

GC分析における不確かさの見積り（その2）

Estimation of the uncertainty for Gas chromatography

はじめに

Introduction

島津アプリケーションニュースNo.G203では果汁飲料中のエタノールを絶対検量線法で定量し、定量値の不確かさを見積もった例について一般の手順を中心にご紹介しました。

本報は果汁飲料中のエタノールを内部標準法で定量し、定量値の不確かさを見積もった例について不確かさの要因の定量化や合成等を具体的に示しました。

(Y. Okamura)

不確かさの見積り

Estimation steps of the uncertainty

ここでは果汁飲料中エタノール定量値の不確かさを「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つのステップを経て見積りました。

ステップ1 明細

分析の目的と分析手順を示しました。

[目的]

果汁飲料中のエタノールをガスクロマトグラフを用いて内部標準法（2点検量線）にて定量します。内部標準物質（IS）はアセトンを使用しました。

[分析手順]

- ・化学天秤にて1% (wt/wt) エタノール標準原液, 1% (wt/wt) IS標準原液, 1% (wt/wt) IS入試料原液を調製しました。
- ・1%エタノール標準原液と1%IS標準原液を10倍希釈混合して上限標準溶液（エタノール濃度1000ppm, IS濃度1000ppm）を調製しました。
- ・1%エタノール標準原液を100倍希釈, 1%IS標準原液を10倍希釈混合して下限標準溶液（エタノール濃度100ppm, IS濃度1000ppm）を調製しました。
- ・1% (wt/wt) IS入試料を10mlとり試料にて10倍希釈してIS入試料（IS濃度：1000ppm）を調製しました。
- ・ガスクロマトグラフ分析にて面積比を求め(1)式にて定量計算しました。

$$C_0 = \left\{ \frac{(A_0 - A_1)}{(A_2 - A_1)} \right\} \times (C_2 - C_1) + C_1 \times C_{IS} \quad \dots(1)$$

C_0 =試料溶液エタノール濃度, A_0 =試料溶液ピーク面積比, A_1 =下限標準液ピーク面積比, A_2 =上限標準液ピーク面積比, C_1 =下限標準液濃度比, C_2 =上限標準液濃度比, C_{IS} =試料中IS濃度

ステップ2 要因の列挙

不確かさの要因を挙げそれらに関連付けるためのフィッシュボーンダイアグラムをFig.1に示しました。二重線で囲んだ要因は、関連付けられる要因を合成して求めたものです。その他の要因は、繰返し測定や器具、装置の仕様から定量化しました。

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Model	: GC-14B, AOC-20i
Column	: 10%PEG-6000 ShimaliteTPA(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 : 1μl

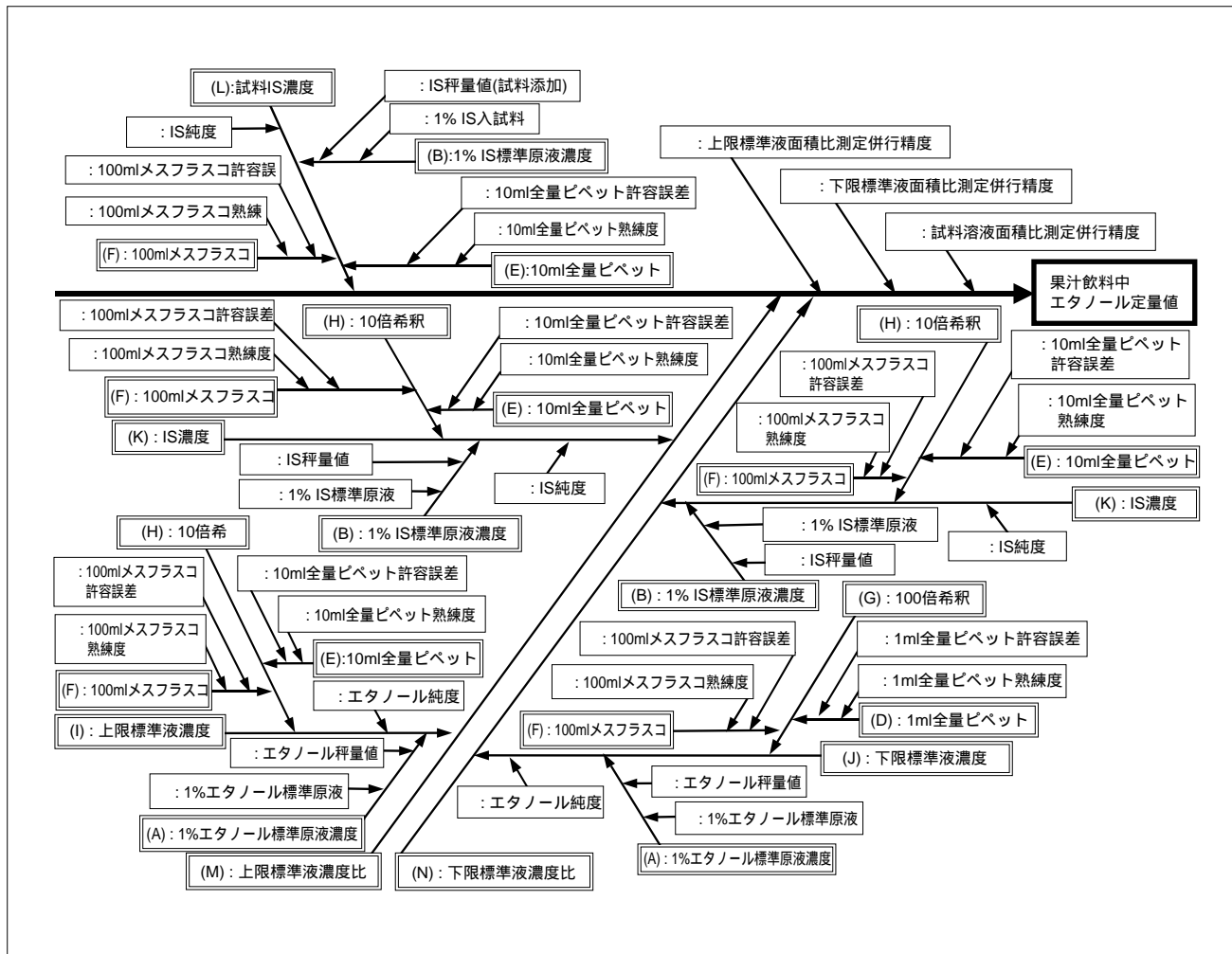


Fig.1 フィッシュボーンダイアグラム
Effect diagram

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

要因X	値	標準不確かさu(X)	相対標準不確かさu(X)/X
エタノール, IS純度	99.5%以上	0.25/ 3=0.14%	0.14/100=0.0014
エタノール秤量値	0.5088g	0.0002/ 3=0.00012g	0.00012/0.5088=0.00024
1%エタノール標準原液秤量値	50.0349g	0.0002/ 3=0.00012g	0.00012/50.0349=0.000023
IS秤量値(上・下限溶液添加)	0.5077g	0.0002/ 3=0.00012g	0.00012/0.5077=0.00024
1%IS標準原液(上・下限溶液添加)	51.2357g	0.0002/ 3=0.00012g	0.00012/51.2357=0.000023
IS秤量値(試料添加)	0.5206	0.0002/ 3=0.00012g	0.00012/0.5206=0.00023
1%IS入試量	52.0733	0.0002/ 3=0.00012g	0.00012/52.0733=0.000023
1ml全量ピペット許容誤差	0.01ml	0.01/ 3=0.0058ml	0.0058/1=0.0058
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	0.012/10=0.0012
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	0.058/100=0.00058
100mlメスフラスコ熟練度		0.00027ml	
上限標準液GC測定面積比併行精度	0.9155	0.00022	0.00022/0.9155=0.00024
下限標準液GC測定面積比併行精度	0.0834	0.000084	0.000084/0.0834=0.00101
試料溶液GC測定面積比併行精度	0.4837	0.0016	0.0016/0.4837=0.0032

ステップ3 不確かさの定量化

Fig.1中の実線で囲んだ要因Xについての標準不確かさ $u(X)$ を定量化しました。結果をTable 2にまとめました。 $u(X)$ を値または表示値で除した相対標準不確かさ $u(X)/X$ も併せて示しました。

・タイプBとして求めた要因*

要因 は試薬純度に関する要因で、純度99.5%以上との表示がありました。従って使用した試薬の純度の真値は100~99.5%の間にあると考え純度 $99.75 \pm 0.25\%$ と置き換えました。この範囲を矩形分布として扱い純度の幅0.25%を $\sqrt{3}$ で除し、要因 の不確かさを定量化しました。

要因 ~ は天秤を用いた秤量に関する要因で、天秤の仕様から直線性 $\pm 0.2\text{mg}$ 以内の表示があり、矩形分布として扱い 0.0002g を $\sqrt{3}$ で除し、要因 の不確かさを定量化しました。

要因 , , は各容量のガラス体積計の許容誤差です。JIS規格クラスAの体積計を使用しました。この許容誤差を矩形分布として扱い、各体積計の許容誤差を $\sqrt{3}$ で除し、要因の不確かさを定量化しました。

・タイプAとして求めた要因*

要因 , , は実験者のガラス体積計取扱い熟練度です。この要因は水の秤取り重量の繰返し測定値の標準偏差を用いて不確かさを定量化しました。

要因 ~ はGC測定の併行精度です。測定値の平均値を用いる要因の標準不確かさ $u(X)$ は標準偏差を、繰返し測定回数 n の平方根 \sqrt{n} で除した値を用います。

* 要因のタイプA, Bへの分類方法はアプリケーションニュースNo.G203に示しました。

ステップ4 不確かさの合成

Table 3に合成標準不確かさを示しました。各要因が独立の場合、合成して求めようとする要因が足し算が引き算だけのモデルでは $u(X)$ を合成して合成標準不確かさ $uc(X)$ を求めます。

(D), (E), (F)に示したガラス体積計の合成標準不確かさは、許容誤差と熟練度を加えるので、それぞれの標準不確かさ $u(X)$ の二乗和の平方根(例: 要因A, Bでは $\sqrt{u(A)^2+u(B)^2}$)により合成します。

掛け算か割り算のモデルでは $u(X)/X$ を合成して合成相対標準不確かさ $uc(X)/X$ を求めます。

(A)~(C)は試薬秤量値を1%溶液秤量値で除するので割り算のモデルです。

(G), (H)は希釈倍率ですから、全量ピペットの表示容量/メスフラスコの表示容量で求められます。

(I)~(L)は標準液の濃度ですから、1%溶液濃度/希釈倍率で求められます。

(M), (N)は上・下限標準液の各濃度をIS濃度で除した濃度比です。

以上の項目は割り算のモデルですので、相対標準不確かさ $u(X)/X$ を用いて二乗和の平方根を求めます。この値が合成相対標準不確かさ $uc(X)/X$ です。

各要因が独立でない場合、関係式の各変数を偏微分した式より求めた偏微分係数と、 $u(X)$ から $uc(X)$ を求めます^{(1), (2), (3)}。

今回の実施例の目的である、果汁飲料中のエタノール定量値の合成標準不確かさはこの方法で求めます。

(1)式における各変数の偏微分係数は、各変数について微分して求めた(2)~(7)式に数値を代入して算出しました。

$$C_0 / A_0 = \{(C_2 - C_1) / (A_2 - A_1)\} \times C_{IS} \quad \dots(2)$$

$$C_0 / A_1 = \{(C_2 - C_1)(A_0 - A_2) / (A_2 - A_1)^2\} \times C_{IS} \quad \dots(3)$$

$$C_0 / A_2 = \{(C_2 - C_1)(A_1 - A_0) / (A_2 - A_1)^2\} \times C_{IS} \quad \dots(4)$$

$$C_0 / C_1 = \{(A_2 - A_0) / (A_2 - A_1)\} \times C_{IS} \quad \dots(5)$$

$$C_0 / C_2 = \{(A_0 - A_1) / (A_2 - A_1)\} \times C_{IS} \quad \dots(6)$$

$$C_0 / C_{IS} = \{(A_0 - A_1) / (A_2 - A_1)\} \times (C_2 - C_1) + C_1 \quad \dots(7)$$

偏微分係数の計算結果をTable 4に示しました。

不確かさの合成は偏微分係数に標準不確かさを乗じた値の二乗和の平方根により求めます。

求めた果汁飲料中エタノール定量値の合成標準不確かさ $uc(X)$ は2.42ppmでした。

包含係数 $k=2$ を用いて拡張不確かさ U を求めます。

U は包含係数に果汁飲料中エタノール定量値の合成標準不確かさ $uc(X)$ を乗じて求めます。

$$U = 2 \times 2.42 = 4.84 \text{ ppm}$$

果汁飲料中のエタノールの定量値は542.31ppm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 $542.31 \pm 4.84 \text{ ppm} (k=2)$

ここに報告される不確かさ4.84ppmは包含係数 $k=2$ として計算された値である。]

Table 4 偏微分係数計算結果
Calculation result of partial derivatives coefficient

項	要因(X)	測定値	標準不確かさ $u(X)$	偏微分係数
A ₀	試料溶液GC測定面積比併行精度	0.4837	0.0016	1101
A ₁	下限標準液GC測定面積比併行精度	0.08341	0.000084	-571.1
A ₂	上限標準液GC測定面積比併行精度	0.9155	0.00022	-529.4
C ₁	(N) 下限標準液濃度比	0.10178	0.00070	518.8
C ₂	(M) 上限標準液濃度比	1.0178	0.0035	480.94
C _{IS}	(L) IS濃度(試料溶液)	999.75	2.40	0.02972

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

	要因X	合成要因	合成標準不確かさuc(X)	合成相対標準不確かさuc(X)/X
(A)	1 % EtOH標準原液濃度	, のu(X)/Xを合成	0.00023x1=0.00023%	0.00023
(B)	1 % IS標準原液濃度	, のu(X)/Xを合成	0.00022x1=0.00022%	0.00022
(C)	1 % IS試料溶液濃度	, のu(X)を合成	0.00022x1=0.00022%	0.00022
(D)	1 ml全量ピペット	, のu(X)を合成	0.0064ml	0.0064/1=0.0064
(E)	10ml全量ピペット	, のu(X)を合成	0.018ml	0.018/10=0.0018
(F)	100mlメスフラスコ	, のu(X)を合成	0.064ml	0.064/100=0.00064
(G)	100倍希釈	(D), (F)のu(X)/Xを合成	0.0064x100=0.64	0.0064
(H)	10倍希釈	(E), (F)のu(X)/Xを合成	0.0019x10=0.019	0.0019
(I)	上限標準液濃度	, (A), (H)のu(X)/Xを合成	0.0024x1008.6=2.42ppm	0.0024
(J)	下限標準液濃度	, (A), (G)のu(X)/Xを合成	0.0066x100.86=0.67ppm	0.0066
(K)	IS濃度 (上・下限標準液)	, (B), (H)のu(X)/Xを合成	0.0024x990.9=2.38ppm	0.0024
(L)	IS濃度 (試料溶液)	, (C), (H)のu(X)/Xを合成	0.0024x999.7=2.40ppm	0.0024
(M)	上限標準液濃度比	(I), (K)のu(X)/Xを合成	0.0034x1.018=0.0035	0.0034
(N)	下限標準液濃度比	(J), (K)のu(X)/Xを合成	0.0070x0.1018=0.00070	0.0070
	試料濃度 (ppm)	, , , (L), (M), (N)を合成	2.42ppm	

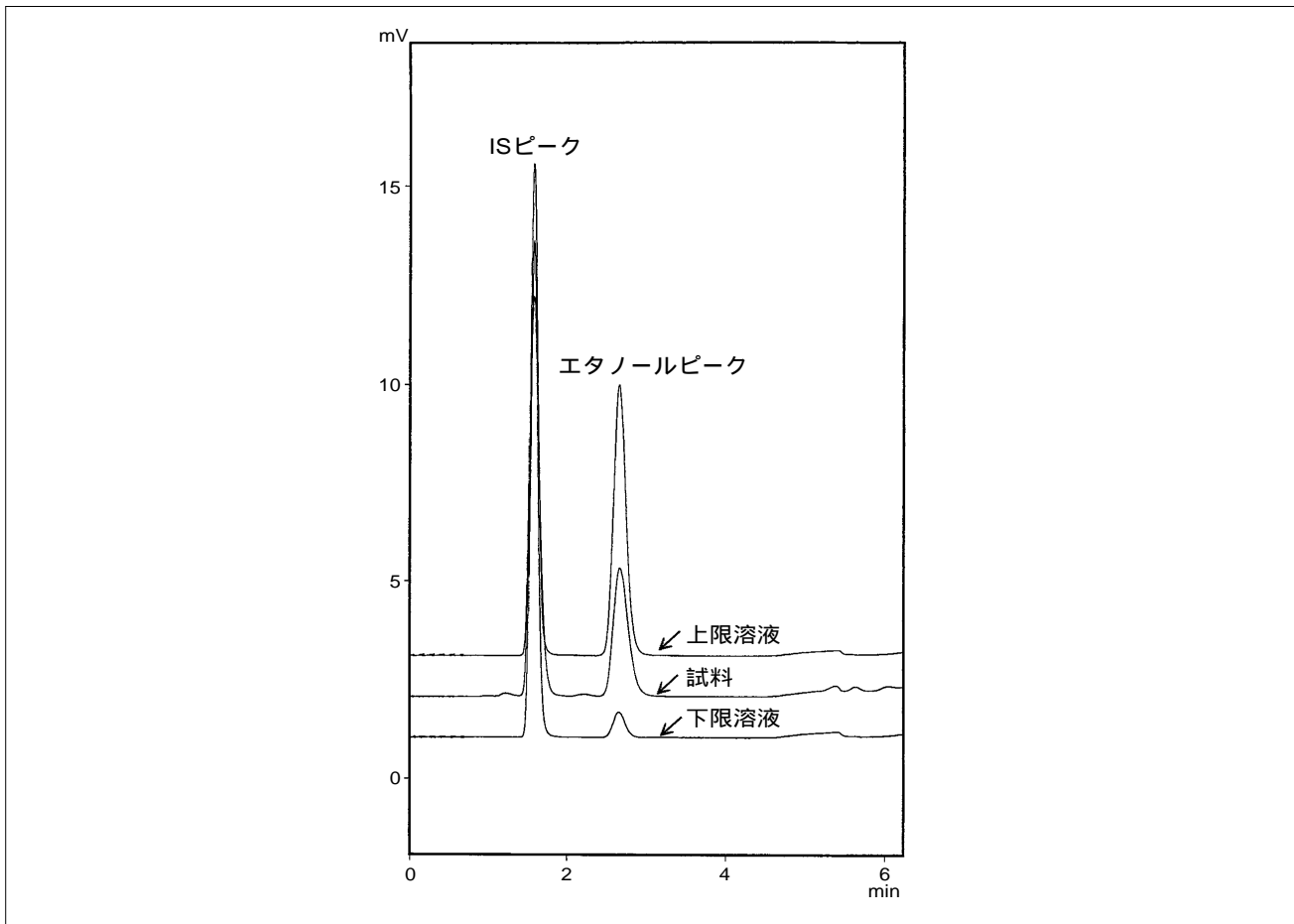


Fig.2 標準溶液とアップルジュース中のエタノールのクロマトグラム
Chromatogram of ethanol in standard solution and apple juice

参考文献

- (1) Eurachem-CITAC Second Edition, June (1999), <http://www.measurementuncertainty.org>
- (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)
- (2) 日置昭治, ぶんせき, P114-119 (2001)

 **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

3100-06105-18A-ADI
2001.6