

化学分析における不確かさ評価とポイント



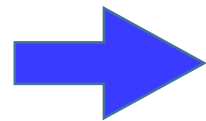
(一財) 化学物質評価研究機構(CERI)
秋間 大

本日の発表

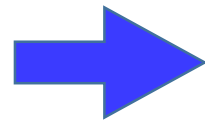
- 一般的な化学分析の流れ
- 初級者向け不確かさセミナーでよくある質問
Q&A

化学分析の一般的な流れ

試料採取
(サンプリング)



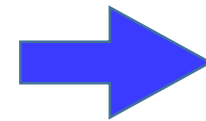
前処理



定量



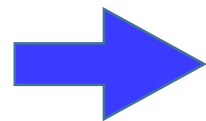
標準物質
機器分析
検量線



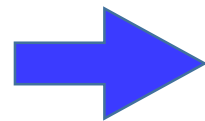
報告値の
計算・報告

化学分析の一般的な流れ

試料採取
(サンプリング)

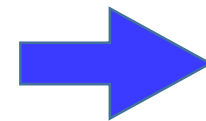


前処理



定量

標準物質
機器分析
検量線



報告値の
計算・報告

河川の水

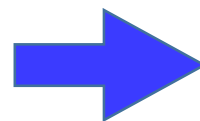
煙突からの排ガス

品質管理のための製品の抜き取り

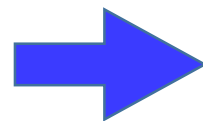
⋮

化学分析の一般的な流れ

試料採取
(サンプリング)

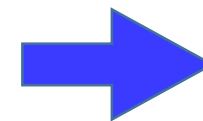


前処理



定量

標準物質
機器分析
検量線



報告値の
計算・報告

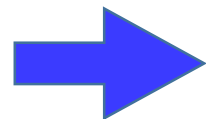
主な前処理

- ✓ 酸分解 { 硝酸
- ✓ 抽出 { 過塩素酸
- ✓ 精製 { 硫酸
- ✓ 濃縮 { 液液抽出
- ✓ 分離 { 固相抽出
- ✓ pH調整 { 蒸留
- ✓ 希釈 { 再結晶
- { クロマトグラフィ

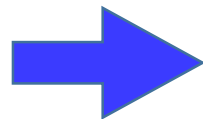
試料をそのまま分析機器に
導入できることはまれ

化学分析の一般的な流れ

試料採取
(サンプリング)

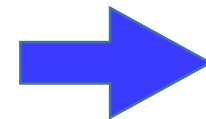


前処理



定量

標準物質
機器分析
検量線



報告値の
計算・報告

JCSS:計量法トレーサビリティ制度
(Japan Calibration Service System)

・標準物質の選択

⇒ JCSS、メーカー保証、分析者調製

・分析機器の選択 (ex GC, LC, IC・・・etc)

⇒ 試料の組成、成分、濃度に応じて選択

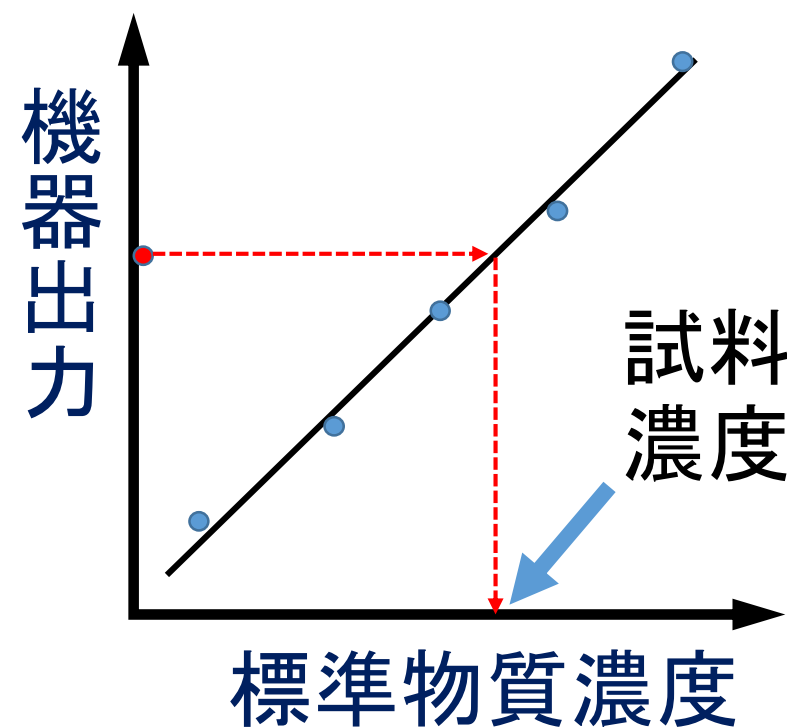
・検量線の作成

① 標準物質を分析機器に導入 ⇒ 機器出力を得る

② 標準物質濃度と機器出力の関係 ⇒ 検量線を得る

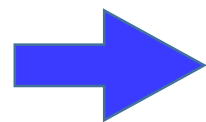
③ 試料を分析機器に導入 ⇒ 機器出力を得る

④ 試料の機器出力と検量線 ⇒ 試料濃度 (報告値) を算出する

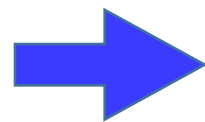


化学分析の一般的な流れ

試料採取
(サンプリング)

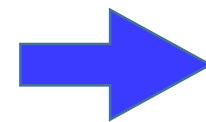


前処理



定量

標準物質
機器分析
検量線



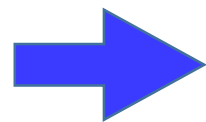
報告値の
計算・報告

不確かさ要因	u_{s1}	不確かさ要因	u_{p1}	不確かさ要因	u_{m1}	不確かさ要因	u_{r1}
不確かさ要因	u_{s2}	不確かさ要因	u_{p2}	不確かさ要因	u_{m2}	不確かさ要因	u_{r2}
⋮		⋮		⋮		⋮	
不確かさ要因	u_{sn}	不確かさ要因	u_{pn}	不確かさ要因	u_{mn}	不確かさ要因	u_{rn}

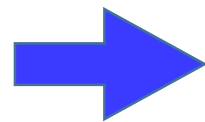


不確かさ

試料採取
(サンプリング)

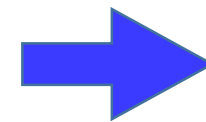


前処理



定量

標準物質
機器分析
検量線



報告値の
計算・報告

不確かさ要因 u_{s1}	不確かさ要因 u_{p1}	不確かさ要因 u_{m1}	不確かさ要因 u_{r1}
不確かさ要因 u_{s2}	不確かさ要因 u_{p2}	不確かさ要因 u_{m2}	不確かさ要因 u_{r2}
⋮	⋮	⋮	⋮
不確かさ要因 u_{sn}	不確かさ要因 u_{pn}	不確かさ要因 u_{mn}	不確かさ要因 u_{rn}

Q1. 不確かさ要因を書き出して見るとかなりの数がある。
不確かさ要因の評価はどこまで行う必要があるか？

Q1. 不確かさ要因を書き出して見るとかなりの数がある。
不確かさ要因の評価はどこまで行う必要があるか？

最終的な不確かさの値に、ほとんど影響がないと考えられる
不確かさ要因は、必ずしも評価する必要はない。

一度は評価し、影響しないという確認をすることが望ましい。

目安：最大の不確かさ要因の1/10

不確かさ要因 $u_{\max} = 1.0$ $u_1 = 0.1$

$$u_c = \sqrt{u_{\max}^2 + u_1^2} = \sqrt{1.0^2 + 0.1^2} = \sqrt{1.01} = 1.00499 \cdots \div 1.0$$

Q1. 不確かさ要因を書き出して見るとかなりの数がある。
不確かさ要因の評価はどこまで行う必要があるか？

注意点

化学分析では不確かさ要因が多い

不確かさ要因

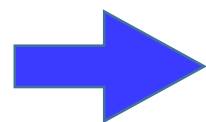
$$u_{\max} = 1.0$$

$$u_1 = 0.1 \quad u_2 = 0.1 \quad \cdots \quad u_{10} = 0.1 \quad u_{11} = 0.1$$

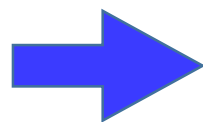
$$u_c = \sqrt{u_{\max}^2 + u_1^2 + \cdots + u_{11}^2} = \sqrt{1.11} = 1.05356 \cdots \doteq 1.1$$

不確かさ要因の数が多いと影響がでること

試料採取
(サンプリング)

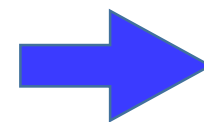


前処理



定量

標準物質
機器分析
検量線



報告値の
計算・報告

Q2. サンプリングに起因する不確かさ評価はどのように行えばよいか？



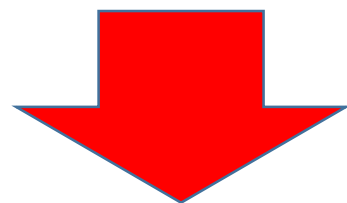
Q2. サンプルングに起因する不確かさ評価はどのように行えばよいか？

河川水の
サンプルング

場所：上流、中流、下流・・・
位置：右岸、左岸、中央・・・
時間：朝、昼、夜・・・
気候：晴れ、雨、雪・・・
：



不確かさになりうる要因が非常に多い



不確かさ評価が難しい

Q2. サンプルングに起因する不確かさ評価はどのように行えばよいか？

河川水の
サンプルング

場所：上流、中流、下流・・・
位置：右岸、左岸、中央・・・
時間：朝、昼、夜・・・
気候：晴れ、雨、雪・・・
⋮



「サンプルングする」ということだけしか決められていないと・・・

全てが不確かさ要因に

現実的に評価は難しい

定義の曖昧さ

不確かさ

Q2. サンプルングに起因する不確かさ評価はどのように行えばよいか？

<定義の曖昧さの解消>

目的、手法、手順を明確にする

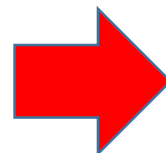
目的：何が知りたいのか

手法：目的を達成できるものを適切に選択

手順：できるだけ具体的に定める

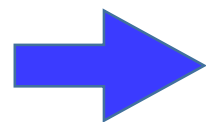
例 6時、12時、18時、24時に採取した試料の平均を
「河川の成分aの濃度とする」

定義の明確化

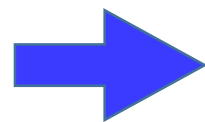


不確かさ評価がしやすくなる
不確かさが小さくなる

試料採取
(サンプリング)

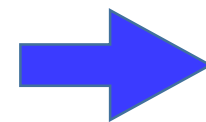


前処理



定量

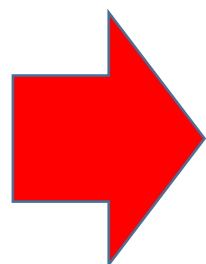
標準物質
機器分析
検量線



報告値の
計算・報告

Q3. 前処理に起因する不確かさ評価はどのように行えばよいか？

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



前処理操作の組合せは
数限りない

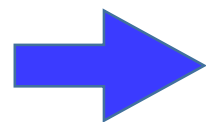


不確かさ評価の手法も
多種多様

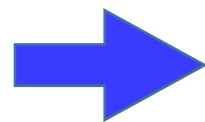
2014年の本セミナーで添加回収試験と分散分析を使った事例を紹介
『化学分析における不確かさ評価－考え方と手法-』山澤 賢(CERI)

NMIJ「不確かさWeb」HPからダウンロード可能

試料採取
(サンプリング)

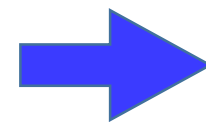


前処理



定量

標準物質
機器分析
検量線



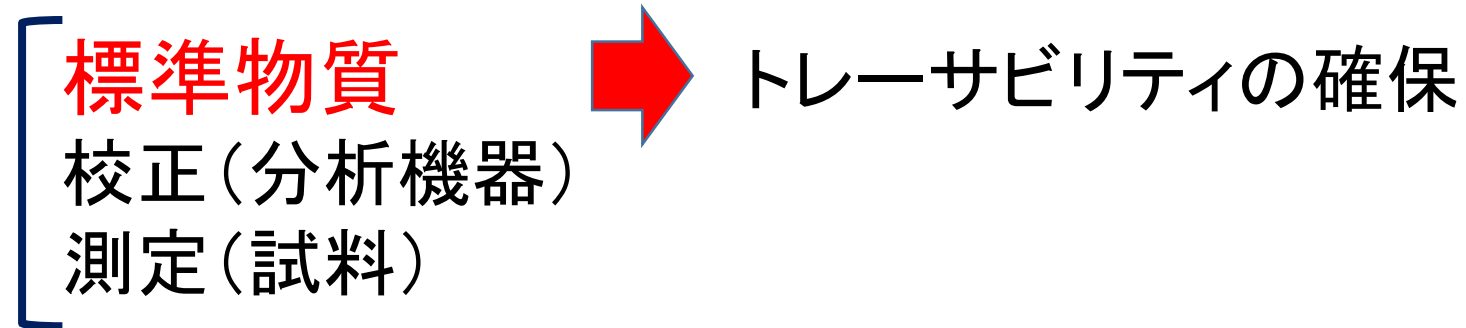
報告値の
計算・報告

Q4. 化学分析(機器分析)の手順は様々だが、共通となる不確かさ要因はあるか

機器分析では、
標準物質を用いて分析機器を校正し、試料を測定する

標準物質
校正(分析機器)
測定(試料)

Q4. 化学分析（機器分析）の手順は様々だが、共通となる不確かさ要因はあるか



トレーサビリティが確保された標準物質

JCSS標準物質

金属標準液

有機化合物標準液

pH標準液

標準ガス

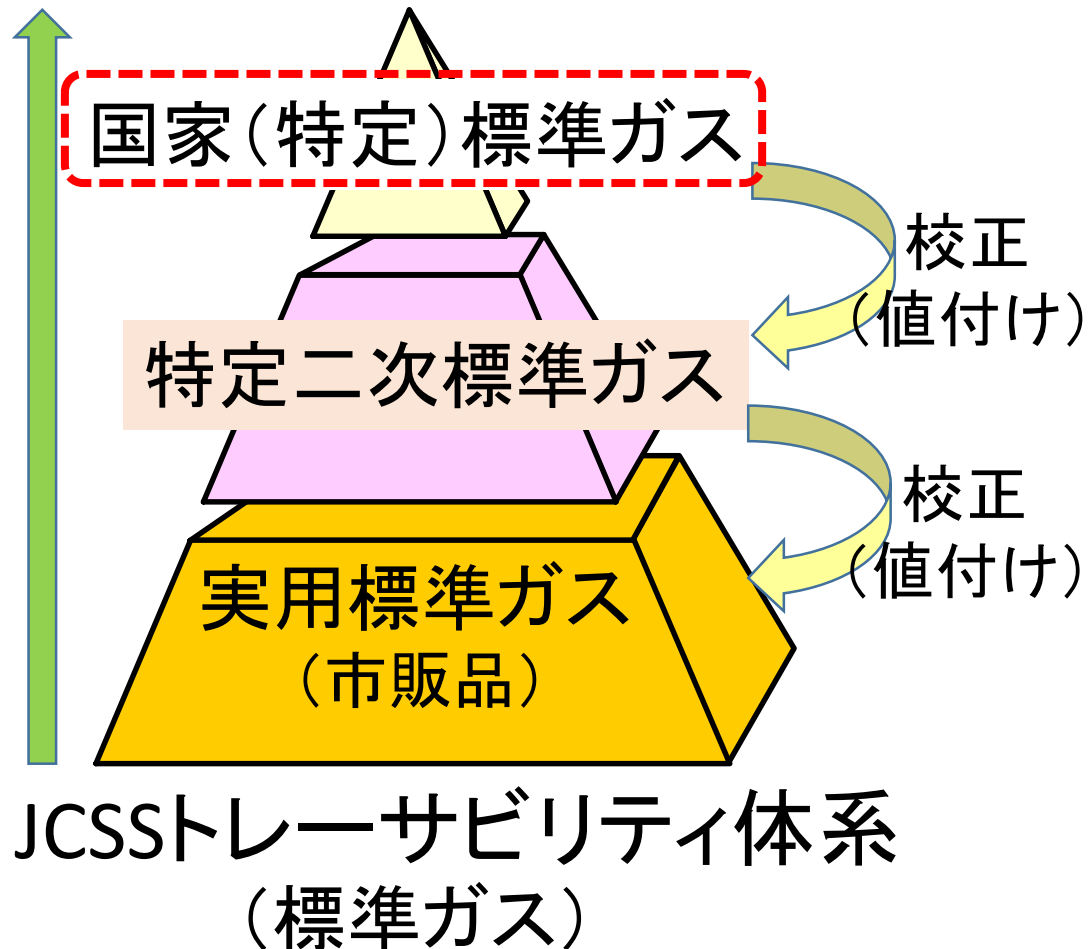
Q4. 化学分析(機器分析)の手順は様々だが、共通となる不確かさ要因はあるか

<JCSSについて>

国際単位系(SI)



濃度(標準物質)分野における
指定校正機関(標準ガス、標準液)



特定標準ガス

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

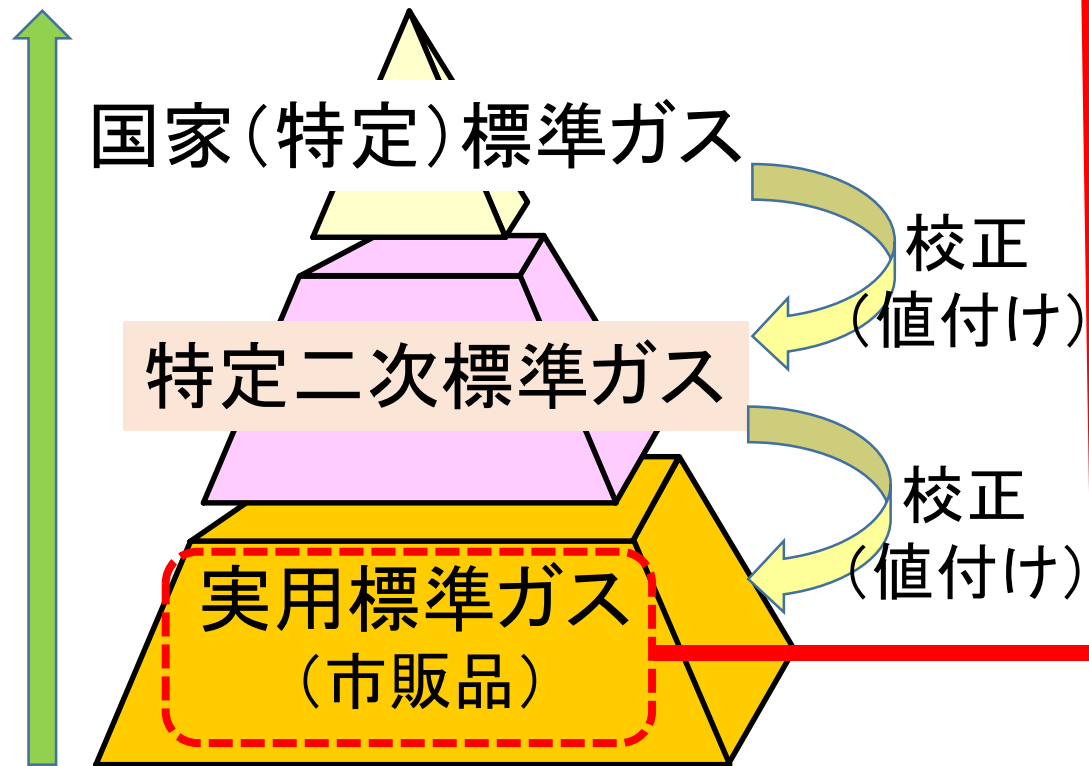
調製濃度の不確かさ

原料純度(不純物)の
不確かさ

Q4. 化学分析(機器分析)の手順は様々だが、共通となる不確かさ要因はあるか

<JCSSについて>

国際単位系(SI)



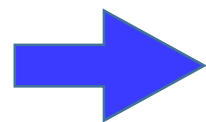
JCSSトレーサビリティ体系
(標準ガス)

JCSS実用標準ガスを使うと...

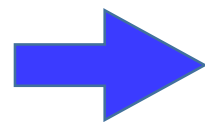
国家標準へのトレーサビリティを確保
測定結果の信頼性が向上
証明書記載の不確かさを引用可能

JCSSロゴマーク付き
標準物質は欠かせない

試料採取
(サンプリング)

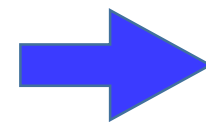


前処理



定量

標準物質
機器分析
検量線



報告値の
計算・報告

Q5. 測定の(繰り返し性の)不確かさ評価のためのデータ数はどの程度必要か？

データ数多い ⇒ 信頼性↑ コスト↑

データ数少ない ⇒ 信頼性↓ コスト↓

データ(測定)の価値とコストのバランスを考える

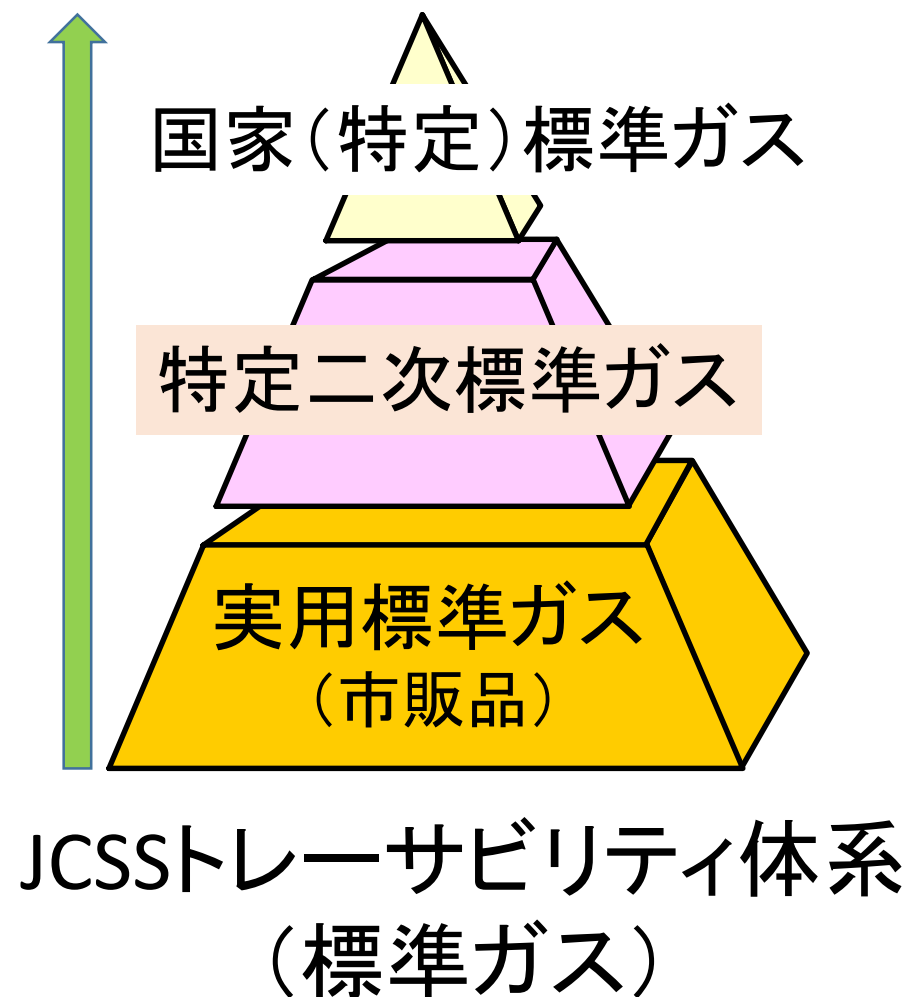
Q5. 測定（繰り返し性の）不確かさ評価のためのデータ数はどの程度必要か？

事例 ＜特定標準ガスの開発＞

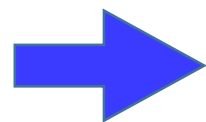


- ・測定の繰り返し回数

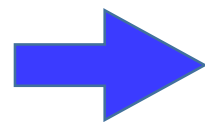
特定標準ガスの開発では20回が目安



試料採取
(サンプリング)

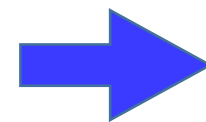


前処理



定量

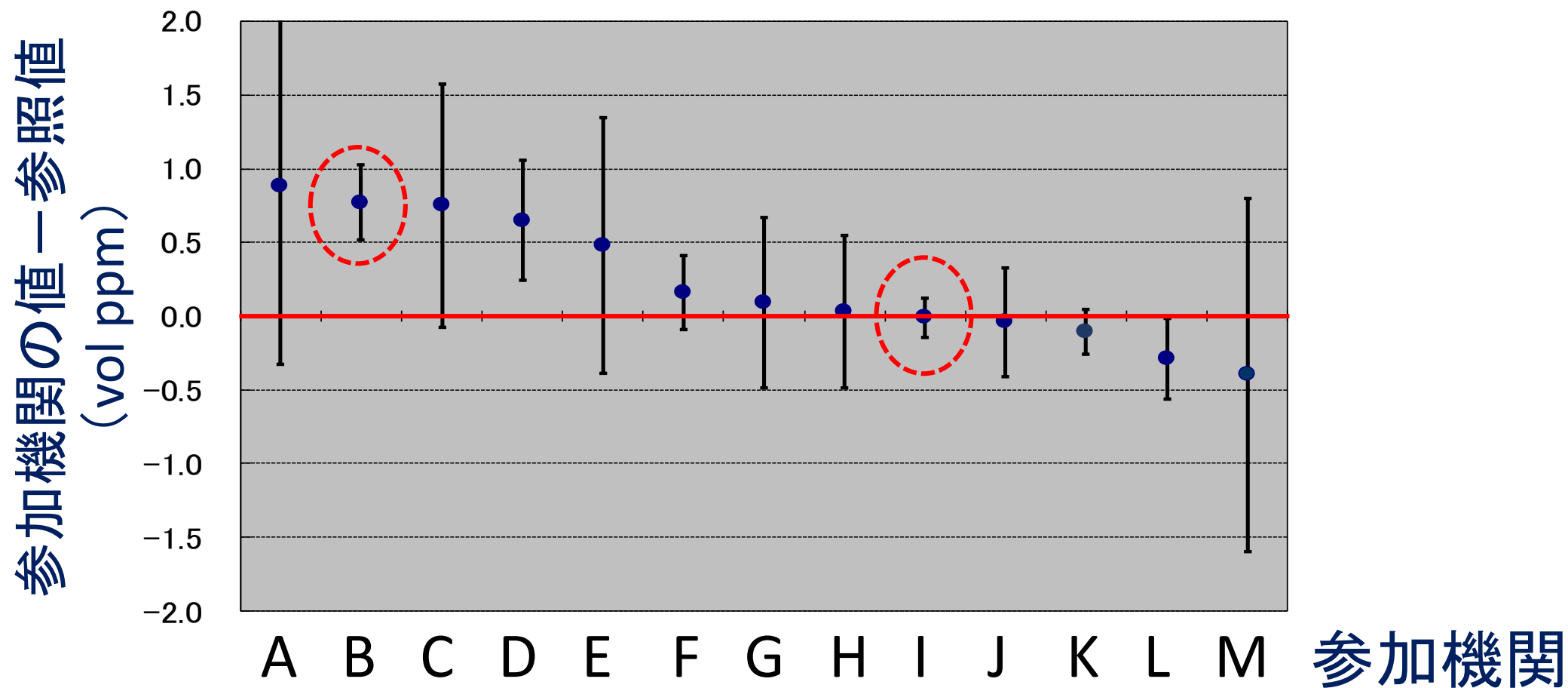
標準物質
機器分析
検量線



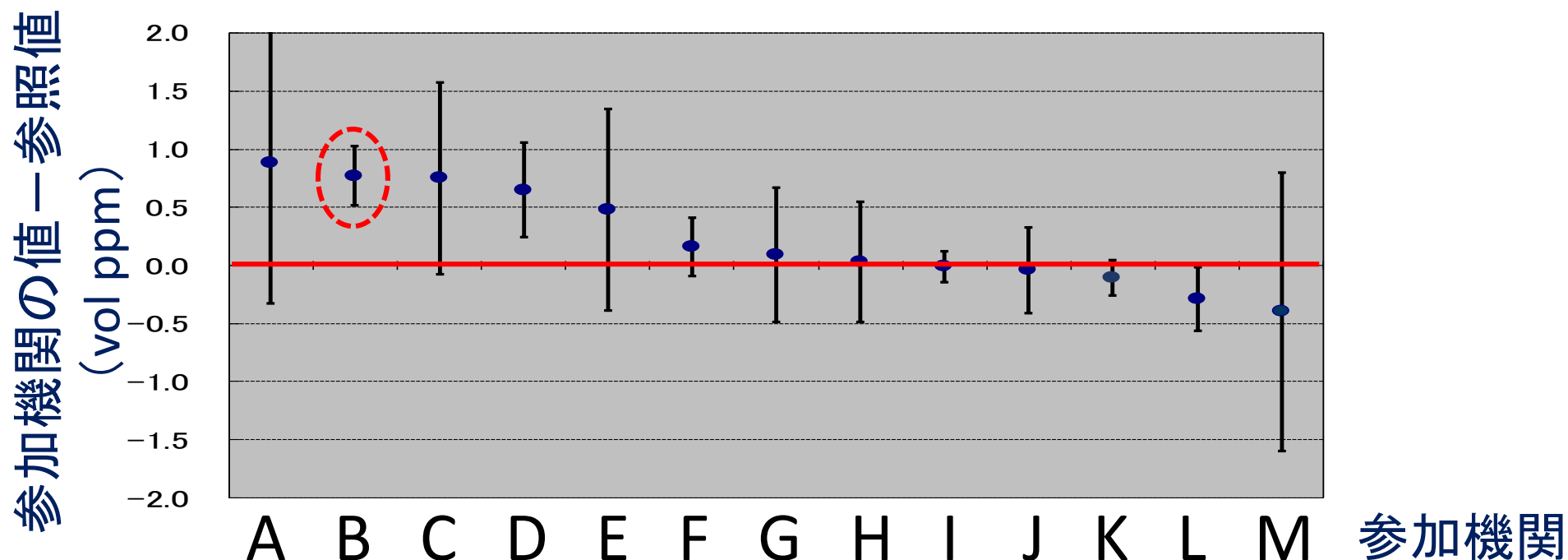
報告値の
計算・報告

Q6. 技能試験で不確かさは小さいが報告値が参照値からはずれるケースはどのように考えたらよいか？

Q6. 技能試験で不確かさは小さいが報告値が参照値からはずれるケースはどのように考えたらよいか？

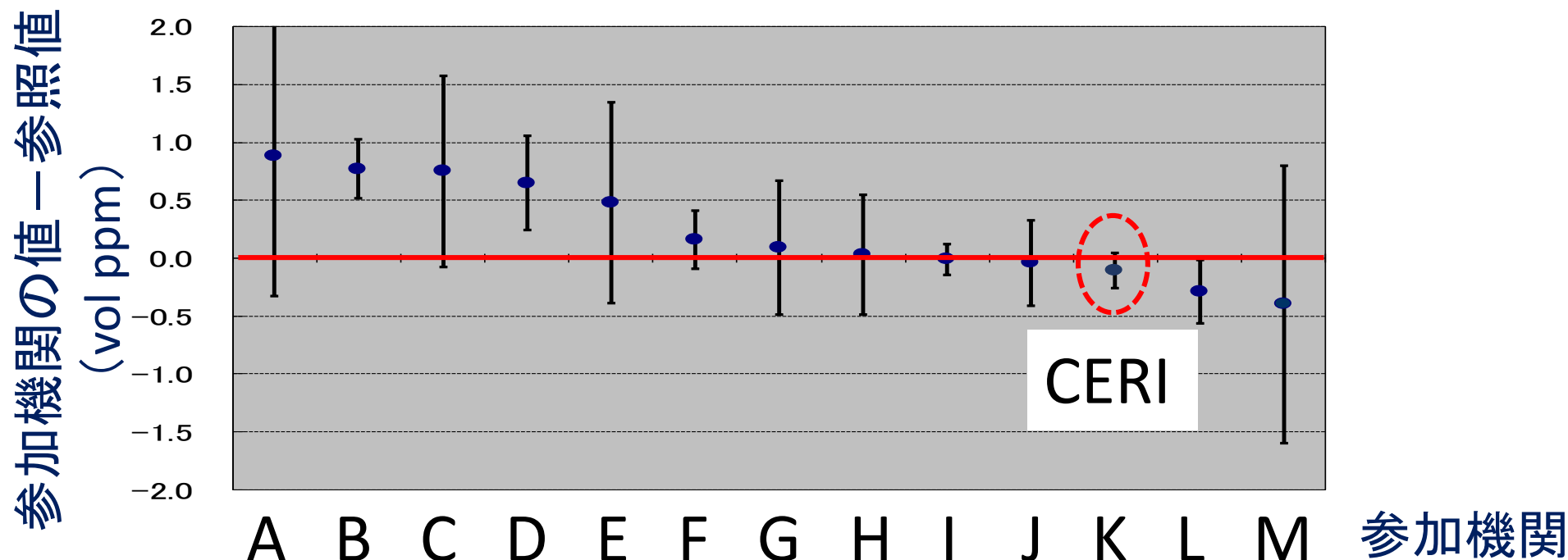


Q6. 技能試験で不確かさは小さいが報告値が参照値からはずれるケースはどのように考えたらよいか？



①不確かさ要因の見落とし $\div$ 精確な測定結果が得られていない
⇒不確かさが過小評価になるだけでなく、
見落とした要因は報告値に対して偏りとして影響を及ぼすこともある

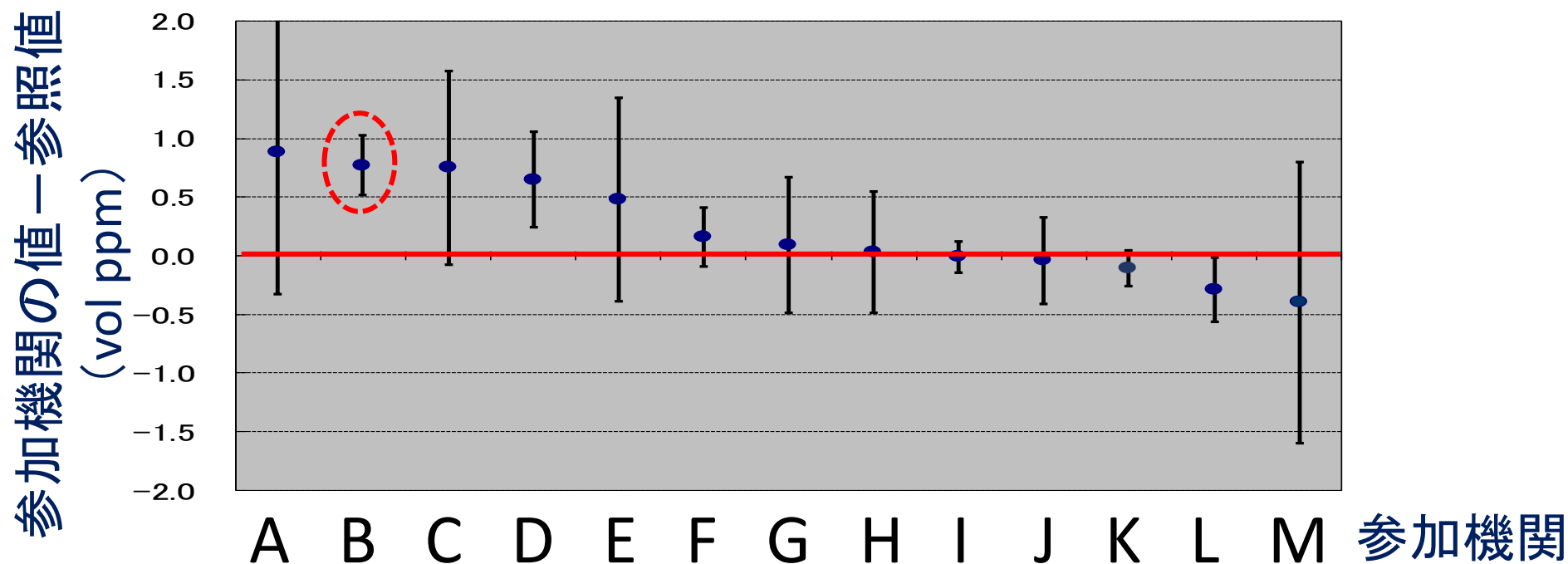
Q6. 技能試験で不確かさは小さいが報告値が参照値からはずれるケースはどのように考えたらよいか？



エタノール 120 vol ppmの基幹比較(13カ国)
(各国の標準ガス調製能力を比較)

標準ガス分野：日本からはNMIJ又はCERIが参加

Q6. 技能試験で不確かさは小さいが報告値が参照値からはずれるケースはどのように考えたらよいか？



①不確かさ要因の見落とし⇨**精確な測定結果が得られていない**
⇒高圧ガス容器内面への吸着、ガス充填時の揮発等を十分に考慮しなかった可能性が高い。

適切な手法でないと不確かさ評価の価値が損なわれる

Q6. 技能試験で不確かさは小さいが報告値が参照値からはずれるケースはどのように考えたらよいか？

②計算ミス～ 単位の混同

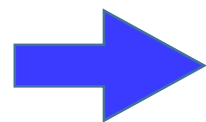
記号	不確かさ要因	値±	確率分布	除数	標準不確かさ
u(1)	測定の繰り返し性	0.122 mg/L	—	1	0.122 mg/L
u(2)	原料純度	0.017 %	矩形	$\sqrt{3}$	0.010 %
u(3)	天びん	0.040 mg	正規	2	0.020 mg
u(4)	メスフラスコ	0.340 mL	矩形	$\sqrt{3}$	0.200 mL
6.78 mg/L ± 0.47 mg/L (k=2)					
					u(c) 0.2353
					U 0.47

合成できない

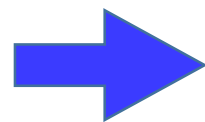
感度係数による換算、
相対標準偏差を求める等の対応が必要

単位はしっかりと書き
混同を防ぐ

試料採取
(サンプリング)

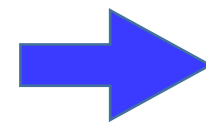


前処理



定量

標準物質
機器分析
検量線



報告値の
計算・報告

Q7. 内部で実施した同じ測定の不確かさ評価で、不確かさの範囲を考慮しても、分析者により測定結果に大きな差が出た。
どのように考えればよいか？

先輩
職員



社内で同じ測定を実施



後輩
職員

2人の差を不確かさとして見積もろうと考える事も大事だが・・・

- 教育訓練の実施

まずは分析者の技術差を埋める

⇒ 認識できる偏り要因はなくす (GUM)

- 操作手順書の導入

手順の明確化、知識や経験の差を埋める

⇒ 不確かさを小さくできる

不確かさ評価はその後

Q7. 内部で実施した同じ測定の不確かさ評価で、不確かさの範囲を考慮しても、分析者により測定結果に大きな差が出た。
どのように考えればよいか？

事例

先輩
職員



社内で同じ測定を実施
操作手順書に従った

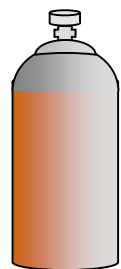


後輩
職員

教育訓練中

<測定と評価の内容>

ヘリウム (He) 中の窒素 (N_2) 濃度を精確に値付ける (校正する)



上位の標準ガス
9.999 vol ppm N_2/He

校正 (値付け)



試料

呼称濃度 : 9.9 vol ppm N_2/He

窒素濃度 9.9 vol ppm
(ヘリウム中)

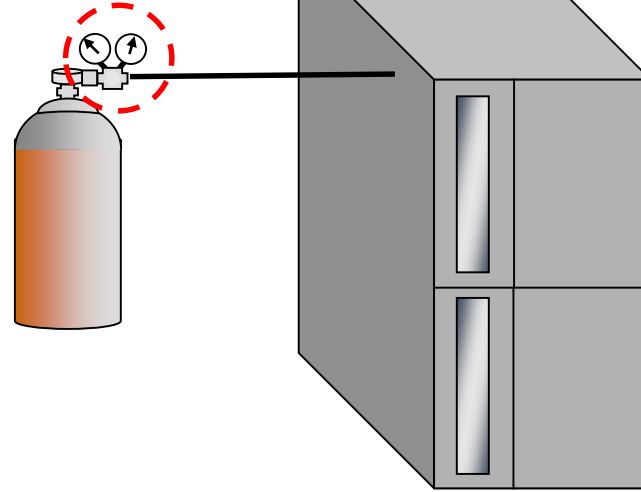
例 9.87 vol ppm $\pm$ 0.31 vol ppm ($k = 2$)

ヘリウム(He)中の窒素(N₂)濃度を精確に値付ける(校正する)

分析機器: GC-MS (ガスクロマトグラフ質量分析計)

ガスを減圧させる

圧力調整器

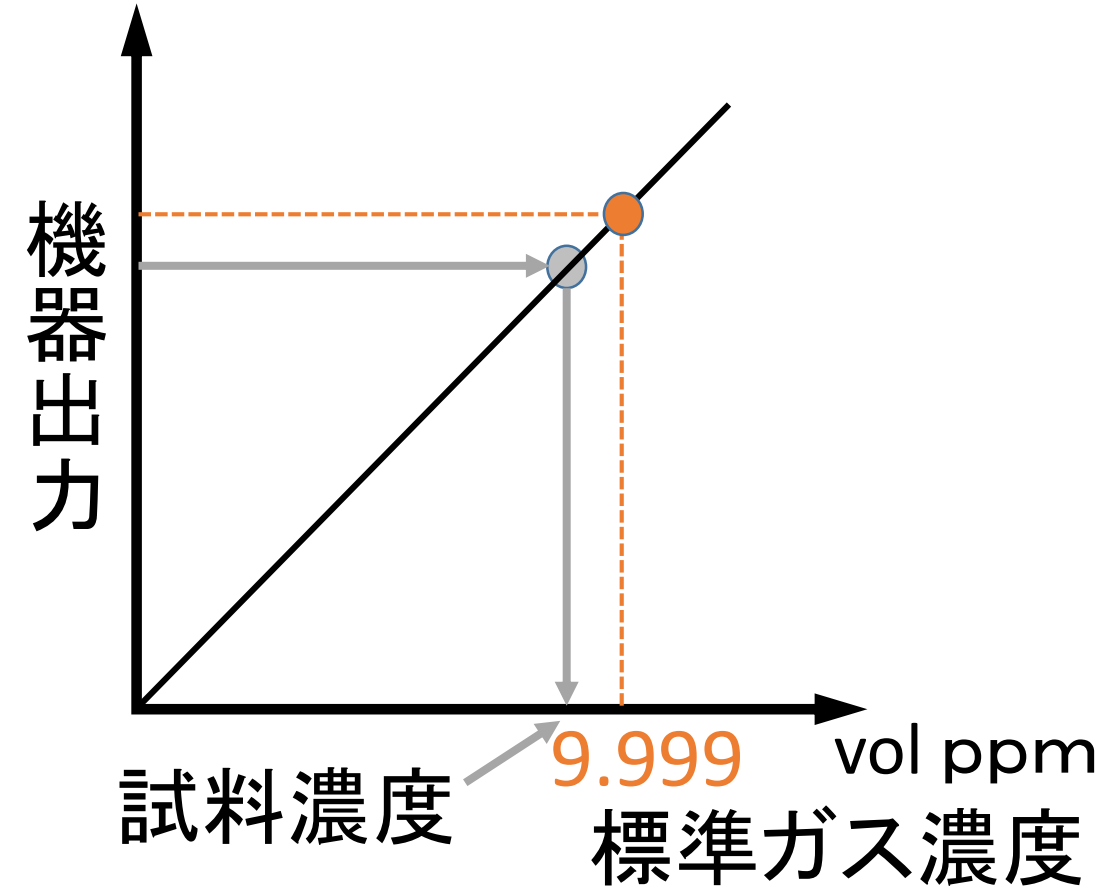
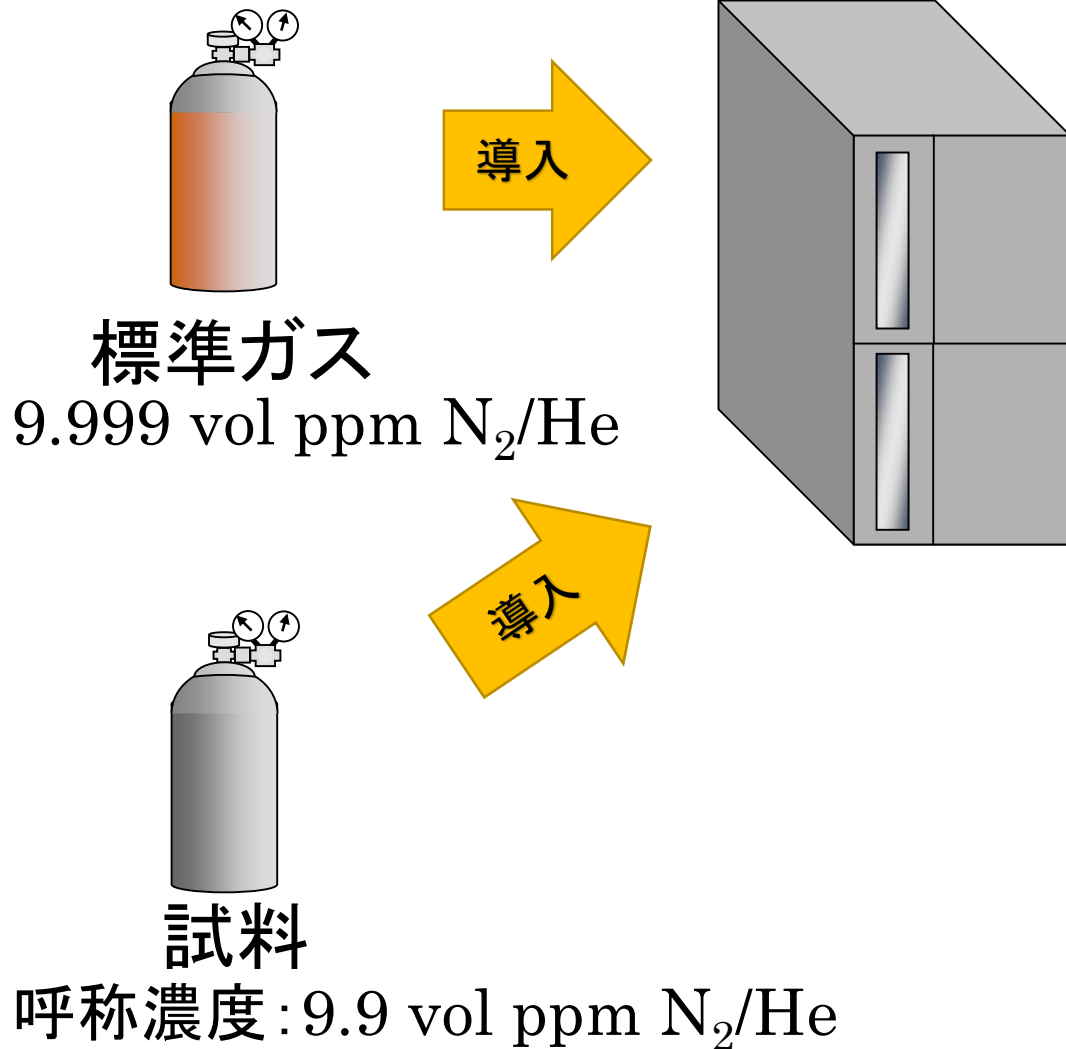


高圧ガス容器内のガスで
圧力調整器内をガス置換
し、分析機器に導入

高圧ガス容器内のガスで、「導入→排気」作業を繰り返し、
元々ある大気から高圧ガス容器内のガスに置換する作業

ヘリウム(He)中の窒素(N₂)濃度を精確に値付ける(校正する)

分析機器: GC-MS

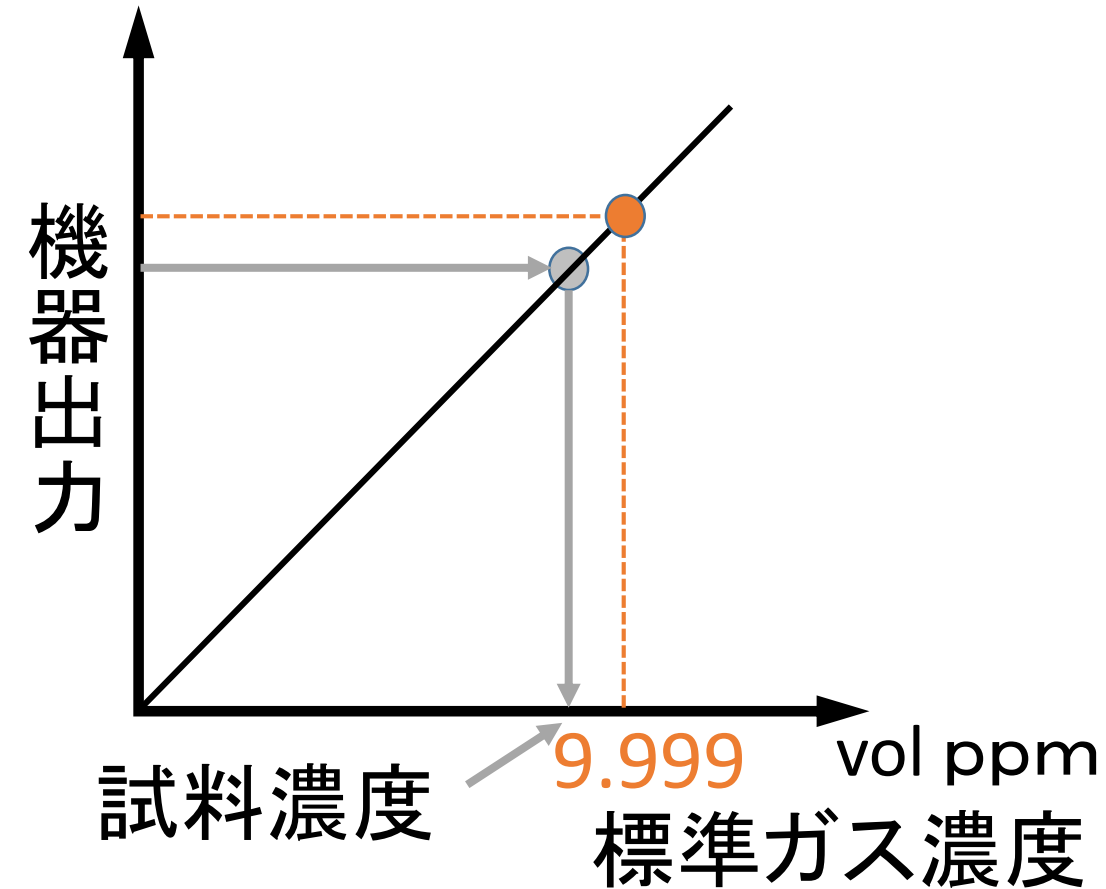


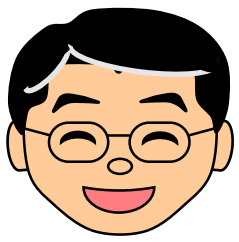
ヘリウム(He)中の窒素(N₂)濃度を精確に値付ける(校正する)

試料濃度＝

$$\frac{\text{試料の機器出力} \times \text{標準ガス濃度}}{\text{標準ガスの機器出力}}$$

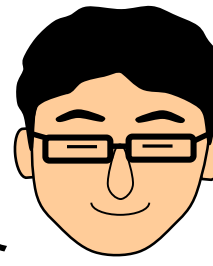
- ・操作を10回繰り返す
- ・算出した試料濃度の
平均値を報告値とする





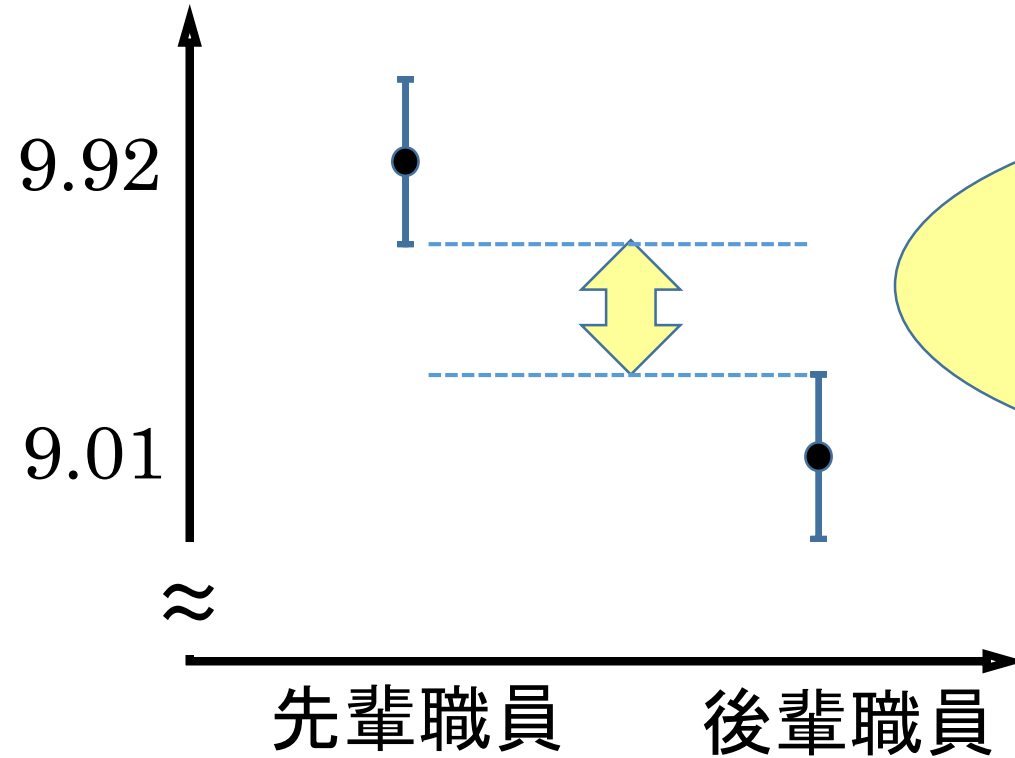
先輩職員

9.92 vol ppm $\pm$ 0.32 vol ppm ($k=2$)



後輩職員

9.01 vol ppm $\pm$ 0.32 vol ppm ($k=2$)



不確かさの範囲を
含めても一致しない

<差異が生じた原因の検証>

・操作

⇒2人共に操作手順書に従って操作した
⇒知識や経験の差は埋められているはず

・バジェットシート

⇒計算ミスはない
⇒各不確かさ要因の大きさに、ほとんど違いはない

操作手順書では埋めきれない熟練度による差が原因？

<実作業の詳細な再現と検証>

⇒2人が使用した圧力調整器が異なっていることが判明

使用した圧力調整器

先輩職員

試料・・・機種A

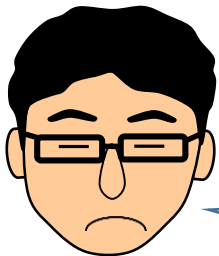
標準ガス・・・機種A

後輩職員

試料・・・機種A

標準ガス・・・機種B

ガス置換が進みにくい構造で、
本測定での使用には適さない



圧力調整器の機種は気にせずに使用していた

< 操作手順書の内容 >

操作手順書の記載

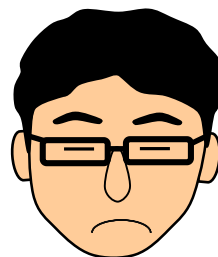
『標準ガス及び試料に圧力調整器を取り付け、
それぞれガス置換を20回行う』

使用する機種指定がない

知識や経験の差を埋める目的が果たせず、手法が不適切なものに

操作手順書の記載の不完全さが、測定結果に影響を与えた

手法が適切でなく
測定結果が不精確



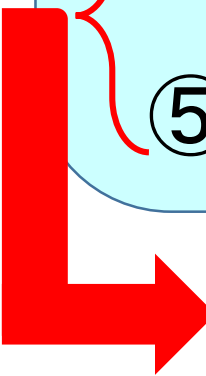
苦労して算出した
不確かさ評価が台無しに

< 操作手順書（文書）作成時の教訓（ポイント） >

- ⇒ 信頼できるものとして取り扱われるということを肝に銘じる
- ⇒ 誰でも同様に読み取れるよう、具体的に記載する
- ⇒ 測定結果に影響を与えやすい要因や最終的な不確かさへの寄与が大きな要因は、特に詳細に記載する

まとめ～化学分析における不確かさ評価のポイント

- ①最大の不確かさ要因の1/10が、不確かさを見積もる目安
- ②化学分析(機器分析)で見積もる共通の不確かさ要因は3つ
標準物質、分析機器の校正、試料の測定
- ③バジェットシートには単位をしっかりと書く
- ④定義、目的、手法、手順を明確にする
- ⑤作業手順書等の文書はできるだけ具体的にする



精確な測定結果を得るためのポイント

おわりに

分析手法が適切であり、精確な測定結果が得られていることは不確かさ評価を行う上での大前提です。

3.45 mg/L $\pm$ 0.12 mg/L ($k=2$)



重要

この前提なしでは、苦労して求めた不確かさの、価値は大きく損なわれ、本末転倒になります。

本セミナーの中に小さくとも気付きのきっかけがあれば幸いです。

JASISブースのご案内

JCSS、標準物質

(一財)化学物質評価研究機構 CERI 化学標準部

研究機関コーナー

8HallブースNo.R-13

カラム

(一財)化学物質評価研究機構 クロマト技術部

8HallブースNo.8A-003