

実習課題

不確かさ
pH

株式会社ジーエス環境科学研究所

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

pHとは

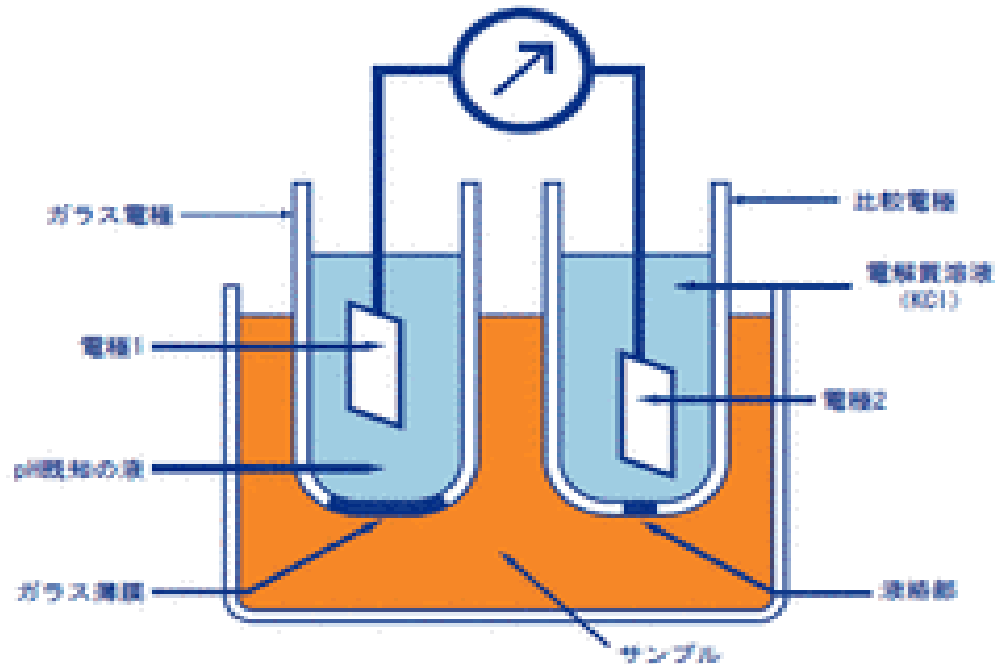
- * pHとは水溶液の性質を知るために必要な単位です。
- * pHとは、水溶液の性質をあらわすひとつの単位です。ちょうど長さをあらわすのに「m」(メートル)という単位があるように、水溶液の性質を知るために必要な単位なのです。

pHの測定方法

- * 指示薬法
- * 金属電極法 (水素電極法、キンヒドロン電極法、アンチモン電極法)
- * **ガラス電極法**
- * 半導体センサ法

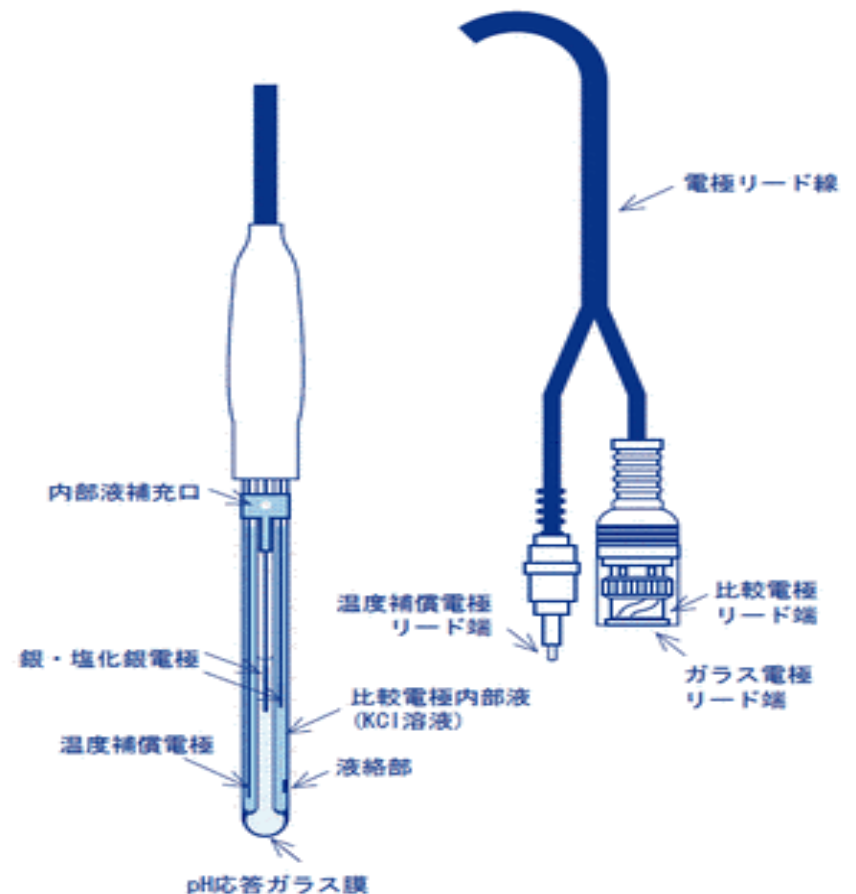
ガラス電極法とは

- * ガラス電極法とは、ガラス電極と比較電極の2本の電極を用いて、この2つの電極の間に生じた電圧(電位差)を知ることで、ある溶液のpHを測定する方法です。



複合電極とは

- * 複合電極はガラス電極と比較電極、あるいは温度補償電極を含めて一つにまとめた電極です。サンプルに浸すだけで校正や測定ができるため取り扱いが簡単で、洗浄も容易です。



複合電極の構造

pH測定の手順

校正

pH計の電源を入れる

恒温庫から校正用標準液を
入れ替える(毎朝交換)

pH7の標準液を用いて校正する。前
後充分洗びんで洗い水気を取る

pH4の標準液を用いて校正する。前
後充分洗びんで洗い水気を取る

pH9の標準液を用いて校正する。前
後充分洗びんで洗い水気を取る

試料測定

試料のボトルをよく振り混ぜる

三つの小カップの一つに試料を入れ、カ
ップを移し変えていき共洗いを二度行う。そ
の際電極にも浸す。

新たに振り混ぜた試料を三つの小カップ
に入れ、始めのカップに回転子を入れス
ターラーでゆっくり回転させ電極になじま
せる。

回転を止め安定値を読み取る

続いて二つ目、三つ目のカップを回転子無し
で測定しそれぞれ安定値を読み取る

3回測定のpH値が ± 0.1 未満且つ水温差
 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ の値を採用し記録表に入力する

ただしpH値の変動が一方向的でさらに変化
しそうな場合数回繰り返し様子を見る

考えられる要因

環境	時間
	室温
	振動
	湿度

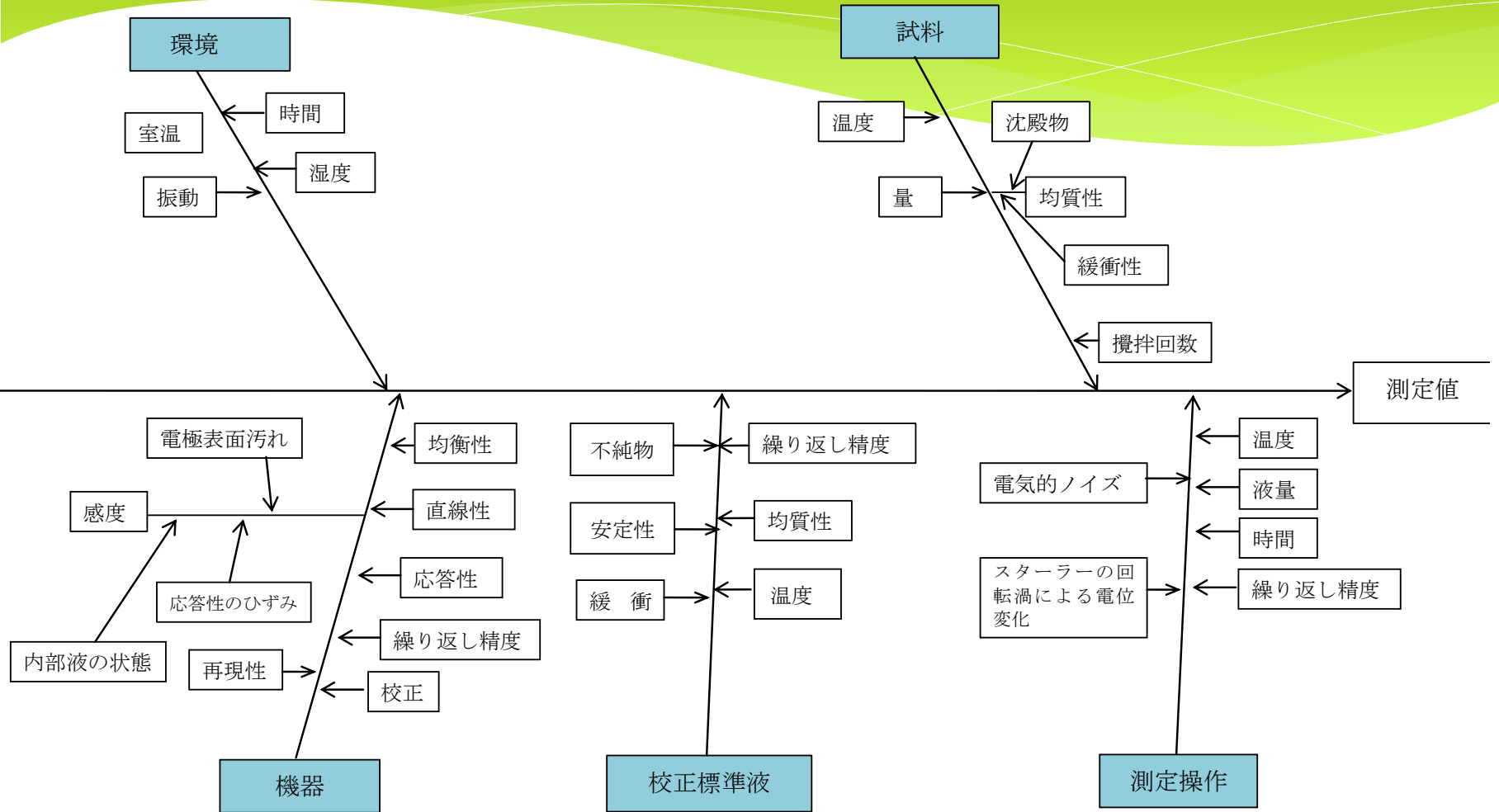
試料	温度	沈殿物	緩衝性
	均質性		
	攪拌回数		
	量		

機器	均衡性	電極表面汚れ	内部液の状態	応答性のひずみ
	直線性			
	応答性			
	感度			
	繰り返し精度			
	校正			
	再現性			

校正標準液	不純物
	安定性
	緩衝
	繰り返し精度
	均質性
	温度

測定操作	温度
	液量
	時間
	繰り返し精度
	電氣的ノイズ
	スターラーの回転渦による電位変化

要因図



不確かさの算出方法

- * 標準原液

JCSSの値付け証明書→正規分布

- * pHメーター

pH計取り扱い説明書→矩形分布

- * 測定操作のばらつき

実測値 → 正規分布

測定操作のばらつき

pH7 標準液で校正後		pH4 標準液を測定した値					
日付	1月23日	1月26日	1月27日	1月28日	1月29日	全データ	
1	4.03	4.03	4.04	4.05	4.02		
2	4.00	4.02	4.03	4.04	4.03		
3	4.02	4.02	4.02	4.05	4.03		
4	4.02	4.02	4.02	4.05	4.03		
5	4.02	4.01	4.02	4.05	4.03		
平均	4.018	4.020	4.026	4.048	4.028	4.028	
標準偏差	0.009798	0.006325	0.008000	0.004000	0.004000	0.012649	
不確かさ	0.004382	0.002828	0.00358	0.00179	0.00179	0.00253	

不確かさの推定(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
①標準原液(PH7)	原液の不確かさ	6.88	正規分布	2	0.015	0.002180	0.00218
②PHメーター	分解能	0.01	矩形分布	$\sqrt{3}$	0.01	0.005774	0.02236
	再現性	0.01	矩形分布	$\sqrt{3}$	0.01	0.005774	
	直線性	0.03	矩形分布	$\sqrt{3}$	0.03	0.017321	
	繰り返し精度	0.02	矩形分布	$\sqrt{3}$	0.02	0.011547	
③測定操作(PH4)	ばらつき	4.00	正規分布	1	0.001790	0.001790	0.00179
日内変動(①~③の要因を含む繰り返し測定)		4.00	正規分布	1	0.001790		0.026331
日間変動(全工程)		4.00	正規分布	1	0.01265		0.037190
推定結果							
日間変動を含む標準不確かさ(相対不確かさ:0.037190)を採用する。							
PH校正標準液 4における測定値							
4.00 (相対不確かさ 7.4:%)							
報告される不確かさは信頼レベルおよそ95%を示す包含係数k=2として計算された拡張相対不確かさである。							