

検量線を用いた定量分析の誤差

吸光度法やクロマトグラフ分析、発光分析法など多くの機器分析法においては、未知試料（実際に分析したい試料）のみの測定では、機器出力（吸光度や発光強度など）と試料の組成（固体中の含有率、溶液中の濃度など）を結びつけることは困難です。そこで、未知試料の組成分析では、標準試料（既に組成のわかっている試料）を測定し、機器出力と組成の関係を決定してから未知試料を測定することによってその組成を推定する方法が採られています。ここでは、具体的な例として、吸光度法により物質Aの溶液中の濃度を推定する場合について考えます。

Aの濃度が既知の標準試料及びAの濃度が未知の未知試料についてそれぞれ吸光度を測定したところ図1のような結果が得られたとします。ここで、標準試料（ \square ）の4点を通る直線が検量線と呼ばれるものです。この検量線から未知試料の吸光度0.75に対応する濃度を1.5と推定することができます。

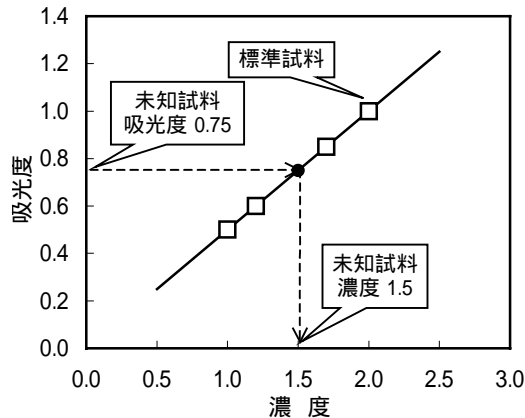


図1 検量線の例

上記の例では4つの標準試料の測定結果は1つの直線上に乗っています。しかし、実際の測定では測定値がばらつくため、図2のように標準試料のすべての点を通る検量線を引くことはできず、測定結果を最もよく再現する直線を最小二乗法により求めて検量線として用います。このようにして引かれた検量線は、吸光度と濃度を完全に結びつけるものではなく、標準試料のばらつき（誤差）分だけ

だけの幅を持っています。したがって、この検量線を用いて推定される未知試料の濃度も、その分の誤差を持つことになります。

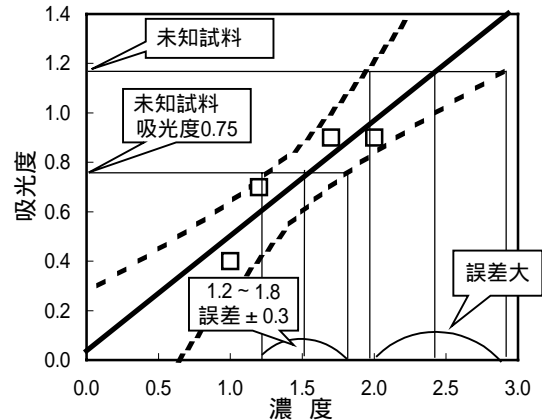


図2 検量線と未知試料濃度の誤差

では、こうして求めた未知試料の濃度の誤差はどのような値になるのでしょうか。誤差を標準偏差で表し、検量線の左右にプロットすると図2の破線のようにになります。この図から未知試料の測定値0.75に対して検量線から推定される濃度は1.2から1.8と推定され ± 0.3 の誤差を持つことがわかります。また、2つの未知試料の推定される濃度の誤差を比較すると、標準試料の濃度範囲の内側において誤差が小さく、外側にいくほど誤差が大きくなる傾向にあることがわかります。したがって、より良い分析を行うためには、標準試料の濃度が未知試料の濃度にできるだけ近くなるような標準試料を用いる必要があることがわかります。

実際の分析においては、しばしば、2次式などの直線以外の式も検量線として用いられますが、ここでは直線の場合について述べます。

（参考文献）

J.C.Miller, J.N.Miller 著 宗森 信 訳
データのとり方とまとめ方（1991）



技術支援部 材料技術室 杉本賢一 (ksugimoto@aichi-inst.jp)

研究テーマ：光触媒性能評価試験法の標準化

指導分野：鉄鋼及び非鉄の成分分析、異物分析