

会報

2015・7
第 71 号

Japan Association of Reference Materials

目次

- | | |
|--------------------------------------|----|
| 1. 標準物質を巡る最新動向：国際文書 GUM 及び VIM の位置付け | 1 |
| 2. 化学計測に役立つ『データの見える化』 | 15 |
| 3. 平成 27 年度通常総会報告 | 22 |
| 4. 編集後記 | 23 |

標準物質を巡る最新動向：国際文書 GUM 及び VIM の位置付け

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 客員研究員
独立行政法人 製品評価技術基盤機構 客員調査員
今井秀孝

1. はじめに：計量計測 (Metrology) の特質

「はかる (測る、計る、量る)」ことは比べることであり、比べるためにはその基準となる測定標準 (measurement standard) を必要とします。metrology (計量計測) とは、測定の科学であり、測定を計画・実践し、その結果を評価して活用するまでの幅広い内容を含むと理解されています。国際計量計測用語

(VIM: International Vocabulary of Metrology、ISO/IEC Guide 99:2007、TS Z 0032:2012) によれば、「測定の科学及びその科学の応用」と定義され、その注記では、「測定不確かさ及び適用分野に関係なく、測定のすべての理論的及び実際の側面が含まれる」

とされています (筆者注記：計量計測を単に計量、あるいは計測という場合もあります。また、JIS Z 8103 計測用語:2000 では、計測を、「特定の目的をもって、事物を量的にとらえるための方法・手段を考究し、実施し、その結果を用い所期の目的を達成させること」としています)。すなわち、従来の「計量法」をイメージする法的規制の範囲に留まらず、分析化学や臨床医学など標準物質を必要とする広範な領域にまで波及するような広い分野を対象とする概念へと拡張されています。

そして近年の計量計測では、測定された結果の信頼性 (信用性) を確保するために、基盤となる測定標準につながる計量計測トレー

サビリティ (metrological traceability) と測定不確かさ (measurement uncertainty) を表現することが不可欠とされ、これらに関する国際文書類の整備が国際組織の連携のもとに進展しています。

本稿では、測定結果の信頼性を確保するための国際的ルールとそれに関する国際文書類の整備状況を概観し、加えて標準物質に関わる最近の動向について紹介いたします。

2. 計量計測の歴史的発展

人間が生活を開始した時点での必須要件は多々あったと思われますが、その一つに「モノ」を「はかる」という要素があり、特に人間生活に集団としての社会的位置づけが求められるようになると、「はかる」ことの意義がいつそう明確化されて、生活の目安となる公共財としての「はかる」ことの科学的客観性あるいは法的な基準とルール、さらにはそのための道具 (計量器、計器、測定器、試験機、測定装置、分析機器、標準物質など) が必要となってきました。はかること、すなわち、計量計測に関連する分野は、日常生活から産業・経済・通商と幅広く、政治にも深く関与してきました。洋の東西を問わず、国の統治に関しては、土地の面積や穀物などを「はかる」技術や取り決めが構築されてきたことにもその重要性が示されています。

「計量」という学問体系は、以前の度量衡 (度: 長さ、量: かさ・体積、衡: 秤 {はかり}・質量) の時代から進化し、近年のメートル条約 (Metre Convention) や国際法定計量機関 (International Organization of Legal Metrology: OIML) を設立する条約の二つの国際条約、さらには安全・安心の目安となる基準認証の視点を基盤に置く国際連携がきめ細かく結ばれています。そして現在は、「はかる」世界の国際的統一がいつそう注目を集めるようになってきましたが、その背景に、学問的位置付け、産業的位置付け、そして社会生活的位置付

けがありあす。メートル条約が締結された 1875 年当時は、計量の標準を必要とする分野が物理学と電磁気学に集約されていましたが、近年ではその領域が化学、生物学、臨床医学、食品科学、環境科学、さらには気象学へと急速に広がってきています。計量計測の対象も「モノ」のみならず、「事象」をも含むようになってきました。そして、学問的には、1960 年に承認された国際単位系 (SI: International System of units) が新たな国際統一の起点となり、現在では「はかる」計量単位の国際標準を SI に置くことが国際的にも学術的な面からも広く認められています。日本においては小学校から高等学校までの教科書にも SI が採用されています。

さらに最近では、SI の基本単位の定義を、プランク定数、ボルツマン定数、アボガドロ定数などの基礎物理定数に基盤を置く方法に変更するという方向性が 2011 年の国際度量衡総会 (CGPM) で決議され、2014 年の CGPM でも確認されて、2018 年の CGPM において決定されるという見込みです (慎重を要する理由は、現在のキログラムが示す測定不確かさに匹敵する再現性の確認が新定義に要求されているためです)。ここでの考え方は、人工物である「国際キログラム原器」が現示する質量そのものを基本単位とする方法 (表 1) に現在の定義方法を示す) から、表 2 に示す方法に変更するというものです。

計量計測を実施する流れは、(1)測定計画の策定 (目的の確認): モデリング、(2)測定の実施によるデータの収集: (原理と道具の選択)、(3)要因ごとのばらつきとその合成、(4)測定結果のまとめと活用、に大別することができます。図 1 はその流れを示したものです。また、図 2 はこれらの流れにおいて考慮すべきばらつきの要因を 4W1H (When, Where, Who, What, How) という特性要因図の形 (Fish bone diagram、Cause-Effect Diagram、あるいは石川ダイアグラムともいう) で示し

表1 SI基本単位の定義(現状)

基本量	基本単位(記号)	現状	定義
時間	秒 (s)	$\Delta \nu^{133}(\text{Cs})_{\text{hfs}}$	セシウム133原子の基底状態の二つの超微細構造準位の間の遷移に対応する放射の周期の9 192 631 770倍の継続時間
長さ	メートル (m)	c	1秒の299 792 458分の1の時間に光が真空中を伝わる行程の長さ
質量	キログラム (kg)	$m(K)$	キログラムは質量の単位であって、単位の大きさは国際キログラム原器の質量に等しい。
電流	アンペア (A)	μ_0	真空中に1メートルの間隔で平行に配置された無限に小さい円形断面積を有する無限に長い二本の直線状導体のそれぞれを流れ、これらの導体の長さ1メートルにつき 2×10^{-7} ニュートンの力を及ぼし合う一定の電流
熱力学温度	ケルビン (K)	T_{TPW}	熱力学温度の単位、ケルビンは、水の三重点の熱力学温度の $1/273.16$ である。
物質質量	モル (mol)	$M(^{12}\text{C})$	①モルは、0.012キログラムの炭素12の中に存在する原子の数に等しい数の要素粒子を含む系の物質質量である。②モルを用いるとき、要素粒子が指定されなければならないが、それは原子、分子、イオン、電子、その他の粒子又はこの種の粒子の特定の集合体であってもよい。
光度	カンデラ (cd)	k_{cd}	カンデラは、周波数540テラヘルツの単色放射を放出し、所定の方向におけるその放射強度が $1/683$ ワット毎ステラジアンである光源の、その方向における光度である。

表2 SI基本単位の定義の基盤(案)

2011年10月の第24回CGPM（国際度量衡総会）における議事案では、将来のSI基本単位はすべて基礎物理定数に基礎をおく方針が提示されている。

基本単位(記号)	現状	将来(案)	定数	不確かさ
秒 (s)	$\Delta \nu^{133}(\text{Cs})_{\text{hfs}}$	$\Delta \nu^{133}(\text{Cs})_{\text{hfs}}$	(Cs微細構造)	$\sim 10^{-14}$
メートル (m)	c	c	真空中の光速	$\sim 10^{-12}$
キログラム (kg)	$m(K)$	h	プランク定数	5.0×10^{-8}
アンペア (A)	μ_0	e	電気素量	6.8×10^{-10}
ケルビン (K)	T_{TPW}	k	ボルツマン定数	1.7×10^{-6}
モル (mol)	$M(^{12}\text{C})$	N_A	アボガドロ定数	1.4×10^{-9}
カンデラ (cd)	k_{cd}	k_{cd}	(輝度効率)	$\sim 10^{-3}$

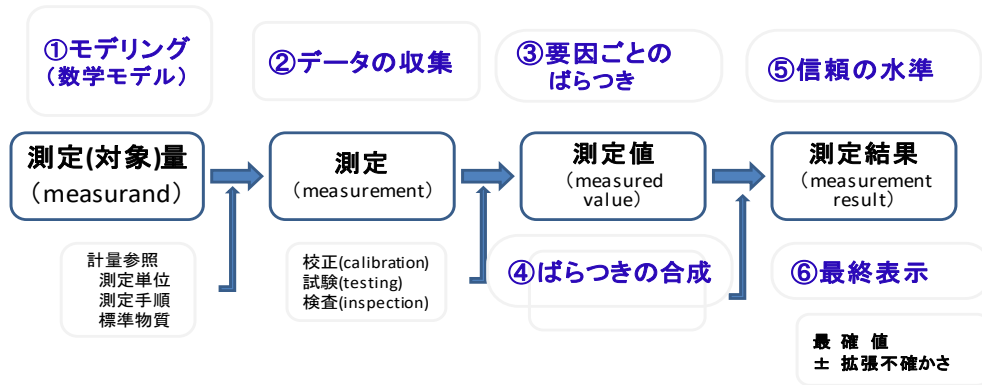


図1 測定不確かさ評価の流れ：測定対象に対する測定結果の最終表示

データは、ばらつくもの！ 測定結果をいかに表現するか？

6

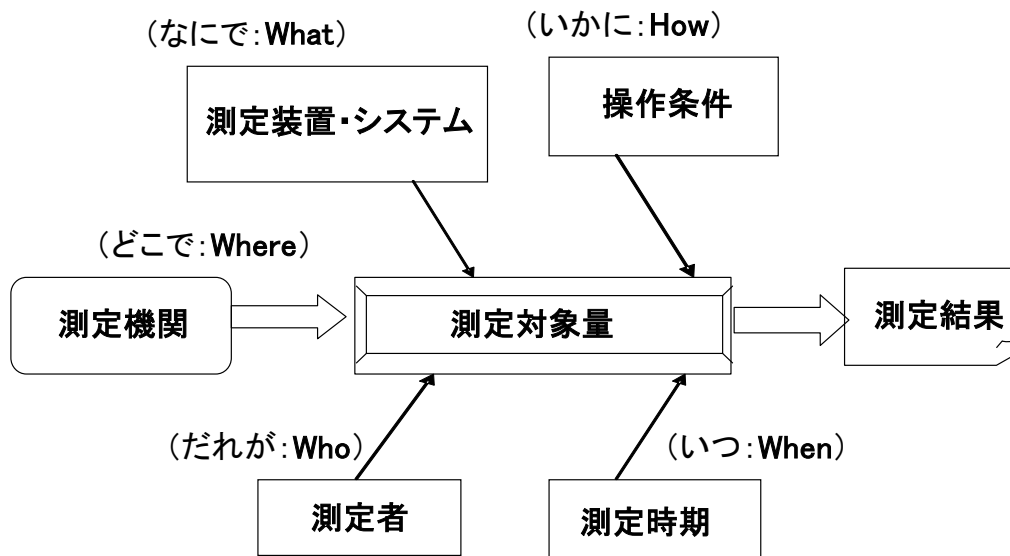


図2 特性要因図：Fish bone diagram

考慮すべき不確かさ要因の抽出

たものです。

上記の(1)は、何の目的で何を測定の対象とするかを明確化し、そのための原理や原則を利用してどのような装置や道具を使うかを確定します。(2)ではその目的に応じてデータを収集します。(3)では得られたデータをばらつきの要因ごとに分析した上で合成して総合的なばらつきを求めます。(4)ではその結果について信頼度を伴った形で評価します。このように明確な目標のもとに測定を実践して結果をまとめ、その結果を活用することで所期の目標が達成されます。

最近の最先端の計量、とくに国際比較などの客観性が求められる分野では、どのような測定標準を基盤としているかという計量計測トレーサビリティを示すことと、測定された結果の信頼性を付与する測定不確かさの表記が必須の要件とされています。

国際比較の結果を用いて国際的な相互承認を実践するために、メートル条約のもとで実施された、長さ、時間、質量、温度、電圧、力、圧力、などの主要な量についての国際的な基幹比較の結果が、世界各国の計量標準研究所(NMI: National Metrology Institute)とBIPMで構成される地域計量組織とBIPMとの合同委員会であるJCRB(Joint Committee between Regional Metrology Organizations and the BIPM)で活用されています。すなわち、相互承認の基盤となる各国のNMIが自前の品質マネジメントシステムと国際比較への参加実績をもとにその実力が評価されて、CIPM-MRAという国際相互承認協定登録への要件となっています。その結果はJCRBでの審議を経て、基幹比較データベース(KCDB: Key Comparison Database)としてBIPMのホームページ上に確保され、相互に利用できるようになっていました。また、臨床医学の分野では、JCTLM(Joint Committee for Traceability in Laboratory Medicine)が別

途この分野のデータベースをKCDBに準じて構築しています。

3. 計量計測に関わる国際文書類

前章で述べたように、計量計測標準の基盤を形成する国際単位系(SI)に関しては、国際度量衡局(BIPM)が発行するSI国際文書¹⁾が基本であり、関連する規格がISO及びIECからISO/IEC 80000シリーズとして発行されています。日本においてはこれらを順次翻訳して規格として発行しているところです²⁾。

JCGM(Joint Committee for Guides in Metrology)は、計量計測分野における国際文書の編集・発行を目的として1997年に設置され、現在では、BIPM、IEC、IFCC、ILAC、ISO、IUPAC、IUPAP、及びOIMLの8国際組織で構成されています(現在の議長はBIPM局長が務めています)。この中に二つの作業部会: WGをもち、各WGはそれぞれWG1:GUM(測定における不確かさの表現方法)、WG2:VIM(国際計量計測用語)と分担しています。**表3**にはJCGMの小史を示しました。また、**表4**にはJCGMで発行済み及び編集中の文書類を示しています。なお、JCGM文書は表中にも示したように、JCGM内及び発行元のISO/IECの両方の番号を持つことにご注意ください。

3. 1 JCGM-WG2(VIM)の活動: 国際計量計測用語

VIMの初版は1984年に発行されており、第1版から第3版の間には、**表5**に示すような変遷がありました。VIM第3版は5章構成(量及び単位、測定、測定装置、測定装置の性質、及び測定標準・エタロン)で合計144語を包含しています。このうち、第1章の量及び単位はISO/IEC 80000-1とその内容を共有しています。表5に示した定義の変遷からもわかるように、JCGMでの議論の根底には、従来の誤差論(EA: Error Approach)から不確かさ論

表3 JCGMの小史:1997-2014

西暦年号	主な活動状況	備考
1984	VIM1の発行	BIPM, ISO, IEC, OIML (4組織)
1993	VIM2及びGUMの発行(1995:初版の訂正版)	IUPAC, IUPAP, IPCC加盟(7組織)
1997	JCGM設置: ISO/TAG4→JCGMへの継承	JCGM親委員会①
1998		JCGM親委員会②
1999	CIPM-MRA 署名開始:メートル条約のもと	
2004	VIM3原案編集・回付(MG2)	
2005	同上対応意見の収集	JCGM親委員会③ ILAC加盟
2006	GUM・Suppl.1原案編集・回付(MG1)	JCGM親委員会④
2007	VIM3の発行(ISO/IEC Guide 99) GUM/Suppl.1編集終了	JCGM親委員会⑤ ILAC正式参入(8組織)
2008	GUM本体のISO/IEC Guide 98-3としての発行 GUM/Supplement1(Guide 98-3/Suppl.1)の発行	JCGM親委員会⑥
2009	ISO/IEC Guide 98-10の発行(GUM関連の紹介)	JCGM親委員会⑦
2010	VIM3訂正版の発行(ISO/IEC Guide 99)	JCGM親委員会⑧
2011	GUM/Supplement 2(Guide 98-3/Suppl.2)の発行	JCGM親委員会⑨
2012	ISO/IEC Guide 98-4の発行(適合性評価への適用)	JCGM親委員会⑩
2013	GUM 20年記念Workshop (BIPM主催, NPLにて開催)	JCGM親委員会⑪
2014	GUM改訂案の起草/測定不確かさワークショップ企画	JCGM親委員会⑫

15

表4 JCGM関連文書(VIM及びGUM)の編集状況

2014年12月現在

[注] JCGM 101~JCGM 107には、主題として、“Evaluation of measurement data”がつく。

(例) JCGM 101:2008. Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” — Propagation of distributions using a Monte Carlo method

タイトル	JCGM文書の番号	ISO/IEC Guideの番号	備考
国際計量計測用語 International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM)	JCGM 200	99	発行済み (2007年) 2010年訂正版
測定における不確かさの表現のガイド Guide to the expression of uncertainty in measurement, GUM 1995, with minor modifications	JCGM 100	98-3	発行済み (2008年) ⇒改訂を検討中
モンテカルロ法による分布の伝播の計算 Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” - Propagation of distributions using a Monte Carlo method	JCGM 101	98-3/ Supplement 1	発行済み (2008年)
多出力量に関するモデル Supplement 2 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” - Extension to any number of output quantities	JCGM 102	98-3/ Supplement 2	発行済み (2011年)
モデリング Supplement 3 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” - Modelling	JCGM 103	98-3/ Supplement 3	原案審議中
GUM及び関連文書の紹介 An introduction to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” and related documents	JCGM 104	98-1	発行済み (2009年)
測定不確かさの評価に関する概念、原理及び手法 concepts, principles and methods for the assessment of measurement uncertainty	JCGM 105	98-2	原案審議中
適合性評価における測定不確かさの役割 The role of measurement uncertainty in conformity assessment	JCGM 106	98-4	発行済み (2012年)
最小二乗法の実用 Applications of the least-squares method	JCGM 107	98-5	原案準備中 ²⁶

**表5 計量計測トレーサビリティの定義内容の変遷
(VIM1～VIM3)**

定義の内容	VIM1	VIM2	VIM3
・ 測定結果	○	○	○
・ 国家標準への繋がり	○	○	
・ 計量参照*への繋がり			○
・ 比較の連鎖	○	○	
・ 校正の連鎖			○
・ 不確かさの記述		○	○

*計量参照:単位の定義, 測定標準, 標準測定手順, 標準物質などを意味する。

(UA: Uncertainty Approach)への転換という大きな変革があります。図3はその違いを大まかに示したものです。測定結果の信頼性確保のためには、測定標準への計量計測トレーサビリティと測定不確かさの記述が不可欠です。計量計測トレーサビリティ及び測定不確かさの定義を次に記します (VIM3による)。

***計量計測トレーサビリティ (metrological traceability)**

個々の校正が測定不確かさに寄与する、文書化された切れ目のない校正の連鎖を通して、測定結果を計量参照に関連付けることができる測定結果の性質。

***測定不確かさ (measurement uncertainty)**

用いる情報に基づいて、測定対象量に帰属する量の値のばらつきを特徴付ける負ではないパラメータ。

図4は、現場の測定結果に伴う測定不確かさから頂点となる国家あるいは国際標準にまで遡る (垂直方向) 計量計測トレーサビリティと測定不確かさを順次積み上げていくボトムアップ方式の評価の概要を、不確かさピラ

ミッドとして図式化したものです。図4には、一般に製品の素性や農産物等の産地などを時系列的に辿る (水平方向) 履歴管理というべき一般のトレーサビリティとの違いを同時に示してあります。

なおVIM3では、計量計測トレーサビリティの頂点に位置する計量参照 (metrological reference) を、測定単位、測定手順及び標準物質としており、SI トレーサブルのみでなく、標準物質対応にまで拡張していることに注目すべきです。(筆者注記: 上記のreferenceについてはVIM3の用語の定義にはなく、量についての定義の注釈に記述されています。)

VIMに関してはその第3版が2007年に発行され (ISO/IEC Guide 99) ましたが、一部にわかり難いという意見もあるので、現在WG2においてその注釈文書を編集集中です (一部はBIPMのホームページ上で公開済み)。さらにVIM3の改訂 (第4版: VIM4の編集) に向けた準備が進行中です。VIM4の編集に際しては、従来の定量的性質 (quantitative property) に

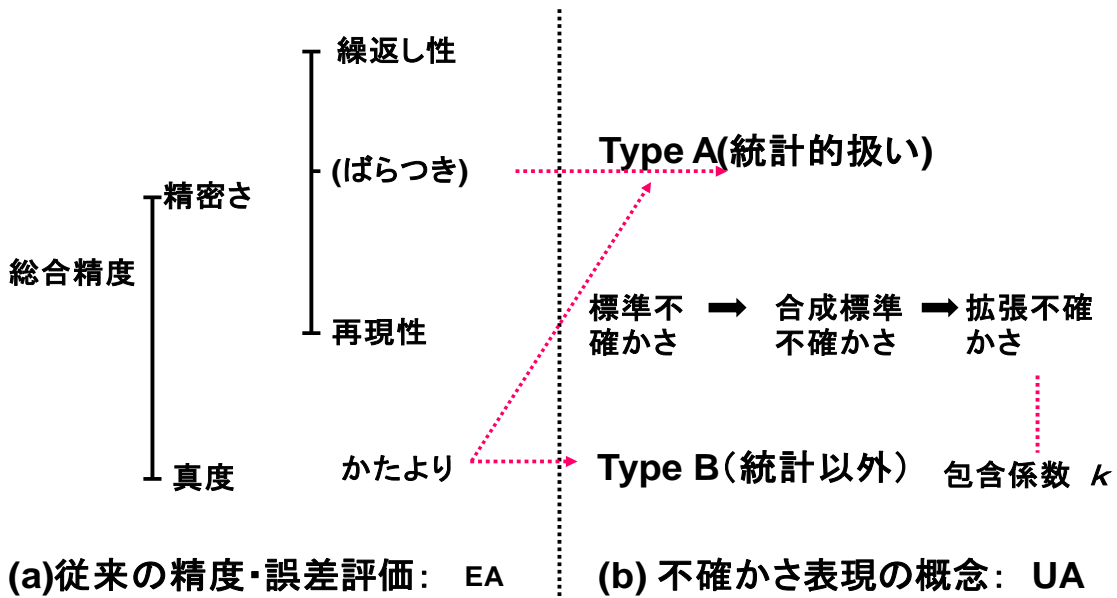


図3 測定における不確かさ表現の概念(EA⇒UA)
EA: Error Approach, UA: Uncertainty Approach

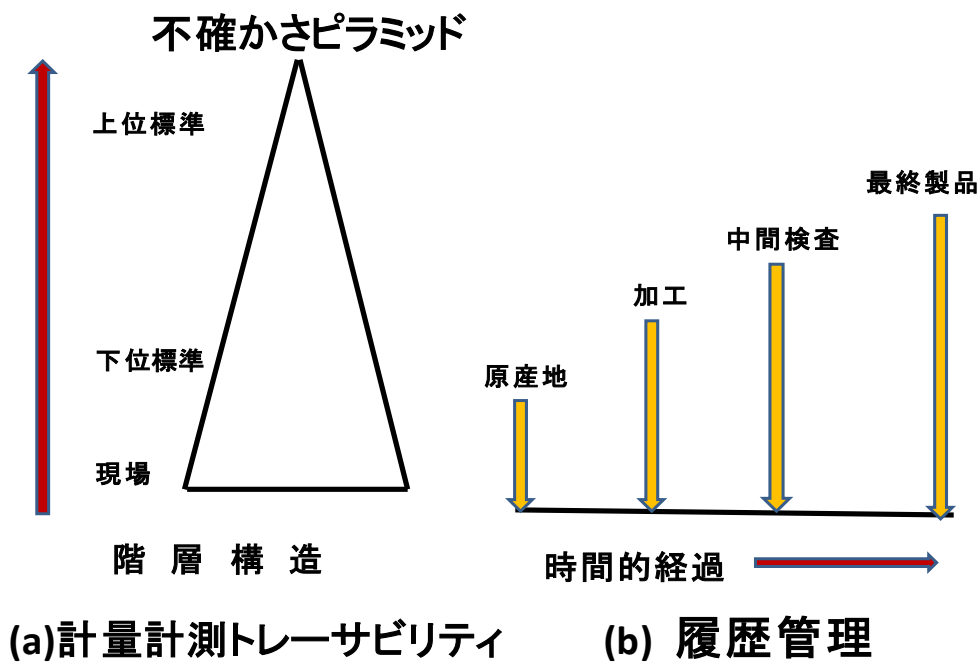


図4 計量計測トレーサビリティと履歴管理の区別

加えて名義的・定性的な性質 (nominal/ qualitative property) を如何に扱うかが課題です。すなわち、後者の測定標準、計量計測トレーサビリティ、測定不確かさの定義と評価の方法論を構築することです。

3. 2 JCGM-WG1 (GUM) の活動：測定不確かさの表現

GUM は発行後 22 年が経ち (1993 年発行、1995 年にその訂正版を発行)、2008 年には念願の認知された国際文書 ISO/IEC Guide98-3 となっています。内容的には、前述の EA から UA への変換を詳細に記述しています (この内容は VIM3 に詳しく紹介されています)。前述の KCDB はその概念を忠実に守って総合的な測定不確かさ (拡張不確かさ) を算出しており、計量標準の国際的な相互承認の拠り所となっています。

図 5 は測定結果に関して総合的な測定不確かさを図 1 の測定の流れに沿って順次積み上げていく過程を詳細に示したものです。すなわち、STEP1 で数学的モデルを理論あるいは実験から構築し、STEP2 ではあらかじめ補正の有無を確認した上でデータを取得します。次の STEP3 では、要因ごとのばらつきを推定した後にこれらを合成します (STEP4)。このとき、現行の GUM では、測定不確かさのタイプを、実験的に得られる TypeA (統計的な扱いが可能) と文献や経験等から得られる TypeB

(TypeA 以外) に分ける概念が導入されています。なお、最終的には、TypeA も TypeB も同等に合成されて一定の信頼率のもとに拡張不確かさで表記されることが一般的です (STEP5 及び STEP6)。

我が国における計量法に基づくトレーサビリティ体系である JCSS 制度においては、上記の概念が導入されており、図 4 に準じて描いたものが図 6 です。図 6 は主として物理標準を想定した内容ですが、標準物質に関しては

図中の標準器を標準物質に置き換えた体系を想定すればよいことになります。

3. 3 GUM の改訂に関する最新情報

前述のように、1993 年に発行された GUM の文書は 2008 年に ISO/IEC の国際ガイド文書として認知されて以降、国際比較結果の表示や適合性評価の指針として広く活用されています。しかしながら、適用範囲が従来の物理・電気中心から化学分析や臨床科学、食品科学、環境科学などへと拡大されるにしたがって、測定モデルや分布形の拡張が求められるようになり、いくつかの見直しが必要となってきました。すなわち、従来の頻度主義 (Frequentism) に加えて、ベイズ統計 (Bayesianism) の導入が必要となってきています。そこで、GUM 本体に続きモンテカルロ法を利用する Supplement 1 や Supplement 2 が順次発行されました。図 7 は、現在の GUM の方式である分布形が既知の場合の計算の流れ (図中左の A) と情報論的に分布形が未知で確率密度関数 (PDF) から不確かさを評価する流れ (図中右の B) を比較したものです。

さて、数年前から現行の GUM を改訂する作業が進められており、2014 年 12 月に JCGM-WG1 としての改訂案がまとめられました。現行 GUM との違いは次のとおり 요약 されます。なお、改訂に際しては原則として、現在の版の流れと技術水準は維持する方針です。

ここで、GUM 改訂案の概要として現 GUM との相違点を中心に記述すると次のようにまとめられます。

- VIM3 の定義にある測定結果 (measurement result) の概念を導入し、測定対象量 (measurand) を確率分布としてとらえていません。

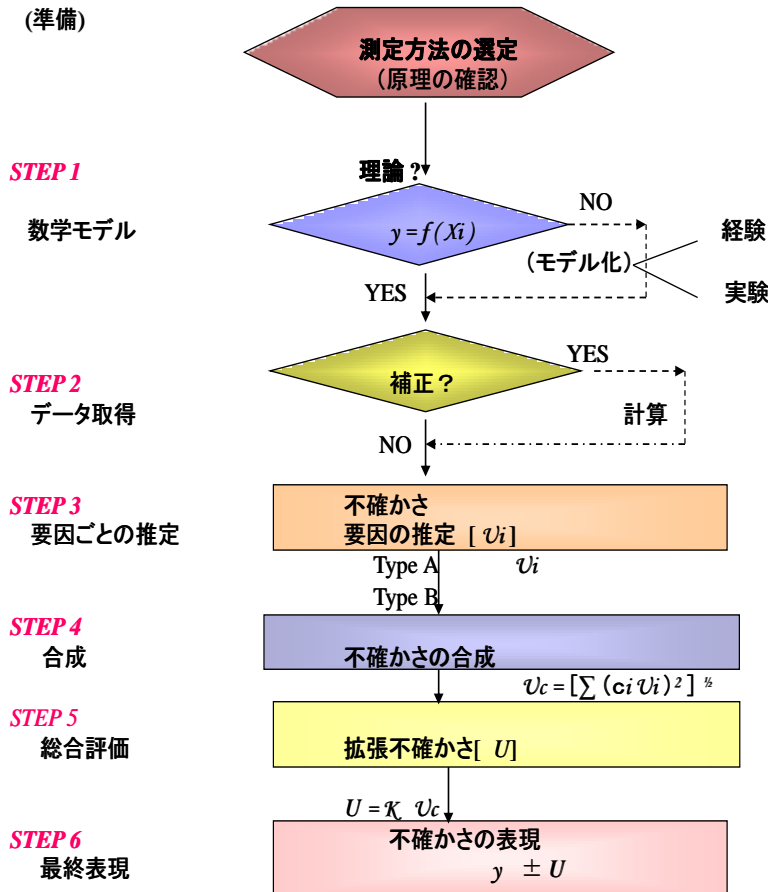


図5 不確かさ解析・評価の流れ図(ステップごとの内容)

- 確率密度関数(probability density function)の概念を導入します(ベイズ統計の理論)。
- Type AとType Bの定義を削除しますが、現行との乖離を避けるために概念は維持します。
- standard measurement uncertaintyの定義を変更して、確率密度関数の標準偏差として定義しています。(combined uncertainty及びexpanded uncertaintyを削除)
- 有効自由度の概念を排除して、包含係数から包含区間への転換を図ります。
- Nominal property(名義的性質)とOrdinal quantity(順序尺度量)に関しては扱いません。

- 測定のモデル化 (Modelling the measurement)の章(第8章)を新たに設けます。その中で、その他のモデルの節を設置して、観測方程式(Observation equation)や統計モデル(Statistical model)を取り上げます。なお、ここでは、Fish bone diagram(Cause-and-effect diagram)やANOVA(Analysis of variance)についても記述する方向で検討中です。
- 改訂原案(WG1委員会案)は加盟組織への回付が実施され、コメントが収集されました(コメントの締切りは2015年4月3日)。

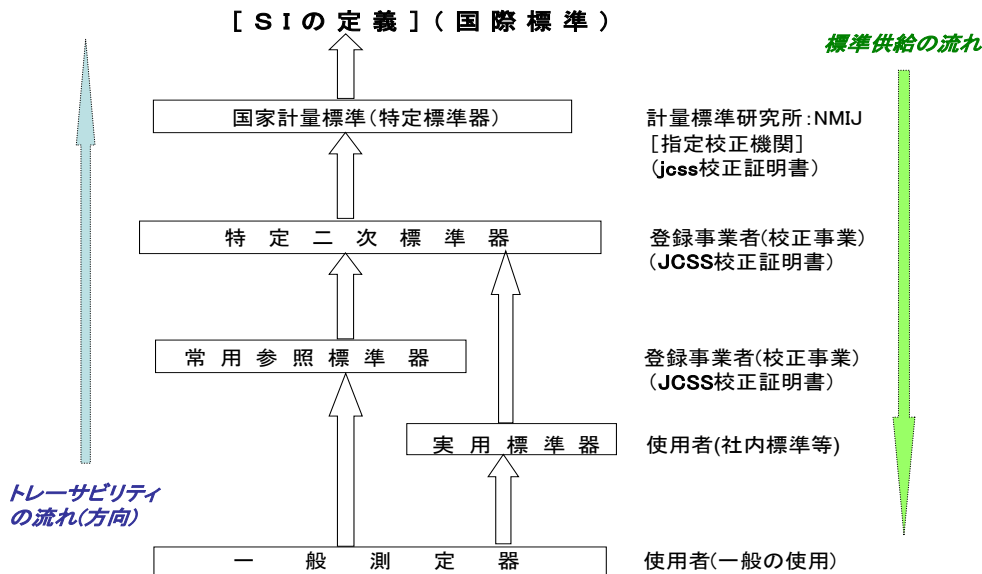


図6 JCSSにおける計量計測トレーサビリティの概念

注:上記の計量計測トレーサビリティ体系は、いずれの階層(国家、二次、常用参照、実用等)においても標準が存在する場合を想定しているが、ある階層で存在しない場合には、その上の階層に直接つながる場合も容認する。

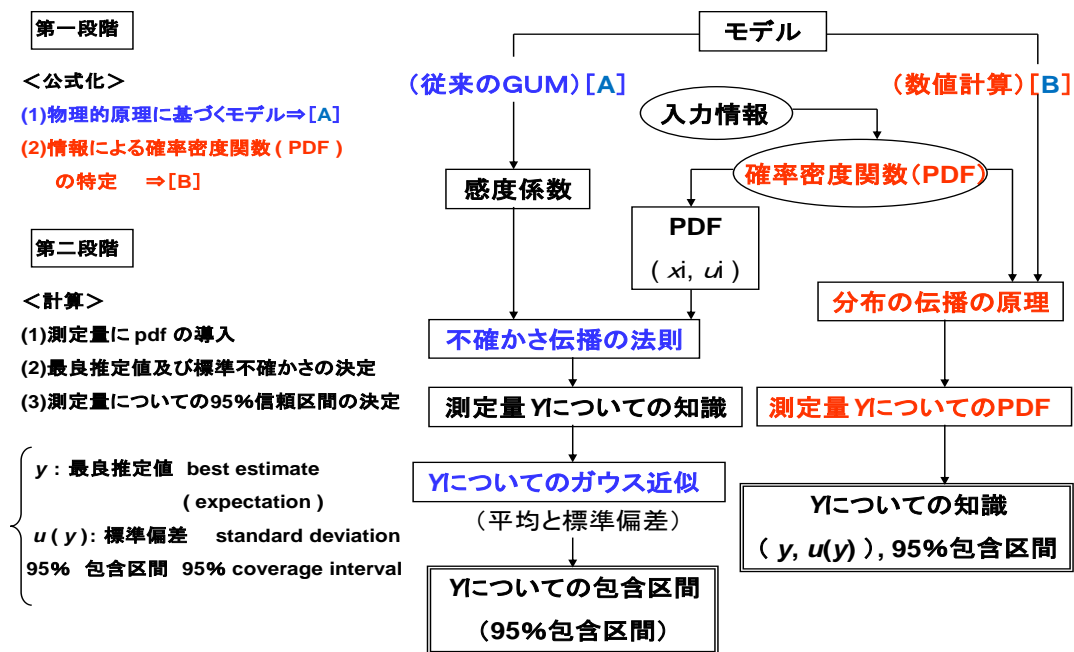


図7 測定モデルによる不確かさ推定の方法 [A物理的原理とB確率密度関数]

これに対して JCGM に加盟の 8 組織とメートル条約に加盟の NMI (国家計量研究所) からの多くのコメントが提出されました。

これらのコメントの集計結果の公表を含めて 2015 年 6 月には、Measurement Uncertainty に関する Workshop が BIPM におい

て2日間実施され、測定不確かさに関連の多岐にわたる具体的取り組みと多くの事例が紹介されて盛況でした。さらに JCGM-WG1 (GUM) の会議が続く3日間に BIPM において開催されました。この WG1 の会議では、回収されたコメントが改訂案に対して否定的であったことを重視して慎重な討議を進めましたが、改訂原案がそのまま承認される可能性は低いと思われる。

4. 標準物質の位置づけ

4. 1 計量参照の役割の拡張

前述のように VIM3 では、測定標準への計量計測トレーサビリティの確保の方法が、測定単位の定義に直結する SI トレーサブルのみでなく、測定手順 (measurement procedure) 及び標準物質にまで拡張されています。これは計量計測標準のニーズが化学分析、生物学、環境科学、臨床医学などにまで広がったことへの対応にほかなりません。

4. 2 信頼性確保のためのいくつかの手段

物理分野を中心として発展してきた計量計測トレーサビリティでは、SI トレーサブルが基本的に要求されてきましたが、現在では上記の SI に直結する場合のほかに、測定結果の信頼性評価確保のためのいくつかの方法が VIM3 に提示されています。それらは、計量計測学的比較性、測定結果の計量計測学的両立性、及び標準物質のコミュタビリティです。厳密を期すために、これらの定義を次に記しておきます。

***測定結果の計量計測比較性 (metrological comparability of measurement results)、計量計測比較性 (metrological comparability)**

任意の種類量の量に対して、同一の計量参照への計量計測学トレーサビリティをもつという、測定結果の比較性。

***測定結果の計量計測両立性 (metrological compatibility of measurement results)、計量計測両立性 (metrological compatibility)**

二つの異なる測定結果から得られた一対の測定された量の値の差の絶対値が、その差の標準測定不確かさの選定した倍量よりも小さくなる、指定された測定対象量に対する測定結果の集合の性質。

***標準物質のコミュタビリティ、標準物質の相互互換性 (commutability of a reference material)**

ある標準物質において表記された量に関して、二つの所定の測定手順によって得られた測定結果の関係と、他の指定された物質についての測定結果の間で得られた関係との一致の度合いによって実証される、標準物質の性質。

図8は計量計測比較性と計量計測両立性の意味を比べたものです。(a)の比較性の場合には、二つの異なる測定結果が同一の計量参照(単位の定義、測定手順、標準物質、及びこれらの組合せによって得られます)に計量計測トレーサビリティを介して比較される内容です。この場合、両測定結果の大きさには制限されないとしています。これに対して

(b)の計量計測両立性の場合には、二つの異なる測定結果の平均値の差($x_1 - x_2$)の絶対値がそれぞれの標準偏差 u_1 及び u_2 の二乗和の平方根の k 倍 (k : 包含係数で1~3の値をとります) 以下であれば、二つの異なる測定結果が同等で両立性が成り立つと判定します。この場合には、それぞれの測定結果に計量計測トレーサビリティは求められていません。

一方、**図9**では、ある試料Sとそれに関連する標準物質Rとを異なる手順によって測定した結果を比べた場合に、図の左側のように異

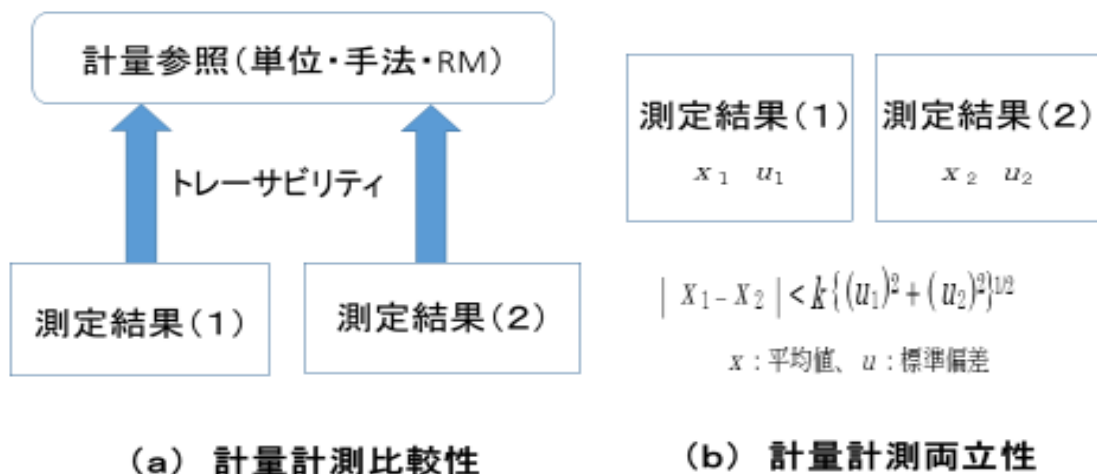


図8 計量計測比較性(Comparability)と計量計測両立性(Compatibility)の違い

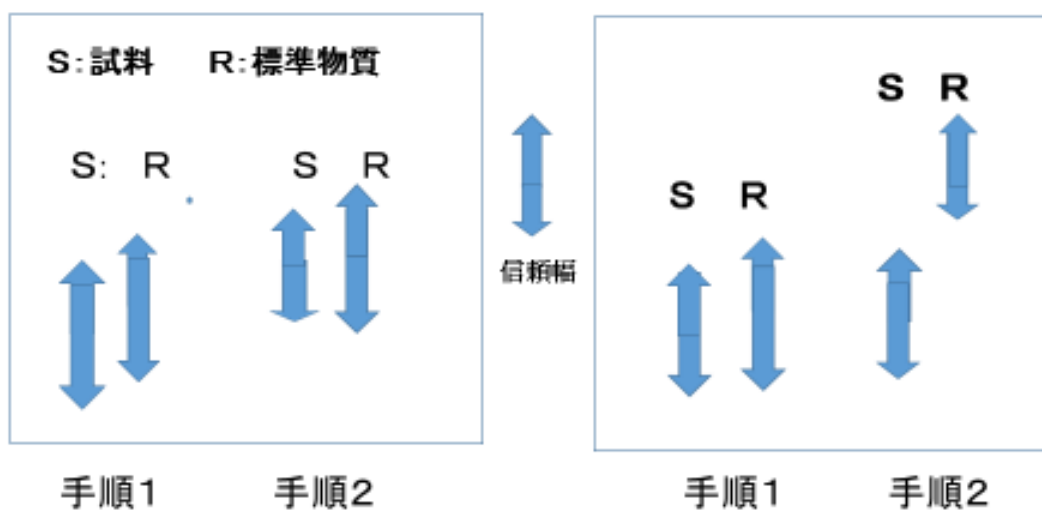


図9 標準物質のコミュタビリティ(Commutability): 手順(Procedure)による測定結果の違い

なる手順で測定しても測定結果が信頼幅の範囲内で同一とみなせるならば、両手順にコンピュータビリティがあるとみなします。これに対して右図のように、手順によってSとRの間に信頼幅を超える差があるときには、両手順にはコンピュータビリティがないとみなします。上記の三つの用語に関しては、EURACHEM (A focus for Analytical Chemistry in Europe) が VIM3 の詳細な解説文書を発行しています⁵⁾。

標準物質に関して特に注目すべき対象が VIM3 で取り上げられている名義的性質 (nominal property) です。現在の GUM では名義的性質を測定不確かさ評価の対象外としています。また、標準物質が役割を担う範囲については、VIM3 の定義と ISO/REMCO の理解の範囲が異なることに注意を要します⁶⁾。また、国内で発行された文書では、幅広く化学分野の取り組みについても解説している⁷⁾ので、参考にしてください。

5. おわりに

計量計測分野の最近の動向を JCGM の活動を中心に標準物質関連の内容も含めて紹介しましたが、原稿作成の時点において未確定な事項がいくつか生じていますので、今後の動向についてもご注目ください。特に GUM に関しては改訂案が提示されましたが、これについては否定的なコメントも多く、関連する JCGM-WG1 では、2015 年 10 月に予定されている次回の会合において、具体的な今後の対応策を検討することになっています。また、VIM4 の構成概要の検討が開始されており、現在の VIM3 が Quantity (量) 対応の用語中心の内容であることに加えて、IFCC や IUPAC、ISO/REMCO からの要請に応じて質対応の名義的性質 (Nominal property/quantity) をも含めることを検討中です。

参考文献

- 1) 国際度量衡局 (BIPM) Home Page : <http://www.bipm.org/en/committees/jc/jcgm/2>)
- 2) ISO/IEC 80000 シリーズ (JIS Z 8000 シリーズ)
- 3) VIM : International Vocabulary of Metrology—Basic and general concepts and associated terms; ISO/IEC Guide99, 2007 (JCGM 200), TS-Z 0032:2012.
- 4) GUM : Guide to the expression of Uncertainty in Measurement, 1995 年訂正版 (1st edition); ISO/IEC Guide 98-3, 2008 (JCGM 100), TS Z 0033:2012.
- 5) Eurachem : Terminology in Analytical Measurement, Introduction to VIM3, First Edition 2011.
- 6) ISO TR 79 - 2015 - Examples of reference materials for qualitative properties, ISO/REMCO N 1384.
- 7) 今井秀孝編著 : ISO/IEC 17025 に対応した「適合性評価と計量のトレーサビリティ」, (財)日本規格協会, 2007 年 3 月.

化学計測に役立つ『データの見える化』

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
物質計測標準研究部門 計量標準基盤研究グループ
城野克広

前回から、化学計測に関わる様々なデータの見方と見せ方について、解説しております。今回は**要因効果図**というグラフと、**パレート図**というグラフについて説明したいと思います。

3. 要因効果図の見方と見せ方

3. 1 要因効果図の見方

化学計測に携わっている方には、マイクロピペットを実験に使っている方も多いと思います。しかし、同時にマイクロピペットによって採取された液体の体積が、ちゃんと設定した通りの体積になっているかということに疑問を持つ方も多いでしょう。

私は、不確かさ評価の専門家として、マイクロピペットの体積の精度については、なかなか興味を持っております。関連規格の作成に携わったり、筆頭著者として関連論文を書いたりしつつ、色々と情報を集めております。興味がある読者の方も多いかと思いますので、最新の研究動向をひとつ紹介しましょう。

2015年にポルトガルの研究者バチスタ博士らが1報の論文(参考文献1)を出しました。これは、マイクロピペットを所定の体積を分けて取ることができる体積計とみなしたときに、どのような影響でばらつくかを調べたという内容です。マイクロピペットに純水を吸い込んで、それを容器に吐き出します。その水の質量を質量計で量り、水の密度から体積に変換します。そうすると、所定の体積と実際の体積の差が分かるわけです。

さて、彼らは実験をばらつかせる要因として、

- ①吸い込む時間 (吸引時間)
- ②吐き出す時間 (排出時間)
- ③吸い込む角度 (吸引角度)
- ④吐き出す角度 (排出角度)
- ⑤吸い込むときの水面からの深さ (吸引深さ)

が影響していると考えました。(図1参照)そこで、これらのことがどれだけ影響するかを実際に実験して確かめたのです。彼らは5つの要因のそれぞれに、①4秒、②4秒、③90°、④60°、⑤3mmをとりあえずの参照条件として、そこからのずれを調べています。

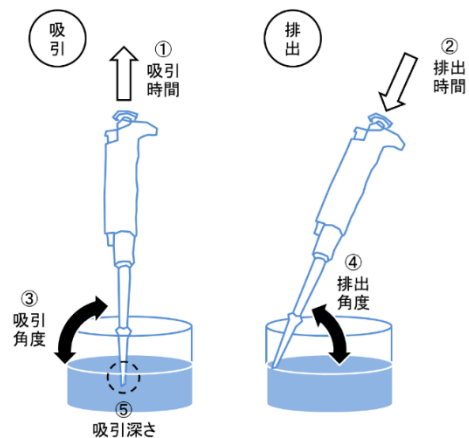


図1 Batistaらによって指摘されたマイクロピペットによる純水の体積測定の際のばらつきの要因

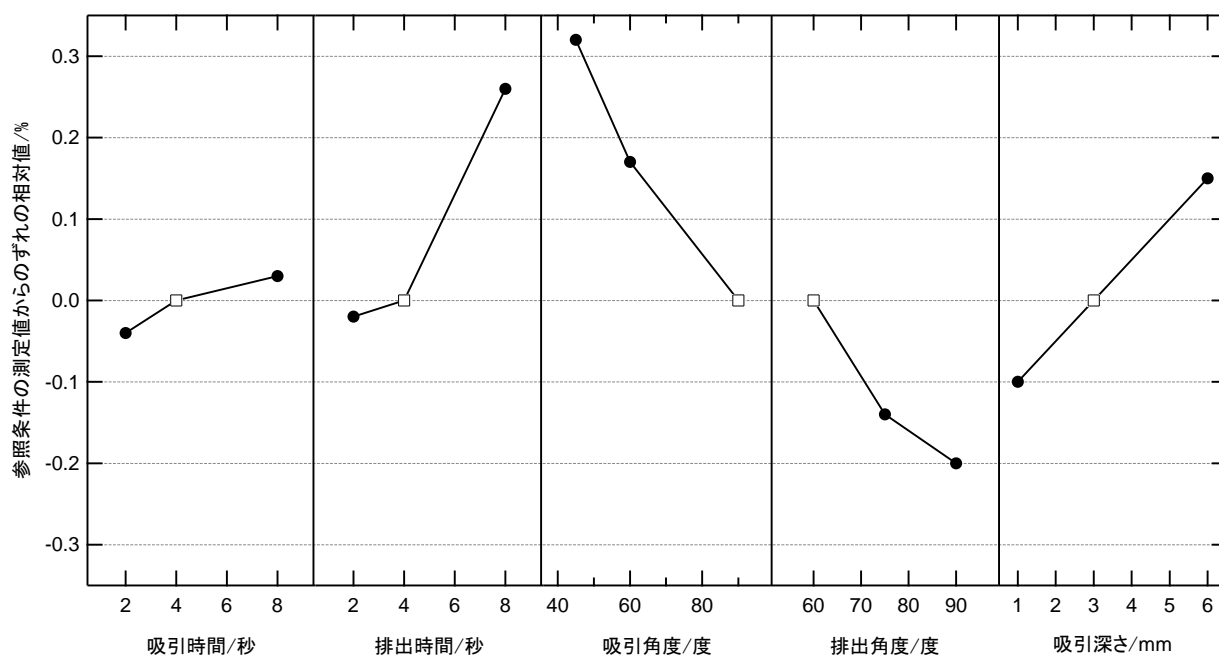


図2 パチスタ博士らによるマイクロピペットのばらつきの要因効果図 [参考文献1]。中抜きの上の四角 (□) は彼らが設定した参照条件を表す。

所定の量が 1000 μL の結果だけ、図2にお見せします。図2の横軸は、5つの要因を変化させた値。縦軸は参照条件での測定値からの相対的なずれを示しています。一つの要因を変化させているとき、他の要因は参照条件に固定しています。

この図からは、吸引角度が、マイクロピペットによって分け取られた液体の体積に大きく影響するよう見えます。一番影響が小さそうなのは、吸引時間です。このように、横軸に実験条件、縦軸に測定値あるいは参照条件からのずれを取ると、どの要因によって、ばらつきが生じるかということが一目瞭然にわかります。

このグラフを**要因効果図**と呼びます。測定を行うには、測定条件を決めることが重要です。測定の現場でお仕事されている読者の皆様には、測定条件を決めきらずに、適当に実験してしまい、同じ結果が再現できないという経験をお持ちの方も少なくないと思います。それを防ぐためには、どのような実験条件が結果に影響を与えるかということ、よく知っておく必要

があります。そのために役立つツールになるのが要因効果図です。

要因効果図を読む上で、まず気を付けたいことは、横軸の幅が大きくとられ過ぎていたり、小さくとられ過ぎていたりしないか？ということです。上の例ではもしかすると、一番影響が大きそうな吸引角度の幅は大きく取りすぎているかも知れません。吸引角度の参照条件は90度ですが、45度というのは明らかに目視で違いが分かるので、かなり特別な事情がなければ、これほどずれることはないと思います。このように、縦軸のみを見て何かを判断するのは、やや性急なのが、難しいところです。

仮に、まずまず妥当な範囲で要因効果図が描かれているとすれば、要因効果図から読み取れることはおおよそ2つです。一つは「ある要因と測定結果が直線的な関係にあるか」。もう一つが、さきほどから述べている「どの要因が測定結果に及ぼす影響が大きいか」です。

これらを説明するために、図3の要因効果図をご用意しました。図3では、要因A、要因B、

要因 C の 3つの要因の影響を受ける仮の測定を考えて、その結果を要因効果図として描きました。

要因 A に対する要因効果図の現れ方が、測定においてはよく見られます。つまり、ある条件を変えていくと、測定結果がおおよそ直線的に変化するというものです。ピペットの場合でも、ほとんどの要因に対して、測定値は直線的に変化していました。

一方、要因 B に対する測定結果の変化は、直線的とは言えません。しかも、この場合、もっとも大きな影響を持つ要因 A と比べて、無視できない程度の大きさで変化しているように思えます。このため、単なる偶然の誤差のためにこのような形になったというのは考えにくいというわけです。このように、測定誤差を考えた場合、ひとつの直線に乗っているようには見えないように効果が表れるというのは、測定をする立場からすると、ちょっとやっかいです。非直線性の効果というのをうまく考慮できるほど、計量管理の手法はよく発展していないからです。

全く対処がないわけではないですが、できるだけ余計な面倒は避けたいものです。この場合、最終的に測定結果に与える要因 B の影響が要因 A の影響に比べて十分小さくなるようにすれば、非直線だろうが、直線だろうが、いずれ大した問題ではないということになります。このため要因 B のばらつき範囲が狭まるように、うまく実験条件を設定・制御してあげるということを最初に考えるべきでしょう。

要因 C は要因 B と同じように、非直線的な変化のようにも見えますが、測定には誤差があることを考えれば、あるいは、横一直線というようにも見えなくはないと思います。測定の誤差に対して、要因効果が無視できないかどうかは、統計学的には分散分析という手法で調べられます^{注2)}。この場合は、いずれにしても要因 C のばらつきが測定結果に与える影響は、要因 A の

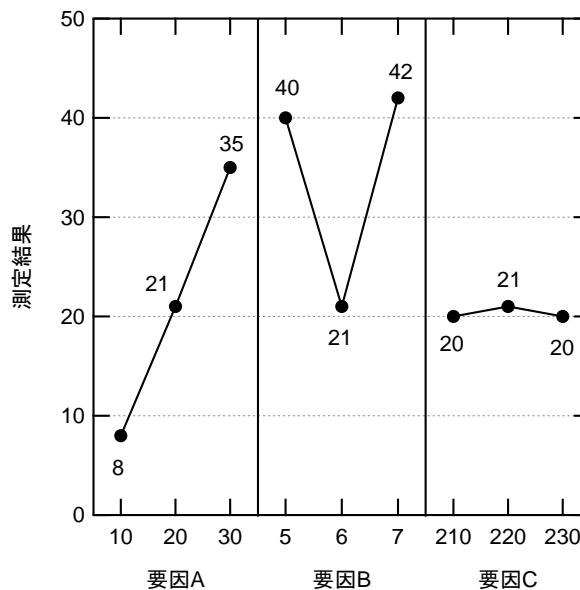


図3 要因効果図の例

それに比べて無視できそうです。このようにそれぞれの要因が及ぼす影響の傾向と大きさを知ることが出来るのが、要因効果図です。

要因効果図が最も役立つのは、どの実験条件をどの程度設定・制御するのがよいかを探るためのヒントを与えてくれるものです。あまりにギチギチの実験条件を決めてしまうと、効率が悪いですし、かといって、無視できないほどのばらつきが予想外に発生する実験は好ましいものではありません。元々、要因効果図は品質工学と呼ばれる分野で、製品設計のために使われていたものですが、それを実験条件の設計のために使ってあげようというわけです^{注1)}。

さて、要因効果図から感度係数と呼ばれる値を計算することがあります。感度係数とは、測定結果の変化の大きさを、要因の変化の大きさで割った変化率のことです。これは、要因 A のように、要因に対して測定結果が直線的に変化しているとき、影響の大きさを定量的に知るために求めるものです。要因 A の場合には、要因 A が $30 - 10 = 20$ 変化する間に、測定結果は $35 - 8 = 27$ だけ変化していますから、感度係数は $27/20 = 1.35 \approx 1.4$ となります。

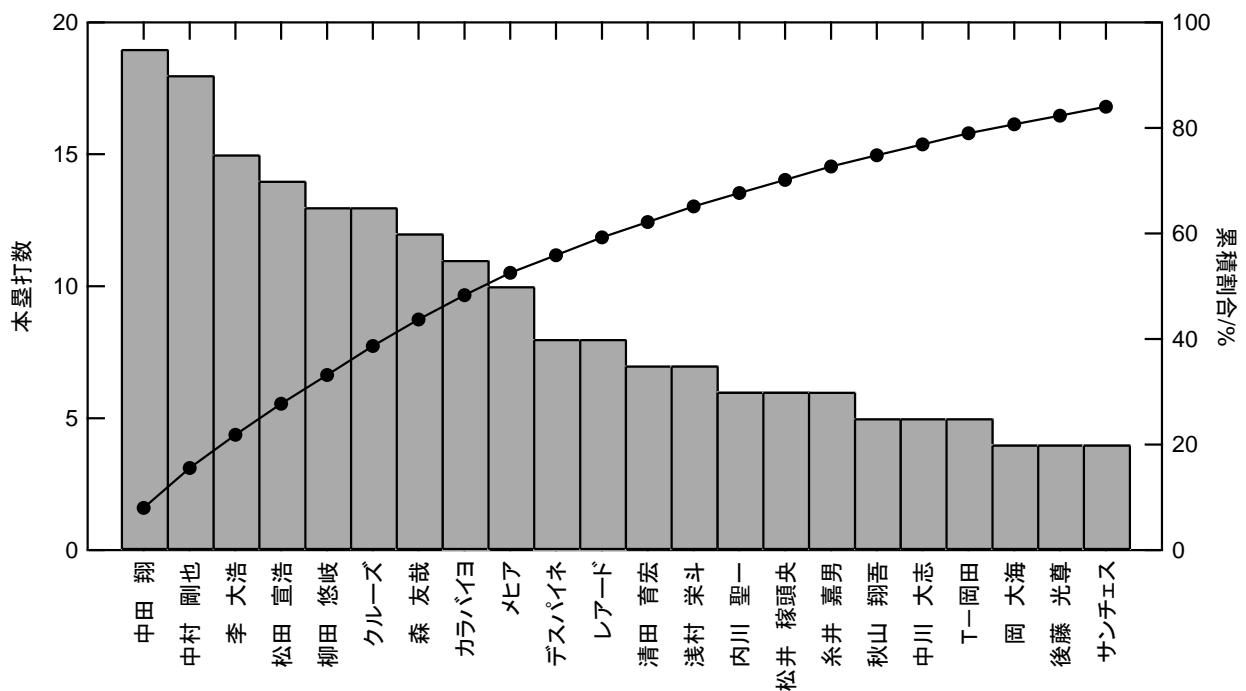


図4 日本プロ野球パシフィック・リーグ・2015年シーズンの6月9日試合終了時点での本塁打（ホームラン）数のパレート図。上位22人まで。

ちなみに、これは直線の傾きに相当します。この感度係数は、測定の不確かさを評価する際に、非常に重要です。次章にも登場しますので、その際に感度係数の役割を確認しましょう。

3. 2 要因効果図の見せ方

要因効果図を描画する際に気をつけたいのは、読むときと同じで、横軸の幅が大きくとられ過ぎていたり、小さくとられ過ぎていたりしなかつたということです。特定の要因だけを非現実的に幅広くとすることは、特別な目的がなければ、お勧めできません。

ある要因が現実的な状況において、どのくらいばらつくか？ということを考えるときには、前回エラーバーのところでお話した標準偏差を使うのが便利です。前回お話したように標準偏差とは「普通のずれ」のことを意味します。また、標準偏差の2倍は、なかなかない大きな

ずれに相当します。

これを踏まえて、標準偏差の1倍～2倍程度の範囲が現実的なばらつきの範囲であろうということになります。このあたりの範囲の大きさを選んで、要因効果図を描くとよいと思います。

その際、標準偏差でも、その1.5倍でも2倍でもよいですが、すべての要因について、範囲を決める係数として同じ倍数を選べるならば、要因効果図の価値はより高まることとなります。縦軸の直接的な比較に意味が出てくるからです。ただ、それが現実的でない場合もあるでしょうし、おおよその傾向を読み取るのには、値を揃えることはそれほど意識することはないかも知れません。

4. パレート図の見方と見せ方

4. 1 パレート図の見方

一般的には、パレート図というのは、図4に示すようなものです。これは2015年6月9日時点での、日本プロ野球パリーグにおける本塁打のパレート図です。ここには、ふたつの異なるグラフを重ねて描いてあります。一つは棒グラフ、もう一つは折れ線グラフです。

棒グラフについては、縦軸は左側になります。横軸は選手名であり、その名前の上の棒グラフの長さから、どれだけの本塁打を打ったのかが分かります。この棒グラフは一種のヒストグラムではありますが。通常のヒストグラムと違うのは、横軸が数字ではなく選手の名前という数字では表せないラベルになっており、そのラベルは縦軸の値が大きい順に並んでいるということです。

折れ線グラフの縦軸は右側になります。ある選手に対応するポイントは、該当選手とその選手より本塁打を多く打った選手の全本塁打の合計を、全ての本塁打数で割った累積割合です。2015年シーズン6月9日まで中田翔選手は19本、中村剛也選手が18本の本塁打を打っており、パリーグの全本塁打数は238本です。 $(18+19)/238=0.16$ から、16%が中村選手までの累積割合となるわけです。この場合、最後のサンチェス選手の項目までの累積割合はおおよそ85%というところですから、残り15%の本塁打は、ここに出てきていない選手が打ったということになります。

このパレート図は、物事が偏って生じていることを説明するのに使います。「パレートの法則」というのを聞いたことがある方もいらっしゃるかも知れません。「ある集団のごく一部の要素によって、その集団の生み出す影響のほとんどが説明できる。」という法則です。ある集団の「ごく一部」を20%、影響の「ほとんど」を80%に置き換えて、80:20の法則などと呼ばれることもあります。

パリーグの一軍には各チーム25人の登録選手があり、6チームありますから、合計 25×6

=150人の選手がいます。このグラフには22人の選手の結果が載せてあります。つまり、 $22/150=15\%$ の選手が、さきほど述べた通り85%の本塁打を打っているということですから、80:20の法則がなかなか当てはまっている例と言えましょう。

品質管理の分野では、このパレート図は顧客からの苦情や不良の発生原因などを突き止め、効率的な対応を行うために使われます。不良発生の原因は無数にあるようにも思えますが、そのうちの上位20%に対応することで、80%の不良を抑えることができるというわけです。化学測定においても品質管理や顧客対応は重要でしょうから、このような一般的な使われ方をしたパレート図の意味するところは理解していただくとうよいと思います。

4. 2 (不確かさ評価での) パレート図の見せ方

前節では、一般的なパレート図の使い方を紹介しました。ここでは、アメリカ機会学会の規約[参考文献2]で紹介された、不確かさの評価にパレート図を使う方法について解説します。ここに紹介する方法は今のところ、一般的とは言い難いのですが、しかし、役に立つ手法と思います。

まず、用語の確認から。標準偏差で表されるばらつきを不確かさ評価においては**標準不確かさ**と呼びます。統計学で標準偏差と呼んでいるものを、計量学においては標準不確かさと呼ぶことにするということです。日本語ではリンゴと呼んでいるものを、英語ではアップルと呼ぶという程度の話で、本質的に同じです。

ある物体Yの長さ測定において、3つの不確かさの要因(室温、測定者、繰り返し)があるとします。これについて、要因効果図を描いた場合に図5のようになったとします。

この図の横幅は、3つの要因とも±標準不確

かさ (= 標準偏差) の範囲で取っているものとしましょう。そうすると、最も影響が大きいのは測定者によるずれと分かります。室温の影響は測定者の影響の半分程度のように見えます。また、繰り返しの影響は無視してもよいかと思えるくらい小さいということが分かります。

また、長さの室温のずれに対する感度係数は $0.10 \text{ mm/}^\circ\text{C}$ と分かります。測定者と繰り返しのずれに対する感度係数は、両方とも 1 ということも分かります。

これらの結果を分かりやすくまとめるのに、表 1 に示すようなバジェット表と呼ばれるものを使用することがしばしばあります。

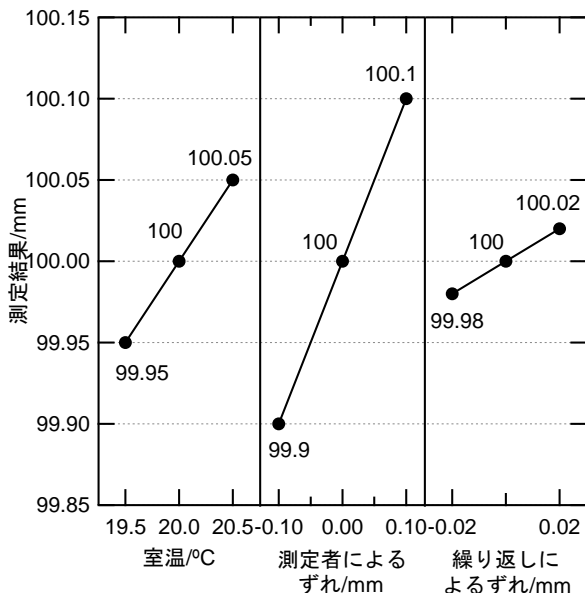


図 5 物体 Y の長さ測定の要因効果図

この表の中で変化した標準不確かさというのは、例えば室温のずれによる標準不確かさの単位は $0.50 \text{ }^\circ\text{C}$ であり、これは、知りたい物体 Y の長さの不確かさにはなっていません。これを変換する役割を負っているのが、感度係数です。感度係数を $0.50 \text{ }^\circ\text{C}$ にかけることにより、物体 Y の長さの不確かさに変換しているのです。さて、ここで新しく出てきたのは、**合成標準不確かさ**です。これは何かというと、3つの報告された標準偏差をもつばらつきの要因があっ

表 1 物体 Y の長さ測定のバジェット表

要因	標準不確かさ	感度係数	変換した標準不確かさ
室温のずれ	$0.50 \text{ }^\circ\text{C}$	$0.10 \text{ mm/}^\circ\text{C}$	0.05 mm
測定者によるずれ	0.10 mm	1	0.10 mm
繰り返しのずれ	0.02 mm	1	0.02 mm
合成標準不確かさ			0.11 mm

た場合に、それらを足しこんで得られる新しい値の標準偏差ということです。すなわち、この場合、「室温のずれ」、「測定者によるずれ」、「繰り返しのずれ」という 3つの要因のずれを合わせ込んだ、総合的な長さの不確かさのことを言います。

これを計算するために、どうしたらよいかというと、以下の不確かさの伝ば則を使います。

$$u_{\text{合成}} = \sqrt{u_{\text{室温}}^2 + u_{\text{測定者}}^2 + u_{\text{繰り返し}}^2}$$

ここで、 $u_{\text{合成}}$ が合成標準不確かさ、 $u_{\text{室温}}$ が変換後の室温のずれによる標準不確かさ、同じく、 $u_{\text{測定者}}$ および $u_{\text{繰り返し}}$ は測定者と繰り返しのずれによる標準不確かさです。ここでのポイントは 2乗して足して平方根を取るということで、要因が 3つ以外の場合でもやり方は同じです。

(なぜ 2乗して足すのか? ということは疑問でしょうが、あまり簡単に説明できることでもありませんので、詳細は参考文献 2 をご覧ください^{注 3)}。)

この 2乗して足すということは極めて重要です。さきほど「室温の影響は測定者の影響の半分程度のように見えます。」と申しました。しかし、要因効果図で捉えられたこの半分という比率は、不確かさには直結しません。というのは、要因効果図で見て、50%の影響がある要因は、不確かさ評価においては、 $0.5 \times 0.5 = 0.25$ か

ら 25 %程度の寄与しか与えないからです。

このようなことを視覚的に理解する上で、パレート図が役に立つと思います。この場合のパレート図は、以下の手順でグラフを作っていきます。

- ①横軸には、各不確かさ要因を要因効果図で見、影響の大きい順にとります。
- ②縦軸には、変換した標準不確かさの2乗をとり、棒グラフにします。
- ③必要に応じて、累積割合の折れ線グラフを描きます。

実際にグラフにしてみると、図6のようになります。

このようにして見ますと、率直に言って、室温の影響も、測定者の影響に比べれば、それほどではないということが、一目で分かります。また繰り返しの影響が極めて小さいということも、より強調される結果となります。

このようなことは、要因効果図やバジェット表では視覚的に確認することが出来ません。要因効果図は試験条件をどのように絞り込むかには非常に役に立ちます。その一方で、絞り込まれた条件下でどのようなばらつきの原因があるかよく把握したいときは、パレート図の定番となるわけです。

さきほども述べた通り、一般的な手法ではないですが、ある特定の不確かさ要因が極めて大きい影響があるということを言いたいときには、ぜひ使ってみてください。

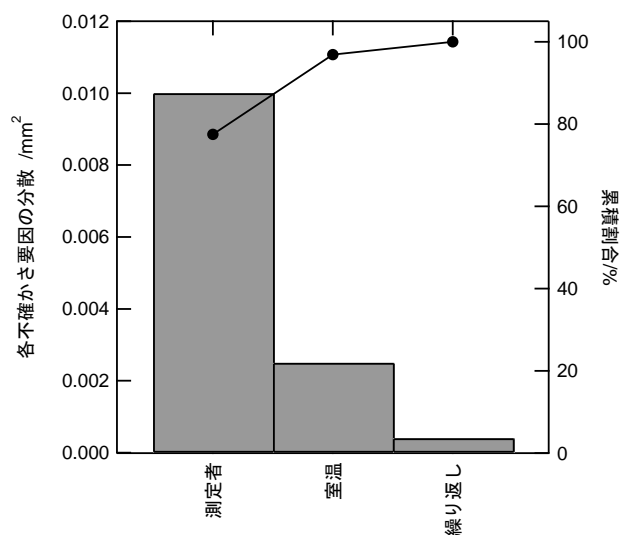


図6 物体 Y の長さ測定の不確かさ評価のためのパレート図

注1) 品質工学においては、要因効果図には2種類のものがある、ここで示したのはそのうちのひとつです。もう一つは、固定された実験条件で繰り返し測定を行い、その標準偏差などのばらつきを縦軸にとるものです。

注2) 分散分析に興味のある方は参考文献3「4 分散分析」を参照して下さい。

注3) なぜ二乗するかに興味のある方は参考文献3 p.43「2.8 誤差・不確かさの伝播則」を参照して下さい。

参考文献

1. E. Batista *et al.*, *NCSLI Measure J. Meas. Sci.*, 10(1) (2015) 60.
2. ASME PTC 19.1:2005 Test Uncertainty、アメリカ機械学会(ASME).
3. 田中秀幸著、「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

★ 次回は、箱ひげ図と（ユーデンプロットを含む）散布図について説明します。

平成 27 年度通常総会報告

平成 27 年度標準物質協議会通常総会が、平成 27 年 7 月 24 日 16 時から化学物質評価研究機構本部大会議室で開催されました。千葉会長はじめ会員 17 名、オブザーバー 6 名（1 名当日欠席）の合計 23 名の参加がありました。また、委任状が 6 名の会員から提出され、事務局より出席者と委任状出席者の合計 23 名であり過半数に達した旨の確認が行われ、総会が成立するとの宣言がありました。次いで、千葉会長が議長を務め、平成 26 年度総会の議事録の確認が行われ、議事番号の修正を行った後、承認されました。また、事務局から議事録署名人に中丸氏（ガステック）及び横山氏（住友精化）の指名がありました。その後、事務局から平成 26 年度の事業報告並びに収支決算書について説明が行われ、監査人の大類氏（高千穂化学工業）及び片倉氏（関東化学）から会計処理が適正に行われていたとの報告がありました。

事業報告では、会報（第 68 号、第 69 号及び第 70 号）の発行、CCQM-NMIJ シンポジウム（食品の規制に係わる化学分析と標準物質の役割）に支援したこと、標準物質協議会の見学会を実施したこと、外部委員会への委員派遣状況等が

報告されました。

平成 27 年度事業計画案については引き続き会報を発行すること、見学会を開催する方向で検討することなどが提案され承認されました。平成 27 年度予算書については特に問題は無く、承認されました。

人事については、規約第 12 条及び第 13 条に基づき、藤川氏（関東化学）が片倉氏（関東化学）の後任の理事として就任すること、それ以外の役員は、平成 26 年 7 月から平成 27 年 6 月までの役員の再任が承認されました。また、「久保田正明 名誉会員（前会長）への「顧問」の委嘱について」の提案があり、承認されました。また、顧問への交通費等支給のための基準の見直しが承認されました。さらに、会員への各種連絡方法についても、従来の郵送からメールによる配信とすることが了承されました。

以上をもって 17 時に閉会しました。

（事務局 四角目）



<総会の様子>

編集後記

やっと梅雨があけ、暑い季節がやってきました。皆さま いかがお過ごしでしょうか。

会報第 71 号をお届けいたします。

編集担当となり、1 年が経過し 2 年目となりました。まだ不慣れではありますが、引き続き頑張っまいるたいと思いますのでよろしくお願いいたします。

今井様には、測定結果の信頼性を確保するための国際的ルールとそれに関する国際文書類の整備状況、関連して標準物質に関わる最近の動向についてご紹介いただきました。特に不確かさに関する国際文書 GUM の改訂の動きについて注視したいと思います。



(写真は、埼玉県宮代町に咲くノウゼンカズラの花です。)

城野様には、測定値から何が見えるかについて、2 回目として要因効果図、パレート図について分かりやすく解説していただきました。次号も楽しみにしたいと思います。

平成 27 年 7 月 24 日には、例年より 1 か月程度遅くなりましたが総会が開催されましたので、その概要をお届けしました。

引き続き、皆様からのご寄稿をいただきたく、よろしくお願い申し上げます。

(四角目)

〒345-0043

埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地

一般財団法人化学物質評価研究機構内

標準物質協議会 事務局 四角目和広

Tel. 0480-37-2601 Fax. 0480-37-2521

E-mail shikakume-kazuhiro@ceri.jp