

会報

2015・11
第 72 号

Japan Association of Reference Materials

目次

- | | |
|-----------------------|----|
| 1. 放射能分析用認証標準物質の開発 | 1 |
| 2. 化学計測に役立つ『データの見える化』 | 13 |
| 3. 編集後記 | 19 |

放射能分析用認証標準物質の開発

東京都市大学 平井昭司

1 はじめに

2011年3月11日の東日本大震災にともない発生した福島第一原子力発電所での原子炉事故により放射性物質は、環境に広く飛散し、環境汚染や農水畜産物汚染となり、国民生活の様々な側面に大きな影響を与えてきた。そのため、住環境に降下した放射性物質からの放射線の被ばく線量の評価や農水畜産物などに取り込まれた放射能強度（放射能）の評価が緊急の課題として起こってきた。特に、土壌などの環境試料や食品となる農水畜産物中の放射性物質の量すなわち放射能を精確に、かつ、迅速に測定することが社会的ニーズとして沸き起こった。

信頼性高い放射能測定は、SI単位にトレーサビリティのある標準線源あるいは認証標準物質で校正された測定装置を使用することが必

須であるとともに、測定試料と類似した物性の認証標準物質との測定比較により日常的な測定精度の確保すなわち妥当性の検証が重要となってくる。しかしながら、多くの分析機関では、放射能測定の基準として（公法）日本アイソトープ協会頒布の校正用体積標準線源やIAEA（国際原子力機関）製作の放射能標準物質等を利用して信頼性の確保を図ってきたが、これら線源や標準物質の供給が追いつかない不足の事態になってしまった。そのため、一部の分析機関ではこのような標準線源や標準物質を使用しないで測定していたので、分析値への信頼性が薄らぐ懸念を生じさせていた。この放射能測定用の認証標準物質が世界的に非常に少ない状況を鑑み、このような要求に応えられる認証標準物質を広く社会に供給できるように、日本分析化学会は新たに認証標準物質を開

発する企画を実行した。

放射能分析用の認証標準物質の開発にあたっては、対象とする放射性物質を半減期の長い核種 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 及び ^{40}K に限定した。これらの核種のうち、 ^{40}K 以外は今回の事故由来に基づく核種で、 ^{40}K は天然の放射性核種である。また、候補標準物質となる試料は、人工の放射性核種を添加するのではなく、今回の事故で環境に飛散した放射性物質で汚染された環境試料及び農水畜産物を対象とするように選択した。試料の選択については、入手に様々な障害があり、より入手が容易なところ及び要求度の高いところから手掛けた。その結果、土壌、玄米、牛肉、大豆、しいたけ及びコモンカスベ（魚類）を対象試料として、認証標準物質の開発を行った。認証値の決定は、JIS Q0035（ISO ガイド 35）の規格に準拠し、国内の実績ある 10 数の大学、研究機関、民間の分析機関による共同試験により実施された。

放射能分析用認証標準物質の開発は、最初に日本分析学会独自に 2012 年 6 月に土壌認証標準物質の供給を、次いで同年 8 月に科学技術振興機構の「先端計測分析技術・機器開発プログラム放射線計測領域」の支援を受けて玄米認証標準物質の頒布を、さらに 2013 年 3 月に牛肉認証標準物質（高濃度）、6 月に大豆認証標準物質（低濃度）、9 月に大豆認証標準物質（高濃度）、2014 年 1 月に牛肉認証標準物質（低濃度）、3 月にしいたけ認証標準物質（低濃度）、10 月にしいたけ認証標準物質（高濃度）、2015 年 3 月に魚類認証標準物質（肉部・骨部）を開発し、約 4 年間で総計 10 種類の認証標準物質を頒布してきた。いずれの標準物質も ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 及び ^{40}K の放射能濃度を認証してきたが、魚類認証標準物質のうち魚骨部の標準物質についてはこれらの核種以外に ^{90}Sr の放射能濃度も認証した。その開発プロセスの概略について以下に解説する。

2 候補標準物質の作製

認証標準物質を作製するまでの全体の工程を図 1 に示す。試料収集から滅菌までの工程は、主に試料を均質に作製する技術的な工程であり、その後の工程は認証値を決定する統計的な数値を取り扱う工程である。

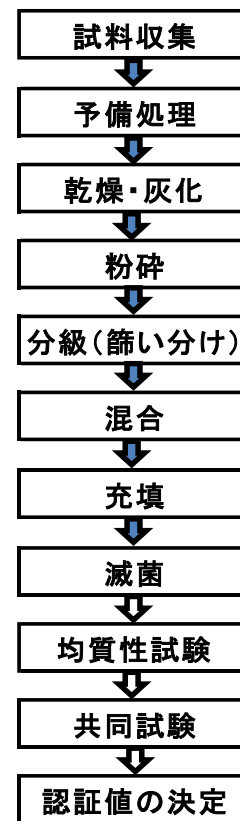


図1 標準物質作製までの工程

【試料収集】

最初に行った工程は、開発計画に従い試料収集を行うことであるが、放射性物質で汚染された環境物質及び農水産物を集め、その利用を行った。開発した標準物質の種類と作製に使用した質量を表 1 に示す。牛肉及びしいたけについては、汚染された試料以外に非汚染の試料も放射能濃度調整のために利用した。特に、汚染したしいたけは、すでに乾燥していたことと放射能濃度が非常に高かったため、高濃度及び低濃度の標準物質作製に希釈用に非汚染しいたけ

表1 標準物質作製に要した原材料の質量

種類	質量 kg
土壌	86
玄米	120
牛肉	100(100+25*)
大豆	240
しいたけ	36(2+34**)
魚類 (コモンカスベ)	511

*非汚染牛肉
**非汚染しいたけ

を用いた。牛肉は、低濃度標準物質だけに使用した。各種の標準物質の作製の順番は、試料収集の容易さ、標準物質利用の緊急性、分析上の難易性などを考慮して標準物質を作製した。

【予備処理】

予備処理は、玄米及び大豆を除いた他の試料について行い、分析上問題となる雑物の除去や試料形態（牛肉：できるだけ赤味の箇所を選択及び細断）を揃える操作を行った。牛肉の細断は、ミートチョッパーを用い、ミンチ状にした。また、コモンカスベについては、特別な許可のもと採取した試料を蒸気で加熱し、頭部、内臓部、尾部を廃棄し、肉部と骨部を分割する操作

を行った。分割後の試料質量を表2に示す。

【乾燥・灰化】

予備処理を行った各試料は、表2に示される条件で乾燥あるいは灰化を行った。牛肉については凍結乾燥を行うとともに、しいたけについては乾燥を行わなかった。

【粉碎】

乾燥・灰化後の粉碎は、玄米を除いて全ての試料について行った。土壌についてはアルミナボールミル、牛肉についてはフードプロセッサ、大豆及び魚類の骨部についてはフードミル、しいたけ及び魚類の肉部については家庭用製粉機を使用して粉碎等を行った。

【分級（篩い分け）】

その後粉碎等された試料を電動振動篩い分け器にかけて表2に示される粒径幅の試料を確保した。篩い分けで所定の粒径より大きな試料は再度粉碎・篩分けを行った。これらの操作は、機器の容量制限により複数回行っているため、最後にまとめて混合を行った。なお、玄米については粉碎を行わないので、最初に混合をしたのち、篩い分けをし、粒径の小さ過ぎるもの(< 1 mm)を排除した。

表2 標準物質作製に要した乾燥・灰化条件及び篩い分け条件

種類	質量 kg	乾燥・灰化	篩い分け 粒径
土壌	86	35 °C・24 h	63 μm~250 μm
玄米	120	105 °C・24 h	粒状(≥1 mm)
牛肉	100(100+25*)	-35 °C・7 d	フレーク状(≥4.75 mm)
大豆	240	105 °C・24 h	≤1 mm
しいたけ	36(2+34**)	—	63 μm~1 mm
魚類・肉部 (コモンカスベ)	164	105 °C・2 d~3 d	63 μm~1 mm
魚類・骨部 (コモンカスベ)	78	500 °C・2 d	63 μm~500 μm

**非汚染牛肉
*非汚染しいたけ

表3 充填した候補標準物質の質量と個数

種類		U8容器*		100 mL容器		1 L容器		小袋		大袋	
		質量 g	個数 本	質量 g	個数 本	質量 g	個数 本	質量 g	個数 袋	質量 g	個数 袋
土壌	50 mm高さ	135.0	255	—	—	—	—	—	—	—	—
	30 mm高さ	80.0	50	—	—	—	—	—	—	—	—
	10 mm高さ	30.0	50	—	—	—	—	—	—	—	—
玄米		—	—	90	300	900	50	—	—	—	—
牛肉	高濃度	—	—	—	—	—	—	50	320	500	300
	低濃度	—	—	—	—	—	—	50	29	500	30
大豆	高濃度	75.0	252	80	125	800	62	—	—	—	—
	低濃度	75.0	298	80	146	800	73	—	—	—	—
しいたけ	高濃度	35.0	280	35	10	350	20	—	—	—	—
	低濃度	30.0		30	50	350	90	—	—	—	—
魚類	肉部	72.0	240	74	45	740	20	—	—	—	—
魚類	骨部	97.0	20	70	71	—	—	—	—	—	—

*: 土壌以外はすべて充填高さは50 mmである。

—: 充填せず

【混合】

混合については試料量が多く、一度に混合できない土壌、しいたけ、魚類・肉部については、拡翼式混合器（容量：100 L）で複数回に分けて混合し、最後にV型混合器（容量：230 L）により全量を混合した。玄米、大豆、魚類・骨部についてはV型混合器（容量：230 L）により一度に混合した。また、牛肉については縦型ミキサー（容量：90 L）により一度の混合を行った。

【充填】

それぞれの混合された試料は、ポリスチレン製のU8容器（外径：50 mm、高さ：65 mm）（土壌用）、ポリプロピレン製のU8容器（外径：50 mm、高さ：63 mm）（大豆・しいたけ・魚類用）、褐色ガラス製100 mL容器（瓶）、褐色ガラス製1 L容器（瓶）、ポリエチレン製小袋（チャック付き多層フィルムラミネート袋）あるいはポリエチレン製大袋（チャック付き多層フィルムラミネート袋）に分けて充填した。充填した質量と個数を表3に示す。U8容器に試

料を充填する際には容器の移動等により充填高さがさほど変化しないように充填した試料の上面にポリスチレン製の中蓋とその上にポリスチレン製のクッションボールを複数詰め、上蓋をした。特に、U8容器への充填は、充填高さが50 mmになるように調整をし、また試料質量も正確に量り入れた。

【滅菌】

充填した試料は候補標準物質となるので、土壌以外すべて放射線照射による滅菌を行った。玄米、大豆、しいたけ及び魚類は、⁶⁰Coのγ線線量率10 kGy/hによる照射を行った。各容器を箱詰めし、前面から1時間と後面から1時間の合計2時間でγ線量20 kGyの照射を行った。また、牛肉は、電子線による照射を行ったが、片面から1回行い、20 kGyの照射を行った。

3 候補標準物質の均質性試験

候補標準物質の均質性試験は、原則的にU8容器の50 mmの高さに充填した試料からラン

表4 ¹³⁴Cs、¹³⁷Cs及び⁴⁰Kの均質性試験の結果

種類		¹³⁴ Cs(604 keV)のγ線ピーク面積			¹³⁷ Cs(661 keV)のγ線ピーク面積			⁴⁰ K(1461 keV)のγ線ピーク面積			個体数 n 本	測定時間 h
		平均値	標準偏差	RSD	平均値	標準偏差	RSD	平均値	標準偏差	RSD		
		カウント	カウント	%	カウント	カウント	%	カウント	カウント	%		
土壌	50 mm高さ	83.0 *	0.9 *	1.1	113.7 *	3.6 *	3.1	433.4 *	23.4 *	5.4	12	4
		82.2 *	1.6 *	1.9	116.8 *	1.4 *	1.2	422.5 *	11.8 *	2.8	6	10~18
玄米		2331.8	56.8	2.4	2838.7	67.2	2.4	68.7	17.2	25.0	12	10
牛肉	高濃度	4326.1	101.1	2.3	6657.1	136.3	2.0	360.2	33.1	9.2	12	10
	低濃度	1426.7	66.7	4.7	2863.6	110.9	3.9	420.2	41.9	10.0	12	12
大豆	高濃度	3859.6	56.5	1.5	6513.9	91.2	1.4	747.8	29.8	4.0	12	10
	低濃度	1395.1	45.1	3.2	2186.1	48.9	2.2	1240.1	61.4	5.0	12	24
しいたけ	高濃度	5009.9	100.4	2.0	11967.7	171.0	1.4	878.1	35.3	4.0	12	24
	低濃度	3011.9	61.8	2.1	6224.5	205.3	3.3	1218.6	59.2	4.9	12	48
魚類	肉部	3141.4	67.1	2.1	8609.3	183.9	2.1	982.1	41.2	4.2	12	24
魚類	骨部	10827.6	224.6	2.1	31185.9	476.6	1.5	3908.2	69.0	1.8	10	24

*:放射能濃度Bq/kg RSD: 相対標準偏差

ダム性を考慮して10本あるいは12本を抜き取り、均質性試験を行った。玄米及び牛肉は100 mL 容器及び小袋からランダムに抜き取り、U8 容器に高さが50 mm になるように充填し、均質性試験を行った。なお、U8 容器への移し替えにより、数g程度が元の容器に残存した。すべての種類において均質性試験は、認証する放射性セシウム (¹³⁴Cs、¹³⁷Cs) と天然の核種 ⁴⁰K を対象に行ったが、⁴⁰K はγ線測定する環境にも存在することにより、試料によっては不確かさが大きくなることが予測されたので、K 元素(土壌については Mn、Cu、Zn について実施) を対象とした化学分析をも併行して行った。また、魚類骨部の ⁹⁰Sr の均質性試験は、候補標準物質の試料量が少ないことと、分析の労力があまりにも大きいため Sr 元素を対象とした化学分析をも行った。

表4には¹³⁴Cs、¹³⁷Cs及び⁴⁰Kのγ線測定による均質性試験をした結果を表す。土壌だけは各核種での放射能濃度で示しているが、他の試料はγ線スペクトロメトリーにより得られた対象とするγ線ピーク面積(カウント)で示している。また、表中の数値は平均値、標準偏差、相対標準偏差(RSD)である。なお、土壌については均質性試験に要した時間が、4hと他に比べて短かったため、参考として10h~18hの長時間測定を行った。この均質性試験の結果に

より¹³⁴Csと¹³⁷CsとのRSDが数%であることから¹³⁴Csと¹³⁷Csの均質性が全体的には確保できていることが確認できた。⁴⁰Kについては多くのRSDは5%前後であったが、いくつかの試料においては10%を超えるものもあった。この理由としてはγ線を測定する環境中にも⁴⁰Kが存在することと、試料中に含まれる⁴⁰Kの量がさほど大きくないことのためγ線スペクトルにおいて影響が現れたと思われる。

表4は瓶内標準偏差及び瓶間標準偏差を合わせた標準偏差で表されているが、瓶内標準偏差と瓶間標準偏差を区別して表したのが、表5である。ここに示された三つの標準偏差は百分率(%)であり、 s_{b+r} は測定値の標準偏差あるいは相対標準偏差(RSD)で、 s_r は併行精度あるいは瓶内標準偏差であり、放射能測定においては相対計数誤差に等しく、 s_{bb} は瓶間標準偏差あるいは均質性標準偏差で、 $s_{bb}^2 = s_{b+r}^2 - s_r^2$ の関係式が成り立つ。この式は、併行精度が全体の標準偏差より小さいとき成り立つが、表5においては便宜的に s_{bb}^2 の値がマイナスになった場合マイナスの符号を外し、平方根を求め、その値にマイナスの符号を付している。マイナスの付いている候補標準物質は二種類で、¹³⁴Csだけである。¹³⁴Csも¹³⁷Csも化学種的にCsであり、どちらかの核種だけが特異的な挙動をすることがないと想定すれば、両核種間の s_{bb} の値の

表5 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 及び ^{40}K の均質性試験からの評価

種類		^{134}Cs			^{137}Cs			^{40}K		
		標準偏差	併行精度	瓶間標準偏差	標準偏差	併行精度	瓶間標準偏差	標準偏差	併行精度	瓶間標準偏差
		s_{b+rr} %	s_r %	s_{bb} %	s_{b+rr} %	s_r %	s_{bb} %	s_{b+rr} %	s_r %	s_{bb} %
土壌	50 mm高さ	1.06	1.64	-1.25	3.12	2.01	2.39	5.40	4.16	3.44
	1 mm高さ	2.81	2.10	1.15	2.35	1.70	1.63	4.31	3.36	2.70
玄米		2.44	2.07	1.28	2.37	1.88	1.45	24.99	12.07	21.88
牛肉	高濃度	2.34	1.52	1.78	2.05	1.23	1.64	9.20	5.30	7.50
	低濃度	4.68	2.65	3.85	3.87	1.87	3.39	9.97	4.88	8.70
大豆	高濃度	1.46	1.61	-0.67	1.40	1.24	0.65	3.98	3.66	1.57
	低濃度	3.23	2.68	1.81	2.24	2.14	0.65	4.95	2.84	4.06
しいたけ	高濃度	2.00	1.41	1.42	1.43	0.91	1.10	4.01	3.37	2.17
	低濃度	2.05	1.82	0.94	3.3	1.27	3.04	4.90	2.9	3.9
魚類	肉部	2.14	1.78	1.18	2.14	1.08	1.84	4.20	3.19	2.73
魚類	骨部	2.07	0.96	1.84	1.53	0.57	1.42	1.77	1.6	0.75

s_{b+rr} : 測定値の標準偏差、相対標準偏差(RSD)

s_r : 併行精度、瓶内標準偏差(計数誤差)

s_{bb} : 均質性標準偏差、瓶間標準偏差、 $s_{bb}^2 = s_{b+rr}^2 - s_r^2$

大きな方を均質性の指標とみることとする。 ^{40}K を除いて全ての候補標準物質での ^{134}Cs も ^{137}Cs についての s_{bb} の値は数%であることから作製した候補標準物質は均質性が確保されたことを実証できた。

【化学分析による元素分析】

放射性核種による均質性試験では、前述したように放射性セシウムの均質性は確保されたものの、 ^{40}K の γ 線測定の結果からは放射性セシウムよりは環境放射能の影響で悪い結果となった。均質性試験の参考としてこの環境放射能の影響が現れない元素分析を行った。その大前提としては天然に存在する ^{40}K の同位体存在度はどの試料においても一定であるということと、 ^{40}K を含有するKの元素が試料内で均質であれば、その試料内に含まれている他の元素の均質性も確保できるという想定のもとに、一部の候補標準物質については含有する元素濃度を化学分析した。その結果を表6に示す。対象とする試料は放射性セシウムを測定した容器から一部抜き取り元素分析したものや、別容器から試料を採取して分析を行った。分析は試料を溶液化したのち、ICP-AES (ICP発光分光分析法)により行った。同一容器からの採取

はそれぞれ2回あるいは3回抜き取り、分析を行った。

分析結果から分散分析を行い、相対的な瓶間標準偏差 s_{bb} (%)を算出するとともに、これに基づく均質性の不確かさ u_{bb} を導出した。これらの数値の算出方法は、各標準物質の開発成果報告書に記載されているので、参考にしてほしい。表5の中で ^{40}K の均質性が悪い玄米及び牛肉について表6のKの均質性(瓶間標準偏差 s_{bb})をみるとかなり小さな数値となっている。このことは γ 線スペクトロメトリにおける環境に存在している ^{40}K の影響が大きく現れていることになり、化学分析の値で均質性を評価した方がよいことを暗示している。また、他の試料については ^{40}K の値が数%とさほど悪くなくても化学分析のKの値はより小さく、Kを分析していなく他の元素の数値でも小さくなっている。このことは試料全体で均質性が確保されている証になると思われる。特に、魚類骨部での ^{90}Sr の均質性評価は製作した試料量が少ないことからSrで評価するとともに、主成分元素となるCaについてでも評価し、均質性が確保されていることを明らかとした。

表6 化学分析による均質性評価

種類	土壌			玄米		牛肉(高)	しいたけ(高)	しいたけ(低)	魚類肉部	魚類骨部		
	元素	Mn	Cu	Zn	K	P	K	K	k	K	Sr	Ca
分析回数(個数・繰返し数・試料量)	6本・2回(0.5g)			12本・2回(0.5g)		10袋・3回(10g)	12本・2回(0.1g)			12本・2回(0.25g)	12本・2回(2g)	
瓶間標準偏差 s_{bb} (%)	0.47	1.90	0.74	1.34	1.15	5.45	1.76	1.58	4.46	0.48	0.42	
均質性の不確かさ u_{bb} (%)	0.77	1.61	0.92	1.33	1.42	5.45	2.31	1.58	3.37	0.48	0.42	

4 共同試験

各候補標準物質の均質性が確保されていることが明らかになったので、表7に示される国内の信頼性ある機関による共同試験（共同分析）を行い、その報告値から認証値の決定を行った。共同試験においては原則的にU8容器での分析を行い、牛肉については各機関でU8容器に充填して分析をしてもらった。いずれの試料についても測定時にはU8容器の充填高さを測定し、高さ補正等をお願いした。

測定結果の報告については、分析値以外にも詳細な測定条件、例えば測定時間、注目する核種の γ 線エネルギーでの光電ピーク面積、バックグラウンド面積、測定機器の名称・性能、 γ 線エネルギー校正する標準線源の種類、 γ 線エネルギー校正の方法、放射能換算の方法など多くの情報を提供してもらった。特に、 ^{90}Sr の報

告については前処理法を含めて詳細な手順の情報の提出をお願いした。

【トレーサビリティ】

放射能測定における計量トレーサビリティは、参照標準としてどのようなものを利用したかによって決定されるが、多くの機関において日本アイソトープ協会製の校正証明書付き多核種の体積標準線源を利用して行われた。一部の機関では日本アイソトープ協会製の校正証明書付き非密封線源・短核種標準線源、海外の校正証明書付きの標準線源、認証放射能標準物質、K化合物(^{40}K の同位体存在度が不変)などを利用して行われた。その一例として魚類候補標準物質を各機関で測定するときの計量トレーサビリティ体系を図2に示す。図中のNMIJは、国立研究開発法人産業技術総合研究所の一領域をなす計量標準総合センターでわが国の国

表7 共同試験に参画した機関名と機関数

共同試験の参画機関	土壌	玄米	牛肉(高)	牛肉(低)	大豆(高)	大豆(低)	しいたけ(高)	しいたけ(低)	魚類	魚類(^{90}Sr)
東京都市大学工学部	○	○	—	○	○	○	○	○	○	—
東京都市大学原子力研究所	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
明治大学理工学部	○	○	○	—	○	○	○	○	○	—
京都大学原子炉実験所	○	—	—	○	○	—	○	○	○	—
東京大学アイソトープ総合センター	—	—	○	—	○	○	○	○	○	—
(大共)高エネルギー加速器研究機構	○	○	—	○	—	—	—	—	—	—
放射線科学センター	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(財)日本分析センター	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(公社)日本アイソトープ協会	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
(財)日本食品分析センター	—	—	○	○	○	○	○	○	○	—
(独)放射線医学総合研究所	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
(独)産業技術総合研究所	○	○	—	—	—	—	—	—	—	○
(独)日本原子力研究開発機構	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(独)農業環境技術研究所	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
エヌエス環境株式会社	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
株式会社環境総合テクノス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
日本ハム株式会社中央研究所	—	—	○	○	○	○	○	○	○	—
茨城大学	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
広域水圏環境科学教育研究センター	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
金沢大学理工研究域物質化学系	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
国立医薬品食品衛生研究所	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
気象研究所	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
福島県原子力センター	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
茨城県環境放射線監視センター	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
(一財)九州環境管理協会	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
(独)水産総合研究センター	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
中央水産研究所	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
株式会社化研	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○
参画機関数	12	12	12	13	14	13	14	14	14	14

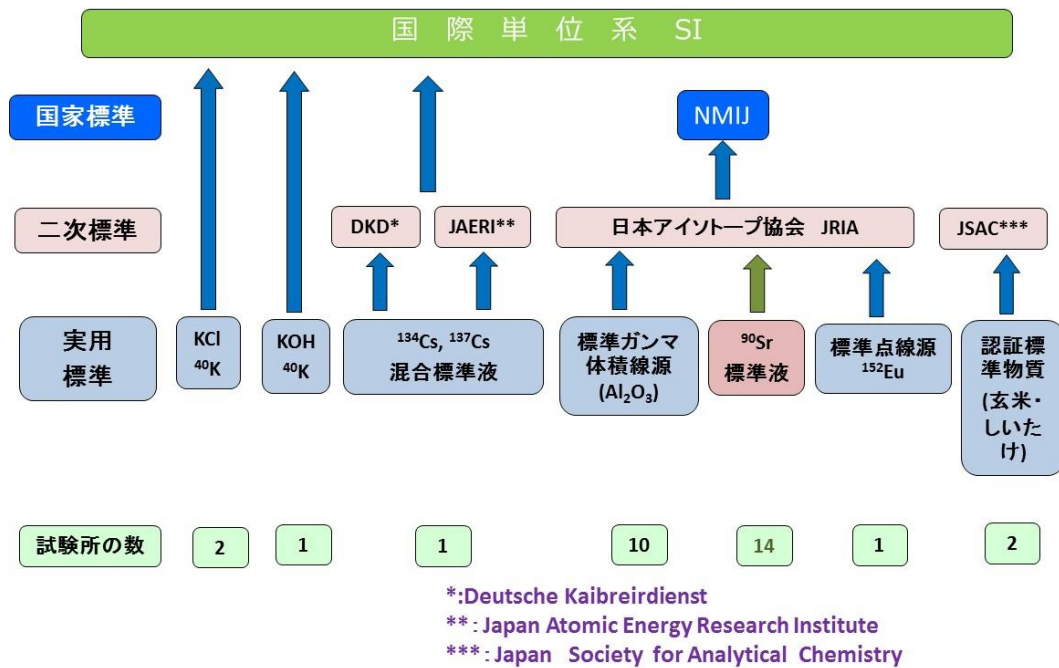


図2 魚類候補標準物質を測定する際の各機関での計量トレーサビリティ体系

家標準を司っている。

【共同試験の結果】

各機関から報告された各核種の放射能濃度に基づき平均値 (Bq/kg)、標準偏差 (Bq/kg)、相対標準偏差 *RSD* (%)、相対標準不確かさ *u* (%) を算出した。相対標準不確かさは、相対標準偏差を報告された分析値の数の平方根で除した数値 (共同試験の平均の標準偏差) である。表8に相対標準偏差と相対標準不確かさの値を示す。表から明らかのように全ての候補標準物質で ¹³⁴Cs と ¹³⁷Cs の分析値の相対標準偏差は数 %以内であったが、⁴⁰K 及び ⁹⁰Sr については 10 %あるいは 20 %程度のばらつきがあることがわかった。

【不確かさ】

共同試験による不確かさは、主に4つの標準不確かさからの合成で構成され、それぞれは、①候補標準物質が有する均質性の不確かさ、②各試験機関が行うγ線スペクトロメトリーにおける検出効率の不確かさ、③U8容器に充填された試料の自己吸収補正の不確かさ及び④

共同試験に伴う報告された数値のばらつき (室内再現標準偏差) に基づく不確かさである。表9には共同試験による不確かさ、すなわち相対合成標準不確かさを示している。

①均質性の不確かさは、表5に示される瓶間標準偏差 *s_{bb}* で評価するが、試料内においては ¹³⁴Cs も ¹³⁷Cs も偏析がないとするとこれらのうち *s_{bb}* の値が大きい方をもって、標準不確かさの値とした。また、一部の候補標準物質では ⁴⁰K は前述したようにバックグラウンドにも ⁴⁰K の存在があり、ばらつきが大きく現れる要因となっているので、表6に示される化学分析のKの均質性 *u_{bb}* を標準不確かさの値にした。②信頼性高いγ線スペクトロメトリーを行うには必ずトレーサビリティのとれた線源あるいは標準物質、化学物質を用いなければならない、そこには不確かさが付いた校正証明書、認証書あるいは核データが付帯されているので、この値から各機関の相対標準不確かさを見積もり、これらを二乗平均し、その平方根を検出効率の標準不確かさとした。

表8 共同試験による4核種の相対標準偏差及び相対標準不確かさ

種類	¹³⁴ Csの放射能濃度		¹³⁷ Csの放射能濃度		⁴⁰ Kの放射能濃度		⁹⁰ Srの放射能濃度		
	RSD %	<i>u</i> %	RSD %	<i>u</i> %	RSD %	<i>u</i> %	RSD %	<i>u</i> %	
土壌	5.60	1.62	4.65	1.35	3.86	1.11	—	—	
玄米	4.29	1.24	4.59	1.33	11.99	3.79	—	—	
牛肉	高濃度	4.75	1.37	4.14	1.19	9.18	2.65	—	—
	低濃度	4.27	1.23	4.86	1.40	7.57	2.19	—	—
大豆	高濃度	3.77	1.01	3.14	0.84	4.95	1.32	—	—
	低濃度	5.24	1.45	4.46	1.24	4.39	1.22	—	—
しいたけ	高濃度	3.42	0.91	2.27	0.61	6.25	1.67	—	—
	低濃度	6.08	1.62	5.49	1.47	4.70	1.26	—	—
魚類	肉部	5.66	1.51	3.81	1.02	5.44	1.45	—	—
魚類	骨部	4.28	1.43	2.79	0.93	3.22	1.07	18.60	4.65

RSD: 相対標準偏差 *u*: 相対標準不確かさ

表9 認証標準物質の相対合成標準不確かさ

種類	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K	⁹⁰ Sr
	<i>u_c</i> (%)	<i>u_c</i> (%)	<i>u_c</i> (%)	<i>u_c</i> (%)
土壌	3.47	3.27	3.19	—
玄米	3.26	3.21	4.80	—
牛肉	高濃度	3.45	3.37	8.28
	低濃度	4.80	4.48	9.57
大豆	高濃度	2.84	2.77	3.29
	低濃度	3.44	3.35	4.83
しいたけ	高濃度	3.26	3.17	3.91
	低濃度	4.36	4.29	3.76
魚類	肉部	3.67	3.48	4.09
魚類	骨部	3.40	3.21	2.74
				5.27

表10 決定された認証標準物質の認証値

標準物質 種類	番号 JSAC	¹³⁴ Cs		¹³⁷ Cs		⁴⁰ K		⁹⁰ Sr		認証基準日 年/月/日 0時00分00秒	
		認証値 Bq/kg	<i>U</i> (<i>k</i> =2) Bq/kg	認証値 Bq/kg	<i>U</i> (<i>k</i> =2) Bq/kg	認証値 Bq/kg	<i>U</i> (<i>k</i> =2) Bq/kg	認証値 Bq/kg	<i>U</i> (<i>k</i> =2) Bq/kg		
土壌	0471, 0472, 0473	85.3	± 5.9	115	± 8	396	± 25	—	—	2012/2/1	
玄米	0731, 0732	141	± 9	210	± 13	75	± 7	—	—	2012/6/1	
牛肉	高濃度	0751, 0752	174	± 12	297	± 20	276	± 46	—	—	2012/11/19
	低濃度	0753, 0754	63	± 6	106	± 9	283	± 54	—	—	2012/11/19
大豆	高濃度	0764, 0765, 0766	190	± 11	345	± 19	613	± 40	—	—	2013/2/1
	低濃度	0761, 0762, 0763	37.1	± 2.6	68.2	± 4.6	619	± 60	—	—	2013/2/1
しいたけ	高濃度	0774, 0775, 0776	225	± 15	533	± 34	633	± 50	—	—	2013/12/1
しいたけ	低濃度	0771, 0772, 0773	99	± 9	233	± 20	707	± 53	—	—	2013/12/1
魚類	肉部	0781, 0782, 0783	62	± 5	196	± 14	349	± 29	—	—	2014/11/1
魚類	骨部	0784, 0785	141	± 10	445	± 29	783	± 43	11.5	± 1.2	2014/11/1

③試料と参照標準とは多くの場合、ジオメトリー、組成、密度等が異なることが多い。そのため検出効率に対する自己吸収補正を行う必要が出てくる。最近の γ 線測定装置ではこれらの要因を補正するプログラムを有し、その相対不確かさは1%以下となっているので、今回一律に1.00%を自己吸収補正の不確かさとした。なお、魚類骨部の ^{90}Sr の分析では、 γ 線スペクトロメトリーでなく他の放射能分析法であり、参照標準との比較により求めるので、検出効率に対応する不確かさはない。④共同試験に伴う不確かさは、報告された数値の平均の標準偏差で表8の u の値が標準不確かさである。

5 認証値の決定

開発した標準物質の認証値は、共同試験による分析値の平均値とそれに伴う不確かさにより決定された。認証値の不確かさは一般に包含係数 $k=2$ の拡張不確かさで表示されるので、表9での値から算出をし、その結果を表10に示す。開発した認証書には表10に示された数値以外に室間標準偏差（共同試験により報告された数値の標準偏差）が記載されているが、ここでは省略する。決定された認証値の放射能濃度は、すべて認証基準日における数値である。

また、ここには示さないが、共同試験をした機関数が少なく認証値とはならなかった、土壌認証標準物質に ^{90}Sr 、 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu の放射能濃度及びPu同位体比が参考値として認証書及び成果報告書に記載されていることを付記する。

6 認証標準物質の利用

開発した認証標準物質の利用は、放射能分析にとって重要な要素技術の一つであり、 γ 線スペクトロメトリーにおける試料の密度効果の検証には複数の認証標準物質を必要とする。そのため、分析試料と密度が類似した認証標準物質を試料と同一形状の容器に同一体積（同一高さ）になるように充填し、 γ 線測定を行う必要

がある。表11に示されるように開発した認証標準物質の密度は、 $0.30\text{ g/cm}^3\sim 1.35\text{ g/cm}^3$ と幅広い密度分布をしているので、 γ 線測定における自己吸収の補正に利用することができる。

表11 認証標準物質の密度

種類	密度 g/cm^3
土壌	1.35
玄米	0.90
牛肉	0.4
大豆	0.75
しいたけ	0.30
魚類 肉部	0.74
魚類 骨部	0.97

7 おわりに

2011年3月の原発の事故に伴い信頼性ある放射能分析に欠かせない認証標準物質の開発に日本分析化学会は火急の使命を受けて放射能標準物質作製委員会を立ち上げ、最初に土壌認証標準物質を作製した。次にわれわれの食に欠かせない玄米の全量検査に間に合わせるため2012年8月には（独法）科学技術振興機構の研究成果事業で採択された「放射能環境標準物質の開発（チームリーダー：葉袋佳孝教授（武蔵大学）」の成果として作製した。その後、牛肉、大豆、しいたけ、魚類と総計10種類の認証標準物質を2015年3月までに作製した。すべての認証標準物質の ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 及び ^{40}K の放射能濃度を認証したが、さらには魚類骨部については分析が困難な ^{90}Sr の放射能濃度を認証した。

これら認証標準物質を活用しての測定結果の妥当性の検証は、信頼性ある放射能分析には欠かせなく、認証標準物質はわれわれの生活の安全・安心をもたらすものと確信する。なお、認証標準物質の認証書及び成果報告書の詳細は、日本分析化学会のホームページ <http://www.jsac.or.jp/srm/srm.html> に記載されている。

最後に、認証標準物質を開発するにあたり共同試験を実施していただいた各機関に深謝するとともに、開発した認証標準物質の外観を図3に示す。



土壤（粉末状）



玄米（粒状）



牛肉（フレーク状）



大豆（粉末状）



しいたけ（粉末状）



魚類
肉部（粉末状）



魚類
骨部（灰状）

図3 開発した認証標準物質の外観写真

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

前々回から、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。今回は箱ひげ図と散布図というグラフについて説明したいと思います。

5. 箱ひげ図の見方と見せ方

5. 1 箱ひげ図の見方

私事なのですが、3ヶ月ほど前に引っ越しをしまして、それを機に、車中心の生活を改め、自転車で駅から研究所まで通うことにしました。およそ20分の道のりは、晴れていれば、わりと快適です。ちょうどこのくらいの運動が、きっと体には良いのでしょう。…と自分に言い聞かせて、よりハードな運動からは逃げ回っております。

やはり、この通勤方法の弱点は雨風です。雨が厳しいのはもちろん、私はハードコンタクトレンズをしているので、風があると、目が開けられないという状況にしばしばなります。こういうときには、やっぱりバスで通勤かな…と考え直してしまいます。

私の研究所は茨城県つくば市にあるのですが、果たして、つくばではどのくらい強い風が吹いているのでしょうか？先月2015年9月の平均風速を調べることにします。まずは、図1に毎日の平均風速をグラフ上にプロットしてみました。ここで使用したのは、気象庁のウェブサイトの各種データ・資料（参考文献1）から、9月の「つくば（館野）」のデータです。

ここでは、9月全体としては、風速がどのようにばらついたかという統計を取りたいわけですが、図1から平均的にどのくらいの風速で、どの程度のばらつきがありそうかということは今一つつかめません。図にすればよいというものでもなさそうです。

このような場合に、使われるのが、箱ひげ図です。ちなみに英語では、ボックスプロット

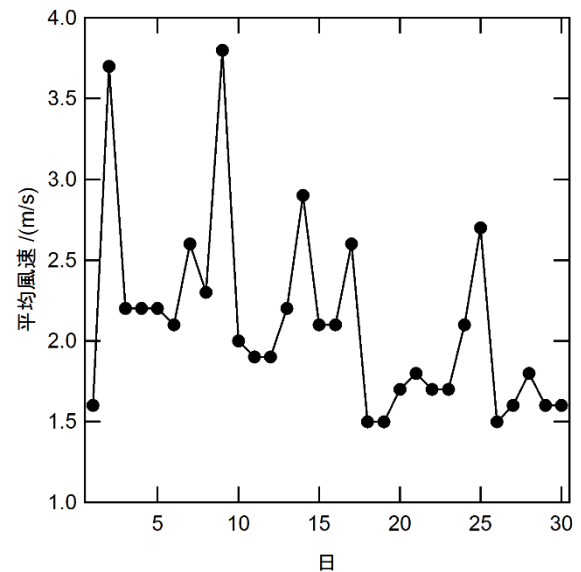


図1 2015年9月のつくばにおける平均風速（参考文献1）

トと言います。図1のデータを箱ひげ図にしたのが、図2です。これがなぜ箱ひげ図と呼ばれているかは一目瞭然と思います。次節に説明するように、箱ひげ図の描き方の流儀は一つではありません。今回は統計分野で有名なフリーソフトであるRのboxplot機能を使って描いてみました。

ひとつひとつの要素を説明しましょう。箱の真ん中の線で表されるものが「中央値」もしくは「メジアン」と呼ばれるものです。これはその値より大きいデータと小さいデータがちょうど同じになる値です。これはこの統計の代表的な値と言えましょう。次に箱に着目します。箱の一番下の値は「25%点」と呼ばれるものです。これは全体のデータの小さい方から1/4の値を示します。また、箱の一番上は「75%点」で定まっており、これは全体のデータの大きい

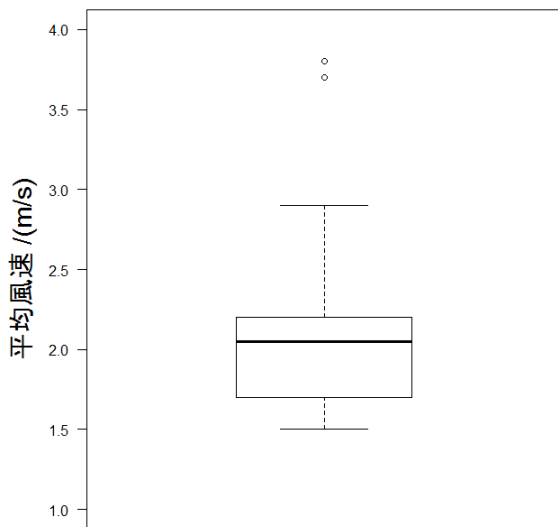


図2 2015年9月のつくばにおける平均風速の箱ひげ図

方から 1/4 の値を意味します。

ひげについて説明します。一般的には、ひげの一番上の点は外れ値を除いた最大値、ひげの一番下の点は外れ値を除いた最小値を意味しています。外れ値とは、他のデータとは何か違うのではないか？と思われるような大きく離れた値のことです。それをどのように求めるかについては次節でお話しましょう。今回のデータでは、2つの大きめの風速の範囲に外れ値があり、それらが白丸で表されています。これらの外れ値を除いた最大の風速がひげの上限となっています。一方、小さめの範囲では外れ値はなく、最小の風速の値がそのままひげの下限となっているというわけです。

こうしてみると、平均風速の統計的な特徴がある程度つかめます。例えば、風速というのは大体 2.0 m/s くらいだと分かります。また、外れ値を除く最大値が 3.0 m/s ですから、このくらいは日常的に起こる風速として受け入れなくてはいけないということも分かります。また、この大体の分布から時に外れるような極めて風の強い日もあると分かります。

このように 25 %点、中央値、75 %点を使ってデータを処理することで、外れ値に強い解析が可能になります。この連載のはじめの回に「標準偏差」を紹介しました。実は、標準偏差は外れた値に強く影響されてしまい、大部分のデー

タが従う傾向をうまく反映できないことがあります。一方で、25 %点、中央値、75 %点は外れ値があってもそれほど大きく値は変わらないと言われていました。その性質を使って、外れ値があるときの解析を可能にしているのです。

このように、日常にはなかなか起きないようなデータが混ざってしまったときに、実は日常的にはどういったばらつきをしているのかということ解析するのに、箱ひげ図は有用な解析方法です。一方、安定的に精度の高い測定を実施されるプロである皆様にとっては、外れ値を含むデータを処理することは少ないかも知れません。もし、今後目にする機会があれば、上のよう理解していただければと思います。

5. 2 箱ひげ図の見せ方

先に述べた通り、化学分析を行う皆様にとって、箱ひげ図を使う機会は少ないかも知れません。ただ、まだ検証が不十分なデータについて、平均や標準偏差などの数字をうかつに出すと、それが独り歩きすることがありえます。そのような事態を避けたいときには箱ひげ図は便利でしょう。

残念ながら、皆様がもっともよく使われているであろう解析ソフトである Microsoft 社の Excel には、箱ひげ図の機能はありません。Excel には、「中央値」、「25 %点」と「75 %点」を求める関数のみが実装されています。まずは、これらを使って、箱ひげ図を描くのに必要なパラメータの計算をする方法を説明しましょう。

ここでは、以下の 7 つのデータから箱ひげ図を描くことを例にします。

1, 5, 6, 7, 8, 9, 15

A 行の 1 列から 7 に上のデータが入っているとすると、Excel では「= MEDIAN(A1:A7)」とすることで、中央値が求まります。上のデータに当てはめると、7 となります。

「25 %点」と「75 %点」を求める関数は、Excel では QUARTILE. INC という関数です。QUARTILE というのは日本語では「四分位数」と訳され、「25 %点」、「中央値」、「75 %点」はそれぞれ第 1 四分位数、第 2 四分位数、第 3 四分位数と呼ばれていることがあります。A 行の 1 列から 7 列にデータが入っている時、「= QUARTILE. INC(A1: A7, 1)」

とすると「25 %点」が求まります。また、「=QUARTILE.INC(A1: A7, 3)」とすると「75 %点」が求まります。上のデータに当てはめると、「25 %点」と「75 %点」はそれぞれ5.5と8.5となります。

ここで、「25 %点」、「中央値」、「75 %点」の数値をそれぞれ Q_1 、 Q_2 、 Q_3 と置きます。箱の大きさはもちろん、 $(Q_3 - Q_1)$ となります。ややこしいのは、ひげの長さです。もっとも一般的なひげの長さを決める方法は以下の通りです。

- ① 下のひげの上限は Q_1 、下限は $Q_1 - 1.5 \times (Q_3 - Q_1)$ 以上の最小のデータ
- ② 上のひげの下限は Q_3 、上限は $Q_3 + 1.5 \times (Q_3 - Q_1)$ 以下の最大のデータ

上のデータの場合、 $Q_1 = 5.5$ 、 $Q_3 = 8.5$ ですから、下のひげの上限は $Q_1 = 5.5$ です。 $Q_1 - 1.5 \times (Q_3 - Q_1) = 1$ ですから、下限は1以上の最小のデータである1となります。上のひげの下限は $Q_3 = 8.5$ です。 $Q_3 + 1.5 \times (Q_3 - Q_1) = 13$ ですから、上限は13以下の最大のデータである9となります。

さて、「もっとも一般的な」方法とわざわざ申し上げたのは、違う方法もあるからです。しかし、ここでは、あまり深入りしません。何の説明もなければ、上のように理解するのが、普通とっていただいで構いません。

最後に、このひげの範囲から外れたデータを外れ値として、プロットすることになります。上のデータでは15のみが、ひげの範囲から外れています。

さて、Excel では棒グラフと散布図を組み合わせることで、箱ひげ図を描くことが可能です。その手順は付録として、今回の記事の最後にまとめます。描いてみたものを図3に示しておきます。

この箱ひげ図のひげはエラーバーに似ていますが、その性質はやや異なります。もしも、データが正規分布として、十分なデータが数がある場合、箱ひげ図のメジアンからひげの上限までの距離は標準偏差の2.7倍となります。つまり、第1回にお話した標準偏差の2倍より、かなり大きい値になっています。箱ひげ図の解釈においては、その点に少し注意していただきたい

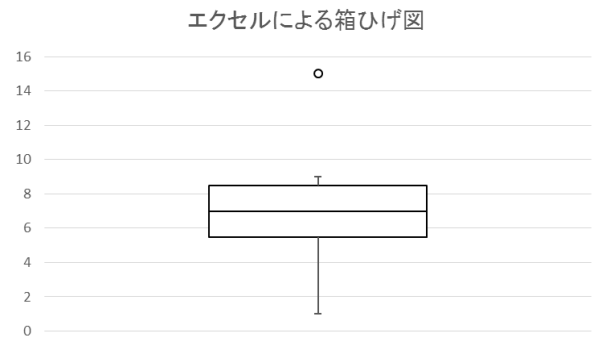


図3 データ(1, 5, 6, 7, 8, 9, 15)の箱ひげ図をMicrosoft社のExcel 2013で書いたもの。描き方は付録参照

いと思います。

6. 散布図の見方と見せ方

6. 1 散布図の見方

散布図は、2つの特性値をプロットしただけのグラフのことです。散布図自体は説明の必要なものではないと思います。しかしながら、あまりにも多くの場面で散布図が使われているために、散布図の意味について、誤解されてしまっている場面に出会います。

ここで、意識していただきたいのは、「因果関係」と「相関関係」です。まずは、図4の(A)と(B)を見てみて下さい。ここには2つの散布図があります。

読者の皆様は標準物質を使って値づけすることには慣れている方が多いと思います。この際、標準の値を横軸、ピーク面積などを縦軸にとったグラフを使います。この一つの例が図4(A)に示したものです。よく直線に乗っているように見えます。この場合、「標準物質の濃度を大きくすることで、ピーク面積を大きくすることができる」と言えます。

これを踏まえて、図4(B)のグラフを見てみて下さい。横軸、縦軸が何かはとりあえず伏せておきましょう。比較的ノイズが大きい気はしますが、一応、直線関係は成り立っているようです注1)。

さて、ここでYの値を大きくしたいとしましょう。このとき、どうしたらよいでしょうか。…「Xを大きくすればよい」とお考えですか？…しかし、残念ながら、そんな簡単な問題では

ありません。 X を大きくしても、 Y は大きくならないのです。

なぜならば、 X は都道府県別の大豆の収穫量(トン)であり、 Y は同じく米の収穫量(トン)

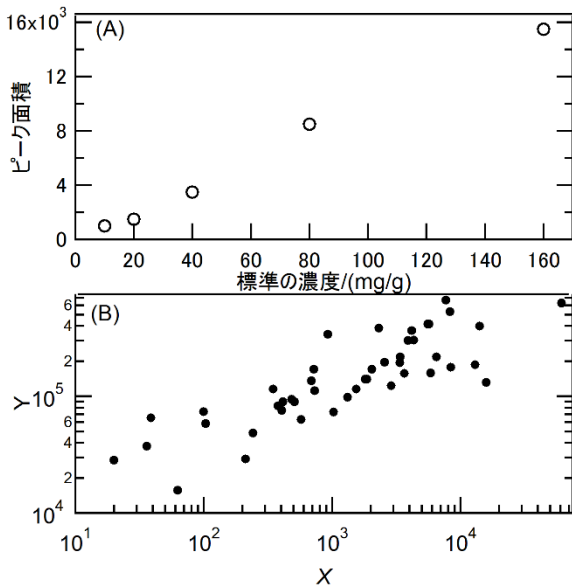


図4 散布図の例。(A)は検量線を引くときの散布図。(B)は本文参照。

だからです(参考文献2)^{注2)}。つまり、「 X を大きくすれば Y が大きくなる」というお考えは、「大豆を植えれば、米が育つ」ということを意味します。もちろん、そんなおかしな話はありません。大豆を植えれば大豆が育ちます。

なぜ、同じ散布図から、こんなにも違う結論が導かれてしまったのでしょうか?これが因果関係と相関関係の違いなのです。最初の標準の濃度とピーク面積の関係は「因果関係」です。というのは、横軸が縦軸の原因になっているからです。(因果関係を表す散布図では、横軸に原因を、縦軸に結果をとって描くべきでしょう。)

一方で、図4の(B)は「相関関係」を表しています。北海道、新潟、秋田、宮城、山形といったいわゆる農業の盛んな地域でいずれの作物も高い収穫量を誇っています。つまり、農業の盛んであるという共通点があるために、直線関係が見えるということです。このことは、どちらかがどちらかの原因になっていることとは大きく異なります。もちろん、縦軸と横軸の値を入れ替えても本質的に違いはありません。

強い因果関係であれば、それは強い相関関係

を意味しますが、逆は成り立ちません。言ってしまうえば、散布図から分かるのは基本的には相関関係だけなのです。散布図だけを頼りに因果関係を導くのはあぶない話で、因果関係に言及するには別の技術的背景が必要でしょう。

しかし、相関関係は役に立たないかと言うと、そうではありません。近年盛り上がりを見せる「ビッグデータ」と呼ばれる話の多くは、相関関係を使って、予測をするということに関わっています。図4(B)の例では、大豆を植えても、米は育ちませんが、ある県の大豆の収穫量が分かれば、米の収穫量もある程度予測がつくということです。「この商品を買った人は、あの商品も買っています」も、同じような原理に基づいていることは想像に難くないでしょう。

これからも、多くの散布図に触れる機会があると思います。それを作った人の意図が、因果関係を見せることにあるか、相関関係を見せることにあるのか、また、その使い方を誤っていないかということ意識していただくと、新しい発見があるかも知れません。

6. 2 散布図の見せ方

散布図の見せ方と言っても、点を打つだけと言え、それだけのことではあります。ただ、そこに、別の要素を付け加えることで、グラフが分かりやすくなることはあるでしょう。例えば、因果関係を見せたいときに、散布図上の点を直線などでフィットしてその直線を合わせて描くことはよくあると思います。

今回は、相関関係のある2つの量について、「他の大部分のデータと同じ相関関係に従っていないデータを見つけ出したい」ときに、役に立つ見せ方についてご紹介したいと思います。ちょっとややこしいかも知れませんが、わりと実用的な問題です。

これは、私どもが技能試験の結果をどのように視覚化するか議論する中で生まれた手法です。技能試験というのは、いくつかの参加者が同じものを測定する試験です。その結果、もし、値が他の参加者と同じならば、その参加者の結果は満足なものでしょうし、そうでないならば、不満足なものとなります。

ときに、技能試験の中で、試料を2種類配ることがあります。化学系の技能試験では、大抵は濃度を変えたものということになります。2

種類の試料を測定することで、その間にある相関関係を見ることができます。

さて、2種類の濃度の違う試料を測定した際に、化学系の測定においては図5のように値がばらつくのが典型的です。これは、それっぽいデータになるように、シミュレーションにより作りだした模擬データです。ただ、ここにプロットされた点だけを見ても、少しその理解は難しいかも知れません。

そこで、このグラフにはだ円を重ねて描いています。このだ円は信頼域だ円と呼ばれるものです。ちなみに技能試験ではこの図のことを「信頼域だ円入りユーデンプロット」と呼んだりします。ユーデンプロットというのは横軸を一つ目の試料、縦軸を2つ目の試料についての測定値を取った散布図のことです。具体的な信頼域だ円の書き方は参考文献3をご覧ください。

このだ円をとび出しているものは、他の大部分のデータと同じ相関関係には従っていないということを示しています。つまり、不満足な結果を与えた参加者を特定して、測定プロセスを改善することを促すために使うことができますというわけです。

技能試験においては、いくつかの参加者が外れ値を報告してしまうことが前提になります。このため、箱ひげ図を描いたときと同じように、外れ値に強い解析をしなくてははいけません。特に、だ円を描くためには、**相関係数**と呼ばれる値を決める必要があります。相関係数は相関の強さを表す係数です。今回は外れた値があることを考慮して特別な方法で計算しました^{注3)}。

相関係数は1より小さいおおきさをもっています。化学測定における技能試験では0.8以上の相関が現れることが多いです。これは強い相関があると言えます。場合によりますが、相関係数の大きさが0.3以下であれば、本当に相関があるのか疑ってみるべきでしょう。相関係数は相関関係を語る上で非常に重要なデータですから、グラフの中やグラフの説明とともに示すことをお勧めします。

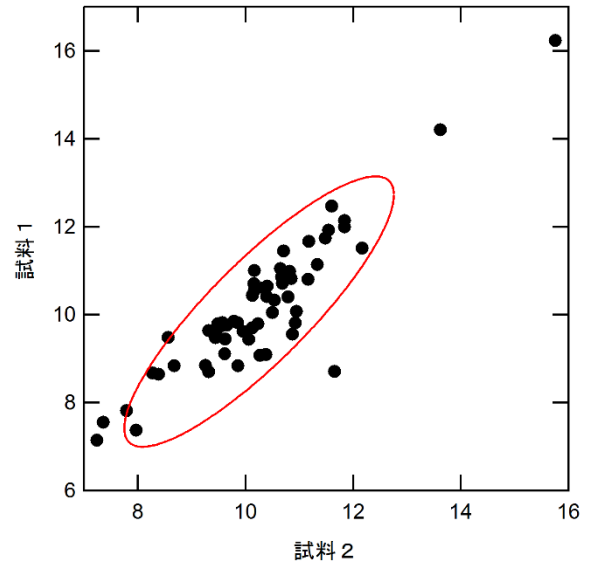


図5 技能試験のダミーデータによるユーデンプロットと95%信頼域だ円。相関係数は0.86。

注1)ただし、対数グラフなので $\log(X)$ と $\log(Y)$ の間の直線関係です。

注2)東京都と沖縄県は両作物とも収穫量が少なく、グラフに描画されていません。

注3)外れた値がないときの相関係数 r は、横軸のデータ x_1, \dots, x_n 、縦軸のデータ y_1, \dots, y_n 、それぞれの平均値を \bar{x} 、 \bar{y} として、

$$r = \frac{(x_1 - \bar{x})(y_1 - \bar{y}) + \dots + (x_n - \bar{x})(y_n - \bar{y})}{(x \text{の標準偏差})(y \text{の標準偏差})}$$

と計算します。

7. おわりに

ここまで、3回に渡って、6つのグラフ化の手法（「ヒストグラム」、「エラーバー」、「要因効果図」、「パレート図」、「箱ひげ図」、「散布図」）についてお話して参りました。近年は、コンピュータによってグラフ化が容易になってきており、また、それを使いこなす能力が求められているとも言えるでしょう。6つのグラフには、それぞれ良い点、悪い点があります。この記事が、それらをよく把握して、適切な「データの見える化」を行うための一助となるよう願っております。

参考文献

1. 国土交通省・気象庁、「過去の気象データ検索」、
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php> (2015年10月29日最終確認)
2. 教えて!全国ランキング 2015 ～都道府県ランキング 日本の統計～
<http://www.japan-now.com/> (2015年10月30

日最終確認)

3. K. Shirono *et al.*, A study on the utilization of the Youden plot to evaluate proficiency test results, *Accred. Qual. Assur*, 18 (2013) 161.

付録 Microsoft Excel 2013 での箱ひげ図の描き方

① データから25%点(Q1)、メジアン(Q2)、75%点(Q3)を計算し、Q1、(Q2 - Q1)、(Q3-Q2)を縦一列にしておく。ひげの長さ(ひげの下限とQ1および上限とQ3からの差)を計算する。外れ値を縦にリストにしておき、その右隣りに外れ値と同じ数だけ「1」を並べておく。

	A	B	C	D	E	F	G
1		1 Q1		5.5 Q1		5.5 外れ値	
2		5 Q2		7 Q2-Q1		1.5	15
3		6 Q3		8.5 Q3-Q2		1.5	
4		7		Q1-1.5*(Q3-Q1)		1	
5		8		Q3+1.5*(Q3-Q1)		13	
6		9		Q1-ひげの下限		4.5	
7		15		ひげの下限-Q3		0.5	

② Q1、(Q2 - Q1)、(Q3-Q2)のデータを積み上げ縦棒のグラフとして描画する。一番下のQ1の棒グラフを選択し右クリック、「データ系列の書式設定」→「塗りつぶし」→「塗りつぶしなし」にする。

③ 一番下のQ1の棒グラフを選択し、「グラフツール: デザイン」→「グラフ要素を追加」→「誤差範囲」→「その他の誤差オプション」→「誤差範囲の書式設定」→「縦軸誤差範囲」の画面で、方向は「負方向」を選択、誤差範囲は「ユーザー設定」として「値を指定」を選択。「負の誤差範囲」にひげの長さ(ひげの下限とQ1の差)の書かれているセルを選択。一番上の(Q3-Q2)の棒グラフについても同様にする。

④ グラフを選択し右クリック、「データの選択」を選び、「追加」を選ぶ。「系列の編集」ウィンドウの「系列値」に外れ値のリストを指定し、追加する。

⑤ 追加したグラフを選択し右クリック、「系列グラフの種類の変更」を選択し、グラフの種類を「組み合わせ」にし、系列4のグラフのみ「散布図」に変更する。

⑥ グラフを選択し右クリック、「データの選択」から、系列4を選択し、「編集」をクリック。「系列Xの値」に外れ値の右隣の「1」を入れたセルを指定する。

⑦ グラフのX軸の目盛りおよび、凡例を削除する。(Q2 - Q1)、(Q3-Q2)の棒グラフ、系列4のプロットについて、「塗りつぶし」および「線」を適宜修正する。

編集後記

暦上は冬となり、インフルエンザも気になるところですが、いまだに暖かく感じる日もあり、寒暖の差で体調を崩している人も見かけます。皆さま いかがお過ごしでしょうか。

会報第 72 号をお届けいたします。

平井様には、放射能分析用認証標準物質の開発内容についてご紹介いただきました。原発関連のニュースがこのところ幾分少なくなっているようにも感じますが、放射能測定の正確さは今後も変わらず重要なテーマの一つであります。信頼性の高い標準物質が私たちの生活の安全・安心に貢献していることを世の中の人々がどの程度気づいているか気になるところです。



(写真は、埼玉県宮代町に咲くコスモスの花です。)

城野様には、測定値から何が見えるかについて、3 回目として箱ひげ図と散布図について分かりやすく解説していただきました。今号で一つの区切りとなりますが、この連載は読者の皆様方が提供するデータの信頼性確保に役立つものと思います。

皆様方のご協力によりまして第 72 号を発行することができました。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