

フレーム原子吸光分析における不確かさの見積もり

Estimation of the uncertainty for flame atomic absorption spectrometry

はじめに

Introduction

分析値の信頼性を評価するために「不確かさ」という考え方が導入されて、用いられつつあります。ここでは、フレーム原子吸光分析の不確かさの計算例として、ミネラル水中のカルシウム分析をご紹介します。

不確かさの考え方やさまざまな例での計算方法、測定データの統計的な処理方法などについては、最後に記載した文献をご参照ください。

測定方法

Measurement procedure

測定方法の概要は以下のとおりです。

今回は、ミネラル水を10倍（10mL/100mL）に希釈して測定溶液としました。

測定は検量線法で行ないました。

標準液は、市販の1000 μ g/mL（以下ppmと記します）標準液を100倍（5mL/50mL 5mL/50mL）に希釈して10ppm溶液を作成しました。これをさらに希釈して、0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0ppmの6点を作成して検量線用標準溶液としました。

測定の繰返し回数は、すべて1回としました。

測定溶液および標準溶液のすべてに、塩酸が1%とラントランが0.1%になるように添加しました。

不確かさを生じる要因について

Uncertainty sources

今回、見積もった、不確かさを以下に示します。

実試料の希釈に伴う不確かさ（メスフラスコ、ホールピペットの公差、熟練度などによる）

1000ppm標準液の不確かさ

1000ppmから作成した10ppm標準液の不確かさ（メスフラスコ、ホールピペットの公差、熟練度などによる）

測定に伴う不確かさ

これら以外に、温度の違いによる体積の変化、感度の時間変化、共存物の影響による干渉（化学干渉、分光干渉、物理干渉など）なども不確かさの要因としてあげられます。

計算式

Basis of approach

ミネラル水中でのカルシウム濃度C（ppm）は、(1)式で計算されます。

$$C = D_f \times F_1 \times F_2 \times C_m \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_f: \text{実試料の希釈倍率} (= 100\text{mL}/10\text{mL}) \\ F_1: 1000\text{ppm標準液の不確かさによる係数} \\ \quad (= 1000\text{ppm}/1000\text{ppm}) \\ F_2: 10\text{ppm標準溶液の不確かさによる係数} \\ \quad (= 1000\text{ppm} \times (5\text{mL}/50\text{mL}) \times (5\text{mL}/50\text{mL})/10\text{ppm}) \\ C_m: \text{測定溶液の濃度} (= (\text{Abs}-b)/a) \end{array} \right.$$

下線を付けた数字や文字が、不確かさを伴います。Absは未知試料の吸光度、aは検量線の傾き、bは検量線の切片です。

このように、各要因ごとの積の形で表わしておく、どの要因の不確かさの影響が大きいかが比較する際に便利です。

検量線の係数aとbは最小二乗法により、それぞれ(2)式と(3)式で計算されます。

$$a = \frac{\sum_{i=1}^k \{(C_i - C)(Y_i - Y)\}}{(C_i - C)^2} \quad (2)$$

$$b = Y - a \times C \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_i = (\text{標準溶液の濃度}) \\ C = (\text{標準溶液} C_1 \sim C_k \text{の濃度の平均}) \\ Y_i = (\text{標準溶液} C_i \text{の吸光度}) \\ Y = (\text{標準溶液} C_1 \sim C_k \text{の吸光度の平均}) \end{array} \right.$$

(1)式から、実濃度の合成標準不確かさ $U_{\text{total}}(\text{SD})$ は、(1)式の各係数に対する標準不確かさを、それぞれ $U_{D_f}(\text{SD})$, $U_{F_1}(\text{SD})$, $U_{F_2}(\text{SD})$, $U_{C_m}(\text{SD})$ とすると(4)式で計算されます。

$$U_{\text{total}}(\text{SD}) = \sqrt{\frac{U_{D_f}(\text{SD})^2/D_f^2 + U_{F_1}(\text{SD})^2/F_1^2 + U_{F_2}(\text{SD})^2/F_2^2 + U_{C_m}(\text{SD})^2/C_m^2}{C}} \quad (4)$$

計算結果と考察

Results and Discussions

まず、それぞれの標準不確かさを計算していきます。

計算を簡略化するために、ホールピペットの公差と熟練度を合わせた標準不確かさは、体積の0.5%、メスフラスコの公差と熟練度を合わせた標準不確かさは体積の0.1%とします。

また、1000ppm標準液に添付されていた証明書によれば、値付けの拡張不確かさ（信頼率95%）は、 ± 6 ppmと表示されていましたので、ガウス分布を仮定して、1000ppm標準液の標準不確かさは、 $6 \div 1.96 = 3.1$ ppmとします。

$$U_{Df}(SD) = \sqrt{U_{100mL}(SD)^2/100^2 + U_{10mL}(SD)^2/10^2} \times 10 \\ = 0.051$$

$$U_{F1}(SD) = U_{1000ppm}(SD) / 1000 \\ = 0.0031$$

$$U_{F2}(SD) = \sqrt{2 \times U_{50mL}(SD)^2/100^2 + 2 \times U_{5mL}(SD)^2/5^2} \\ = 0.0072$$

1次式近似を用いた検量線法による測定濃度の標準不確かさ $U_{Cm}(SD)$ は、(5)式で計算されます。

$$U_{Cm}(SD) = (S/a) \times \sqrt{1/k + 1/n + (C_m - C)^2/S_c} \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a = (\text{検量線の傾き}) \\ S = \sqrt{(\text{残差平方和})/(k-2)} \\ k = (\text{検量線の点数}) \\ n = (\text{測定溶液 (未知試料) の測定繰り返し回数}) \\ C_m = (\text{測定濃度 (繰り返し測定を行なった場合はその平均)}) \\ S_c = \sqrt{\sum_{i=1}^k (C_i - C)^2} \end{array} \right.$$

今回の測定データをTable 1に、また検量線をFig.1に示します。

Table 1 測定データ
Measurement Data

区分	設定濃度 (ppm)	吸光度 (mAbs)	測定濃度 (ppm)
標準試料	0	0.2	
標準試料	0.4	56.5	
標準試料	0.8	111.3	
標準試料	1.2	165.3	
標準試料	1.6	218.8	
標準試料	2.0	269.9	
実試料		249.1	1.830

0.1Abs=100mAbs

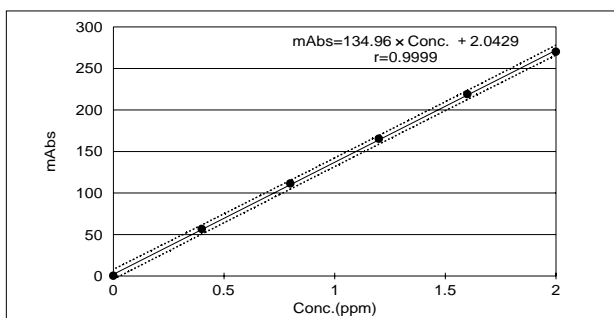


Fig.1 カルシウムの検量線
Calibration curve for calcium

この測定データから、(2)、(3)および(5)式を用いて、測定濃度の標準不確かさを計算しますと、 $U_{Cm}(SD) = 0.015$ となります。

Fig.1において、上側と下側の点線は、与えられた吸光度に対応する濃度に、拡張不確かさ（信頼率95%）を加えた場合の上限と下限を表わしています。

これらの値を(4)式に代入して、実濃度の合成標準不確かさを求めますと以下ようになります。

$$U_{total}(SD) = \sqrt{U_{Df}(SD)^2/D_f^2 + U_{F1}(SD)^2/F_1^2 + U_{F2}(SD)^2/F_2^2 + U_{Cm}(SD)^2/C_m^2} \times C \\ = \sqrt{0.051^2/10^2 + 0.0031^2/1^2 + 0.0072^2/1^2 + 0.015^2/1.83^2} \times 18.30 \\ = \sqrt{0.000026 + 0.0000096 + 0.000052 + 0.000067} \times 18.30 \\ = 0.23$$

実濃度の拡張不確かさ（信頼率95%）は、この値に包含係数の2を乗じて0.46となりますので、分析結果は、 18.30 ± 0.46 ppmと表わされます。

各要因からの $U_{total}(SD)$ に対する寄与の大きさを比較するために、相対標準不確かさの二乗の形に書き換えてみます。

$$(U_{total}(RSD))^2 = \left(\frac{26}{10 \text{倍希釈}} + \frac{9.6}{1000 \text{ppm標準液}} + \frac{52}{10 \text{ppm溶液の調製}} + \frac{67}{\text{測定}} \right) \times 10^{-6}$$

この式から、この計算例における不確かさの主な要因は、10ppm標準液調製の際の希釈操作によるものと、測定によるものであることがわかります。これらの要因に対して、1000ppm標準液による不確かさは、無視してもよいほど小さいことがわかります。

希釈による不確かさの主な要因は、ホールピペットの標準不確かさを体積の0.5%としたことによるものです。

一方、測定による不確かさの要因としては、装置自身の同一試料での再現性、検量線の直線性などが上げられます。

参考文献

References

- (1) Eurachem-CITAC Second Edition, June (1999)
- (2) 日置, 浜田, 高坂, 柏平, 島津総合科学研究所セミナー「分析における精度管理と不確かさの評価」講演要旨集 (2000)
- (3) J.C. Miller / J.N. Miller 著, 宗森 信 訳「データのとりかたまとめ方」(1991)
- (4) 石川 馨, 久米 均, 藤森 利美 著, 「化学者および化学技術者のための統計的方法 (第2版)」(東京化学同人, 1990)