

GC分析における不確かさの見積り

Estimation of the uncertainty for Gas chromatography

はじめに

Introduction

機器分析により得られた分析値の信頼性評価は益々重要となってきており、分析値の信頼性の評価方法として「不確かさ」という考え方が導入され国際的に認知されています。

「不確かさ」を「誤差」と区別することは重要で、「誤差」とは真の値との差として考えられており、「不確かさ」と

は真の値があるであろう範囲として考えられています⁽¹⁾⁽²⁾。

ここでは、ガスクロマトグラフィーにおける不確かさの見積りを、果汁飲料中のエタノール定量を例に取りご紹介いたします⁽³⁾。

不確かさの見積り手順

Estimation steps of the uncertainty

一般的に不確かさの見積りはステップ分けを行い、段階的に目的の不確かさを見積もっていきます。

ここでは不確かさを、「分析の明細」、「要因の列挙」、「不確かさの定量化」、「不確かさの合成」の4つのステップから見積りました。

ステップ1 明細

これは分析の目的や手順を明確化する過程です。

【目的】

果汁飲料中のエタノール成分をガスクロマトグラムを用いて2点検量線法にて定量します。

【分析手順】

化学天秤にて1% (wt/wt) 標準原液を調製

標準原液を10倍希釈して上限標準液 (1000ppm) を調製

標準原液を100倍希釈して下限標準液 (100ppm) を調製

ガスクロマトグラフ分析にて定量

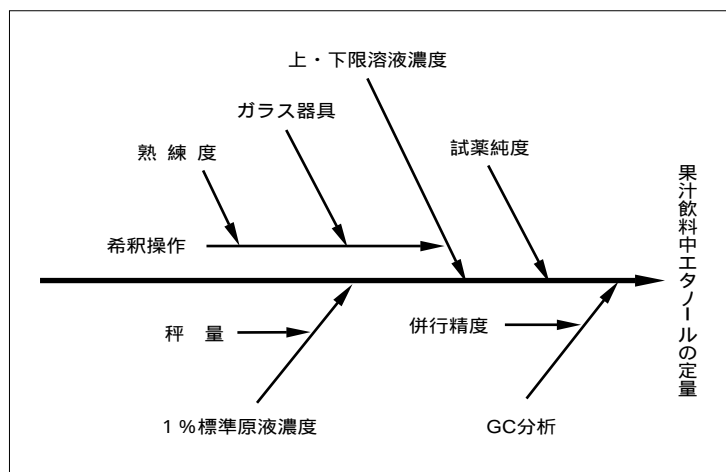


Fig.1 フィッシュボーンダイアグラム
Effect diagram

Table 1 分析条件
Analytical conditions

Model	: GC-14B, AOC-20i
Column	: 10%PEG-6000 Shimalite TPA (60/80) 2m x2.6mm
Column Temp.	: 80 (4min)-40 /min-185 (15min)
Det.	: FID
Inj. Temp.	: 185
Det. Temp.	: 230
Carrier Gas	: He, 40ml/min
Inj. Volume	: 1 μ l

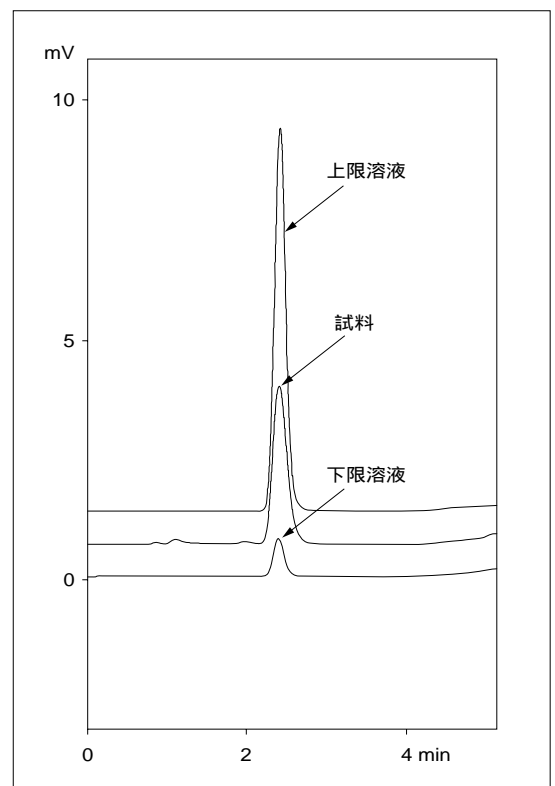


Fig.2 標準溶液とアップルジュース中のエタノールのクロマトグラム
Chromatogram of ethanol in standard solution and apple juice

ステップ2 要因の列挙

不確かさの要因を挙げ、それらを関連付ける過程です。

例えば、1% (wt/wt) 標準原液の調製ではエタノール特級試薬を0.5g秤量し純水を加えて50gとしました。この操作の不確かさの要因として天秤の誤差を挙げました。

この様にして分析手順における各操作毎の要因を挙げ関連付けていきます。この時フィッシュボーンダイアグラムによる解析がよく用いられます。

今回の測定におけるフィッシュボーンダイアグラムをFig.1に示しました。

この中の「熟練度」は、容量器具の標線に合わせる併行精度で、分析者が純水を標線に合わせた時の重量を繰返し測定して求めます。

ステップ3 不確かさの定量化

ステップ1の分析手順に示した各項目毎に、不確かさを定量化して標準不確かさを求める過程です。

個々の標準不確かさの求め方には、タイプAによる評価と、タイプBによる評価があります。

タイプAは測定値の統計的解析による評価です。

例えば、熟練度や機器分析による繰返しの測定値を標準偏差により解析する方法です。

タイプBはタイプA以外の手段による評価です。

例えば、許容誤差や測定装置の仕様から分布関数を仮定して解析する方法です。

Table 1に要因と標準不確かさをまとめました。

Table 2 要因と標準不確かさ
Components and standard uncertainty

要因	値	標準不確かさ $u(x)$
エタノール純度	99.5%以上	0.25/ $3=0.14\%$
エタノール秤量値	0.5088g	0.0002/ $3=0.00012g$
1%標準液秤量値	50.0349g	0.0002/ $3=0.00012g$
1ml全量ピペット許容誤差	0.01ml	0.01/ $3=0.0058ml$
1ml全量ピペット熟練度		0.0027ml
10ml全量ピペット許容誤差	0.02ml	0.02/ $3=0.012ml$
10ml全量ピペット熟練度		0.014ml
100mlメスフラスコ許容誤差	0.1ml	0.1/ $3=0.058ml$
100mlメスフラスコ熟練度		0.00027ml
上限標準液GC測定併行精度		4.584
下限標準液GC測定併行精度		74.293
試料GC測定併行精度		72.536

ステップ4 不確かさの合成

これはステップ3で求めた標準不確かさを合成して、合成標準不確かさを求め、これに包含係数 k を乗することにより拡張不確かさを見積る過程です。この拡張不確かさを包含係数 k の値と共に報告します。

不確かさの合成は、各要因が独立の場合、標準不確かさ、または相対標準不確かさの二乗和の平方根により求めます。

各要因が独立でない場合その計算は煩雑ですので、簡易的な方法としてKragtenにより示されたスプレッドシート法により求めます⁽⁴⁾。

Table 2に合成標準不確かさを示しました。

今回の実施例の目的である、果汁飲料中のエタノール成分定量値の合成標準不確かさ： $u_c(X)$ は1.58ppmでした。

包含係数 k は多くの目的には2を用います。しかし、これは自由度が小さい場合（自由度6以下）で、統計的に評価された値の場合は過小評価されるため注意が必要です。

包含係数 $k=2$ により求めた拡張不確かさ U は3.16ppmとなります。果汁飲料中のエタノール成分の定量値は532.19ppmでした。不確かさを含む測定結果報告の一例を示します。

[果汁飲料中エタノール濃度：532.19 ± 3.16ppm ($k=2$)ここに報告される不確かさ3.16ppmは包含係数 $k=2$ として計算された値である。]

Table 3 要因と合成標準不確かさ
Components and combined standard uncertainty

要因	合成要因*	合成標準不確かさ $u_c(x)$
1% (wt/wt) 標準原液濃度	, を合成	0.00023
1ml全量ピペット	, を合成	0.0064
10ml全量ピペット	, を合成	0.0018
100mlメスフラスコ	, を合成	0.00064
100倍希釈	, を合成	0.0064
10倍希釈	, を合成	0.0019
上限標準液濃度 (1000ppm)	, , を合成	0.0024
下限標準液濃度 (100ppm)	, , を合成	0.0066
試料濃度 (ppm)	, , , を合成	1.58ppm

*要因の合成は $u(X)$ または $u(X)$ の相対値の二乗和、またはスプレッドシート法により求めました。

参考文献

- (1) Eurachem-CITAC Second Edition, June (1999)
- (2) 日本分析化学会 分析信頼性委員会編, 「エキスパートワークショップ - 分析化学における不確かさの求めかた - 」講演要旨集 (2000)
- (3) 岡村, 和田, 日比野, 日本分析化学会49年会講演要旨集, 284 (2000)
- (4) J.Kragten, Analyst, 199, 2161-2166 (1994)

 島津製作所 分析機器事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

SHIMADZU CORPORATION
INTERNATIONAL MARKETING DIVISION

3, Kanda-Nishikicho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8448, Japan
Phone : (03) 3219-5641 FAX : (03) 3219-5710
Cable Add. : SHIMADZU TOKYO

3100-04105-18A-ADI
2001.4