

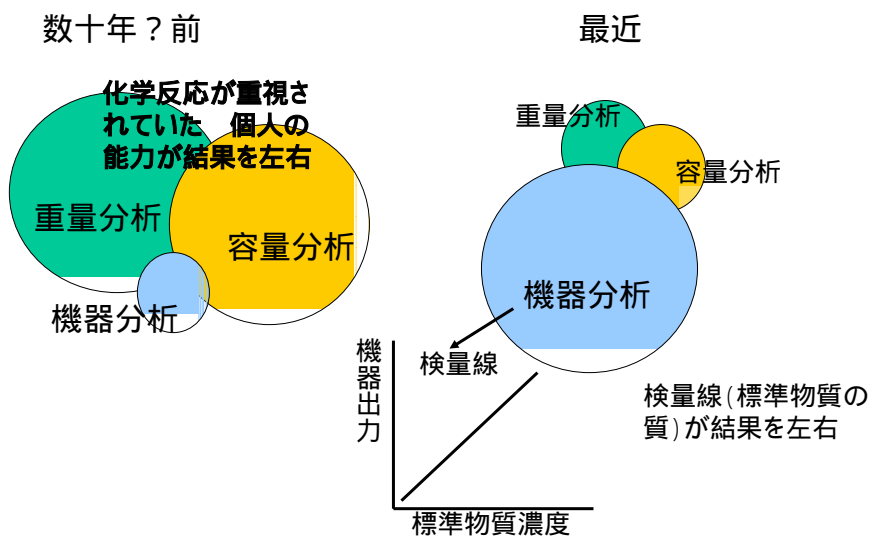
化学分析における不確かさ評価例

－水中の鉛の測定－

財団法人化学物質評価研究機構
東京事業所化学標準部
四角目和広

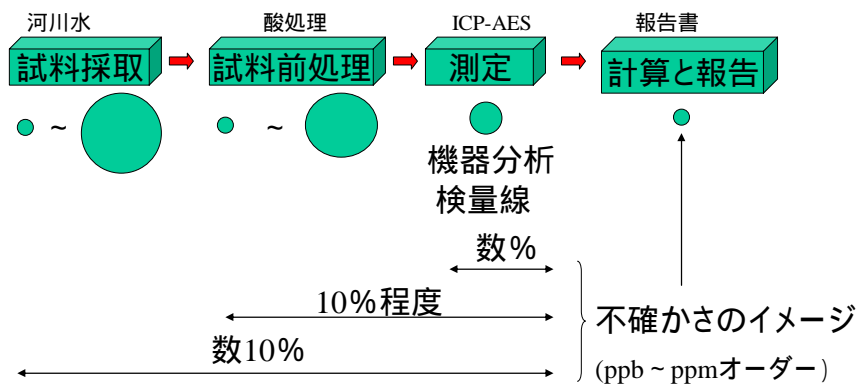
2006年10月26日

化学分析の概要



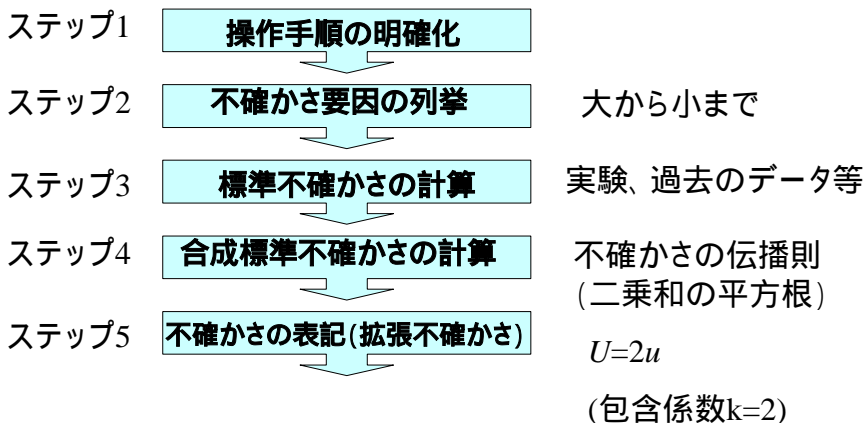
化学分析(機器分析)の手順

例:鉛の濃度測定



機器 分析	{	無機物質	誘導結合プラズマ、原子吸光、イオンクロマトグラフ等 ICP-AES, ICP-MS, AA, IC ...
		有機物質	ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ等 GC, LC, GC-MS, LC-MS, LC-MS-MS ...

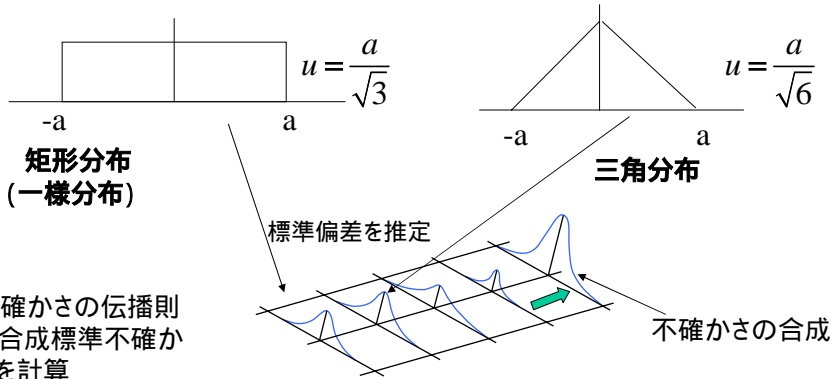
不確かさ評価の手順



不確かさの評価方法

Aタイプの評価: 統計解析による評価(実験結果から標準偏差を計算)

Bタイプの評価: 統計解析以外の手段(限界値から標準偏差を推定、証明書等)



$$u(x) = \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2 + u(x_3)^2 + \dots + u(x_n)^2}$$

化学分析における不確かさ

サンプリング: 試料の代表性

試料の取り扱い: 保存条件、汚染

試薬の純度: 標準物質

測定条件: 測定時の環境条件等の相違の影響

試料効果: マトリックス効果、干渉

コンピュータの問題: 検量線の次数, 当てはめの不適切

分析者によるバイアス: 技能、熟練度

装置の特性

偶然効果

ブランク補正

(参考: EURACHEM/CITAC guide Second Edition; 1999)

不確かさの計算例: 水中の鉛の測定

ステップ1: 手順の明確化

水中の鉛をICP-AESにより測定。検量線標準液の液性(0.1mol/L)と測定試料の液性を合わせるため、試料に高純度硝酸を必要量添加するとともに、希釈した溶液を測定試料としICP-AESに導入し、検量線法により鉛の濃度を測定。測定された鉛の濃度から水中の鉛の濃度を計算。

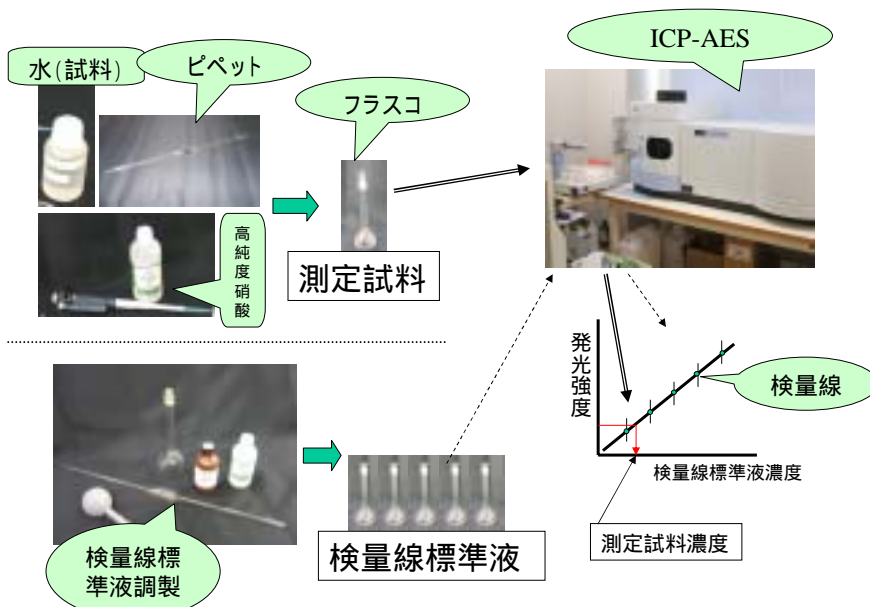
$$C = \frac{\text{全量フラスコ容量(mL)}}{\text{全量ピペット容量(mL)}} \times x$$

C: 水中の鉛の濃度(mg/L)

x: 検量線から求めた測定試料の鉛濃度(mg/L)

ICP-AES: 誘導結合プラズマ発光分光分析装置
[多元素(金属等)を同時に低濃度まで測定できる装置]

操作手順の概要



不確かさの計算例: 水中の鉛の測定



ステップ1: 操作手順の明確化

水(試料)を20mL全量ピペットで25mL全量フラスコにとる。

0.1mol/Lとなるよう硝酸を添加し、メスアップ 測定試料

100mg/Lの鉛標準液を原料に10mg/Lの中間原料標準を調製

中間原料標準液を希釈し、0.2 ~ 2mg/L検量線標準液を調製

検量線標準液をICP-AESに導入し、検量線を作成

測定試料をICP-AESに導入し、検量線法で測定試料中の鉛の濃度を測定

の濃度から水(試料)中の鉛の濃度を計算

ステップ2: 不確かさ要因の列挙



1. 測定試料調製

1.1 全量ピペット(V_p)による分取 $u(p)$

目盛線の不確かさ $u(p1)$

分取の不確かさ(熟練度) $u(p2)$

実験室の温度の影響 $u(p3)$

1.2 全量フラスコ(V_f)による分取 $u(f)$

目盛線の不確かさ $u(f1)$

メスアップの不確かさ(熟練度) $u(f2)$

実験室の温度の影響 $u(f3)$

2. 検量線から求めた濃度(x_o)の不確かさ $u(x_o)$

3. 検量線標準液(C_s)の不確かさ $u(s)$

100mg/L鉛標準液(C_{s1})の不確かさ $u(s1)$

10mg/L中間原料標準液(C_{s2})の不確かさ $u(s2)$

0.2 ~ 2mg/L検量線標準液(C_{s3})の不確かさ $u(s3)$

ステップ2:不確かさ要因の列挙

取り上げた不確かさの要因

ピペット及びフラスコによる希釈の不確かさ
検量線による測定濃度の不確かさ
標準の不確かさ
[不確かさの合成(二乗和の平方根)]

取り上げなかった要因(小さいと考えられる)

超純水中及び硝酸中の不純物としての鉛
測定試料、検量線標準液の短期間の濃度の保存安定性
使用する器具や環境からの汚染
マトリックスの違い
温度変化によるガラスの体積変化

サンプリング
(前処理)



対象としていない

ステップ3:要因ごとの不確かさ計算

1.測定試料調製(分取及びメスアップの不確かさ)

1.1全量ピペットの分取の不確かさ $u(p)$

ピペットの目盛線の不確かさ $u(p1)$ ・・・JIS R 3505(ガラス製体積計)
三角分布を仮定(Bタイプ)

ピペット分取の不確かさ $u(p2)$ ・・・繰り返しの実験標準偏差
10回の分取繰り返しの質量測定値から評価(Aタイプ)

試験室の温度の影響 $u(p3)$ ・・・温度変化と水の体膨張係数から
試験室温度 20 ± 5 で矩形分布を仮定、 2.1×10^{-4} /
(Bタイプ)

ステップ3: 要因ごとの不確かさ計算

1. 測定試料調製 (分取及びメスアップの不確かさ)

1.2 全量フラスコの場合の不確かさ $u(p)$

フラスコが目盛線の不確かさ $u(f1)$ ・・・JIS R 3505 (ガラス製体積計) 三角分布を仮定(Bタイプ)

フラスコメスアップの不確かさ $u(f2)$ ・・・繰り返しの実験標準偏差 10回のメスアップ繰り返しの質量測定値から評価(Aタイプ)

試験室の温度の影響 $u(f3)$ ・・・水の体膨張係数
試験室温度 20 ± 5 で矩形分布を仮定、 2.1×10^{-4} (Bタイプ)

1. 測定試料調製 (分取及びメスアップの不確かさ)

目盛線の不確かさ

種類	容量(mL)	許容差(mL) ¹⁾	標準不確かさ(mL) ²⁾	相対標準不確かさ ³⁾
全量ピペット	20	± 0.03	$0.03 / \sqrt{6} = 0.0122$	0.00061
全量フラスコ	25	± 0.04	$0.04 / \sqrt{6} = 0.0163$	0.00065

1): JIS R 3505、2): $\sqrt{6}$ は三角分布を仮定、

3): 例えば、相対標準不確かさ $0.00061 = 0.0122 / 20 = u(p1) / Vp1$

繰り返し (熟練度) の不確かさ

種類	容量(mL)	繰り返しの実験標準偏差(mL) ⁴⁾	相対標準不確かさ ⁵⁾
全量ピペット	20	± 0.02	0.0010
全量フラスコ	25	± 0.03	0.0012

4): 繰り返しの実験から計算

5): 例えば、相対標準不確かさ $0.0010 = 0.02 / 20 = u(p2) / Vp2$

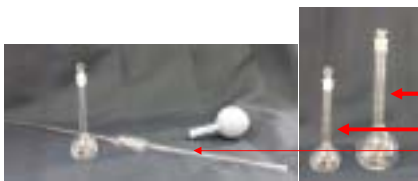
1.測定試料調製(分取及びメスアップの不確かさ)

試験室の温度変化の影響

種類	容量 (mL)	温度範囲 ()	容量 × 温度変化 × 係数 ⁶⁾	相対標準不確かさ ⁷⁾
全量ピペット	20	20 ± 5	20 × (5 / 3) × (2.1 × 10 ⁻⁴)	0.00061
全量フラスコ	25	20 ± 5	25 × (5 / 3) × (2.1 × 10 ⁻⁴)	0.00061

6): 温度分布は、矩形分布を仮定。2.1 × 10⁻⁴: 水の体膨張係数

7): 例えば、相対標準不確かさ0.00061 = 20 × (5 / 3) × (2.1 × 10⁻⁴) / 20 = u(p3) / Vp3



目
盛
線

ガラス製体積計は、20 と
して校正されている。

1.測定試料調製(分取及びメスアップの不確かさ)

1.1 20mL全量ピペットによる分取の相対標準不確かさ

$$\frac{u(p)}{Vp} = \sqrt{\left(\frac{u(p1)}{Vp1}\right)^2 + \left(\frac{u(p2)}{Vp2}\right)^2 + \left(\frac{u(p3)}{Vp3}\right)^2} = \sqrt{0.00061^2 + 0.001^2 + 0.00061^2} = 0.00132$$

1.2 25mL全量フラスコのメスアップの相対標準不確かさ

$$\frac{u(f)}{Vf} = \sqrt{\left(\frac{u(f1)}{Vf1}\right)^2 + \left(\frac{u(f2)}{Vf2}\right)^2 + \left(\frac{u(f3)}{Vf3}\right)^2} = \sqrt{0.00065^2 + 0.0012^2 + 0.00061^2} = 0.00149$$

ステップ3: 要因ごとの不確かさ計算

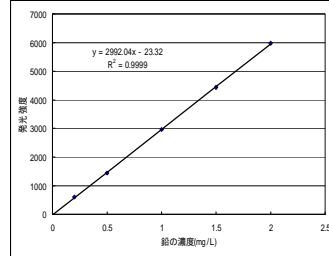
2. 検量線から求めた測定試料濃度の不確かさ

2.1 検量線データ(ICP-AES) (最小二乗法により検量線作成)

検量線標準液濃度(mg/L)	x	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
ICP-AES発光強度	y	601	1450	2971	4435	5985

2.2 測定試料のデータ(ICP-AES)

試料	発光強度	測定濃度(mg/L)
測定試料	665	0.23



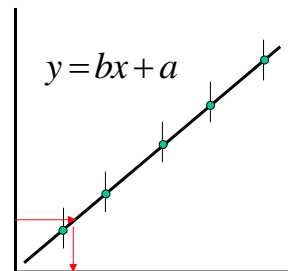
ステップ3: 要因ごとの不確かさ計算

2. 検量線から求めた測定試料濃度の不確かさ

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

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

- s_{x_o} : 測定濃度の不確かさ
- s_{y_o} : 縦軸の不確かさ (検量線縦軸測定値のばらつき)
- b : 検量線の傾き
- n : 測定試料の測定の繰り返し数
- m : 検量線の濃度数
- y_o : 測定試料の測定値 (機器出力)
- \bar{y} : 検量線縦軸測定値の平均値
- x_i : 検量線標準液の各濃度
- \bar{x} : 検量線標準液の各濃度の平均値



参考: J.N.Miller, J.C.Miller著, 宗森信/佐藤寿邦 訳: "データのとり方とまとめ方 (第2版)", 共立出版株式会社(2004).

ステップ3: 要因ごとの不確かさ計算

2. 検量線から求めた測定試料濃度の不確かさ

計算式に当てはめるために、検量線データ及び測定試料データから計算

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{0.2+0.5+1.0+1.5+2.0}{5} = 1.04 & \bar{y} &= \frac{601+1450+2971+4435+5985}{5} = 3088.4 \\ s_x^2 &= \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{m} = 0.4264 & s_{xy} &= \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{m} = 1275.804 \\ b &= \frac{s_{xy}}{s_x^2} = 2992.04 & a &= \bar{y} - b\bar{x} = -23.32 & s_{y_o} &= \sqrt{\frac{\sum\{y_i - (bx_i + a)\}^2}{(m-2)}} = 29.80 \\ \sum(x_i - \bar{x})^2 &= 2.132 & y_o &= 665 & m &= 5 & n &= 1 \end{aligned}$$

ステップ3: 要因ごとの不確かさ計算

2. 検量線から求めた測定試料濃度の不確かさ

$$\begin{aligned} s_{x_o} &= \frac{s_{y_o}}{b} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \\ &= \frac{29.80}{2992.04} \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(665 - 3088.4)^2}{2992.04^2 \times 2.132} \right)^{1/2} \\ &= 0.0122 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

s_{x_o} の値を $u(x_o)$ とする。検量線から求めた濃度は、 $x_o = (665 + 23.32) / 2992.04 = 0.230 \text{ mg/L}$ となるので

$$\frac{u_{(x_o)}}{x_o} = \frac{0.0122 \text{ mg/L}}{0.230 \text{ mg/L}} = 0.0530$$

検量線による測定試料濃度の相対標準不確かさは: 0.0530

ステップ3: 要因ごとの不確かさ計算

3. 検量線標準液の濃度の不確かさ

原料標準液 中間原料標準液 検量線標準液
100mg/L 10mg/L 0.2 ~ 2.0mg/L

種類	原料 (100mg/L)	中間原料 (10mg/L)	検量線(mg/L)				
			0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
全量ピペット(mL)		10	2	5	10	15	20
全量フラスコ(mL)		100	100	100	100	100	100
不確かさ	証明書から	原料及び希釈(ピペット及びフラスコ)	中間原料及び希釈(ピペット及びフラスコ)				

ステップ3: 要因ごとの不確かさ計算

3. 検量線標準液の濃度の不確かさ

3.1 原料標準液100mg/Lの濃度の不確かさ

100mg/Lの鉛標準液の信頼性は、精度として濃度に対して1%となっているので、1mg/Lとなる。ここでは、矩形分布を仮定し、

$$u(s1) = \frac{1 \text{ mg/L}}{\sqrt{3}} = 0.577 \text{ mg/L} \quad \frac{u(s1)}{C_{s1}} = \frac{0.577 \text{ mg/L}}{100 \text{ mg/L}} = 0.00577$$

原料標準液100mg/Lの濃度の相対標準不確かさ: 0.00577

ステップ3:要因ごとの不確かさ計算

3.検量線標準液の濃度の不確かさ

3.2 中間原料標準液(C_{s2})の濃度の不確かさ $u(p)$ 希釈+原料

3.2.1 希釈に用いる全量ピペット

ピペットの目盛線の不確かさ $u(p1)$ ・・・JIS R 3505 (ガラス製体積計)
三角分布を仮定(Bタイプ)

ピペットによる分取の不確かさ $u(p2)$ ・・・繰り返しの実験標準偏差
10回の分取繰り返しの質量測定値から評価 (Aタイプ)

試験室の温度の影響 $u(p3)$ ・・・水の体膨張係数
試験室温度 20 ± 5 で矩形分布を仮定、 2.1×10^{-4} /
(Bタイプ)

ステップ3:要因ごとの不確かさ計算

3.検量線標準液の濃度の不確かさ

3.2 中間原料標準液(C_{s2})の濃度の不確かさ $u(p)$ 希釈+原料

3.2.2 希釈に用いる全量フラスコ

フラスコの目盛線の不確かさ $u(f1)$ ・・・JIS R 3505 (ガラス製体積計)
三角分布を仮定(Bタイプ)

フラスコメスアップの不確かさ $u(f2)$ ・・・繰り返しの実験標準偏差
10回のメスアップ繰り返しの質量測定値から評価(Aタイプ)

試験室の温度の影響 $u(f3)$ ・・・水の体膨張係数
試験室温度 20 ± 5 で矩形分布を仮定、 2.1×10^{-4} /
(Bタイプ)

検量線標準液調製用中間原料標準液の濃度の不確かさ

目盛線の不確かさ

種類	容量(mL)	許容差(mL)	標準不確かさ(mL)	相対標準不確かさ
全量ピペット	10	± 0.02	0.02 / 6=0.0082	0.00082
全量フラスコ	100	± 0.1	0.1 / 6=0.041	0.00041

繰り返し(熟練度)の不確かさ

種類	容量(mL)	繰り返しの実験標準偏差(mL)	相対標準不確かさ
全量ピペット	10	± 0.01	0.001
全量フラスコ	100	± 0.05	0.0005

検量線標準液調製用中間原料標準液の濃度の不確かさ

試験室の温度変化の影響

種類	容量(mL)	温度範囲()	容量 × 温度変化 × 係数	相対標準不確かさ
全量ピペット	10	20 ± 5	10 × (5 / 3) × (2.1 × 10 ⁻⁴)	0.00061
全量フラスコ	100	20 ± 5	100 × (5 / 3) × (2.1 × 10 ⁻⁴)	0.00061

原料標準液の濃度の不確かさを加えた中間原料標準液の濃度の相対標準不確かさは、

$$\begin{aligned} \frac{u_{(s2)}}{Cs2} &= \sqrt{\left(\frac{u_{(p1)}}{Vp1}\right)^2 + \left(\frac{u_{(p2)}}{Vp2}\right)^2 + \left(\frac{u_{(p3)}}{Vp3}\right)^2 + \left(\frac{u_{(f1)}}{Vf1}\right)^2 + \left(\frac{u_{(f2)}}{Vf2}\right)^2 + \left(\frac{u_{(f3)}}{Vf3}\right)^2 + \left(\frac{u_{(s1)}}{Cs1}\right)^2} \\ &= \sqrt{0.00082^2 + 0.001^2 + 0.00061^2 + 0.00041^2 + 0.0005^2 + 0.00061^2 + 0.00577^2} \\ &= 0.00601 \end{aligned}$$

中間原料標準液の相対標準不確かさ: 0.00601

ステップ3:要因ごとの不確かさ計算

3.検量線標準液の濃度の不確かさ

3.3 検量線標準液0.2～2.0mg/Lの希釈操作の不確かさ

$$\text{希釈操作に伴う相対標準不確かさ } u = \sqrt{\quad^2 + \quad^2 + \quad^2 + \quad^2 + \quad^2 + \quad^2}$$

種類	容量 (mL)	許容差 (mL)	(許容差 / 6)/容 量	繰り返し 標準偏 差/容量	温度 変化 ()	温度 変化 / 3	(容量×温度 変化/ 3×係 数)/容量
	全量ピ ペット	2	0.01	0.00204	0.0010	5	2.887
5		0.015	0.00122	0.0010	5	2.887	0.00061
10		0.02	0.00082	0.0010	5	2.887	0.00061
15		0.03	0.00082	0.0010	5	2.887	0.00061
20		0.03	0.00061	0.0005	5	2.887	0.00061
全量フラ スコ	100	0.1	0.00041	0.0005	5	2.887	0.00061

ステップ3:要因ごとの不確かさ計算

3.検量線標準液の濃度の不確かさ

3.3 検量線標準液0.2～2.0mg/Lの濃度の不確かさ

0.2mg/Lの計算例
(希釈+中間原料)

$$\frac{u_{(c3)}}{Cs3} = \sqrt{\left(\frac{u_{(p1)}}{Vp1}\right)^2 + \left(\frac{u_{(p2)}}{Vp2}\right)^2 + \left(\frac{u_{(p3)}}{Vp3}\right)^2 + \left(\frac{u_{(f1)}}{Vf1}\right)^2 + \left(\frac{u_{(f2)}}{Vf2}\right)^2 + \left(\frac{u_{(f3)}}{Vf3}\right)^2 + \left(\frac{u_{(c2)}}{Cs2}\right)^2}$$

$$= \sqrt{0.00204^2 + 0.001^2 + 0.00061^2 + 0.00041^2 + 0.0005^2 + 0.00061^2 + 0.00061^2}$$

$$= \sqrt{0.00248^2 + 0.000601^2}$$

$$= 0.00651$$

全量ピペット容量/全量フ ラスコ容量	検量線標準液の濃度 (mg/L)	相対標準不確かさ		
		希釈操作	中間原料標準液	検量線標準液
2/100	0.2	0.00248	0.00601	0.00651
5/100	0.5	0.00187	0.00601	0.00631
10/100	1.0	0.00176	0.00601	0.00624
15/100	1.5	0.00163	0.00601	0.00624
20/100	2.0	0.00127	0.00601	0.00616

0.2mg/L～2.0mg/Lの検量線標準液の相対標準不確かさは、0.00651～0.00616であるので、ここでは最も大きな

0.00651 を検量線標準液の相対標準不確かさとする。

ステップ4:合成標準不確かさの計算

要因	値	不確かさ記号	相対標準不確かさ
試料分取量 V_p	20mL	$u_{(p)}$	0.00132
試料メスアップ量 V_f	25mL	$u_{(f)}$	0.00149
検量線による測定濃度 x_o	0.23mg/L	$u_{(x_o)}$	0.0530
検量線標準液の濃度 C_{s3}	0.2 ~ 2.0mg/L	$u_{(s3)}$	0.00651

合成標準不確かさ(相対値)は、以下のようになる。

$$\frac{u_{(c)}}{C} = \sqrt{\left(\frac{u_{(p)}}{V_p}\right)^2 + \left(\frac{u_{(f)}}{V_f}\right)^2 + \left(\frac{u_{(x_o)}}{x_o}\right)^2 + \left(\frac{u_{(s3)}}{C_{s3}}\right)^2}$$

$$C = 0.23 \times \frac{25}{20} = 0.288\text{mg/L} \quad 0.29\text{mg/L}$$

$$u_{(c)} = 0.0534 \times 0.288\text{mg/L} = 0.015\text{mg/L}$$

$$= \sqrt{0.00132^2 + 0.00149^2 + 0.0530^2 + 0.00651^2}$$

$$= 0.0534$$

合成標準不確かさ: 0.015mg/L

ステップ5:結果の表示

拡張不確かさ: $0.015\text{mg/L} \times 2 = 0.03\text{mg/L}$ (包含係数 $k=2$)

水中の鉛の濃度: $0.29\text{mg/L} \pm 0.03\text{mg/L}$ ($k=2$)

まとめ

不確かさ要因の概略

標準のもつ不確かさ・・・検量線標準液(希釈等)
校正による不確かさ・・・検量線により求めた濃度
試料測定の不確かさ・・・検量線縦軸のばらつき
その他・・・サンプリング、前処理等

社団法人日本分析化学会における不確かさ取り組み

各種セミナーにおける不確かさの講義
不確かさ講習会の開催
各種技能試験等による不確かさ評価