



EURCHEM/CITAC
不確かさガイド改訂（3版）
- モンテカルロ法など -

2014年9月3日

公益財団法人 日本適合性認定協会
認定センター 小島勇夫

EURACHEM/CITAC による不確かさガイド：
(Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement:
EURACHEM CITAC Guide CG4, Third Edition, 2012年)

- ・興味のある方はWEBサイトからダウンロードできる。
<http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/>
- ・日本語訳：分析値の不確かさ—求め方と評価、日本分析化学会監訳、米沢仲四郎訳、丸善出版
- ・改訂の要点は次のとおりである。
 - (1)ゼロ付近の不確かさについて補足
 - (2)モンテカルロ法の新規追加
→ ISO/IEC Guide 98-3/Sp.1への対応
 - (3)技能試験データの応用の補足
 - (4)測定不確かさをを用いた適合性評価の補足
→ ISO/IEC Guide 98-4への対応

(1)ゼロ付近の不確かさについて補足

QUAM2012 本文

9.6 非対称な区間

ゼロ付近の測定の不確かさなど

事例:純度(質量比)の場合

純度:0.995、標準不確かさ0.005及び有効自由度11において約95%の信頼区間0.983~1.000を伴う。

QUAM2012 付属書F

F.6. ゼロ付近の拡張不確かさの区間:ベイズアプローチ

(2)モンテカルロ法の新規追加

“GUM補足文書、ISO/IEC Guide 98-3/Sup. 1 (JCGM101)

:モンテカルロ法による分布の伝播“への対応

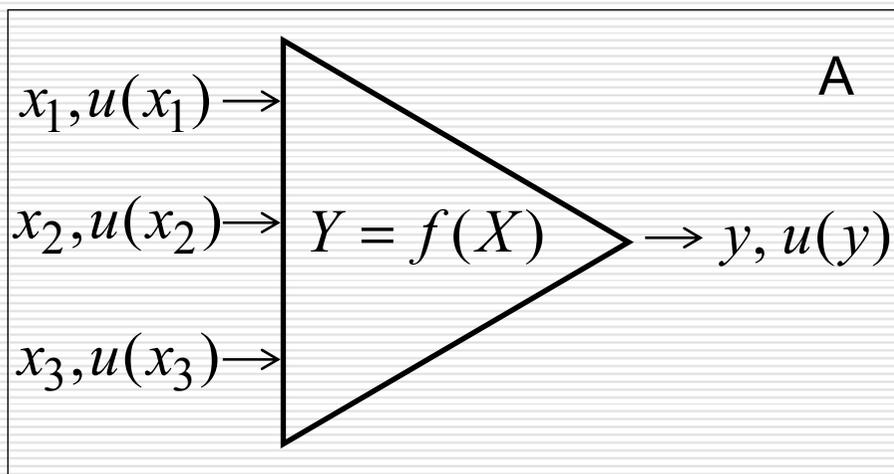
＜規格の構成内容＞

序文, 緒言

1. 適用範囲
 2. 引用文献
 3. 用語と定義
 4. 規則と記号
 5. 基本原理
 6. 入出力量の確率密度関数
 7. モンテカルロ法の解釈
 8. 結果の妥当性確認
 9. 事例 (1)質量校正 (2)マイクロ波パワー (3)ゲージブロック
- 付録: 経緯, 感度係数と不確かさの見積もり, 確率分布からのサンプリング等

GUM法

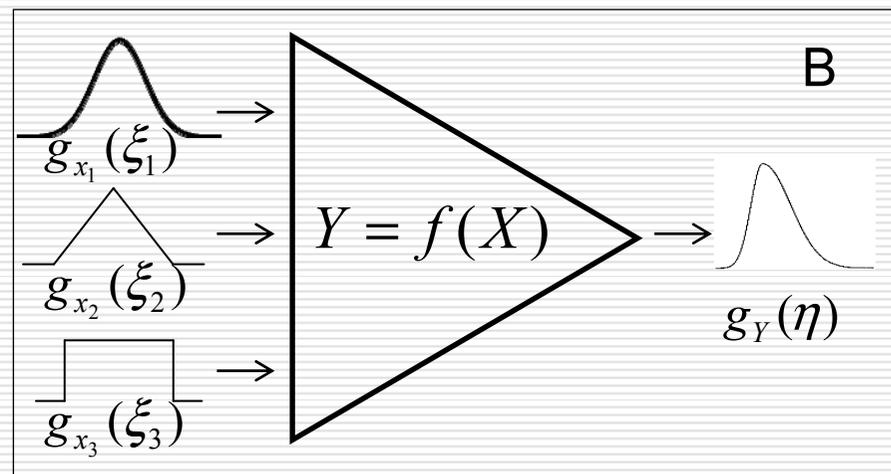
(A) 不確かさの伝播則



要因ごとの標準不確かさから伝播則により合成する。

モンテカルロ法

(B) 分布の伝播



要因ごとの確率分布からサンプリングして、多数回の測定の実シミュレーションから出力量の分布を求める。

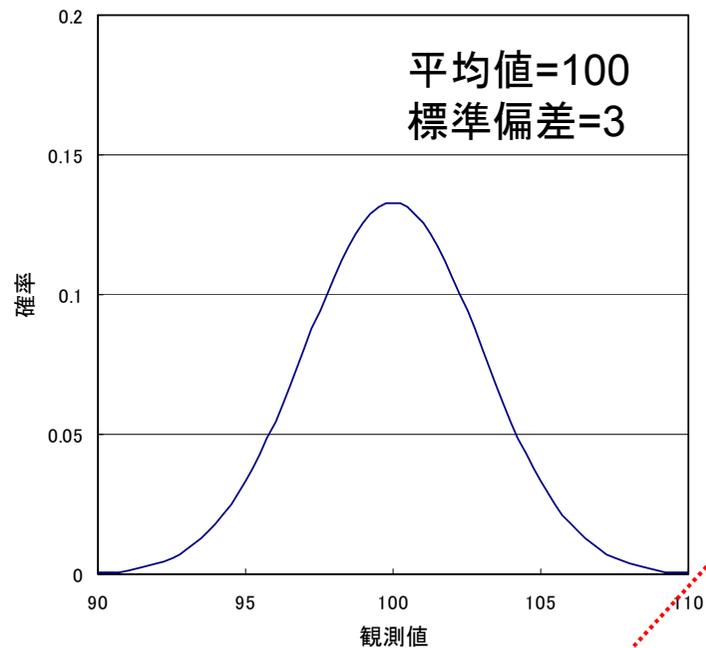
EXCELにおける確率密度分布に対応した乱数発生



確率分布

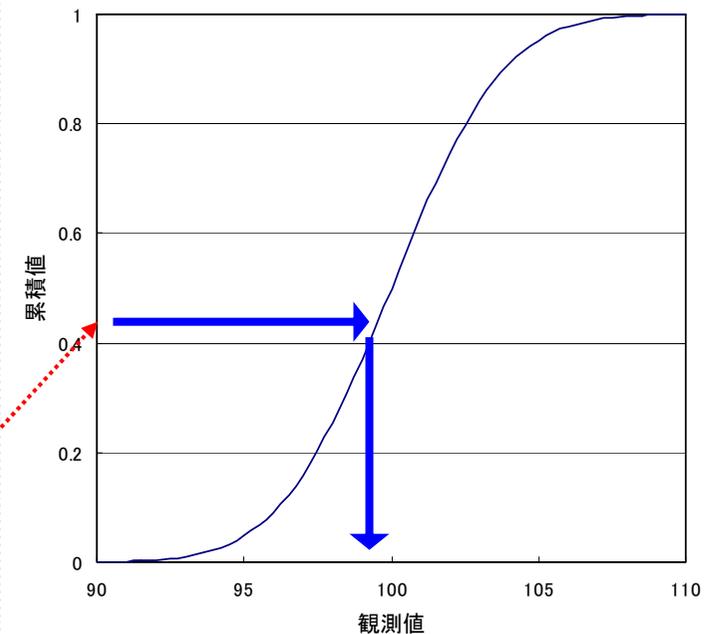
(正規分布を例にしている)

=NORMDIST(x, 100, 3, FALSE)



累積分布関数

=NORMDIST(x, 100, 3, TRUE)



累積分布関数の逆関数=**NORMINV(RAND(),100, 3)**

・縦軸の累積値の値をRAND()関数で発生して、対応する横軸の数値を求めると目的の分布に対する乱数となる。

EXCELにおける基準矩形分布乱数の生成

(0,1)区間の矩形分布乱数はEXCELでは次の2つの関数を用意されている。

1. EXCELシート RAND()

シート内のセルに”=RAND()”と記述する。

別のセルに追記すると新たな乱数が作成される。

2. EXCEL VBA Rnd()

マクロプログラムで、
Call Randmize

に続いて

r=Rnd()

のように使う。rは $0 < r < 1$ の矩形分布乱数を保存する。

(0,1)矩形分布乱数(基本矩形乱数)は、他の異なる確率分布からのサンプリングに用いられる。

表1 モンテカルロシミュレーションに用いる計算式

分布	PDF計算式
正規分布	$\text{NORMINV}(\text{RAND}(), x, u)$
矩形分布	
半幅, h	$x + 2 * h * (\text{RAND}() - 0.5)$
標準不確かさ, u	$x + 2 * u * \text{SQRT}(3) * (\text{RAND}() - 0.5)$
三角分布	
半幅, h	$x + h * (\text{RAND}() - \text{RAND}())$
標準不確かさ, u	$x + u * \text{SQRT}(6) * (\text{RAND}() - \text{RAND}())$
t 分布	$x + u * \text{TINV}(\text{RAND}(), \text{eff})$

入力量の確率密度関数 (ISO/IEC Guide 98-3/Sp.1 6章) 11種類の密度関数を説明

1. Rectangular: 矩形分布
2. Curvilinear trapezoid (Ctrap): 曲線の台形分布
3. Trapezoida: 台形分布
4. Triangular: 三角分布
5. Arc sine (U-shape): Uタイプ分布
6. Gaussian: 正規分布
7. Multivariate Gaussian: 多変量正規分布
8. Scaled and shifted t : 変形t分布 (n個の観測値)
9. Scaled and shifted t : 変形t分布 (推定値、拡張不確かさ、有効自由度)
10. Exponential: 指数分布
11. Gamma: ガンマ分布

事例:

測定された分析種の質量 a 、風袋共の質量 b 、容器の質量 c とするときの質量比

$$y = \frac{a}{b - c}$$

a 、 b 、 c の数値、標準不確かさ及び指定された分布を表E3.2の行3から5に与える。

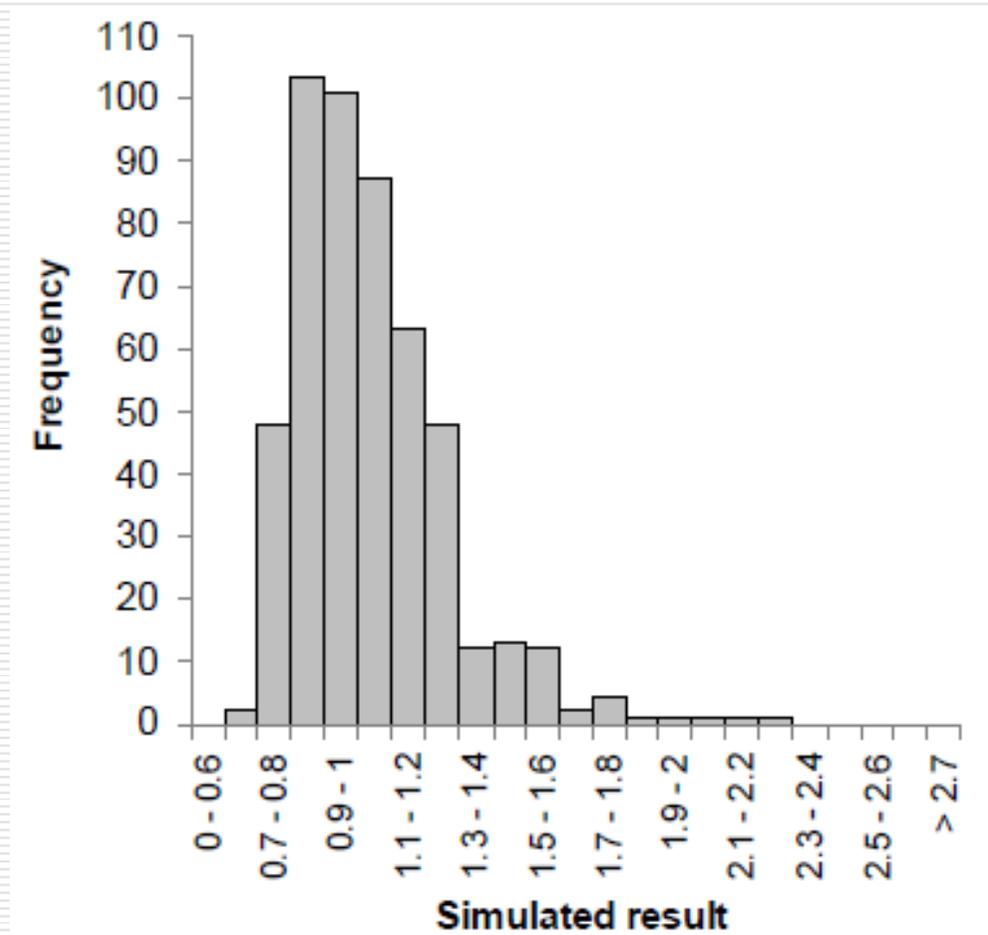
表E3.2: モンテカルロシミュレーションの スプレッドシート上での実行

	A	B	C	D	E	F	G
1							
2			a	b	c		y
3		Value	1.00	3.00	2.00		=C3/(D3-E3)
4		Standard uncertainty	0.05	0.15	0.10		=STDEV (G8:G507)
5		Distribution	Normal	Normal	Normal		
6							
7		Simulation	a	b	c		y
8			=NORMINV(RAND(), C\$3,C\$4)	=NORMINV(RAND(), D\$3,D\$4)	=NORMINV(RAND(), E\$3,E\$4)		=C8/(D8-E8)
9			1.024702	2.68585	1.949235		1.39110
10			1.080073	3.054451	1.925224		0.95647
11			0.943848	2.824335	2.067062		
12			0.970668	2.662181	1.926588		
⋮			⋮	⋮	⋮		
506			1.004032	3.025418	1.861292		0.86248
507			0.949053	2.890523	2.082682		1.17480
508							

1個の観測値

1組の観測による
計算(測定)値

図3.1 シミュレーション結果のヒストグラム

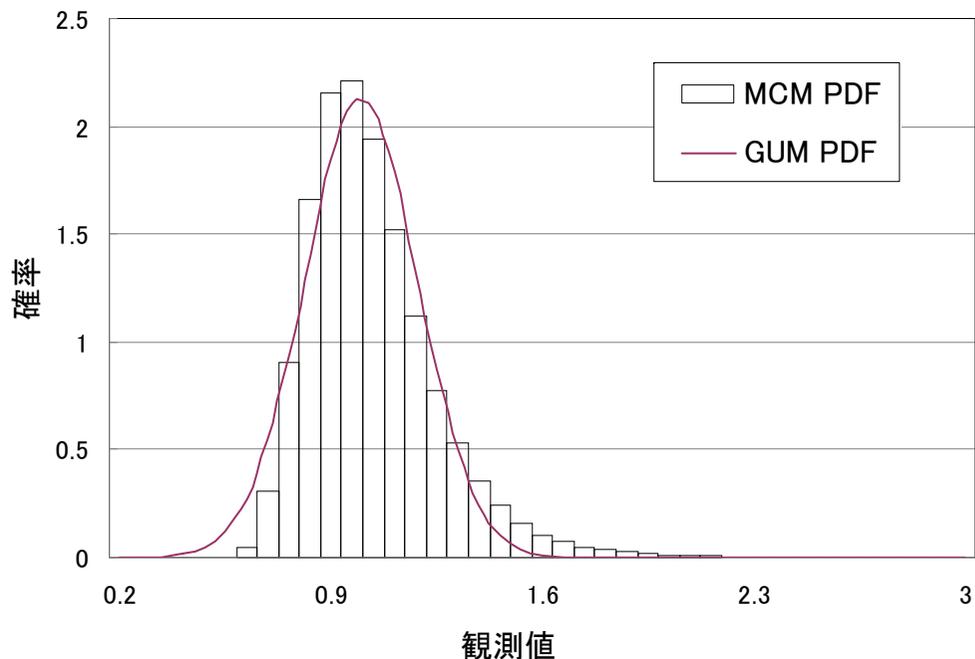


EXCELシートで実行: サンプル数を500回としたときの変化を確認

EXCELマクロプログラムで計算



MCMとGUMの比較



MCS繰返し回数
200000回

	Average(x)	u(x)	y(Low)95%	y(High)95%
MCM	1.04	0.22	0.68	1.46
GUM	1.00	0.19	0.63	1.37

どの値を報告すれば良いのか？

ISO Guide 98-3/S.1 (JCGM 101)

5.10 Conditions for the valid application of the described Monte Carlo method

MCMを適用するための前提条件

- a) 関数 f は入力量 X_i の最良推定値 x_i の近傍で X_i について連続であること。
- b) 出力量 Y の分布関数は連続であり、厳密に増加関数であること。
- c) y のPDFは、最小の包含区間を一意に決定できること。その必要条件を次にあげる。
 - 1) PDFが厳密に正である区間で連続
 - 2) 単峰形
 - 3) 峰の左側では厳密に増加関数で、右側では厳密に減尖関数であること
- d) Y の期待値 $E(Y)$ とその分散 $V(Y)$ が存在すること。
- e) 十分に大きな数のMCMの繰返しが行えること。

QUAM 2012 附属書 E.3.5

MCSを用いた不確かさ評価における注意点

① MCSサンプリング数

MCSは数百回の反復シミュレーションでも標準不確かさについては良い推定値を与える; 200回の少ない試行回数では推定された標準不確かさは最良推定値から $\pm 10\%$ 程度ずれることがあるが、1000回及び10000回のサンプリングでは予想される範囲は $\pm 5\%$ 及び $\pm 1.5\%$ となる(カイ二乗分布の95%区間に基づく)。多くの入力量の不確かさがるかに少ない観察から導かれていることに留意すると、500–5000のMCSサンプリングによる比較的小さなシミュレーションでも少なくとも試験的な計算として、多くの場合は標準不確かさの報告には適切であると考えられる。この目的に対しては、スプレッドシート上でのMCS計算は十分であることが多い。

MCSを用いた不確かさ評価における注意点(続き)

② MCSによる信頼区間

原理的にMCSの結果から有効自由度を使わないで、分位点を利用するなど信頼区間を評価することができる。PDFが基礎とする情報は必ずしも信頼できるとは限らないので、PDFに関する情報の欠如については留意する必要がある。特にPDFの裾はそのような情報に敏感である。それ故、GUM G1.2節で指摘されるように、“同じような近い信頼の水準(信頼の水準94 %又は96 %など)を区別することはあまり意味をなさない”。加えて、GUMでは99 %又はそれ以上の信頼の水準で区間を求めることはとりわけ困難であることが示されている。さらに、出力量のPDFの裾について十分な情報を得ることは少なくとも 10^6 の試行回数の計算を必要とする。それ故、ソフトウェアで用いられる乱数生成法が、入力量のPDFからそのような巨大な数をサンプリングすることに対してランダム性を維持することができることを確実にすることが重要である。JCGM 101では信頼できる乱数発生法を推奨している。

乱数について

ISO/IEC Guide 98-3/Sp.1による乱数への推奨事項: 附属書C

16ビットPCのためのWichmanとHillによる方法は、(0,1)乱数の繰返しが 2^{31} であり、乱数の生成周期は十分でない。32あるいは64ビット用の拡張Wichman-Hillの場合は、周期は 2^{121} に増加するので、いかなる場合にも適用できる。

EXCEL乱数について

・マイクロソフトの説明: <http://support.microsoft.com/kb/828795/ja>

Excel 2007 と Excel 2003 の RAND 関数について

この資料では、Microsoft Office Excel 2007 と Microsoft Office Excel 2003 の乱数ジェネレータ RAND で使用される、変更されたアルゴリズムについて説明します。

以前のバージョンの Excel の RAND 関数で使用されていた擬似乱数ジェネレータアルゴリズムは、標準の乱数テストでのパフォーマンスが不十分でした。この影響を受けるのは、RAND の呼び出しを多数回 (たとえば 100 万回以上) 実行する必要があるユーザーのみであり、大多数のユーザーにとっては問題にならない可能性が高いのですが、この資料で説明する擬似乱数ジェネレータアルゴリズムは、Excel 2003 で初めて実装されました。このアルゴリズムは、同じ一連の標準の乱数テストに合格しています。

・最新のEXCEL(2003)の周期は 2^{43} という情報もある。

MCSを用いた不確かさ評価における注意点(続き)

③ 出力量の分布における非対称性によるバイアス

測定モデルが非線形で推定値 y に付随する標準不確かさが y に比べて大きいとき(すなわち、 $u(y)/y$ が10%よりかなり大きい)、MCS PDFは非対称になりやすい。この場合、シミュレーション結果から得られた平均値は、入力量の推定値から計算される測定対象量の値(GUM手順による)と異なるであろう。化学測定における最も実用的な目的のためには、元の入力値から計算された結果を報告するのがよい;しかしながら、標準不確かさを求めるためにMCSによる推定値を用いることができる。



付録A.2:フタル酸水素カリウム (KHP)標準物質を使用する水酸化ナトリウム濃度の標定 (Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement: EURACHEM CITAC Guide CG4, Third Edition, 2012年)

NaOH標準液の濃度と不確かさ

NaOHの濃度 [mol L⁻¹]

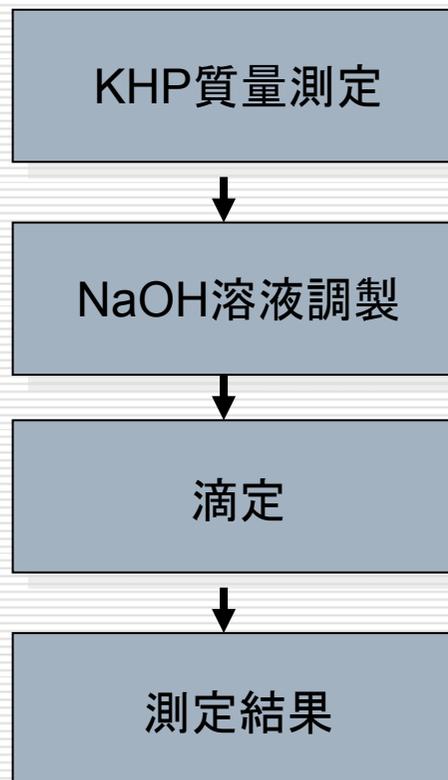
$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_{\text{T}}}$$

m_{KHP} : KHPの質量 [g]

P_{KHP} : KHPの純度比

M_{KHP} : KHPのモル質量 [g mol⁻¹]

V_{T} : 滴定に要したNaOH容量 [mL]



本測定について文献を熟読されることを薦める！

- ・GUMとMCSの比較
- ・特性要因図の詳細な記述
- ・GUMによる詳細な不確かさ評価検討
- ・MCMにおいて、最も影響が大きい要因である滴定に要した体積の確率分布の影響

など

モンテカルロ法で計算すると？

モデル関数：分布が与えられている要因をすべて含める。

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000(m_{\text{KHP},1} - m_{\text{KHP},2}) P_{\text{KHP}}}{(M_{\text{C}_8} + M_{\text{H}_5} + M_{\text{O}_4} + M_{\text{K}}) \cdot V_{\text{T}} [1 - \alpha(T - T_0)]} \quad [\text{molL}^{-1}]$$

m_{KHP} : KHPの質量 [g]

α : 水の膨張係数

P_{KHP} : KHPの純度比

T : 実験室の温度

M_{KHP} : KHPのモル質量 [g mol^{-1}]

T_0 : フラスコが校正された温度

V_{T} : 滴定に要したNaOH容量 [mL]

KHP滴定

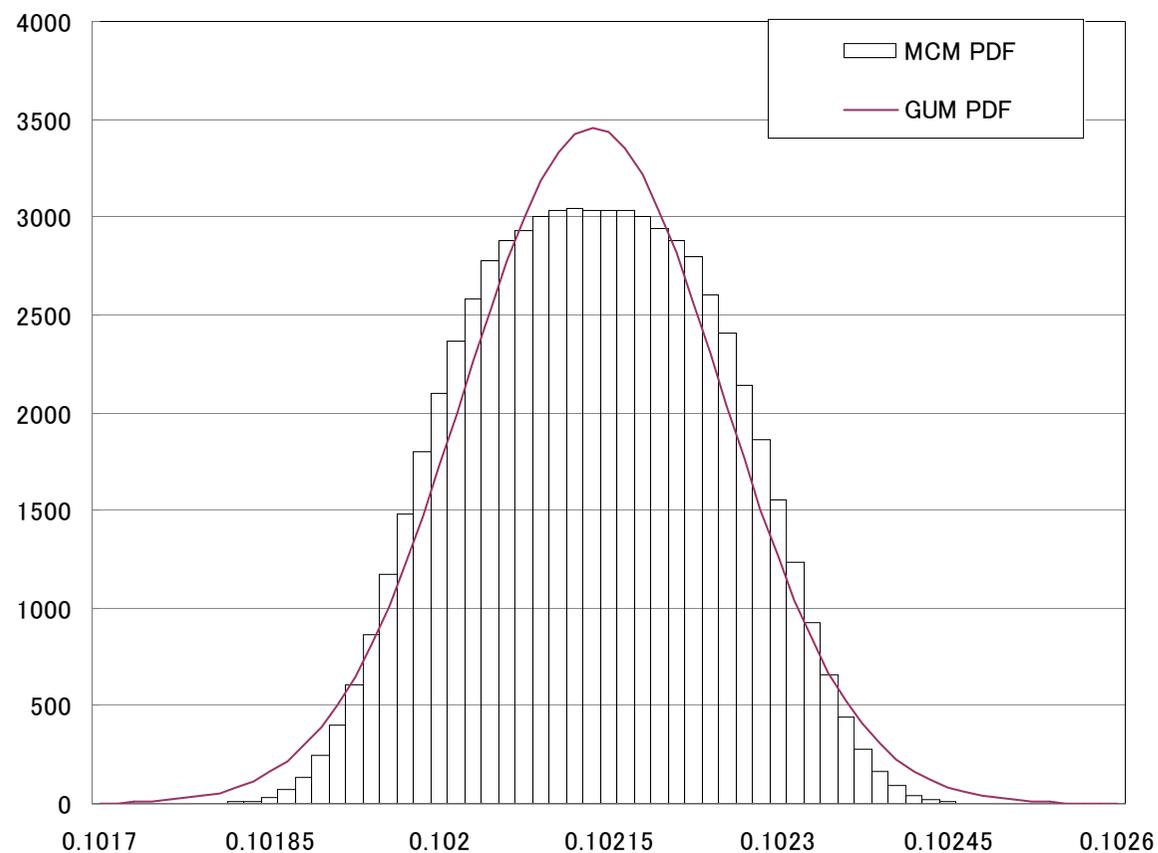


モンテカルロシミュレーションのための パラメータ値、不確かさ、分布

記号	パラメータ	単位	値	標準不確かさ	分布
R	繰返し	1	1.0000	0.0005	正規
$m_{\text{KHP},1}$	容器とKHPの質量	g	60.5450	0.00015	矩形
$m_{\text{KHP},2}$	容器の質量	g	60.1562	0.00015	矩形
P_{KHP}	KHPの純度	1	1.0000	0.0005	矩形
M_{C_8}	C_8 分子量	mol^{-1}	96.0856	0.0037	矩形
M_{H_5}	H_5 分子量	mol^{-1}	5.0397	0.0002	矩形
M_{O_4}	O_4 分子量	mol^{-1}	63.9976	0.00068	矩形
M_{K}	Kの分子量	mol^{-1}	39.0983	0.000058	矩形
V_{T}	KHP滴定に要した NaOHの体積	mL	18.64	0.03	矩形
$T - T_0$	温度補正	K	0.0	1.53	正規
	体積膨張率	$^{-1}$	2.1×10^{-4}	Negligible	

GUMとモンテカルロ法の比較

	Average(x)	u(x)	Symmetric		Shortest	
			y_low	y_high	y_low	y_high
MCM	0.1021	0.000110	0.1019	0.1023	0.1019	0.1023
GUM	0.1021	0.000115	0.1019	0.1024		



ご清聴ありがとうございます。

質問などは下記へ！

Isao.Kojima@jab.or.jp