

化学分析における不確かさ評価事例

～ポイントと手法～



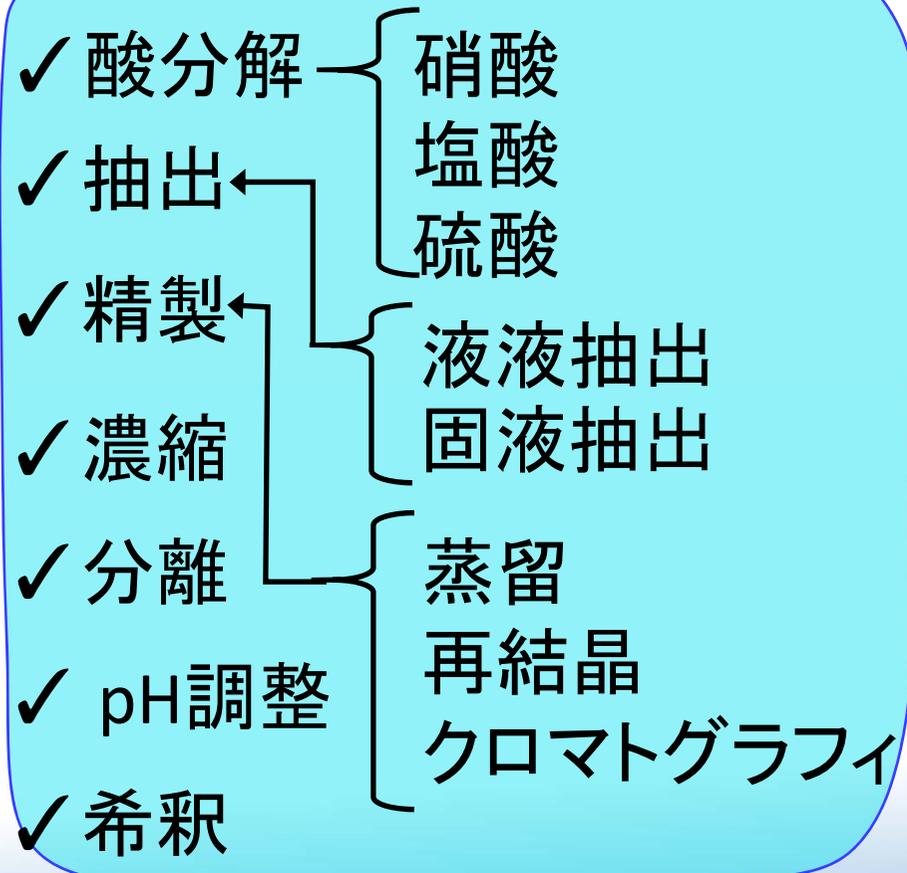
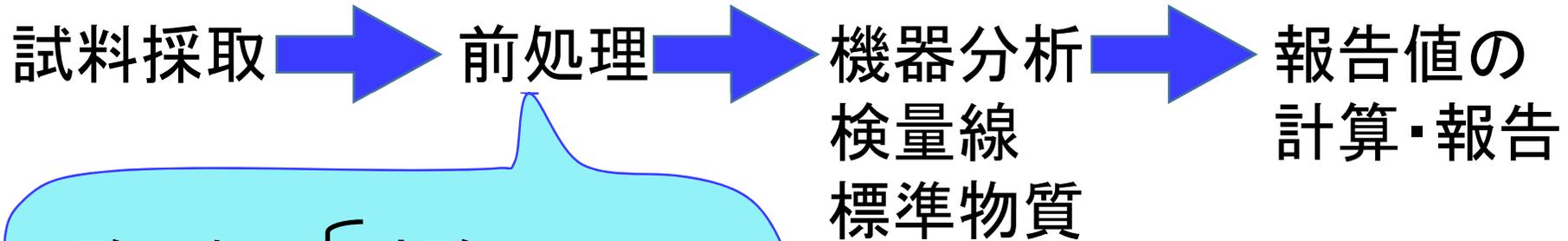
一般財団法人 化学物質評価研究機構
山澤 賢



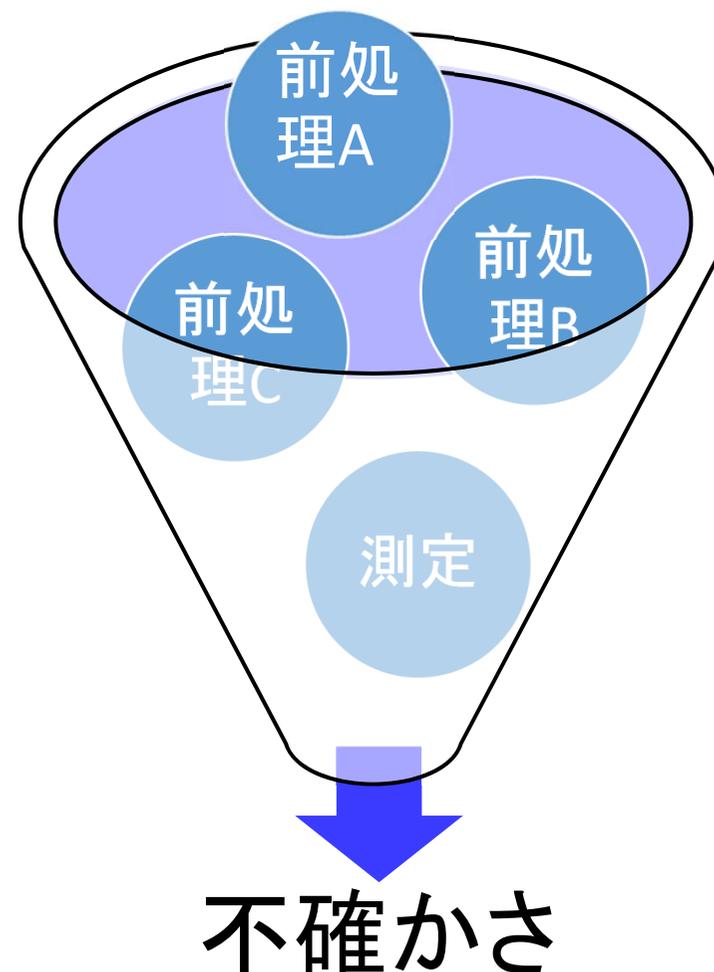
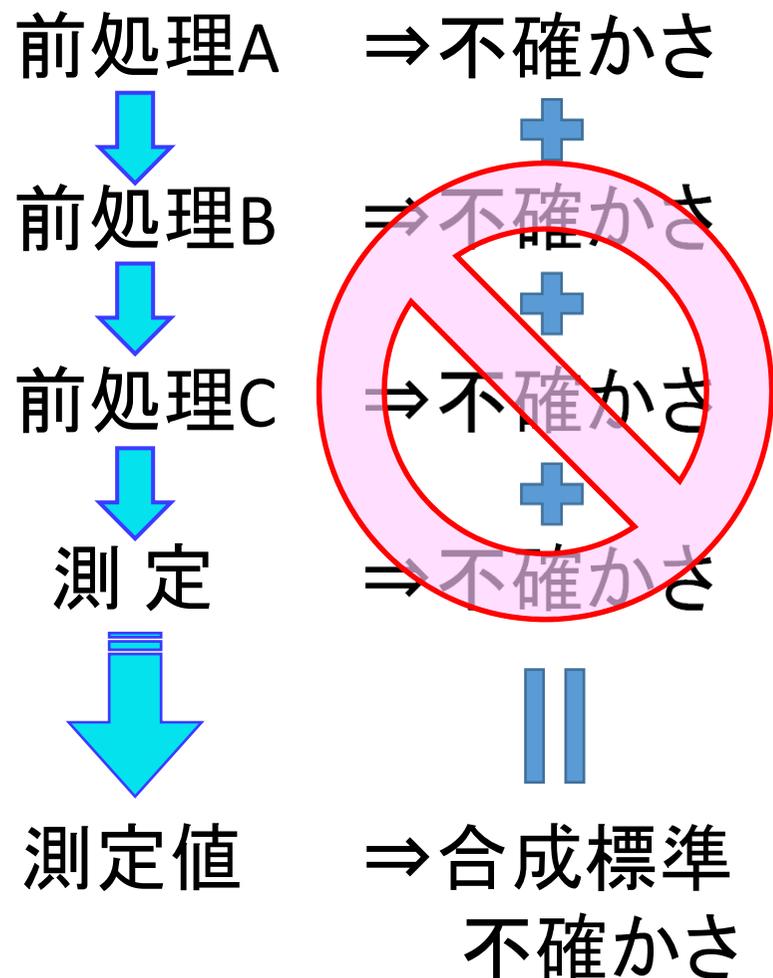
前処理の不確かさ
評価をするポイント

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



- 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



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

測定値の
ばらつき

測定の
ばらつき

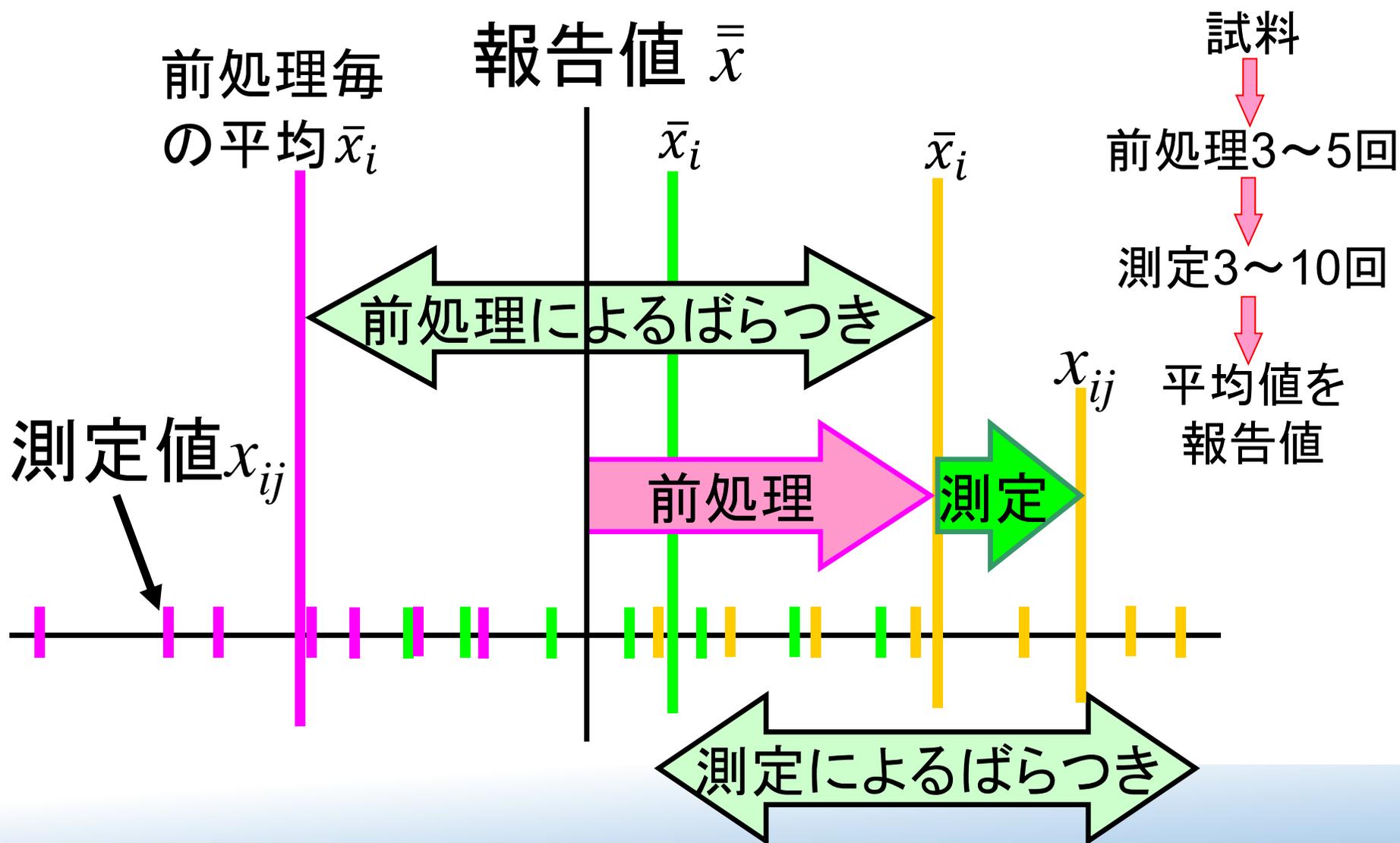
前処理の
ばらつき

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



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

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

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			

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

測定値の
ばらつき

測定の
ばらつき

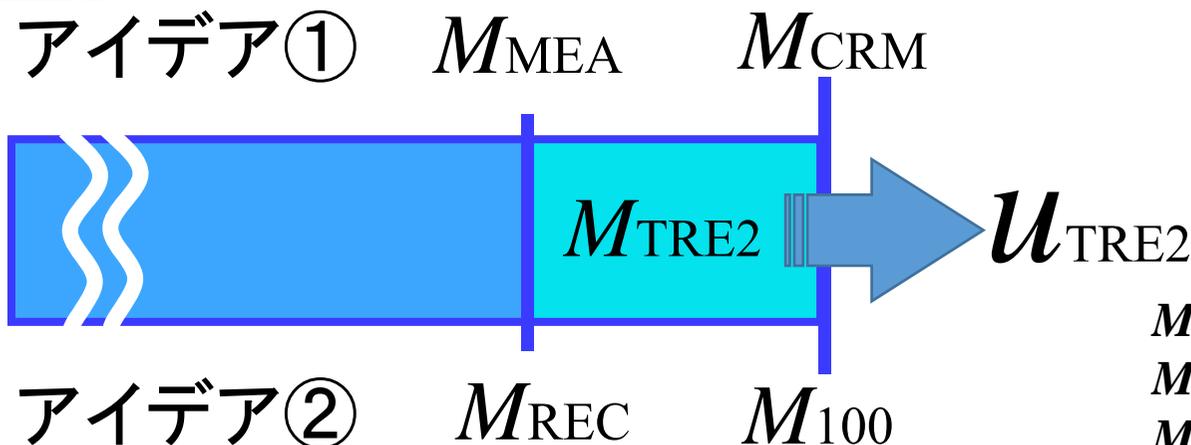
前処理の
ばらつき

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



アイデア①の場合

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

$$u_{TRE2} = \sqrt{M_{TRE2}^2 + u_{CRM}^2}$$

アイデア①の場合

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

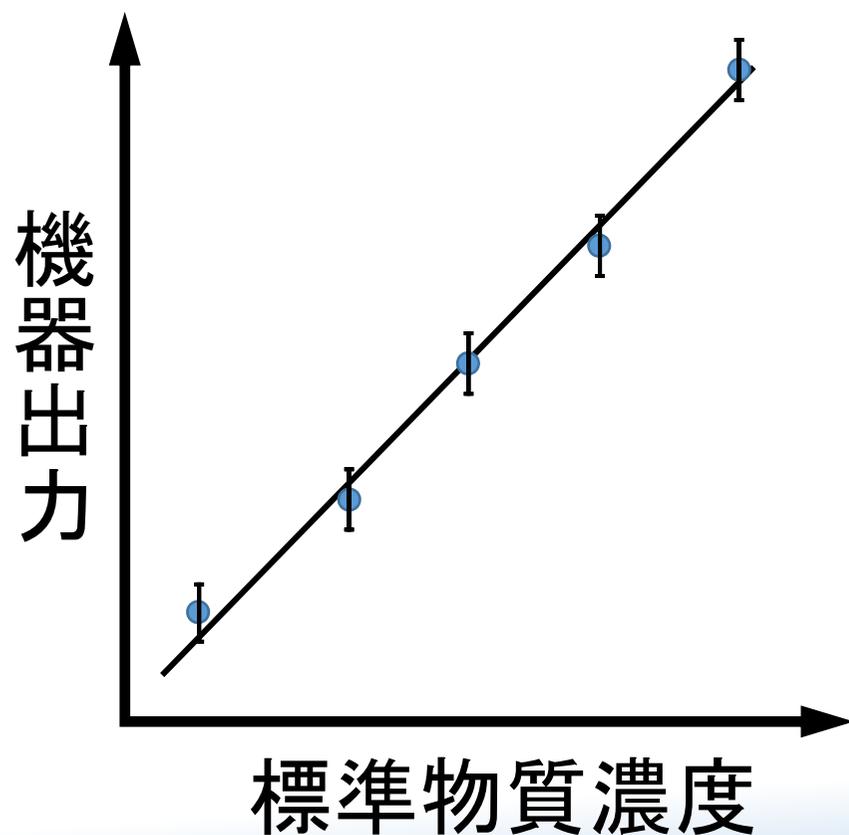
M_{RM} : 試験に用いた標準物質濃度

u_{RM} : 試験に用いた標準物質濃度
の不確かさ

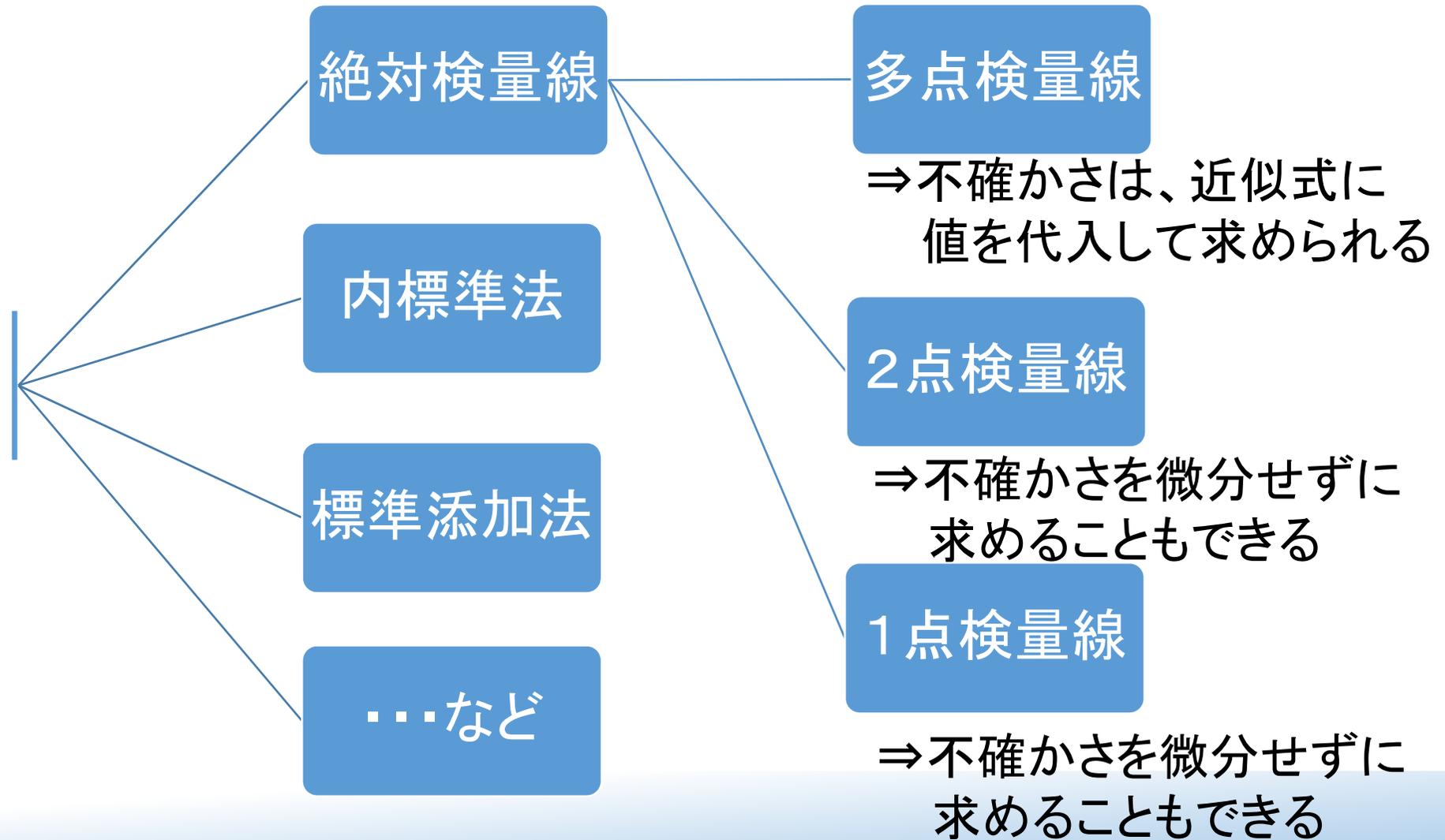
$$u_{TRE2} = \sqrt{M_{TRE2}^2 + \left(u_{RM} \times \frac{M_{100}}{M_{RM}}\right)^2}$$

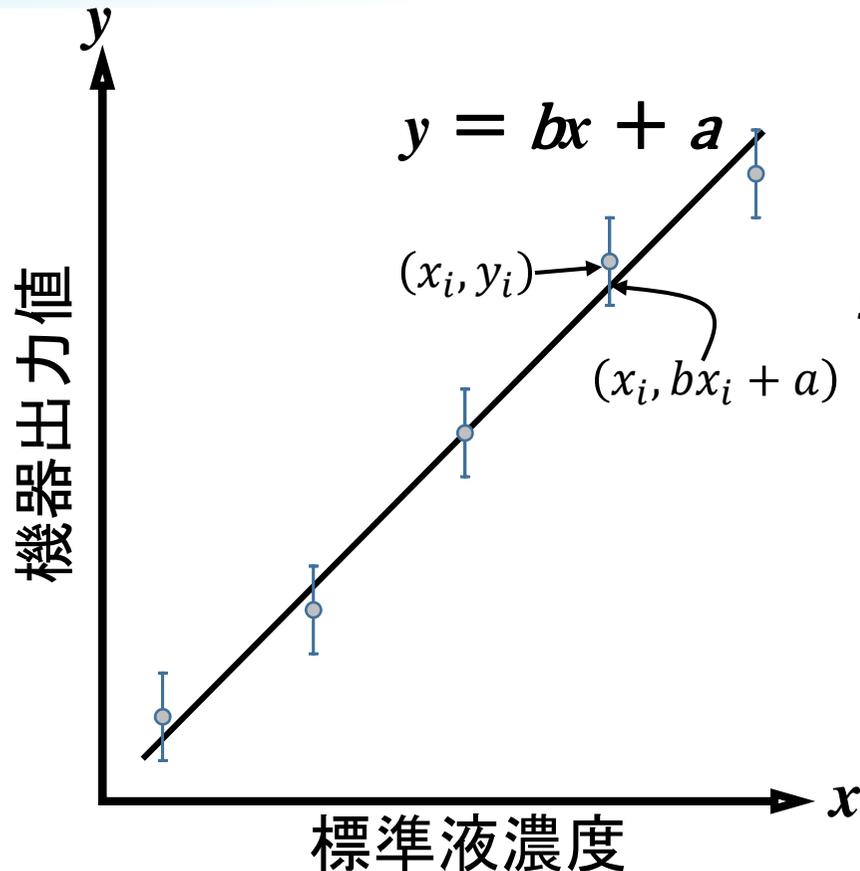
アイデア②の場合

アイデア②の場合



- 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





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

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

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

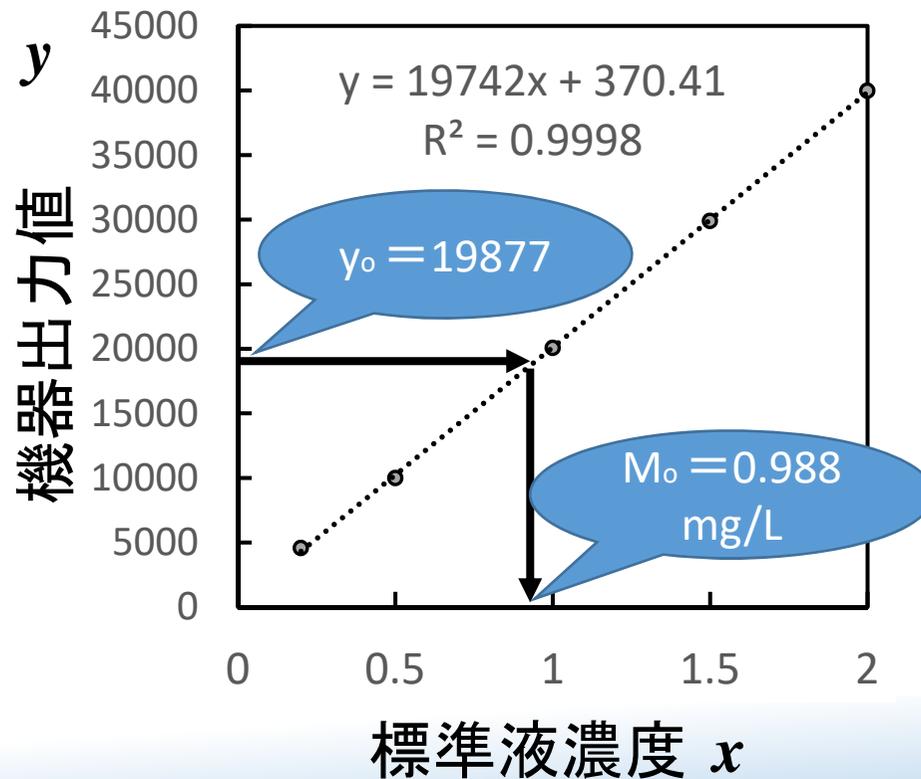
“データのととり方まとめ方第2版-化学分析のための統計学とケモメトリックス” 共立出版, 2004

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

$$= 228.298$$

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

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

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

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)

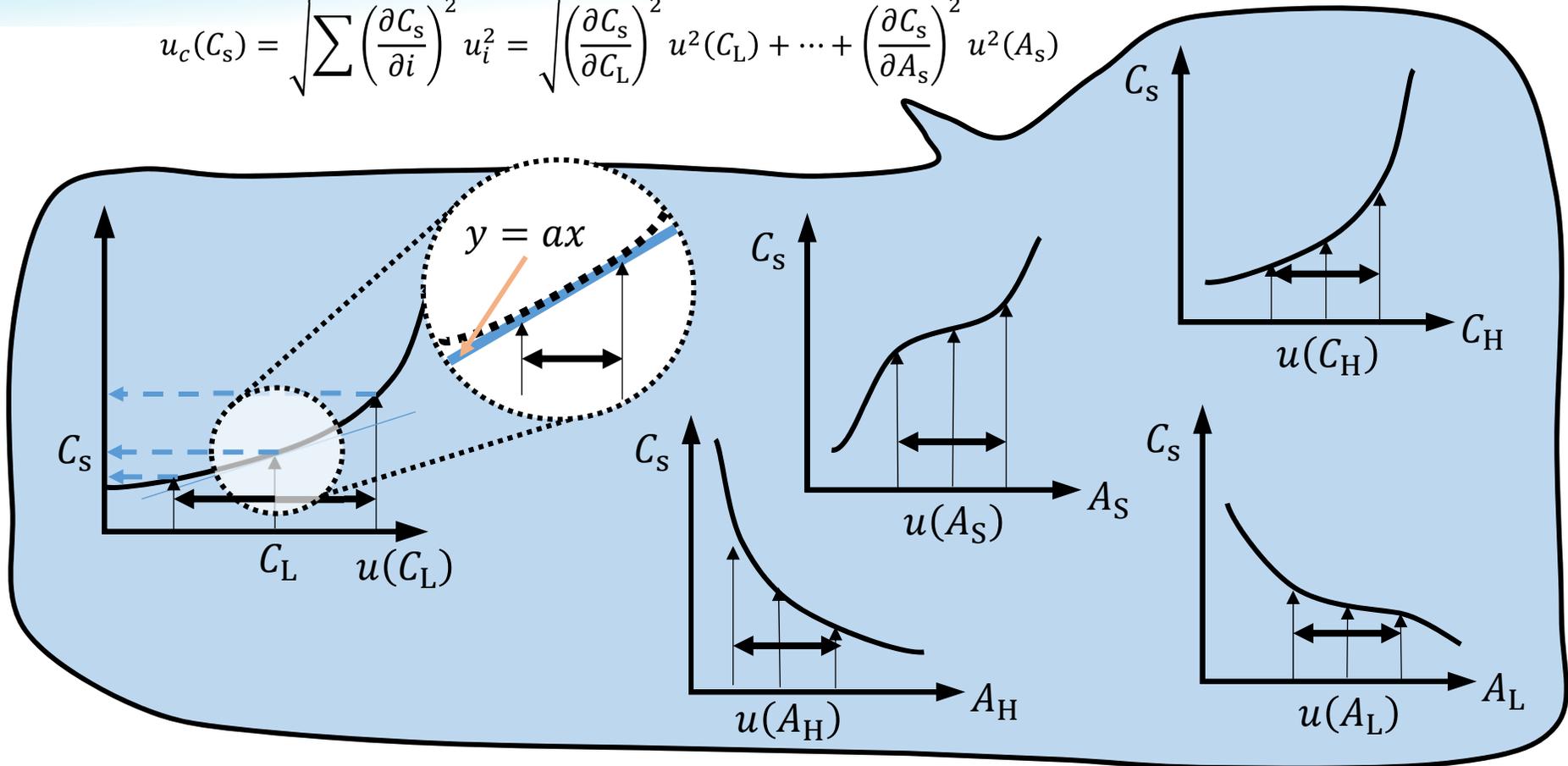
$$C_s = \frac{(C_H - C_L) \times (A_S - A_L)}{(A_H - A_L)} + C_L$$

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

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

(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)

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



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

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

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

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

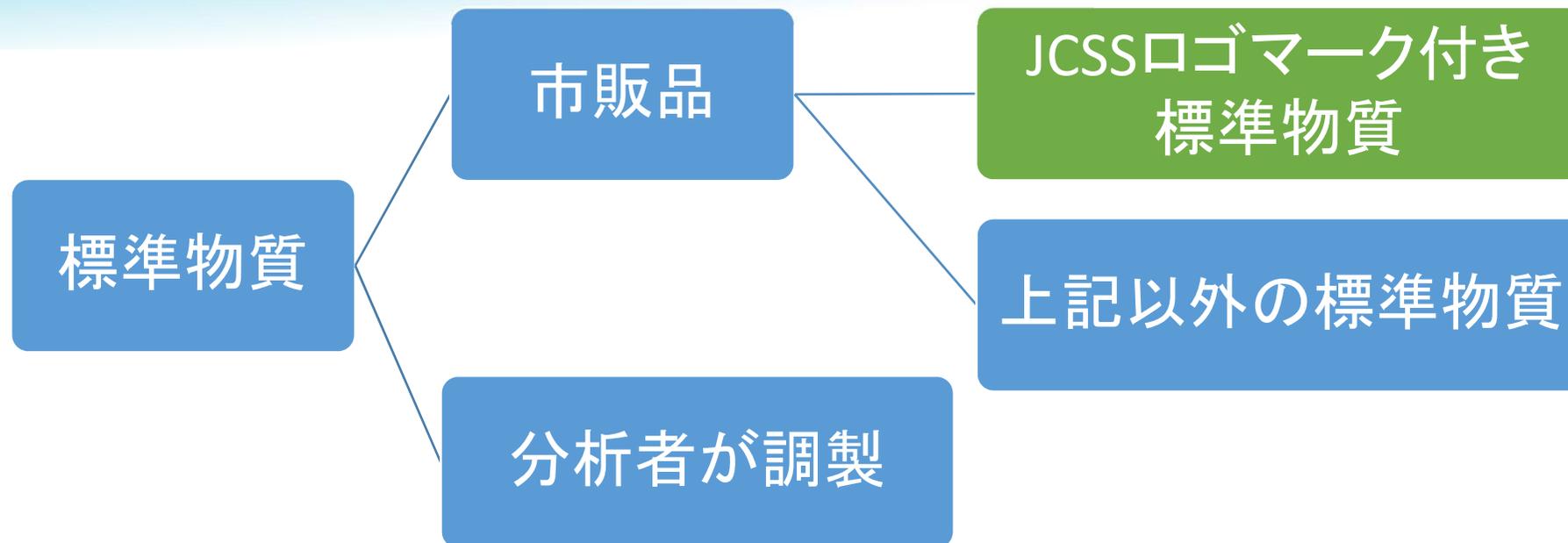
$$= 0.0013262 \text{ mg/L} \approx 0.0013285 \text{ mg/L} \text{ (偏微分して感度係数を求めた場合とあまり変わらない値が得られた)}$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1									
2		C_S (mg/L)		A_S	C_H	A_H	C_L	A_L	
3		0.202576821		6290.816	0.3009	9339.36	0.1003	3119.688	
4		$C'_S - C_S$		C'_S (mg/L)					
5	0.001013	0.203589872		6322.226	0.3009	9339.36	0.1003	3119.688	$A_S + \alpha$
6	0.000408	0.202984704		6290.816	0.3017	9339.36	0.1003	3119.688	$C_H + \alpha$
7	-0.00068	0.201895831		6290.816	0.3009	9381.05	0.1003	3119.688	$A_H + \alpha$
8	0.000245	0.202821893		6290.816	0.3009	9339.36	0.1008	3119.688	$C_L + \alpha$
9	-0.00021	0.202370404		6290.816	0.3009	9339.36	0.1003	3132.718	$A_L + \alpha$
10		$u(C_S)$		$u(A_S)$	$u(C_H)$	$u(A_H)$	$u(C_L)$	$u(A_L)$	
11		0.00132629		31.41	0.0008	41.69	0.0005	13.03	

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

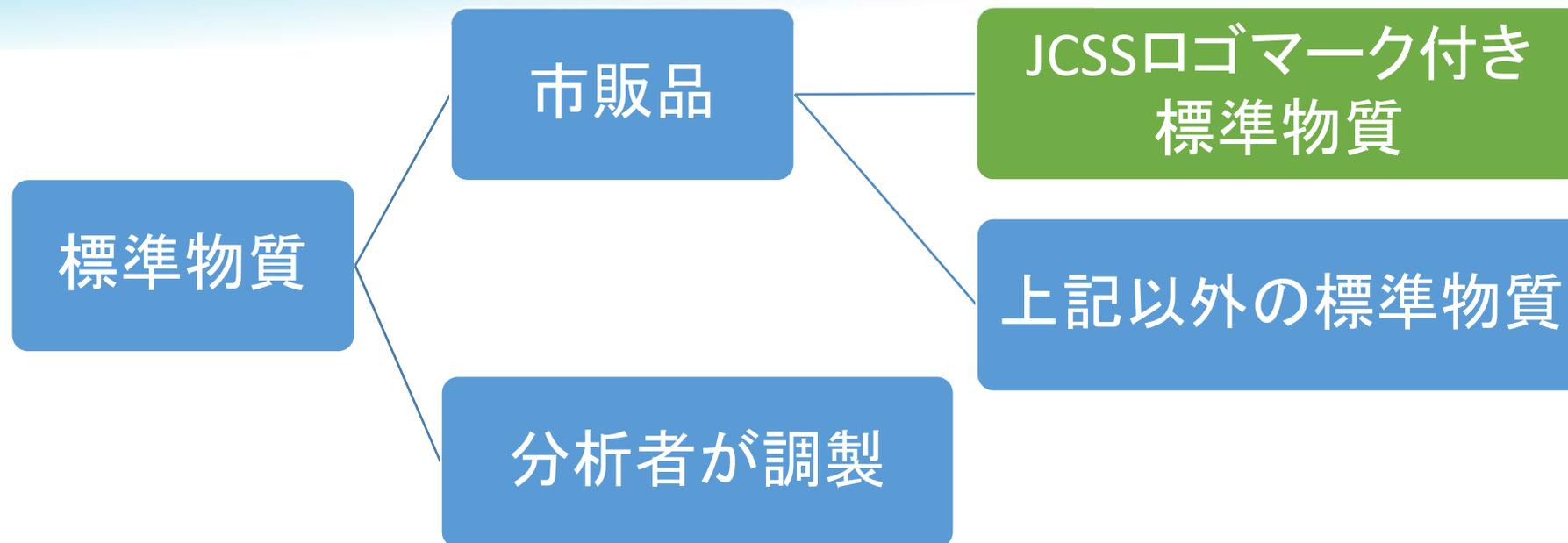


$$C_S = \frac{(C_H - C_L) \times (A_S - (A_L + 13.03))}{(A_H - (A_L + 13.03))} + C_L$$



JCSSロゴマーク付き標準物質とは・・・

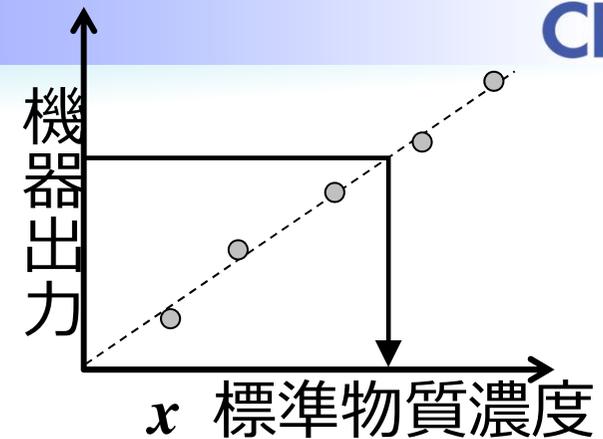
計量法トレーサビリティ制度による計量標準供給のひとつで、計量計測の信頼性や精度の向上を図ることを目的としている



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

標準物質（検量線）が
きちんとしていないと



どんなに厳密に
測定できたとしても



測定値の信頼性

測定値の信頼性を
確保するには

JCSSロゴマーク付き
標準物質

日本の
国家標準

SI
国際単位系

測定者が調製した
標準物質

市販品の標準物質

測定者自身
が保証

メーカー
が保証
(実質的には測定者による)

トレーサビリティ

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

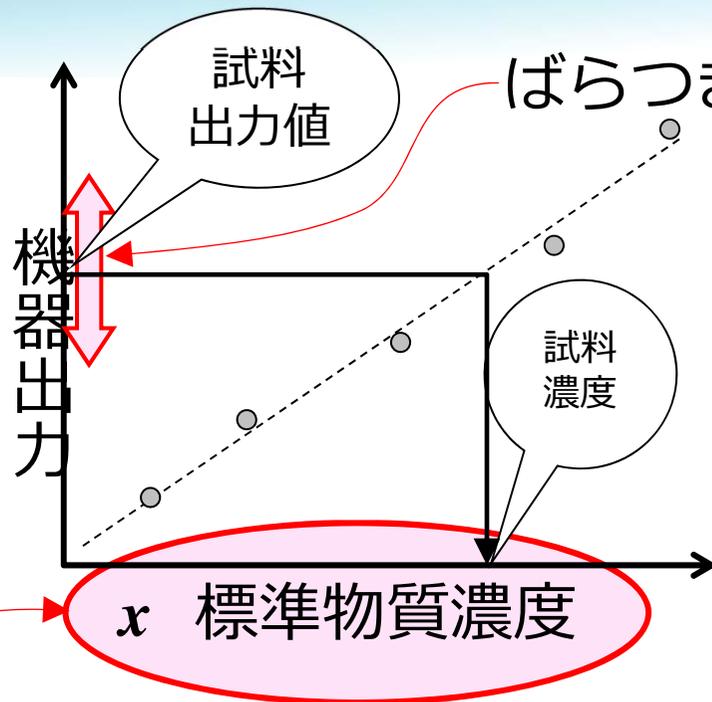
原料純度(不純物)の
不確かさ

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



ばらつきは、繰り返し測定を行えば分かる

測定結果に影響を与えるばらつきは、測定の繰り返しだけ？

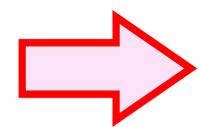


不確かさの導入

かたよりは、分析者には分からない

正しい値（上位の標準物質）と比較して初めてかたよりの知ることができる

⇒ JCSSロゴマーク付き標準物質



計量計測
トレーサビリティ
の導入

- ✓ 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

一般財団法人 化学物質評価研究機構

TEL 0480-37-2601 FAX 0480-37-2521

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

C E R I

検索

