

JNG320S0702-01

JNLA 不確かさの見積もりに関するガイド

登録に係る区分：繊維製品-アゾ色素由来の特定芳香族
アミン定量方法

(第1版)

制定：平成26年7月14日

独立行政法人製品評価技術基盤機構

認定センター

この指針に関する全ての著作権は、独立行政法人製品評価技術基盤機構に属します。この指針の全部又は一部転用は、電子的・機械的（転写）な方法を含め独立行政法人製品評価技術基盤機構の許可なしに用いることは出来ません。

発行所 独立行政法人製品評価技術基盤機構認定センター

住所 〒151-0066 東京都渋谷区西原2丁目49-10

TEL 03-3481-1939 FAX 03-3481-1937

E-mail jnla@nite.go.jp

Home page <http://www.iajapn.nite.go.jp/iajapan/>

目次

	ページ
1. はじめに	4
2. 適用範囲	4
3. 測定の不確かさの要因	4
3.1 試験環境	5
3.2 試料の不確かさ	5
3.3 前処理に起因する標準不確かさ	5
3.4 検量線用標準液の調製濃度の不確かさ	5
3.5 検量線から得られた濃度の標準不確かさ	5
3.6 整数への丸めの不確かさ	5
3.7 その他の不確かさ	5
4. 不確かさの算出例	5
4.1 前処理に起因する標準不確かさ	5
4.1.1 前処理のばらつき分	6
4.1.2 前処理のかたより分	7
4.2 検量線用標準液の調製濃度の不確かさ	7
4.3 検量線から得られた濃度の標準不確かさ	9
4.3.1 検量線のモデル式	9
4.3.2 不確かさの伝搬測	9
4.4 合成標準不確かさ	11
5. 参考文献	12

1.はじめに

JNLA における登録試験事業者は、ISO/IEC 17025「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」への適合が要求されており、その要求事項の一つとして測定の不確かさの推定がある。

不確かさの推定については、ISO/IEC Guide 98-3:2008「計測における不確かさの表現のガイド」(Guide to the expression of uncertainty in measurement)によって理論的な根拠が確立されているものの、実際の試験において試験方法の性質から厳密で計量学的及び統計学的に有効な測定の不確かさの計算ができないことがある。このような場合には、試験所は少なくとも不確かさのすべての要因の特定を試み、合理的な推定を行うことが要求されている。

詳細については各試験所の判断に委ねられており、そのため、同一の試験であっても、要因分析等の詳細については、試験所ごとに異なるのが現実である。

本ガイドは、あくまでも試験方法の不確かさについての理解を深めるための一つの例であり、不確かさの算出をここに示す方法に限定しているものではない。

2.適用範囲

JNLA において繊維製品分野における特定芳香族アミンの定量試験のうち、ガスクロマトグラフ質量分析法 (Gas Chromatography Mass Spectrometry) (以下「GC-MS」という。)を例とする。

本ガイドは、JIS L 1940-1「繊維製品—アゾ色素由来の特定芳香族アミン定量方法—第1部:繊維の抽出及び非抽出による特定アゾ色素の使用の検出」及びJIS L 1940-3「繊維製品—アゾ色素由来の特定芳香族アミン定量方法—第3部:4-アミノアゾベンゼンを放出する特定アゾ色素の使用の検出」に適用することができる。

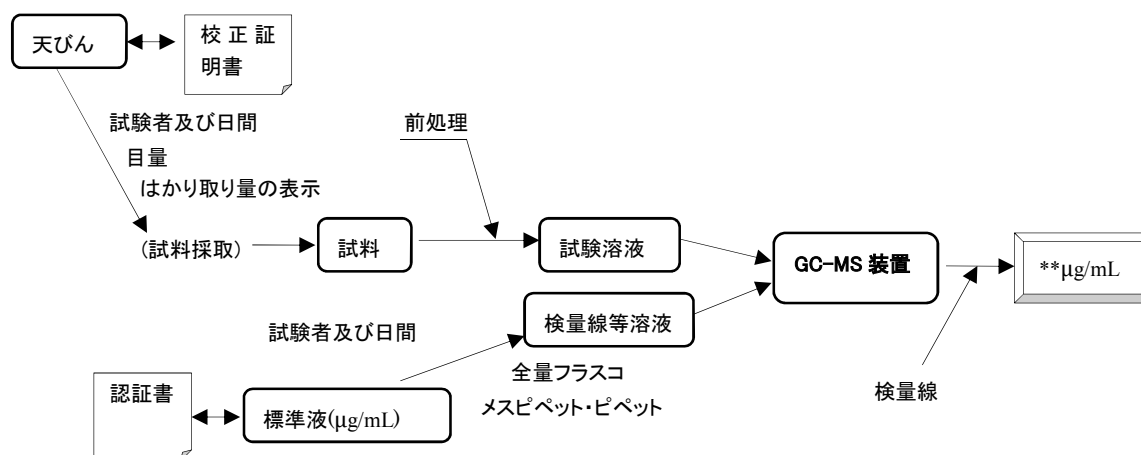
これらは、繊維製品の製造又は処理に使用されるアゾ色素で、色素抽出の有無に係わらず還元剤と反応する特定芳香族アミンを定量することを目的としており、JIS L 1940-3は、JIS L 1940-1の補足試験で、4-アミノアゾベンゼンを放出する特定アゾ色素に限定しているが、基本的な定量方法は異ならない。

なお、特定芳香族アミンの定量までの測定値に対する不確かさの見積もり例であり、試料1kg当たりの質量に換算した報告値での不確かさの見積もりを対象としない。

3. 測定の不確かさの要因

当該試験方法の不確かさの要因を考えると、操作手順、方法の妥当性、測定のトレーサビリティ等が考慮されるが、JIS であるため方法の妥当性は検討しない。不確かさの要因を次に示す。

不確かさの要因図



3.1 試験環境

試験環境が影響する要因として、ガラス製体積計に与える不確かさが考えられるが、当該試験方法で試験環境条件の規定はなく、温度変動がガラス製体積計に与える影響は小さいと考え、不確かさの検討は行わない。

3.2 試料の不確かさ

本ガイドでは、当該試験方法の 8 試験片の採取及び準備において、繊維製品ごとに詳細が規定されているため、不確かさの要因として扱わない。

3.3 前処理に起因する標準不確かさ $u(T_0)$

前処理のばらつき分の不確かさ及び前処理のかたより分の不確かさから構成される不確かさ。

3.4 検量線用標準液の調製濃度の不確かさ $u(x_0)$

原料となる認証標準物質等の濃度の不確かさ及び希釈調製に用いるガラス製体積計の不確かさから構成される不確かさ。

3.5 検量線から得られた濃度の標準不確かさ $u(M_0)$

試料の測定の不確かさ、検量線用標準液の測定の不確かさ、検量線の傾きの不確かさ及び検量線用標準液の調製濃度の不確かさから構成される不確かさ。

3.6 整数への丸めの不確かさ

当該規格では、最終報告値は、定量したアミン濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) を試料最終容量 (mL) と繊維試料重量 (g) から、計算で「 mg/Kg 」に変換し、それを JIS L 8401 の規則 B に従い、整数位に丸めることが推奨されている。

本ガイドでは、試料 1kg 当たりの質量に換算した報告値としての不確かさの見積もりは行わないため、対象外とする。

3.7 その他の不確かさ

測定器などその他要因は、試験操作に起因する標準不確かさに比べ影響が小さいと考え、考慮しない。

4. 不確かさの算出例

4.1 前処理に起因する標準不確かさ $u(T_0)$

次の実験により、不確かさを算出する。また、前処理のばらつき及び前処理のかたよりの要因を合成することで求める。

- 1) 対象アミン (CAS 97-56-3、CAS 99-55-8 及び CAS 60-09-3 を除く) 19 種類及び内部標準物質 (IS) のうち 1 種類を任意の既知濃度に調製する。
- 2) 反応容器に上記 1) と無加工生地 1.0g を入れ、JIS L 1940-1 の 9.3 から 9.5 に規定された手順を行い、GC-MS 操作でピーク面積を求める。対象アミンのうち、CAS 97-56-3 及び CAS 99-55-8 は、個別に行わなければならない。また、4-アミノアゾベンゼン (CAS 60-09-3) は、JIS L 1940-3 の 8.4 から 8.6 に規定さ

れた手順で同様の操作を行うこと。

- 3) 上記 2)の前処理を 3 回行い、さらに前処理ごとにそれぞれ 5 回の繰返し測定を行い、15 個のデータの平均を測定結果(a)とする。また、内部標準物質(IS)のピーク面積と既知濃度を基準として、対象アミンのピーク面積から濃度に換算する。

表 1 実験結果 注¹⁾

前処理	IS から濃度に換算した値	濃度 (μg/mL)	回収率 (%) 注 ²⁾
1 回目	*** **	**.**	***
2 回目	*** **	**.**	***
3 回目	*** **	**.**	***
M_x		<i>a</i>	<i>b</i>

注¹⁾: 対象アミンごとに求める。

注²⁾: 既知濃度を 100 とし、IS を基準として濃度換算した値から回収率を求める。

4.1.1 前処理のばらつき分 $u(T_1)$

N 回の前処理で、さらに前処理ごとにそれぞれ n 回の繰返し測定を行い、 $N \times n$ 個のデータの平均を測定結果(a)とする。また、 i 回目の前処理の j 番目の測定値を x_{ij} 、前処理 i 回目の測定値の平均値を \bar{x}_i とすると、表 2 の分散分析を行うことになる。

表 2 分散分析

要因	S (変動)	f (自由度)	V (分散)	$E(V)$ (期待値)
B	$S_B = \sum_i \sum_j (\bar{x}_i - a)^2$	$f_B = N - 1$	$V_B = S_B / f_B$	$\sigma_e^2 + n\sigma u_B^2$
e	$S_e = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$f_e = N \cdot (n - 1)$	$V_e = S_e / f_e$	σ_e^2
	$S_T = \sum_i \sum_j (x_{ij} - a)^2$	$f_T = N \cdot n - 1$		

表 1 の実験結果から表 2 のとおり分散分析を行い、前処理のばらつきを求める。

表 3 分散分析の結果 注¹⁾

	変動 S	自由度 f	分散 V
前処理間 B	*.****	2	V_B
前処理内 e	*.****	12	V_e
合計	*.****	14	

$$u(T_1) = \frac{\sqrt{(V_B - V_e)}}{\sqrt{N}} \quad (\mu\text{g/mL})$$

ここで、 $n=5$ 、 $N=3$ となる。

前処理のばらつき分の不確かさは、相対標準不確かさ($u(T_1)/a$)として求める。

4.1.2 前処理のかたより分 $u(T_2)$ 注¹⁾

表 1 の添加回収試験結果 b %で、添加既知濃度(M_{100})を 100 %と仮定し、その差を c ($100-b$)%とする

と、前処理のかたよりの大きさ(M_{TRE})は、次のとおりになる。

$$M_{TRE} = M_{100} \times (c/100) \quad (\mu\text{g/mL})$$

仮に、添加した対象アミンが、4-アミノビフェニルの認証標準物質の場合、認証書から、認証値は 999 $\mu\text{g/mL}$ 、拡張不確かさは $\pm 36 \mu\text{g/mL}$ と表記されていることから、添加した標準物質の標準不確かさ注³⁾は、相対比で、 $(18/999=0.018)$ となる。

よって、前処理のかたより分の不確かさは、測定結果($a \mu\text{g/mL}$)で除したものと、添加した標準物質の標準不確かさを合成して、前処理のかたよりの相対標準不確かさ($u(T_2)/a$)として求める。

$$\frac{u(T_2)}{M_x} = \sqrt{\left(\frac{M_{TRE}}{a}\right)^2 + \left(\frac{M_{100}}{a} \times 0.018\right)^2}$$

注³⁾: 試薬を使用した場合、メーカー試験成績書等から可能な限り情報を得る。また、情報が得られない場合、調製試薬を繰り返し測定し、そのばらつきから不確かさを評価することも考えられる。
また、GC-MS 装置自体の感度変動等の不確かさは、前処理操作に含まれるものとする。

4.2 検量線用標準液の調製濃度の不確かさ $u(x_0)$

検量線作成で使用する全量ピペット及び全量フラスコの容積は、任意であることから、使用容積に合わせ、JIS R 3505の許容差若しくはメーカー仕様によって評価する。

本ガイドでは、検量線溶液を調製過程で、体積1L未満のガラス製体積計(全量ピペット、全量フラスコ及びメスピペット等)を使用して希釈操作を行うと仮定した。また、調製操作による液面を合わせる精確さ(繰返しの不確かさ評価)は、含めないこととした。

なお、全対象アミンごとに求めることは不合理であることから、代表アミンで求めてもよいこととする。

- 1) 特定芳香族アミン標準液(1000 $\mu\text{g/mL}$)の標準不確かさ $u(C_{1000})$
- 2) 検量標準液の体積濃度の標準不確かさ
 - 2.1) 検量標準液($A_n: 50 \mu\text{g/mL}$)の体積濃度の不確かさ $u(C_{50})$
 - 2.2) 検量標準液($A_n: 25 \mu\text{g/mL}$)の体積濃度の標準不確かさ $u(C_{25})$
 - 2.3) 検量標準液($A_n: 10 \mu\text{g/mL}$)の体積濃度の不確かさ $u(C_{10})$
 - 2.4) 検量標準液($A_n: 5 \mu\text{g/mL}$)の体積濃度の標準不確かさ $u(C_5)$

仮に、4-アミノビフェニルの特定芳香族アミン標準液を例として計算すると、

- 1) 当該アミン標準液($A_n: 1000 \mu\text{g/mL}$)の濃度の標準不確かさ($\mu\text{g/mL}$) $u(C_{1000})$
認証書から、認証値は 999 $\mu\text{g/mL}$ 、拡張不確かさは $\pm 36 \mu\text{g/mL}$ とすると、

$$u(C_{1000}) = \frac{U}{2} = 18.0 \mu\text{g/mL} \quad \text{となる。注}^3)$$

- 2.1) 検量標準液($A_n: 50 \mu\text{g/mL}$)の体積濃度の不確かさ $u(C_{50})$

当該標準液を全量ピペット 5 mLで分取し、全量フラスコ 100 mLを用い、溶媒で希釈して定容した場合の不確かさ($u(C_{50})$)の見積りを表 4 に示す。

表 4

記号	不確かさの要因	不確かさ	感度係数	標準不確かさ	備考

$u(C_{1000})$	4-アミノビフェニル標準液($A_n:1000 \mu\text{g/mL}$)の濃度の標準不確かさ($\mu\text{g/mL}$)	18.0 $\mu\text{g/mL}$	0.05	0.90 $\mu\text{g/mL}$	標準液の認証値は 999 $\mu\text{g/mL}$ 、拡張不確かさは 36 $\mu\text{g/mL}$ V_5 の呼び容量5 mL v_{100} の呼び容量100 mL 感度係数=5 / 100 = 0.05
$u_p(v_5)$	全量ピペットで分取された標準液の体積の標準不確かさ(mL)	0.00867 mL			JIS R 3505-1994に規定する体積許容差クラスAでは、 ± 0.015 mLであることから、矩形として $\sqrt{3}$ で除す。
$u(v_5)$	標準液($A_n:1000 \mu\text{g/mL}$)から5 mL分取した不確かさ	0.00867 mL	9.99 $\mu\text{g/mL}^2$	0.0866 $\mu\text{g/mL}$	認証値 999 $\mu\text{g/mL}$ v_{100} の呼び容量100 mL 感度係数=999 / 100 = 9.99 $\mu\text{g/mL}^2$
$u_p(v_{100})$	全量フラスコの体積の標準不確かさ	0.145 mL			JIS R 3505-1994に規定する体積許容差クラスBでは、 ± 0.25 mLであることから、矩形として $\sqrt{3}$ で除す。
$u(v_{100})$	全量フラスコで希釈された後の体積の標準不確かさ(mL)	0.145 mL	0.500 $\mu\text{g/mL}^2$	0.0725 $\mu\text{g/mL}$	認証値 999 $\mu\text{g/mL}$ v_5 の呼び容量5 mL v_{100} の呼び容量100 mL 感度係数=999 \times 5 / 100 ² = 0.500 $\mu\text{g/mL}^2$
$u(C_{50})$	標準液($A_n:50 \mu\text{g/mL}$)の体積濃度(測定対象量)の標準不確かさ			0.91 $\mu\text{g/mL}$	$u(C_{1000})$ 、 $u(v_5)$ 、 $u(v_{100})$ を合成したもの

2.2) 検量標準液($A_n:25 \mu\text{g/mL}$)の体積濃度の標準不確かさ $u(C_{25})$

特定芳香族アミン標準液を全量ピペット 5 mLで分取し、全量フラスコ 200 mLを用い、溶媒で希釈して定容した場合の不確かさ($u(C_{25})$)の見積り例を表 5 に示す。

表 5

記号	不確かさの要因	不確かさ	感度係数	標準不確かさ	備考
$u(C_{1000})$	4-アミノビフェニル標準液 ($A_n:1000 \mu\text{g/mL}$)の濃度の標準不確かさ($\mu\text{g/mL}$)	18.0 $\mu\text{g/mL}$	0.025	0.45 $\mu\text{g/mL}$	標準液の認証値は 999 $\mu\text{g/mL}$ 、拡張不確かさは 36 $\mu\text{g/mL}$ V_5 の呼び容量5 mL v_{200} の呼び容量200 mL 感度係数=5 / 200 = 0.025
$u_p(v_5)$	全量ピペットで分取された標準液の体積の標準不確かさ(mL)	0.00867 mL			JIS R 3505-1994に規定する体積許容差クラスAでは、 ± 0.015 mLであることから、矩形として $\sqrt{3}$ で除す。
$u(v_5)$	標準液($A_n:1000 \mu\text{g/mL}$)から5 mL分取した不確かさ	0.00867 mL	5.00 $\mu\text{g/mL}^2$	0.0433 $\mu\text{g/mL}$	認証値 999 $\mu\text{g/mL}$ v_{200} の呼び容量200 mL 感度係数=999 / 200 = 5.00 $\mu\text{g/mL}^2$
$u_p(v_{200})$	全量フラスコの体積の標準不確かさ	0.173 mL			JIS R 3505-1994に規定する体積許容差クラスBでは、 ± 0.3 mLであることから、矩形として $\sqrt{3}$ で除す。
$u(v_{200})$	全量フラスコで希釈された後の体積の標準不確かさ(mL)	0.173 mL	0.125 $\mu\text{g/mL}^2$	0.0216 $\mu\text{g/mL}$	$fC_{1000} = 999 \mu\text{g/mL}$ v_5 の呼び容量5 mL v_{200} の呼び容量200 mL 感度係数=999 \times 5 / 200 ² = 0.125 $\mu\text{g/mL}^2$
$u(C_{25})$	標準液($A_n:25 \mu\text{g/mL}$)の体積濃度(測定対象量)の標準不確かさ			0.46 $\mu\text{g/mL}$	$u(C_{1000})$ 、 $u(v_5)$ 、 $u(v_{200})$ を合成したもの

その他の検量標準液($A_n:10 \mu\text{g/mL}$ 、 $5 \mu\text{g/mL}$)も、同様に体積濃度の不確かさを見積もることができる。検量標準液の体積濃度の不確かさは、標準液の濃度の不確かさの寄与が大きく、検量線作成のために使用した検量標準液は、検量標準液の呼び体積濃度順と標準不確かさの大きさ順の関係があり、

$$u(C_{50}) \geq u(C_{25}) \geq u(C_{10}) \geq u(C_5)$$

が成立することから、体積濃度が一番大きな検量標準液の不確かさを求めれば、それよりも小さな濃度の不確かさを省略できるものとする。

よって、使用した検量液のうち、検量線用標準液の標準不確かさが一番大きなものを検量線用標準液の調製濃度の不確かさ $u(x_0)$ として、4.3.2 不確かさの伝播測の式(2)の $u_s(x)$ に代入する。

4.3 検量線から得られた濃度の標準不確かさ $u(M_0)$

4.3.1 検量線のモデル式

不確かさの算出は、NITE 認定センター公開文書(校正方法と不確かさに関する表現(内挿校正式による不確かさの見積もり)の 5.)に基づき、表記された式(1)から、検量標準液の体積濃度を x_0 、GC-MS のピーク面積を y_0 とすると、一次回帰式 $y_0 = \hat{\alpha} + \hat{\beta}x_0$ を変形した式 $y_0 = \hat{\beta}(x_0 - \bar{x}) + \bar{y}$ の逆関数で、

$$x_0 = \frac{y_0 - \bar{y}}{\hat{\beta}} + \bar{x} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、

- x_0 : 検量線から求めた抽出液の体積濃度(測定対象量)($\mu\text{g}/\text{mL}$)
- y_0 : GC-MS のピーク面積
- \bar{y} : 各検量線溶液の GC-MS のピーク面積の和から求めた平均値
- \bar{x} : 各検量線溶液の濃度の和から求めた平均値($\mu\text{g}/\text{mL}$)
- $\hat{\beta}$: 検量線の傾き(“^”は推定値を表す。)($\text{mL}/\mu\text{g}$)

となる。

4.3.2 不確かさの伝播測

上式(1)から導かれた式を適用すると、

$$u^2(M_0) = \frac{\hat{\sigma}_e^2}{\hat{\beta}^2} \left\{ \frac{1}{l} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{\hat{\beta}^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\} + u_s^2(x) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

- $u(M_0)$: 検量線から求めた抽出液の体積濃度(測定対象量)の標準不確かさ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
- $\hat{\sigma}_e^2$: 残差の分散
- $\hat{\beta}$: 検量線の傾き(“^”は推定値を表す。)($\text{mL}/\mu\text{g}$)
- l : 抽出液の GC-MS のピーク面積の繰り返し回数
- n : 検量線の点の数

内挿校正式は、その計量器の特性に応じた形の関数 $f(x)$ を用いることとし、必要な数 n_p のパラメーターを決定する。関数が一次式 $f(x) = ax + b$ であれば $n_p = 2$ (ただし、ゼロ点を通るものと仮定すれば $f(x) = ax$ となり、 $n_p = 1$) となる。

この時、内挿式における自由度 ν は、校正点数を n として $\nu = n - n_p$ となる。

ある校正点において繰り返し測定を行った場合は、その繰り返し回数も n にカウントする。

- y_0 : 抽出液の GC-MS のピーク面積

- \bar{y} : 各検量線溶液の GC-MS のピーク面積の和から求めた平均値
 \bar{x} : 各検量線溶液の体積濃度の和から求めた平均値 (μg/mL)
 x_i : 検量線溶液の任意の体積濃度 (μg/mL)
 y_i : 検量線溶液の任意の GC-MS のピーク面積
 $u_s(x)$: 検量線溶液の不確かさが存在しているため、式(2)の \bar{x} の項に不確かさの伝播則を当てはめた。当てはめる検量線溶液の標準不確かさは、4.2 で求めた標準不確かさのうち最大のものを採用する。

であり、

$$\text{残差の分散 } \hat{\sigma}_e^2 = \frac{\sum [y_i - \{\hat{\beta}(x_i - \bar{x}) + \bar{y}\}]^2}{n-2} \dots\dots\dots (2.1)$$

$$\text{検量線の傾き } \hat{\beta} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \dots\dots\dots (2.2)$$

$$\text{相関係数 } r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum (y_i - \bar{y})^2}} \dots\dots\dots (2.1)$$

となる。

実験的に検量線の作成を 1 回、試料数 2 として前処理試験を行い、GC-MS のピーク面積を 1 回測定した場合の結果を表 6 とする。

表 6 検量線濃度及びピーク面積データ

	検量溶液の濃度 (μg/mL)	ピーク面積	試料抽出液	ピーク面積
1	4.99	****	1	*****
2	9.99	****	2	*****
3	24.98	*****	—	—
4	49.95	*****	平均 y_0	ϵ
n		4	l	2

表 6 のデータを用いて、表 7 のとおり一次回帰分析を行った。

表 7 一次回帰分析

x_i (μg/mL)	面積値 y_i	$x_i - \bar{x}$	$y_i - \bar{y}$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	残差 $y_i - \{\hat{\beta}(x_i - \bar{x}) + \bar{y}\}$
------------------	--------------	-----------------	-----------------	----------------------------------	--------------------------------------------------------

1	4.99	****	-17.49	***	****	*****
2	9.99	****	-12.49	***	****	*****
3	24.98	*****	2.50	***	****	*****
4	49.95	*****	27.47	***	****	*****
<i>n</i>	4					
和	$\sum x_i =$ 89.91	$\sum y_i =$ ****	-		$\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) =$ C	-
平均	$\bar{x} =$ 22.48	$\bar{y} =$ α				
平方和	-		$\sum (x_i - \bar{x})^2 =$ 1222.75	$\sum (y_i - \bar{y})^2 =$ φ	-	$\sum [y_i - \{\hat{\beta}(x_i - \bar{x}) + \bar{y}\}]^2 =$ ω

ここで、

一次回帰直線の傾き $\hat{\beta} = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} = \frac{C}{1222.75}$
(mL/μg)

相関係数 $r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum(y_i - \bar{y})^2}} = \frac{C}{\sqrt{1222.75} \sqrt{\varphi}}$

残差の分散 $\hat{\sigma}_e^2 = \frac{\sum[y_i - \{\hat{\beta}(x_i - \bar{x}) + \bar{y}\}]^2}{n - 2} = \frac{\omega}{4 - 2}$

検量線から求めた試料抽出液の特定芳香族アミンの体積濃度 (μg/mL)
 $x_0 = \frac{y_0 - \bar{y}}{\hat{\beta}} + \bar{x} = \frac{\varepsilon - \alpha}{(\frac{C}{1222.75})} + 22.48$

検量標準液の不確かさは、4.2 求めた最大の $u(C_{50}) = 0.91 \mu\text{g/mL}$ を $u_s(x)$ とする。また、試料抽出液をこのとき使用した検量線で 2 回測定した平均値が p で、そのばらつきは、 $\hat{\sigma}_e^2$ で代用可能であったと仮定すると、この試料抽出液の不確かさは、これらを上式(2)に代入し、

$$u^2(M_0) = \frac{\hat{\sigma}_e^2}{\hat{\beta}^2} \left\{ 1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{\hat{\beta}^2 \sum(x_i - \bar{x})^2} \right\} + u_s^2(x)$$

$$= \frac{(\frac{\omega}{2})}{(\frac{C}{1222.75})^2} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{(\varepsilon - \alpha)^2}{(\frac{C}{1222.75})^2 \times 1222.75} \right\} + 0.91^2$$

$$u(M_0) = \sqrt{u^2(M_0)} \mu\text{g/mL}$$

となる。

4.4 合成標準不確かさ

上記で求めた不確かさを表 8 に示す。

表 8 バジェットシート

不確かさ要因	記号	相対標準不確かさ	標準不確かさ	備考
--------	----	----------	--------	----

前処理に起因する標準不確かさ	$u(T_0)$		—	
前処理のばらつき分	$u(T_1)/M_x$	***		
前処理のかたより分	$u(T_2)/M_x$	***		
検量線から得られた濃度の標準不確かさ	$u(M_0)/M_0$	***		表6、7から求めた不確かさを測定値で除したものの。
合成標準不確かさ		—	**	前処理のばらつき分、前処理のかたより分及び検量線から得られた濃度の標準不確かさの相対標準不確かさを合成し、これに実測値をかけて、標準不確かさとする。
拡張不確かさ ($k = 2$)		—	**	合成標準不確かさを2倍して、拡張不確かさとする。

5. 参考文献

- 山澤 賢、四角目 和広(一般財団法人化学物質評価研究機構東京事業所化学標準部)
化学分析における前処理の不確かさ評価
NMIJ不確かさクラブ不確かさ事例研究会(第2次)「不確かさ評価事例集Ⅱ」2013年2月
- NITE 認定センター公開文書 JCG200S21-01
校正方法と不確かさに関する表現(内挿校正式による不確かさの見積もり)
http://www.iajapan.nite.go.jp/jcss/pdf/koukaib_f/JCG200S21-01.pdf