特別講演

最小二乗法による直線検量線の作成と それを用いた定量分析値の不確かさ評価

発表者：四角目　和広（専務理事）

1.　はじめに

本稿は、筆者と筆者の大学院時代の指導教授である横浜国立大学　佐藤寿邦教授（当時）の共著による（一社）日本環境測定分析協会の会誌“環境と測定技術”　の原稿[1)2)]をもとにして、さらに詳細に内容を説明したものである。“環境と測定技術”の中でも一定程度の具体的説明は加えたものの、式の背景及び具体的計算の中で途中を省略した部分があったため、分かり難い部分があった。そのため、“環境と測定技術”の原稿の中で使用又は導出した各種の計算式について、計算式の背景を説明し、より具体的にその導出手順を示した。この計算及び導出過程の説明では、一定程度の仮定を設けているため、厳密な意味では、統計論的には異論のある部分もあるかもしれないが、化学分析を行う実務者が実際に不確かさ評価を行うことに対しては大きな障害とはならないであろうと考え、本稿を説明する。

2.　計量・計測結果の重要性とその信頼性評価

私たちが生活している社会の中では何かを“測る”という行為なくして、社会活動は成り立たないのが現状である。例えば、長さ、時間、重さなどは勿論のこと、化学分析手法による化学物質の濃度など、社会活動で必要となる工業製品や食品などの各種製品の製造においては、計量、計測が非常に重要な意味を持ち、計量・計測なくして、各種製品は製造されない。また、製造された製品が安全であるのか、有害な物質を含有していないのかなども社会的関心が高い。このため、特に化学物質の定量などを目的とする測定では、機器分析と呼ばれる手法による測定が一般的である。この機器分析では、標準物質を必要とするとともに、その標準物質を基準とする検量線を作成することで目的物質の定量等の測定が可能となる。

化学的、あるいは化学以外の原理による測定のいずれでも、測定した結果をもとに何らかの判断を行う場合、正しい判断のためには、その結果が正しいことが大前提となる。加えて、適切な判断を行うためには、測定結果と何らかの判断基準を比較することとなるため、測定結果は“結果の値”と“その値の信頼性の程度”の組合わせである必要がある。このため測定結果の信頼性の評価が必要であり、それを不確かさの概念で表そうとしている。不確かさの議論の本質はその点にある。

3.　回帰直線と最小二乗法

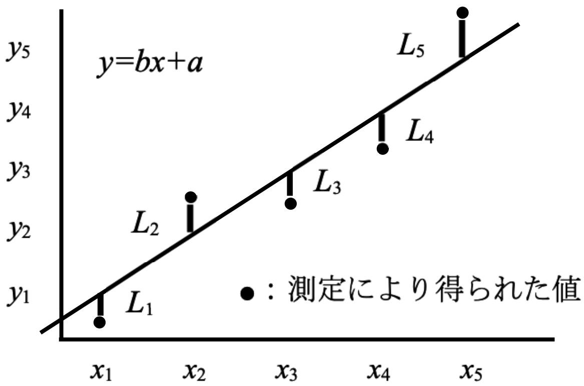
2 つの変数 x と y の間の関係を示す数学的モデルを想定する。縦軸 y を測定値とする

場合、y の値の大きさは横軸 x の値の大きさにより変化する関係のとき、x を入力変数、y を出力変数と呼ぶ。

また、通常、出力変数 y は、同じ入力変数 x を繰り返し測定した場合にもその測定値にはばらつきが発生する。このため、x が変化したことによって y の値の変化が説明できる部分と偶然的な影響によって y の値がばらつく部分の両方によって、出力変数 y の値がばらつくこととなる。

このような状況の中で、入力変数と出力変数の最適な関係線（回帰直線）を求める場合に、最小二乗法によって関係線の式を決定することが一般的に行われている。つまり、L の値（図 1）が最も小さな値（ゼロ）となるような関係線を求めることとなる。

なお、回帰は、ある変数の変化がどの程度他の変数の変化によって説明できるかを示したものである。また、相関は、変数間の関係の強さを示すものであり、回帰と相関は、異なる概念である。つまり、回帰直線の式は、x が y に影響を及ぼすものである。一方、相関関係は、単に 2 つの変数の関係を見たものであり、どちらかが原因となりもう片方がその影響を受けることを示すものではない。



$$\left(L = {L_1}^2 + {L_2}^2 + {L_3}^2 + {L_4}^2 + {L_5}^2\right)$$

図１　最小二乗法による回帰直線

4.　回帰直線の利用

入力変数 x と出力変数 y の関係線としての回帰直線を求めた後に、入力変数 x の値から出力変数 y の値を予測することができる。さらに、出力変数 y の値から入力変数 x の値を推定することも可能であり、化学分析では、しばしば標準物質の濃度を入力変数とし、出力変数を分析機器からの出力値とした関係線とする検量線を作成し、その後に分析機器から得られた検量線縦軸の値から横軸の値を推定する、という作業を行う。このように出力値としての縦軸の値から横軸の値を推定することを（回帰の）逆推定と呼ぶことがある。

5.　最小二乗法の前提と縦軸のばらつき

機器分析における校正では“最も単純な”最小二乗法によって検量線の回帰式($y =$

$bx+a)$を計算することが多い。つまり、横軸量（多くの場合、標準物質の濃度）に“ばらつきはなく”、縦軸量（機器の出力）は“等精度のばらつき”があるという前提で計算している。

ここで、“等精度”とは、測定量の大小にかかわらず、標準偏差が等しい（現実的にはほぼ等しい）という意味である。つまり、横軸の位置によらず、縦軸のばらつきがほぼ等しい、という意味である（相対標準偏差又は変動係数が等しいという意味ではない）。

一方、異精度とは、横軸の位置によって、縦軸のばらつきが異なる（ばらつきの絶対値が異なる）という意味である。

なお、異精度の場合でも、標準偏差が測定量の大きさに比例して大きくなるなら、相対標準偏差（又は変動係数）は、一定（ほぼ同じ程度）になることがある。

等精度か異精度かの判断は、必ずしも定まった方法はないが、“横軸量の大きさ”と“縦軸のばらつき”の関係を示す回帰式$(y=bx+a)$の“傾き(b)の大きさ”と“傾きのばらつきの大きさ(s_b)”から判断することが可能である。

横軸のどの位置であっても縦軸のばらつき（標準偏差）の大きさが同程度（等精度）の場合、横軸と縦軸量のばらつき（標準偏差）の回帰式$(y=bx+a)$は、y＝a、つまり傾き $b≒0$ が期待される。一方、横軸の位置に比例して縦軸量のばらつき（標準偏差）が増減するようであれば、異精度といえる。この場合、横軸の位置と縦軸量のばらつき（標準偏差）の関係は、$y=bx+a$、つまり傾き $b≠0$ となる。このような考えにより、縦軸量のばらつき（標準偏差）と濃度等の横軸の関係を調べ、傾き b と傾きの標準偏差 s_bが、$b\pm 3s_b$の範囲内に傾き 0 が入るかどうかで等精度・異精度の判断を行うこととする。

$b-3s_b<0<b+3s_b$ を満足する場合は等精度と判断し、$b-3s_b<0<b+3s_b$ を満足しない場合は、異精度と判断することとする。ここで、$3s_b$ の係数 3 は、正規分布の包含確率がおよそ 99.7%となる係数を意味する。

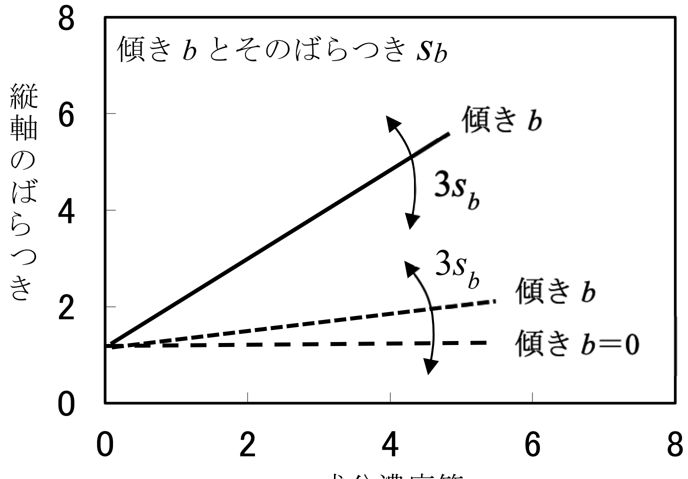


図 2　等精度と異精度の判断のイメージ

図 2 に等精度と異精度の判断のイメージを示した。また、図 3 には、具体的な検量線のデータを、図 4 にはその検量線の縦軸のばらつきの結果例を示した。例えば、表 1 の結果は、図 4 についての $b\pm 3s_b$ の結果を示したものであるが、$b-3s_b<0<b+3s_b$ を満足しないので、異精度と判断する。

表 1　$b \pm 3s_b$ の結果

$b-3s_b$	$b+3s_b$
0.012	0.115

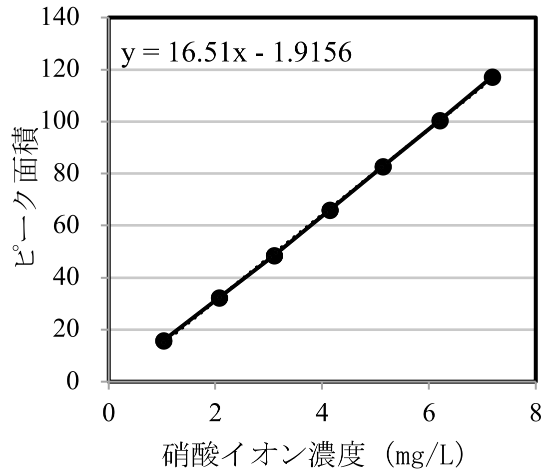


図 3　イオンクロマトグラフィーによる硝酸イオンの検量線（例）

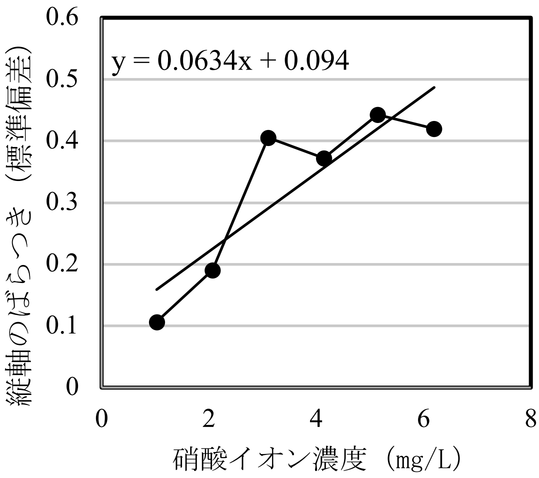


図 4　硝酸イオンにおける濃度ごとの縦軸のばらつき（例）

実際の機器分析データは、機器分析計の種類、成分、濃度範囲等にもよるが、本来は異精度による取り扱いとすべきデータを示しているにもかかわらず、等精度の取り扱いとなっている場合が多いと推測される。等精度として計算された不確かさと異精度として計算された不確かさには、大きな差が生じることも想定されるので、等精度なのか、異精度なのかの判断は非常に重要となる。

以下で等精度と異精度の場合に分け、それぞれにおける定量値の不確かさの計算式の具体的な導出の手順を示す。

6.　等精度の場合の定量値の不確かさの計算式

次式は、検量線の縦軸のばらつきが等精度の場合の定量値の不確かさ評価の近似式として利用できる計算式 [1)4)5)] である。式の導出について以下の手順で説明する。

$$s_{x_u}{}^2 = \frac{s_y{}^2}{b^2}\left\{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_u - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}\right\}$$

6. 1　検量線式$(y = bx + a)$の傾き b と切片 a の計算

通常、n 個の観測値の組(x_i, y_i) (i=1, 2, 3,…, n)から最小二乗法によって回帰式

$(y = bx + a)$を求める。ここで、観測方程式を$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 & 1 \\ x_2 & 1 \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ x_n & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix}$と表す。

正規方程式は、以下の手順で計算することができる。

まず、回帰式を$(y = bx + a)$としたときの傾き b と切片 a は、残差平方和 S が最小となる値として求められる。

残差平方和 S は、$S = \sum(y_i - a - bx_i)^2$ であり、$S = \sum({y_i}^2 - 2ay_i - 2bx_iy_i + a^2 + 2abx_i + b^2{x_i}^2)$となる。ここで、各 x_i と各 y_i は既知であり、a と b はこの段階では未知なので、S は a と b の関数と考えることができる。次に S は a と b の関数であるので、S を最小にするのは、a と b がある特定の値の時であり、その特定の値を求めるために、S を a と b でそれぞれ微分（偏微分）して、S が最小の値（＝0）となる a と b を計算する。

a と b の傾きがゼロになる a と b の位置を見つける、つまり a と b について偏微分を行い、接線の傾き（検量線の傾きではない）がゼロとなる a と b の値を見つけ出す（計算する）という作業を行う。

縦軸量等精度の場合には、残差平方和 S は、$S = \sum(y_i - a - bx_i)^2$であるので、

$$\frac{\partial S}{\partial b} = \sum(-2x_iy_i + 2ax_i + 2b{x_i}^2) = -2\sum x_i(y_i - a - bx_i) = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \sum(-2y_i + 2a + 2bx_i) = -2\sum(y_i - a - bx_i) = 0$$

であり、

$-2\sum x_i(y_i - a - bx_i) = 0$ から $\sum x_i(y_i - a - bx_i) = \sum(x_iy_i - ax_i - b\,{x_i}^2) = 0$ となり、$\sum x_iy_i = a\sum x_i + b\sum {x_i}^2$ と表す。

また、$-2\sum(y_i - a - bx_i) = 0$から$\sum y_i = a\sum n + b\sum x_i$となる。この結果から、

$\sum x_iy_i = a\sum x_i + b\sum {x_i}^2 = b\sum {x_i}^2 + a\sum x_i$

$\sum y_i = a\sum n + b\sum x_i = b\sum x_i + a\sum n$

となる。この連立方程式を正規方程式という。ここで、a と b を求めるために、行列計算を利用して以下のように求める。この正規方程式を行列式で表すと次のようになる。

$$\begin{pmatrix} \sum x_iy_i \\ \sum y_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum {x_i}^2 & \sum x_i \\ \sum x_i & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} \sum {x_i}^2 & \sum x_i \\ \sum x_i & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum x_iy_i \\ \sum y_i \end{pmatrix}$$

次に等式の左右に左から係数行列 A の逆行列 A^{-1} をかけることで傾き b と切片 a を求める。

$A=\begin{pmatrix}\sum x_i{}^2 & \sum x_i \\ \sum x_i & n\end{pmatrix}$とすると、$A^{-1}=\frac{1}{n\sum x_i{}^2-\sum x_i \sum x_i}\begin{pmatrix}n & -\sum x_i \\ -\sum x_i & \sum x_i{}^2\end{pmatrix}$である。

$$\begin{pmatrix}\sum x_i{}^2 & \sum x_i \\ \sum x_i & n\end{pmatrix}\begin{pmatrix}b \\ a\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\sum x_i y_i \\ \sum y_i\end{pmatrix}$$

$$A^{-1}\begin{pmatrix}\sum x_i{}^2 & \sum x_i \\ \sum x_i & n\end{pmatrix}\begin{pmatrix}b \\ a\end{pmatrix}=A^{-1}\begin{pmatrix}\sum x_i y_i \\ \sum y_i\end{pmatrix}$$

具体的には、

$$\frac{1}{n\sum x_i{}^2-\sum x_i \sum x_i}\begin{pmatrix}n & -\sum x_i \\ -\sum x_i & \sum x_i{}^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\sum x_i{}^2 & \sum x_i \\ \sum x_i & n\end{pmatrix}\begin{pmatrix}b \\ a\end{pmatrix}=\frac{1}{n\sum x_i{}^2-\sum x_i \sum x_i}\begin{pmatrix}n & -\sum x_i \\ -\sum x_i & \sum x_i{}^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\sum x_i y_i \\ \sum y_i\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}b \\ a\end{pmatrix}=\frac{1}{n\sum x_i{}^2-\sum x_i \sum x_i}\begin{pmatrix}n & -\sum x_i \\ -\sum x_i & \sum x_i{}^2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\sum x_i y_i \\ \sum y_i\end{pmatrix}$$

したがって、

$$b=\frac{n\sum x_i y_i-\sum x_i \sum y_i}{n\sum x_i{}^2-\sum x_i \sum x_i}=f_b(x,y)$$

$$a=\frac{\sum x_i{}^2\sum y_i-\sum x_i \sum x_i y_i}{n\sum x_i{}^2-\sum x_i \sum x_i}=f_a(x,y)$$

となる。

6.2　等精度の場合の$s_b{}^2$、$s_a{}^2$、$s_{ba}{}^2$の計算

先の解説[1)2)]では、縦軸測定値のばらつき又は分散について、いくつかの記号を用いて表しており、それと同様に6.2.1以降では、ばらつき又は分散について、以下のような記号及び記号の意味を用いる。

縦軸測定値のばらつきを評価する場合、$s_y{}^2$のように縦軸測定の測定値とその平均との差から分散として求める場合、又は、$s_{y/x}$のように検量線としての回帰直線のy残差のばらつきの指標を用いる場合などが考えられる。

$s_y{}^2$：y_iの分散（縦軸測定値の分散）　$s_y{}^2 = \frac{\sum(y_i - \bar{y})^2}{n-1} = \frac{\sum y_i{}^2 - n\bar{y}^2}{n-1}$

$s_{y/x}$：回帰直線のy残差のばらつきの指標　$s_{y/x}{}^2 = \left\{\frac{\sum(y_i - \bar{\bar{y}})^2}{n-2}\right\}$

$s_{y_u}{}^2$：検量線作成後の未知試料測定時の縦軸測定値の分散　$s_{y_u}{}^2 = \frac{s_y{}^2}{m}$

$\bar{y}$は、y_iの平均値である。$\bar{\bar{y}}$は、xを計算によって求められた回帰線に当てはめたとき、求められるyの値である（平均値ではない）。y_iは、検量線作成時の測定値である。

本来なら個々の縦軸（y軸）測定値の測定点ごとにその信頼の程度としての測定精度を求める必要があるが、ここでは平均的なばらつきで代表させることとして、まずは、x_i (i=1, 2, 3,…, n)ごとの縦軸の平均的な測定精度をs_{y_i}とし、さらにx_i全体の平均的な測定精度をs_yと考えることとする。

「6.3　定量値の不確かさの計算式」で用いる$s_b{}^2$、$s_a{}^2$、$s_{ba}{}^2$は、以下のように計算する。ここで、$s_b{}^2$、$s_a{}^2$、$s_{ba}{}^2$は、それぞれ検量線式の傾き b の分散、切片 a の分散、b と a の共分散を意味する。（検量線の傾き及び切片のばらつきは、縦軸測定のばらつきに依存する。）

6.2.1　$s_b{}^2$の計算

検量線の傾き b のばらつき（s_b）は、傾き b を決定するための縦軸測定値のばらつき（s_y）に一定の係数（微分係数又は感度係数）を乗じたものとして計算する。分散として、$s_b{}^2$は次のように計算する。先の解説[1)2)] では検量線の傾き b のばらつきの計算に、回帰直線の y 残差から計算される値（$s_{y/x}$）を用いており、この値を縦軸測定値のばらつき（s_y）としている。

最小二乗法における分散（残差）の推定値(等精度の場合)は、$s^2 = \frac{\sum\{y_i - (bx_i + a)\}^2}{n-2}$として表される。これは、上記の$s_{y/x}{}^2$と同じ意味であり、$s^2 = s_{y/x}{}^2$とする。この$s_{y/x}{}^2$を縦軸測定値のばらつきとする場合、$s^2 = s_{y/x}{}^2 \fallingdotseq s_y{}^2$として計算している。

$s_b{}^2 = \frac{s_y{}^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}$は、以下のように導出される。等精度の場合、$s_{y_i}{}^2 \fallingdotseq s_y{}^2$としている。

$b = \frac{n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n\sum x_i{}^2 - \sum x_i \sum x_i} = f_b(x, y)$であり、不確かさの伝ぱ測[3)]（分散の加法性の性質）から$s_b{}^2$を、$s_b{}^2 = \sum\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)^2 s_{yi}{}^2 = \sum\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)^2 s_y{}^2$として計算する。

まず、$\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)=\frac{1}{\Delta}(nx_i-\sum x_i)$である。

ここで、$\Delta=n\sum {x_i}^2-\sum x_i\sum x_i=\{n\sum {x_i}^2-(\sum x_i)^2\}$である。

$\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)^2=\left\{\frac{1}{\Delta}(nx_i-\sum x_i)\right\}^2=\frac{1}{\Delta^2}(nx_i-\sum x_i)^2=\frac{1}{\Delta^2}\left\{n^2{x_i}^2-2nx_i\sum x_i+(\sum x_i)^2\right\}$

となるので、

$$
\begin{aligned}
{s_b}^2&=\sum\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)^2{s_y}^2\\
&=\sum\frac{1}{\Delta^2}\{n^2{x_i}^2-2nx_i\sum x_i+(\sum x_i)^2\}{s_y}^2\\
&=\frac{{s_y}^2}{\Delta^2}\left\{n^2\sum {x_i}^2-2n\sum x_i\sum x_i+n(\sum x_i)^2\quad\right\}\\
&=\frac{{s_y}^2}{\Delta^2}n\{n\sum {x_i}^2-(\sum x_i)^2\}=\frac{n}{\Delta}{s_y}^2
\end{aligned}
$$

したがって、${s_b}^2=\frac{n}{\Delta}{s_y}^2=\frac{n}{n\sum {x_i}^2-(\sum x_i)^2}{s_y}^2=\frac{{s_y}^2}{\sum(x_i-\bar{x})^2}$

6. 2. 2　${s_a}^2$の計算

${s_a}^2$についても${s_b}^2$と同様に縦軸測定値のばらつき（s_y）に一定の係数（微分係数又は感度係数）を乗じたものとして計算する。${s_a}^2$を次のように計算する。

${s_a}^2=\frac{\sum {x_i}^2}{n\sum(x_i-\bar{x})^2}{s_y}^2$は、以下のように導出される。

$a=\frac{\sum {x_i}^2\sum y_i-\sum x_i\sum x_iy_i}{n\sum {x_i}^2-\sum x_i\sum x_i}=f_a(x,y)$であり、不確かさの伝ぱ則[3)]から${s_a}^2$を、

${s_a}^2=\frac{\sum {x_i}^2}{n\sum(x_i-\bar{x})^2}{s_{y_i}}^2=\frac{\sum {x_i}^2}{n\sum(x_i-\bar{x})^2}{s_y}^2$として計算する。等精度の場合、${s_{y_i}}^2\fallingdotseq{s_y}^2$としている。

まず、$\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right)=\frac{1}{\Delta}(\sum {x_i}^2-x_i\sum x_i)$である。また、$\Delta=\{n\sum {x_i}^2-(\sum x_i)^2\}$である。

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right)^2&=\frac{1}{\Delta^2}(\sum {x_i}^2-x_i\sum x_i)^2\\
&=\frac{1}{\Delta^2}\{(\sum {x_i}^2)^2-2x_i\sum {x_i}^2\sum x_i+{x_i}^2(\sum x_i)^2\}
\end{aligned}
$$

ここで、縦軸等精度としているので、${s_{y_i}}^2\fallingdotseq{s_y}^2$として、

$$\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right)^2{s_{yi}}^2=\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right)^2{s_y}^2=\frac{{s_y}^2}{\Delta^2}\{(\sum {x_i}^2)^2-2x_i\sum {x_i}^2\sum x_i+{x_i}^2(\sum x_i)^2\}$$

$$s_a{}^2 = \sum \left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right)^2 s_y{}^2$$

$$= \frac{s_y{}^2}{\Delta^2}\{n(\sum x_i{}^2)^2 - 2\sum x_i \sum x_i{}^2 \sum x_i + \sum x_i{}^2 (\sum x_i)^2\}$$

$$= \frac{s_y{}^2}{\Delta^2}\sum x_i{}^2\{n\sum x_i{}^2 - 2\sum x_i \sum x_i + (\sum x_i)^2\}$$

$$= \frac{s_y{}^2}{\Delta^2}\sum x_i{}^2\{n\sum x_i{}^2 - (\sum x_i)^2\}$$

$$= \frac{s_y{}^2}{\Delta^2}\sum x_i{}^2 \cdot \Delta$$

$$= \frac{s_y{}^2}{\Delta}\sum x_i{}^2$$

$$= \frac{\sum x_i{}^2}{n\sum x_i{}^2 - (\sum x_i)^2} s_y{}^2$$

$$= \frac{\sum x_i{}^2}{n\sum (x_i - \bar{x})^2} s_y{}^2$$

6.2.3　$s_{ba}{}^2$の計算

$s_{ba}{}^2$についても$s_b{}^2$、$s_a{}^2$と同様に縦軸測定値のばらつき（s_y）に一定の係数（微分係数又は感度係数）を乗じたものとして計算する。等精度の場合、$s_{y_i}{}^2 \fallingdotseq s_y{}^2$としている。

$s_{ba}{}^2$の計算は以下のとおりである。

$$s_{ba}{}^2 = \sum \left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right) s_y{}^2$$

まず、$\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right) = \frac{1}{\Delta}(nx_i - \sum x_i)$、$\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right) = \frac{1}{\Delta}(\sum x_i{}^2 - x_i \sum x_i)$、$\Delta = \{n\sum x_i{}^2 - (\sum x_i)^2\}$

である。

$$\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right) = \left\{\frac{1}{\Delta}(nx_i - \sum x_i)\right\}\left\{\frac{1}{\Delta}(\sum x_i{}^2 - x_i \sum x_i)\right\}$$

$$= \frac{1}{\Delta^2}\{nx_i \sum x_i{}^2 - nx_i{}^2 \sum x_i - \sum x_i \sum x_i{}^2 + x_i(\sum x_i)^2\}$$

$$s_{ba}{}^2 = \sum \left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right) s_y{}^2$$

$$= \sum \frac{1}{\Delta^2}\{nx_i \sum x_i{}^2 - nx_i{}^2 \sum x_i - \sum x_i \sum x_i{}^2 + x_i(\sum x_i)^2\} s_y{}^2$$

$$= \frac{s_y{}^2}{\Delta^2}\{n\sum x_i \sum x_i{}^2 - n\sum x_i \sum x_i{}^2 - n\sum x_i \sum x_i{}^2 + \sum x_i (\sum x_i)^2\}$$

$$= \frac{s_y{}^2}{\Delta^2}\{-n\sum x_i \sum x_i{}^2 + \sum x_i\,(\sum x_i)^2\}$$

$$= -s_y{}^2\frac{\sum x_i}{\Delta^2}\{n\sum x_i{}^2 - (\sum x_i)^2\}$$

$$= -s_y{}^2\frac{\sum x_i}{\Delta^2}\,\Delta$$

$$= -s_y{}^2\frac{\sum x_i}{\{n\sum x_i{}^2 - (\sum x_i)^2\}}$$

$$= \frac{-\sum x_i}{n\sum(x_i-\bar{x})^2}\ s_y{}^2$$

6.3　定量値の不確かさの計算式

次に、検量線作成後に未知試料の測定によって得られた縦軸の測定値を検量線式に当てはめて求めた横軸としての測定値（通常は濃度が多い）の不確かさの計算式を求める。図 5 に示すとおり、検量線式は、$y = bx + a$とし、y_u, x_uは、検量線作成後に測定した、未知試料の縦軸測定値と横軸の定量値を示す。

$(\bar{x}, \bar{y})$は、それぞれ検量線の横軸と縦軸の平均値を表す（検量線は、$(\bar{x}, \bar{y})$の点を必ず通る）。

“未知試料についての縦軸測定値：y_u”から求めた（計算した）“横軸定量値：x_u”の“不確かさ：s_{x_u}”を求める式（6.に示した式）を、b と a の相関による共分散の有無によって分けて導出する。

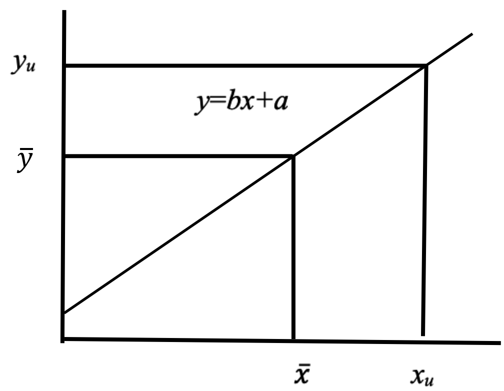


図 5　検量線及び未知試料の測定値

y_uから求めたx_uは、$x_u = \frac{y_u-a}{b} = f(y_u, b, a)$となるが、$b$と$a$の間には相関があり、このままの場合、$b$と$a$の共分散を考える必要があるので、まずは、共分散を考える必要がないように$x_u = \frac{y_u-a}{b} = f(y_u, b, a)$を変形して計算を進めることとする。

（検量線式$y = bx + a$では、傾き b が変化するとその影響を受けて a も変化するので、b と a の間には相関があることになる。a が変化しても同様である。）

6.3.1　bとaの共分散を考える必要がない場合の計算

まず、図 5 から$b = \frac{y_u-\bar{y}}{x_u-\bar{x}}$であるので$x_u = \bar{x} + \frac{y_u-\bar{y}}{b} = f(y_u, \bar{y}, b)$と変形すると$y_u$, $\bar{y}$, b は互いに独立なので共分散は考えなくてよい。

ここで、計測におけるモデル式を$y = f(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n)$とする場合、不確かさの伝ぱ

式[3]は、$u_c{}^2(y) = \sum\left[\frac{\partial y}{\partial x_i}\right]^2 u^2(x_i)$と表せる。（ただし、この段階では、一般的な不確かさの記号としての u の記号は以下では用いない。）

検量線作成後のy_uから求めた（計算した）x_uの標準不確かさをs_{x_u}とすると、検量線式から変換した$x_u = \overline{x} + \frac{y_u - \overline{y}}{b} = f(y_u, \overline{y}, b)$から、不確かさの伝ぱ則[3]より

$s_{x_u}{}^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial y_u}\right)^2 s_{y_u}{}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \overline{y}}\right)^2 s_{\overline{y}}{}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b}\right)^2 s_b{}^2$である。

ここで、最小二乗法の前提として、横軸には誤差がないとしているので、ここでの横軸定量値の不確かさ評価においては、$\overline{x}$の部分は、不確かさの大きさとしては無視する。

ここで、$\frac{\partial f}{\partial y_u} = \frac{1}{b}$、$\frac{\partial f}{\partial \overline{y}} = -\frac{1}{b}$、$\frac{\partial f}{\partial b} = \frac{-(y_u - \overline{y})}{b^2}$である。

また、$s_{y_u}{}^2 = \frac{s_y{}^2}{m}$、$s_{\overline{y}}{}^2 = \frac{s_y{}^2}{n}$、$s_b{}^2 = \frac{s_{y/x}{}^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2} = \frac{s_y{}^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}$として

$$s_{x_u}{}^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial y_u}\right)^2 s_{y_u}{}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \overline{y}}\right)^2 s_{\overline{y}}{}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b}\right)^2 s_b{}^2$$

$$= \frac{1}{b^2} s_{y_u}{}^2 + \frac{1}{b^2} s_{\overline{y}}{}^2 + \left(\frac{y_u - \overline{y}}{b^2}\right)^2 s_b{}^2$$

$$= \frac{1}{b^2}\frac{s_y{}^2}{m} + \frac{1}{b^2}\frac{s_y{}^2}{n} + \left(\frac{y_u - \overline{y}}{b^2}\right)^2 \frac{s_y{}^2}{\sum(x_i - \overline{x})^2}$$

$$= \frac{s_y^2}{b^2}\left\{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_u - \overline{y})^2}{b^2 \sum(x_i - \overline{x})^2}\right\}$$

の式が得られる。ここで、m と n は以下のとおりである。

m：検量線作成後の未知試料測定時の縦軸測定の繰り返し数

n：検量線の濃度数×同じ濃度の繰り返し数

6.3.2　bとaの共分散を考える必要がある場合の計算

検量線式の$y = bx + a$から$x_u = \frac{y_u - a}{b} = f(y_u, b, a)$とすると、不確かさの伝ぱ則から

$s_{x_u}{}^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial y_u}\right)^2 s_{y_u}{}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)^2 s_a{}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b}\right)^2 s_b{}^2 + 2\left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial b}\right) s_{ba}{}^2$である。

ここで、$\frac{\partial f}{\partial y_u} = \frac{1}{b}$、$\frac{\partial f}{\partial a} = -\frac{1}{b}$、$\frac{\partial f}{\partial b} = \frac{(y_u - a)}{b^2}$である。

また、$s_{y_u}{}^2 = \frac{s_y{}^2}{m}$、$s_a{}^2 = \frac{\sum x_i{}^2}{n\sum(x_i - \bar{x})^2} s_y{}^2$、$s_b{}^2 = \frac{1}{\sum(x_i - \bar{x})^2} s_y{}^2$、$s_{ba}{}^2 = \frac{\sum x_i}{n\sum(x_i - \bar{x})^2} s_y{}^2$とする。

$$s_{x_u}{}^2 = \frac{1}{b^2} s_{y_u}{}^2 + \frac{1}{b^2} s_a{}^2 + \left(\frac{y_u - a}{b^2}\right)^2 s_b{}^2 + 2\left(-\frac{1}{b}\right)\left(\frac{y_u - a}{b^2}\right) s_{ba}{}^2$$

$$= \frac{1}{b^2} s_{y_u}{}^2 + \frac{1}{b^2} s_a{}^2 + \frac{x_u{}^2}{b^2} s_b{}^2 - \frac{2x_u}{b^2} s_{ba}{}^2$$

$$= \frac{s_y{}^2}{mb^2} + \frac{1}{b^2} \frac{\sum x_i{}^2}{n\sum(x_i - \bar{x})^2} s_y{}^2 + \frac{x_u{}^2}{b^2} \frac{1}{\sum(x_i - \bar{x})^2} s_y{}^2 - \frac{2x_u}{b^2} \frac{\sum x_i}{n\sum(x_i - \bar{x})^2} s_y{}^2$$

$$= \frac{s_y{}^2}{b^2}\left\{\frac{1}{m} + \frac{\sum x_i{}^2}{n\sum(x_i - \bar{x})^2} + \frac{x_u{}^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2} - \frac{2x_u \sum x_i}{n\sum(x_i - \bar{x})^2}\right\}$$

$$= \frac{s_y{}^2}{b^2}\left\{\frac{1}{m} + \frac{\sum x_i{}^2 + n x_u{}^2 - 2x_u \sum x_i}{n\sum(x_i - \bar{x})^2}\right\}$$

$$= \frac{s_y{}^2}{b^2}\left\{\frac{1}{m} + \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n\sum(x_i - \bar{x})^2} + \frac{(x_u - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}\right\}$$

$$= \frac{s_y{}^2}{b^2}\left\{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x_u - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}\right\}$$

$$= \frac{s_y{}^2}{b^2}\left\{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_u - \bar{y})^2}{b^2\sum(x_i - \bar{x})^2}\right\}$$

7.　異精度の場合の定量値の不確かさの計算式

次式は、検量線の縦軸のばらつきが異精度の場合の定量値の不確かさの計算式として、筆者らが提案した式 2)である。式の導出について以下の手順で説明する。

$$s_{x_u}{}^2 = \frac{s_{y_u}{}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2 \sum w_i} + \frac{(y_u - \overline{y_w})^2}{b^4\left(\sum w_i x_i{}^2 - \overline{x_w}{}^2 \sum w_i\right)}$$

7. 1　検量線式$(y = bx + a)$の傾き b と切片 a の計算

縦軸量のばらつきが等精度ではない場合は、重みつき残差平方和を最小にするという条件で計算する。重みつき最小二乗法の重みは、縦軸量測定値y_iの精度（標準偏差）をs_{yi}とするとき、$w_i = 1/{s_{y_i}}^2$とするのが合理的と考える。

N 個の観測値の組(x_i, y_i)(i=1, 2, 3,…, n)から最小二乗法によって回帰式$(y = bx + a)$を求める。

ここで、観測方程式として$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 & 1 \\ x_2 & 1 \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ x_n & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix}$と表す。

正規方程式は、以下の手順で計算することができる。まず、回帰式を$(y = bx + a)$としたときの傾き b と切片 a は、残差平方和 S を最小にする値として求められる。

残差平方和は、$S=\sum w_i(y_i-a-bx_i)^2$となるので、
$S=\sum(w_i\,{y_i}^2-2w_i a y_i-2w_i b x_i y_i+w_i a^2+2w_i a b x_i+w_i b^2 {x_i}^2)$となる。

ここでw_iは重みであり、$w_i\ =\frac{1}{{s_{y_i}}^2}$、${s_{y_i}}^2=\frac{1}{w_i}$とする。

等精度の場合と同様に正規方程式を計算する。等精度の場合と同様に、Sは、aとbの関数であるので、

$$\frac{\partial S}{\partial a}=\sum(-2w_i y_i+2w_i a+2w_i b x_i)=-2\sum w_i(y_i-a-bx_i)=0$$

$$\frac{\partial S}{\partial b}=\sum(-2w_i x_i y_i+2w_i a x_i+2w_i b {x_i}^2)=-2\sum w_i x_i(y_i-a-bx_i)=0$$

$-2\sum w_i(y_i-a-bx_i)=0$ から $\sum w_i y_i=b\sum w_i x_i+a\sum w_i$
$-2\sum w_i x_i(y_i-a-bx_i)=0$ から $\sum w_i x_i y_i=b\sum w_i\,{x_i}^2+a\sum w_i\,x_i$

正規方程式を行列式で表すと、$\begin{pmatrix}\sum w_i x_i & \sum w_i\\ \sum w_i\,{x_i}^2 & \sum w_i x_i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}b\\ a\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\sum w_i y_i\\ \sum w_i x_i y_i\end{pmatrix}$となる。

$A=\begin{pmatrix}\sum w_i x_i & \sum w_i\\ \sum w_i\,{x_i}^2 & \sum w_i x_i\end{pmatrix}$として b と a を求めるため、係数行列 A の逆行列 A^{-1} を行列式の等式の左右に左からかける。逆行列 A^{-1} は

$\begin{pmatrix}\sum w_i x_i & \sum w_i\\ \sum w_i\,{x_i}^2 & \sum w_i x_i\end{pmatrix}^{-1}=\frac{1}{\Delta}\begin{pmatrix}\sum w_i x_i & -\sum w_i\\ -\sum w_i\,{x_i}^2 & \sum w_i x_i\end{pmatrix}$ となる。

記号△は、正規方程式の係数行列から得られる行列式の値であり、次のとおりである。

$$\Delta=\sum w_i x_i\sum w_i x_i-\sum w_i\sum w_i\,{x_i}^2$$

$$\begin{pmatrix}\sum w_i x_i & \sum w_i\\ \sum w_i\,{x_i}^2 & \sum w_i x_i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}b\\ a\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\sum w_i y_i\\ \sum w_i x_i y_i\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}\sum w_i x_i & \sum w_i\\ \sum w_i\,{x_i}^2 & \sum w_i x_i\end{pmatrix}^{-1}\begin{pmatrix}\sum w_i x_i & \sum w_i\\ \sum w_i\,{x_i}^2 & \sum w_i x_i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}b\\ a\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\sum w_i x_i & \sum w_i\\ \sum w_i\,{x_i}^2 & \sum w_i x_i\end{pmatrix}^{-1}\begin{pmatrix}\sum w_i y_i\\ \sum w_i x_i y_i\end{pmatrix}$$

$$\frac{1}{\sum w_i x_i\sum w_i x_i-\sum w_i\sum w_i {x_i}^2}\begin{pmatrix}\sum w_i x_i & -\sum w_i\\ -\sum w_i\,{x_i}^2 & \sum w_i x_i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\sum w_i x_i & \sum w_i\\ \sum w_i\,{x_i}^2 & \sum w_i x_i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}b\\ a\end{pmatrix}$$

$$=\frac{1}{\sum w_i x_i\sum w_i x_i-\sum w_i\sum w_i {x_i}^2}\begin{pmatrix}\sum w_i x_i & -\sum w_i\\ -\sum w_i\,{x_i}^2 & \sum w_i x_i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\sum w_i y_i\\ \sum w_i x_i y_i\end{pmatrix}$$

したがって、b と a は、次のようになる。

$$b=\frac{\sum w_i x_i \sum w_i y_i-\sum w_i \sum w_i x_i y_i}{\sum w_i x_i \sum w_i x_i-\sum w_i \sum w_i {x_i}^2}=\frac{\sum w_i \sum w_i x_i y_i-\sum w_i x_i \sum w_i y_i}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2-\sum w_i x_i \sum w_i x_i}=f_b(x,y)$$

$$a=\frac{\sum w_i {x_i}^2 \sum w_i y_i-\sum w_i x_i \sum w_i x_i y_i}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2-\sum w_i x_i \sum w_i x_i}=f_a(x,y)$$

7.2　異精度の場合の${s_b}^2$、${s_a}^2$、${s_{ba}}^2$の計算

「7.3 定量値の不確かさの計算式」で用いる${s_b}^2$、${s_a}^2$、${s_{ba}}^2$は、以下のように計算する。ここで、${s_b}^2$、${s_a}^2$、${s_{ba}}^2$は、それぞれ検量線式の傾き b の分散、切片 a の分散、b と a の共分散を意味する。

7.2.1　${s_b}^2$の計算

検量線の傾き b のばらつき（s_b）は、6.2.1 と同様に傾き b を決定するための縦軸測定値のばらつき（s_y）に一定の係数（微分係数又は感度係数）を乗じたものとして計算する。ばらつきとして、分散${s_b}^2$ を求める。係数（微分係数又は感度係数）は、b が上記のとおり、$b=f_b(x,y)$となっているが、今回の最小二乗法の前提として、横軸に不確かさ（ばらつき）は、ないとしているので、y で微分した値を係数として用いる。

$$\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)=\left(\frac{\sum w_i \sum w_i x_i y_i-\sum w_i x_i \sum w_i y_i}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2-\sum w_i x_i \sum w_i x_i}\right)'$$

$$=\left(\frac{w_i x_i \sum w_i}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2-\sum w_i x_i \sum w_i x_i}-\frac{w_i \sum w_i x_i}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2-\sum w_i x_i \sum w_i x_i}\right)$$

$$=\left(\frac{w_i x_i \sum w_i-w_i \sum w_i x_i}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2-\sum w_i x_i \sum w_i x_i}\right)$$

$$=\left(\frac{w_i x_i \sum w_i-w_i \sum w_i x_i}{\Delta}\right)$$

$$\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)^2=\left(\frac{w_i x_i \sum w_i}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2-\sum w_i x_i \sum w_i x_i}-\frac{w_i \sum w_i x_i}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2-\sum w_i x_i \sum w_i x_i}\right)^2$$

$$=\left(\frac{w_i x_i \sum w_i-w_i \sum w_i x_i}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2-\sum w_i x_i \sum w_i x_i}\right)^2$$

$$=\left(\frac{{w_i}^2 {x_i}^2 (\sum w_i)^2-2\left({w_i}^2 x_i \sum w_i \sum w_i x_i\right)+{w_i}^2 (\sum w_i x_i)^2}{\Delta^2}\right)$$

ここで、$w_i=\frac{1}{{s_{y_i}}^2}$、${s_{y_i}}^2=\frac{1}{w_i}$

$$\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)^2 {s_{y_i}}^2 = \left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)^2 \frac{1}{w_i}$$

$$= \left\{\frac{{w_i}^2 {x_i}^2 (\sum w_i)^2 - 2\left({w_i}^2 x_i \sum w_i \sum w_i x_i\right) + {w_i}^2 (\sum w_i x_i)^2}{\Delta^2}\right\} \frac{1}{w_i}$$

$$= \left\{\frac{w_i {x_i}^2 (\sum w_i)^2 - 2(w_i x_i \sum w_i \sum w_i x_i) + w_i (\sum w_i x_i)^2}{\Delta^2}\right\}$$

$${s_b}^2 = \sum \left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)^2 {s_{y_i}}^2$$

$$= \frac{1}{\Delta^2}\left\{\sum w_i {x_i}^2 (\sum w_i)^2 - 2(\sum w_i x_i \sum w_i \sum w_i x_i) + \sum w_i (\sum w_i x_i)^2\right\}$$

$$= \frac{1}{\Delta^2}\sum w_i \left\{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2 - (\sum w_i x_i)^2\right\}$$

$$= \frac{1}{\Delta^2}\sum w_i \cdot (-\Delta)$$

$$= \frac{1}{(-\Delta)}\sum w_i$$

$$= \frac{\sum w_i}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2 - (\sum w_i x_i)^2}$$

7.2.2　${s_a}^2$の計算

7.2.1 と同様に計算する。

$$\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right) = \left(\frac{\sum w_i {x_i}^2 \sum w_i y_i - \sum w_i x_i \sum w_i x_i y_i}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2 - \sum w_i x_i \sum w_i x_i}\right)'$$

$$= \left(\frac{w_i \sum w_i {x_i}^2}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2 - \sum w_i x_i \sum w_i x_i} - \frac{w_i x_i \sum w_i x_i}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2 - \sum w_i x_i \sum w_i x_i}\right)$$

$$= \frac{(w_i \sum w_i {x_i}^2 - w_i x_i \sum w_i x_i)}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2 - \sum w_i x_i \sum w_i x_i}$$

$$= \frac{(w_i \sum w_i {x_i}^2 - w_i x_i \sum w_i x_i)}{\Delta}$$

$$\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right)^2 = \frac{\left(w_i \sum w_i {x_i}^2 - w_i x_i \sum w_i x_i\right)^2}{\Delta^2}$$

$$= \frac{{w_i}^2\left(\sum w_i {x_i}^2\right)^2 - 2{w_i}^2 x_i (\sum w_i x_i)(\sum w_i {x_i}^2) + {w_i}^2 {x_i}^2 (\sum w_i x_i)^2}{\Delta^2}$$

$${s_a}^2 = \sum \left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right)^2 {s_{y_i}}^2 = \sum \left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right)^2 \left(\frac{1}{w_i}\right)$$

ここで、$w_i = \frac{1}{{s_{y_i}}^2}$ 、 ${s_{y_i}}^2 = \frac{1}{w_i}$

$$
\begin{aligned}
{s_a}^2 &= \sum\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right)^2 {s_{y_i}}^2 \\
&= \sum\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right)^2 \left(\frac{1}{w_i}\right) \\
&= \frac{\sum w_i\left(\sum w_i {x_i}^2\right)^2 - 2\sum w_i x_i\left(\sum w_i x_i\right)\left(\sum w_i {x_i}^2\right) + \sum w_i {x_i}^2\left(\sum w_i x_i\right)^2}{\Delta^2} \\
&= \frac{\left(\sum w_i {x_i}^2\right)}{\Delta^2}\left\{\sum w_i\left(\sum w_i\, {x_i}^2\right) - 2\sum w_i x_i \sum w_i x_i + \left(\sum w_i x_i\right)^2\right\} \\
&= \frac{\left(\sum w_i {x_i}^2\right)}{\Delta^2}\left\{\sum w_i\left(\sum w_i\, {x_i}^2\right) - \left(\sum w_i x_i\right)^2\right\} \\
&= \frac{\left(\sum w_i {x_i}^2\right)}{\Delta^2} \cdot \Delta \\
&= \frac{\sum w_i {x_i}^2}{\Delta} \\
&= \frac{\sum w_i {x_i}^2}{\sum w_i \sum w_i {x_i}^2 - \left(\sum w_i x_i\right)^2}
\end{aligned}
$$

7.2.3　${s_{ba}}^2$の計算

7.2.1及び7.2.2と同様に求める。

$$
{s_{ba}}^2 = \sum\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right){s_{y_i}}^2
$$

ここで、$w_i = \frac{1}{{s_{y_i}}^2}$ 、 ${s_{y_i}}^2 = \frac{1}{w_i}$ 、$\Delta = \sum w_i \sum w_i\, {x_i}^2 - \sum w_i x_i \sum w_i x_i$

$$
\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right) = \frac{\left(w_i x_i \sum w_i - w_i \sum w_i x_i\right)}{\Delta}
$$

$$
\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right) = \frac{\left(w_i \sum w_i {x_i}^2 - w_i x_i \sum w_i x_i\right)}{\Delta}
$$

$$
\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right) = \frac{\left(w_i x_i \sum w_i - w_i \sum w_i x_i\right)}{\Delta} \cdot \frac{\left(w_i \sum w_i {x_i}^2 - w_i x_i \sum w_i x_i\right)}{\Delta}
$$

$$
= \frac{1}{\Delta^2}\left(w_i x_i \sum w_i - w_i \sum w_i\, x_i\right)\left(w_i \sum w_i\, {x_i}^2 - w_i x_i \sum w_i x_i\right)
$$

$$
= \frac{1}{\Delta^2}\Big(w_i x_i \sum w_i \cdot w_i \sum w_i\, {x_i}^2 - w_i x_i \sum w_i \cdot w_i x_i \sum w_i x_i - w_i \sum w_i\, x_i \cdot w_i \sum w_i\, {x_i}^2 +
$$

$$
w_i \sum w_i\, x_i \cdot w_i x_i \sum w_i x_i\Big)
$$

であるから、

$$\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right)s_{y_i}{}^2=\frac{1}{\Delta^2}(w_ix_i\sum w_i-w_i\sum w_i\,x_i)(w_i\sum w_i\,x_i{}^2-w_ix_i\sum w_ix_i)s_{y_i}{}^2$$

$$=\frac{1}{\Delta^2}\left(w_ix_i\sum w_i\ \cdot w_i\sum w_i\,x_i{}^2-w_ix_i\sum w_i\ \cdot w_ix_i\sum w_ix_i-w_i\sum w_i\,x_i\ \cdot w_i\sum w_i\,x_i{}^2+\right.$$
$$\left.w_i\sum w_i\,x_i\ \cdot w_ix_i\sum w_ix_i\right)s_{y_i}{}^2$$

$$=\frac{1}{\Delta^2}\left(w_ix_i\sum w_i\ \cdot w_i\sum w_i\,x_i{}^2-w_ix_i\sum w_i\ \cdot w_ix_i\sum w_ix_i-w_i\sum w_i\,x_i\ \cdot w_i\sum w_i\,x_i{}^2+\right.$$
$$\left.w_i\sum w_i\,x_i\ \cdot w_ix_i\sum w_ix_i\right)\frac{1}{w_i}$$

$$=\frac{1}{\Delta^2}\left(x_i\sum w_i\ \cdot w_i\sum w_i\,x_i{}^2-x_i\sum w_i\ \cdot w_ix_i\sum w_ix_i-\sum w_i\,x_i\ \cdot w_i\sum w_i\,x_i{}^2+\sum w_i\,x_i\ \cdot\right.$$
$$\left.w_ix_i\sum w_ix_i\right)$$

$$s_{ba}{}^2=\sum\left(\frac{\partial f_b(x,y)}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial f_a(x,y)}{\partial y}\right)s_{y_i}{}^2$$

$$=\frac{1}{\Delta^2}\sum\left(x_i\sum w_i\ \cdot w_i\sum w_i\,x_i{}^2-x_i\sum w_i\ \cdot w_ix_i\sum w_ix_i-\sum w_i\,x_i\ \cdot w_i\sum w_i\,x_i{}^2+\sum w_i\,x_i\ \cdot\right.$$
$$\left.w_ix_i\sum w_ix_i\right)$$

$$=\frac{1}{\Delta^2}\sum\left(w_ix_i\sum w_i\ \cdot\sum w_i\,x_i{}^2-w_ix_ix_i\sum w_i\ \cdot\sum w_ix_i-w_i\sum w_i\,x_i\ \cdot\sum w_i\,x_i{}^2+w_ix_i\sum w_i\,x_i\ \cdot\right.$$
$$\left.\sum w_ix_i\right)$$

$$=\frac{1}{\Delta^2}(\sum w_ix_i\sum w_i\sum w_i\,x_i{}^2-\sum w_i\,x_i{}^2\sum w_i\sum w_ix_i-\sum w_i\sum w_i\,x_i\sum w_i\,x_i{}^2+$$
$$\sum w_ix_i\sum w_i\,x_i\sum w_ix_i)$$

$$=\frac{1}{\Delta^2}(\sum w_ix_i\sum w_i\,x_i\sum w_ix_i-\sum w_i\sum w_i\,x_i\sum w_i\,x_i{}^2)$$

$$=\frac{\sum w_ix_i}{\Delta^2}(\sum w_i\,x_i\sum w_ix_i-\sum w_i\sum w_i\,x_i{}^2)$$

$$=\frac{\sum w_ix_i}{\Delta^2}(-\Delta)$$

$$=\frac{-\sum w_ix_i}{\Delta}$$

ここで、$\Delta=\sum w_i\sum w_i\,x_i{}^2-\sum w_ix_i\sum w_ix_i$であり、$-\Delta=\sum w_ix_i\sum w_ix_i-\sum w_i\sum w_i\,x_i{}^2$である。

$$s_{ba}{}^2=\frac{-\sum w_ix_i}{\sum w_i\sum w_ix_i{}^2-\sum w_ix_i\sum w_ix_i}$$

7.3　定量値の不確かさの計算式

7.3.1　＜s_{xu}の導出＞

“未知試料についての縦軸測定値：y_u” から求めた “未知試料の定量値：x_u（多くの場合、未知試料の濃度等)”の “不確かさ：s_{x_u}”を求める以下の式 2)を導出する。

$$s_{x_u}{}^2 = \frac{s_{y_u}{}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2\sum w_i} + \frac{(y_u-\overline{y_w})^2}{b^4\left(\sum w_i x_i{}^2 - \overline{x_w}{}^2\sum w_i\right)}$$

まず、直線式　$y = bx + a$から　$x_u = \frac{y_u - a}{b} = f(y_u, b, a)$とおいて、6.3.2 と同様に、

不確かさの伝ぱ則 3)から、$s_{x_u}{}^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial y_u}\right)^2 s_{y_u}{}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)^2 s_a{}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b}\right)^2 s_b{}^2 + 2\left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial b}\right) s_{ba}{}^2$

となる。

また、$s_a{}^2 = \frac{\sum w_i x_i{}^2}{\sum w_i \sum w_i x_i{}^2 - (\sum w_i x_i)^2}$ 、$s_b{}^2 = \frac{\sum w_i}{\sum w_i \sum w_i x_i{}^2 - (\sum w_i x_i)^2}$ 、$s_{ba}{}^2 = \frac{-\sum w_i x_i}{\sum w_i \sum w_i x_i{}^2 - (\sum w_i x_i)^2}$

であり、さらに、$\left(\frac{\partial f}{\partial y_u}\right) = \frac{1}{b}$ 、$\left(\frac{\partial f}{\partial a}\right) = -\frac{1}{b}$ 、$\left(\frac{\partial f}{\partial b}\right) = \frac{y_u - a}{b^2}$から、以下のように計算する。

7.3.2　＜s_{xu}の具体的導出＞

$$s_{x_u}{}^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial y_u}\right)^2 s_{y_u}{}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)^2 s_a{}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial b}\right)^2 s_b{}^2 + 2\left(\frac{\partial f}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial b}\right) s_{ba}{}^2$$

$$= \frac{s_{y_u}{}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2}\frac{\sum w_i x_i{}^2}{\Delta} + \frac{(y_u-a)^2}{b^4}\frac{\sum w_i}{\Delta} - \frac{2(y_u-a)}{b^3}\frac{\sum w_i x_i}{\Delta}$$

$$= \frac{s_{y_u}{}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2}\left\{\frac{\sum w_i x_i{}^2 + \frac{(y_u-a)^2\sum w_i}{b^2} - \frac{2(y_u-a)\sum w_i x_i}{b}}{\sum w_i \sum w_i x_i{}^2 - \sum w_i x_i \sum w_i x_i}\right\}$$

$$= \frac{s_{y_u}{}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2}\left\{\frac{\sum w_i x_i{}^2 - \overline{x_w}{}^2\sum w_i + \overline{x_w}{}^2\sum w_i + \frac{(y_u-a)^2\sum w_i}{b^2} - \frac{2(y_u-a)\sum w_i x_i}{b}}{\sum w_i \sum w_i x_i{}^2 - \sum w_i x_i \sum w_i x_i}\right\}$$

$$= \frac{s_{y_u}{}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2}\left\{\frac{\left(\sum w_i x_i{}^2 - \overline{x_w}{}^2\sum w_i\right) + \overline{x_w}{}^2\sum w_i + \frac{(y_u-a)^2\sum w_i}{b^2} - \frac{2(y_u-a)}{b}\frac{(\overline{y_w}-a)\sum w_i}{b}}{\sum w_i \sum w_i x_i{}^2 - (\sum w_i)^2\overline{x_w}{}^2}\right\}$$

$$= \frac{s_{y_u}{}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2}\left[\frac{\left(\sum w_i x_i{}^2 - \overline{x_w}{}^2\sum w_i\right) + \overline{x_w}{}^2\sum w_i + \frac{(y_u-a)^2\sum w_i}{b^2} - \frac{2(y_u-a)}{b}\frac{(\overline{y_w}-a)\sum w_i}{b}}{\sum w_i\left\{\sum w_i x_i{}^2 - (\sum w_i)\overline{x_w}{}^2\right\}}\right]$$

$$= \frac{s_{y_u}{}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2}\left[\frac{\left(\sum w_i x_i{}^2 - \overline{x_w}{}^2\sum w_i\right)}{\sum w_i\left\{\sum w_i x_i{}^2 - \overline{x_w}{}^2\sum w_i\right\}}\right] + \frac{1}{b^2}\left[\frac{\overline{x_w}{}^2\sum w_i + \frac{(y_u-a)^2\sum w_i}{b^2} - \frac{2(y_u-a)(\overline{y_w}-a)\sum w_i}{b^2}}{\sum w_i\left\{\sum w_i x_i{}^2 - \overline{x_w}{}^2\sum w_i\right\}}\right]$$

$$= \frac{{s_{y_u}}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2 \sum w_i} + \frac{1}{b^2}\left\{\frac{\overline{x_w}^2 + \frac{(y_u-a)^2}{b^2} - \frac{2(y_u-a)(\overline{y_w}-a)}{b^2}}{\left(\sum w_i {x_i}^2 - \overline{x_w}^2 \sum w_i\right)}\right\}$$

$$= \frac{{s_{y_u}}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2 \sum w_i} + \frac{1}{b^2}\left\{\frac{\frac{(\overline{y_w}-a)^2}{b^2} + \frac{(y_u-a)^2}{b^2} - \frac{2(y_u-a)(\overline{y_w}-a)}{b^2}}{\left(\sum w_i {x_i}^2 - \overline{x_w}^2 \sum w_i\right)}\right\}$$

$$= \frac{{s_{y_u}}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2 \sum w_i} + \frac{1}{b^4}\left\{\frac{(\overline{y_w}-a)^2 + (y_u-a)^2 - 2(y_u-a)(\overline{y_w}-a)}{\left(\sum w_i {x_i}^2 - \overline{x_w}^2 \sum w_i\right)}\right\}$$

$$= \frac{{s_{y_u}}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2 \sum w_i} + \frac{\{(y_u-a)-(\overline{y_w}-a)\}^2}{b^4\left(\sum w_i {x_i}^2 - \overline{x_w}^2 \sum w_i\right)}$$

$$= \frac{{s_{y_u}}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2 \sum w_i} + \frac{(y_u-\overline{y_w})^2}{b^4\left(\sum w_i {x_i}^2 - \overline{x_w}^2 \sum w_i\right)}$$

ここで、$\overline{x_w}$, $\overline{y_w}$は校正用データ(x_i, y_i ; i =1, 2, … n)の重みつき平均（重心）を表す。
ただし、${s_{y_u}}^2$は、6.2 とは異なり、縦軸の大きさによって異なることに注意が必要である。縦軸の大きさによって試料測定のばらつきも異なるので、等精度とは区別して${s_{y_u}}^2$のままの表記とした。

${s_{y_{u_i}}}^2 = \frac{{s_{y_i}}^2}{m}$ として評価することも可能である。

なお、$\overline{x_w} = \frac{\sum w_i x_i}{\sum w_i}$、$\overline{y_w} = \frac{\sum w_i y_i}{\sum w_i} = b\overline{x_w} + a$ である。

8. 横軸定量値の標準不確かさ

検量線によって縦軸測定値から横軸の値を求める（推定する）場合に、縦軸のばらつきの状況によって以下の近似式を用いて、横軸の測定値（定量値）の不確かさとすることが可能である。縦軸のばらつきをどのように評価（等精度か異精度か）するかによって横軸定量値（濃度等）の標準不確かさの評価式s_{x_u}が異なってくることに注意が必要である。

等精度、異精度に分けて説明した、以下の不確かさの評価式のうち、等精度の場合については、筆者らも説明[1)]したが、いくつかの論文等でも紹介されている[4)5)]。

一方、異精度については、先の解説[2)]で筆者らが提案した式である。本稿では具体的な検量線データを用いた不確かさの計算は行わなかったが、同じ検量線データを用いる場合でも、以下の8.1と8.2で計算される不確かさは大きな違いとなることが考えられるので、求められる不確かさに応じた適切な式の利用が必要である。

8. 1　縦軸等精度の場合（一般的に知られている式）[1)4)5)]

$$s_{x_u}{}^2 = \frac{s_y{}^2}{b^2}\left\{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_u - \overline{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \overline{x})^2}\right\}$$

8. 2　縦軸異精度の場合（筆者らが提案した式）[2)]

$$s_{x_u}{}^2 = \frac{s_{y_u}{}^2}{b^2} + \frac{1}{b^2 \sum w_i} + \frac{(y_u - \overline{y_w})^2}{b^4\left(\sum w_i x_i{}^2 - \overline{x_w}{}^2 \sum w_i\right)}$$

謝辞
重みの考え方については、本稿の元となった既報[2)]の中で記したとおり、新重光博士（元独立行政法人産業技術総合研究所）から大変貴重なご助言をいただきました。また、佐藤寿邦教授（当時）（元横浜国立大学）から親切丁寧なご指導をいただきました。あらためて感謝いたします。

文献

1) 四角目和広、佐藤寿邦 : “直線検量線を利用する定量分析値の不確かさ－考え方と計算法”，環境と測定技術，Vol.30(4)，34-42(2003).
2) 四角目和広、佐藤寿邦 : “重みつき最小二乗法による直線検量線 - 考え方と不確かさ”，環境と測定技術，Vol.31(2)，17-27(2004).
3) 今井秀孝ほか　編著 : 測定における不確かさの表現のガイド[GUM]ハンドブック、日本規格協会(2018).
4) Lutz Brüggemann, Rainer Wennrich, Accred Qual Assur (2002) 7:269-273.
5) 田中秀幸（著）、高津章子（協力）: 分析・測定データの統計処理－分析化学データの扱い方－、朝倉書店(2014).