.0000407	0.0000814			
		温度(20°C±3°C)	0.5	矩形分布	√3	0.000315	0.000364			
② A標準の作成	試料採取(2mL) 2mLホールピペット	目盛の不確かさ	0.002	三角分布	√6	0.0000100	0.00204	0.00211	53%	
		操作	0.002	正規分布	1	0.00000740	0.000370			
		温度(20°C±3°C)	0.002	矩形分布	√3	0.00000126	0.000364			
	試料定容(100mL) PP100mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.1	三角分布	√6	0.000100	0.000408	0.000585	4.1%	
		操作	0.1	正規分布	1	0.0000208	0.000208			
	温度(20°C±3°C)	0.1	矩形分布	√3	0.0000630	0.000364				
③ CAL1の作成	試料採取(10mL) 10mLホールピペット	目盛の不確かさ	0.01	三角分布	√6	0.0000150	0.000612	0.00102	13%	
		操作	0.01	正規分布	1	0.00000736	0.000736			
		温度(20°C±3°C)	0.01	矩形分布	√3	0.00000630	0.000364			
	試料定容(200mL) PP200mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.2	三角分布	√6	0.000160	0.000327	0.000503	3.0%	
		操作	0.2	正規分布	1	0.0000240	0.000120			
	温度(20°C±3°C)	0.2	矩形分布	√3	0.000126	0.000364				
④ 試料(CAL2)の測定	測定	繰り返し精度	24 μmol/L(0.336mg/L)	正規分布	1	0.000323	0.000961	0.000961	11%	
⑤ 標準液の測定	測定	繰り返し精度	24 μmol/L(0.336mg/L)	正規分布	1	0.000323	0.000961	0.000961	11%	

表4 亜硝酸態窒素 (NO₂-N) のバジェットシート

工程	要因	値	確率分布	除数	不確かさ	要因毎	工程毎	寄与率	全工程	
① 標準液ストックの作成	天秤 (NaNO ₂ 0.69000g)	校正用分銅	690	正規分布	2	1.00	0.000725	0.000725	1%	0.00738
		操作	690	正規分布	1	0.0000685	0.000000992			
	500mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.5	三角分布	√6	0.000150	0.000122	0.000392	0.3%	
		操作	0.5	正規分布	1	0.0000407	0.0000814			
		温度(20°C±3°C)	0.5	矩形分布	√3	0.000315	0.000364			
② A標準の作成	試料採取(0.5mL) 0.5mLマイクロピペット	目盛の不確かさ	0.0005	三角分布	√6	0.00000800	0.00653	0.00721	95%	
		操作	0.0005	正規分布	1	0.00000151	0.00303			
		温度(20°C±3°C)	0.0005	矩形分布	√3	0.000000315	0.000364			
	試料定容(100mL) PP100mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.1	三角分布	√6	0.000100	0.000408	0.000585	1%	
		操作	0.1	正規分布	1	0.0000208	0.000208			
	温度(20°C±3°C)	0.1	矩形分布	√3	0.0000630	0.000364				
③ CAL1の作成	試料採取(10mL) 10mLホールピペット	目盛の不確かさ	0.01	三角分布	√6	0.0000150	0.000612	0.00102	2%	
		操作	0.01	正規分布	1	0.00000736	0.000736			
		温度(20°C±3°C)	0.01	矩形分布	√3	0.00000630	0.000364			
	試料定容(200mL) PP200mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.2	三角分布	√6	0.000160	0.000327	0.000503	0.5%	
		操作	0.2	正規分布	1	0.0000240	0.000120			
	温度(20°C±3°C)	0.2	矩形分布	√3	0.000126	0.000364				
④ 試料(CAL2)の測定	測定	繰り返し精度	4.0 μmol/L(0.0560mg/L)	正規分布	1	0.0000159	0.000283	0.000283	0.1%	
⑤ 標準液の測定	測定	繰り返し精度	4.0 μmol/L(0.0560mg/L)	正規分布	1	0.0000159	0.000283	0.000283	0.1%	

表5 ケイ酸態ケイ素 (SiO₂-Si) のバジェットシート

工程	要因	値	確率分布	除数	不確かさ	要因毎	工程毎	寄与率	全工程	
① 標準液ストックの作成	天秤 (Na ₂ SiF ₆ 1.88040g)	校正用分銅	1880	正規分布	2	1.00	0.000266	0.000266	0.1%	0.00780
		操作	1880	正規分布	1	0.0000544	0.000000289			
	500mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.5	三角分布	√6	0.000150	0.000122	0.000392	0.3%	
		操作	0.5	正規分布	1	0.0000407	0.0000814			
温度(20°C±3°C)	0.5	矩形分布	√3	0.000315	0.000364					
② Aスタンダードの作成	試料採取(10mL) 10mLホールピペット	目盛の不確かさ	0.01	三角分布	√6	0.0000150	0.000612	0.00102	2%	
		操作	0.01	正規分布	1	0.00000736	0.000736			
		温度(20°C±3°C)	0.01	矩形分布	√3	0.00000630	0.000364	0.000585	0.6%	
	試料定容(100mL) PP100mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.1	三角分布	√6	0.000100	0.000408			
操作		0.1	正規分布	1	0.0000208	0.000208				
	温度(20°C±3°C)	0.1	矩形分布	√3	0.0000630	0.000364				
③ CAL 1 の作成	試料採取(10mL) 10mLホールピペット	目盛の不確かさ	0.01	三角分布	√6	0.0000150	0.000612	0.00102	2%	
		操作	0.01	正規分布	1	0.00000736	0.000736			
		温度(20°C±3°C)	0.01	矩形分布	√3	0.00000630	0.000364	0.000503	0.4%	
	試料定容(200mL) PP200mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.2	三角分布	√6	0.000160	0.000327			
操作		0.2	正規分布	1	0.0000240	0.000120				
	温度(20°C±3°C)	0.2	矩形分布	√3	0.000126	0.000364				
④ 試料(CAL2)の測定	測定	繰り返し精度	80 μmol/L(2.25mg/L)	正規分布	1	0.00458	0.00204	0.00204	7%	
⑤ 標準液の測定	測定	繰り返し精度	80 μmol/L(2.25mg/L)	正規分布	1	0.00458	0.00204	0.00204	7%	
⑥ 海水標準物質による補正	海水標準物質	不確かさ	100.5 μmol/L(2.82mg/L)	正規分布	1	0.0198	0.00702	0.00705	82%	
	測定	繰り返し精度	100.5 μmol/L(2.82mg/L)	正規分布	1	0.00161	0.000570			

表6 全窒素 (T-N) のバジェットシート

工程	要因	値	確率分布	除数	不確かさ	要因毎	工程毎	寄与率	全工程	
① 標準液ストックの作成	天秤 (KNO ₃ 7.58325g)	校正用分銅	7583	正規分布	2	1.00	0.0000659	0.0000659	0.002%	0.0157
		操作	7583	正規分布	1	0.000203	0.000000267			
	500mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.5	三角分布	√6	0.000150	0.000122	0.000392	0.06%	
		操作	0.5	正規分布	1	0.0000407	0.0000814			
温度(20°C±3°C)	0.5	矩形分布	√3	0.000315	0.000364					
② Aスタンダードの作成	試料採取(1mL) 1mLマイクロピペット	目盛の不確かさ	0.001	三角分布	√6	0.00000800	0.00327	0.00377	6%	
		操作	0.001	正規分布	1	0.00000185	0.00185			
		温度(20°C±3°C)	0.001	矩形分布	√3	0.00000630	0.000364	0.000513	0.1%	
	試料定容(100mL) 100mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.1	三角分布	√6	0.0000800	0.000327			
操作		0.1	正規分布	1	0.0000155	0.000155				
	温度(20°C±3°C)	0.1	矩形分布	√3	0.0000630	0.000364				
③ CAL 1 の作成	試料採取(10mL) 10mLホールピペット	目盛の不確かさ	0.01	三角分布	√6	0.0000150	0.000612	0.00102	0.4%	
		操作	0.01	正規分布	1	0.00000736	0.000736			
		温度(20°C±3°C)	0.01	矩形分布	√3	0.00000630	0.000364	0.000513	0.1%	
	試料定容(100mL) 100mLメスフラスコ	目盛の不確かさ	0.1	三角分布	√6	0.0000800	0.000327			
操作		0.1	正規分布	1	0.0000155	0.000155				
	温度(20°C±3°C)	0.1	矩形分布	√3	0.0000630	0.000364				
④ 試料(CAL2)の測定	測定	繰り返し精度	75 μmol/L(1.05mg/L)	正規分布	1	0.0113	0.0107	0.0107	47%	
⑤ 標準液の測定	測定	繰り返し精度	75 μmol/L(1.05mg/L)	正規分布	1	0.0113	0.0107	0.0107	47%	

表7 全リン (T-P) のバジェットシート

工程	要因	値	確率分布	除数	不確かさ	要因毎	工程毎	寄与率	全工程
① 標準液ストックの作成	天秤 (KH ₂ PO ₄ 1.02065g)	校正用分銅	1021	正規分布	2	1.00	0.000490	0.000490	1.3%
		操作	1021	正規分布	1	0.0000520	0.000000510		
	試料定容(500mL)	目盛の不確かさ	0.5	三角分布	√6	0.000150	0.000122	0.000392	0.8%
	500mLメスフラスコ	操作	0.5	正規分布	1	0.0000407	0.0000814		
	温度(20°C±3°C)	0.5	矩形分布	√3	0.000315	0.000364			
② Aスタンダードの作成	試料採取(1mL)	目盛の不確かさ	0.001	三角分布	√6	0.00000800	0.00327	0.00377	76%
	1mLマイクロピペット	操作	0.001	正規分布	1	0.0000185	0.00185		
		温度(20°C±3°C)	0.001	矩形分布	√3	0.00000630	0.000364	0.000513	1.4%
	試料定容(100mL)	目盛の不確かさ	0.1	三角分布	√6	0.0000800	0.000327		
100mLメスフラスコ	操作	0.1	正規分布	1	0.0000155	0.000155			
	温度(20°C±3°C)	0.1	矩形分布	√3	0.0000630	0.000364			
③ CAL1の作成	試料採取(10mL)	目盛の不確かさ	0.01	三角分布	√6	0.0000150	0.000612	0.00102	6%
	10mLホールピペット	操作	0.01	正規分布	1	0.0000736	0.000736		
		温度(20°C±3°C)	0.01	矩形分布	√3	0.0000630	0.000364	0.000513	1.4%
	試料定容(100mL)	目盛の不確かさ	0.1	三角分布	√6	0.0000800	0.000327		
100mLメスフラスコ	操作	0.1	正規分布	1	0.0000155	0.000155			
	温度(20°C±3°C)	0.1	矩形分布	√3	0.0000630	0.000364			
④ 試料(CAL2)の測定	測定	繰返し精度	7.5 μmol/L(0.232mg/L)	正規分布	1	0.000258	0.00111	0.00111	7%
⑤ 標準液の測定	測定	繰返し精度	7.5 μmol/L(0.232mg/L)	正規分布	1	0.000258	0.00111	0.00111	7%

表8 水中における濃度誤差範囲の算出

	値 (CAL2)		①~④の不確かさ 全工程(mg/L)	合成標準不確かさ 全工程×値(mg/L)	拡張不確かさ 合成標準不確かさ× 包含係数(mg/L)	水中のイオン濃度		水中イオン濃度 ※海水標準物質による 補正した場合 (μmol/L)
	mg/L	μmol/L				mg/L	μmol/L	
NO ₃ +NO ₂ -N	0.34	24	0.0080	0.0027	0.0054	±0.0054	±0.39	±0.47
PO ₄ -P	0.12	4.0	0.0075	0.00093	0.0019	±0.0019	±0.060	±0.060
NH ₄ -N	0.12	24	0.0029	0.00036	0.00072	±0.00072	±0.051	
NO ₂ -N	0.056	4.0	0.0070	0.00041	0.00083	±0.00083	±0.059	
SiO ₂ -Si	2.25	80	0.0034	0.0075	0.015	±0.015	±0.54	±1.2
T-N	0.34	75	0.016	0.0053	0.011	±0.011	±0.75	
T-P	0.23	7.5	0.0043	0.0010	0.0020	±0.0020	±0.065	

報告される不確かさは信頼性レベルおよそ95%を示し、包含係数k=2である。

表1のバジェットシートから、硝酸態及び亜硝酸態窒素の測定における不確かさは、海水標準物質による補正が32%の寄与率であり最も高かった。次に高かったのが、試料の測定、および標準液の測定であり、25%の寄与率であった。上記3工程はいずれも測定に起因する不確かさであった。

一方、表2のバジェットシートより、リン酸態リンの測定における不確かさは、Aスタンダード調製の試料採取が最も高い92%の寄与率であり、その工程のうち0.5mLピペッターの目盛りの不確かさの要因が大きく影響を与えていた。また、海水標準物質による補正は0.5%の寄与率であり、硝酸態及び亜硝酸態窒素およびケイ酸態ケイ素と比べて寄与率は極めて低かった。

表3のバジェットシートより、アンモニア態窒素の測定における不確かさは、リン酸態リン同様にAスタンダード調製の試料採取が最も高く、寄与率は53%だった。CAL1の作成及び試料の測定、標準液の測定が次いで高い傾向にあり、10%程度の寄与率だった。

表4のバジェットシートより、亜硝酸態窒素の測定における不確かさは、Aスタンダード調製の試料採取が最も高く、寄与率は95%だった。これは、リン酸態リン及びアンモニア態窒素と同じ傾向であった。

表5のバジェットシートより、ケイ酸態ケイ素の測定における不確かさは、海水標準物質による補正が82%の寄与率であり最も高かった。次に高い試料の測定及び標準液の測定は、7%の寄与率であり、他の要因と比べるとやや高めであった。これは、硝酸態及び亜硝酸態窒素と似た傾向を示しているが、硝酸態及び亜硝酸態窒素よりも海水標準物質の補正の寄与率の割合の差が大きいという点で異なっている。

表6のバジェットシートより、全窒素の測定における不確かさは、試料の測定、及び標準液の測定が最も高く、寄与率は47%だった。この時点で94%に達しており、残りの6%で試料採取1.0mLピペッターが寄与していた。

表7のバジェットシートより、全リンの測定における不確かさは、Aスタンダード調製の試料採取が最も高く、寄与率は76%だった。次いで試料の測定及び標準液の測定の寄与率が7%であり、続いてCAL1調製の試料採取が6%であった。

硝酸態及び亜硝酸態窒素、及びケイ酸態ケイ素において、海水標準物質による補正が高い寄与率であることが明らかになった。また、試料採取の不確かさの影響力は極めて高く、少ない容量程寄与率は高くなり、また測定濃度範囲が低い項目ほどその影響を受けやすいことが分かった。

表8の拡張不確かさから、各項目における水中のイオン濃度を算出した。バジェットシートより寄与率が高かった海水標準物質による補正を入れた場合に、硝酸態及び亜硝酸態窒素は、水中のイオン濃度誤差が $\pm 0.39 \mu\text{mol/L}$ から $\pm 0.47 \mu\text{mol/L}$ に、ケイ酸態ケイ素は、 $\pm 0.54 \mu\text{mol/L}$ から $\pm 1.25 \mu\text{mol/L}$ にまで拡大することがわかった。一方、リン酸態リンは $\pm 0.06 \mu\text{mol/L}$ からほとんど変化していなかった。

表8から算出した水中のイオン濃度の値から、不確かさが取る補正値を算出した(表9)。

表9 不確かさが取る補正範囲

	NO ₃ +NO ₂ -N	PO ₄ -P	SiO ₂ -Si
測定濃度の不確かさ	24.0 $\mu\text{mol/L}$ \pm 0.39 $\mu\text{mol/L}$	4.00 $\mu\text{mol/L}$ \pm 0.06 $\mu\text{mol/L}$	80.0 $\mu\text{mol/L}$ \pm 0.54 $\mu\text{mol/L}$
標準液(CAL2)が取り得る濃度範囲	23.6 $\mu\text{mol/L}$ \sim 24.4 $\mu\text{mol/L}$	3.94 $\mu\text{mol/L}$ \sim 4.06 $\mu\text{mol/L}$	79.5 $\mu\text{mol/L}$ \sim 80.5 $\mu\text{mol/L}$
考えられる補正範囲	0.9839 \sim 1.0161	0.9850 \sim 1.0150	0.9933 \sim 1.0067

表9から、補正値の範囲は硝酸態及び亜硝酸態窒素において最も大きく、次にリン酸態リンであった。

硝酸態及び亜硝酸態窒素は、バジェットシートの結果より、測定における不確かさが大きかった項目である。硝酸及び亜硝酸態窒素の測定方法は、銅-カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法の原理に則したものであり、不確かさが大きくなる原因として、測定方法が影響していることが推察された。全窒素のバジェットシートも同様の傾向を示しており、これも測定方法の影響だと考えられる。

2番目に補正値の範囲が大きかったリン酸態リンは、0.5mLのピペッターの寄与率が著しく高かったことから、Aスタンダードの調製方法を改善することで、補正値の範囲をより狭めることができると考えられる。また、補正の対象項目ではない亜硝酸態窒素やアンモニア態窒素も、それぞれ0.5mLピペッター、2mLホールピペットの寄与率が高く、標準液調製に係る工程の改善が期待できる。なお、0.5mLピペッターは操作の不確かさが大きいことから、より大きい容量のピペッターを選択することで、2mLホールピペットは目盛の不確かさが大きいことから、より器差の低いホールピペットを選択することで改善が期待できる。

ケイ酸態ケイ素は、海水標準物質の測定における寄与率が極めて高く、試料や標準液の測定はやや高いものの、比較的安定していることが補正値の低さに現れたと考えられる。

寄与率の推定から硝酸態及び亜硝酸態窒素、及びケイ酸態ケイ素の測定においては、海水標準物質による補正を行うことで、不確かさが大きく増加する可能性があることが推察された。不確かさを推定することにより、分析工程ごとの不確かさが明らかになり、精度の向上を目的とした業務改善に役立てることができた。今回、10%に及ぶ不確かさは見られなかったが、繰り返し測定はいずれも一度の測定から算出したものであり、機器の状態や反応試薬の調製などによる日間変動を考慮したものではない。今後、各測定項目における日間変動を明らかにし、測定のかたよりやばらつきを評価する必要がある。

IV. 摘要

全自動流れ分析装置による栄養塩類及び全窒素・全リンを測定に係る不確かさを推定し評価した。特性要因図及びバジェットシートを用いて分析工程における不確かさを算出したところ、硝酸態及び亜硝酸態窒素及びケイ酸態ケイ

素の測定における不確かさは、海水標準物質による補正が最も高い寄与率になった。リン酸態リン及びアンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、全リンはAスタンダード調製の試料採取が最も高い寄与率になった。全窒素の測定における不確かさは、試料の測定、及び標準液の測定が最も高い寄与率になった。また、各項目における水中のイオン濃度を算出して、海水標準物質で補正した場合の変化を補正範囲で確認したところ、硝酸態及び亜硝酸態窒素及びケイ酸態ケイ素において補正範囲の拡大が見られた。硝酸態及び亜硝酸態窒素は、海水標準物質による補正を行わなくても不確かさが取る補正範囲が大きく、ケイ酸態ケイ素は、不確かさが取る補正範囲は小さいが、海水標準物質により補正を行うと補正範囲が拡大することが分かった。

V. 引用文献

- 1) JIS B 7611-1:2005 非自動はかり-性能要件及び試験方法-第一部：一般計量器.
- 2) JISK0061：2001 化学製品の密度及び比重測定方法「附属書（規定） 標準物質の密度」.