

定量計算の基礎

分析値の信頼性を確保する不確かさ算出 ～ガスクロマトグラフィー通則の解説について～

国立研究開発法人産業技術総合研究所

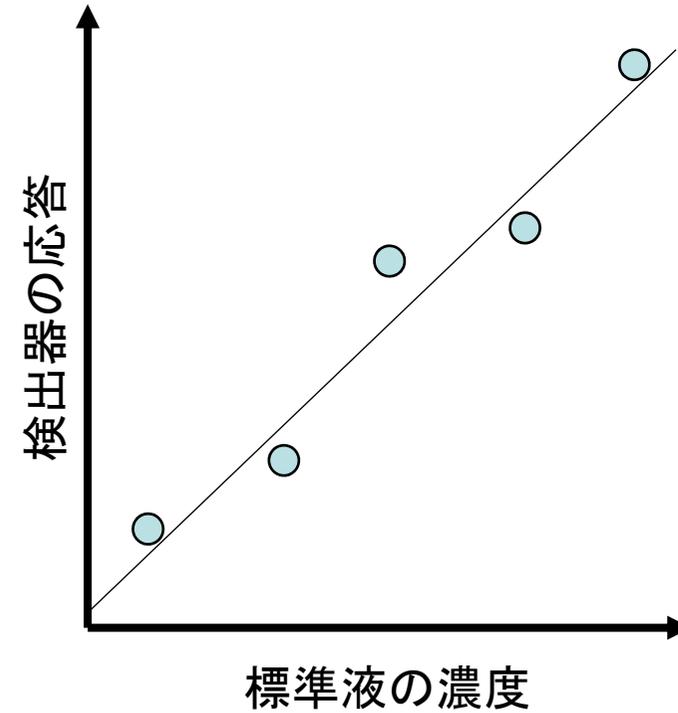
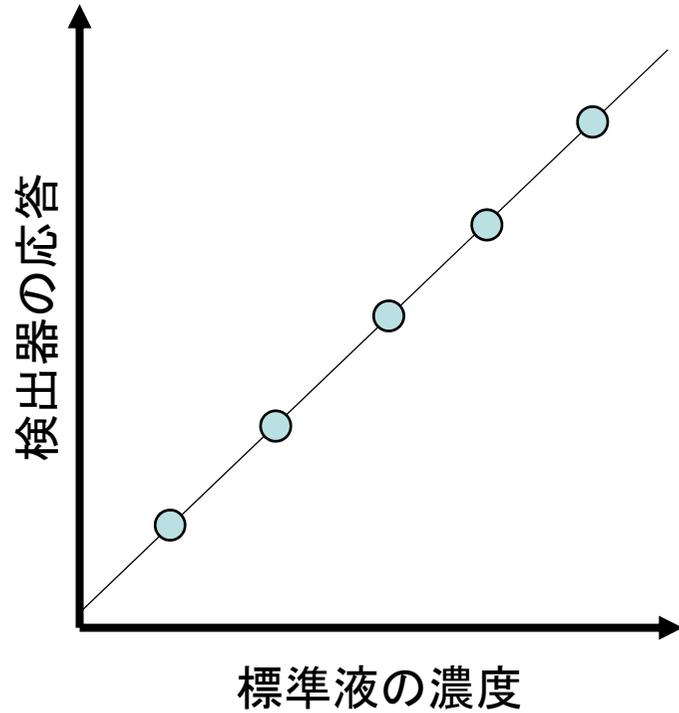
渡邊卓朗

はじめに

- 分析値の信頼性を確保するには、信頼性の高い標準物質を利用して検量線を作成し、それをを用いて定量する必要がある。
- 同時に作成した検量線の質を評価して、定量結果に反映(不確かさを付与)する事も必要である。
- どのように定量計算を行い、不確かさを評価すればよいか、本講演では、JIS K 0114 ガスクロマトグラフィー通則 解説 5.で述べられている方法について、紹介する。

※ 本講演資料は、JIS K 0114:2012 ガスクロマトグラフィー通則 解説5.の記載を引用して作成している。

当該解説では検量線作成時の測定の不確かさ評価が抜けています。
これに関連して講演資料を補足・修正しましたので、該当箇所を赤色で示します



○ 検量線の質を評価すれば・・・

不確かさ小

不確かさ大

測定値の不確かさが算出まで

- 標準液の調製、その濃度値及びその不確かさの算出
- 検量線の作成及びその検量線の質の評価
- 未知試料の測定、測定値及びその不確かさの算出

標準液の調製、 その濃度値及びその不確かさの算出

- 検量線を作成するために用いられる標準液は、不確かさが付与されているものを使用することが望ましい。
- しかし、そのような標準液が入手できない場合には、使用者が標準液を調製しその濃度値及びその不確かさを算出すればよい。

標準液調製時に使用する溶質(原料)の 純度及びその不確かさの算出

- 標準液調製時に使用する原料の純度に関する情報について、使用者に与えられているものの種類は、大きく分けて次の三つである。
 - － 純度及びその不確かさの表記があるもの(例:NMIJ CRMなどの認証標準物質)
 - － “純度:xx.x %以上”などといった表記のあるもの(例:製造業者保証値記載の試薬)
 - － 純度及び不純物に関する情報がないもの

純度及びその不確かさの 表記があるもの

- 認証標準物質のように純度値及びその不確かさが表記されているものについては、その値を使用する。
- ただし、付与されている値の単位が異なっている場合があるので、注意する。
- 単位が異なっている場合には、使用者が自身の責任において単位変換を行う必要がある。

“純度：xx.x%以上”などといった 表記のあるもの

- 市販の試薬のように、製造業者が保証する純度値などの表記があるものについては、その表記から得られる情報を用いて、原料の純度及びその不確かさを推定する。
- 純度値を推定する際には、表記されている純度値を、その原料の純度の中心値、すなわち純度値として使用する。
 - “純度98.0 %以上”と表記されていた場合、純度値は98.0 %
- 純度の情報から見積られる不確かさ及び不純物の情報から見積られる不確かさをそれぞれ推定し、これらの不確かさを合成することによって原料の純度の不確かさを見積る。

純度の情報から見積られる不確かさ

- 表記されている純度 x を原料の純度の中心値とし、最大値を1 (100 %)とする。
- 原料の純度の中心値と最小値の範囲は、最大値と中心値までの範囲と同じであるとすると、

原料の純度の最大値: 1 (100%)

原料の純度の中心値: x

原料の純度の最小値: $x - (1 - x) = 2x - 1$

- この中での分布がく(矩)形分布であるとみなして、純度の情報から見積られる不確かさ $u(x_p)$ を見積る。

$$u(x_p) = \frac{1 - (2x - 1)}{2\sqrt{3}} = \frac{2 - 2x}{2\sqrt{3}} = \frac{1 - x}{\sqrt{3}}$$

不純物の情報から見積られる不確かさ

- 表記されている純度 x 及びその純度の評価方法を確認する。
- 合わせて表記されている不純物 i の濃度 x_i とその評価方法を確認する。
- 原料の純度の評価方法を用いて不純物 i の評価を行うことができない場合には、原料の純度の評価において不純物 i の評価が行われていないものとみなし、不純物 i が含まれていることによる不確かさ u_i を見積る。
- 原料に表記されている不純物 i を不純物 i の濃度の中心値とし、最小値を0とする。
- 不純物 i の濃度の中心値と最大値との範囲は、最小値と中心値までの範囲と同じであるとする。

- 不純物 i の濃度の範囲は、
 - 不純物 i の濃度の最大値： $2x_i$
 - 不純物 i の濃度の中心値： x_i
 - 不純物 i の濃度の最小値： 0
- この中での分布がく(矩)形分布であるとみなして、不純物 i の濃度の標準不確かさ $u(x_i)$ を見積る。

$$u(x_i) = \frac{2x_i}{2\sqrt{3}} = \frac{x_i}{\sqrt{3}}$$

- 全ての不純物 i の濃度の不確かさを見積り、それらを合成することによって、不純物の情報から見積られる不確かさ $u(x_{ip})$ を見積る。

$$u(x_{ip}) = \sqrt{\sum u^2(x_i)}$$

原料の純度の不確かさの算出

- 純度の情報から見積られる不確かさと不純物の情報から見積られる不確かさを合成することによって、原料の純度の不確かさ $u(x)$ を見積る。

$$u(x) = \sqrt{u^2(x_p) + u^2(x_{ip})}$$

- なお、この純度の不確かさの算出方法には、不確かさをより小さく見積ってしまうリスクがある。
- 原料の純度の不確かさ $u(x)$ が1%未満であった場合、特別な理由がない限り、不確かさの値を1%に切り上げたほうがよい。

試薬純度の不確かさの見積もり例(1)

- 試薬に表記されている純度が99.0%であり、不純物の情報が記載されていない場合

- 純度の情報から見積られる不確かさ $u(x_p)$ は、

$$u(x_p) = \frac{1-x}{\sqrt{3}} = \frac{1-0.990}{\sqrt{3}} = 0.58 \times 10^{-2}$$

- 不純物の情報が表記されていない試薬であるので、不純物の情報から見積られる不確かさ $u(x_{ip})$ を0とする。
- この試薬の純度の標準不確かさ $u(x)$ は、見積られたそれぞれの不確かさを合成することによって求めることができる。

$$u(x) = \sqrt{u^2(x_p) + u^2(x_{ip})} = \sqrt{(0.58 \times 10^{-2})^2 + 0^2} = 0.58 \times 10^{-2} = 0.58 \%$$

- 得られた値は1%未満であるため、1%に切り上げる。

$$\therefore u(x) = 0.01 = 1 \%$$

試薬純度の不確かさの見積もり例(2)

- 以下の表に示すような純度及び不純物情報をもつ試薬Aの場合

成分	濃度
純度 (GC-FID)	>97.0%
水	<1.0%
酸 (HClとして)	<0.05%
不純物B (GC-FID)	<2.0%

- 不純物Bの濃度の評価方法は、物質Aの純度の評価方法と同じであるので、物質Aの純度の評価及び不純物Bの濃度の評価は同時に行われているものとみなすことができる。
- 水及び酸の濃度はGC-FIDを用いて評価することができないので、これらの不純物に由来する不確かさを見積る必要がある。

- 純度の情報から見積られる不確かさは、

$$u(x_p) = \frac{1-x}{\sqrt{3}} = \frac{1-0.970}{\sqrt{3}} = 1.73 \times 10^{-2}$$

- 不純物の情報から見積られる不確かさは、

$$u(x_{water}) = \frac{x_{water}}{\sqrt{3}} = \frac{0.010}{\sqrt{3}} = 5.77 \times 10^{-3}$$

$$u(x_{acid}) = \frac{x_{acid}}{\sqrt{3}} = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 2.89 \times 10^{-3}$$

$$u(x_{ip}) = \sqrt{\sum u^2(x_i)} = \sqrt{(5.77 \times 10^{-3})^2 + (2.89 \times 10^{-3})^2} = \sqrt{4.16 \times 10^{-5}} = 6.45 \times 10^{-3}$$

- この試薬の純度の標準不確かさ $u(x)$ は、見積られたそれぞれの不確かさを合成することによって求めることができるので、

$$\begin{aligned} u(x) &= \sqrt{u^2(x_p) + u^2(x_{ip})} = \sqrt{(1.73 \times 10^{-2})^2 + (6.45 \times 10^{-3})^2} = \sqrt{3.41 \times 10^{-4}} = 1.85 \times 10^{-2} \\ &= 1.85\% \end{aligned}$$

純度又は不純物に関する情報が 無い試薬を使用する場合

- 純度が確保された標準物質が入手できない場合、不確かさの見積りは、以下の表に示す評価方法を複数組み合わせるか、又は一つの方法を選択して行う。

差数法
面積百分率法
修正面積百分率法
示差走査型熱量計(DSC)等による凝固点降下法
定量NMRによる方法

- 純度を評価した際には、採用した評価方法の選択理由又は基準を示す。
- 不確かさをより小さく見積ってしまうリスクがあるので、適切な不確かさを含むように留意する。

標準液調製のために使用する溶媒について

- 標準液調製のために使用する溶媒は、分析種を不純物として含まないものを使用する。
- 分析種が不純物として含まれている溶媒を用いる場合、その不純物の濃度を推定し、その推定濃度に1 000を乗じた濃度値以上の標準液調製だけに使用する。

例：濃度1 $\mu\text{g/L}$ のベンゼン標準液を調製する場合には、用いる溶媒に含まれるベンゼンの濃度は1 ng/L 未満でなければならない。

検量線の作成及びその検量線の質の評価

- 水素炎イオン化検出器 (FID) や熱伝導度検出器 (TCD) は、測定対象化合物の物質質量に比例した応答、すなわち、検量線は直線である。
- n 番目の標準物質の濃度を x_n 、 n 番目の標準物質に対する分析機器の応答値を y_n とすると、作成された検量線の式は、

$$y=a+bx \quad (\text{式1})$$

ここで、 a :作成した検量線の y 切片

b :作成した検量線の傾き

濃度と応答値との真の関係式の推定

- 濃度と応答値との真の関係式を推定するために、最小二乗法を使用する。
- 標準物質の濃度及び分析機器の応答値はそれぞれ不確かさをもっているが、この場合の完全な最小二乗法の取扱いは、非常に複雑な表現が必要となる。
- それゆえ、特別な理由がない限りは、**不確かさが含まれない条件**、すなわち一般的によく知られている最小二乗法を用いて、検量線の式を推定する。
 - 定量値の不確かさを推定した後に、標準物質の濃度の不確かさと**標準物質を測定したときの不確かさ(検量線作成時の分析機器応答値の不確かさ)**を合成する。

濃度と応答値との真の関係式の推定

- 最小二乗法を用いて切片 a 及び傾き b を求めると、

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_n^2 \sum_{i=1}^n y_n - \sum_{i=1}^n x_n \sum_{i=1}^n x_n y_n}{n \sum_{i=1}^n x_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_n \right)^2} \quad (\text{式2})$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_n y_n - \sum_{i=1}^n x_n \sum_{i=1}^n y_n}{n \sum_{i=1}^n x_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_n \right)^2} \quad (\text{式3})$$

切片及び傾きそれぞれの標準誤差の推定

- a 及び b それぞれの標準誤差を $s_n(a)$ 、及び $s_n(b)$ とすると、

$$s_n(a) = \sqrt{\frac{\left\{ n \sum_{i=1}^n y_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_n \right)^2 - \frac{\left[n \sum_{i=1}^n x_n y_n - \sum_{i=1}^n x_n \sum_{i=1}^n y_n \right]^2}{n \sum_{i=1}^n x_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_n \right)^2} \right\} \sum_{i=1}^n x_n^2}{n(n-2) \left[n \sum_{i=1}^n x_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_n \right)^2 \right]}} \quad (\text{式4})$$

$$s_n(b) = \sqrt{\frac{\left\{ n \sum_{i=1}^n y_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_n \right)^2 - \frac{\left[n \sum_{i=1}^n x_n y_n - \sum_{i=1}^n x_n \sum_{i=1}^n y_n \right]^2}{n \sum_{i=1}^n x_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_n \right)^2} \right\}}{(n-2) \left[n \sum_{i=1}^n x_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_n \right)^2 \right]}} \quad (\text{式5})$$

切片及び傾きそれぞれの標準不確かさの推定

- 切片 a 及び傾き b それぞれの標準誤差に由来する標準不確かさ $u(a)$ 及び $u(b)$ は、それぞれく(矩)形分布を仮定し、標準誤差を $\sqrt{3}$ で除することによって推定することができる。

$$u(a) = \frac{s_n(a)}{\sqrt{3}} \quad (\text{式6})$$

$$u(b) = \frac{s_n(b)}{\sqrt{3}} \quad (\text{式7})$$

未知試料の測定, 測定値及びその不確かさの算出

- 未知試料に対する分析機器の応答 y' が得られたとき、検量線を用いて未知試料の濃度 x' を推定すると、

$$x' = \frac{y' - a}{b} \quad (\text{式8})$$

未知試料の濃度の不確かさの推定

- このときの x' の標準不確かさ $u(x')$ を見積るためには、

$$\begin{aligned}
 u(x') &= \sqrt{\left(\frac{\partial x'}{\partial y'}\right) \cdot u^2(y') + \left(\frac{\partial x'}{\partial a}\right)^2 \cdot u^2(a) + \left(\frac{\partial x'}{\partial b}\right)^2 \cdot u^2(b)} \\
 &= \sqrt{\left(\frac{1}{b}\right) \cdot u^2(y') + \left(-\frac{1}{b}\right)^2 \cdot u^2(a) + \left(-\frac{y'-a}{b^2}\right)^2 \cdot u^2(b)}
 \end{aligned}
 \tag{式9}$$

- また、 x' の相対標準不確かさ $u_{rel}(x')$ を見積るためには、

$$u_{rel}(x') = \frac{u(x')}{x} \tag{式10}$$

※ これで、終わりではない！

- 一般的によく知られている最小二乗法では、検量線の作成のために使用された標準物質の濃度の不確かさと標準物質を測定したときの不確かさ(検量線作成時の分析機器応答値の不確かさ)を、ゼロと仮定。
- そのため、この検量線を用いて得られた定量値の不確かさには、標準物質の濃度の不確かさと標準物質を測定したときの不確かさが含まれていない。
- 簡易的に標準物質の濃度の不確かさを推定する場合には、
 - 検量線の作成に使用された標準物質全てについて、濃度値 C_n 及びその標準不確かさ $u(C_n)$ を用いて濃度値の相対標準不確かさ $u_{rel}(C_n)$ を求める。
 - 得られた各 $u_{rel}(C_n)$ の中で最も大きな値を、検量線の作成のために使用された標準物質の濃度の相対標準不確かさ $u_{rel}(C)$ であるとみなす。
 - 検量線の作成では標準物質毎に繰り返し測定を行って分析機器の応答値を得ているので、それぞれについて応答値の平均値 y_n 及びその標準不確かさ $u(y_n)$ を用いて応答値の相対標準不確かさ $u_{rel}(y_n)$ を求める。
 - 得られた各 $u_{rel}(y_n)$ の中で最も大きな値を、標準物質を測定したときの相対標準不確かさ $u_{rel}(y)$ であるとみなす。

- 検量線を用いて未知試料の濃度 x' を推定した際の濃度値の相対標準不確かさ u_{rel} は、式10で求めた x' の相対標準不確かさ $u_{rel}(x')$ と検量線の作成のために使用された標準物質の濃度の相対標準不確かさ $u_{rel}(C)$ 及び標準物質を測定したときの相対標準不確かさ(検量線作成時の分析機器応答値の相対標準不確かさ) $u_{rel}(y)$ を合成したものであるので、

$$u_{rel} = \sqrt{u_{rel}^2(x') + u_{rel}^2(C) + u_{rel}^2(y)} \quad (\text{式11})$$

したがって、

$$u = x' \cdot u_{rel} \quad (\text{式12})$$

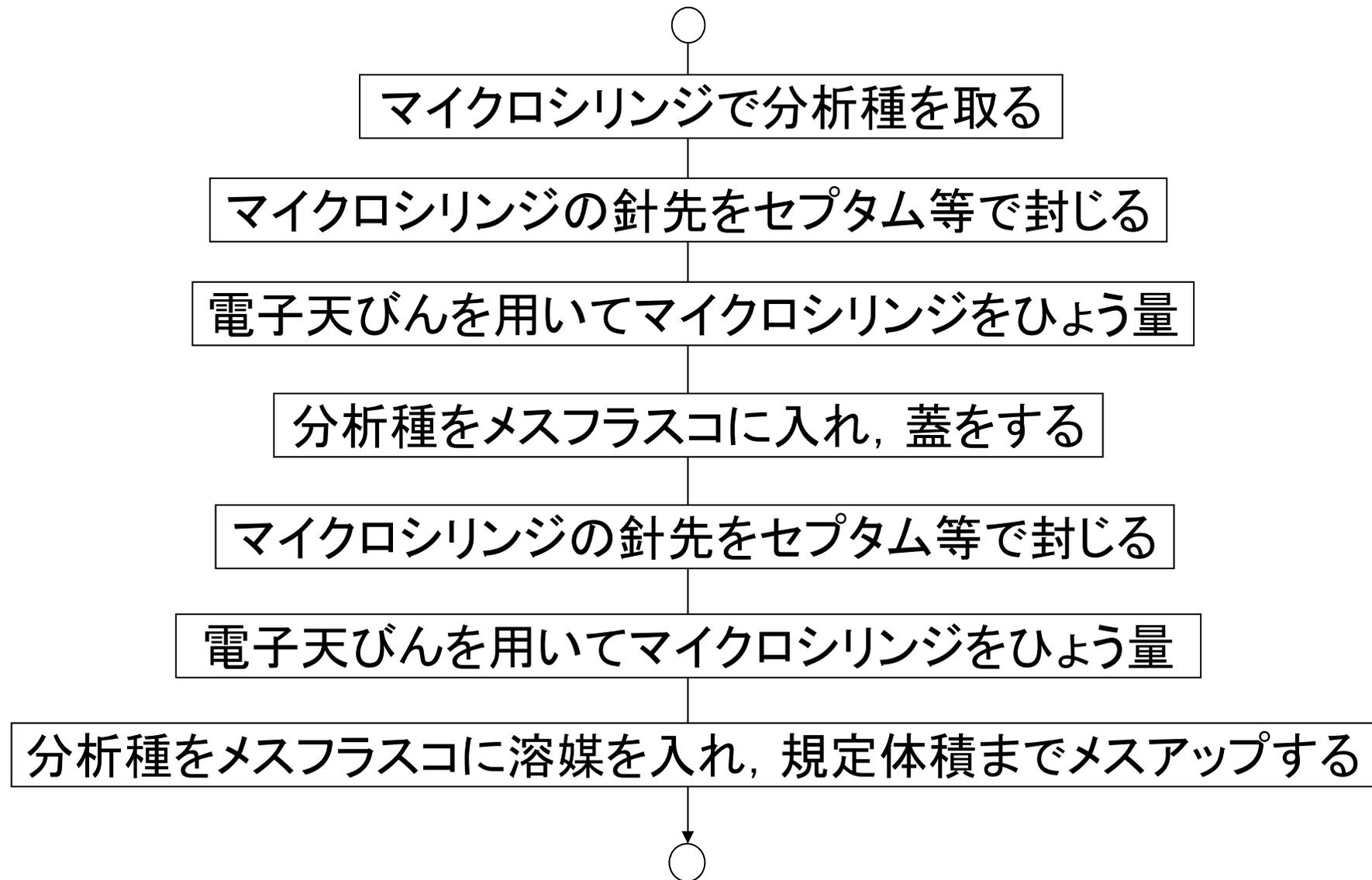
標準液の調製における 濃度及び不確かさの計算例

- マイクロシリンジ、全量フラスコ及び電子天びん(秤)を用いた調製法について例を示す。

[使用機器]

- 電子天びん: 最小表示が0.1 mg、繰返しの標準偏差が0.3 mg、直線性が ± 0.3 mg
- マイクロシリンジ: 最大1 mL、質量が30 g前後のもの
- 全量フラスコ: 規定体積1 000 mL、許容誤差 ± 0.4 mL
- 分析種: 1-オクタノール (純度98.0 %、標準不確かさ: 1.15 %)
- 溶媒: ヘキサン (溶媒中に含まれる分析種の濃度は、1 $\mu\text{g/L}$ 未満のもの)

調製操作の流れ



- この調製操作で得られる標準液の濃度 C は、

$$C = x \cdot \frac{m}{V} = x \cdot \frac{m_b - m_a}{V} \quad (\text{式13})$$

ここで、

C : 調製された標準液の濃度 (g/L)

x : 分析種の純度 (kg/kg)

V : 溶媒の体積 (L), すなわち全量フラスコの規定体積

m : 分析種の質量 (g) で、全量フラスコに分析種を入れる前にひょう量されたマイクロシリンジの質量 m_a と入れた後にひょう量されたマイクロシリンジの質量 m_b の差

- マイクロシリンジを用いて分析種である1-オクタノールをとり、そのマイクロシリンジを電子天びんで10回ひょう量。

	ゼロ点 (g)	溶質を取った後のマイクロシリンジの天びん指示値 (g)	溶質を取った後のマイクロシリンジの質量 (g)
1	0.000 0	30.156 8	30.156 8
2	0.000 0	30.157 4	30.157 4
3	-0.000 1	30.157 2	30.157 3
4	0.000 0	30.156 9	30.156 9
5	0.000 0	30.155 8	30.155 8
6	0.000 0	30.157 7	30.157 7
7	0.000 1	30.156 6	30.156 5
8	0.000 1	30.156 5	30.156 4
9	-0.000 1	30.158 1	30.158 2
10	-0.000 1	30.157 3	30.157 4
平均値	-0.000 01		30.157 04
標準偏差	0.000 07		0.000 70

- 得られた結果から、分析種を取った後のマイクロシリンジの質量 m_b は30.157 0 gである。

- このひょう量における不確かさ要因は、

項目	値	タイプ	標準不確かさ
天びんの繰返し性	0.3 mg	B	0.17 mg
天びんの直線性	±0.3 mg	B	0.17 mg
天びん変動実測 (ゼロ点)		A	0.02 mg
天びん変動実測 (マイクロシリンジ)		A	0.22 mg

- 以上の不確かさ要因を合成したものが、 m_b の標準不確かさである $u(m_b)$ であるので、

$$u(m_b) = \sqrt{(0.17)^2 + (0.17)^2 + (0.02)^2 + (0.22)^2} = 0.33 \text{ mg}$$

- 全量フラスコ内に分析種を入れた後のマイクロシリンジの質量についても同様にひょう量し、質量 m_a 及びその標準不確かさ $u(m_a)$ を求めると、

$$m_a = 30.0575 \text{ g}$$

$$u(m_a) = 0.32 \text{ mg}$$

- 全量フラスコ内に入れられた分析種の質量 m は、 m_b と m_a との差であるので、

$$m = m_b - m_a = 30.157\ 0 - 30.057\ 5 = 0.099\ 5\ \text{g}$$

- 質量 m の合成標準不確かさは、不確かさの伝播則に従って計算するので、

$$\begin{aligned} u(m) &= \sqrt{\left(\frac{\partial m_b}{\partial m}\right)^2 \cdot u^2(m_b) + \left(\frac{\partial m_a}{\partial m}\right)^2 \cdot u^2(m_a)} = \sqrt{u^2(m_b) + u^2(m_a)} \\ &= \sqrt{(0.33)^2 + (0.32)^2} = 0.46\ \text{mg} = 0.000\ 46\ \text{g} \end{aligned}$$

- 式13を用いて調製した標準液の濃度 C を求めると、

$$C = x \cdot \frac{m}{V} = 0.980 \times \frac{0.099\ 5}{1.000} = 0.097\ 54\ \text{g/L} = 97.54\ \text{mg/L}$$

- 全量フラスコの許容誤差は、タイプBの不確かさ要因
- く(矩)形分布を仮定し、その値を $\sqrt{3}$ で除した値が、その不確かさ要因の標準不確かさとなるので、

$$u(V) = \frac{0.4}{\sqrt{3}} = 0.23\text{mL} = 0.000\ 23\ \text{L}$$

- 濃度 C の合成標準不確かさ $u(C)$ は、不確かさの伝播則に従って計算するので、

$$\begin{aligned} u(C) &= \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial C}\right)^2 \cdot u^2(x) + \left(\frac{\partial m}{\partial C}\right)^2 \cdot u^2(m) + \left(\frac{\partial V}{\partial C}\right)^2 \cdot u^2(V)} \\ &= \sqrt{\left(\frac{m}{V}\right)^2 \cdot u^2(x) + \left(\frac{x}{V}\right)^2 \cdot u^2(m) + \left(-\frac{x \cdot m}{V^2}\right)^2 \cdot u^2(V)} \\ &= \sqrt{(0.099\ 5)^2 \cdot (0.011\ 5)^2 + (0.980)^2 \cdot (0.000\ 46)^2 + (-0.097\ 5)^2 \cdot (0.000\ 23)^2} \\ &= 0.001\ 23\ \text{g/L} = 1.23\ \text{mg/L} \end{aligned}$$

標準液の濃度及びその不確かさ

	標準液 1	標準液 2	標準液 3	標準液 4	標準液 5
濃度値 C_n (mg/L)	97.54	202.57	300.34	397.86	489.92
濃度値の標準不確かさ $u(C_n)$ (mg/L)	1.23	1.37	1.49	1.57	1.94
濃度値の相対標準不確かさ $u_{rel}(C_n)$	1.26 %	0.68 %	0.50 %	0.39 %	0.40 %

- 上に示すような標準液を調製し、検量線作成のために使用。
- 調製した標準液のうち、濃度値の相対標準不確かさが最も大きいのは標準液1の1.26 %である。
- よって、検量線の作成のために使用された標準物質の濃度の相対標準不確かさ $u_{rel}(C)$ は、1.26 % である。

標準液の測定結果

	標準液1	標準液2	標準液3	標準液4	標準液5
	99 231	202 578	303 633	395 963	492 477
	97 593	200 711	302 568	397 198	494 499
	98 998	204 055	304 219	398 396	495 222
	96 296	203 194	301 111	394 122	491 024
平均値	98 030	202 635	302 883	396 420	493 306
標準偏差	1 363	1 418	1 365	1 826	1 914
標準不確かさ	682	709	682	913	957
相対標準不確かさ	0.70%	0.35%	0.23%	0.23%	0.19%

- 上記の結果を用いて式1の切片 a 及び傾き b を、最小二乗法を用いて推定する。
- 各標準液を繰り返し測定した結果、標準物質を測定したときの相対標準不確かさ(検量線作成時の分析機器応答値の相対標準不確かさ)が最も大きいのは標準液1の0.70%である。
- よって、標準物質を測定したときの相対標準不確かさ $u_{rel}(y)$ は、0.70%である。

- 式2及び式3を用いて切片 a 及び傾き b を推定すると

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_n^2 \sum_{i=1}^n y_n - \sum_{i=1}^n x_n \sum_{i=1}^n x_n y_n}{n \sum_{i=1}^n x_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_n \right)^2} = -2.59 \times 10^2$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_n y_n - \sum_{i=1}^n x_n \sum_{i=1}^n y_n}{n \sum_{i=1}^n x_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_n \right)^2} = 1.00 \times 10^3$$

- 切片 a 及び傾き b のそれぞれの標準誤差 $s_n(a)$ 、 $s_n(b)$ は、式4及び式5を用いて推定することができるので、

$$s_n(a) = \sqrt{\frac{\left\{ n \sum_{i=1}^n y_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_n \right)^2 - \frac{\left[n \sum_{i=1}^n x_n y_n - \sum_{i=1}^n x_n \sum_{i=1}^n y_n \right]^2}{n \sum_{i=1}^n x_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_n \right)^2} \right\} \sum_{i=1}^n x_n^2}{n(n-2) \left[n \sum_{i=1}^n x_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_n \right)^2 \right]}} = 2.24 \times 10^3$$

$$s_n(b) = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n y_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_n \right)^2 - \frac{\left[n \sum_{i=1}^n x_n y_n - \sum_{i=1}^n x_n \sum_{i=1}^n y_n \right]^2}{n \sum_{i=1}^n x_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_n \right)^2}}{(n-2) \left[n \sum_{i=1}^n x_n^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_n \right)^2 \right]}} = 6.82$$

- 検量線の切片 a 及び傾き b の標準誤差に由来する不確かさは、式6及び式7を用いて推定すると

$$u(a) = \frac{S_n(a)}{\sqrt{3}} = \frac{2.24 \times 10^3}{\sqrt{3}} = 1.29 \times 10^3$$

$$u(b) = \frac{S_n(b)}{\sqrt{3}} = \frac{6.82}{\sqrt{3}} = 3.94$$

濃度未知試料の測定

- 検量線作成時と同条件にて濃度未知試料中の分析種である1-オクタノールの測定を行い、

	未知試料
	182 495
	181 967
	183 381
	179 644
平均値	181 872
標準偏差	1 596

- 未知試料中の分析種に対する分析機器の応答 y' は181 872、応答 y' の標準不確かさ $u(y')$ は応答 y' の標準偏差を測定回数の平方根で除した値なので、

$$u(y') = 1\,596 / \sqrt{4} = 798$$

濃度未知試料中分析種の濃度の推定

- 作成された検量線の式8を用いて未知試料中の分析種の濃度 x' を推定すると、

$$x' = \frac{y' - a}{b} = \frac{181872 - (-2.59 \times 10^2)}{1.00 \times 10^3} = 182$$

推定した濃度値の不確かさ計算

- 作成された検量線を用いて未知試料中の分析種の濃度 x' を推定した際の濃度値の標準不確かさ u は、式9、式10、式11及び式12から、

$$\begin{aligned}
 u(x') &= \sqrt{\left(\frac{\partial x'}{\partial y'}\right)^2 \cdot u^2(y') + \left(\frac{\partial x'}{\partial a}\right)^2 \cdot u^2(a) + \left(\frac{\partial x'}{\partial b}\right)^2 \cdot u^2(b)} \\
 &= \sqrt{\left(\frac{1}{b}\right)^2 \cdot u^2(y') + \left(-\frac{1}{b}\right)^2 \cdot u^2(a) + \left(-\frac{y'-a}{b^2}\right)^2 \cdot u^2(b)} \\
 &= \sqrt{\left(\frac{1}{1.00 \times 10^3}\right)^2 \cdot 798^2 + \left(-\frac{1}{1.00 \times 10^3}\right)^2 \cdot (1.29 \times 10^3)^2 + \left(-\frac{181872 - 2.59 \times 10^2}{(1.00 \times 10^3)^2}\right)^2 \cdot 3.94^2} \\
 &= 1.68
 \end{aligned}$$

$$u_{rel}(x') = \frac{u(x')}{x} = \frac{1.68}{182} = 0.00923 = 0.92\%$$

$$u_{rel} = \sqrt{u_{rel}^2(x') + u_{rel}^2(C) + u_{rel}^2(y)} = \sqrt{(0.92\%)^2 + (1.26\%)^2 + (0.70\%)^2} = 1.71\%$$

$$u = x' \cdot u_{rel} = 182 \times 1.71\% = 3.11 \text{ mg/L}$$

- 約95 %の信頼の水準をもつと推定される区間を求める場合には、得られた合成標準不確かさ及び包含係数 $k=2$ から決定される拡張不確かさ U を導けばよいので、

$$U = k \cdot u(x') = 2 \cdot 3.11 = 6.22 \text{ mg/L}$$

- 濃度値の桁に合わせて拡張不確かさの端数を切り上げると、

$$U = 7 \text{ mg/L}$$

- 以上から、未知試料中の分析種(1-オクタノール)の濃度値及びその拡張不確かさは、

$$(182 \pm 7) \text{ mg/L}$$

注:説明のために途中のいくつかの時点で数値を丸めているので、表計算ソフトウェア等を用いて計算した結果とは異なる。

終わりに

- 分析値の不確かさを表現するにはどのように計算すればよいか、検量線の質を評価してどのように不確かさを付与すればよいか、JIS K 0114 ガスクロマトグラフィー通則 解説 5.で述べられている方法について、紹介した。