広島市衛研年報 28, 33-36(2009)

線形測定システムにおける最適値の推定と誤差評価

吉岡　嘉暁　　吉岡　正滋*　佐々木珠生

理化学的検査における濃度測定では，測定試料に対象化学物質が含まれていなくても，測定機器の応答強度はゼロにならないことも多く「ブランク値」と言われている。測定試料の基材（マトリックス）と同じ成分構成で，対象化学物質を含まない基材を「実地ブランク試料(マトリックススタンダードの基材)」というが，測定試料を実地ブランク試料的に利用する「標準添加法」について，品質工学的な観点から，濃度測定の基本機能（定量測定の基本原理）に忠実な「ゼロ点比例式」による扱いで，未知の濃度値ｘを推定する公式とＳＮ比の求め方を誘導したので報告する。

キーワード：　線形測定システム，標準添加法，比例式，最適推定値、ＳＮ比

1　　はじめに

標準添加法は，対象化学物質の標準品（Reference Materials）を測定試料に多段階濃度となるように添加し，横軸に濃度，縦軸に測定機器の応答強度をプロットして検量線を作成し，検量線の濃度軸切片から測定試料溶液中の対象化学物質の濃度を求める方法である。

標準添加法では，濃度０での応答強度を０と仮定することが多い。品質工学の立場からの標準添加法へのアプローチとして，基準点比例式や１次式の応用がされているが，その場合でも，濃度 0 での応答強度を０と仮定することが多い。そうした仮定ぬきに,測定値データのみから未知の濃度値ｘを推定できないか，また，濃度測定の基本機能は多くの場合ゼロ点比例式なので，標準添加法のデータ解析もゼロ点比例式でできないか，と考えてこの問題に取り組んだ。

2　　線形測定システムとは

ここでいう測定とは、何らかの濃度，あるいは強度などの計測技術が確立されている分野での定量のことを言い，測定対象物の真の値ｘ（入力値）に対する測定システム（計測機器）の応答強度値をＬ（ｘ）(出力値）と記す。この測定システムが線形であるとは，

$$L(a \times x + b \times y) = a \times L(x) + b \times L(y) \quad \cdots\cdots(1)$$

が成り立つ場合のことをいう。

式（１）で，ａ＝ｂ＝１、ｘ＝ｙ＝０と置くと，

$$L(0) = L(0) + L(0)$$

となり，

$$L(0) = 0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

となる。また、ａ＝ｋ，ｂ＝ｙ＝０と置くと，

$$L(k \times x) = k \times L(x) \quad \cdots\cdots(3)$$

となり，入力値（濃度値）と出力値（応答強度値）にゼロ点比例式の関係があることになる。このことから，線形測定（計測）システムの基本機能（定量測定の基本原理）は，「ゼロ点比例式」であるといえる。

3　　濃度測定システムの線形性

線形測定システムとして，ある化学物質の濃度測定を取り上げる。(実のところ，定量測定であれば，化学物質の濃度測定に限らず，何らかの測定対象のなんらかの強度測定でかまわない。）濃度（強度）値ｘに対する測定機器の応答強度曲線をｆ（ｘ，ｔ）(通常、非負値関数）とする。入力値ｘに対する応答強度（出力値）をＬ（ｘ）として，

$$L(x) = \int f(x, t)\,dt \quad \cdots\cdots(4)$$

（積分区間は［０，∞））

を採用する場合を考える。

化学計測（分析）のイオンクロマトグラフ，液体クロマトグラフ，液体クロマトグラフ質量分析装置，ガスクロマトグラフ，ガスクロマトグラフ質量分析装置などでは，この積分値を応答強度値

＊：京都大学大学院情報学研究科

L（x）とした時,（3）の比例関係が成り立つ場合も多いことが経験的に知られている。

ここで，任意のkに対して，

$$f(k\times x,\ t)=k\times f(x,\ t) \quad \cdots\cdots(5)$$

が成立する場合を考えると，

$$L(k\times x)=\int f(k\times x,\ t)\,dt$$
$$=k\times\int f(x,\ t)\,dt$$
$$=k\times L(x)$$

となり,（3）の比例関係が成立する。さらにこの式で，x＝0とすると，

$$L(k\times 0)=k\times L(0)$$

となり，これより，

$$(1-k)\,L(0)=0$$

したがって，

$$L(0)=0$$

となる。

さらに,（5）の成立する場合は、

$$\max_{0\leqq t\leqq\infty} f(k\times x,\ t)$$
$$=k\times\max_{0\leqq t\leqq\infty} f(x,\ t)$$

が成立するので，xの応答強度値として（4）のようにf（x，t）の積分値を採用することと，f（x，t）のピーク値を採用することとは同等になる。

4　線形測定システムにおける標準添加法のデータ解析

(1) ゼロ点比例式の場合の記号と公式

k：信号因子の水準数（検量点の数）

$M_1,\cdots,M_k$：信号因子の水準値（検量点の濃度）

$r_0,\ r_1,\cdots,\ r_{k-1}$：$r_i$は水準値$M_{i+1}$での繰り返し測定数

$y_1,\cdots,y_k$：各信号因子の水準値毎の繰り返し測定値の和

D（有効除数）

$$=r_0\times M_1^{\,2}+\cdots+r_{k-1}\times M_k^{\,2}$$

S_T（全変動）

＝上記（$r_0+r_1+\cdots+r_{k-1}$）個のデータの２乗の総和

S_β（信号因子の１次効果の変動）

$$=(M_1y_1+\cdots+M_ky_k)^2/D$$

β（１次効果の係数「感度係数」で，推定値の場合も同じ記号を使用する。）

$$=(M_1y_1+\cdots+M_ky_k)/D$$

S_e（誤差変動）

$$=S_T-S_\beta$$

V_e（誤差分散）

＝S_e／（S_eの自由度f_e）

η（真数のSN比）

$$=(1/D)\times(S_\beta-V_e)/V_e$$

(2) 標準添加法の測定データ

真の値xが未知の測定試料に，既知濃度（強度）の標準物質（試料）を添加（付加）して，１つの信号因子の水準系（入力値）$\{M_1,\cdots,M_k\}=\{x,\ x+h_1,\cdots,\ x+h_{k-1}\}$を作成する。実際の測定では，同じ信号$M_i$を入力値としたときでも,測定値である出力値L（$M_i$）はばらつく。信号因子$\{M_1,\cdots,M_k\}$の繰り返し測定回数を$\{r_0,r_1,\cdots,r_{k-1}\}$としたときの測定データが次のとおりであったとする。

〈信号因子（入力値）〉

$M_1=x$
$M_2=x+h_1$
・・・・・・
$M_k=x+h_{k-1}$

〈出力値L（M_i）〉　〈各水準の出力値の和〉

r_0個の測定データ　→　左記の和＝Y_0
r_1個の測定データ　→　左記の和＝Y_1
・・・・・・・・・　　・・・・・
r_{k-1}個の測定データ　→左記の和＝Y_{k-1}

(3) 標準添加法のデータのゼロ点比例式による解析の準備

繰り返し回数が必ずしも共通でない場合のゼロ点比例式の公式を適用（共通な場合でも適用可）すると，

S_T＝上記（$r_0+r_1+\cdots+r_{k-1}$）個のデータの２乗の総和

（自由度$f_T=r_0+r_1+\cdots+r_{k-1}$）

$$D=r_0\times M_1^{\,2}+\cdots+r_{k-1}\times M_k^{\,2}$$

より，有効除数関数D（x）は，

$$D(x)=r_0\times x^2+r_1\times(x+h_1)^2+\cdots+r_{k-1}\times(x+h_{k-1})^2$$

$$S_\beta=(M_1y_1+\cdots+M_ky_k)^2/D$$

より，１次変動関数S_β（x）は，

$$S_\beta(x)=\{xY_0+(x+h_1)Y_1+\cdots+\cdots+(x+h_{k-1})Y_{k-1}\}^2/\{r_0\times x^2+r_1\times(x+h_1)^2+\cdots+r_{k-1}\times(x+h_{k-1})^2\}$$

（自由度 $f_\beta=1$）

$$S_e=S_T-S_\beta$$

より，誤差変動関数 $S_e(x)$ は，

$$S_e(x)=S_T-S_\beta(x)$$

（ 自由度 $f_e=f_T-1$）

$$\beta=(M_1y_1+\cdots+M_ky_k)/D$$

より，感度関数 $\beta(x)$ は，

$$\beta(x)=\{xY_0+(x+h_1)Y_1+\cdots+\cdots+(x+h_{k-1})Y_{k-1}\}/D(x)$$

$$V_e=(S_T-S_\beta)/(f_T-1)$$

より，誤差分散関数 $V_e(x)$ は、

$$V_e(x)=\{S_T-S_\beta(x)\}/(f_T-1)$$

（V_e の自由度は S_e と同じ f_e）

以上の関数 $D(x)$，$S_\beta(x)$，$V_e(x)$ を，次の式に代入すると，ＳＮ比関数 $\eta(x)$ の計算式が得られる。

$$\eta(x)=\{1/D(x)\}\times\{S_\beta(x)-V_e(x)\}/V_e(x)\quad（真数）$$

相対誤差関数 $H(x)$ を次のように定義する。

$$H(x)=\{3/\sqrt{\eta(x)}\}/x$$

(4)　最適推定値ｍの一般公式の誘導

未知の真の濃度値ｘの最適な推定値ｍは，誤差変動関数 $S_e(x)$ の極値を与えていると考えるのが自然である。

S_T は定数なので、

$$dS_e(x)/dx=d\{S_T-S_\beta(x)\}/dx=-dS_\beta(x)/dx=0$$

として，その最適推定値ｘを求める。

上記 $S_\beta(x)$ について，

$$f(x)=\{xY_0+(x+h_1)Y_1+\cdots+(x+h_{k-1})Y_{k-1}\}^2$$

$$g(x)=\{r_0\times x^2+r_1\times(x+h_1)^2+r_2\times(x+h_2)^2+\cdots+r_{k-1}\times(x+h_{k-1})^2\}$$

と置くと，

$$S_\beta(x)=f(x)/g(x)$$

と表記できるので，

$$dS_\beta(x)/dx=0$$

に，商関数の微分公式である次の式

$$(f/g)'=(f'g-fg')/g^2$$

を適用すると，これの分子の式は，

$$2\times\{xY_0+(x+h_1)Y_1+\cdots+(x+h_{k-1})Y_{k-1}\}\times(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})\times\{r_0\times x^2+r_1\times(x+h_1)^2+\cdots+r_{k-1}\times(x+h_{k-1})^2\}-\{xY_0+(x+h_1)Y_1+\cdots+(x+h_{k-1})Y_{k-1}\}^2\times2\times\{r_0x+r_1(x+h_1)+\cdots+r_{k-1}(x+h_{k-1})\}=0$$

定数の係数及び共通項を消去し整理して，

$$(Y_0+Y_1\cdot\cdot+Y_{k-1})\times\{r_0x^2+r_1(x+h_1)^2+\cdots+\cdots+r_{k-1}(x+h_{k-1})^2\}-\{xY_0+(x+h_1)Y_1+\cdots+(x+h_{k-1})\times Y_{k-1}\}\times\{r_0x+r_1(x+h_1)+\cdots+r_{k-1}(x+h_{k-1})\}=0$$

最初の｛　｝の中の２次式を整理して，

$$(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})\times\{(r_0+\cdot\cdot+r_{k-1})x^2+2(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})x+(r_1h_1^2+\cdots+r_{k-1}h_{k-1}^2)\}-\{xY_0+(x+h_1)Y_1+\cdots+(x+h_{k-1})\times Y_{k-1}\}\times\{r_0x+r_1(x+h_1)+\cdots+r_{k-1}(x+h_{k-1})\}=0$$

２番目の｛　｝の中の１次式を整理して，

$$(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})\times\{(r_0+\cdot\cdot+r_{k-1})x^2+2(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})x+(r_1h_1^2+\cdots+r_{k-1}h_{k-1}^2)\}-\{(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})x+(h_1Y_1+\cdots+h_{k-1}\times Y_{k-1})\}\times\{r_0x+r_1(x+h_1)+\cdots+r_{k-1}(x+h_{k-1})=0$$

最初の｛　｝に係数を組み入れ，３番目の｛　｝の中の１次式を整理して，

$$(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})(r_0+\cdots+r_{k-1})x^2+2(Y_0+Y_1\cdot\cdot+Y_{k-1})\times(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})x+(Y_0+Y_1\cdot\cdot+Y_{k-1})(r_1h_1^2+\cdots+r_{k-1}h_{k-1}^2)-\{(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})x+(h_1Y_1+\cdot\cdot+h_{k-1}Y_{k-1})\}\times\{(r_0+\cdot\cdot+r_{k-1})x+(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})\}=0$$

さらに整理すると，

$$(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})(r_0+\cdots+r_{k-1})x^2+2(Y_0+Y_1+\cdots+$$

$$Y_{k-1})(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})x+(Y_0+Y_1\cdots+Y_{k-1})\times(r_1h_1^2+\cdots+r_{k-1}h_{k-1}^2)-[(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})(r_0+\cdots+r_{k-1})x^2+\{(h_1Y_1+\cdots+h_{k-1}Y_{k-1})\times(r_0+\cdots+r_{k-1})+(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})\}x+(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})(h_1Y_1+\cdots+h_{k-1}Y_{k-1})\}=0$$

x^2の項を整理して,

$$2(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})x+(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})(r_1h_1^2+\cdots+r_{k-1}h_{k-1}^2)-[\{(h_1Y_1+\cdots+h_{k-1}Y_{k-1})(r_0+\cdots+r_{k-1})+(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})\}x+(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})(h_1Y_1+\cdots+h_{k-1}Y_{k-1})]=0$$

共通項を整理して,

$$(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})x+(Y_0+\cdots+\cdots+Y_{k-1})(r_1h_1^2+\cdots+r_{k-1}h_{k-1}^2)-\{(h_1Y_1+\cdots+h_{k-1}Y_{k-1})(r_0+\cdots+r_{k-1})\times x+(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})\times(h_1Y_1+\cdots+h_{k-1}Y_{k-1})\}=0$$

この１次方程式を解くと,

$$x=\{(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})\times(h_1Y_1+\cdots+h_{k-1}Y_{k-1})-(Y_0+\cdots+\cdots+Y_{k-1})\times(r_1h_1^2+\cdots+r_{k-1}h_{k-1}^2)\}$$
$$/\{(Y_0+Y_1+\cdots+Y_{k-1})\times(r_1h_1+\cdots+r_{k-1}h_{k-1})-(h_1Y_1+\cdots+h_{k-1}Y_{k-1})\times(r_0+\cdots+r_{k-1})\}\cdots\cdots(6)$$

このようにして求められた最適推定値ｘをｍと記すことにする。

(5)　最適推定値ｍに対応したＳＮ比及び相対誤差の求め方

上記で求めた未知の真の濃度値ｘの最適推定値ｍを，有効除数関数Ｄ(ｘ)に代入すると有効除数Ｄ(ｍ)が得られ，感度関数β（ｘ）に代入すると感度係数β（ｍ）が得られる。また，１次変動関数S_β(ｘ)に代入し，それを全変動から差し引くと，最適推定値ｍに対応した誤差変動S_e(ｍ)が得られる。

$$S_e(m)=S_T-S_\beta(m)$$

ここで、ｘ＝ｍは、S_e(ｘ)（$0\leqq x\leqq\infty$）の最小値を与えているはずである。このことは，文献1)のｐ247 の標準添加法の事例でのS_e(ｘ)のグラフ化でも確認できた。

誤差変動S_e(ｍ)をその自由度で割ると，誤差分散V_e(ｍ)が得られる。

$$V_e(m)=\{S_T-S_\beta(m)\}/(f_T-1)$$

これらの値Ｄ(ｍ)，S_e(ｍ)，V_e(ｍ)を，次の式に代入すると，最適推定値ｍに対応したＳＮ比η(ｍ)が得られる。

$$\eta(m)=\{1/D(m)\}\times\{S_\beta(m)-V_e(m)\}/V_e(m)\qquad(\text{真数})$$

また，最適推定値ｍとこのＳＮ比η(ｍ)を相対誤差関数Ｈ(ｘ)に代入すると，推定値ｍの相対誤差Ｈ(ｍ)が得られる。

$$H(m)=\{3/\sqrt{\eta(m)}\}/m$$

なお，ここでは，推定値ｍの相対誤差を，

９５％信頼限界／最適推定値

の意味で使用している。

5　まとめ

(1)　比例式による標準添加法のデータ解析の結果は次のように表記できる。

測定値＝最適推定値±９５％信頼限界

$$=m\pm3/\sqrt{\eta(m)}$$

(2)　標準添加法の場合, 基準点比例式ないし１次式で扱われることが多かったが, その場合の簡易式による誤差（９５％信頼限界）の推定は、一定の区間全体を通じての誤差で, 濃度依存ではなかった。ここで示した比例式による方法は, 最適推定値ｍ毎に９５％信頼限界を計算できる特徴がある。濃度測定(化学計測)では，誤差が濃度に依存していることがよく経験され知られており, 比例式によるデータ解析が受け入れやすい特徴があると考えられる。

(3)　ここでは、ｘを濃度値としているが、他の信号，例えば，区間の固定された方形パルス信号の高さ，インパルス信号の振幅，物理的な強度

といったような場合でも，線形計測システムであれば，同じようなデータ解析が可能である。

文　献

1) 田口玄一ほか：品質工学講座３「品質評価のための SN 比」，日本規格協会，1988

2) 小畑秀文ほか著：信号処理入門，コロナ社，2007

3) 吉岡嘉暁：標準添加（付加）法における比例式による未知の値ｘおよびＳＮ比の推定，第１７回品質工学研究発表大会論文集，2009