

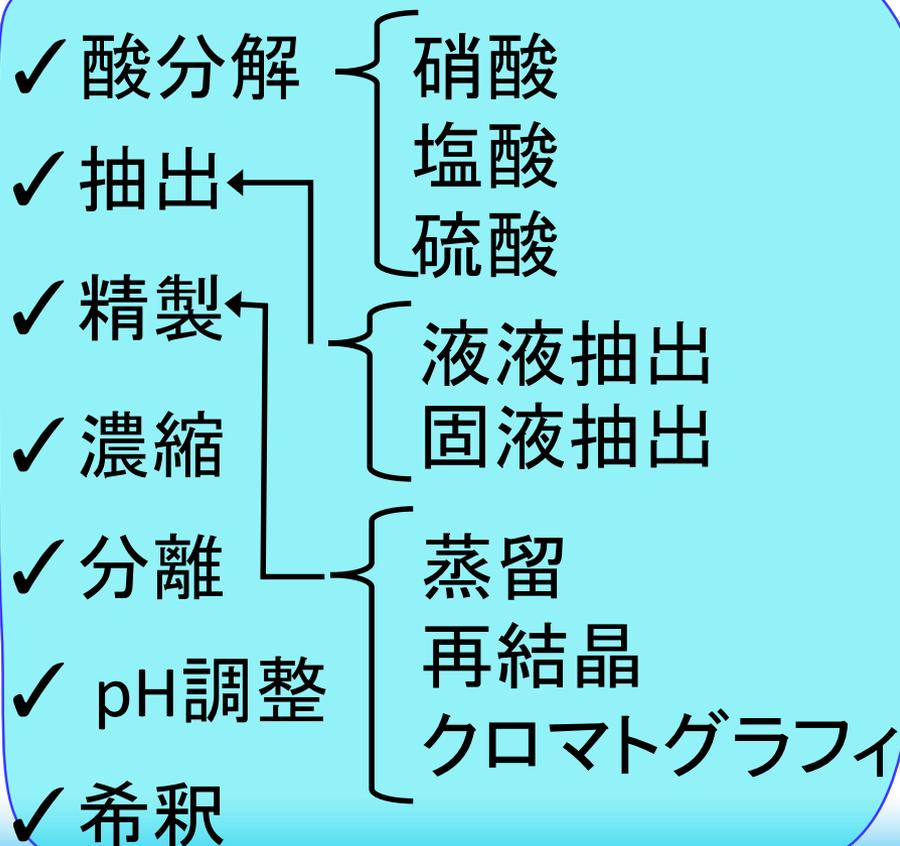
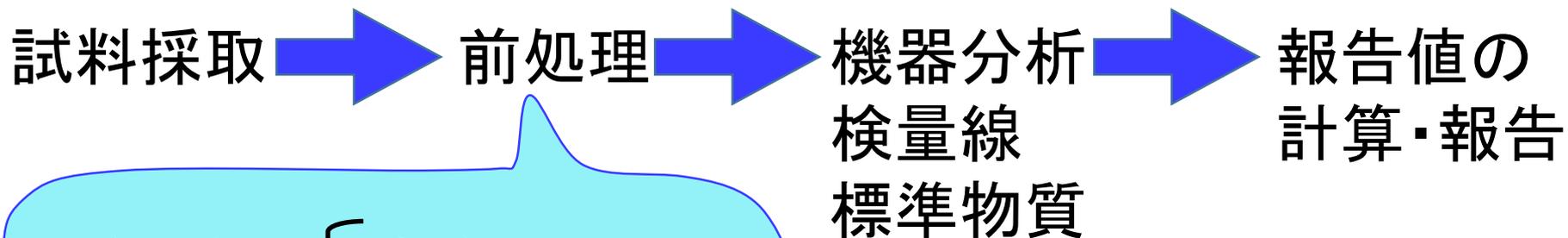
化学分析における不確かさ評価 ～考え方と手法～

一般財団法人 化学物質評価研究機構

山澤 賢



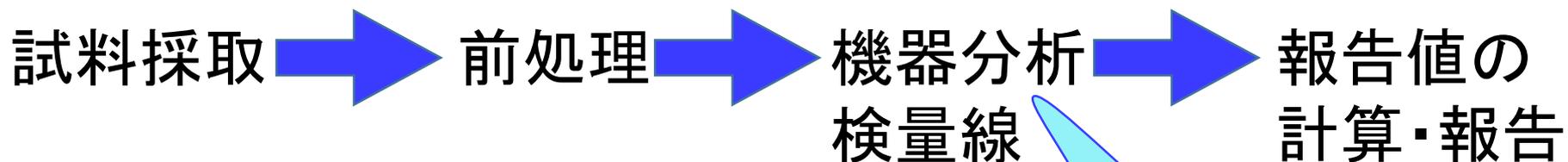
1.1 はじめに



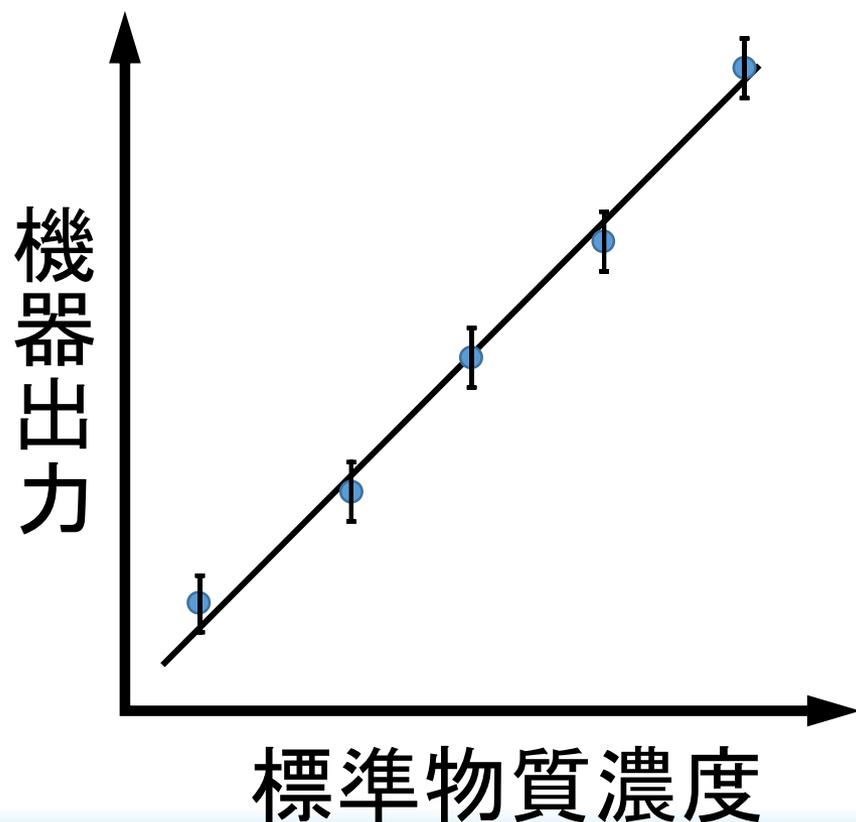
- 目的に合わせて前処理操作を組み合わせる
- 繰返し行うこともある
- 同じ目的でも異なる操作を行うこともある

前処理操作を含む
分析手順の組み合わせは
数限りなし

1.1 はじめに

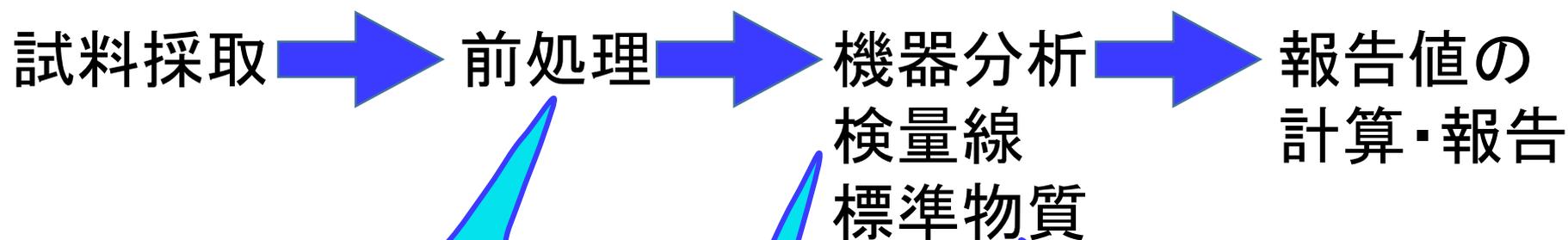


検量線
標準物質



- 機器からの出力は電流値や電圧値
- 機器出力 \neq 化学種濃度
- 試料の機器出力を濃度に換算

1.1 はじめに

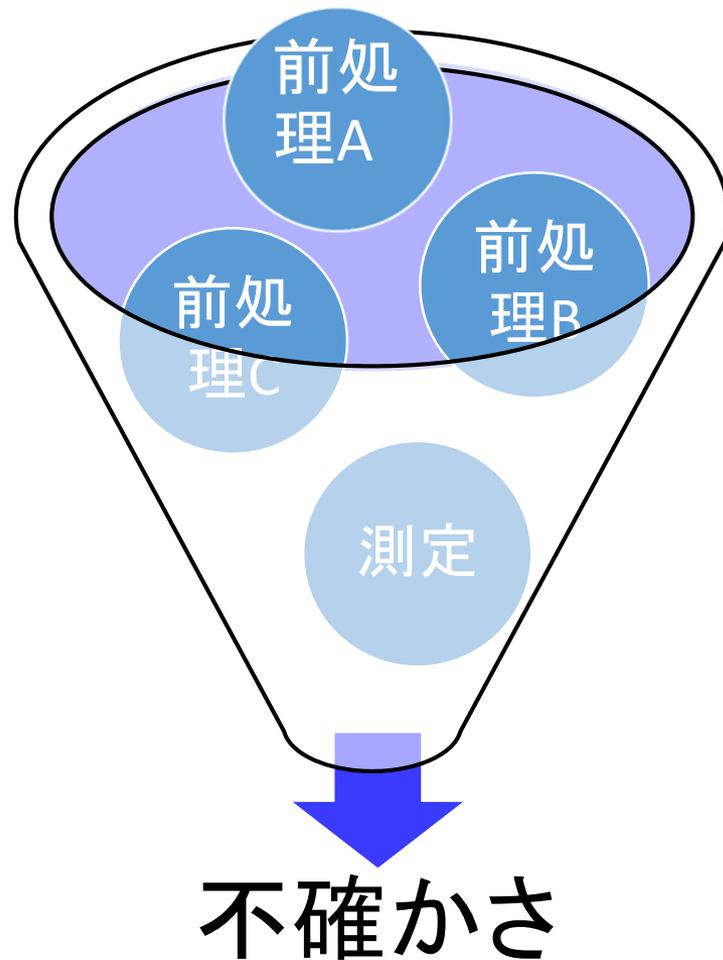
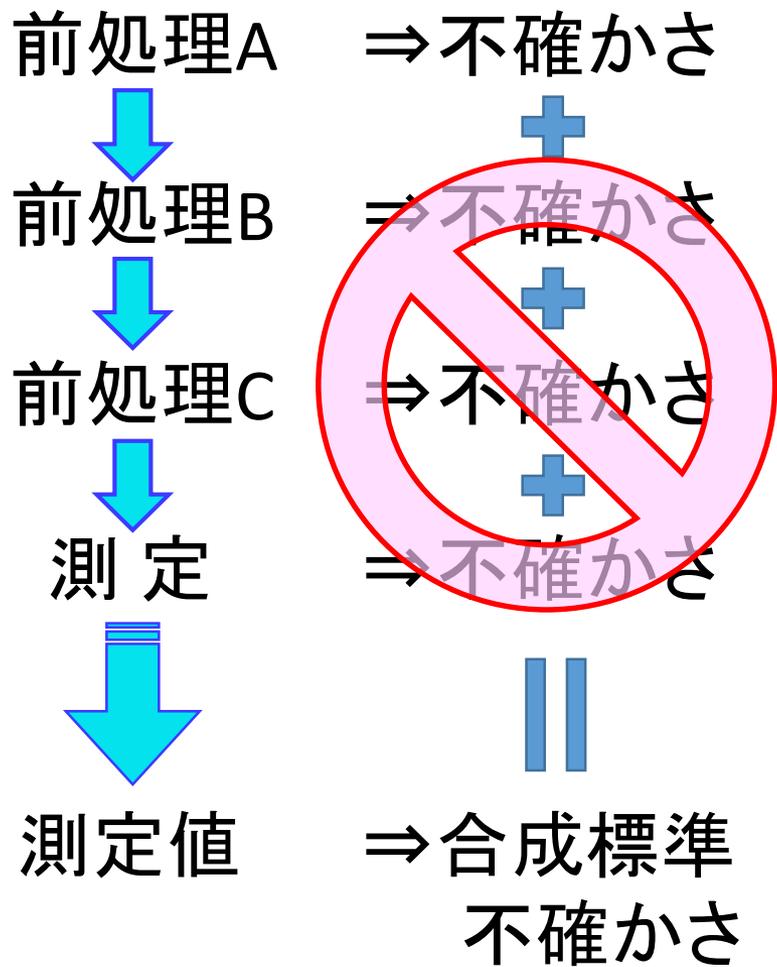


前処理の不確かさ
評価をするポイント

不確かさ評価が
簡単になる標準物質

検量線から得られた濃度の不確かさ評価
偏微分をしない不確かさ評価

2.1 前処理の不確かさ評価



2.1 前処理の不確かさ評価

$$U_{\text{前処理}}^2 = U_{\text{ばらつき}}^2 + U_{\text{かたより}}^2 \quad (2.1)$$

測定値の
ばらつき

測定の
ばらつき

前処理の
ばらつき

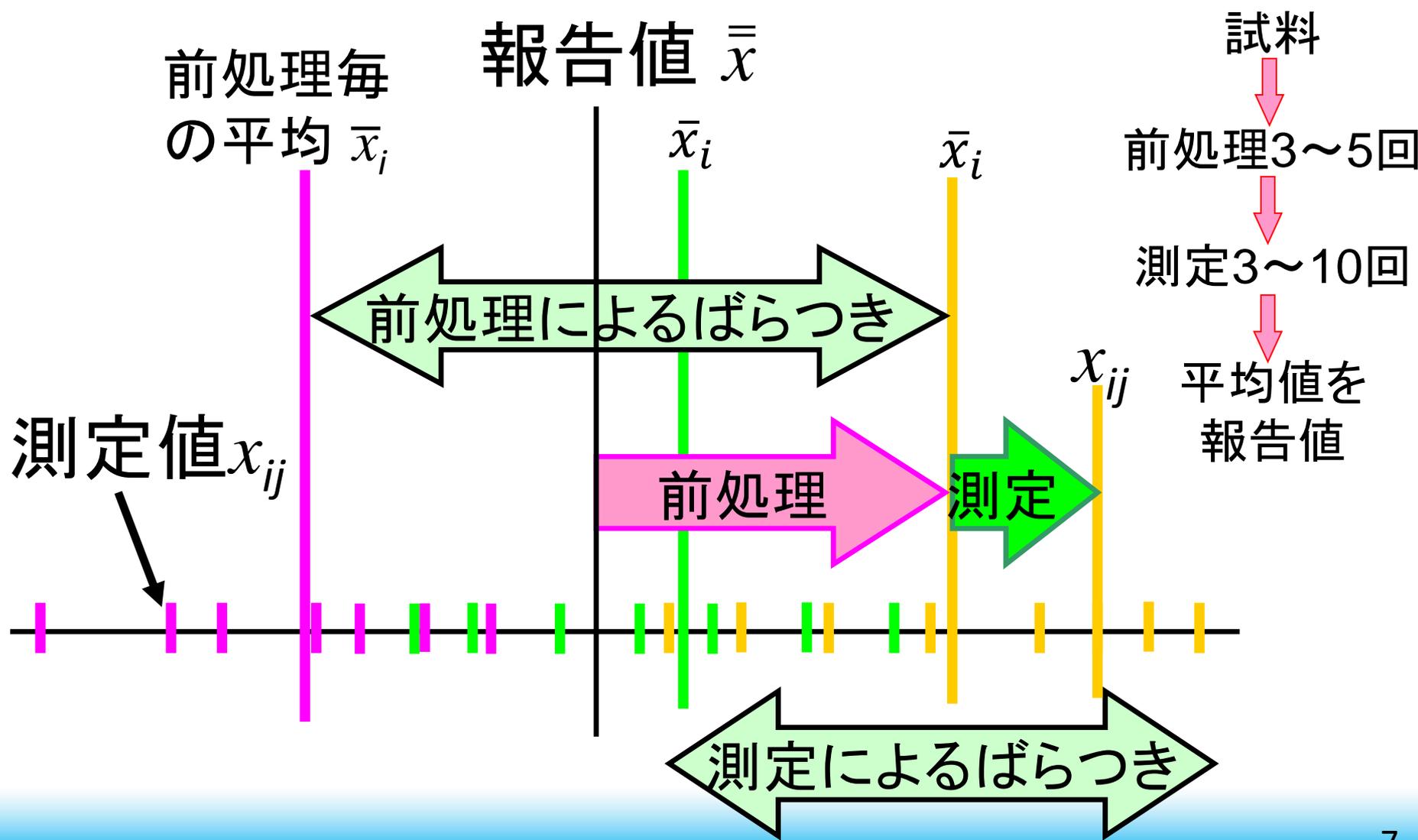
分散分析

前処理操作の不完全さ
試薬の汚染 など

認識が困難な かたより

- ① 認証標準物質の認証値と測定値の差
- ② 添加回収試験の回収率

2.2 前処理のばらつき成分の不確かさ



2.2 前処理のばらつき成分の不確かさ

$$u_{\text{TRE1}} = \frac{\sqrt{\frac{(V_B - V_e)}{n}}}{\sqrt{N}} \quad (2.2)$$

u_{TRE1} : 前処理のばらつき成分の不確かさ

V_B : 前処理の違いに起因する分散

V_e : 1回の前処理における測定の違いに起因する分散

n : 1回の前処理における測定の回数

N : 前処理の回数

例えば、エクセルのデータ分析ツール
⇒一元配置の分散分析 を行うと・・・

分散分析表

表中の#印は算出された数値となる

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
グループ間	###	##	V_B	###	###	###
グループ内	###	##	V_e			

2.3 前処理のかたより成分の不確かさ

$$u_{\text{前処理}}^2 = u_{\text{ばらつき}}^2 + u_{\text{かたより}}^2 \quad (2.1)$$

測定値の
ばらつき

測定の
ばらつき

前処理の
ばらつき

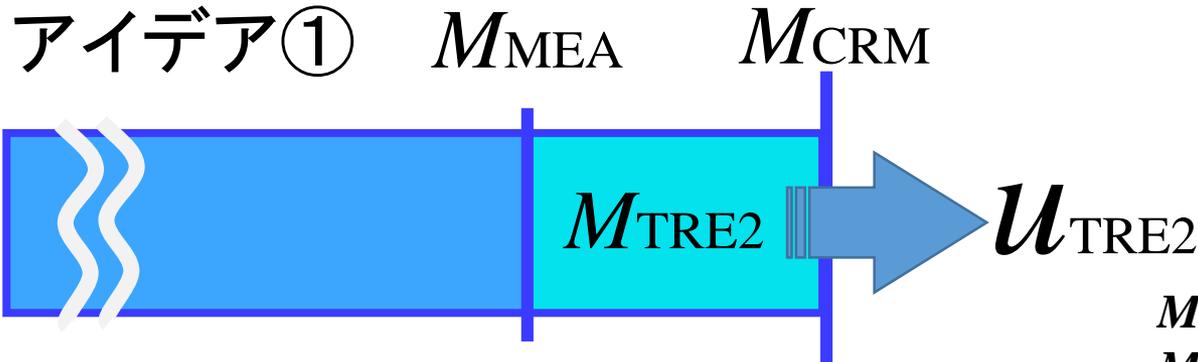
分散分析

前処理操作の不完全さ
試薬の汚染 など

認識が困難な かたより

- ① 認証標準物質の認証値と測定値の差
- ② 添加回収試験の回収率

2.3 前処理のかたより成分の不確かさ



M_{MEA} : 認証標準物質の測定値
 M_{CRM} : 認証標準物質の認証値
 M_{TRE2} : 認証値とその測定値との差

u_{CRM} : 認証値の不確かさ

u_{TRE2} : 前処理のかたより成分の不確かさ

M_{REC} : 添加回収試験の測定値

M_{100} : 回収率100%相当の濃度

M_{TRE2} : 上記2つの差

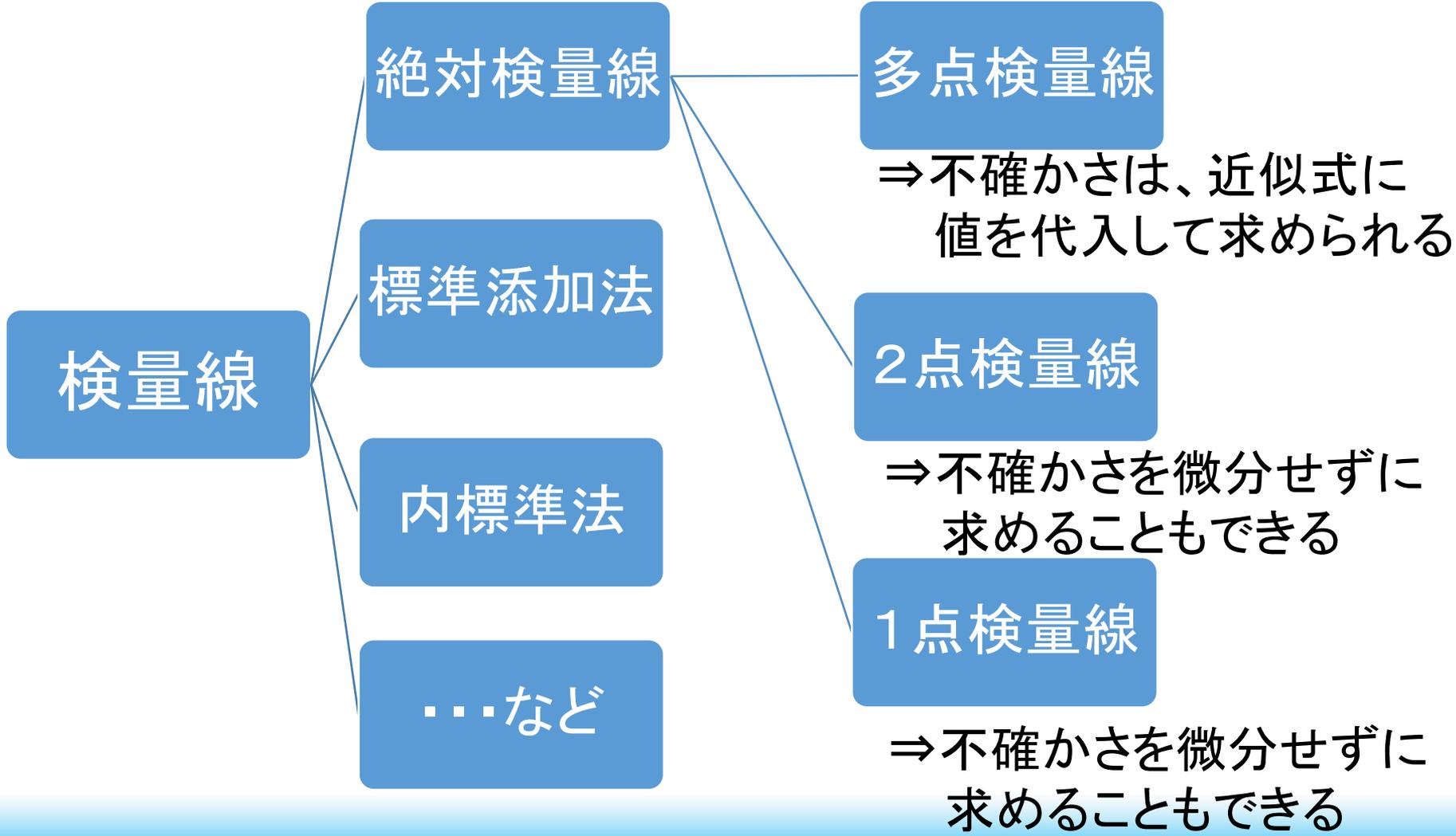
M_{RM} : 試験に用いた標準物質濃度

u_{RM} : 試験に用いた標準物質濃度
の不確かさ

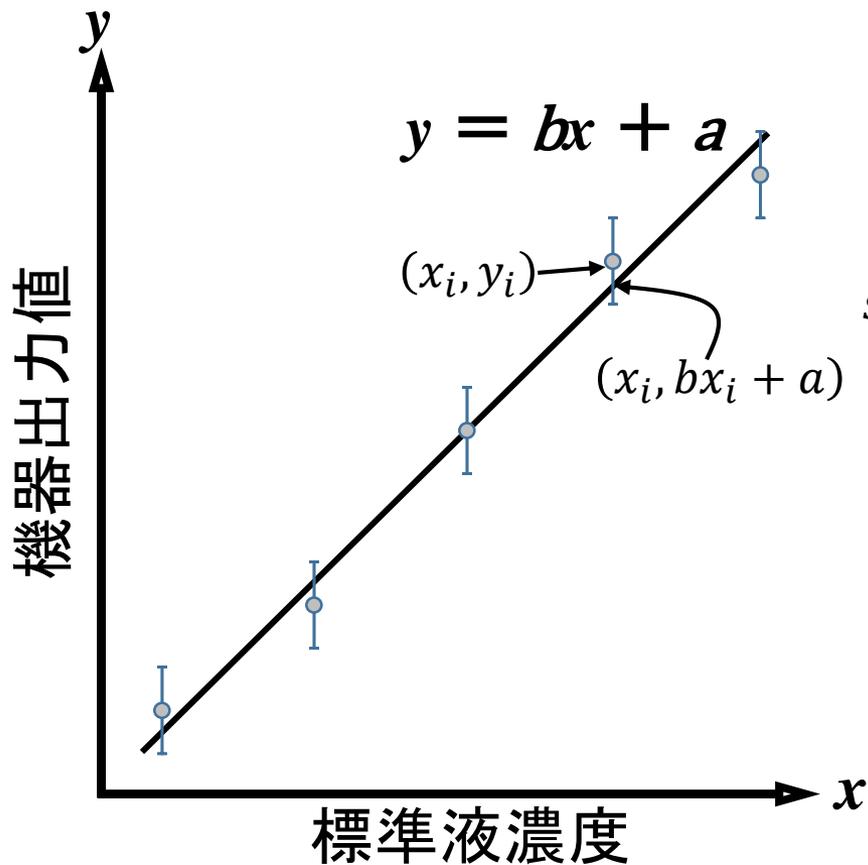
$$u_{\text{TRE2}} = \sqrt{M_{\text{TRE2}}^2 + u_{\text{CRM}}^2} \quad (2.3)$$

$$u_{\text{TRE2}} = \sqrt{M_{\text{TRE2}}^2 + \left(u_{\text{RM}} \times \frac{M_{100}}{M_{\text{RM}}}\right)^2} \quad (2.4)$$

3. 1 検量線から得られる濃度の不確かさ



3. 2 最小二乗法により作成された検量線



$$u^2(M_0) = \frac{s_{y_0}^2}{b^2} \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right] \quad (3.1)$$

$$s_{y_0} = \sqrt{\frac{\sum \{y_i - (bx_i + a)\}^2}{(m - 2)}} \quad (3.2)$$

M_0 : 検量線から得られた濃度

s_{y_0} : 検量線の縦軸のばらつきの標準偏差

b : 検量線の傾き、 a : 検量線の切片

n : 試料の測定回数

m : 検量線用標準液の測定回数

y_0 : 測定試料の機器出力

\bar{y} : 検量線用標準液の機器出力 (y_i) の平均値

\bar{x} : 検量線用標準液の各濃度 (x_i) の平均値

James N Miller, Jane C Miller

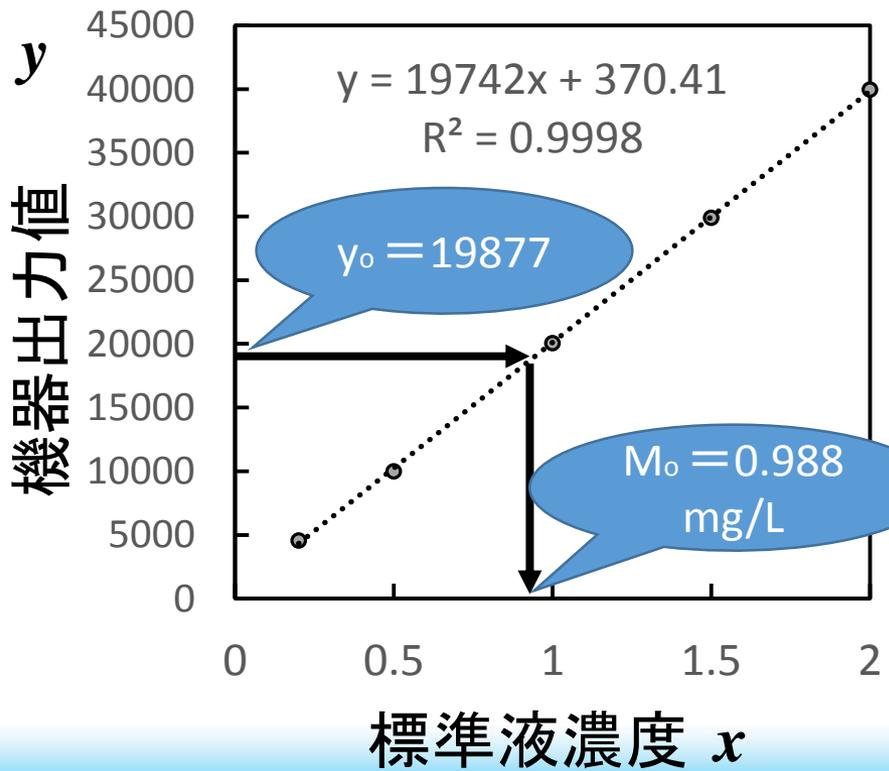
訳者: 宗森信、佐藤寿邦

“データのとり方まとめ方第2版-化学分析のための統計学とケモメトリックス”

共立出版, 2004

3. 2 最小二乗法により作成された検量線

標準液濃度 x_i (mg/L)	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
機器出力 y_i	4578	9987	20071	29897	39978



$$u^2(M_0) = \frac{s_{y_0}^2}{b^2} \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right]$$

$$s_{y_0} = \sqrt{\left[\frac{\sum \{y_i - (bx_i + a)\}^2}{(m - 2)} \right]}$$

- b : 検量線の傾き = 19742
- a : 検量線の切片 = 370.41
- n : 試料の測定回数 = 1
- m : 検量線用標準液の測定回数 = 5
- y_0 : 測定試料の機器出力 = 19877
- \bar{y} : y_i の平均値 = 20902.2
- \bar{x} : x_i の平均値 = 1.04

3. 2 最小二乗法により作成された検量線

$$u^2(M_o) = \frac{s_{y_o}^2}{b^2} \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right]$$

$$= \frac{228.298^2}{19742^2} \left[\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(19877 - 20902.2)^2}{19742^2 \times \{(0.2 - 1.04)^2 + (0.5 - 1.04)^2 + \dots\}} \right] = 0.00016047$$

$$u(M_o) \doteq 0.013 \text{ mg/L}$$

(不確かさ算出のため、桁は多めに表示されております)

b : 検量線の傾き = 19742

a : 検量線の切片 = 370.41

n : 試料の測定回数 = 1

m : 検量線用標準液の測定回数 = 5

y_o : 測定試料の機器出力 = 19877

\bar{y} : y_i の平均値 = 20902.2

\bar{x} : x_i の平均値 = 1.04

$$s_{y_o} = \sqrt{\left[\sum \{y_i - (bx_i + a)\}^2 \right] / (m - 2)}$$

$$= \sqrt{[\{4578 - (19742 \times 0.2 + 370.41)\}^2 + \{9987 - (19742 \times 0.5 + 370.41)\}^2 + \dots] / (5 - 3)}$$

$$= 228.298$$

3.3 スプレッドシート法 2点検量線の場合

以下を例にして考える

検量線用標準液濃度 (mg/L)	機器出力値					出力値 平均	標準 偏差
0.1003 (0.0005)	3134.34	3119.49	3117.51	3099.69	3127.41	3119.688	13.03
0.3009 (0.0008)	9316.89	9282.64	9345.68	9392.13	9359.46	9339.360	41.69
試料	6277.88	6257.30	6341.58	6282.78	6294.54	6290.816	31.41

表中のカッコ内の数値は不確かさを表します

C_s : 試料の測定濃度、 A_s : 試料の機器出力

C_H : 高濃度側検量線用標準液の濃度

C_L : 低濃度側検量線用標準液の濃度

A_H : 高濃度側検量線用標準液の機器出力

A_L : 低濃度側検量線用標準液の機器出力

$$C_s = \frac{(C_H - C_L) \times (A_s - A_L)}{(A_H - A_L)} + C_L$$

(3.3)

3.3 スプレッドシート法 2点検量線の場合

検量線式の各要因について、偏微分を行い求めた感度係数をそれぞれの要因の不確かさに乗じて合成することで、検量線から得られた濃度の不確かさが求められる。

(ここでは簡易的に各標準偏差を不確かさとする)

$$C_s = \frac{(C_H - C_L) \times (A_S - A_L)}{(A_H - A_L)} + C_L$$

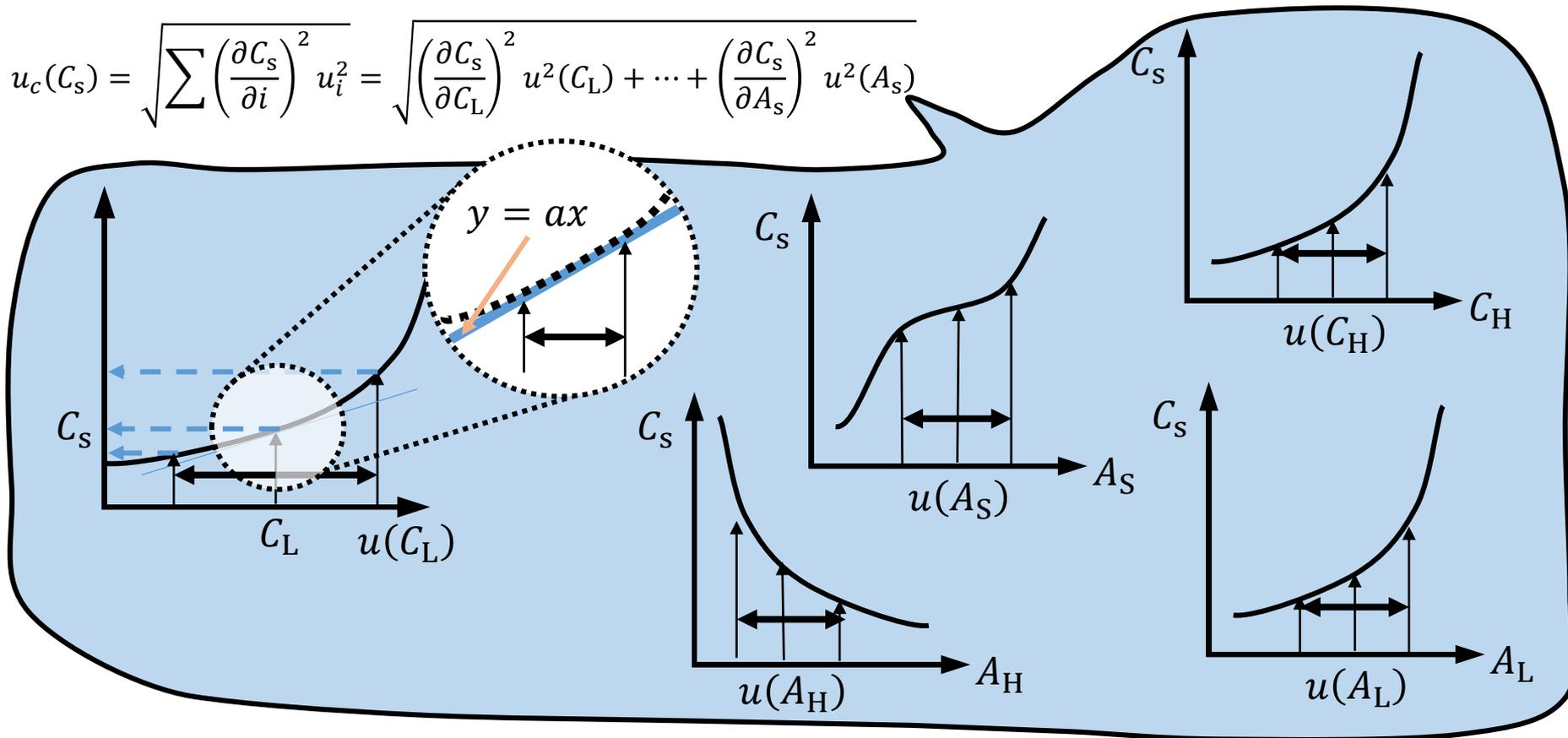
$$u_c(C_s) = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial C_s}{\partial i} \right)^2 u_i^2} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_s}{\partial C_L} \right)^2 u^2(C_L) + \dots + \left(\frac{\partial C_s}{\partial A_S} \right)^2 u^2(A_S)}$$

$$= 0.0013285 \text{ mg/L}$$

(不確かさ算出のため、以後は桁を多めに表示しております)

3.3 スプレッドシート法 2点検量線の場合

$$u_c(C_s) = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial C_s}{\partial i}\right)^2 u_i^2} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_s}{\partial C_L}\right)^2 u^2(C_L) + \dots + \left(\frac{\partial C_s}{\partial A_s}\right)^2 u^2(A_s)}$$



しかし、これは偏微分しなくても、計算できるのでは・・・？

表計算



スプレッドシート法

3.3 スプレッドシート法 2点検量線の場合

手順① 測定濃度を求める

$$C_s = \frac{(C_H - C_L) \times (A_S - A_L)}{(A_H - A_L)} + C_L = 0.2025768 \text{ mg/L}$$

検量線用標準液濃度(mg/L)	出力値平均	標準偏差
0.1003 (0.0005)	3119.688	13.03
0.3009 (0.0008)	9339.360	41.69
試料	6290.816	31.41

手順② 各要因がばらついたとして、測定濃度を求める

A_H を $A'_H = A_H + 41.69$ とすると

$$C_s = \frac{(C_H - C_L) \times (A_S - A_L)}{(A'_H - A_L)} + C_L = \frac{(C_H - C_L) \times (A_S - A_L)}{(A_H + 41.69 - A_L)} + C_L = 0.2018959 \text{ mg/L}$$

手順①との差は $0.2018959 \text{ mg/L} - 0.2025768 \text{ mg/L}$
 $= -6.809 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$ となる

A_H がばらついたことによる
測定値への影響

同様に、その他の要因について計算する

3.3 スプレッドシート法 2点検量線の場合

手順②

$$C_S = \frac{(C_H - C_L) \times (A_S - (A_L + 13.03))}{(A_H - (A_L + 13.03))} + C_L = 0.2023704 \text{ mg/L}$$

$$C_S = \frac{(C_H - C_L) \times (A_S + 31.41 - A_L)}{(A_H - A_L)} + C_L = 0.2035898 \text{ mg/L}$$

$$C_S = \frac{(C_H - (C_L + 0.0005)) \times (A_S - A_L)}{(A_H - A_L)} + C_L + 0.0005$$

$$= 0.2028218 \text{ mg/L}$$

$$C_S = \frac{(C_H + 0.0008 - C_L) \times (A_S - A_L)}{(A_H - A_L)} + C_L = 0.2029847 \text{ mg/L}$$

ばらつきによる
測定値への影響

$-2.064 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$

$1.013 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$

$2.45 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$

$4.079 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$

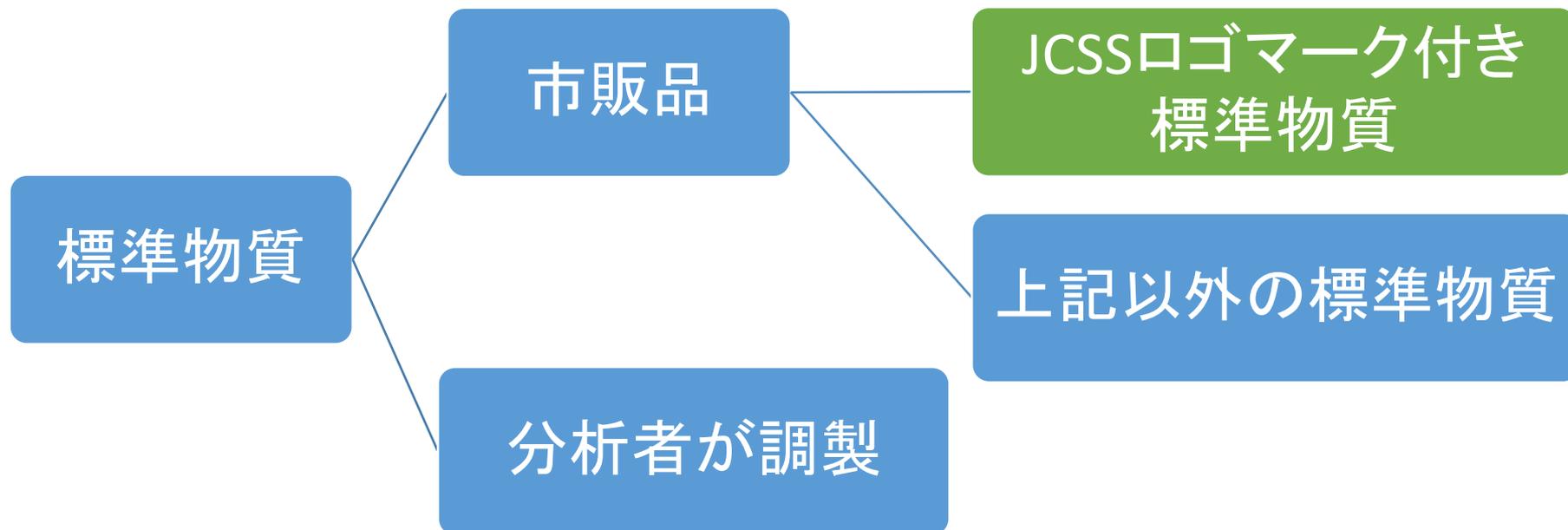
手順③ 手順②で得られた値を、合成する

$$\sqrt{(-6.809 \times 10^{-4})^2 + (-2.064 \times 10^{-4})^2 + (1.013 \times 10^{-3})^2 + (2.45 \times 10^{-4})^2 + (4.079 \times 10^{-4})^2}$$

$$= 0.0013262 \text{ mg/L} \quad \cong 0.0013285 \text{ mg/L}$$

(不確かさ算出のため、桁は多めに
表示されております)

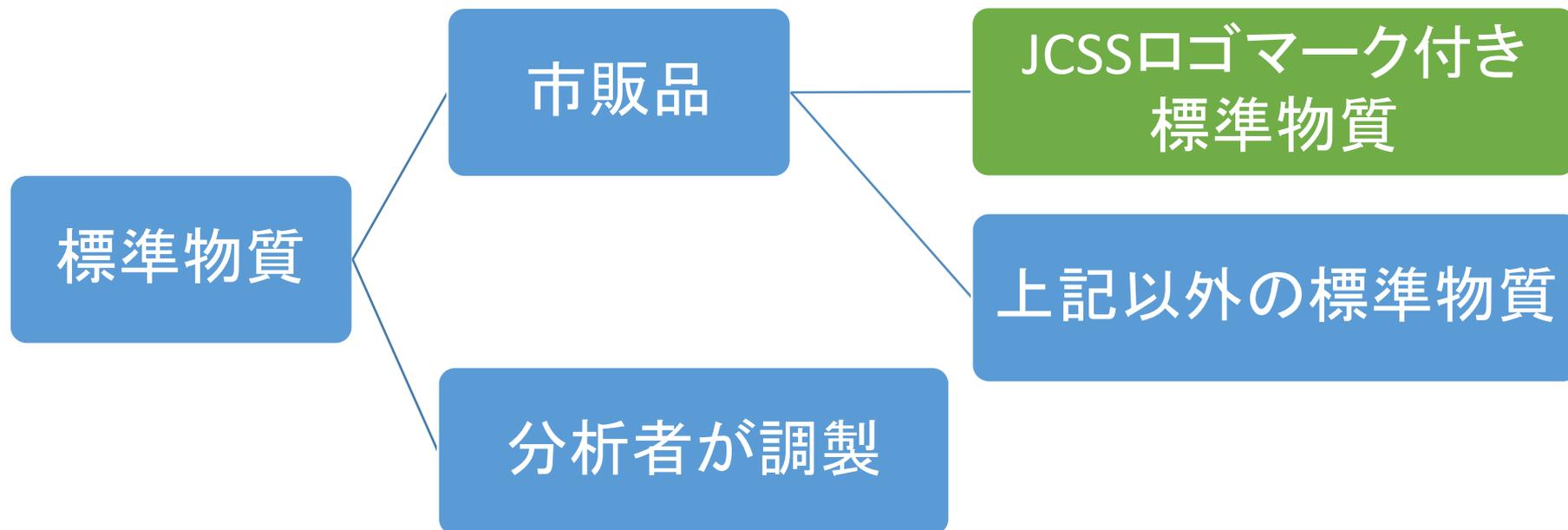
4.1 検量線用標準物質の濃度の不確かさ



JCSSロゴマーク付き標準物質とは・・・

計量法トレーサビリティ制度による計量標準供給の一つで、計量計測の信頼性や精度の向上を図ることを目的としている

4.1 検量線用標準物質の濃度の不確かさ



JCSSロゴマーク付き標準物質とは・・・

切れ目のない校正の連鎖によって国家標準物質（特定標準物質）等に関連づけることができる

4.1 検量線用標準物質の濃度の不確かさ

JCSSロゴマーク付き標準物質

国際相互承認協定

国際基幹比較

保存安定性の不確かさ

均質性に関する
不確かさ

測定の不確かさ

調製濃度の不確かさ

原料純度(不純物)の
不確かさ

証明書記載の不確かさを
引用するだけ

測定結果の信頼性向上

JCSSロゴマーク付き
標準物質は欠かせない

分析者調製の標準物質

5.1 まとめ

- ✓ 前処理の不確かさ算出について
かたより分の不確かさと
ばらつき分の不確かさを合成する
- ✓ 検量線から得られた濃度の不確かさ
不確かさ算出のための近似式
スプレッドシート法
- ✓ 検量線用標準物質の濃度の不確かさ
JCSSロゴマーク付き標準物質

参考文献

- 1) “不確かさ事例集Ⅱ NMIJ不確かさクラブ不確かさ事例研究会” 山澤 賢、四角目和広 (独)産業技術総合研究所NMIJ不確かさクラブ編
- 2) “データのとり方まとめ方第2版” James N Miller, Jane C Miller 訳者: 宗森信、佐藤寿邦 共立出版
- 3) “環境と測定技術” vol.34 No.10 「2点検量線及び1点検量線による不確かさ評価におけるスプレッドシートの利用」(社)日本環境測定分析協会発行
四角目和広、上野博子、山澤 賢