

JIS K 5601-1-2「加熱残分の測定」に対する不確かさ算出

財団法人 日本塗料検査協会
東支部 田原芳雄

1. 概要

測定結果の信頼性を表すものとして、従来から“真の値と測定値との差”である「誤差」又は「精度」等用いられていましたが、これに代わり新しく「不確かさ」という概念が定義されました。これにより、測定の信頼性がもともと不可知である真の値という考えから離れ、測定値のばらつきとして具体的に表されるようになりました。

平成7年10月より実施された新JIS制度に取り入れられた試験所認定制度においても「校正機関」及び「試験機関」に対しISO/IEC 17025への対応が要求されており、「不確かさ」の算出が要求されています。

「加熱残分の測定」は、JIS K 5601-1-2 で定められた試験方法であり、塗料及びワニス用パウダーとして用いられる樹脂及び樹脂溶液に対して用いられるもので、求まる値は、絶対的なものではなく、試験時間、試験温度によって決まる相対的なものです。

ここでは、「加熱残分の測定」について新しく定義された「不確かさ」を、以下の3項目について算出する。

- ① 標準不確かさ：不確かさを標準偏差の幅として表したものの
- ② 合成標準不確かさ：複数の不確かさ成分がある場合には、これを二乗和として合成したものの
- ③ 拡張不確かさ：測定の結果の大部分（包含係数2の場合95%）が含まれると期待される区間を表したものの

2. 試料

今回の実験に用いた塗料は、常温自然乾燥型の油性塗料から一般用さび止めペイント1種（JIS K 5621 1種）で、同一ロットから2個（ロットの初期及び後期）を準備した。

3. 試験

試験は、準備した2個の塗料について試験装置の違いを水準に含めJIS K 5601-1-2に従ってそれぞれの加熱残分を求めた。

なお本試験方法内では制限事項として以下の項目について規定されており、試験はこれら条件を満足する状態で実施した。

- ① 試験装置内の温度範囲（ $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ）
- ② 試験装置内の風速（ $0.8 \sim 1.2\text{m/sec}$ ）
- ③ 質量測定の精度
（ 0.1mg まで測定可能な天秤で 1mg まで測定）

その他、試料採取量（約 2g ）、試験時間（1時間）についても本試験方法又は用いる製品規格内での規定に従った。

また、上記以外の試験条件として、既に廃止されたJIS K 5407の4.で操作として記述されており、過去の実験からもバラツキの原因として大きく影響することが判っている操作として次のことを追加した。試験中に時々試料を攪拌し、表面乾燥により内部に溶剤を閉じこめる可能性を排除する。

4. 不確かさの要因

JIS K 5601-1-2で規定された加熱残分の測定において、今回検討した不確かさの要因を表1に示す。

表1 加熱残分の測定における不確かさの要因

要 因	内 容
① 試料の採取量による不確かさ	試験方法で規定、 (過去のデータ)
② 試験時間による不確かさ	Aタイプ(過去のデータ)
③ 試験温度による不確かさ	Aタイプ(測定)
④ 電子天秤校正の不確かさ	Bタイプ(校正値)
⑤ 電子天秤読みの不確かさ	Bタイプ(表示 0.0001g)
⑥ 繰り返し測定の不確かさ	Aタイプ(測定)
⑦ 測定者の違いによる不確かさ	Aタイプ(測定)
⑧ 試験機の違いによる不確かさ	Aタイプ(測定)

5. 不確かさの算出

JIS K 5601-1-2の「加熱残分」における不確かさの算出を以下のように行った。加熱残分を算出する計算式として式①を用いる。

$$NV = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \dots \dots \dots \text{①}$$

- m_0 : 試料の試験前質量 (g)
- m_1 : 試料の試験後質量 (g)
- NV : 加熱残分 (%)

ただし、実際の測定は、3回の質量測定で試験前後の質量を求める。このため、①式の m_1 及び m_0 はそれぞれ空容器の質量を差し引くことで求めるため、質量測定の不確かさは2倍となる。

従って、不確かさの伝播則を用い、式①による加熱残分の不確かさを②式で求める。

$$\mu(NV)^2 = \left(\frac{\partial NV}{\partial m_0}\right)^2 \mu(m_0)^2 + \left(\frac{\partial NV}{\partial m_1}\right)^2 \mu(m_1)^2 \dots \dots \text{②}$$

5.1 感度係数の算出

②式を用いて各不確かさ成分に乘じられる項を、感度係数として、下記実際の測定値より次のように求めた。

- m_0 : 試料の試験前質量 = 2.0800 (g)
- m_1 : 試料の試験後質量 = 1.8772 (g)
- NV : 加熱残分 = 90.25 (%)

$$\left(\frac{\partial NV}{\partial m_0}\right)^2 = \left(-\frac{100m_1}{m_0^2}\right)^2 = \left(\frac{-100 \times 1.8772}{2.0800^2}\right)^2 = (43.389)^2$$

$$\left(\frac{\partial NV}{\partial m_1}\right)^2 = \left(\frac{100}{m_0}\right)^2 = \left(\frac{100}{2.0800}\right)^2 = (48.077)^2$$

5.2 各要因の不確かさ成分

5.2.1 試料の採取量による不確かさ

試料採取量は、試験方法内で選択するよう規定されて

おり、製品規格で具体的な量が指定されている。

また、過去の実験より指定量の±10%程度の範囲内であれば結果に影響しないことが過去の実験より明らかになっているので今回の検討項目より除いた。

5.2.2 試験時間による不確かさ

試験時間に付いても上記採取量と同様に試験方法内で選択するよう規定されており、各製品規格で具体的に指定されている。

ただ本項目は、試験結果に直接影響すると考えられることから検討項目に加え実験を行った。

今回試験に用いた2種類の試料について加熱残分と試験(加熱)時間の関係を調べた結果を図1及び表2に示す。

これより、1時間が試験時間として指定されているJIS K 5621は試験結果が恒量に達しておらず、本当の意味での加熱残分とは言えない状況である。

但し、試験結果のバラツキに関してみれば、今回の結果でも明らかのように過去の結果からも、試験開始直後の十分な試料攪拌の実施によって問題のないレベルに収まっている。

従って、本実験での試験時間による不確かさは、規定された試験時間における繰り返しのバラツキ(標準偏差)の値を用いた。

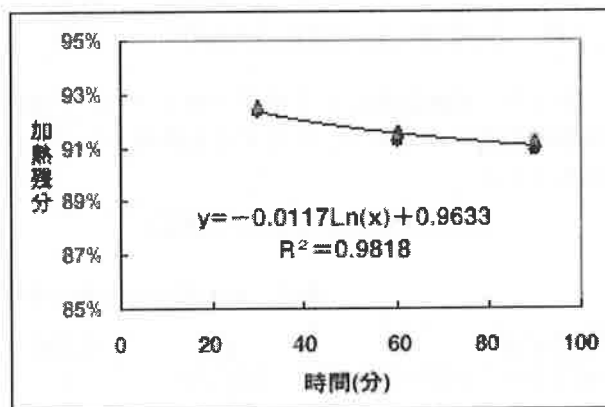


図1 加熱残分と試験時間の関係

表2 加熱残分と試験時間の関係

n	105℃、加熱時間 (min)								
	0	30	60	90	120	150	180	240	300
1	100.00%	0.92307	0.916152	0.913845	0.913269	0.912692	0.912116	0.911539	0.911539
2	100.00%	0.923531	0.911877	0.908381	0.907216	0.906633	0.905468	0.904885	0.904303
3	100.00%	0.925388	0.915599	0.912144	0.911568	0.910992	0.910992	0.90984	0.909264
平均	100.00%	92.40%	91.45%	91.15%	91.07%	91.01%	90.95%	90.88%	90.84%
標準偏差	0.00%	0.12%	0.23%	0.28%	0.31%	0.31%	0.36%	0.35%	0.37%

5.2.3 試験温度による不確かさ

試験の温度も試験方法内で規定されており、今回の試料は $105 \pm 2^\circ\text{C}$ となっている。

この項目も試験結果に直接影響すると思われるため、次のように実験結果より求めた。

実験に用いた恒温装置は、 $105 \pm 1^\circ\text{C}$ で管理されており、装置内の風速も $0.8 \sim 1.0\text{m/S}$ でコントロールされている。試験の結果を図2及び表3に示す。

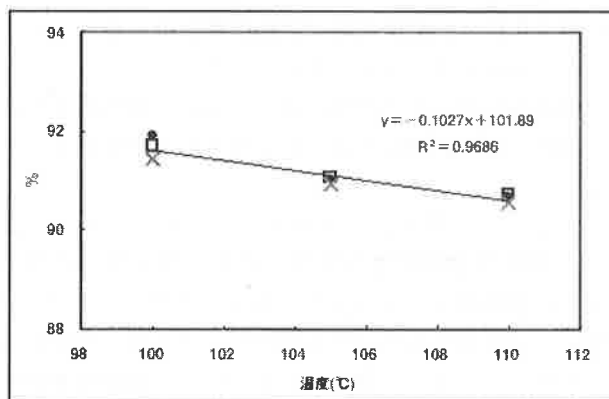


図2 加熱残分に対する試験温度の影響

表3 加熱残分に対する試験温度の影響

温度	1	2	3	平均
100	91.89	91.69	91.46	91.68
105	91.02	91.08	90.92	91.01
110	90.68	90.72	90.56	90.65

これより、試験温度による標準不確かさは、恒温装置の管理温度である $\pm 1^\circ\text{C}$ に対する加熱残分である $\pm 0.103\%$ とした。

$$105 \pm 1^\circ\text{C} \quad 91.106 \pm 0.103\%$$

5.2.4 電子天秤校正の不確かさ

電子天秤の校正結果より、各レンジとも $\pm 0.0001\text{g}$ 内であることからこの値をそのまま用いて、標準不確かさ(標準偏差)とした。

$$\sigma = 0.0001$$

5.2.5 電子天秤読みの不確かさ

電子天秤の最少読み取り値は、 0.0001g であり、結果表示はさらに一桁下の数字を四捨五入して表しているため電子天秤の読みの不確かさは次のとおりとした。

$$\sigma = \frac{0.0001}{2 \times \sqrt{3}} = 0.0000289$$

5.2.6 繰り返し測定、測定者の違い、試験機の違いの不確かさ

加熱残分測定の不確かさへの、繰り返し測定、測定者の違い、測定者の違いによる影響を調べるため、以下のような実験を行った。

試験の結果を分散分析表として表4、表5に示す。

① 繰り返し測定の不確かさ

前記の試料について、それぞれ繰り返し測定数5回づつ測定した。

② 測定者の違いによる不確かさ

前記の試料について、それぞれ3人の測定者が測定した。

③ 試験機の違いによる不確かさ

検査協会、東西支部の試験器を用い試験所間比較も含めて同じ試料を用いて実施した。

試験結果は、表に示すとおり各検討項目によるバラツキが少なく、全体の繰り返し誤差に埋もれてしまった。

表4 加熱残分の分散分析：繰り返しのある二元配置 試験設備1

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
標本(ロット内の2試料)	0.114493	1	0.114493	0.85189389	0.365204	4.259675
列(測定者3人)	0.067414	2	0.033707	0.25080083	0.780191	3.402832
交互作用	0.157552	2	0.078776	0.58613881	0.564241	3.402832
繰り返し誤差	3.225549	24	0.134398			
合計	3.565007	29				

表5 加熱残分の分散分析：繰り返しのある二元配置 試験設備2

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
標本(ロット内の2試料)	0.002907	1	0.002907	0.01975686	0.889391	4.259675
列(測定者3人)	0.00121	2	0.000605	0.00411328	0.995896	3.402832
交互作用	0.269978	2	0.134989	0.91749986	0.413079	3.402832
繰り返し誤差	3.531054	24	0.147127			
合計	3.805149	29				

これら結果より、繰り返し測定、測定者の違い、試験機の違いの不確かさは、今までの経験を生かし、十分注意して行うことにより全体の繰り返し誤差内に収まるとし、これら3項目の不確かさは各分散分析表で分離された値ではなく繰り返し測定の標準偏差として求めた。

6. 加熱残分の不確かさ

以上より、加熱残分測定における不確かさをバジェットシートとしてまとめ、表6に示す。なお、前4.5.6項で繰り返し測定による標準偏差値で求めた不確かさは、他の項で求めた値を含んでおりダブルカウントされている可能性が有るが、今回はそのまま足し込むかたちで不確かさを算出した。

7. まとめ

今回、油性のさび止め塗料（JIS K 5621）を選び、加熱残分の測定における不確かさの検討を行った。

なお本試験を実施するに当たり、今までの経験から測定者が出来るだけバラツキが出ないように注意して試験を行ったため、結果として非常にバラツキの少ない試験結果が得られた。

また、旧JISであるK5407において記述のあった「加熱中に試料の表面に皮が張るときは、ガラス棒で時々皮を破る。」がK 5601-1-2では触れられていない。

しかしながら過去の経験からこのことが結果に大きく影響することが判っているため、本実験では上記操作を実施した。従って、次回規格見直しでJIS K 5601-1-2の改正時にはこの点に関する記述を加える必要がある。

表6 加熱残分の測定バジェットシート

	不確かさの要因	値	確率分布	除数	感度係数	標準不確かさ
①	試料の採取料による不確かさ	試験方法で規定及び過去のデータより影響なし				
②	試料時間による不確かさ	0.12		1	1	0.12000
③	試験温度による不確かさ	0.10300	正規分布	1	1	0.10300
④	電子天秤校正の不確かさ	0.00010	正規分布	1	43.38900	0.00434
⑤	電子天秤読みの不確かさ	0.00005	矩形分布	1.73205	43.38900	0.00125
⑥	繰り返し測定の不確かさ	0.35580	正規分布	1	1	0.35580
⑦	測定者の違いによる不確かさ					
⑧	試験機の違いによる不確かさ					
	合成標準不確かさ		正規分布			0.38939
	拡張不確かさ	K95=2.0	正規分布			0.77878

これより、一般用さび止めペイント（JIS K 5621 1種）の加熱残分測定結果の表記は、 $90.2 \pm 0.8\%$ （包含係数=2）となる。