

## 6. 結果の解釈

分光分析において、試料の元素成分は直接法によって判定されるものでないという事を考える必要があります。相反して、旧式の“湿式化学分析法”では、試料の中で化学元素を分別し、成分の重量を測定して濃度を判定します。この方法は絶対的です。従って、発光分光分析は絶対的な方法ではなく、常に結果を比較して判定します。

物理的な数値(光度)は他の物理的な数値である試料内の原子の数(濃度)から測定され、検出されたものです。2種類の数値(標準化)の明確な相関関係とその知識は不可欠なものです。さらにこの関係の限度を理解する必要があります。

データの分析を開始するにあたって“おおまかな”誤差は統計法を応用する以前に除外する必要があります。誤差の一般的な原因は、不適當な条件の下で装置を使用している事です。例えば、汚れた光学系、消耗した電極、不純な不活性ガス、あるいは不適切な真空度などは、正しい測定の妨げになります。さらに、試料表面にコーティングあるいは酸化があるもの、あるいは潤滑油や油で表面が汚染されている場合があります。不均質の試料は再現性のある結果を生じる事は不可能です。さらに誤ったパラメータの入力による操作上のエラー、不適切な取扱い、あるいは設定やキャリブレーションを行わず試料を分析したりする場合などがあります。

このような誤操作を防ぐ事は、測定の繰返しとその結果を統計法により信頼性を判定する事に有効です。

### 6.1 精度と正確度

標準化が既に行われた発光分光器を使用した試料の測定は、元素の濃度に対して結果を数値で表示します。同一試料を同じパラメータで、もう一度測定する事により、最初の分析結果の確証を行う事ができます。これは限られた条件で真実です。誤差とは真実の値との相違として現れます。原則として、真実値とは未知であり近似値に過ぎません。

繰返し測定の結果として、測定値に(多少なりとも)誤差が生じます。この誤差は装置としての誤差と統計的な誤差に識別されます。その相違は次の簡単な例のように、感覚的に確認されます。

同じテスト条件の下で、灰色の中央部(真実値)を標的とした的打ちの4組の結果です。右下の結果のみが合格とみなされます。さらに残り3組のうち、2種類の誤差のタイプがある事がわかります。主に弾が外れている(高すぎる)あるいは弾が当たった穴が散乱している(広範囲に散らばり)事です。

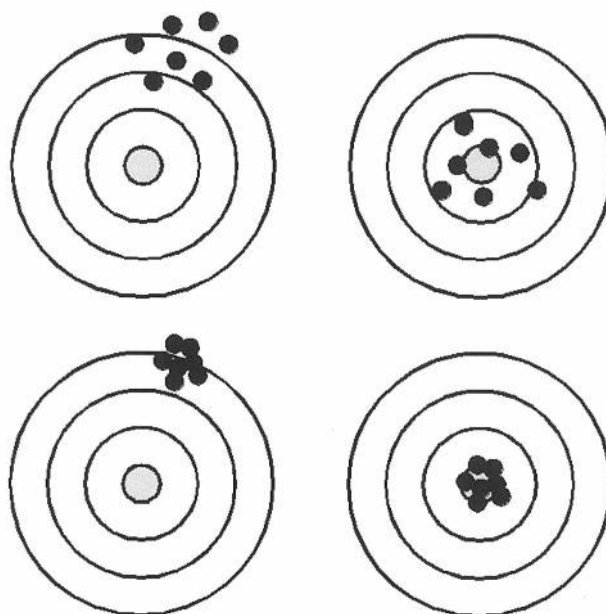


図 22 精度と正確度

正確度の結果とは結果と真実の値の相違である。系統的な誤差は測定の正確さに影響があり、この誤差は、測定回数を増やしても取り除く事は不可能です。

精度は結果の散らばりから生じます。統計的な誤差は測定の精度を判定します。精度は測定回数を増やす事により改善されます。この規格に合った結果は、相対標準偏差 (RSD) という特殊な値から算出されます。

計算機とコンピュータはこの計算を正確に算出します。例えば、1 を 3 で割った場合、その結果は 0.3333333... というように小数点以下数桁の数字を持って表しています。実験の結果は繰り上げられた数字で表示されるべきです。さもなければ実際に存在しない精度は模倣に終わります。

誤差を伴って測定された結果を表示する事は有効です。例えば、体重を測定した際には  $M = 100\text{Kg} \pm 1\text{Kg}$ 。誤差を  $M = 100\text{Kg} \pm 1\%$  というようにパーセントでも表示できます。

分光分析では濃度値の典型的な誤差は、装置の設計と測定方法に依存します。アーク励起の装置の典型的な相対誤差は、アークの不安定性により 5 – 10 % 程度です。スパーク励起の装置ではかなり良好な精度が得られます。可搬型分光器では相対誤差の範囲は 1 – 2 % で、据置型装置は溶解した元素に対しては、さらに良好な検出下限が得られ 1% 以下になります。

## 6.2 用語

データ分析、統計学、誤差と可能性などの研究に関した数多くの論文が書かれています。従って、下記に光学分析装置に関する重要な項目と用語を簡単に説明します。

### 平均値

平均値  $\bar{x}$  は個々の数値  $x_0$  を全部加え、この総和を即定数  $n$  で割って計算されます。

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

測定数 $n$ を増加する事により、 $\bar{x}$ は真実値 $x_0$ に近くなります。

### 相対標準偏差 (RSD)

RSD は 平均値 $\bar{x}$ 近辺における個々の測定値 $x_0$ のバラつきを測定します。

$$RSD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

### 標準偏差

単一測定値の統計誤差は、標準分布あるいはガウス分布に対応します。この誤差は真実値 $x_0$ 付近における釣鐘型曲線を構成します。 $x_0$ は、最大の確立を持っています。この曲線は両側に対象性を持ち、これは真実値より起りえない大きい偏差を意味しています。この釣鐘状の曲線の形は標準偏差 RSD で与えられています。小さな RSD の値は、データの散らばりが小さい事を意味します。この時の分布は値が高く幅は狭くなります。RSD の値が増加すると、ピークの幅が広がります。このカーブの下側の面積(積分された値)は、全ての確立の総和が 1 になるため、RSD の値が変わっても面積は変わりません。

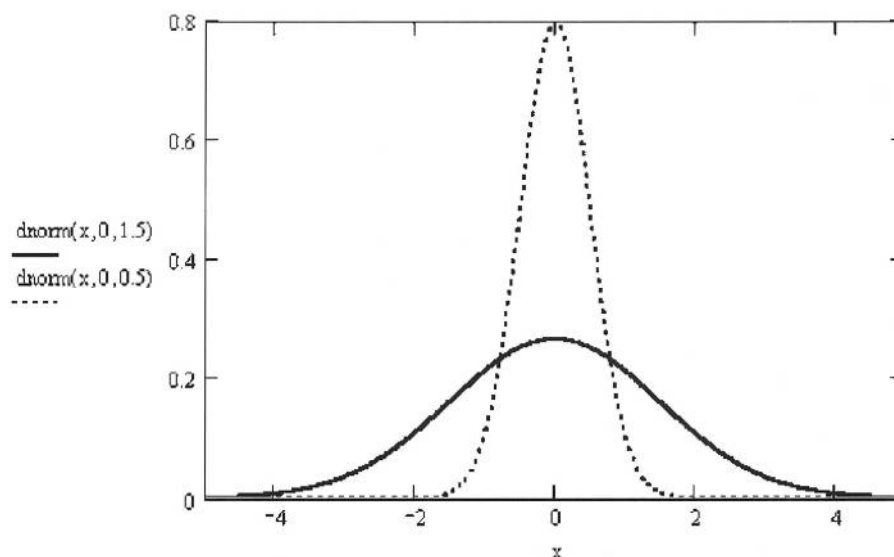


図 23  $x_0 = 0$ における正規標準分布あるいはガウス分布  
実線は RSD = 1.5 点線は RSD = 0.5

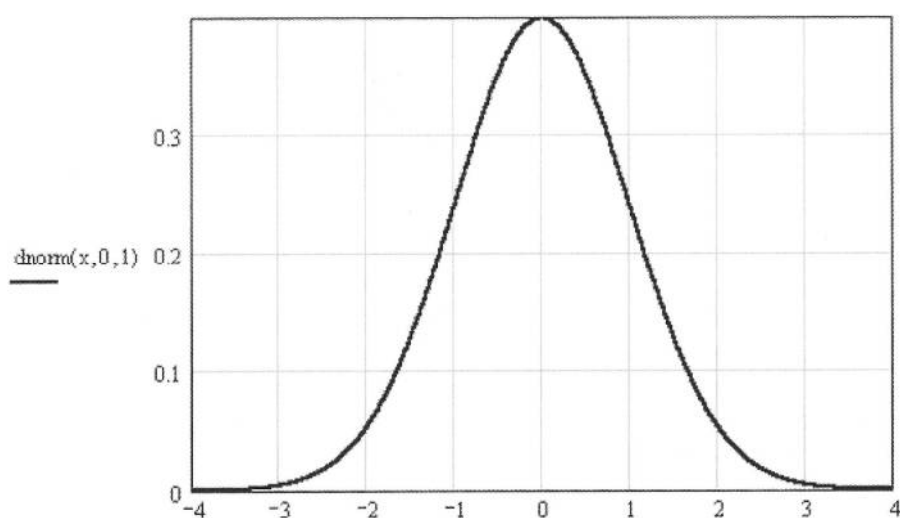


図 24 依存性の間隔

ガウス分布を考慮した時、標準偏差は測定された結果に対する正確度の判定を表示します。この目的で係数  $K$  が用いられるようになりました。

ここで、平均値  $x$  の左右両側で  $RSD$  が 3 の領域を  $K=3$  に対して選びます。この図では、ガウス曲線全域がカバーされています。この計算にとると、確率値は 99.73% になります。

$RSD$  が 2 の場合 ( $K=2$ ) は、確率は 95.44%、そして単一標準偏差の場合は最低でも 68.26% となり、この際は  $K=1$  となります。

**BEC：** バックグラウンド相当濃度

スペクトル線は独自の特有のスペクトル線の他に、連続したバックグラウンドも含まれています。その結果、検知装置により測定された値は両方の強度を含みます。もしある試料に元素が存在しなくても、(微弱な) 光量が測定されます。この強度を、濃度の値に形式上変換した数値を **BEC** と呼び、バックグラウンドの目安に使われます。

**LOD：** 検出下限

**LOD** とは、バックグラウンド・ノイズから分離した最小検出濃度のことです。無論、検出下限以下の測定も読むことが可能ですが、そのような場合は、対応した原子は試料の中に存在するかは不明です。検出下限はバックグラウンド **BEC** と標準偏差  $RSD_0$  により次の方式により算出されます。

$$LOD = K \cdot BEC \cdot RSD_0 / 100$$

ここで、 $K$  は上記に示された分析の確立係数で、通常  $K=3$  です。