

会報

2014・7
第 68 号

Japan Association of Reference Materials

目次

- | | |
|-----------------------|----|
| 1. 会長退任のごあいさつ | 1 |
| 2. 化学分析における前処理の不確かさ評価 | 2 |
| 3. 平成 26 年度通常総会報告 | 16 |
| 4. 編集後記 | 18 |

会長退任のごあいさつ

久保田 正明

このたび平成 26 年度通常総会におきまして会長退任をご承認いただきました。平成 13 年に就任して以来 13 年間にわたり無事職務を遂行できましたのも、会員皆様方のご支援があつてのことと深く感謝申し上げます。

国内における諸工業の発展にともなう重要性の増してきた標準物質ですが、近年は環境保全、医療、食品など社会生活に関わりのある分野へと拡がりを見せて来ました。それと同時に、グローバル化の進展のもと、国際度量衡委員会の活動や ISO Guide、VIM などの国際文書に対応して国際整合性の確保や計量計測トレーサビリティの確立、不確かさの導入などが求められるようになりました。当協議会においてもそうした状況への理解を深めるため勉強

会・講演会を開催するとともに、活動の幅を広げるべく企業や学協会の新たな会員の参入をはかって来たところですが、期待していたほどの会員増に至らなかったことは努力不足と反省を致しております。

毎回多数の会員の皆様の参加を得て行ってきた見学会は、個人的にも大変興味深く有益なものでした。在任中に訪れた国公立研究機関、民間試験機関、大学、企業等は 13 に上りますがいずれも印象深く記憶に残っています。今後も皆様のご要望をうかがいながら見学会を存続されるよう願っています。ここ 10 数年の間に会員各機関とも担当者の顔ぶれがかなり代わってきていますので、以前見学したところを再度訪れてもよいのではと思います。

本協議会は、標準物質の生産者や利用者の他に、関連する分析技術や認定認証に関わりのある機関も参集して継続的に意見交換のできる国内で唯一の組織です。相互理解を深めるのみならず、新しい知識・情報の入手や関連規格の維持管理、更には国に対する提言をまとめることも重要な任務と思います。新しい千葉会長並びに四角目副会長は未だ現役の重職にあり最

新の情報と産官学への繋がりをお持ちですので、必ずや本協議会の発展のためご尽力下さるものと思います。

あらためて会員各位のご協力、並びに事務局を担当して下さった化学物質評価研究機構の皆様のご努力に感謝申し上げます退任のご挨拶と致します。

化学分析における前処理の不確かさ評価

一般財団法人化学物質評価研究機構
山澤 賢、四角目和広

1 はじめに

試料を採取し、その試料中の特定の成分を測定する化学分析の場合、採取した試料を直接分析機器に導入することはまれであり、一般的な化学分析の流れは、下記のとおりである。

サンプリング(試料採取) → 前処理 →
定量(機器分析) → 計算・報告

ここでいう前処理とは、分析機器に導入するために行う様々な操作を意味する。例えば、試料を分析機器に導入できるような形態にする、目的成分を測定する上で妨害になるマトリックス^{注1)}を取り除く、又は希薄な目的成分を濃縮して分析機器で検出できるようにするなどの様々な目的で試料に処理を施すことである。前処理を行うことで分析ができるようになるため、前処理の良し悪しが測定値に大きく影響を与え得ると言える。つまり、不確かさの評価を行う上でも、前処理は非常に重要な要因といえる。しかし、これまでの化学分析における不確かさ評価の事例において、サンプリング及び前処理については、不確かさ評価の対象とせず、定量及び計算・報告についての不確かさ評価のみ行

うことをしばしば見ることがあった。これは、測定対象成分や試料のマトリックスの違い等で行う操作が異なるため、それぞれに対応した個別の不確かさ評価が必要であると考えられるものの、その複雑さゆえに適切な不確かさ評価を行うことは難しいと判断されたためである。そこで本研究は、前処理操作の種類や方法によらない不確かさの評価方法を検討し、様々な前処理を行った場合においても対応できるような一般化した不確かさの評価方法を確立することを目指す。

本報告の構成は以下のとおりである。第2項において、前処理に起因する不確かさの成分をばらつき成分とカタより成分に分け、それぞれの評価の方法を示す。第3項においては、不確かさ評価のための測定の例(ダミーデータ)の概要を示す。第4~6項ではその測定のモデル式、不確かさ要因、不確かさの算出式をそれぞれ示す。第7項には各不確かさ算出のための実験計画と不確かさの算出方法を示す。第8項にはバジェットシートを含む不確かさの報告に

ついて述べる。最後に第9項は「おわりに」と題して、本報告を振り返ることとする。

注 1) マトリックスとは試料中の定量対象成分以外の主要共存成分を意味する。

2 前処理に起因する不確かさ (u_{TRE})

例として以下の2つの測定における不確かさ要因を考える。

① ヘキサン抽出物質含有量測定：ある工場の排水にヘキサンを添加し、pH4以下の塩酸酸性で振とうする。ヘキサン層のみを80℃で加熱し、ヘキサンを揮発させる。残ったヘキサン抽出物の質量を求める。

前処理の不確かさの要因としては、試料の分取量の精確さ、pH調整の精確さ、ヘキサンへの抽出効率、加熱時の80℃の精確さがある。又、前処理以外の不確かさ要因としては、質量測定のばらつきなどが挙げられる。

② 金属イオン濃度測定：金属滴定において、試料にpH緩衝液を加え、pH5～pH6に調整する。指示薬を加えて、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）溶液で滴定する。

前処理の不確かさの要因としては、試料の分取量の精確さ、各試薬の添加量の精確さ、pH調整の精確さなどがあり、前処理以外の不確かさ要因としては、EDTA溶液の濃度の不確かさ、滴定のばらつきなどが挙げられる。

どちらの測定の前処理操作における不確かさも、前処理し測定した結果、測定値をばらつかせる、若しくは、かたよらせる要因となる。つまり前処理を同じように行ったとしても、同じ測定結果が得られるとは限らない。

ここで注意しないといけないのは、特に前処理のかたよりについてである。GUM3.2.4には「測定の結果は、認識できる全ての大きな系統

効果に対して補正し、これらの効果を識別するためのあらゆる努力をしたものとする。」と記載されており、これに従えば、かたよりを認識するための最大限の努力をし、そして認識できたかたよりは補正しなくてはならない。一方で、通常、前処理に起因するかたよりは、その大きさが認識されないことが多いし、仮にかたよりを補正したとしても、その補正值には不確かさが含まれる。本報告ではその両者を合成したものを前処理の不確かさの“かたより”の成分と呼ぶ。

本報告では、前処理の不確かさは前処理操作の種類や方法にかかわらずに与えるようにしたい。そのために、前処理操作にともなう測定値の“ばらつき”と“かたより”とを評価し、それらを合成して前処理の不確かさを求める以下の式を提案する。

$$u_{\text{TRE}}^2 = u_{\text{TRE1}}^2 + u_{\text{TRE2}}^2 \quad (2.1)$$

ここで、

u_{TRE} : 前処理の不確かさ、

u_{TRE1} : 前処理のばらつきの不確かさ、

u_{TRE2} : 前処理のかたよりの不確かさ、である。

2.1 前処理のばらつきの不確かさ (u_{TRE1})

図2.1に示すように、測定値のばらつきには、前処理に起因する測定値のばらつきと、前処理後の測定による測定値のばらつきが含まれる。前処理後の測定によるばらつきは、別途評価するものし、ここでは前処理のばらつきのみを評価する。前処理のばらつきのみを求めるために、一元配置の分散分析を利用することを提案する。

N 回の前処理を行い、更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報告値 \bar{x} 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。このときの分散分析の結果を、表2.1に示す。前処理内の分散

V_e は、測定の繰返しのばらつき σ_e^2 の推定値であるが、前処理間の分散 V_B は前処理によるばらつき σ_B^2 の推定値ではない点に注意しなくてはならない。 V_B は σ_B^2 を n 倍し、更に σ_e^2 を足した値となる。よって、前処理のばらつきの不確かさは、前処理間の分散及び前処理内の分散から次式で求める。また、報告値は前処理 N 回分の平均値であるため、 \sqrt{N} で除す。注²⁾

$$u_{\text{TREI}} = \frac{\sqrt{(V_B - V_e) \cdot n}}{\sqrt{N}} \quad (2.1.1)$$

ここで、

u_{TREI} : 前処理のばらつきの不確かさ、

V_B : 前処理間の分散、

V_e : 前処理内の分散、

n : 測定回数、

N : 前処理回数

である。

注2) 報告値が前処理 N 回分の平均値ではない場合は、個々の前処理のばらつきの不確かさを求めるものとして、 $N = 1$ とする。

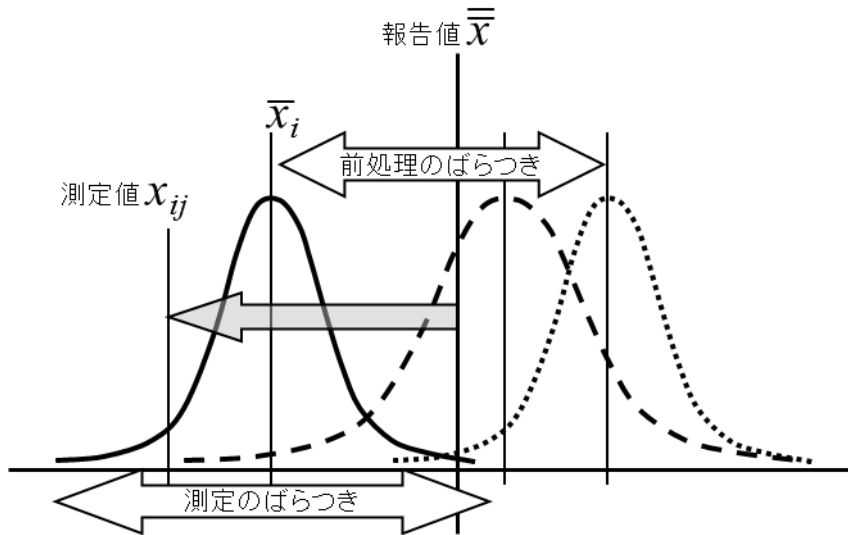


図 2.1 分散分析の考え方

表 2.1 一元配置の分散分析表

(N 回の前処理を行い、更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報告値 \bar{x} 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。)

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

2.2 前処理のかたよりの不確かさ (u_{TRE2})

化学分析における前処理の“かたより”の原因は、前処理方法の不完全さや試料・試薬等の汚染などが考えられる。しかし、分析者がこれを認識することは困難である。そこで、前処理のかたよりを近似的に求め、前処理のかたよりの不確かさを評価する。前処理のかたよりを求めるアイデアを次に示す。

- ① 認証標準物質の認証値と認証標準物質の測定値との濃度差
- ② 添加回収試験結果と回収率 100 %時濃度との濃度差

認証標準物質の認証値は、非常に精確に求められた値であり、その認証標準物質を測定して得られた測定値との違いは、前処理を含めた一連の測定操作におけるかたよりを示しているといえる。しかし、これは認証標準物質を測定した際のかたよりであって、認証標準物質とはマトリックスが異なるであろう試料を、測定したときのかたよりを精確に反映しているとは言い難い。しかし、マトリックスの違いによる効果がない、あるいは小さいと考えられる場合には、認証値と測定値との差は前処理のかたよりとみなすことができる。

添加回収試験とは、Ⅰ)測定試料を前処理し測定する。Ⅱ)測定試料に目的成分の標準物質を一定量添加する。Ⅲ)Ⅰと同様にⅡを前処理し測定を行う。Ⅳ)標準物質を添加した試料Ⅱの測定値と添加していない試料Ⅰの測定値を比較する。これは、通常、添加した標準物質が検出(回収)できているか確認する試験であり、前処理操作の妥当性確認等のために行われる。回収率は次の式(2.2.1)で求められ、添加した標準物質が100%回収できていないとすれば、得られると期待される値からかたよっていると判断できる。

$$\begin{aligned} \text{Recovery}(\%) &= \frac{M_{\text{REC}} - M_{\text{SMP}}}{M_{100}} \times 100 \\ &= \frac{M_{\text{MEA}}}{M_{100}} \times 100 \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

なお、

M_{REC} : 添加回収試験の測定濃度、

M_{SMP} : 試料の測定濃度 (標準物質を添加せずに測定した結果で、純粋に試料を測定して得られた濃度)、

M_{100} : 標準物質の添加濃度 (回収率 100 %に相当する濃度)、

M_{MEA} : 標準物質の添加濃度と比較するための添加回収試験結果 ($=M_{\text{REC}} - M_{\text{SMP}}$)、である。

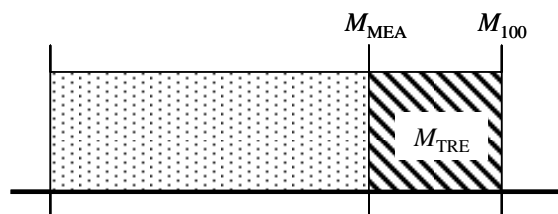


図 2.2 かたよりのアイデア

得られると期待される値 M_{100} とその測定値 M_{MEA} との差 (図 2.2) は、GUM の原則に従えばこの差を補正することになり、不確かさとして見積もることはしない。しかし、アイデア①及び②で挙げたこれらの差は、化学分析において慣例的に補正されていない (全ての場合に補正されないわけではないが)。本報告では、これらの差を標準不確かさとして見積もることにする。つまり、前述のアイデア①の場合、図 2.2 における M_{100} は、認証標準物質の認証値であり、 M_{MEA} は、認証標準物質を測定した時の測定値となる。さらにこれらの差 M_{TRE} をかたよりであるとみなす。また、アイデア②の場合は、添加回収試験の測定値を $M_{\text{MEA}} (=M_{\text{REC}} - M_{\text{SMP}})$ とし、回収率 100 %相当の濃度を M_{100} とし、これらの差 M_{TRE} をかたよりであると考え。また、2つのアイデアのかたよりの基となる M_{100} (図

2.2) についても不確かさがあるため、さらに、かたより M_{TRE} にこの M_{100} の不確かさを合成したものを、本報告では前処理のかたよりの不確かさとする。すなわち、アイデア①の場合は、認証値の濃度の標準不確かさを、アイデア②の場合には、標準物質の濃度の標準不確かさ^{注3)}をかたより M_{TRE} にそれぞれ合成する。

$$u_{TRE2} = \sqrt{M_{TRE}^2 + u_{CRM}^2} \quad (\text{アイデア①の場合})$$

(2.2.2)

$$u_{TRE2} = \sqrt{M_{TRE}^2 + \left(\frac{M_{100}}{M_{RM}} \times u_{RM}\right)^2} \quad (\text{アイデア②の場合})$$

(2.2.3)

なお、

M_{TRE} : 認証標準物質の測定値と認証値との差、
又は添加回収試験の回収率と回収率
100 %との差、

u_{CRM} : 認証標準物質の認証値の濃度の標準不
確かさ、

M_{RM} : 添加回収試験に用いた標準物質の濃度、

u_{RM} : 添加回収試験に用いた標準物質の濃度の
不確かさ、

M_{100} : 添加回収試験の回収率を 100 %としたと
きの濃度 (ここではアイデア②の場合のみ
に適用されるので、認証標準物質の認証値
ではない)、
である。

かたよりの大きさ $|M_{TRE}|$ に比べて、認証標準物質の認証値や JCSS 標準液の濃度の不確かさが十分に小さいときには、式(2.2.2)と式(2.2.3)の第一項のみ考えればよい。一方で、認証標準物質の測定値と認証値との差や添加回収試験の回収率を補正する場合には、前処理のかたより分が補正されることになり、式(2.2.2)と式(2.2.3)の第二項の不確かさのみ考えればよい。なお、これらの不確かさは、報告値に対する相対的な大きさの不確かさと考

えるのが自然であろうから、式(2.2.2)及び式(2.2.3)を M_{MEA} で割った相対標準不確かさの値を、最終的な報告値の不確かさに反映されることになる。

注3) 標準物質の濃度 M_{RM} の標準不確かさを u_{RM} とすると、式(2.2.1)の中で M_{RM} に関わる変数は M_{100} のみである。最終的なかたより δ の値は、 $\delta = M_{100} - M_{MEA}$ であるから、 $u(\delta) = |(\partial\delta/\partial M_{100}) \cdot (\partial M_{100}/\partial M_{RM})| u_{RM}$ である。 $u_{100} = (\partial M_{100}/\partial M_{RM}) u_{RM}$ かつ $u_{100}/M_{100} = u_{RM}/M_{RM}$ ということを考えれば、 $u(\delta) = (M_{100}/M_{RM}) \cdot u_{RM}$ と分かり、式(2.2.3)が導ける。言い換えると、添加に用いた JCSS 標準液の濃度の相対標準不確かさに、添加濃度をかけることで添加濃度の標準不確かさに戻して合成している。

3 不確かさ評価の対象とする測定について

今回検討した不確かさの評価方法をダミーデータに応用し、どのように前処理の不確かさが求められるのか、事例を示す。

3.1 測定量

試料(液体)中の有害成分(金属)Xの濃度 M (mg/L)を求める。

3.2 測定方法

誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (以下、ICP-AES) を用いて測定する。

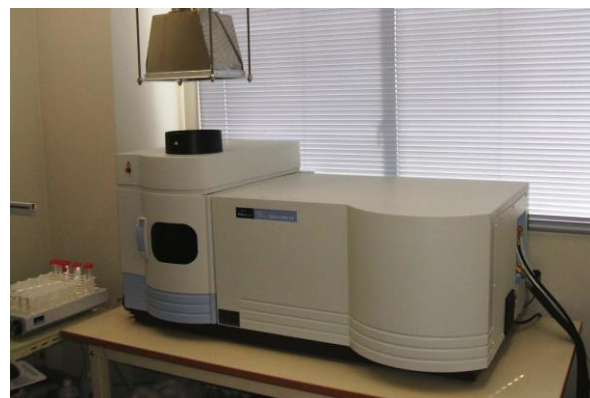


図 3.1 誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES)

前処理を行った試料について、標準液を用いて得られた検量線により定量する。前処理の手順を①に示す。検量線を得るための手順を②に示す。測定を実施する手順を③に示す。

① 前処理の手順

1. 試料を 20 mL 全量ピペットではかり取り、分解容器に入れる。
2. 1. で得られた試験液に、硝酸を 4 mL 加え、マイクロウェーブを照射する。
3. マイクロウェーブ照射後、十分に放冷し、0.5 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を 5 mL 加えた後、アンモニア水で pH 5~pH 6 に調整する。
4. アセトン、硝酸、酢酸アンモニウム溶液によって、コンディショニングした固相抽出^{注4)}カートリッジに、3. で得られた試験液を通液する。
5. 4. において吸着した対象金属成分を 3 mol/L 硝酸 3 mL で溶出し、超純水で 20 mL に定容する (20 mL 全量フラスコ)

注 4) 固相抽出とは、試験液を固相のフィルターを通すことで、その化学的親和性や物理的サイズの違いを利用して、目的対象成分を分離あるいは濃縮するために行う前処理である。固相の化学的特性は pH などの条件により、大きく変わるので、適切に pH 調整やコンディショニングが行われている必要がある。

② 検量線を得る手順

1. JCSS 標準液 1000 mg/L (校正証明書の記載, 1003 mg/L \pm 6 mg/L, $k = 2$) を 1 mL 全量ピペットで分取し、100 mL 全量フラスコで定容して、目的成分濃度が 10 mg/L の標準液を調製する。
2. 濃度が 10 mg/L の標準液を 1 mL~3

mL 及び 5 mL 全量ピペットで、それぞれ分取し 100 mL 又は 200 mL 全量フラスコで定容して、0.10 mg/L~0.30 mg/L の検量線用標準液を調製する。液性は、試料の前処理後の液性と同じ 0.45 mol/L 硝酸とする。

3. 調製された検量線用標準液のそれぞれを、ICP-AES により測定し、濃度と出力の関係に対して検量線を得る。

③ 測定を実施する手順

1. ①で得られた試験液を ICP-AES で測定し、その出力を記録する。
2. 1. で得られた機器出力に対して、②で得られた検量線を用いて、目的成分の濃度 M_0 (mg/L) を求める。

4 測定モデル式

3.2①のように様々な前処理操作を行うものの、20 mL の試料を ICP-AES に導入するため最終的に 20 mL の試験液としたので、結果的に濃縮や希釈はされていない。すなわち、容量の変化による補正をする必要はなく、検量線から得られた濃度が試料中の目的成分濃度となり、測定モデル式を以下のように与えることができる。

$$M = M_0 + \varepsilon_{\text{TRE}} \quad (4.1)$$

ここで、

M : 試料中の目的成分濃度 (mg/L),

M_0 : 検量線から得られた濃度 (mg/L),

ε_{TRE} : 前処理に起因する濃度の変動 (mg/L)

である。

さらに、 M_0 は試料の機器出力値 (y_0) を、検量線を用いて試料中の濃度として換算した値であるので、 M_0 のモデル式は以下ようになる。

$$M_0 = \frac{y_0 - \bar{y}}{b} + \bar{x} \quad (4.2)$$

ここで、

y_0 : 測定試料の機器出力,
 \bar{y} : 検量線用標準液機器出力 (y_i) の平均値,
 \bar{x} : 検量線用標準液の各濃度 (x_i) の平均値,
 b : 検量線の傾き,
 である。

5 不確かさ要因

今回、事例として示す測定例における不確かさ要因は以下のとおりである。

1) 検量線用標準液の調製濃度の不確かさ u_{STD}

原料となる JCSS 標準液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。

2) 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 $u(y_0)$, 検量線用標準液の測定の不確かさ $u(\bar{y})$, 検量線の傾きの不確かさ $u(b)$ 及び検量線用標準液の調製濃度の不確かさ u_{STD} から構成される不確かさ。

3) 前処理に起因する標準不確かさ u_{TRE}

前処理のばらつき分の不確かさ u_{TRE1} 及び前処理のかたより分の不確かさ u_{TRE2} から構成される不確かさ。

4) 試料中の目的成分濃度の標準不確かさ $u(M)$

検量線から得られた濃度の標準不確かさ $u(M_0)$ 及び前処理に起因する標準不確かさ u_{TRE} から構成される不確かさ。

その他の要因は影響が小さいと考え、無視する。

6 不確かさの算出式

式(4.1)に、不確かさの伝播則を適用すると、以下ようになる。

$$u_c^2(M) = u^2(M_0) + u_{TRE}^2 \quad (6.1)$$

ここで

$u_c(M)$: 試料中の目的成分濃度の合成標準不確かさ (mg/L),

$u(M_0)$: 検量線から得られた濃度の標準不確かさ

(mg/L),

u_{TRE} : 前処理に起因する標準不確かさ

$$\left(= \sqrt{u_{TRE1}^2 + u_{TRE2}^2} \right) \text{ (mg/L),}$$

である。

式 (6.1) の右辺第 1 項は、式 (4.2) に不確かさの伝播則^{文献1)}を適用して、更に検量線用標準液の調製濃度の標準不確かさを合成して、以下のようにできる。

$$u^2(M_0) = \frac{s_{y_0}^2}{b^2} \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right] + u_{STD}^2 \quad (6.2)$$

$$s_{y_0} = \sqrt{\left[\sum \{y_i - (bx_i + a)\}^2 \right] / (m-2)} \quad (6.3)$$

ここで

n : 試料の測定回数,

m : 検量線用標準液の測定回数 (濃度数×繰返し数),

a : 検量線の切片,

u_{STD} : 検量線用標準液の調製濃度の標準不確かさ

s_{y_0} : 検量線の縦軸のばらつき標準偏差である。

7 測定値の算出・各不確かさ算出のための実験計画・不確かさ算出法

7.1 測定値の算出

3.2②の手順に従い、調製した検量線用標準液を用いて検量線を作成する。更に 3.2①及び 3.2③の手順に従い試料を前処理及び測定し、試料中の目的成分 (金属 X) の濃度について、最終的な結果として報告する値を求める。前処理のばらつき不確かさ算出のため、得られた測定値に対し、分散分析を行う。また、測定値等の数値の桁数については、不確かさ算出のために、多くの桁を表示する。

検量線用標準液は 5 つの濃度の水準に対して調製し、各濃度当たり 5 回測定した。その結果

を表 7.1 に示す。それらの測定値の平均値から、検量線を作成したものを図 7.1 に示す。得られた検量線は、図 7.1 に示すように、

$$y = 31\,063.314\,82x - 4.209\,29$$

また、3 回の前処理操作を行い、各前処理当

たり 5 回測定した結果を表 7.2 に示す。検量線を用いて、ICP-AES の出力値を濃度に変換した値の平均値が報告値である。つまり、試料液中の有害成分（金属 X）の濃度 M (mg/L) は、 $M = 0.216$ mg/L と報告される。

表 7.1 検量線用標準液の濃度と機器出力値

検量線用標準液(mg/L)	ICP-AES 出力値					出力値平均
0.1003	3134.34	3119.49	3117.51	3099.69	3127.41	3119.688
0.1504	4612.32	4597.20	4659.12	4615.92	4624.56	4621.824
0.2006	6277.88	6257.30	6341.58	6282.78	6294.54	6290.816
0.2507	7768.96	7718.94	7800.07	7758.59	7756.76	7760.664
0.3009	9316.89	9282.64	9345.68	9392.13	9359.46	9339.360

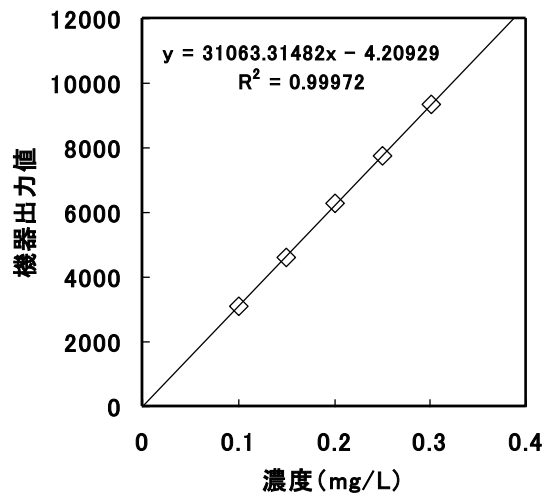


図 7.1 検量線

表 7.2 試料の測定結果

前処理	ICP-AES 出力値					出力値平均	濃度 (mg/L)
1 回目	6680.17	6657.73	6615.03	6667.57	6692.78	6662.656	0.21462
2 回目	6703.93	6750.18	6791.86	6738.97	6726.39	6742.266	0.21718
3 回目	6767.62	6731.22	6739.68	6687.48	6741.76	6733.552	0.21690
						6712.825	0.21624

表 7.3 分散分析の結果

	変動 S	自由度 f	分散 V
前処理間 B	0.0000197595	2	0.0000098798
前処理内 e	0.0000115855	12	0.00000096546
合計	0.0000313451	14	

7.2 前処理のばらつきの不確かさ (u_{TRE1})

前処理のばらつきの不確かさ (u_{TRE1}) 算出のため、表 7.2 の ICP-AES 出力値を濃度に換算し、分散分析を行う。その分散分析の結果を表 7.3 に示す。

分散分析の結果から、前処理間の分散 V_B は $V_B = 0.000\ 009\ 879\ 8$ 、前処理内の分散 V_e は $V_e = 0.000\ 000\ 965\ 46$ と得られた。又測定回数 n は $n=5$ 、前処理回数 N は $N=3$ であり、それぞれ式 (2.1.1) に代入し、前処理のばらつきの不確かさ (u_{TRE1}) を求めると式 (7.2.1) のようになる。更に測定濃度で除して、前処理のばらつきの相対標準不確かさ (u_{TRE1}/M_0) を求めると式 (7.2.2) のようになる。

$$u_{\text{TRE1}} = \frac{\sqrt{\frac{(V_B - V_e)}{n}}}{\sqrt{N}}$$

$$= \frac{\sqrt{\frac{(0.0000098798 - 0.00000096546)}{5}}}{\sqrt{3}} \quad (7.2.1)$$

$$= 0.00077090 \text{ (mg/L)}$$

$$\frac{u_{\text{TRE1}}}{M_0} = \frac{0.00077090 \text{ (mg/L)}}{0.21624 \text{ (mg/L)}} \quad (7.2.2)$$

$$= 0.0035650$$

7.3 前処理のかたよりの不確かさ (u_{TRE2})

JCSS 標準液 (校正証明書の記載, 1003 mg/L \pm 6 mg/L, $k=2$) を試料に 15 μ L 添加し、3.2 ①の手順に従い前処理を行う。更に添加濃度にあわせて、3.2 ②の手順に従い検量線用標準液を調製し、検量線を作成する。それぞれ 3.2 ③の手順に従い測定し、添加量に対し回収率を求める。回収率 100%に相当する濃度 M_{100} との差を求め前処理のかたよりの不確かさを求める。

検量線用標準液は 5 濃度分調製し、各濃度当たり 5 回測定した。その結果を表 7.4 に示す。それらの測定値の平均値から、検量線用標準液を作成し図 7.2 に示す。また、標準液を添加した試料については 3 回の前処理操作を行い、各前処理当たり 5 回測定した結果を表 7.5 に示す。

表 7.4 検量線用標準液の濃度と機器出力値

検量線用標準液 (mg/L)	ICP-AES 出力値					出力値平均
0.3009	9316.89	9282.64	9345.68	9392.13	9359.46	9339.36
0.6018	19464.48	19422.27	19438.65	19405.26	19457.55	19437.64
0.9027	29653.12	29630.72	29679.36	29731.20	29663.36	29671.55
1.2036	38331.50	38308.56	38372.42	38410.24	38296.78	38343.90
1.5045	48288.70	48007.22	48314.12	48015.28	48216.78	48168.42

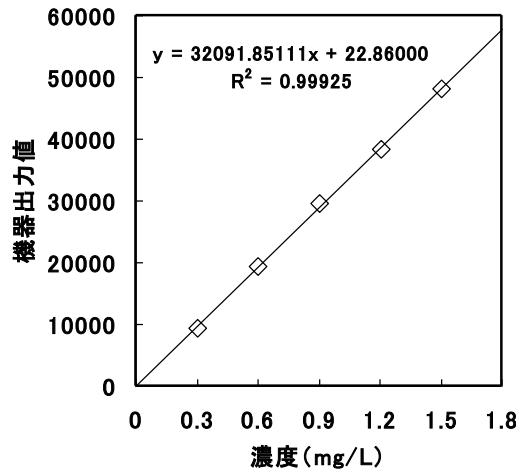


図 7.2 検量線

表 7.5 試料の測定結果

前処理	ICP-AES 出力値					出力値	濃度	回収率
						平均	(mg/L)	(%)
1 回目	28432.14	28599.12	28550.82	28412.82	28402.47	28479.474	0.88672	89.13
2 回目	28853.04	28728.84	28803.36	28844.76	28695.03	28785.006	0.89624	90.40
3 回目	28570.83	28504.59	28475.61	28554.96	28501.14	28521.426	0.88803	89.30
平均						28595.302	0.89033	89.61

JCSS 標準液（校正証明書に記載，1003 mg/L ± 6 mg/L, $k = 2$ ）を試料に 15 μ L 添加したため，試料への添加量は，1003 mg/L \times 15 μ L = 15.045 μ g となり，前処理により 20 mL に定容される。よって添加濃度 M_{100} 及び M_{MEA} は以下のようなになる。

$$M_{100} = 15.045(\mu\text{g})/20(\text{mL}) = 0.75225(\text{mg/L}) \quad (7.3.1)$$

$$M_{MEA} = M_{REC} - M_{SMP} = 0.89033(\text{mg/L}) - 0.21624(\text{mg/L}) = 0.67409(\text{mg/L})$$

$$(7.3.2)$$

表 7.5 から添加回収試験結果は 89.61 %，つまり，回収率 100 % との差は 10.39 % となる。よって，前処理のかたよりの大きさは以下のようなになる。

$$M_{TRE} = M_{100} - M_{MEA} \quad (7.3.3)$$

$$= M_{100} \times \frac{10.39(\%)}{100} = 0.078159(\text{mg/L})$$

これを M_{MEA} で除したものと添加した標準液の標準不確かさ（相対値で 0.0029910）を合成すると，前処理のかたよりの相対標準不確かさ (u_{TRE2}/M_{MEA}) が求まる。

$$\frac{u_{TRE2}}{M_{MEA}} = \sqrt{\left(\frac{M_{TRE}}{M_{MEA}}\right)^2 + \left(\frac{M_{100}}{M_{MEA}} \frac{u_{RM}}{M_{RM}}\right)^2}$$

$$= \sqrt{\left\{\frac{0.078159(\text{mg/L})}{0.67409(\text{mg/L})}\right\}^2 + \left\{\frac{0.75225(\text{mg/L}) \times 0.0029910}{0.67409(\text{mg/L})}\right\}^2}$$

$$= 0.11599 \quad (7.3.4)$$

7.4 検量線用標準液の調製濃度に起因する標準不確かさ (u_{STD})

まず，式(6.2)の右辺第二項に相当する検量線用標準液の調製濃度の不確かさ (u_{STD}) を求める。ここで気をつけなくてはならないのは，全ての検量線用標準液に共通でない成分は，検量線からのずれ（検量線自体のばらつき）に反映

されるために、ここでは考える必要がないことである。調製の工程に着目すると、検量線用標準液は3.2②の手順に従い、ガラス製体積計(全量ピペット、全量フラスコ)を用いて調製される。先に目的成分濃度が $M_{dil} = 10 \text{ mg/L}$ の標準液を調製し、その $M_{dil} = 10 \text{ mg/L}$ の標準液を用いて検量線用標準液が調製される。すなわち、目的成分濃度 $M_{dil} = 10 \text{ mg/L}$ の原液のもつ不確かさは、全ての検量線用標準液に共通なものである。一方、その後の調製においては、同一の器具が使われることもあるものの、総じて濃度水準ごとに共通でないものと考えられるものとして、器具のもつ不確かさについては、特別に考えることはしない。さて、ガラス製体積計において考慮すべき不確かさの要因には、温度の効果、繰返し、標線(目盛線)の不確かさがある。よって、検量線用標準液の調製濃度の不確かさ (u_{STD}) は、以下のように求められる。

$$u_{STD}^2 = u_{dil}^2 + u_{pip-t}^2 + u_{fla-t}^2 \quad (7.4.1)$$

$$u_{dil}^2 = u_{JCSS}^2 + u_{pip}^2 + u_{fla}^2 \quad (7.4.2)$$

$$u_{pip}^2 = u_{pip-t}^2 + u_{pip-r}^2 + u_{pip-e}^2 \quad (7.4.3)$$

$$u_{fla}^2 = u_{fla-t}^2 + u_{fla-r}^2 + u_{fla-e}^2 \quad (7.4.4)$$

ここで

u_{dil} : 3.2②-1. によって調製される 10 mg/L 標準液の濃度の不確かさ

u_{JCSS} : 濃度 10 mg/L 標準液を調製する際の原料となる JCSS 標準液の濃度の不確かさ

u_{pip} : 濃度 10 mg/L 標準液を調製する際に用いる全量ピペット(ガラス製体積計)に関する不確かさ

u_{pip-e} : 濃度 10 mg/L 標準液を調製する際に用いる全量ピペットの標線(目盛線)の不確かさ

u_{pip-r} : 濃度 10 mg/L 標準液を調製する際に用いる全量ピペットの繰返しの不確かさ

u_{pip-t} : 濃度 10 mg/L 標準液を調製する際に用いる全量ピペットに対する温度変化に伴う不確かさ

u_{fla} : 濃度 10 mg/L 標準液を調製する際に用いる全量フラスコ(ガラス製体積計)に関する不確かさ

u_{fla-e} : 濃度 10 mg/L 標準液を調製する際に用いる全量フラスコの標線の不確かさ

u_{fla-r} : 濃度 10 mg/L 標準液を調製する際に用いる全量フラスコの繰返しの不確かさ

u_{fla-t} : 濃度 10 mg/L 標準液を調製する際に用いる全量フラスコに対する温度変化に伴う不確かさ

である。

ただし、実は温度についてはピペットにもフラスコにも同様に影響することを考慮すると最終的に不確かさに与える影響は非常に小さいものと思われる。このため、ここでは温度の効果についてはピペット、フラスコともに無視して議論を進めることにする。(温度変化がほとんど影響しないと考えられる理由は Q & A に示す。)

さて、濃度 10 mg/L 標準液の濃度の標準不確かさ (u_{dil}) は、2つのガラス製体積計に関する不確かさと、用いる JCSS 標準液(原料)の濃度の不確かさとを合成して求められる。ガラス製体積計である 1 mL 全量ピペットを用いて分取する際の不確かさ要因としては、ガラス製体積計の標線(目盛線)の精確さ、その標線(目盛線)に液面を合わせる精確さ(人的影響)及び温度変化による液体及びガラス製体積計の体積変化が挙げられる。

まず全量ピペットの標線の不確かさ u_{pip-e} について考える。ガラス製体積計の標線の精確さは、JIS R 3505 に許容誤差が規定されており、1 mL の許容誤差は $\pm 0.01 \text{ mL}$ であるとされている。三角分布を仮定し、標準不確かさを求め、更に全量ピペットの容量 V_{pip} で除して相対標準不確かさを求めると、以下ようになる。

$$\frac{u_{pip-e}}{V_{pip}} = \frac{0.01(\text{mL})}{\sqrt{6} \times 1(\text{mL})} = 0.0040824 \quad (7.4.5)$$

次に、全量ピペットの繰返しの不確かさ $u_{\text{pip-r}}$ について考える。これは、ガラス製体積計の標線に液面を合わせる精確さを評価するものである。純水を 20 回繰返し分取してそれぞれの質量を測定し、密度から分取量 (mL) を求める。さらに 20 回分の分取量から実験標準偏差を求め、全量ピペットの容量 V_{pip} で除して相対標準不確かさを求める。20 回繰返しの実験標準偏差が 0.005 mL であるとする、相対標準不確かさは、以下のようになる。

$$\frac{u_{\text{pip-r}}}{V_{\text{pip}}} = \frac{0.005(\text{mL})}{1(\text{mL})} = 0.005 \quad (7.4.6)$$

温度の影響は先に示した通り、無視する。

全量フラスコも全量ピペットと同様にガラス製体積計であることから、同様の不確かさ要因が挙げられる。100 mL 全量フラスコの許容誤差は ±0.1 mL であり、実験標準偏差は 0.05 mL であるとする。温度の影響は同様に無視し、全量フラスコの容量 V_{fla} の各不確かさ成分の相対標準不確かさは以下のようになる。

$$\frac{u_{\text{fla-e}}}{V_{\text{fla}}} = \frac{0.1(\text{mL})}{\sqrt{6} \times 100(\text{mL})} = 0.00040824$$

$$\text{(標線の相対標準不確かさ)} \quad (7.4.7)$$

$$\frac{u_{\text{fla-r}}}{V_{\text{fla}}} = 0.05(\text{mL})/100(\text{mL}) = 0.0005$$

$$\text{(繰返しの相対標準不確かさ)} \quad (7.4.8)$$

検量線用標準液の原料として用いる JCSS 標準液の濃度 $M_{\text{JCSS}} = 1003 \text{ mg/L}$ の不確かさは、校正証明書の記載より、 $1003 \text{ mg/L} \pm 6 \text{ mg/L}$ 、 $k = 2$ を引用し、相対標準不確かさを求めると、以下のようになる^{注5)}。

$$\frac{u_{\text{JCSS}}}{M_{\text{JCSS}}} = \frac{6(\text{mg/L})}{2 \times 1003(\text{mg/L})} = 0.0029910$$

$$\text{(JCSS 標準液の濃度の不確かさ)} \quad (7.4.9)$$

ここで、

M_{JCSS} : JCSS 標準液の濃度

である。

式 (7.4.5) から式 (7.4.9) をバジェットにまとめ、表 7.6 に示す。また、10 mg/L の標準液の濃度の相対標準不確かさ ($u_{\text{dil}}/M_{\text{dil}}$) を求め、表 7.6 に示す^{注6)}。式 (7.4.1) は温度の影響を無視すれば $u_{\text{STD}} = u_{\text{dil}}$ であるから、表 7.6 により検量線用標準液の調製濃度に起因する標準不確かさ u_{STD} の相対値が求まったことになる。

表 7.6 濃度 10 mg/L 標準液の濃度の相対標準不確かさ ($u_{\text{dil}}/M_{\text{dil}}$)

不確かさ要因	記号	相対標準不確かさ	備考
濃度 10 mg/L 標準液の濃度の不確かさ	$u_{\text{dil}}/M_{\text{dil}}$	0.0071434	u_{STD} の相対標準不確かさと同じ
1 mL 全量ピペットに関する不確かさ	$u_{\text{pip}}/V_{\text{pip}}$	0.0064549	以下、2 要因の合成
標線(目盛線)の不確かさ	$u_{\text{pip-e}}/V_{\text{pip}}$	0.0040824	JIS R 3505 の許容誤差
液面を合わせる精確さの不確かさ	$u_{\text{pip-r}}/V_{\text{pip}}$	0.005	20 回繰返し実験標準偏差
100 mL 全量フラスコに関する不確かさ	$u_{\text{fla}}/V_{\text{fla}}$	0.00064549	以下、2 要因の合成
標線の不確かさ	$u_{\text{fla-e}}/V_{\text{fla}}$	0.00040824	JIS R 3505 の許容誤差
液面を合わせる精確さの不確かさ	$u_{\text{fla-r}}/V_{\text{fla}}$	0.0005	20 回繰返し実験標準偏差
JCSS 標準液の濃度の不確かさ	$u_{\text{JCSS}}/M_{\text{JCSS}}$	0.0029910	$1003 \text{ mg/L} \pm 6.0 \text{ mg/L}$, $k = 2$

注 5) この JCSS 標準液は添加回収試験でも用いられている。これが同一の標準物質から得られたものであるならば、 u_{TRE2} と u_{STD} の間には相関がある。しかし、本報告では不確かさ評価の簡便さを考慮し、相関はないとして取り扱う。

注 6) 全ての不確かさ成分がモデル式において、乗除のどちらかの変数である場合に、各不確かさ成分の相対標準不確かさの二乗和の平方根が出力の相対標準不確かさとなることを利用している。この場合、 $M_{dil} = V_{pip}/V_{fla}M_{JCSS}$ であるから、3 変数 V_{pip} 、 V_{fla} 、 M_{JCSS} はそれぞれ、モデル式における乗数、乗数、除数としての効果を持つ。これらのことから、これらの 3 つの値の相対標準不確かさの二乗和の平方根が M_{dil} の相対標準不確かさとなる。

7.5 検量線から得られた濃度の標準不確かさ ($u(Mo)$)

式(6.2)で求められる検量線から得られる濃度の標準不確かさ ($u(Mo)$) のうち、右辺第二項の検量線用標準液の調製濃度の不確かさ (u_{STD}) は、7.4 で求めた。そこで右辺第一項の測定値のばらつき (検量線の縦軸) に起因する標準不確かさ (以下、 $u_1(Mo)$ とする) を相対標準不確かさとして求め、検量線用標準液の調製濃度の相対標準不確かさ (表 7.6) と合成することで、検量線から得られた濃度の相対標準不確かさ ($u(Mo)/Mo$) を求めることができる。7.1 のデータを用いて、式(6.2)及び式(6.3)から、測定値のばらつき (検量線の縦軸) に起因する標準不確かさ ($u_1(Mo)$) を以下のように求める。

$$\begin{aligned} s_{y_0} &= \sqrt{\frac{\sum \{y_i - (bx_i + a)\}^2}{(m-2)}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum \{y_i - (31063.31482x_i - 4.20929)\}^2}{25-2}} \\ &= 47.0404972 \end{aligned}$$

(7.5.1)

$$\begin{aligned} u_1(Mo) &= \frac{47.0404972}{31063.31482} \left[\frac{1}{15} + \frac{1}{25} + \frac{(6712.825 - 6226.470)^2}{31063.31482^2 \times 0.0251502} \right]^{1/2} \\ &= 0.00051668(\text{mg/L}) \end{aligned}$$

(7.5.2)

さらに試料の測定濃度で除して、相対標準不確かさを求めると、以下ようになる。

$$\frac{u_1(Mo)}{Mo} = \frac{0.00051668(\text{mg/L})}{0.21624(\text{mg/L})} = 0.0023893 \quad (7.5.3)$$

よって、検量線から得られた濃度の相対標準不確かさ ($u(Mo)/Mo$) は、上で求めた測定値のばらつき (検量線の縦軸) に起因する相対標準不確かさ ($u_1(Mo)/Mo$) 及び 7.4 節で求めた検量線用標準液の調製濃度の相対標準不確かさ (表 7.6) を合成し、以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{u(Mo)}{Mo} &= \sqrt{0.0071434^2 + 0.0023893^2} \\ &= 0.0075323 \end{aligned} \quad (7.5.4)$$

8 合成標準不確かさ、拡張不確かさ、測定結果の算出とバジェットシート

これまでに算出した相対標準不確かさ及び合成標準不確かさ(相対値)を表 8.1 に示す。表 8.1 のバジェットから得られた合成標準不確かさ(相対値)を絶対値に戻すと以下ようになる。

表 8.1 バジレットシート

不 確 か さ 要 因	記号	相対標準不確かさ	備考
合成標準不確かさ (相対値)	$u_c(M)/M$	0.11628	
前処理に起因する不確かさ	u_{TRE}/M_0	0.11604	以下、2つの要因を合成
前処理のばらつき分の不確かさ	u_{TRE1}/M_0	0.0035650	分散分析を利用 (式 (7.2.2))
前処理のかたより分の不確かさ	u_{TRE2}/M_{MEA}	0.11599	添加回収試験結果から (式 (7.3.4))
検量線から得られた濃度の不確かさ	$u(M)/M_0$	0.0075323	式 (7.5.4) で算出
標準液の濃度に起因する不確かさ	u_{STD}/M_{STD}	0.0071434	原料の濃度の不確かさなど (表 7.6)
検量線の縦軸に起因する不確かさ	$u_1(M)/M_0$	0.0023893	式 (7.5.3) で算出

$0.11628 \times 0.21624 \text{ (mg/L)} = 0.025144 \text{ (mg/L)}$
 よって、包含係数を $k = 2$ とした時の拡張不
 確かさは、 $0.025144 \text{ (mg/L)} \times 2 = 0.05028$
 (mg/L) 従って、結果の報告は以下のようにな
 る。 $0.216 \text{ mg/L} \pm 0.050 \text{ mg/L}$, $k = 2$

9 おわりに

今回検討した不確かさの評価方法は、必ずし
 も全ての化学分析の前処理に対応できるもの
 ではないが、多くの化学分析において、現実的
 かつ実用的な評価方法であると考えられる。本
 事例では、できるだけ多くの桁を用いて、不確
 かさの算出を行ったため、過剰に桁が多いと思
 われる箇所もあるがご容赦いただきたい。

もし、7.3 のダミーデータにおける添加回収
 試験の回収率において、ここでのかたよりを
 $0.216 \text{ (mg/L)}/0.8961 = 0.241 \text{ (mg/L)}$ と補正し
 たとすると、表 8.1 中の前処理のかたよりに起
 因する不確かさは、補正した分をかたよりとし
 て不確かさ評価に含めないで、 u_{TRE2}/M_{MEA}
 $= (M_{100}/M_{MEA}) \cdot (u_{RM}/M_{RM})$ と与えられる。よって、
 合成標準不確かさは 0.0086287×0.241
 $\text{(mg/L)} = 0.0020795 \text{ (mg/L)}$ となる。さらに、
 包含係数を $k = 2$ とした時の拡張不確かさは、
 $0.0020795 \text{ (mg/L)} \times 2 = 0.004159 \text{ (mg/L)}$ と
 なる。従って、結果の報告は以下のようになる。
 $0.241 \text{ mg/L} \pm 0.004 \text{ mg/L}$, $k = 2$

参考文献

- 1) James N. Miller, Jane C. Miller 訳者
 宗森 信, 佐藤 寿邦: データのとり方とまと
 め方第 2 版 - 分析化学のための統計学とケ
 モメトリックス, 共立出版株式会社, 2004.

Q&A

Q: u_{STD} の計算において、温度の効果は小さいと
 して無視しているが、どのような理由で温度の
 効果は小さいと言えるのか?

A: 温度による液体の体積の相対的なずれ δt は
 ピペットにも、フラスコにも同じである。つま
 りピペットにより分取された体積の値 V_{pip} は、
 温度が精確に 20°C のときの体積の値 V_{pip-20}
 に対して、 $V_{pip} = (1 + \delta t)V_{pip-20}$ となる。同様に温度が
 精確に 20°C のときのフラスコにより分取され
 た体積の値 V_{fla} は、温度が精確に 20°C のとき
 の体積の値 V_{fla-20} に対して、 $V_{fla} = (1 + \delta t)V_{fla-20}$ とな
 る。最終的に、 $M_{dil} = V_{pip}/V_{fla} \cdot M_{ICSS}$ の不確かさを
 考える場合には、 $V_{pip}/V_{fla} \cdot M_{ICSS} = [(1 + \delta t)V_{pip-20}]/$
 $[(1 + \delta t)V_{fla-20}] \cdot M_{ICSS} = V_{pip-20}/V_{fla-20} \cdot M_{ICSS}$ となる
 から、温度によるずれは最終的な出力には影響
 を与えないことが分かる。

(本稿は、NMIJ 不確かさクラブより了解を
 得て不確かさ評価事例集 II から転載したもの
 である。)

平成 26 年度通常総会報告

平成 26 年度標準物質協議会通常総会が、平成 26 年 6 月 20 日 16 時から化学物質評価研究機構本部大会議室で開催されました。久保田会長はじめ会員 13 名、オブザーバー 6 名の合計 20 名の参加がありました。また、委任状が 8 名の会員から提出され、事務局より出席者と委任状出席者の合計 21 名であり過半数に達した旨の確認が行われ、総会が成立するとの宣言がありました。さらには次期会長就任が予定されている（独）産業技術総合研究所計測標準研究部門長の千葉光一氏もご参加いただきました。

次いで、久保田会長が議長を努め平成 25 年度総会の議事録の確認が行われいくつかの修正を行った後、承認されました。また、事務局から議事録署名人に伊東氏（東亜ディーケーケー）及び鈴木氏（島津製作所）の指名がありました。その後、事務局から平成 25 年度の事業報告並びに収支決算書について説明が行われ、監査人の大類氏（高千穂化学工業）から会計処理が適正に行われていたとの報告がありました。

事業報告では、会報（第 65 号、第 66 号及び

第 67 号）の発行、NMIJ 計量標準セミナーに協力し、標準物質協議会の講演会として活用したこと、同セミナーで CERI の西野氏が口頭発表したこと等が報告されました。

平成 26 年度事業計画案については引き続き会報を発行すること、見学会を開催する方向で検討することなどが提案され承認されました。平成 26 年度予算書については特に問題は無く、承認されました。また、10 月に日本での開催が予定されている CCQM 各ワーキンググループ会議について何らかの支援を行うことを検討することにしました。

人事については、規約第 12 条及び第 13 条に基づき、片倉氏（関東化学）が佐藤氏の後任の理事として就任すること、久保田氏の退任に伴い千葉氏を会長とすること、松本氏の退任に伴い四角目氏を副会長とすることが承認されました。

以上をもって 17 時に閉会しました。

（事務局 松本）



総会の様子



役員会の様子

編集後記

まもなく梅雨も明け、暑い夏がそこまで来ているようです。熱中症対策など、これからの季節の体調管理にも十分気をつけたいところです。

松本副会長の後任として7月から副会長を仰せつかりました、化学物質評価研究機構(CERI)の四角目和広と申します。

会報第68号をお届けいたします。

役員会及び総会が平成26年6月20日に開催されました。会長、副会長の交代が承認され、新体制へと移行することとなりました。

久保田正明前会長には、退任に当たってのごあいさつをいただきました。また、松本保輔前副会長からは、総会報告をいただきました。久保田前会長及び松本前副会長、長い間、標準物質協議会へのご尽力ありがとうございました。今後とも標準物質協議会をよろしく願います。

私も連名となっておりますが、主としてCERI 山澤賢氏が執筆しました「化学分析における前処理の不確かさ評価」を掲載いたしました。これは、NMIJ 計測クラブの一つであります不確かさクラブの事例研究としてまとめられたものを不確かさクラブの了解を得て転載したものです。ご活用いただければ幸いです。

会報第68号ではじめて会報の編集作業を行いました。今回は初めてということもありますが、思ったより会報発行の大変さを実感いたしました。

これまでも会員の皆様にはタイムリーな話題等ご寄稿いただきましたが、今後とも皆様からのご寄稿をいただきたく、よろしく願います。(四角目)

〒345-0043

埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地

一般財団法人化学物質評価研究機構内

標準物質協議会 事務局 四角目和広

Tel. 0480-37-2601 Fax. 0480-37-2521

E-mail shikakume-kazuhiro@ceri.jp