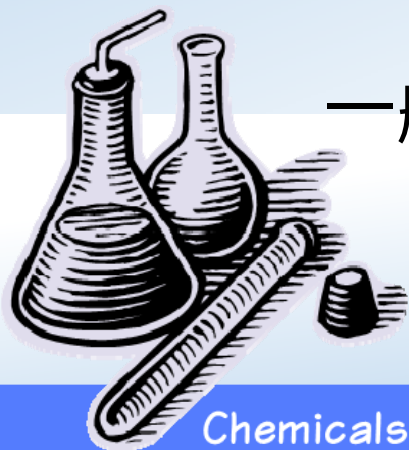


2016.9.7 JAIMAセミナー『これであなたも専門家－不確かさ編』

不確かさ評価の基本的な考え方 と 化学分析において不確かさ評価に便利なツール



一般財団法人化学物質評価研究機構
山澤 賢

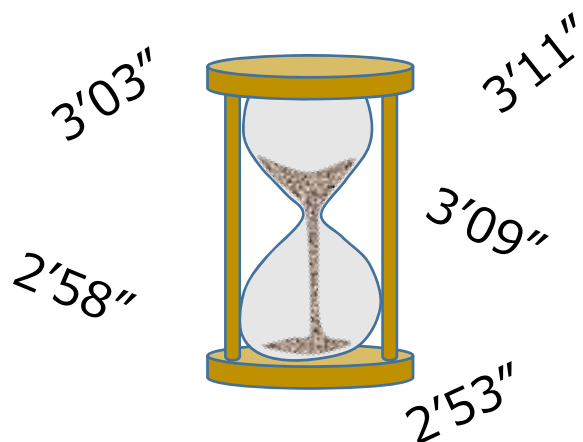
不確かさとは・・・

不確かさ・・・合理的に測定量に結びつけられ得る
値のばらつきを特徴づけるパラメータ
これは測定結果に付記される



不確かさは、ばらつきを特徴づけるパラメータ
測定のばらつき(=標準偏差)で表す

不確かさ評価におけるばらつきとは・・・



砂の落ちきった時間を計測する
繰返し計測する
同じ値が得られるとは限らない

ばらつき



標準偏差

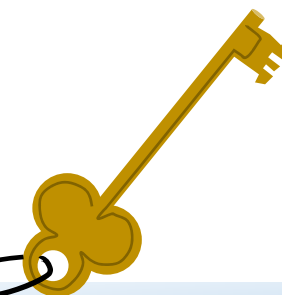
実際のばらつきから標準偏差を求める

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

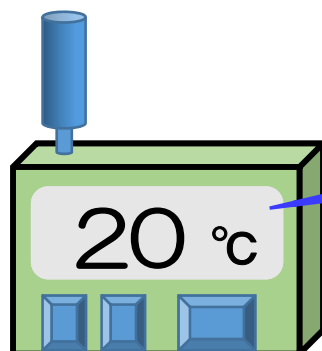
平均値の標準偏差の場合

$$s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}}$$

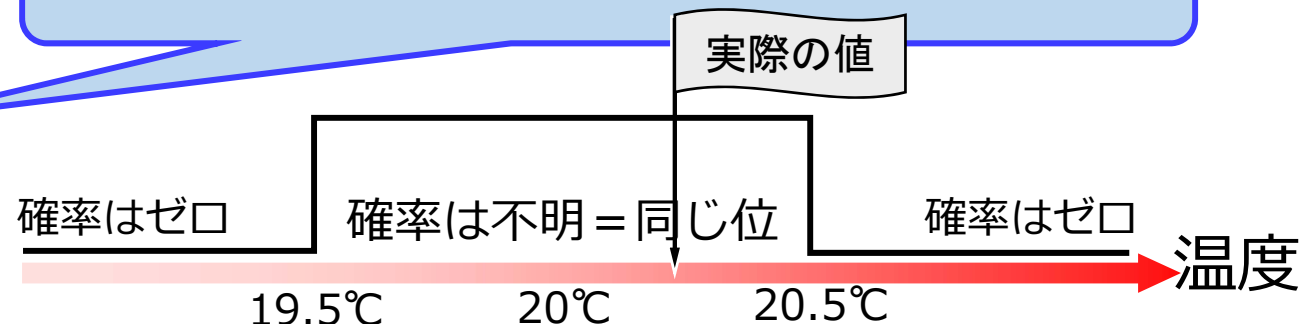
タイプA



不確かさ評価におけるばらつきとは...



$20^{\circ}\text{C} = 19.5^{\circ}\text{C} \sim 20.5^{\circ}\text{C}$ の範囲

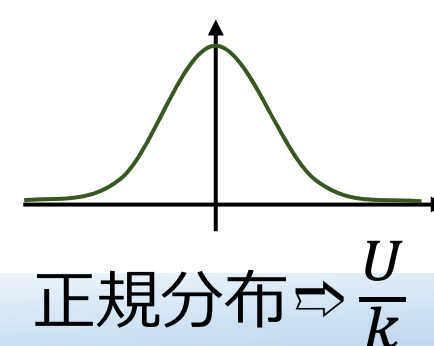
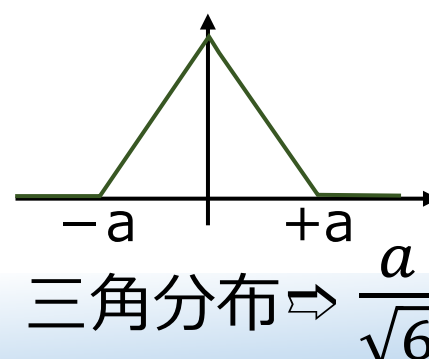
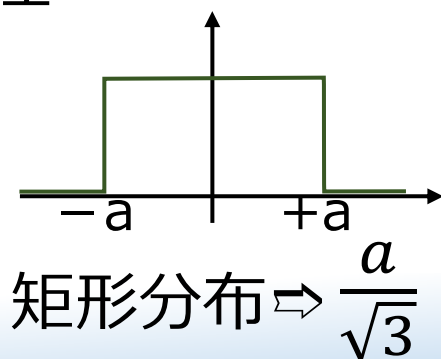
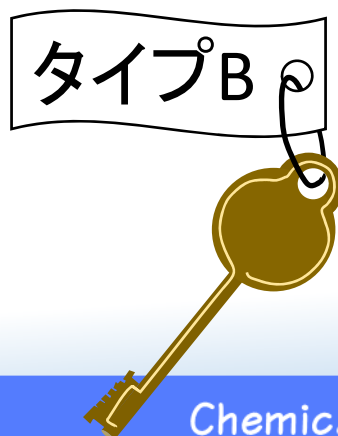


ばらつき(として扱う) $\equiv$ 知ることでできない かたより



分布を仮定して標準偏差を求める

標準偏差



不確かさ評価の手順

1. 操作手順の明確化

2. 不確かさ要因の列挙

3. 標準不確かさの算出

4. 合成標準不確かさ

5. 拡張不確かさの算出



不確かさ評価の手順

1. 操作手順の明確化

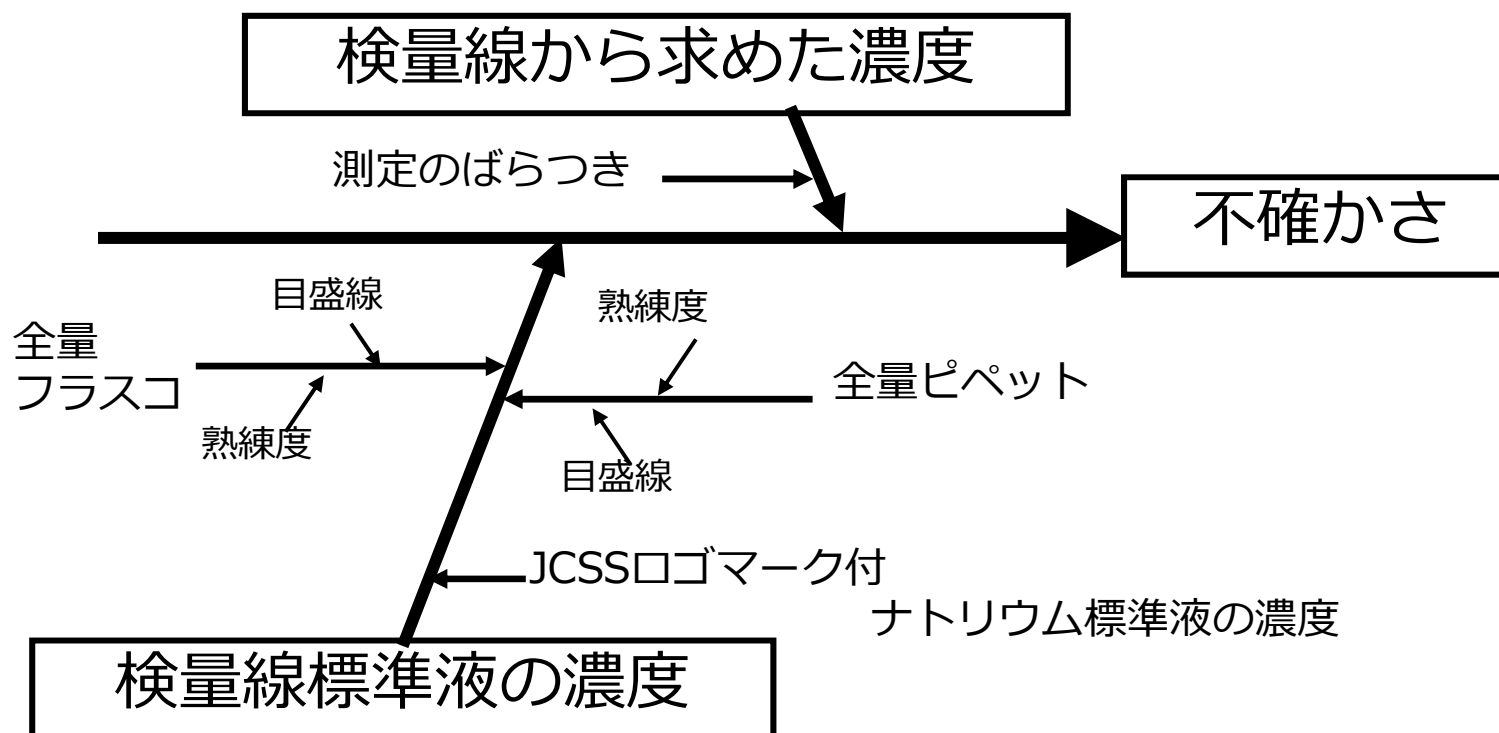
例えば、液体試料のナトリウムイオン濃度の測定

- ① **100 mg/L**のJCSSロゴマーク付ナトリウム標準液(原料標準液)を**10 mL**全量ピペット及び**100 mL**全量フラスコで10倍希釈して10 mg/Lの検量線標準液を調製
- ② 検量線標準液10 mg/Lを**イオンクロマトグラフ(IC)に導入してピーク面積を測定**し、1点検量線を作成する
- ③ 測定試料をICに導入し、1点検量線法から測定試料中の**ナトリウムイオンの濃度**を求める
- ④ **③を繰り返す**
- ⑤ 得られた濃度の**平均値を測定試料の濃度**とする

不確かさ評価の手順

2. 不確かさ要因の列挙

例えば、考えられる不確かさ要因をフィッシュボーン・ダイアグラムで整理する



不確かさ評価の手順

3. 標準不確かさの算出

例えば、 10 mL全量ピペットの熟練度
分取した10 mLの質量から体積を求め
ばらつきを求める

質量(g)	体積(mL)
9.98313	10.0010
9.98632	10.0042
9.97989	9.9978
9.98258	10.0005
9.98078	9.9987
平均 9.98254	10.0004
実験標準偏差	0.0025

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$s(x) = \sqrt{\frac{(10.0010 - 10.0004)^2 + \dots + (9.9987 - 10.0004)^2}{5-1}} = 0.0025$$

(平均値の実験標準偏差の場合は
 $s(\bar{x}) = s(x)/\sqrt{n}$)

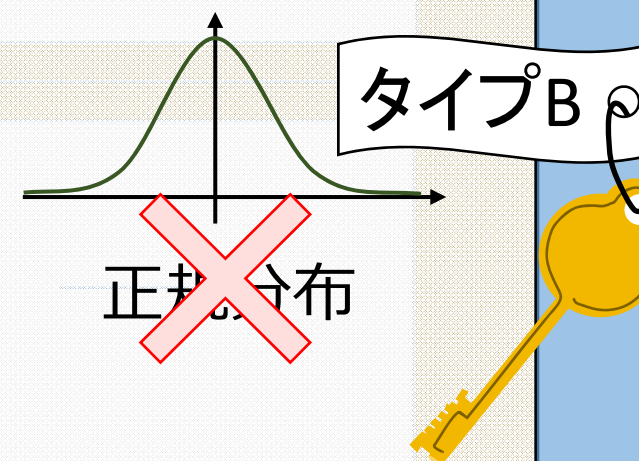
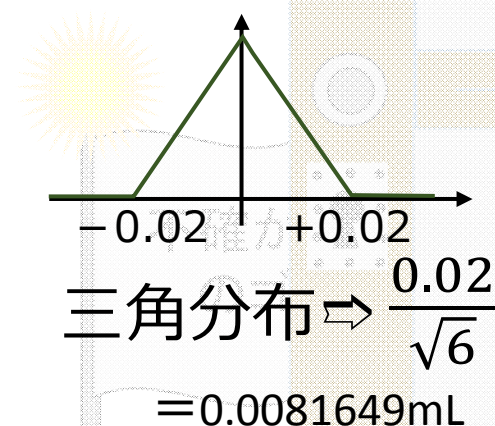
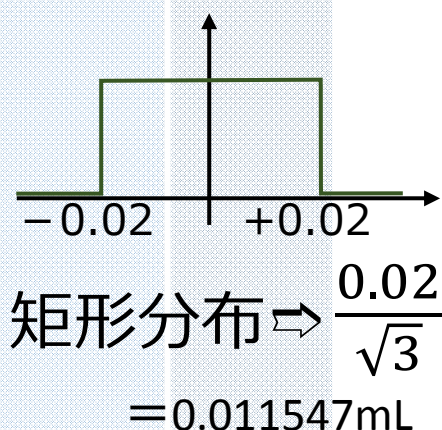
タイプA

不確かさ評価の手順

3. 標準不確かさの算出

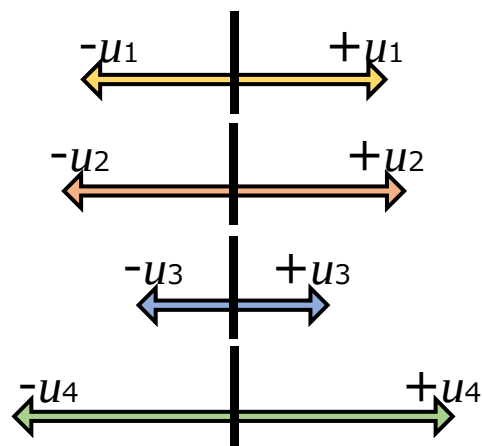
例えば、10 mL全量ピペットの標線

ガラス製体積計である全量ピペットは
JIS R 3505 に許容誤差が規定されている
10 mL全量ピペットの許容誤差は ± 0.02 mL



不確かさ評価の手順

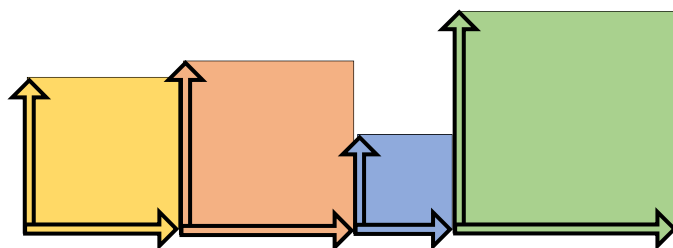
4. 合成標準不確かさ



様々なばらつきをどうやって合わせる？

プラスもあればマイナスも

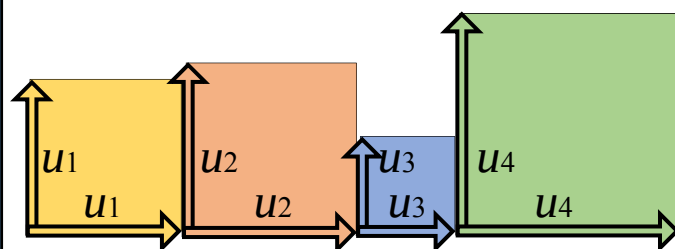
面積と考えると・・・、



足せそうな気がする・・・

不確かさ評価の手順

4. 合成標準不確かさ



面積と考えると・・・

$$u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2$$

ばらつきの全体の大きさは得られた
だが、知りたいのは面積ではない

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} \quad \text{不確かさの伝播則}$$

※化学分析の場合、各標準不確かさを相対値にして
合成標準不確かさ(相対値)を求めることがある

不確かさ評価の手順

5. 拡張不確かさの算出

これまでの表記(例)

2.73 mg/L $\pm$ 0.16 mg/L



このような表記だと、ばらつき分は
全て ± 0.16 mg/L 以内と考えられる

しかし、今、求めてきた不確かさは、

標準不確かさ や

合成標準不確かさ とあるように標準的(平均的)な
不確かさであるから、合成標準不確かさは7割弱程
度しか含まれず、3割くらいのデータは飛び出す

不確かさ評価の手順

5. 拡張不確かさの算出

不確かさの表記(例)

2.73 mg/L $\pm$ 0.32 mg/L ($k = 2$)



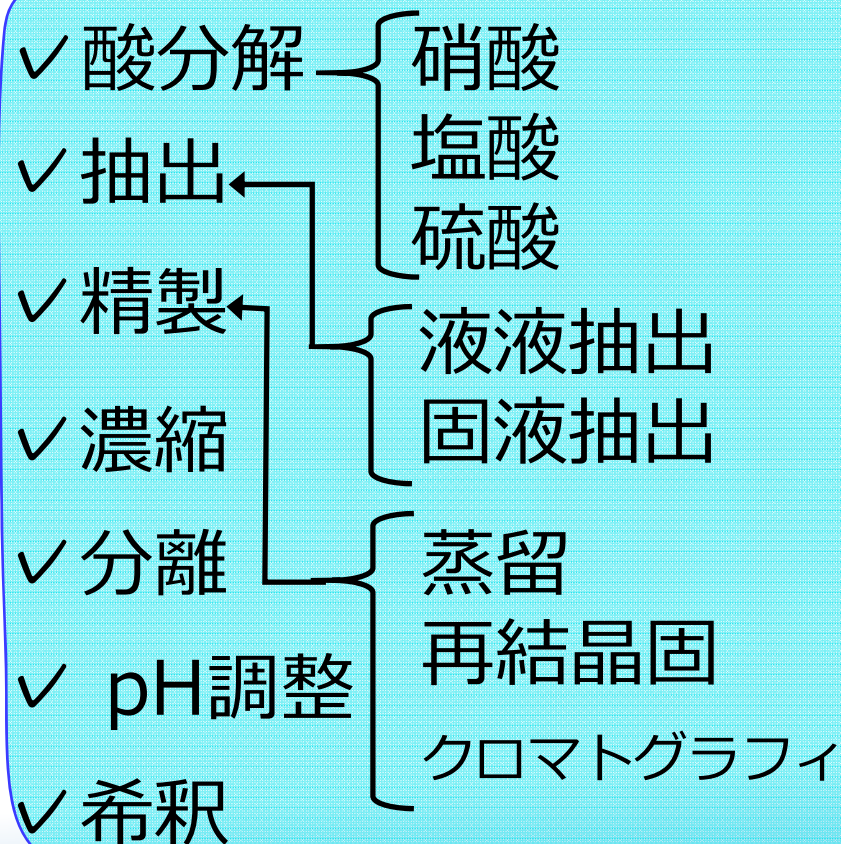
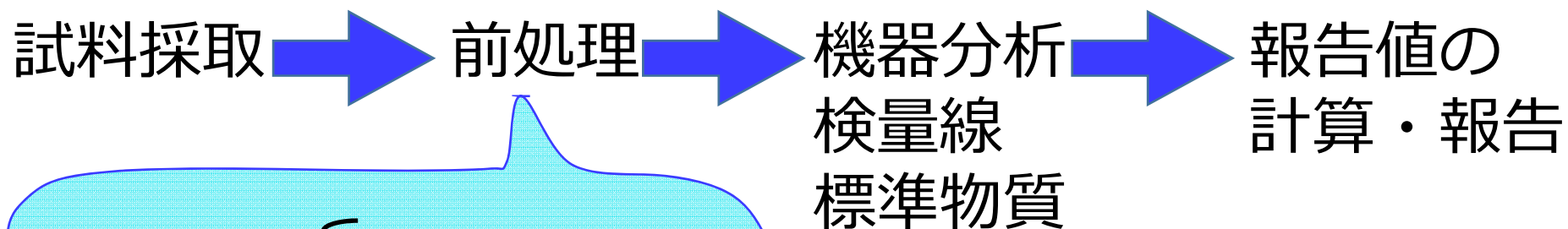
合成標準不確かさ $\times k = 0.16 \times 2 = 0.32$

とすることで、標準的な不確かさを拡張して
拡張不確かさとする (95%位のデータが含まれる)
この時の、 k は包含係数という

不確かさ評価の基本的な考え方
と
化学分析において不確かさ評価に便利なツール

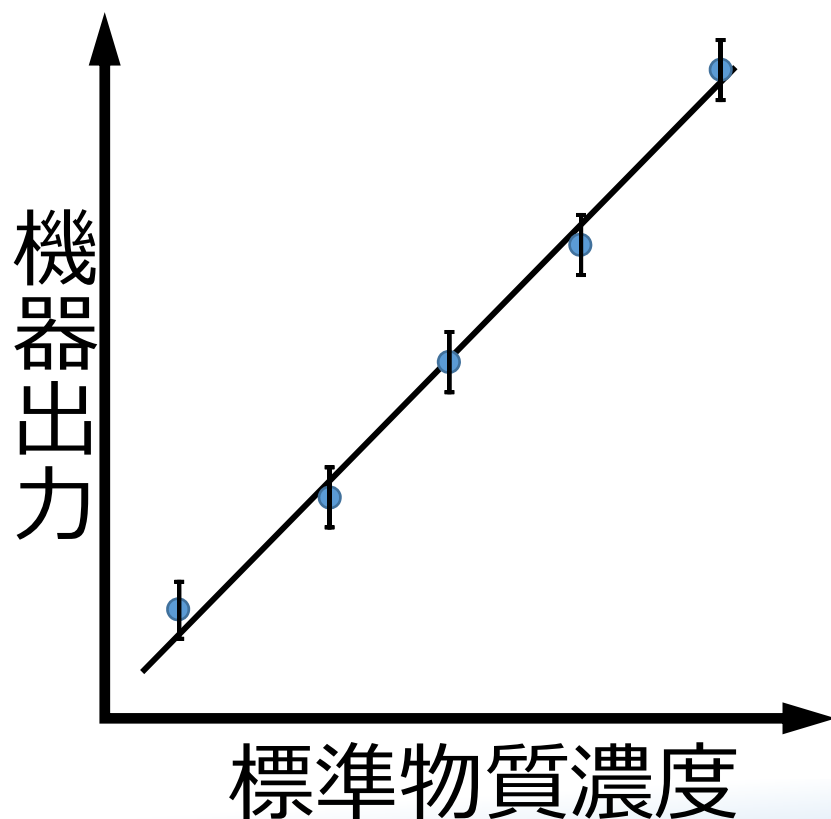
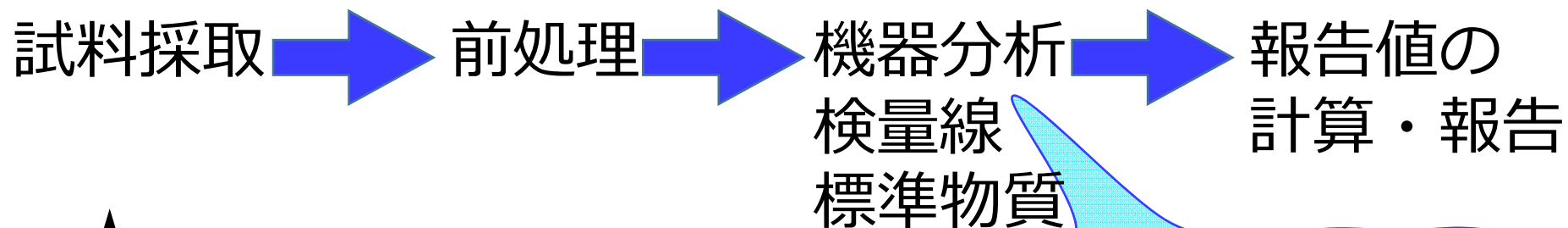


化学分析の流れ



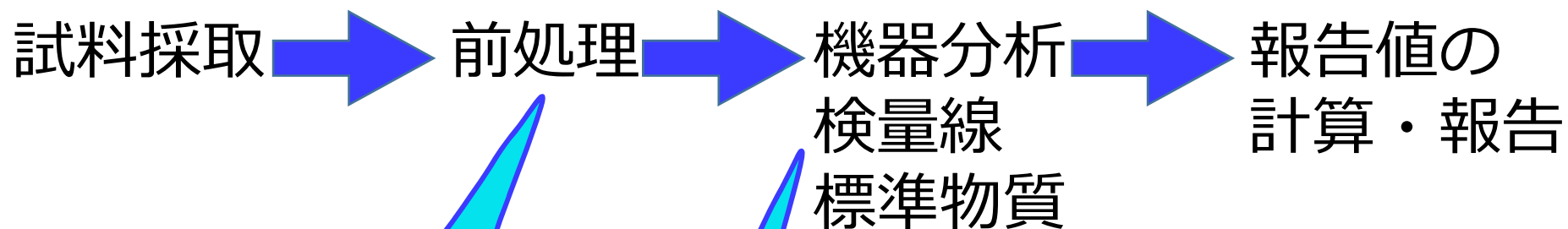
- 目的に合わせて前処理操作を組み合わせる
- 繰返し行うこともある
- 同じ目的でも異なる操作を行うこともある

化学分析の流れ



- 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

化学分析の流れ



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

前処理の不確かさ評価

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

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

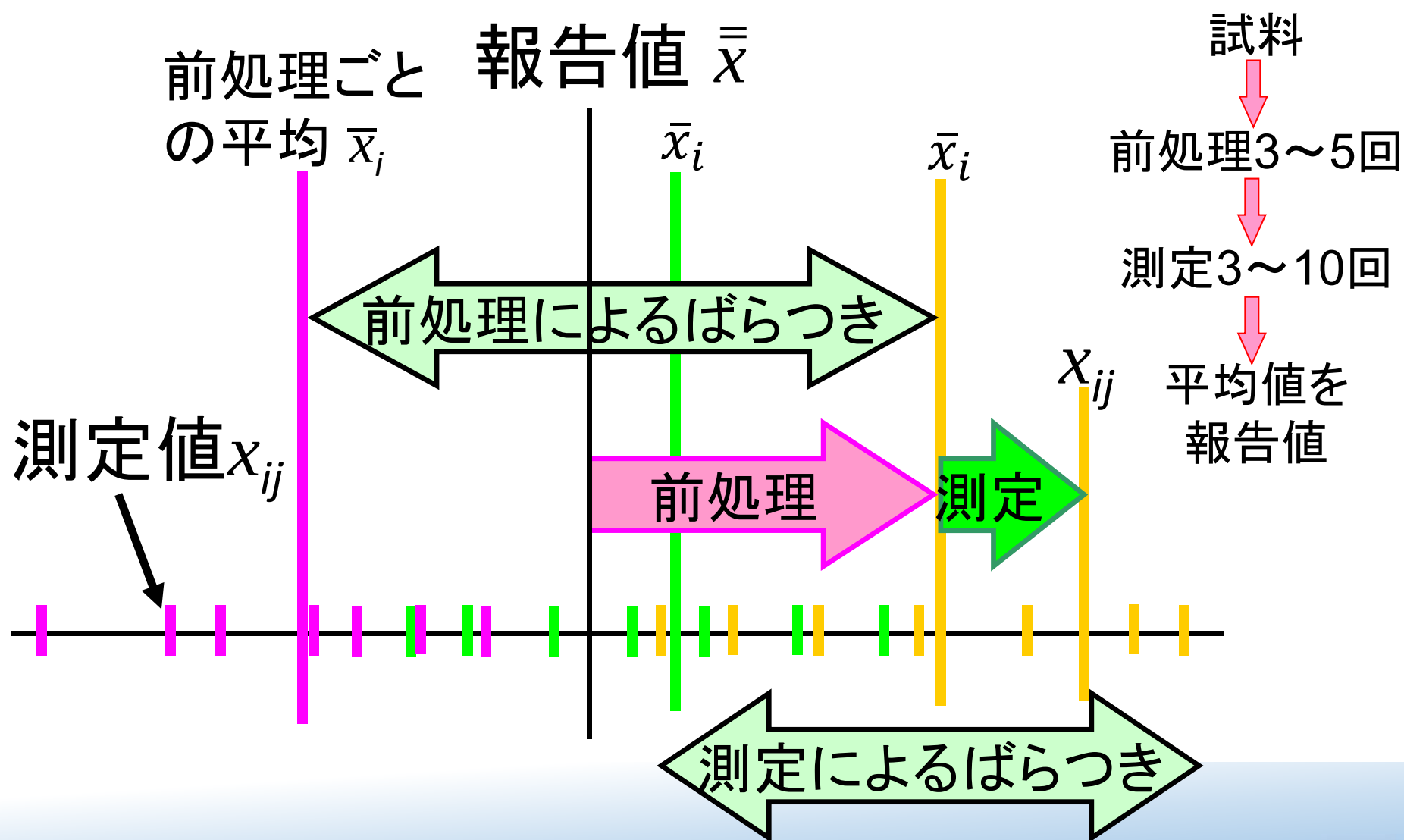
||

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

前処理の不確かさ評価～ばらつき～



前処理の不確かさ評価～ばらつき～

$$u_{\text{ばらつき}} = \frac{\sqrt{\frac{(V_B - V_e)}{n}}}{\sqrt{N}}$$

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

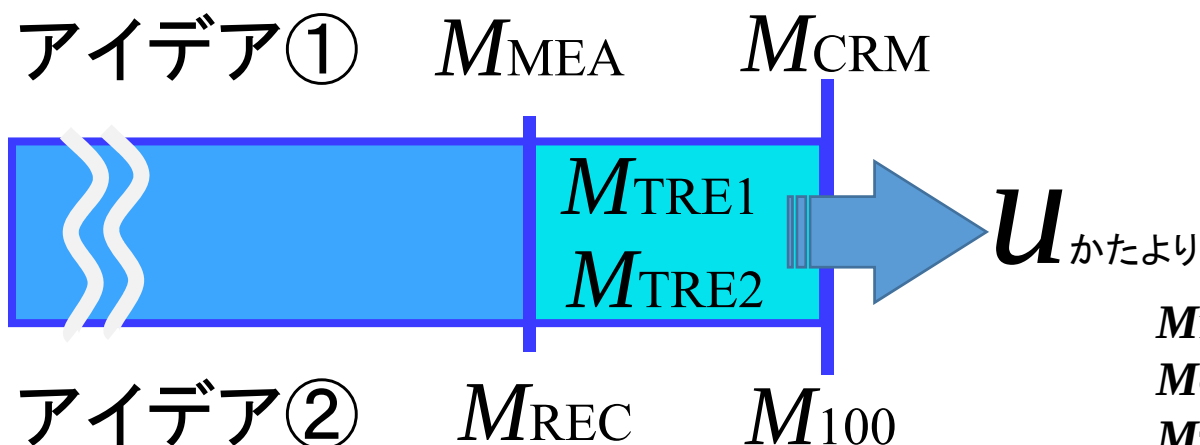
N : 前処理の回数

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

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			

前処理の不確かさ評価～かたより～



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_{TRE1} : 認証値とその測定値との差

u_{CRM} : 認証値の不確かさ

$u_{かたより}$: 前処理のかたより成分
 の不確かさ

$$u_{かたより} = \sqrt{M_{TRE1}^2 + u_{CRM}^2}$$

$$u_{かたより} = \sqrt{M_{TRE2}^2 + \left(u_{RM} \times \frac{M_{100}}{M_{RM}}\right)^2}$$

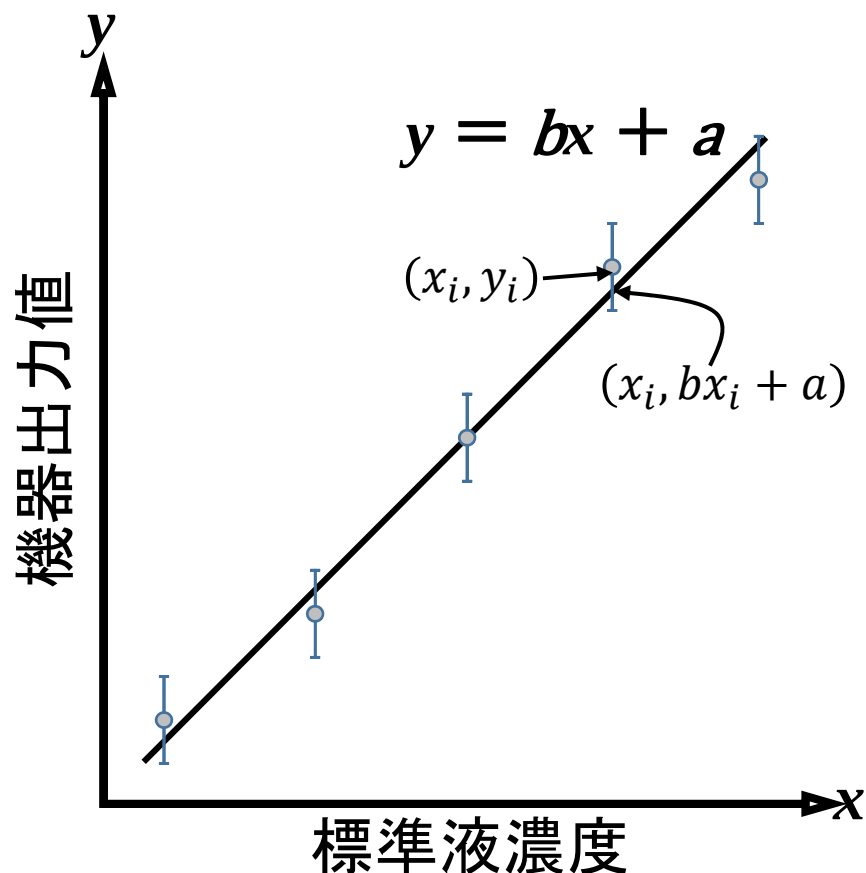
M_{REC} : 添加回収試験の測定値
 M_{100} : 回収率100%相当の濃度

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

検量線から得られる濃度の不確かさ



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

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

M_o : 検量線から得られた濃度

s_{y_o} : 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_o : 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

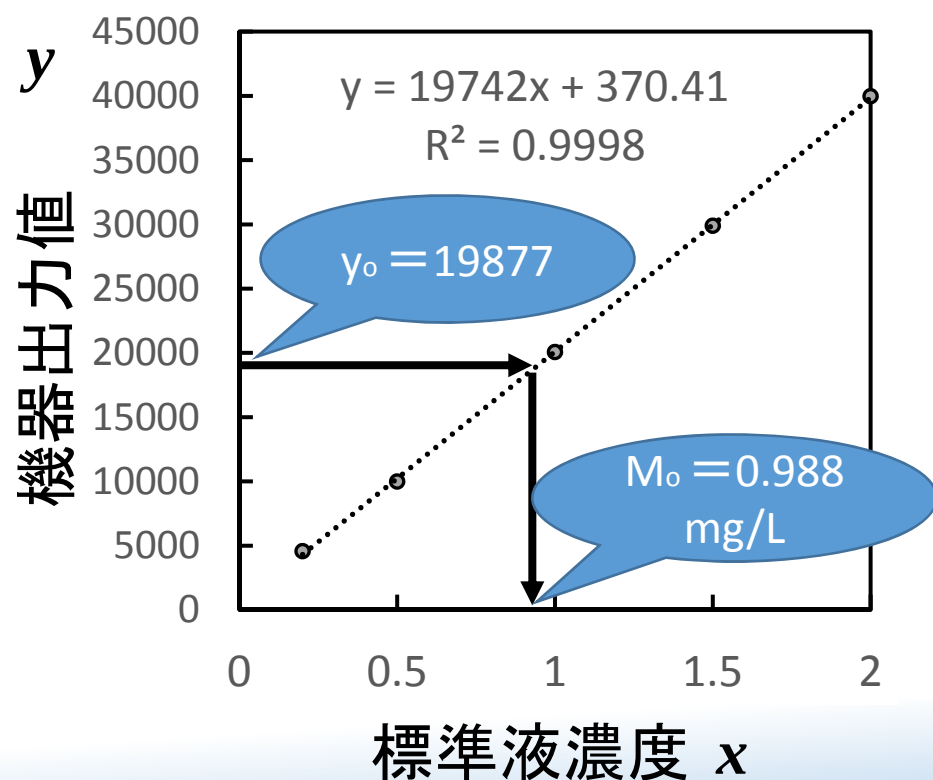
James N Miller, Jane C Miller

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

検量線から得られる濃度の不確かさ

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



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

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

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

検量線から得られる濃度の不確かさ

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

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

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

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

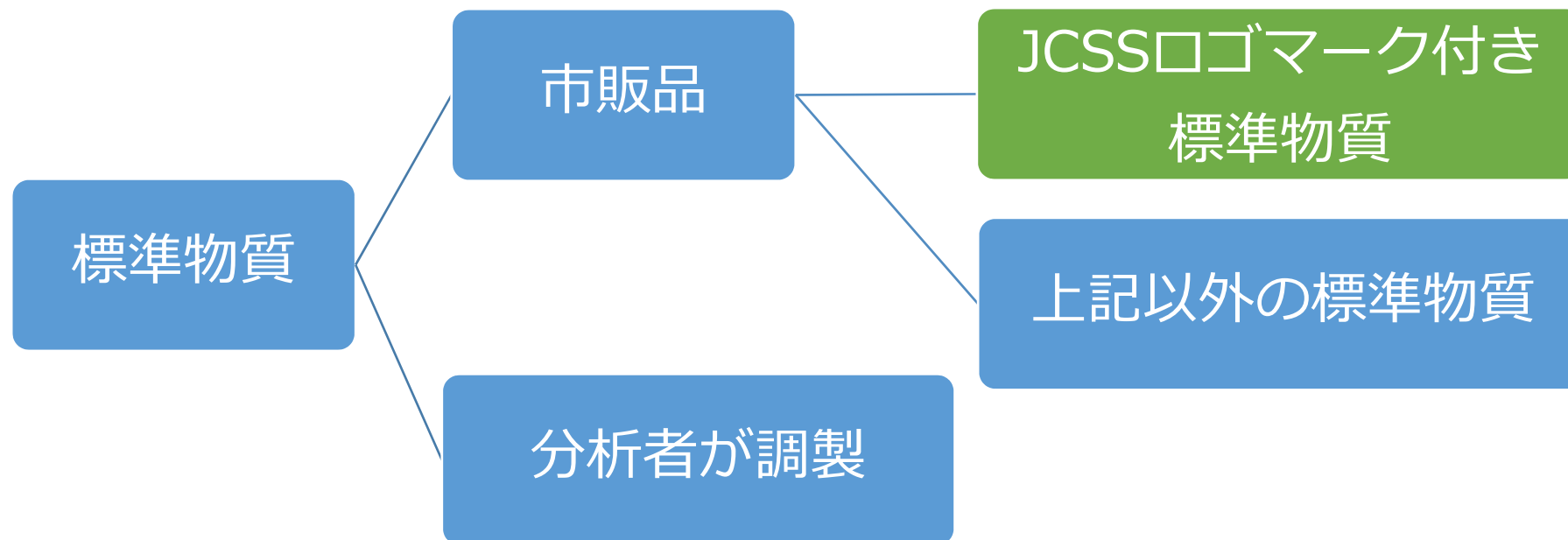
$\bar{x}$: x_i の平均値 = 1.04

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

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

$$= 228.298$$

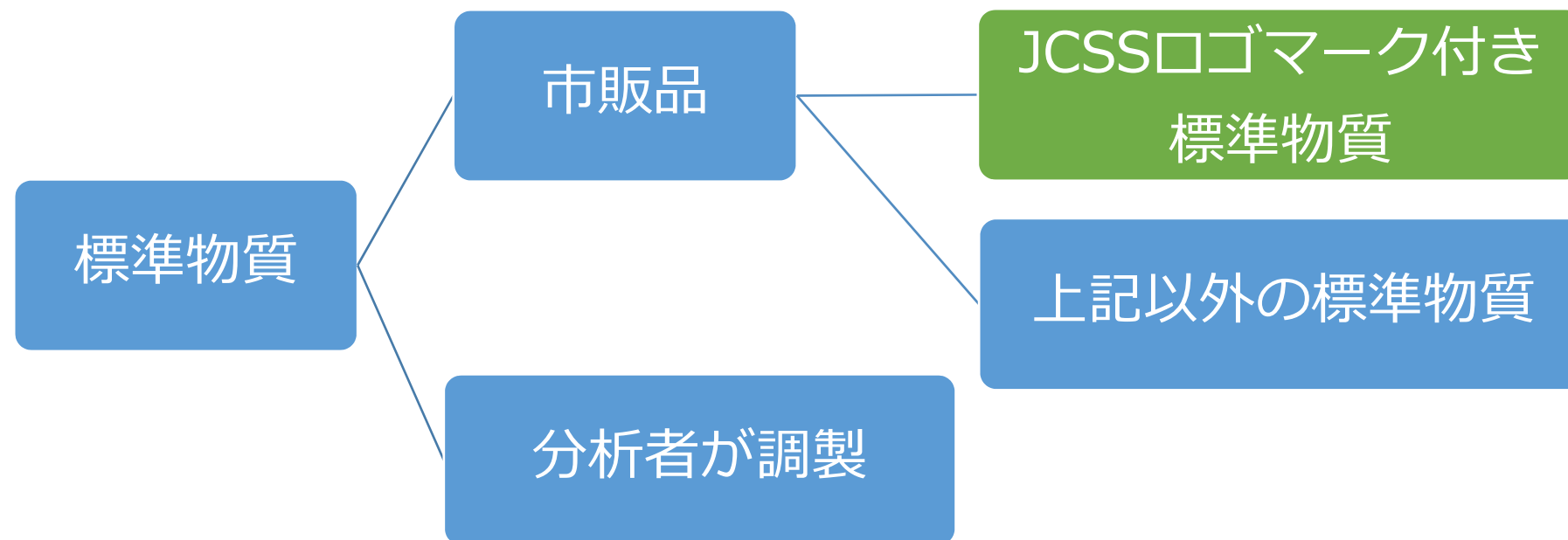
検量線用標準物質の濃度の不確かさ



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ひとつで、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

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

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

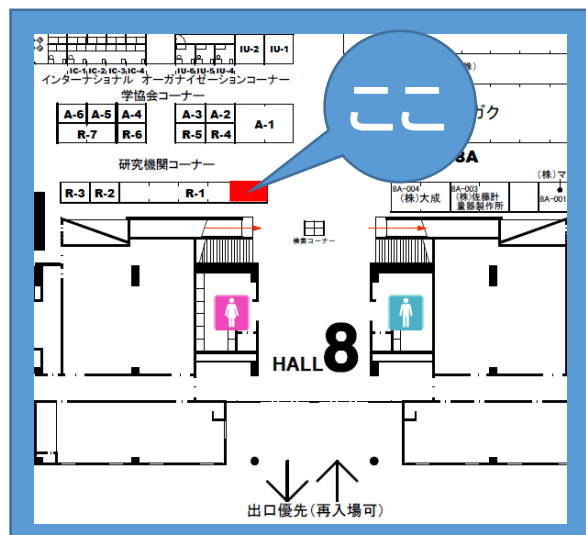
証明書記載の不確かさを
引用するだけ

測定結果の信頼性向上

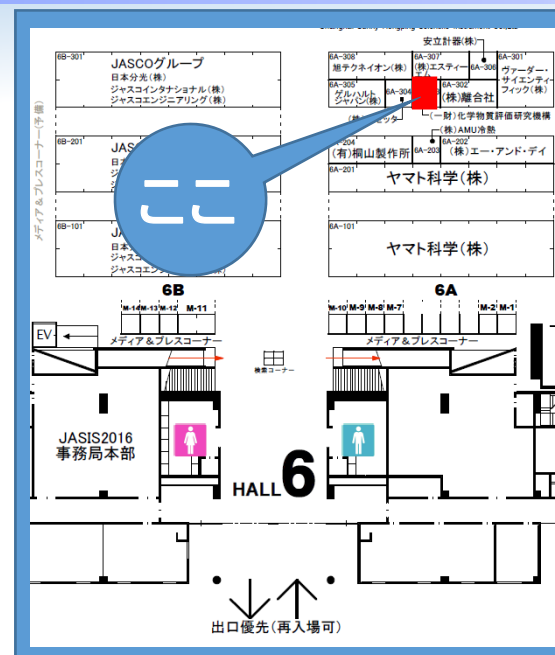
JCSSロゴマーク付き
標準物質は欠かせない

分析者調製の標準物質

問い合わせ



標準物質関連ブース



クロマト関連ブース

一般財団法人 化学物質評価研究機構

<http://www.cerij.or.jp>

C E R I

検索