回収率（percent recovery）

１．回収率の定義

$$Marginal\ \%Rec = 100R_M = \frac{C_f - C_u}{C_A} \times 100$$

$$Total\ \%Rec = 100R_T = \frac{C_f}{C_u + C_A} \times 100$$

ここで、C_f (fortified concentration)は添加した試料を分析した濃度、C_u (unfortified concentration)は添加前の試料を分析した濃度、C_A (added concentration)は添加した既知の濃度です。以下の分散の計算でC_Aは定数として扱います。

２．回収率の分散とは？

回収率を定義している濃度には分析値の誤差（分散）が伴いますので、濃度の関数である回収率にも誤差があります。

３．分散の求めるのに必要な知識

誤差の伝搬法則と分散の期待値に関する公式を用いると回収率の分散を計算できます。

1)誤差の伝搬法則

$y = f\left(x_1, \cdots, x_n\right)$という関係式を用いて$x_1, \cdots, x_n$の値から$y$を間接的に求める場合、$x_1, \cdots, x_n$の標準偏差を$S_{x_1}, \cdots, S_{x_n}$とすると誤差の伝搬法則により$y$の標準偏差$S_y$は、

$$S_y = \pm\sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 S_{x_1}^2 + \cdots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 S_{x_n}^2}$$

になります。

2)分散の期待値に関する公式

ここでは確率変数xの分散を$V(x)$と表すことにします。

a) cを定数とすると、$V(c)=0$になります。

b) aとbを定数とすると、$V(ax+b)=a^2V(x)$になります。

c) $x_1, \cdots, x_n$を互いに独立な確率変数、$c_1, \cdots, c_n$を定数とすると、

$$V(c_1x_1+\cdots+c_nx_n)=c_1^2V(x_1)+\cdots+c_n^2V(x_n)$$

になります。

4．回収率の分散の導出

1)Marginal %Rec の分散$V(100R_M)$

$f=\dfrac{C_f-C_u}{C_A}\times 100$とすると

$$\begin{aligned}V(100R_M)&=\left(\frac{\partial f}{\partial C_f}\right)^2V(C_f)+\left(\frac{\partial f}{\partial C_u}\right)^2V(C_u)\\&=\left(\frac{100}{C_A}\right)^2V(C_f)+\left(\frac{100}{C_A}\right)^2V(C_u)\\&=\left(\frac{100}{C_A}\right)^2\left\{V(C_f)+V(C_u)\right\}\qquad(1)\end{aligned}$$

が得られます。

2)Total %Rec の分散$V\left(100R_T\right)$

$f=\dfrac{C_f}{C_u+C_A}\times 100$ とすると

$$V\left(100R_T\right)=\left(\frac{\partial f}{\partial C_f}\right)^2 V\left(C_f\right)+\left(\frac{\partial f}{\partial C_u}\right)^2 V\left(C_u\right)$$

$$=\left(\frac{100}{C_u+C_A}\right)^2 V\left(C_f\right)+\left\{\frac{100C_f}{\left(C_u+C_A\right)^2}\right\}^2 V\left(C_u\right)$$

$$=\left(\frac{100}{C_u+C_A}\right)^2 V\left(C_f\right)+\left(\frac{100}{C_u+C_A}\cdot\frac{C_f}{C_u+C_A}\right)^2 V\left(C_u\right)$$

になります。これに上記１．の定義より $R_T=\dfrac{C_f}{C_u+C_A}$ を代入すると、

$$V\left(100R_T\right)=\left(\frac{100}{C_u+C_A}\right)^2 V\left(C_f\right)+\left(\frac{100}{C_u+C_A}\cdot R_T\right)^2 V\left(C_u\right)$$

$$=\left(\frac{100}{C_u+C_A}\right)^2 \left\{V\left(C_f\right)+\left(R_T\right)^2 V\left(C_u\right)\right\} \qquad （２）$$

が得られます。

５．$V\left(100R_M\right)$ と $V\left(100R_T\right)$ の大きさの比較

(１)式と(２)式の$V\left(C_f\right)$の係数を比較すると、$C_u>0$ のため

$$\left(\frac{100}{C_A}\right)^2>\left(\frac{100}{C_u+C_A}\right)^2$$

になります。

次に$V\left(C_u\right)$の係数を比較します。(２)式の$V\left(C_u\right)$の係数は

$$\left(\frac{100}{C_u + C_A} \cdot R_T\right)^2 = \left(\frac{100}{C_A}\right)^2 \left(\frac{R_T}{C_u / C_A + 1}\right)^2$$

と変形できます。

もし、

$$\frac{R_T}{C_u / C_A + 1} < 1 \qquad (3)$$

ならば$V(C_u)$の係数も(2)式の方が(１)式よりも小さくなります。この場合には$V(C_f)$の係数、$V(C_u)$の係数ともに(１)式の方が大きいため、$V(100R_M) > V(100R_T)$になります。

AOAC の共同試験のガイドラインには$C_A \le C_u$にすべきとあるので、$1 \le C_u / C_A$であり、(３)式の条件は$R_T \le 2$となります。この条件は一般的には成り立つので$V(100R_M) > V(100R_T)$になります。