# ③ 分析値及び不確かさ計算手順説明書

## 1. はじめに

マイクロソフト Excel で不確かさを半自動計算できるようにしてあります。

sheet 名『不確かさ計算手順』 「Transatif Till ( and a constant of the co

<u>このソフトは、公益社団法人日本分析化学会が主催する「トレーサビリティと不確かさ理解の</u> ための分析 技能試験」にのみ用いることができるものです。それ以外の使用については、いか なる状況で発生した不具合に対しても責任は負いません。

#### 2. 不確かさ計算手順説明

各 sheet のいくつかのセルには、計算式を入れてあります。その計算式を上書き又は消去する と計算できなくなります。そのため、入力可能な範囲は、**青色**でセルを塗りつぶしてあります。 この**青いセル**のみに入力してください。念のため、使用する前に、このファイルをファイルごと コピーして使用することをお勧めします。

					公益社団法人 日本分析化学会 トレーサビリティ技能試験実行委員会							
不確か	さの計	算を始めます。										
	(1) shee	ıt名「upf」、「実験標準偏差の計算」、「us1」、「us3」、「多点検量線」、「2	点検量約	象」,「1 点検量線」	の 青色のセル に必要事項を入力してください。							
	Øshee											
概要	図12の不確かで安広で考慮する必要ながの411は、取扱にSheet石IU(取除/JのUD, UZ教記の場所に回答へ入りしてでい。											
	④以下の手順「1」「2」「3」「4」「5」「6」「7」「8」の説明に沿って計算を進めてください。											
	手順[1][2][6][7]は、必須ではありません。											
		手順「3」「5」は、必須です。各手順内のいずれかを選択し、データ入力を行ってください。										
	\$	手順[4」は「必須ですので」必要なデーなを入力してください。										
		于順じ山、取於結末で計算します。	1									
	千順	中零證明		(二字 生	中空							
	于加京	内谷说为		110 Torreet-	N#							
	1	全量ビベットと全量フラスコに水を分取し、質量測定することでそれぞれの実験標準偏差を計算する	⇒	実験標準偏差 の計算	必要に応じて使用する							
	2	測定試料を装置へ導入する前に希釈又は濃縮した場合の不確 かさを計算します。希釈・濃縮を行わない場合は、この部分の不 確かさは、「ゼロ」となるようにしてあります。	⇒	upf	分取量(全量ビベット)とメスアッブ(全量フラスコ)による相対標準 不確かさ計算							
		標準液の不確かさを計算します。3-1 又は3-2を選択してください。										
	3	3-1 原料標準液を購入しましたか?	$\rightarrow$	us1	us1-1(JCSS等の原料標準液を購入し使用)							
		3-2 純物質を溶解して原料標準液をつくりましたか?	$\rightarrow$	us1	us1-2(金属等から原料標準液を調製し、使用)							
	4	希釈調製された検量線標準液の濃度の不確かさを計算します。	3 の原料標準液を原料に中間原料標準液を希釈調製、さらに中間 原料標準液を希釈して、検量線標準液の濃度の不確かさを計算									
		検量線で求めた測定試料濃度の 不確かさを計算します 使用し	$\rightarrow$	多点検量線	検量線標準液が3濃度以上の場合							
	5	た検量線の種類を選択してください。		2 <u>点検量線</u>	検量線標準液が2濃度の場合							
→ 1点使星線 便星線標準液が1濃度の場合												
	6 ドリフトの影響を考慮する場合(上記概要③) → U(最終) U(の)個に作用ので確かさを入力します。考慮しない場合、空欄なください											
	7     その他の要素を考慮する場合(上記模要③)     ⇒     U(最終)     uzの欄に相対不確かさを入力します。考慮しない場合、空欄として ください。											
	8	最終的な試料の測定濃度とその拡張不確かさ(k=2)が計算されます。	⇒	U(最終)	原料標準液の種類(JoSS,使用者調製)、検量線の種類(多点、2 点、1点)ごとに表示されます。							
ご注意	載報	ちシート表紙 不確かさ計算手順 実験標準偏差の計算 upf u	ıs1 u	s3 多点検量線	2点検量線   1点検量線   U(最終)   分析方法など   3回再現測定結果							

<u>sheet 名『不確かさ計算手順』</u>

## 3. 試料の希釈又は濃縮を行い測定試料(装置に導入する状態)とする場合

sheet 名『upf』は、試料を分析計に導入する前に希釈や濃縮を行う場合や、酸分解等の前処理 による希釈や濃縮を行った場合の不確かさを計算します。青色のセルに各項目に対応する数値を 入力してください。セル D17 には試料分取・メスアップの相対不確かさが表示されます。この値 は sheet 名『U(最終)』に自動転送されます。

希釈、濃縮などを行わない場合は、この sheet のセル D10 を空欄にしてください。セル D10 が空欄の場合、試料分取・メスアップの相対不確かさセル D17 は、ゼロ(0) となるようにして あります。

		1					
項目	値						
全量ビベット容量 Vp1 (mL)		希釈操作等を行わない場合は空欄 使用した全重にヘット容重を入力					
全量ビベット 不確かさ(許容差) (mL)		JISなどから許容差を入力					
全量ビベットの繰り返しの実験標準偏差 (mL)		 全量ビベット分取のばらつき					
温度範囲 ±℃		試験室環境の温度のばらつきの温度範囲を入力					
全量フラスコ容量 (mL)		使用した全量フラスコ容量を入力					
全量フラスコ不確かさ(許容差) (mL)		JISなどから全量フラスコの許容差を入力					
全量フラスコの繰り返しの実験標準偏差 (mL)		←					
試料分取・メスアップの相対不確かさ	0						
sheet 名 『upf』							

## 4. 全量ピペットおよび全量フラスコの実験標準偏差を計算する場合

全量ピペットのばらつきを評価するために、全量ピペットで分取した量を天秤で測定し、その ときの質量のばらつきを全量ピペットの分取のばらつきとする場合、sheet 名『実験標準偏差の 計算』のセル C10~C29 に質量の測定データを入力してください。実験標準偏差が自動計算され ます。

全量フラスコについても全量ピペットと同様にメスアップのばらつきを評価する場合、sheet 名『実験標準偏差の計算』のセル G10~G29 に質量の測定データを入力してください。



なお、実験標準偏差の計算は、20回の繰り返しまでしか対応していません。

#### 5. 原料標準液

sheet 名『us1』では、中間原料標準液を調製するための原料標準液の不確かさを計算します。 青色のセルに各項目に対応する数値を入力してください。

原料標準液として①市販の標準液(JCSS の証明書付等)を購入し使用する場合、②使用者が金 属等を溶解して原料標準液を調製する場合、の2つに分けてあります。また、①の中で、証明書 に、不確かさではなく、精度の表記のある場合があるので、精度と不確かさに分けて計算できる ようにしてあります。セル G15、G22 又は G43 に表示された結果は、sheet 名『U(最終)』に自 動転送されます。

2種類の原料標準液を用いた場合には、H 列にその情報を入力し、不確かさを算出することが 出来ます。しかし、原則として G 列の"値 A"を使用してください。

в	С	D	E	F	G	н	I	J	К	L
	us 1-	■ 11(市販の(例えば、JCSS)標準液を使用した場合の標準液の不確かさ)								
		us1-1-1 原	料標準液の不確	かさ(証明書に濃度の信頼性が	入力してください。2系列分調製を行った場合(	 のみ"値B"を使	用してくださ	<u>.</u>		
				項目	値 A	値 B (2系列目の予備)	<b>[</b> 兌8月			
			標準	液濃度 Cs1(mg/L)			証明書から転記する			
			標準液の精	春度の表示値 us1(mg/L)			証明書から転記する			
			濃度の相	対不確かさ(us1-1-1)/Cs1			相対不確かさ(分率、無次元)			
		このセルの強は、シートus3の中国原料AIL2、ビートに33の中国原料AIL2、ビートus3の中国原料AIL2、ビートus3の中国原料AIL2、ビートus3の中国原料AIL2、シートus3の中国和AIL2、シートus3の中国原料AIL2、シートus3の中国和AIL2、シートus3の中国和AIL2、シートus3の中国和AIL2、シートus3の中国和AIL2、シートus3の中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中国和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300中和AIL2、シートus300h								
										されます
				項目	値 A	値 B (2系列目の予備)	i.jt <sup>0</sup> 月			
			標準	液濃度 Cs1(mg/L)			証明書からす。とする			
			標準液の拡張	不確かさの表示値 us1(mg/L)			調整 Main Sing Table			
		包含係数(k= )					証明書から転記する			
			濃度の相	対不確かさ(us1-1-2)/Cs1			相対不確かさ(分率、無次元)			
	このセルの値は、シートus3の中間原料AI に自動的に応送されます このセルの値は、シートus3の中間原料BI に自動的に応送されます									

<u>sheet 名『us1』</u>①市販の標準液を使用した場合

B	c	D	E	F	G	н	1	J	к	L	
	1-1eu	2(金属等から	肩等から標準限を作説した場合の標準限の不確かさ)								
						<u>基本的には「値A」から</u>	<u>а"∰8"</u> ≱	使用してく	<u>826</u>		
				項目	他人	値 日 (2系列目の予備)	說明				
			原料となる金属に関	見する不確かさ							
			純度			カタログから転記する (99.9 % なら 0.999 と入力すること)					
			練度に関する	5不確かさ要因(値)		=1一親度					
			金属の秤量に関す	る不確かさ							
			金属の質量 mg		秤量値を入力する						
		秤豊の標準備差 mg				撮り返し測定し際準備差を求める					
			天秤の不確	天秤の干確かさ mg カタログから転記する							
			全量フラスコのメス	ップに関する不確かさ							
		全量フラスコ容量 ml				使用した全量フラスコの容量を入力する					
			全量フラスコの許容差 ml				JISなどから転記する				
			全量フラスコ	メスアップのばらつき(ml)	Shee如支験課準偏差の計算』で得る。 Citalをアク						
			温度変化の影響	自勇					りで転送されます		
		試験室の温度変化(温度のばらつき)(℃)					試験空環境の温度のばられの温度範囲を入力				
			温度による0	林禰変化の影響 ℃−1	0.00021	0.00021	の体態張卒				
			調製した原料爆塑物	捜の濃度 mg/L			金属質量×純度÷全量フラスコ容量				
			濃度の相対不確か	ð(uə1-2)/Cə1			相対不確かさ(分卒、無次元)				
				CWERWER	P. S. — Lowest Main Infect (Mp) P	DW-TERMECILAT					

sheet 名『us1』 ②金属等を溶解して原料標準液を調製した場合

#### 6. 検量線標準液

#### 6.1 中間原料標準液(検量線標準液を希釈調製するための中間原料)

sheet 名『us3』では、原料標準液を希釈して中間原料標準液とし、さらに中間原料標準液を希 釈して検量線標準液を調製し、検量線標準液の濃度の不確かさを計算します。青色のセルに各項 目に対応する数値を入力してください。

まず、sheet の左部(左側の太枠内)を使って、原料標準液を希釈して中間原料標準液を調製 したときの、中間原料標準液の濃度の不確かさを計算します。ここでは、第1段目の希釈で、原 料標準液を原料に中間原料標準液1を調製し、さらに、第2段目の希釈で、中間原料標準液1を 原料に中間原料標準液2を調製する場合の計算を示しています。第2段目の希釈を行わない場合 は、セル23行目を空欄にすることで、第2段目の不確かさはゼロ(0)とし、第1段目までの希 釈である中間原料標準液1の不確かさが検量線標準液の濃度の不確かさに反映されます。



各濃度の検量線用標準液を調製するための中間原料標準液が2種類以上ある場合にも対応でき ます。ソフトの内容をよく確認し、必要な情報を入力してください。G列、H列、I列は原料標 準液が2つある時の予備として用意しています。原則としてD列、E列、F列を使用してくださ い。

#### 6.2 検量線標準液の濃度の不確かさ

次に、sheet 名『us3』の右部(右側の太枠内)を使って、中間原料標準液(1または2)を希釈し て検量線標準液を調製したときの、検量線標準液の濃度の不確かさを計算します。この sheet で は、多点検量線、2点検量線、1点検量線の3つのパターンに分けて表を作成してあります。青色 のセルに各項目に対応する数値を入力してください。

①多点検量線の場合、検量線標準液の濃度の不確かさは、sheet 名『U(最終)』に自動転送されま す。最も大きな不確かさを持つ検量線標準液の不確かさが反映されます。

②2 点検量線の場合、この sheet 『us3』の「検量線標準液濃度」と「検量線標準液濃度の不確か

さ」の値を sheet 名『2 点検量線』の「低濃度側検量線の濃度」又は「高濃度側検量線の濃度」

の「濃度」と「濃度の不確かさ」の入力欄に手入力してください。 ③1 点検量線の場合、この sheet 『us3』の「検量線標準液濃度」と「検量線標準液濃度の不確か

さ」の値を sheet 名『1 点検量線』の「検量線標準液の濃度」の「濃度」と「濃度の不確かさ」の入力欄に手入力してください。



<u>sheet 名『us3』</u>

## 7. 検量線から求めた濃度の不確かさ

## 7.1 多点検量線を用いた場合

sheet 名『多点検量線』を使って、3 点以上の検量線標準液から求めた検量線をもとに測定試料の濃度を求め、測定試料の濃度の不確かさを計算します。この表は、標準液の濃度 3~10 種類、 各標準液の測定の繰返し数 1~10 回に対応しています。

①セル C15 ~C24 に検量線標準液の濃度を入力します。3 濃度以上入力する必要があります。

②セル D15 ~M24 に検量線標準液を装置に導入した時の装置からの出力値を入力します。測定の繰返しは、標準液ごとに1回以上あれば計算が可能です。

③セル 015~024 に測定試料を装置に導入した時の装置からの出力値を入力します。

④セル G28 に測定試料の測定の繰り返し数が、セル G29 に測定試料の機器からの出力値の平均 値が表示されます。(内容を確認できます)

- ⑤セル G33 に計算された測定試料の濃度が表示されます。この値は sheet 名『U(最終)』に自動 転送されます。
- ⑤セル G34 に計算された測定試料の濃度の不確かさが表示されます。この値は sheet 名『U(最終)』 に自動転送されます。



sheet 名『多点検量線』

#### 7.2 2点検量線を用いた場合

sheet 名『2点検量線』を使って、2濃度の標準液から求めた検量線をもとに測定試料の濃度を 求め、測定試料の濃度の不確かさを計算します。

①セル E12,F12 に検量線標準液の濃度を入力します(Sheet 名『us3』から得られた値を手入力)。
 ②セル E13,F13 に検量線標準液の濃度の不確かさを入力します(Sheet 名『us3』から得られた値を
 手入力)。

③セル E18~27 に低濃度側検量線標準液を装置に導入した時の装置からの出力値を入力します。 ④セル F18~F27 に高濃度側検量線標準液を装置に導入した時の装置からの出力値を入力します。 ⑤セル G18~G27 に測定試料を装置に導入した時の装置からの出力値を入力します。

- ⑥セル F33 に計算された測定試料の濃度が表示されます。この値は sheet 名『U(最終)』に自動 転送されます。
- ⑦セル F34 に計算された測定試料の濃度の不確かさが表示されます。この値は sheet 名『U(最終)』 に自動転送されます。



sheet 名『2点検量線』

## 7.3 1点検量線を用いた場合

sheet 名『1 点検量線』を使って、1 濃度の標準液から求めた検量線をもとに測定試料の濃度を 求め、測定試料の濃度の不確かさを計算します。

①セル E14 に検量線標準液の濃度を入力します(Sheet 名『us3』から得られた値を手入力)。

②セル E15 に検量線標準液の濃度の不確かさを入力します (Sheet 名『us3』から得られた値を手入力)。

③セル E20~E29 に検量線標準液を装置に導入した時の装置からの出力値を入力します。

④セル F20~F29 に測定試料を装置に導入した時の装置からの出力値を入力します。

- ⑤セル F35 に計算された測定試料の濃度が表示されます。この値は sheet 名『U(最終)』に自動 転送されます。
- ⑥セル F36 に計算された測定試料の濃度の不確かさが表示されます。この値は sheet 名『U(最終)』 に自動転送されます。



sheet 名『1 点検量線』

#### 8. 試料の濃度とその不確かさ

#### 8.1 JCSS 標準液を使用した場合

sheet 名『U(最終)』を使用して、試料の濃度とその不確かさを計算します。多点検量線、2点検量線、1点検量線の3つのパターンに分けて表を作成してあります。

ここで入力が必要な部分は、ドリフトやその他を不確かさとして評価する部分です。ドリフト やその他を不確かさの要因としない場合は、空欄のままとします。

④多点検量線を使用した場合

試料の希釈又は濃縮に伴う不確かさ、原料標準液の濃度の不確かさ、検量線標準液の濃度(原料標準液の濃度分を除いた不確かさ)の不確かさ、検量線で求めた濃度の不確かさは、自動的に転送されます。これらの値から計算された、最終の試料濃度(セル C12)及び最終の試料濃度の拡張不確かさ(k=2)(セル C14)が表示されます。

②2 点検量線を使用した場合

試料の希釈又は濃縮に伴う不確かさ、原料標準液の濃度の不確かさ、検量線で求めた濃度の不 確かさは、自動的に転送されます。検量線標準液の濃度の不確かさは、検量線で求めた濃度の不 確かさに含まれています。これらの値から計算された、最終の試料濃度(セル C20)及び最終の 試料濃度の拡張不確かさ(k=2)(セル C22)が自動計算され、表示されます。

②1 点検量線を使用した場合

試料の希釈又は濃縮に伴う不確かさ、原料標準液の濃度の不確かさ、検量線で求めた濃度の不 確かさは、自動的に転送されます。検量線標準液の濃度の不確かさは、検量線で求めた濃度の不 確かさに含まれています。これらの値から計算された、最終の試料濃度(セル C28)及び最終の 試料濃度の拡張不確かさ(k=2)(セル C30)が自動計算され、表示されます。



sheet 名『U(最終)』 ①市販の標準液を使用した場合

#### 8.2 使用者が原料標準液を調製した場合

sheet 名『U(最終)』を使用して、試料の濃度とその不確かさを計算します。多点検量線、2点検量線、1点検量線の3つのパターンに分けて表を作成してあります。

ここで入力が必要な部分は、ドリフトやその他を不確かさとして評価する部分です。ドリフト やその他を不確かさの要因としない場合は、空欄のままとします。

③多点検量線を使用した場合

試料の希釈又は濃縮に伴う不確かさ、原料標準液の濃度の不確かさ、検量線標準液の濃度(原料標準液の濃度分を除いた不確かさ)の不確かさ、検量線で求めた濃度の不確かさは、自動的に転送されます。これらの値から計算された、最終の試料濃度(セル C39)及び最終の試料濃度の拡張不確かさ(k=2)(セル C41)が表示されます。

②2 点検量線を使用した場合

試料の希釈又は濃縮に伴う不確かさ、原料標準液の濃度の不確かさ、検量線で求めた濃度の不 確かさは、自動的に転送されます。検量線標準液の濃度の不確かさは、検量線で求めた濃度の不 確かさに含まれています。これらの値から計算された、最終の試料濃度(セル C47)及び最終の 試料濃度の拡張不確かさ(k=2)(セル C49)が自動計算され、表示されます。

②1 点検量線を使用した場合

試料の希釈又は濃縮に伴う不確かさ、原料標準液の濃度の不確かさ、検量線で求めた濃度の不確 かさは、自動的に転送されます。検量線標準液の濃度の不確かさは、検量線で求めた濃度の不確 かさに含まれています。これらの値から計算された、最終の試料濃度(セル C55)及び最終の試 料濃度の拡張不確かさ(k=2)(セル C57)が自動計算され、表示されます。



# 9. その他

# 9.1 分析方法に関するアンケート

sheet 名『分析方法など』 は、技能試験結果の解析を行なうためのアンケートです。回答例を 参考にお答えください。Q1~Q8 は各測定項目に共通の質問です。また、Q9 以降は Cd のみに関 する質問ですので、Cd を測定して結果をご報告された試験機関の方のみお答えください。

					U U	U					
8	設問番号	50.00 范又[3]	回答例	あなたの回答	回答例	あなたの回答					
9	Q1	あなたの試験所番号は何ですか?	238	238	238	238					
10	Q2	あなたが用いた分析機器は何ですか?	ICP-MS	IC P-MS	ICP-MS	ICP-MS					
11	Q3	その機器のメーカーは?	〇〇株式会社		〇〇株式会社	○○株式会社					
12	Q4	その機種名は?	ICP7000	ICP7000	ICP7000	ICP7000					
13	Q5	検量線用標準液*の調製に用いた標準液(原料標準液*)の成分とその濃度?	Fe 1000mg/L	Fe 100mg/L	Cd 1000mg/L	Cd 100mg/L					
14	Q6	それの標準液の製造メーカーは?	〇〇株式会社	○○株式会社	00株式会社	○○株式会社					
15	Q7	それは単成分標準液ですか?多成分混合標準液ですか?	単成分標準液	単成分標準液	単成分標準液	単成分標準液					
16	Q8	それはJCSS標準液ですか?JCSS標準液以外の標準液ですか?	JCSS	JCSS	JOSS	JOSS					
17	17 *: 検量線用標準液とは、装置に導入する標準液を示しています。その検量線用標準液を調製するための原料とする標準液は、原料標準液としています。液を調製するための原料とする標準液は、原料標準液としてい										
18	これ以降	の質問にはCdを測定した試験機関のみお答えください。(Cdだけに関した)	<b>育問です)</b>								
19	Q2でICP	ーAES(ICP-OES)と回答した方へ、質問いたします			-						
20	Q9	測定波長(nm)はいくつですか?			228.802	228.802					
21	Q2でICP	ーMSと回答した方へ、質問いたします			_						
22	Q10	測定質量数は、いくつですか?			111	111					
23	Q11	コリジョン・リアクションセルは使用しましたか?			使用した	使用した					
24	Q12	コリジョン・リアクションセルを使用した時のガスはなんですか?			水素	水素					
25	これ以降	は、共通の質問です。(ICP-AES(ICP-OES)および ICP-MSと回答した方	i)								
26	Q13	測定に用いた検量線用標準液はCd以外の成分も混合されていますか?(単 成分or多成分混合)			混合	混合					
27	Q14	(Q13で混合と回答した方)その標準液のCd以外の成分はなんですか?			Fe, Cr, Cu	Fel, Cr, Cu					
28	Q15	その標準液の酸の種類(液性)はなんですか?			硝酸	石肖酸					
29	できるだ	ナQ16,Q17でお答えください。Q18以降はQ16,Q17の根拠となる値をお尋	「能な限りお答えくたさい。	ねしますので、可能な限りお答えください。							
30	Cdの 測算	E試料に最も近い検量点における検量線標準液についてのみ、その液性に	ついて質問いた	します	ついて質問いたします						
31	設問番号	設問	回答例	あなたの回答	回答例	あなたの回答					
32	Q16	装置へ導入する時点(希釈した場合には希釈後)の検量線用標準液の酸(液性)の濃度は何 mal/L ですか?			0.1	0.1					
33	Q17	装置へ導入する時点(希釈した場合には希釈後)の測定試料の酸(液性)の 濃度は何 mol/L ですか?			0.1	0.1					
34					-						
	Q18	G17の検量線用標準液を調製するための原料標準液の酸(液性)の濃度は、 何 mol/L ですか?			0.1	0.1					
14 4	(4・) 用人不確かさ計算手順人urf人実験標準偏差の計算人urf人usA人多点換量線人1点換量線人1(最終)入分析方法など人3回再現測(3)										
1	shee	sheet 名『分析方法など』 測定項目 Fe(Cr、Cu も同様)の場合(左)    Cd の場合(右)									

## 9.2 3回再現測定結果

sheet 名『3回再現測定結果』は、時間又は日を変えて3回測定した結果を入力してください。