総　　　論

——分析の信頼性——

平　井　　昭　司

1　は じ め に

一般に，分析の信頼性というと広い意味で言う場合と狭い意味で言う場合の二通りがある。前者の広い意味での分析の信頼性には，分析手法を含めてそこから出力・解析された分析値に関する信頼性がある。一方，後者の狭い意味での分析の信頼性には，出力・解析された分析値のみに関する信頼性がある。特に，前者の分析手法に関しての信頼性については，試料母集団から分析対象物をサンプリングする方法，サンプリングした試料を分析するための前処理方法，分析機器等で測定する方法及び測定されたデータを解析する方法など分析工程ごとに生ずる信頼性があることを忘れてはならない。さらに，後者の狭い意味での分析の信頼性とも関係するが，分析値の信頼性を考える上では，分析値の評価方法が重要な要因の一つになる。

このように考えると，広い意味での分析の信頼性を考えると分析を行うときのすべての要因が分析の信頼性には欠かせないが，あらゆる試料に対してあるいはあらゆる分析法について個別の信頼性を論じなくてはならなく，すなわち分析化学の全分野をカバーする問題となってしまい，焦点がぼけてしまう。そこで，本入門講座においては，あらゆる試料に対してあるいはあらゆる分析法に対して共通の問題となる項目，中でも分析値を評価する上で大事な項目と狭い意味での分析の信頼性，すなわち分析値の信頼性と深くかかわる分析値の評価方法について論じることとする。

2　分析化学がおかれている社会的背景

近年，分析化学の分野は様々な物質を分析するため，分析手法の多様化はもちろんのこと，微量あるいは超微量まで測定する高感度化が図られるようになってきた。さらに，分析対象成分が，生産する物質に関係する場合や，我々の生活に密着する環境物質等である場合には，いっときも速く分析値が出力する迅速性が求められるようになってきた。しかし，人の手だけで分析を行うには試料数に制限があることと，わが国のように労働コストの高いところでは分析コストの高騰を招き，人の手からコンピュータの援助が避けられない現状になってきている。すなわち，分析の時間・コストに制約があることと，多量の分析を行わなくてはならない状況下では，人間の技術より機械の技術が重要視され，人間主体から機械主体にものの考え方が変わりつつある。特に，高性能・低安価なコンピュータが量産化されるに従い，ますますこの傾向が加速している。

そのため，多くの分析装置にはコンピュータが付加され，多くの機能が付帯されるようになってきた。それに伴い，専門的知識や技術をもっていなくても誰にでも簡単に操作でき，分析値を容易に提出できるようになってきた。そこで浮かび上がってきたのが分析値の信頼性である。コンピュータが付加された分析装置は，ブラックボックス化され，分析者はどのように処理されて分析値が出力されたかはほとんど知ることができなく，またどのような分析原理により分析値が提供されることを知らなくても分析値を出力することができる。それゆえ，たとえ分析の原理を知っていても，その原理を分析値の算出に利用することができず，しだいにその原理や分析の基本が忘れ去られ，結果として信頼性の欠けた分析になってしまう。

分析値についても懸念する要因が潜在している。一般に物質を分析するということは，その物質に含有している成分や特性を数字で知り，物質の性質を数値の共通的概念で認識・把握することにある。例えば，ある特定の物質を製造する際に目的成分が計画どおり含有しているか確認するのが分析作業であり，この値に信頼性が欠けると製造された物質も分析値と同様に信頼性が欠けるということは，誰もが承知することである。もし，信頼性の欠けた物質が商取引されると，製造物責任あるいは品質の欠落により製造会社は，大きな経済的損失を招く結果となる。さらに，法的規制に関連した物質の分析となると，法的な違反だけではなく，我々の生活を脅かすことになり，重大な社会的問題を引き起こすことになる。特に，環境に関連した物質の分析は，我々の生活の基本となる健康・安全・安心を担保する手段の一つとして重

Fundamental Knowledge for Reliable Analysis—Introduction to Chemical Metrology.

要な関心事になる。

この安全・安心の用語も日頃何気なく使用している語句であるが，その意味するところは両語句で大きく異なる。例えば，毎日飲料する水道水中に As が含有しているかどうかは，我々が生活する上で非常に重要なことである。そのため，この水道水を分析し，As 含有量を定量することになる。As 含有量が基準値以下であれば，この水道水を毎日飲料しても一応安全な生活を送れるということである。この基準値は，多くの人体に対する影響を科学的に検討し，決定された値であり，安全に飲料するための指標となっている。しかし，すべての人が安心してこの水道水を飲むことができるだろうか。科学的に証明された安全な数値も，人によって感覚的に安心とは思えないことも起こる。いくら安全，安全と言っても理由もなく安心することができないのは，世の常であろう。すなわち，安全の語句には科学的な証明によって得られた事象であり，安心の語句には感覚によって得られた事象である。先の水道水を毎日飲料しても一応安全な生活が送れるということは，科学的には安全であると言えるが，人によっては安心に思えないこともあるということである。本題を分析に戻すが，分析の信頼性が確保されなければ，基準値以下であっても安全にもならないし，また安心にもならない。また，分析の信頼性が確保され，安全な数値が得られても，ときに安心にならないことは，理解できるだろう。そのため，安全・安心な生活を送るための一つの必要条件は，分析の信頼性が確保されることである。

3　測定値や分析値に関する用語の体系

分析の信頼性は，ある意味で分析値の信頼性に他ならないことは，今まで述べてきたことで理解できるかと思う。しかし，母集団から一部をサンプリングして測定や分析を行い，そこから出力された測定値や分析値などの数値を見たとき，その科学的信頼性を確保するためには複数の数値を統計学的に取り扱い，その結果と比較してある数値を評価しなければ信頼性の欠けた測定値や分析値になってしまう。その測定値や分析値の基本的性質を表す統計量としては 2 種類の情報がある。すなわち，測定値がどこの周りに多く集まるかという中心あるいは偏りに関する情報と，測定値がどのように散らばるかをみるばらつきの情報がある。その中心あるいは偏りに関する語句として真度（trueness），また，ばらつきに関する語句として精度（precision）の用語がある。さらに，真度と精度の両方の情報量を総合した概念の語句として精確さ（accuracy）がある。これら日本語の語句の詳細な定義は，JIS 規格において使用する分野で多少異なるが，中心あるいは偏りに関係する統計量およびばらつきに関係する統計量について，最新の計測・分析分野の信頼性に関する用語の定義を体系的にまとめたのが図 1 である。これらの用語は，ISO 5725：1994（accuracy of measurement methods and results）や JIS Z 8402-1：1999（分析・試験の許容差通則）に示されている。

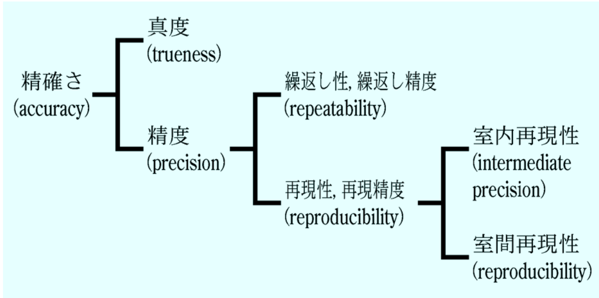

図 1　計測・分析分野の信頼性にかかわる用語の体系

図 1 に示されるように精度を表す用語にも 2 種類の語句がある。一つには，繰返し性あるいは繰返し精度（併行精度，repeatability）と，一つには再現性（再現精度，reproducibility）があり，それぞれの用語の意味は異なっている。繰返し性は，測定手順，測定者，測定装置，使用条件，場所について同一条件下で，短時間での繰返し測定を連続して行った場合の精度として定義され，再現性は，測定の原理または方法，測定者，測定装置，使用条件，場所，時間を変えて測定を行った場合の精度として定義されている。さらに，再現性は，同一実験室での再現性である室内再現性（intermediate precision，または reproducibility within laboratory）と異なる試験室間での精度を表す室間再現性（reproducibility）に分類される。

実際に真度や精度を表すためには，測定値や分析値を具体的な統計学的手法により計算し，評価しなければならない。その詳細は，後の講座により紹介されると思うが，本講座においてもそれぞれどのような統計量があるかを簡単に示す。

3·1　中心あるいは偏りに関する統計量

(a)　平均値

平均値（average または mean value）は，測定値 x_i をすべて加算し，測定値の個数 n で割った算術平均 (arithmetic mean) $\bar{x}$ のことをいう。統計学においては，母集団に対する平均値を母平均（population mean）と呼び，通常得られるサンプルについての平均値を試料平均と呼ぶ。測定値を $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n$ とすると，

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + \cdots + x_n)/n = \sum_{i=1}^{n} x_i/n$$

となる。一般に，分布の中心（代表値）を求めるときに多く使われる。

(b)　重み付き平均値

重み付き平均値（weighted average）は，一つずつの

測定値x_iにそれぞれ異なった重みw_iがあるときの平均値$\bar{x}_w$をいう。算術平均は，すべての測定値が同等の重みがある場合である。

$$\bar{x}_w = (w_1x_1 + w_2x_2 + \cdots + w_nx_n) / (w_1 + w_2 + \cdots + w_n) = \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \Big/ \sum_{i=1}^{n} w_i$$

となる。各データの数値の精度に大きなばらつきがあるとき，分布の中心（代表値）を求めるときに使われる。精度が悪いときには重みを小さく，精度がよいときには大きくする。

（c）移動平均

移動平均（moving average）は，測定値x_iが連続して得られる場合に，順序良く一定の個数をとってその算術平均を求めるとき，これら全体を言う。移動平均は，一種の数値的なフィルターをかけたことになる。すなわち，スペクトルデータなどの平滑化の計算に使われる。たとえば，$(x_1+x_2+x_3)/3$, $(x_2+x_3+x_4)/3$, $(x_3+x_4+x_5)/3$, … が移動平均である。

（d）累加平均

累加平均（cumulative average）は，測定値x_iが連続して得られる場合に，それぞれの測定値を一つずつ加えて，それぞれの段階での算術平均をとることを言う。それぞれの段階の算術平均を第1の累加平均，第2の累加平均，第3の累加平均と呼ぶ。すなわち，x_1，$(x_1+x_2)/2$，$(x_1+x_2+x_3)/3$，… となる。累加平均を数多く取ることにより，分布の中心に集まる傾向があり，時間的な平均値の変動を調べるときに使われる。

（e）中央値

中央値（median）は，メジアンとも呼び，測定値x_iを降順あるいは昇順に並べ，ちょうど真ん中（中央）に相当する値を言う。測定値の個数が偶数のときは，中央を挟む二つの測定値の算術平均を中央値とする。最近では，技能試験等の評価にこの値がよく使われる。分布の中のはずれ値（異常値）を棄却しないで，分布の中心値を求めることができるので，頑健な (robust，ロバスト) 計算方法とも言われる。

（f）中点値

中点値（mid range）は，測定値x_iの中で最大値x_{max}と最小値x_{min}の算術平均のことを言う。すなわち，$(x_{max}+x_{min})/2$が中点値である。数多くのデータから分布の中心値（平均値）を計算しないで，最大値と最小値の2点から平均値を簡便に推定するときに使われる。

（g）モード

モード（mode）は，測定値x_iが多数ある場合に同じ値が何度も出現し，それらの中で最も頻度多く現れる値のことを言う。すなわち，度数分布では，最大の出現頻度を持つ区間の代表値であり，離散分布では，確率が最大となる値であり，連続分布では，確率密度が最大となる値である。

3･2　ばらつきに関係する統計量

（a）平方和

平方和（sum of squares）は，個々の測定値x_iと平均値$\bar{x}$の差（$x_i-\bar{x}$）の二乗の和Sを言う。すなわち，

$$S = \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2 \Big/ n$$

となり，個々の測定値の二乗の和から個々の測定値の和を二乗し，それを測定の個数で割った値で差し引いた値が，平方和となる。標準偏差を求めるときに使用されるが，それ以外に相関係数や回帰直線を算出するときにも使用される。

（b）分散

分散（variance）は，平方和Sを情報の自由度の数で割った値を言う。ここで自由度は，情報の数であり，この場合，測定の数から1を引いた数である。1を引いているのは，平均値により情報量が1だけ減ったからである。すなわち，平方和を構成している（$x_n-\bar{x}$）の値は，$\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x}) = 0$であることから，（$x_1-\bar{x}$），（$x_2-\bar{x}$），…，（$x_{n-1}-\bar{x}$）の値がわかれば，自動的に決まってしまうからである。このような分散Vを不偏分散（unbiased variance）とも言う。分散Vを式で表すと

$$V = S/(n-1) = \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2/(n-1) = \left[\sum x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2 \Big/ n\right] \Big/ (n-1)$$

になる。

（c）標準偏差

標準偏差（standard deviation）は，分散Vの平方根sを言い，ばらつきを表す統計量では代表的である。すなわち，

$$s = \sqrt{V} = \sqrt{S/(n-1)} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2/(n-1)}$$

となる。多くは，平均値と組み合わされ，分布の広がりが示される。

（d）相対標準偏差と変動係数

標準偏差sを平均値$\bar{x}$で割った値を相対標準偏差（relative standard deviation, RSD）あるいは変動係数（coefficient of variation, CV）と呼び，通常は百分率（%）で示す。相対的なばらつきの統計量を表すものである。すなわち，$\mathrm{RSD} = \mathrm{CV} = s/\bar{x} \times 100(\%)$となる。

（e）範囲

範囲（range）は，すべての測定値の中で最大な数値x_{max}と最小な数値x_{min}の差（$x_{max}-x_{min}$）を言い，Rで

表1　範囲 R に関する係数 d_2 と d_3

データの数 n	d_2	d_3
2	1.128	0.853
3	1.693	0.888
4	2.059	0.880
5	2.326	0.864
6	2.534	0.848
7	2.704	0.833
8	2.847	0.820
9	2.970	0.808
10	3.078	0.797

示す。

なお，R に関してその期待値 E（R）とその標準偏差 D（R）は，母集団の標準偏差 σ とそれぞれ次のような関係にあることが知られている。

$$E(R) = d_2\sigma$$
$$D(R) = d_3\sigma$$

ここで，係数 d_2 と d_3 は表1のように与えられているので，範囲の期待値 $E(R)$ を R の平均値 $\bar{R}$ で代表させれば，σ の推定値 $\hat{\sigma}$（シグマハットと呼ぶ）は，次のように計算できる。このとき，R の平均値の数が10以下であることが必要である。

$\hat{\sigma} = \bar{R}/d_2$ となる。

また，測定値のデータの数が10以下で σ の推定値を求めるときには，

$\hat{\sigma} = R/d_2$ となる。

(f) ***z*** **スコア**

多くの測定値の母集団は，正規分布（normal distribution）になると想定し，平均値や標準偏差を算出してきた。母集団の母平均 μ と母標準偏差 σ である正規分布は，$\mu=0$ と $\sigma=1$ の正規分布に変換することができる。この変換した母集団は，図2のような標準正規分布（standard normal distribution）となり，すべての測定値 x_i は標準正規分布に従う数値 z に変換することができる。この変換された数値を z スコアと呼び，$z=1$, $z=2$, $z=3$ は，それぞれ標準偏差の1倍，2倍，3倍離れた値であることを意味する。すなわち，z スコアは，$z=(x_i-\bar{x})/s$ となる。

ここで，平均値 $\bar{x}$ の代わりに中央値を用い，標準偏差 s の代わりに NIQR（normalized interquartile range）の値を用いて計算することもできる。NIQR の値は，IQR（interquartile range）四分位範囲に0.743の値を掛けた数値である。四分位範囲は中央値を算出するときと同じように，すべての数値を降順あるいは昇順に並べ，上から1/4のところの数値（上四分位数）と3/4のところの数値（下四分位数）を算出し，これらの数値

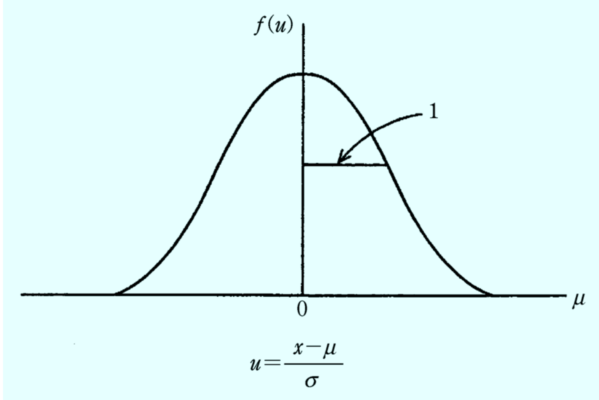

図2　標準正規分布

の差が，四分位範囲である。0.743を掛けて NIQR を算出しているが，数値の数が多ければ，この値は正規分布の標準偏差と等しくなることを意味している。データ数が多い場合には，中央値および四分位範囲を求める方法は，はずれ値（異常値）に影響されることなく，統計量を算出できるので，頑健な方法の一つになっている。

3･3　精確さを表す統計量

中心あるいは偏りを表す統計量；真度およびばらつきを表す統計量；精度を統合した概念として精確さの用語があることは，すでに述べてきたが，この精確さに関する統計量は不確かさ（uncertainty）によって表すことができる。不確かさ（uncertainty）は，1993年に ISO から発行された国際文書（計測の不確かさの表現のガイド，Guide to the expression of Uncertainty in Measurement : GUM）に詳細が示されている。本書において，従来の誤差の概念に置き換わる新しい概念として不確かさの用語が導入され，この概念の基，測定や分析の結果に信頼性が確保されるようになってきた。このガイドによる不確かさの定義は，「測定の結果に付随した，合理的に測定量に結び付けられ得る値のばらつきを特徴づけるパラメータであり，具体的な表現の仕方としては標準偏差（あるいはそのある倍数）でも，ある信頼水準での信頼区間の半分でもよい。」とされ，不確かさの幅の中に真の値が含まれているということにもなり，精度と真度を兼ね備えた情報量となる。それゆえ，分析の方法，分析手順，分析者の熟練度，分析機器，試料の形態などにより測定あるいは分析の不確かさが見積もられてくるので，分析の信頼性を表す指標とも言える。

なお，不確かさは，誤差（error）と混同される場合があるが，不確かさと誤差とは本質的に異なる。誤差は，真の値と測定値との差として定義されている。真の値が分からなければ，誤差は求められない。しかし，不確かさは，真の値を知ることなく，真の値が存在する範囲を推定した値とも言える。

3・3・1　不確かさの見積もり方の概略

不確かさを見積もるには種々の方法があるが，ここでは一般的な測定に関する不確かさを求める方法の概略を以下に紹介する。

① 測定結果を求めるための手順を書き出し，結果を求める計算式を明らかにする。

② ①で求めた手順あるいは計算式における不確かさとなる各要因をあげる。このとき，特性要因図（フィッシュボンダイヤグラム）を書き，各要因を挙げると不確かさの計算が明確になる。しかし，特性要因図にあげた要因のすべてが，分析全体にかかわる不確かさに同等に寄与するとは限らないので，主要な要因をあげる。目安としておよそ1/3以下の要因は無視しても影響は小さい。

③ 各要因における不確かさ（標準不確かさ）を算出し，相対標準不確かさを列挙する。標準不確かさ（standard uncertainty）u_iは，標準偏差の形で表される。標準不確かさを求めるのに，Aタイプの評価方法とBタイプの評価方法による方法がある。

　Aタイプの評価方法は，一連の繰返し測定において統計的解析により評価されるもので，標準偏差で表されるものである。

　Bタイプの評価方法は，統計的解析方法以外により評価するものである。たとえば，以前の測定データの不確かさ，校正証明書などで与えられたデータの不確かさ，機器仕様書による不確かさ，物理定数の不確かさ等々で測定によって直接得られないものである。Bタイプの評価方法での標準不確かさの推定では，一定の確率分布（三角分布，一様分布（矩形分布）など）を想定して，その確率分布から標準偏差を算出し，その値を不確かさとする。

　文献等の規格値が $\pm a$ であり，三角分布が想定できれば，このときの標準不確かさは，$a/\sqrt{6}$ となる。一様分布（矩形(くけい)分布）のときの標準不確かさは，$a/\sqrt{3}$ となる。一様分布（矩形分布）は，温度変化の分布のようにある一定の温度の幅の中を同様な確率で出現する分布であったり，標準液の証明書に記された不確かさを伴った濃度表示であったりする。三角分布は，全量ピペットや全量フラスコなど一定の規格の基に出荷された製品の分布で，規格値の幅の両端よりは中心部に集中していると考えられるものである。

④ 各要因の標準不確かさが見積もられると，標準不確かさを合成した合成標準不確かさ（combined standard uncertainty）u_cを算出する。合成標準不確かさは，誤差伝播(でんぱ)則と同様に各標準不確かさの二乗和の平方根として示される。具体的には，相対標準不確かさを二乗和した平方根から計算した相対合成標準不確かさを求め，この値に測定の平均値等を掛け，合成標準不確かさを算出する。

⑤ 合成標準不確かさが算出されると，この値に包含係数（coverage factor）kを乗じて拡張不確かさ（expanded uncertainty）Uを計算する。一般に包含係数としてk=2を用いることが多いが，k=3の値を用いることもある。正規分布をなすとすると，k=2は95％，k=3は99.7％の確率に入る値である。

⑥ 最終的な測定結果には拡張不確かさを算出して表示するが，忘れずに包含係数も表示しなければならない。表示の仕方として，測定結果の平均（単位）±拡張不確かさU（単位）（包含係数k）とするか，測定結果の平均（単位），拡張不確かさU（単位），包含係数kの各値を同時に表示する。

⑦ 以上のように不確かさが生じる各要因を調べて拡張不確かさを算出するが，あらかじめ各要因別に相対標準不確かさが計算できるようなEXCEL表（バジェットシート）を作成し，必要な数値を入力すれば，拡張不確かさまでを自動的に出力することができる。また，作成された本シートは，不確かさの要因をあげられない者でも，決まった分析・測定方法であれば容易に拡張不確かさを導き出すことができる。

3・3・2　不確かさの伝播則

不確かさの伝播則は，一般的な誤差伝播則と等しい。各測定値とそれらの誤差からある測定量を計算したときの誤差を計算する規則の概略を示すので，合成標準不確かさを算出するには本規則を参考にするがよい。

情報量（測定量）をx, y, z，これらの情報量（測定量）の誤差を$\delta_x, \delta_y, \delta_z$とし，各情報量（測定量）の演算結果を$W$，その情報量（測定量）の演算結果の誤差を$\delta_w$とすると，各演算結果の誤差は次のようになる。

① 和と差の誤差　$\delta_w = \sqrt{\delta_x^2 + \delta_y^2 + \delta_z^2}$

② 積と商の誤差

$$\left|\frac{\delta_w}{W}\right| = \sqrt{\left(\frac{\delta_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\delta_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{\delta_z}{z}\right)^2}$$

③ 情報量（x）と定数の積の誤差　$\delta_w = |A| \times \delta_x$，ただし　$W = A \times x$　（A：定数）

④ 指数関数における誤差

$$\frac{\delta_w}{|W|} = |n| \times \frac{\delta_x}{|x|},\ \text{ただし}\quad W = x^n \quad (n\text{：定数})$$

⑤ 1変数関数における誤差

$$\delta W = \left|\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}x}\right| \delta x,\ \text{ただし}\quad W = W(x)$$

⑥ 一般式（3変数関数）における誤差（すべての誤差が互いに独立で，かつランダムであるとき）

$$\delta W = \sqrt{\left(\frac{\partial W}{\partial x}\sigma x\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial y}\delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial z}\sigma z\right)^2},$$

ただし　$W = W(x, y, z)$

3･3･3　不確かさの要因の例

3･3･1 に述べたように不確かさを見積もる場合には，分析値を提出するまでの各要因を取り上げなければならない。その中でも注意すべき具体的項目を次にあげるので，分析にあたってはあらかじめこれらの要因の不確かさを知っておくほうがよい。

① 分析対象成分の不完全な定義（分析すべき分析対象成分の正確な化学形態が不明瞭）
② サンプリングによる不確かさ（分析される試料のバルク全体の代表性，あるいはサンプリング後の変質など）
③ 目的成分の不完全な抽出や濃縮マトリックス効果及び干渉
⑤ サンプリング及び試料調製時の汚染
⑥ 測定操作へ影響を及ぼす環境条件，あるいは環境条件の不十分な測定
⑦ 試薬の純度
⑧ アナログ計測器読み取りの個人偏差
⑨ 重量測定及び容量測定の不確かさ
⑩ 分析装置の偏り，分解能または分別しきい値
⑪ 測定標準および標準物質の表示値
⑫ 既存の定数及びその他のパラメーターの値に付随する不確かさ
⑬ 測定法及び分析操作において取り入れた近似と仮定
⑭ コンピュータソフトを使用したときの解析の性能
⑮ ランダムなばらつき

4　トレーサビリティ体系

測定値あるいは分析値に関する用語の体系は理解されたと思うが，得られた値はどれだけ精確さを確保できたか，すなわち，不確かさがどれだけかを把握するために欠かせない事項の一つとしてトレーサビリティ体系がある。トレーサビリティの語句は，ISO ガイド 30：1992（JIS Q 0030：1997）に定義され，「不確かさがすべて標記された，切れ目のない比較の連鎖（トレーサビリティ連鎖）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値の性質」と定義されている。それゆえ，トレーサビリティ連鎖の各段階でのつながりは，測定値あるいは分析値の不確かさの見積もりがなければ，そこで途切れてしまうことになる。なお，化学分析においては厳密な意味でトレーサビリティの連鎖が切れることもあるが，標準物質の利用によりその確保を努める必要がある。また，標準の語句には，標準物質，標準方法あるいは標準値などそのときそのときによっていろいろな使われ方がある。分析化学においては，標準物質の意味で使用される場合が多い。標準物質については後の講座で詳細に解説されるので，そこを参照されたい。

トレーサビリティ体系での測定や分析は，図 3 に示される体系において行われている。最上級に SI 単位を置き，SI 単位に直結するような基準法（definitive method）に基づき 1 次標準物質を作製する。基準法は，計量学的に最高の質をもち，操作が完全に記述され，不確かさが SI 単位で完全に書き表せるものと定義され，例えば，同位体希釈質量分析法，電量分析法及び重量法などがある。次いで，1 次標準物質を基準として実用基準法あるいは参照法（reference method）により 2 次標準物質を作製する。さらに，2 次標準物質を基準として日常一般法（field method）によりワーキング標準物質を設定し，日常の分析を行う。このような体系の下，測定や分析を行うと，精確さは 1 次標準物質，2 次標準物質，ワーキング標準物質（多くは市販）を通じて現場の分析に伝達されることになる。言い換えれば，このような体系内で行われた現場の測定値あるいは分析値は，標準物質を介して SI 単位まで遡（さかのぼ）れることになり，信頼性が確保されたことになる。また，当然のことながら，上位にある分析法の不確かさは小さく，下位に行くに従い大きくなっている。例えば，図 3 に示されているように基準法に付帯する不確かさが 0.1%～1% であるとすると，この方法により決定された 1 次標準物質に付与された数値の不確かさも同等なる。この 1 次標準物質を基に実用基準法で 2 次標準物質の値決めを行う

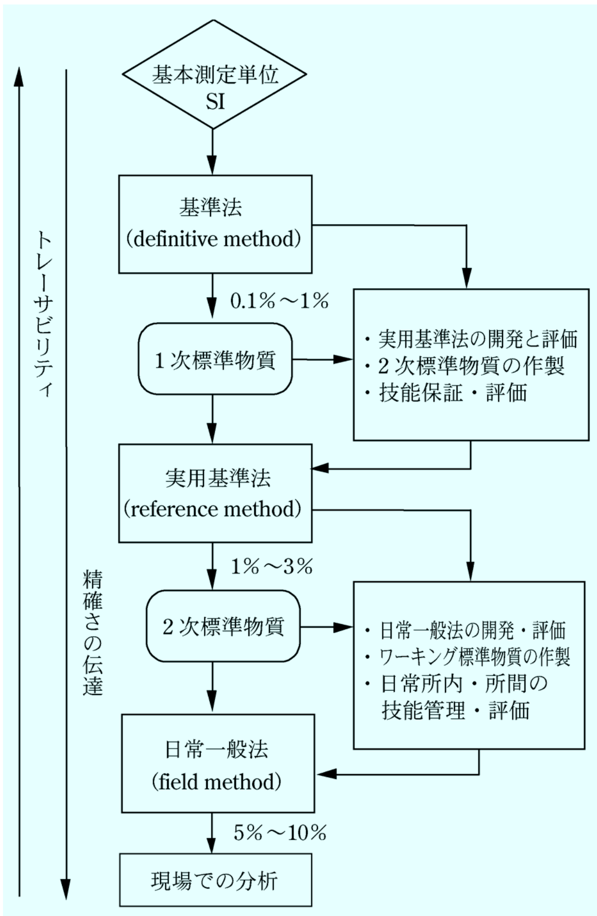

図 3　トレーサビリティ体系における計測及び分析

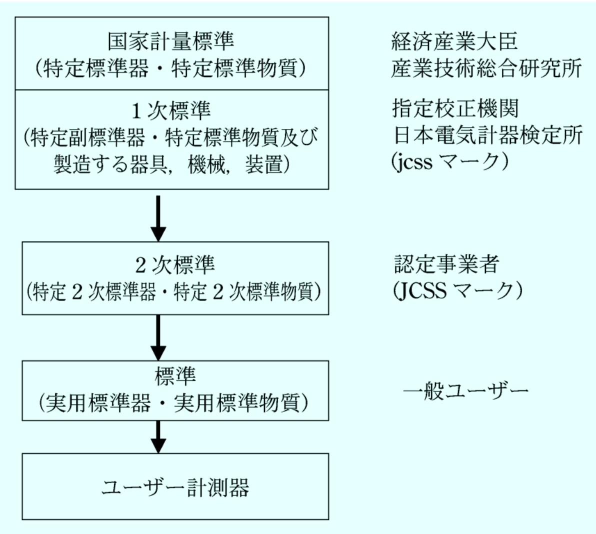

図 4　わが国計量法におけるトレーサビリティ体系

と，不確かさはより大きく 1%～3% と大きくなる。さらに，2 次標準物質を基に日常一般法で分析を行うと，不確かさは 5%～10% と大きく伝播する。

わが国における 1 次標準物質の作製は，次に述べるように限られた機関でしか作製されず，多くの標準物質が充分供給されているとは限らない。そのため，認証機関や関係する機関が種々の分析法あるいは同一の分析方法により標準物質候補を共同分析し，標準値（認証値あるいは特性値）及び不確かさを求めることができる。この共同分析による標準値は，共同分析に参加した機関からの中央値あるいは平均値から算出され，その不確かさの室間再現性は z スコア等から導き出される。

また，わが国の計量法におけるトレーサビリティ体系を図 4 に示す。頂点に SI 基本単位があり，これに結び付けられる形で国家計量標準がある。ここでは経済産業大臣が値決めを行うが，実質的には産業技術総合研究所が行う。さらに国家計量標準と結び付けられる 1 次標準が指定校正機関あるいは日本電気計器検定所により jcss マークを付けられ発行され，認定事業者による 2 次標準と結び付けられる。この 2 次標準には JCSS のマーク（この場合大文字）が付けられる。その後一般ユーザーが使用する標準と結び付けられ，分析あるいは測定に供される。多くの分析方法は，必ず標準と比較することによって測定値や分析値が求められていることから，精確性は各標準を通して求められることになる。すなわち，各値には不確かさが伴って結び付けられていることになる。

5　試験所認定制度

ここまでの本講座では，分析の信頼性を確保する手段の一つとして，測定値や分析値である数値の取り扱いについて述べてきた。しかし，数値だけの取り扱いでは，本当の意味で信頼性が確保されたとは言えない。例えば，ある試料中に含まれているある分析対象物を分析あるいは測定しようとするとき，① 適応する分析方法の信頼性，② 使用する分析機器あるいは測定機器の信頼性（性能），③ 分析あるいは測定する人の信頼性（技能）および ④ 日常的に使用している分析システムの信頼性が，それぞれどのよう確保されているかが重要なこととなり，これら 4 点を評価することで，はじめて分析や測定の信頼性をみることができる。

最近ではこのような分析や測定の信頼性を確保する施策の一つとして，従来から施行されていた個人の資格である技術士や計量士等の認定制度のほかに，国際的に通用する組織の資格としての試験所認定制度が普及し始めてきている。分析技術は個人の技能に基づくことが多いが，組織から分析値が報告されることを考えると，個人の技術だけを考えるのではなく，組織の中の個人の技術を考えることが重要になっている。いずれにしても，個人の分析者から報告された分析値の信頼性が高いことは，組織からの分析値の信頼性も高いことになり，その体制作りが必要不可欠となる。そのため，分析機関は，分析装置・分析機器の整備はもちろんのこと，分析操作マニュアル（分析手順書）や分析環境の整備，分析者に対する教育訓練・監督指導，分析結果の妥当性確認・評価（バリデーション）などが絶えず行われるシステムを構築しなければならない。

このような試験所認定制度は，近年の国際的な物流の増大，地球規模での環境問題の深刻化，健康・安全・安心に関する意識の高まりなどに伴って，国家間あるいは試験所（分析所，分析機関あるいは校正機関）間での分析値の整合性確保の重要性が強く認識されるようになって生まれてきた国際的な制度で，分析の品質保証（quality assurance）を確保するシステムになっている。

分析値あるいは測定値の質を保証するためには，分析の管理（quality control）すなわち，分析装置の管理・校正・維持を質が高い状態で行なわなくてはならなく，手順書を作成し，測定の不確かさの確認やトレーサビリティの証明が行われることが必須条件として要求されている。試験所のシステムに対する品質保証や品質管理は，従来 ISO 9000 シリーズの国際規格で信頼性を確保しようとされてきたが，試験所認定制度は試験所の技術的能力の信頼性までを確保するために生まれた制度で，ISO 9000 シリーズの内容をも包含し，第三者機関により技術能力が認定され，国際的に信頼性が通用する規格 ISO/IEC 17025：2005（JIS Q 17025：2005）になっている。

ここでは，試験所認定制度の内容については，後の講座で詳細に論ぜられると思うが，分析値の信頼性を確保するためにいくつかの要求事項が規定されているので，それを参考に日頃の分析業務を行えば，自然と信頼性が高い分析値が提出されることは疑いのないことである。

6　お わ り に

最近の社会を賑わす分析の信頼性にかかわる問題の中には，恣意的な数値の捏造や恣意的な分析試料のサンプリングなどが行われていることがある。このような内容は，分析の信頼性を云々する以前の分析者の倫理的な問題であるので本稿からは外している。最近では多くの分析機関が分析の信頼性を確保しようと，試験所認定を取得し，その維持を努めている。ダイオキシンの分析のように強制法規により認定を取得しなければならないが，多くは自主的に認定を取得している。認定は分析機関である試験所であるが，分析の作業を行うのは，分析者個人である。すべての分析者は，ISO/IEC 17025：2005（JIS Q 17025：2005）の規格の中の技術的要求事項を読み，日頃の分析作業がこの要求事項を満たしているかどうかを自己点検するのも分析の信頼性を確保する上で役に立つと思われる。

参考資料

1）日本分析化学会編：“改訂五版　分析化学便覧”，「5 分析値の信頼性と統計処理」，(2001)，(丸善).
2）JIS Q 17025：2005,「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」，(日本規格協会).
3）岩本威生著：“2005年版「ISO/IEC 17025に基づく試験所品質システム構築の手引き”，(2006)，(日本規格協会).
4）J. N. Miller，J. C. Miller 著，宗森　信，佐藤寿邦訳：“データのとり方とまとめ方　第 2 版”，(2004)，(共立出版).
5）鐵　健司：“新版品質管理のための統計的方法入門”，(2004)，(日科技連).
6）永田　靖：“入門統計解析法”，(2008)，(日科技連).
7）藤森利美：“分析技術者のための統計的方法　第 2 版”，(1998)，(日本環境測定分析協会).
8）日本規格協会：“JIS ハンドブック 14　品質管理”，(1998)，(日本規格協会).
9）飯塚幸三監修：“ISO 国際文書　計測における不確かさの表現のガイド”，(2007)，(日本規格協会).
10）高谷晴生，秦勝一郎：“環境分析における不確かさとその求め方”，(2006)，(日本環境測定分析協会).

平井昭司（Shoji Hirai）
東京都市大学工学部原子力安全工学科（〒158－8557 東京都世田谷区玉堤 1－28－1）。東京工業大学大学院理工学研究科原子核工学専攻修了。工学博士。≪現在の研究テーマ≫微量元素を指標とした文化財鉄器の材質および鉄原料産地の推定。≪主な著書≫“現場で役立つ金属分析の基礎”（オーム社）。≪趣味≫趣味の域を超えたテニス。
E-mail : shirai@tcu.ac.jp

新刊紹介

基礎からわかる分析化学
――物質工学入門シリーズ――

加藤正直・塚原　聡 共著

最近の学生は文章を読まない，と言われる昨今，文章が多くて内容豊富な分厚く，高価な教科書は学生にすこぶる評判がよくない。そのため，最近では比較的図が多く，薄い（かつ価格を抑えた）本が多数出版されている。本書も，高専や大学で初めて分析化学にふれる授業の教科書用として書かれた本である。内容は，分析化学の基礎，酸塩基平衡と中和滴定，沈殿平衡と分別沈殿，錯生成平衡とキレート滴定，溶媒抽出，酸化還元平衡と滴定およびイオン交換法の 7 章立てである。有効数字，誤差と標準偏差，有効数字と数値の取り扱いなどについては付録として書末に記述されている。本文，例題，演習問題のボリューム・配置が授業のペースにあわせて組まれており，そのバランスが非常にいい，というのが第一印象である。つまり，読みながら授業のイメージが沸きやすい。説明文の量も適当であり，「今の学生だと，これぐらい読み進めると飽きてくるだろうな」というタイミングで例題が出てくる。例題は説明文の内容を確認するぐらいの難易度であるが，問題を解いて理解したと実感する学生には適当である。演習問題は各章末に記載されており，例題が授業内での確認問題，演習問題が単元終了後の小テスト，あるいは定期試験問題といった趣である。所所に授業中の雑談で使うような内容が「Coffee Break」，発展的内容が「Step up」として記述されている。また，他書に比べて本文のフォントが多少大きく，かつ上下左右のマージンが狭いので，「本文の字が大きい」ように感じる。文字が大きく見えることは学習意欲を保つ上で意外と効果的があるのではないかと思う。各ページには「しおり」がついており，章・節のタイトルが横向きで書かれている。ページをパラパラとめくって内容が一目でわかるように工夫されている点である。欲をいえば「見開き 2 ページ」を各節を割り当てて，ページをめくらずに内容が完結できればと思う。いずれにしても，教科書として使用することはもちろん，例題，演習問題や図表，あるいは授業中の雑談の「ネタ」としても持っていたい本である。

（ISBN 978-4-627-24551-8・B 5 判・126 ページ・2,600 円＋税・2009 年刊・森北出版）