

分析値の信頼性，不確かさ

日 置 昭 治

1 はじめに

分析値の信頼性や不確かさの分野における失敗から学ぶというのが本稿に与えられたテーマで、以下の記述内容は失敗から学ぶという趣旨に完全に合致するかどうかということもあるが、関連の分野で人はどういう失敗やミスを犯すかという例のみならず皆さんがふだん疑問に思っているようなことも取り上げてみたい。どのくらい普遍的であるか分からないが、できるだけ自分や周辺で実際に経験した事例を挙げることで、皆様の参考にしていただくことにしたい。事例を知っておけば考えるきっかけにもなるし、具体的な対処のためにも役立つことがあるかもしれない。なお、記述方法はできる限り Q アンド A 形式とした。

2 結果報告に関する失敗

Q: 報告ミス等の誤りの事例としてはどのようなものがあり、その原因としてはどういうことがあるのでしょうか。

A: 転記ミスはどうしても避けられません。二重チェックの仕組みを入れて確認をルール化することでかなり減らせると思います。数表からの数値（たとえば 78.96→78.69）を見誤ることもあります。また、案外頻発するのが絶対%と相対%の区別を誤ることです。たとえば 40%±1% の 1% は RSD（相対標準偏差）としては 2.5% ですが、RSD 1% と誤認することがあります。

筆者は、所属する NMIJ（産業技術総合研究所計量標準総合センター）において、これまでメートル条約の下での CCQM（物質計量委員会）等の多くの国際比較に参加してきましたし、それらのいくつかでは幹事を務めています。また、国内外の共同分析の幹事も務めてき

ました。これらの経験の中で多くの報告ミスが見つかっており、いくつかの単純なミスは公表前に回避できたものもあります。どのようなことがあったかを紹介しますので他山の石としてほしいと思います。幹事を務めた国際比較（CCQM-K33）において、ある参加機関の公表前に回避されたミスで次のようなものがありました。質量分率 c （絶対%）に対する拡張不確かさ U を相対%で計算し、 $c \cdot U / 100$ （絶対%）と表示すべきであったところが、 U を絶対%と見誤って $U / c \cdot 100$ と計算し相対%で表示しようとした上に、最終的にこれを絶対%と誤って表示したケースが現実がありました。これが公表後であれば、BIPM（国際度量衡局）のホームページで公開されるどころでした。

恥ずかしながら自分の論文¹⁾中の Fig. 1-b で、図示したデータ全体が本来の位置から 1 データ分だけ、なぜか左にずれてしまいそのまま印刷されたケースがあります（図 1）。本文と合わせて見れば誤りには気付くようなことですが、信頼性を損なうので十分に気を付けたいものです。原因不明でしたが、どこかで誤りが起きたわけであり、時々思い出されます。

NMIJ が主催した共同分析において、高濃度試料と低濃度試料に対する結果を相互に取り違えて報告した単純ミスの参加機関がありました。試料の取り違えも起こる可能性があります。サンプリングから報告までの全体が分析であると考えれば、その締めくくりである報告も極めて重要です。

検量線用の標準の一つとして、本来意図しなかった不適切なものを混ぜてしまい、測定値に影響を与えたというミスが実際に報告されています。国際比較（CCQM-K33）でのある機関の失敗であり、これは BIPM のホームページ²⁾にも掲載されました。同じ報告には別の機関のミスも報告されています。

別の国際比較（CCQM-P74）においてカルシウムの報告結果に関して、ある機関が結果を誤って 2 倍にす

Failure toward Success in Analytical Techniques—Reliability and Uncertainties of Analytical Values.

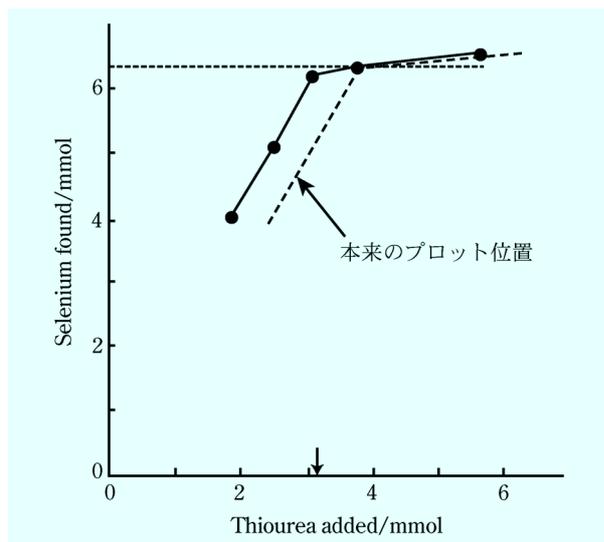


図1 図示したデータが本来の位置からずれた例 {Anal. Sci., 11, 115 (1995). から}

るといふミスがありました。計算過程で誤ってしまったということで、こういう極端なことは複数の方法や複数の機関で測定すれば通常簡単に発見されますが、単一の測定では見逃される危険性もあります。

Q: 分析が適切でも転記ミスや計算ミスや報告ミスなどの失敗が心配です。失敗を少しでも減らすための良い手だてはありませんか。

A: まずミスを前提に疑う心が必要です。このような誌面で表明するかどうか迷いますが、誤解を恐れずにあえて書くと“(人)を信頼しても(結果)を信用しない(自分を含めて)”ということです。具体的な対処法としては、たとえば次のようなことが考えられます。

- 転記直後の確認の習慣と確認結果の記録,
- テストデータの入力や極端な値の入力(例えば1や0の入力)による確認,
- 手計算や別ルートでの検算,
- 可能ならばとしか言えませんが、複数の方法、装置、人、ソフトウェアの利用。

ヒューマンエラーだからやむを得ないと開き直らずに、検証の仕組みを可能な限り組み込むことが必要です。二重チェックのルール作りが望まれます。

3 ソフトウェアにまつわる失敗

Q: ソフトウェアにまつわる失敗としてはどのような事例があるのでしょうか。

A: ソフトウェアを過信してはいけません。元々のバグもあり得なくはないので、可能な限りはそれも疑った上での確認が必要でしょう。通常の失敗は使用者側での使い方起因することが多いと思います。Excelなどの数値計算ソフトの式の入力ミスはどうしても起こり得ますので、電卓を用いた検算等が必要です。Excelの表の修

正に伴う意図しない不具合の発生もあります。処理結果が確実に分かっているテストデータを用意する手もあります。

ワープロ上の問題として、データの転送や印刷時に、 μg が mg に化けて失敗することが時々ありますので注意が必要です。

Q: pdfファイルであれば、意図する意図しないにかかわらず内容の変化は起こらないと思っていたのですが、必ずしもそうではないと聞きました。どうなのでしょう。

A: 確かにpdfファイルの内容が送り手と受け手で全く同じであると過信するのは危険です。フォント環境によって表示や印刷結果が異なることがあり、自分の経験では外国とのやりとりでは頻繁に問題が生じています。特に図や表が正しく表示できないことが多くあります。日本語フォントを完全になくしたつもりでも日本語環境の外で図や表が正しく表示できなかったことがあります。著しく信頼性を損ねることになるので、注意が必要です。最近多い論文の電子投稿でも同様の問題が生じています。

4 分析の信頼性

Q: 論文の審査において、数値の表し方及び丸め方が場当たり的になっているので適切に修正するようにとの指摘を受けました。有効数字に関する問題と思いますが、どのように考えればよいでしょうか。

A: 数値の表し方及び丸め方の原則についてはJIS K 0050:2005(化学分析方法通則)に簡単な記述がありますし、詳細についてはJIS Z 8301:2005(規格票の様式及び作成方法)やJIS Z 8401:1999(数値の丸め方)が参考になります。

Q: 定量を行い分析値を算出したときに、数値としては必ず何か得られますが、それがどの程度正しいのか心配になることがあります。どうしたら自信を持って分析値を報告できるのでしょうか。

A: 定量法そのものの問題やブランクコントロールを別にしても難しい問題で、完全な自信を持って分析値を報告できることは多くないと言わざるを得ません。ただし、有効数字がどこまであるのかを考えれば、ある程度の目安が得られますし、少なくとも理屈上は無駄な心配を排除するためにも不確かさの概念に基づいて評価することが重要です。

Q: 論文原稿で「精確さが高い」と書いたら、査読者から「精度が高い」と言い換えるように言われました。どのように考えたらよいでしょうか。

A: 「精度」の意味は、残念ながら分野によって異なる

という現実があります。JIS K 0211:2005 {分析化学用語(基礎部門)}によれば、「精度」は“測定値におけるばらつきの程度。例えば、標準偏差によって表す。”であり、「精確さ」は“真度と精度とを含めた総合的な良さ。”です。査読者は、別の分野の用語に慣れていたものと思われしますので、このJISの定義に従っていることを説明する必要があります。なお、上本道久氏の詳しい解説³⁾が現状を理解するのに役立ちます。

Q: 分析の依頼者からは必ずしも不確かさの表記を求められていません。不確かさは本当に必要でしょうか。

A: 不確かさということよりも、最近トレーサビリティの重要性のほうが現実には意識されてきているように思います。トレーサビリティの定義(JIS Q 0030:1997)によれば、不確かさがすべて表記された、切れ目のない比較の連鎖を通じて、通常は国家標準又は国際標準である、決められた標準に関連づけられ得る測定結果又は標準の値の性質)から考えると、不確かさのない値のトレーサビリティはあり得ません。分析値を使う立場を考えると、不確かさが付与されていないとトレーサビリティの有無を議論のしようがありません。分析値には不確かさは必要で、むしろ不確かさは分析値の一部と考えるべきです。

5 バリデーションと技能試験

Q: 技能試験に参加しようと思うのですが、自分の結果がはずれ値となるかもしれないのでやはり心配です。どのように考えたらよいでしょうか。

A: まずやってみることが重要です。そうでなければ、いくら内部的な検証を積み重ねても客観的な証拠になりませんし、何よりも自分が自信を持てません。他と比べてみて自分たちのおかしい所が見つかることもありますし、当然よい結果が出れば大いなる自信にもなります。

Q: 技能試験に参加したところ参照値から大きくはずれた結果になりました。次に参加すべきかどうか迷っています。どうすべきでしょうか。

A: CCQMの国際比較でもはずれ値は時々あります。コントロールできなかった偶発的な誤差要因が原因という可能性もありますが、不確かさの過小評価が原因ということが最も疑われます。なんらかの誤りがなかったかを確認するとともに、不確かさ要因を再検討して、要因に漏れはないか、適切に評価できていない要因はないかを確認して下さい。説明のつく何がみつければ一応解決ですが、次には支配的な要因の不確かさを小さくする余地がないかを検討することになります。最後までどうしても説明がつかないときは、参照値と自分の分析値の差が未知の要因によるもので、自分の分析値の不確かさが本来はそれだけ大きいと理解するのが謙虚な態度とい

うこととなります。分析手順等において何か改善したことがあればその検証にもなりますし、そうでなくても繰り返して技能試験に参加することが重要です。

Q: 技能試験の結果はどのように活用するとよいでしょうか。

A: ①参照値(その不確かさも考慮)からはずれていても不確かさの範囲で十分に重なっている場合には、誤りや未知のバイアスを(あったとしても)探す必要はありません(ただし不確かさの誤りの可能性は残ります)。しかし、自分の分析値の不確かさが大きすぎると考えられる場合には、改善すべき点を不確かさ集計表(uncertainty budget; 不確かさの要因とそれらによる標準不確かさを列挙し、合成標準不確かさ、拡張不確かさの見積りを一覧表として示したもの)から見いだすことが容易です。たとえば分取等の容量測定の不確かさが大きければ、手間は掛かるかもしれませんが、質量測定に切り換えるという選択肢もあります。もちろん改善が当面不可能な場合もありますが、少なくともどの要因が支配的であるかを知っておくことは意味があります。

②参照値(その不確かさも考慮)には①の場合よりも近いが、不確かさの範囲を考えると重なりが全くない場合には、偶発的な誤りの存在あるいは未知のバイアスの見落としが考えられます。そもそも不確かさを見積もる努力をしないと判断自身が不可能になります。

Q: バリデーション(分析の方法や機器等の妥当性確認)の目的でCRM(認証標準物質)を分析したときに、それなりに認証値に近い結果が出ますが、どういう結果であれば問題ないと判断すればよいでしょうか。

A: CRMには不確かさが付与されているはずですので、それを考慮した認証値の信頼限界内に自分の分析値が入っているかどうかを判断することが多いと思います。しかし、それは不完全な対応であって、判断を誤る可能性もあります(特に認証値の信頼限界が狭い場合など)。自分の分析値が認証値の信頼限界内に入っていないとしても、不一致とは言えない場合があります。まず自分の分析値に不確かさを付与することが必要で、認証値の信頼限界と自分の分析値の不確かさの両方を考慮して判断する必要があります。CRMの認証値を r {拡張不確かさ(95%信頼水準) U_r }とし、そのCRMを用いての分析値を x {繰り返し性 σ_x 、拡張不確かさ(95%信頼水準) U_x }とします。分析値と認証値の差について95%信頼限界を考えますと、 $|x-r| \leq (U_r^2 + U_x^2)^{1/2}$ が成り立てばよいこととなります。なお、 $|x-r| \leq (U_r^2 + 4\sigma_x^2)^{1/2}$ や $|x-r| \leq U_r$ が成り立つならば、一致を確認したいだけのときは U_x の評価まで行う必要はありません。もちろん、分析値の拡張不確かさが大きければ不一致にはならないわけですが、そういう大きさの不確かさ

をもった分析値を出しているということになります。いずれにしても CRM を用いたバリデーションは極めて有効ですので、利用できるならばぜひ利用したいものです。

6 検量線法および標準添加法

Q: 濃度零（測定ブランクとも言える）の値を含めて検量線の直線性が良いのに（濃度 0 を含む狭い範囲の検量線がきれいに引けているのに）、ある試料に対して濃度零の値よりも小さい値となり、計算上は負の濃度になる場合があります。どのように考えたらよいでしょうか。

A: 検量線の全域にわたって不確かさが同程度で直線性も良好であれば {図 2(a)}, 濃度零に近い場合には負の値になっても不自然ではありません。負といっても、考えられる不確かさの範囲かどうかです。あえて濃度零としなくて、負の値としてその後の処理をしても構いません。なお、[測定ブランク]>[操作ブランク]ということもありますが、まずは不確かさの範囲内かどうかということで、そうでなければなんらかの干渉の影響を疑う必要があるかもしれません。

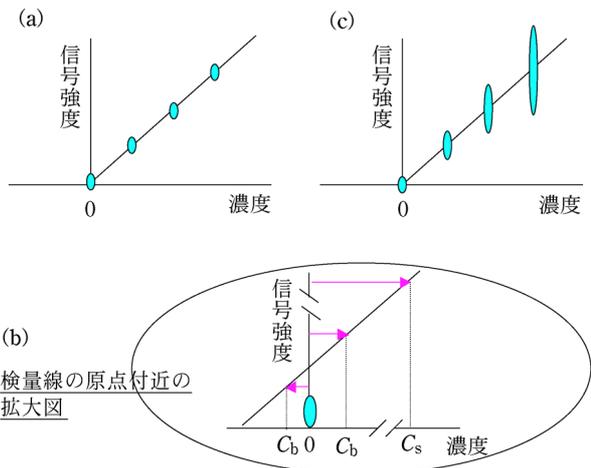
また、直線性が悪く、直線の最小自乗法で適切な y 切片が求められなかったために、計算上負の濃度になることがあります {図 2(b)}。直線性を確認し、一定方向へ湾曲していて範囲が広すぎる場合には、直線性のよい範囲のみを使うか、狭くした範囲で検量線を引き直すことが考えられます。

Q: 広範囲の検量線で、直線性は必ずしも悪くないのに計算上 y 切片が不自然に（不確かさを考えれば自然の場合もある）浮き上がるケースがあります。どのように考えたらよいでしょうか。

A: 直線性は悪くなくても、不確かさが濃度域によって異なることもあり {図 2(c)}, 低濃度域が不当に軽視された最小自乗法によって y 切片が適切に見積られないことがあります {図 2(b)}。高濃度の結果に引っ張られている場合には低濃度のみで検量線を引くということが考えられますし、あるいは重み付き最小自乗法を利用した検量線が考えられます。

Q: 一つの検量線を用いて複数回の分析値を算出し、各分析値に対する不確かさも見積もりました。その上で全体の平均値を計算し不確かさも報告しましたが、不確かさに不必要な重複があると言われました。どういうことでしょうか。

A: 同一検量線を使った複数の試料間では、検量線そのものに由来する不確かさは試料間で共通の系統要因なので平均化されないように気を付けることが必要です。同一溶液を複数回測った測定間は平均化して構いません。



検量線上の各楕円は測定値を表し、縦方向の拡がりは各濃度での信号強度のばらつきを示します。(b) の C_b , C_s は、検量線から計算されるブランクや試料の濃度を表します。

図 2 検量線のイメージ

なお、検量線用の標準液が同一の原液から希釈されたものならば、原液濃度の不確かさは、検量線そのものに由来する不確かさを見積もった上で合成される必要があります。

Q: 検量線からの標準不確かさは、 $s/a \cdot \sqrt{1/m + 1/n + (y_A - y_{ave})^2 / a^2 / \sum (x_i - x_{ave})^2}$ のように表現されることがあります。1/m の意味が分かりづらいのですが、[s : 信号強度の残差標準偏差, a : 検量線の傾き, n : 標準液ののべ測定点数, m : 試料溶液の繰り返し測定の数, y_A : 試料溶液の信号強度, y_{ave} : 検量線の全測定点の信号強度の平均値, x_i : 個別の標準液の濃度, x_{ave} : 検量線の全測定点の濃度の平均値]

A: 式の { } 内の第 1 項以外は、検量線データの回帰線からのばらつきに由来するもので、これだけでは試料の測定のはらつきは反映されていません。一方、試料に対する測定精度が残差標準偏差と同程度と仮定できるとき、測定を m 回平均すると測定の繰り返しに基づく標準不確かさは $s/a \cdot \sqrt{1/m}$ になるということを示しています。すなわち、この式は、検量線法での不確かさを見積もるときに、検量線そのものの不確かさだけで評価しては不十分だということを意味しています⁴⁾⁵⁾。

Q: 検量線法での検量線の濃度範囲や、標準添加法での添加濃度をどうするのかはいつも迷うところで、いつもなんとなく決めています。測定が終了した後に適切でなかったかなと思うことも時々あります。失敗しないようにするには、どのように決めればよいでしょうか。

A: 検量線の全域にわたって不確かさが同程度で直線性も良好であるならば、不確かさが最小となるのは、検量線が原点付近を通るならば、横軸（または縦軸）の平均

値付近に試料の値がくる場合です。したがって、そうなるように検量線範囲を決めればよいこととなります。不確かさが同程度で直線性も良好という前提が成り立たない場合には、本節内で前述したように考えなければなりません。

一方、標準添加法の場合には、全域にわたって不確かさが同程度で直線性が良好であれば範囲が広いほど正確な定量ができます。また検量線法と同様に、直線性が悪くて一定方向へ湾曲しており範囲が広すぎる場合には、直線性のよい範囲のみを使うか、狭くした範囲で再測定することが考えられます。直線性は悪くなくても、不確かさが濃度域によって異なる場合には、低濃度域が不当に軽視された最小自乗法によって x 切片が適切に見積られないことがあります。高濃度の結果に引っ張られている場合には、低濃度のみで直線を引くということが考えられますし、あるいは重み付き最小自乗法の利用が考えられます。いずれにしても、はじめの試料について、あらかじめ範囲を決めることは困難で、予備検討などを経て決めることとなります。

7 不確かさの評価・付与

Q: 最近不確かさの表記が増えてきましたが、合成標準不確かさに包含係数 $k=2$ を掛けて拡張不確かさを算出したという表現がよくみられます。いつも $k=2$ を使うことで構わないでしょうか。

A: 測定の実験値が正規分布に従う場合に標準偏差の ± 1.96 倍の範囲が約95%の確率をもつ区間を示すことからきています。測定の実験値が実際には正規分布ではなくて t 分布に従うと仮定することが多く、その場合には自由度5で約95%の確率をもつ区間を与える t 値は2.57(自由度10では2.23)になりますので、標準偏差自身を正確には求めにくいことを考えれば、ある程度以上の自由度をもつ場合には $k=2$ を用いて約95%の信頼の水準をもつと推定される区間を示すと考えて大きな問題はありません。なお、複数の量の測定から特性値が決まる場合には、各量の自由度から有効自由度⁶⁾を計算する必要がありますが、含まれている量のうちの最小の自由度よりも有効自由度が小さくなることはありません。また、分析値の精確さのリスクによって(安全に関するときはたとえば $k=3$ を前提に考えると)、与えるべき包含係数が違ってくることも頭に入れておくべきでしょう。

Q: 同じ試料、同じ分析でも、不確かさの評価が目的によって違うことがあるようですが、どういうことですか。

A: 試料全体についての平均値が分かればよいとき、試料全体の分布を知り単一の値のリスクを知りたいとき、その試料全体がどこか大きいところや広いところからのサンプリングによる場合で元の全体のことを知りたいと

きで、最終的に付与すべき不確かさが異なってきます。

Q: 校正用の高純度物質で99%以上という純度の表示のある場合があります。このような場合には純度の不確かさはどのように考えればよいのでしょうか。

A: 純度の上限が100%以内と言える場合には、99%~100%の間の矩形分布と仮定して、 $0.5\%/\sqrt{3}=0.29\%$ を標準不確かさとし、純度としては99.5%を計算に用いるというのが一つの選択肢です。なお、純度としては99%とするならば、標準不確かさとしては0.58%になります。形式的には100%以上もあり得るような場合には理屈上はお手上げですが、そのようなときは上限も示されるはずで、上限と下限間で同じように矩形分布を考えればよいでしょう。

Q: 分析値を算出する式には含まれていないパラメータなのに不確かさの要因に挙げるべきだと指摘を受けたことがあります。どのように考えればよいのでしょうか。

A: 例えば、試料溶液(濃度 C_{sam})と標準液(濃度 C_{std})を10 mLずつ(各々の10 mLを V_{sam} , V_{std} とおく)とって滴定したとき、単純に滴定量の比 f が濃度比 $C_{\text{sam}}/C_{\text{std}}$ になりますが、10 mLという体積の不確かさも問題です。不確かさを見積るときには、 $C_{\text{sam}}=C_{\text{std}}\cdot f$ とせず、 $C_{\text{sam}}=C_{\text{std}}\cdot f\cdot(V_{\text{std}}/V_{\text{sam}})$ と表現すべきケースです($V_{\text{std}}=V_{\text{sam}}$)。

また、原子量の不確かさの取り扱いの一例を考えてみます。LiやBのほか、Se, Te, Pbは比較的原子量の不確かさが大きく(かつてはZn, Sbも)、最終的な定量値に対する影響が大きい場合があります。特に標準と試料を比べるときに(例えば、Pbの標準液とプラスチック中のPb)、定量値の計算上は原子量が入ってこない場合でも、不確かさの評価においては無視できないことがあります。測定の原理上は、通常、モルベースの比較がなされていますが、結果を質量分率で表示することが多いので、こういうこととなります。観測方程式すなわち定量にかかわる要因間の関係式を $g(a)$ 、標準液と試料についての分析対象元素の原子量を各々 AW_1 , AW_2 とすると、試料中の分析対象元素の質量分率 y は $y=g(a)\cdot AW_1/AW_2$ と表されるべきです($AW_1=AW_2$) (文献6)。

Q: 与えられている分析値や定数等に関して、標準不確かさや包含係数を明示した拡張不確かさが付与されている場合はよいのですが、与えられている値の包含係数ははっきりしない場合があります。どのように不確かさを考えたらよいのでしょうか。

A: 関連する記述等から個別に判断するしかありません。例えば、IUPACの原子量表の不確かさ表示は通常考えられる存在範囲が示されていると理解できますの

で、矩形分布を仮定して表示されている値の $1/\sqrt{3}$ を標準不確かさと考えることが可能です。JCSS（計量標準供給制度）の金属標準液のうち、精度表示がされているものについては同様に矩形分布を仮定することが可能ですし、天秤の直線性についても同様に考えることができます。単なる繰り返し性しか示されていない場合に（それもない場合は論外。ただし、科学的な常識でみて影響しないのが自明ならばよいのですが。）問題になるのは、当該の不確かさの合成標準不確かさへの寄与が無視できるかどうかです。

8 標準物質

Q: ものによっては複数の機関から類似の標準物質が出售されています。後で失敗したと思わないで済む選択基準はありますか。

A: 難しい質問です。品質管理用に関しては、均質性や安定性に関して実質的な障害がなければ、どのような標準物質を使っても直接的な問題はありません。しかし、分析値そのものが外部への報告や証明に使われるならば、事情は少し変わってきます。認定機関の認定を受けた品質システム（ISO/IEC 17025 や ISO ガイド 34）の下で製造・値付けされた CRM であれば、問題なくお使いいただけると思います。特に国際的な取引に関係するような場合には、利用可能である限りは CIPM-MRA（メートル条約の下での国際度量衡委員会レベルでの相互承認協定）の下で国際相互承認された CRM を使うことが意味をもちます。JCSS の標準物質は、認定機関の認定を受けた登録事業者から頒布されますので、安心して使うことができます。

Q: CRM の認証書の乾燥温度が、その物質の一般的な乾燥温度と大きく異なっているものがあります。どのように考えたらよいでしょうか。

A: CRM の認証値は認証書で指定された条件での認証なので、その物質の一般的な条件と大きく異なっていたとしても、乾燥温度、時間その他の指定された条件は必ず守らなければ、大きな失敗につながる可能性があります。開封前の保存条件も守らなければなりません。例えば冷蔵保存の CRM の使用に際しては、室温に戻してからふたを開けて内容物を採取する等の指示に従う必要があります。

9 その他

Q: 分析者のミスが時々発生しています。ミスの再発防止のためにはペナルティーは科したほうがよいでしょうか。

A: 極力しないほうがよいと考えます。ミスの発見が遅れるリスクのほうが怖いと考えます。ISO/IEC 17025 等の品質システムの理念としては、過去はあまり問わ

ず、今後の改善を重視すべきであり、管理する立場の人は特に心すべきでしょう。ペナルティーを恐れる余りに、問題点を隠したり、発見しようとする努力を放棄するようなことがあってはならないからです。また、技能試験の有効性を考えると、失敗をしても学ぶところが大きいという発想の下で、積極的に参加することをお勧めします。

Q: 液体クロマトグラフィーやイオンクロマトグラフィーでは、扱う濃度は体積ベースの濃度（モル濃度あるいはそれに式量を掛けた濃度；mol/L や g/L 等）でなければならないでしょうか。

A: 液体クロマトグラフィーやイオンクロマトグラフィーでは、通常一定体積が溶離液の流れに注入されますので、体積ベースの濃度が基本になると思います。したがって、質量ベースの濃度（質量分率あるいはそれを式量で除した濃度；g/kg や mol/kg 等）の溶液の場合には密度が問題になります。もちろん、標準液と試料溶液の密度が同一と見なせるならば問題になりません。なお、密度に関しての失敗としては、標準液の濃度単位は g/L であるのに g/kg と思い込んで質量採取して密度を考えるのを忘れるという事例があります。数%以上の差が出る場合があります。

Q: 校正された天秤であっても、表示される測定値は正しい質量ではないと聞きました。校正されているのにどうしてですか。

A: 多くの方がご存知と思いますが、空気中で秤量するときには浮力の問題があります。天秤の表示値は浮力の分だけ軽い値を示しますので、場合によっては浮力補正が必要になります⁶⁾。

Q: 浮力補正を無視してよいときと無視できないときがあるようですが、区別を教えてください。

A: 前述のように、空気中で秤量するときには浮力補正の問題があります⁶⁾。試料の密度が校正用分銅の密度にどのくらい近いかという問題であり、浮力補正を忘れると水溶液について約 0.1% のバイアスが入ることがあります。研究室へ新しく加わり初めてデータを見せてもらった人で、浮力補正を考えていなかったという人がこれまで何人もいます。しかし浮力の影響の大きさに気付くのは意外と衝撃的らしく、二度と忘れることはできないようです。質量比混合法で溶液を希釈するときには、希釈前後の溶液の密度の差はほとんどありませんので、浮力補正を無視してもあまり問題は生じません。なお、期待される精度、精確さから考えたとき、浮力補正をはじめから無視できる場合も多くあると思いますが、無視できるという判断プロセスを入れたほうがよいと思います。

Q: 体積計の繰り返し性を測ったところ、許容誤差(許容差や公差ともいう)よりも大きいことがありました。どのように考えればよいでしょうか。

A: 体積計の許容誤差⁷⁾とは、規定された標準的な手順で体積計の特性値としての体積(受用メスフラスコは体積計に受け入れられた液体(受用)の体積、全量ピペットは体積計から排出した液体(出用)の体積)を実測したときの公称値(呼び容量)との差の絶対値のうちで許容される最大の値のほうです。したがって、許容誤差は繰り返し性とは直接には関係のないものです。許容誤差に比べて繰り返し性が無視できないならば、両者を合成して体積の不確かさを算出すべきです。ただし、体積計の汚れを確認したり、練習を繰り返して熟練度を上げることも考えるべきでしょう。

Q: 体積計(全量ピペットとメスフラスコ)を用いた何段階かの希釈操作で、同じ体積計を使うほうがよいのでしょうか。それともよくないのでしょうか。

A: 体積計の許容誤差を考えれば、すべて異なる体積計を使うほうが、合成標準不確かさは小さくなりますが、便利かどうかは別の話です。不確かさが操作に応じて適切に見積られれば、どちらでも構わないと思います。なお、許容誤差の相対標準不確かさが $u(V_1)$ の単一の体積計を2回用いれば、それらによる合成標準不確かさ(相対値)は $2 \cdot u(V_1)$ であるのに対して、許容誤差の相対標準不確かさ $u(V_1)$ と $u(V_2)$ の二つの体積計を1回ずつ用いれば($u(V_1)=u(V_2)$ のとき)、それらによる合成標準不確かさ(相対値)は $\sqrt{2} \cdot u(V_1)$ です。

10 おわりに

そもそも分析値の信頼性や不確かさというのは、起こ

りそうな失敗やミスの可能性も(ある程度)織り込んでのものであるべきで、不確かさの要因をどこまでよく考えたか(要因の網羅)、要因の評価とリスクをどこまで見込むか(要因・リスクの評価)ということが問題になる。通常の不確かさの要因の他に失敗やミスをどこまで見込むかは、リスクがどこまで許されるかということにも関係しているが、極めて偶発的な要因まで見込むのは困難である。それが人為的なものならばなおさらである。しかし、そういうものを減らしたり、起きたときに発見しやすくする工夫はあり得るはずである。そのためのヒントやきっかけを本稿が与えることができれば幸いである。

文 献

- 1) E. Toda, A. Hioki: *Anal. Sci.*, **11**, 115 (1995).
- 2) http://kcdb.bipm.org/AppendixB/appbresults/ccqm-k33/ccqm-k33_final_report.pdf; *Metrologia*, **43**, *Tech. Suppl.*, 08007 (2006).
- 3) 上本道久: *ぶんせき*, **2006**, 15.
- 4) 日置昭治: *ぶんせき*, **2001**, 114.
- 5) 日本分析化学会編: “分析化学実験の単位操作法”, p. 209 (2004), (朝倉書店).
- 6) 日置昭治: *ぶんせき*, **2001**, 348.
- 7) JIS R 3505, ガラス製体積計 (1994).



日置昭治 (Akiharu Hioki)

独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門無機分析科無機標準研究室(〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1 つくば中央3-9)。名古屋大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了。理学博士。《現在の研究テーマ》標準物質に関わる主成分と微量成分の正確な分析法の研究。《主な著書》“分離分析化学事典”(分担執筆)(朝倉書店)。

E-mail: aki-hioki@aist.go.jp

新刊紹介

基本無機化学 第2版

荻野 博・飛田博実・岡崎雅明 著

大学の無機化学の講義によく教科書として取り上げられている本は、主に欧米の著名な先生方の訳書であることが多い。このような本は複数巻にまたがっていること、そして内容自体の専門性がとても高いことが挙げられる。従って、これらは深く無機化学を研究するための強力なツールとはなり得るが、大学

の基礎的な講義に使用するにはボリュームや内容が学生にとっては多少負担になることがよくあるであろう。本書では、上述のようなことが考慮され、基本的なことをわかりやすく、なおかつコンパクトにまとめられており、また内容も、元素と周期律表のやさしい説明から始まり、分子構造、固体の性質、基礎的反応、そして元素各論とつながっており、高校を卒業して大学での無機化学を初めて教授される学生にとっては、教科書として極めて親切的な構成となっている。しかしながら本書はその性格だけにとどまらず、錯体や有機金属の新たな反応や理論に関してもわかりやすく説明されており、基礎的な無機化学の理解が十分ある者でも、十分に読み応えがある構成となっている。

(ISBN 4-8079-0625-9・A5判・356ページ・2,800円+税・2006年刊・東京化学同人)