

講義: 実用電子分光講座

「測定の精確さについて」

— JIS の用語, 測定の不確かさ, 共同実験について —

榎村 寛

(株) ジャパンエナジー分析センター

335-8503 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35

E-mail: kasimura@j-energy.co.jp

(1998年5月18日 受理)

近年, 分析をはじめとする評価方法の信頼性を高めることの必要性がますますクローズアップされてきている。しかし, 信頼性を表現する誤差の程度概念は, 分野毎に不整合があるだけでなく, 分析技術者の間においても共通の理解が得られないケースがある。そこで, 本講座では, JIS における正確さや精度を示す用語及び, ISO における計測の精度を示す新しい概念である「不確かさ」(Uncertainty of measurement) について解説する。また, 実際に分析の精確さを求めるために実施される共同実験の実施方法や統計的解析の手法を定めた規格について紹介する。

Accuracy of Measurement

— General Terms of JIS, Uncertainty of Measurement and Inter-laboratory Tests —

H. Kashimura

Japan Energy ARC Co. Ltd

3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335-8503, Japan

E-mail: kasimura@j-energy.co.jp

In recent years, the reliability of analysis has been attracted in attention. However, a general idea of analytical error is not consistency with every fields. We has sometime come across the hard understanding situation for the accuracy of measurement. This paper describes the general terms concerning of accuracy of measurement in JIS and uncertainty of measurement in ISO. I also refer to the Standards for inter-laboratory tests.

1. はじめに

近年, 分析法をはじめとした種々の評価法の信頼性の向上及びその明確化の要求が各方面で強くなってきている。この背景に

は, 以下のような点が上げられる。

- 1) 製品等の高度化 (スペック幅の縮小, 製品の高純度化等)。
- 2) 商品やサービスの流通の国際化 (分析

法をはじめとした種々の評価法が非関税障壁となってしまう可能性がある)。

- 3) 環境保全, 製造物責任, 医薬品の安全性等の要求の強まりとその国際化。
- 4) ISO9000 や試験所認定システムからの要請。
- 5) 分析法をはじめとした種々の評価法を専門とする検査・分析会社の発展及び評価業務のアウトソーシング化。
- 6) 機器分析の発展を中心とした分析方法の変化。
- 7) 熟練分析技術者の減少。

この評価法の信頼性向上のねらいは, 分析技術等の発展による誤差の減少及び, 分析技術者の教育訓練や分析過程の管理による誤差の程度の減少や安定化である。そのためには, まず誤差の程度を明確に, しかも, 分析技術者以外にも理解できるように定量化することが必要となる。

しかし, 現実には, 誤差の程度を明確に定量化することは, 困難である場合が多い。それだけではなく, 誤差の程度が分野毎に異なっており, 混乱している状況にある。分析値を必要としている依頼者や分析値利用者との間に誤解が生じるだけでなく, 分析技術者間においてすら共通の理解が得られないケースも多い。

本講座では, JIS における正確さや精度を示す用語について解説する。また, 誤差の程度を示す概念の混乱から ISO においては, 計測の精度を示す新しい概念である「不確かさ」(Uncertainty) が提唱された。そこで「不確かさ」について紹介する。

さらに, 実際に分析の精確さを求めるために実施される共同実験の実施方法や統計的解析の手法を定めた規格について紹介する。

2. 誤差の程度 of 概念

2.1 かたよりとばらつき

実際の分析において, 分析値には, ばらつきとかたよりが総合した状態で誤差として現れるため, その両者を定量的に区別することは困難である。しかし, 概念としては, 明確に区別する必要がある。

図1にばらつきとかたよりの概念を示す¹⁾。μは母平均, μ_Sは真値, σ_Mは標準偏差を表している。

同一試料を多数繰り返して分析し, その分析をヒストグラムにプロットしていくと, その形は, 正規分布に近づく。この時の, 標準偏差がばらつきに対応し, 母平均と真値とのずれがかたよりとなる。

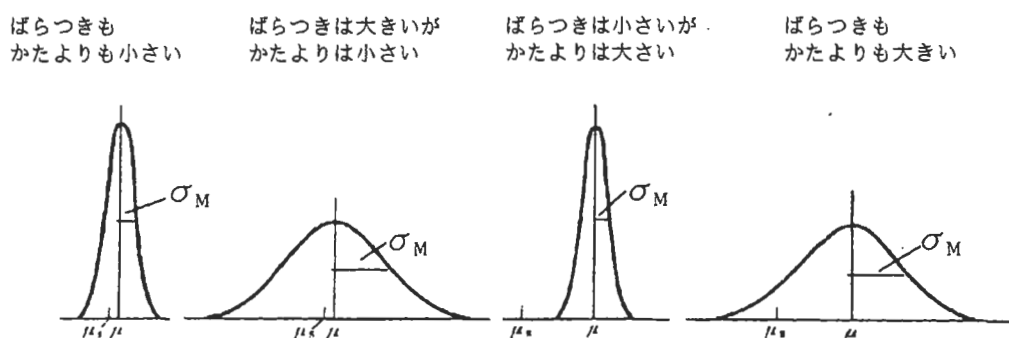


図1 かたよりとばらつきの概念

一般に、化学計測の分野では、実験的に求めた誤差は、ばらつきに対応する場合がほとんどであり、かたよりを明確に定量化することは困難である。標準物質の認証等において、統計的な手法によりその標準値を決定することもあるが、間接的に真値を推定しているにすぎない。また、その場合にも、真値の推定と同時に、ばらつきの程度を明らかにする必要がある。

ばらつきとかたよりは、偶然誤差と系統誤差といわれるように、その発生原因が異なっていることが多い。分析方法を評価し、技術的改善を行う場合に、定性的にでもかたよりとばらつきを区別して捕らえることが改善のアプローチを明確にすることになる。

2.2 精度 (ばらつきの程度) の表し方

実際に、実験的に求められる誤差は、精度 (ばらつきの程度) に対応する量である場合が多い。

これらは、表1に示すように表すのが一般的である²⁾。

なおJISでは、許容差 (n=2) を用い、

ISO では、標準偏差を用いて表す場合が多い。

表1 精度の表し方

表し方	記号	計算式
範囲	R	$X_{\max} - X_{\min}$
不偏分散	V	$\Sigma (X_i - \bar{X})^2 / (n-1)$
標準偏差	σ	\sqrt{V}
標準偏差*)	$\hat{\sigma}$	R / d_n
変動係数	CV	$\sigma / \bar{X} \times 100 (\%)$
許容差	D_n	$\sigma \times D_n (0.95)$

*)正確には、範囲よりの標準偏差の推定値

2.3 分析の誤差を示す用語

誤差の程度を論議する場合、混乱が見受けられるが、その原因の一つに、分析の誤差を示す用語の不統一がある。JIS で用いられているこれらの用語を表2にまとめた。個々のJISにおいて、また、年代が変わると用語が変化し、統一的に用いられていないことが分かる。さらに、「精度」の様に同じ言葉が異なる概念を示す場合もあり注意が必要となる。

なお、ISO では、国際計量用語 (VIM:1993 ISOのガイド) においては、precisionを

表2 JISにおける分析等の誤差を表す用語

	Z 8 4 0 2		Z8103	Z8101	K0211
	分析試験 許容差通則		計測用語	品質管理用語	分析化学用語
	1991	1974	1990	1981	1987
真値との差	誤差 error	誤差 -	誤差 error	誤差 error	誤差 error
ばらつきの程度	精度 precision	精度 precision	精密さ precision	精度 precision	精度 precision
かたよりの程度	真度 trueness	正確さ accuracy	正確さ accuracy	正確さ accuracy	正確さ accuracy
両者の総合の程度	精確さ accuracy		精度 -		信頼性 reliability

注：国際計量用語 (VIM:1993) の翻訳は、accuracyを「正確さ」としている。

ばらつきの程度, accuracy を両者の総合の程度と定義している. しかし, trueness という言葉は, 定義されていない (かたよりの程度に対応する用語について trueness を含め, 筆者は確認できなかった). 一方 ISO 3534-1:1993 (統計用語と記号 part1) 及び ISO 5725-1:1994 (計測方法及び結果の正確さ part1) では, JIS Z8402-1991 と同様の定義を行っている.

3. 測定の「不確かさ」について (uncertainty of measurement)

3.1 GUMの発行

誤差の程度を表す用語については, 国内においても混乱が生じているが, 国際的にも同様である. そこで, CIPM (国際度量衡委員会) は, 1980年に誤差の程度を示す, 新しく, あらゆる計測の分野で統一された概念の作成を提唱した. その結果, ISO (国際標準化機構), IEC (国際電気標準会議), BIPM (国際度量衡局), IFCC (国際臨床化学連合), IUPAC (国際純正及び応用化学連合), IUPAP (国際純正応用物理連合), OIML (国際法定計量機関) の7国際機関の共同編集の ISO ガイドが1984年に発行された. これが, 計測における不確かさの表現ガイド (Guide to the expression of uncertainty in measurement 略して GUM) である. その後 GUM は, 1993年に改訂され現在の形になっている.

また, 1996年には, 翻訳が出版され³⁾, 日本においても uncertainty の論議がなされるようになった.

3.2 測定の「不確かさ」の定義

測定の「不確かさ」は, 以下のように定

義されている.

測定の「不確かさ」とは, 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る.

注: 1. このパラメータは, 例えば標準偏差 (又はそのある倍数) であっても, あるいは信頼水準を明示した区間の半分の値であってもよい.

2. 測定の不確かさは一般に多くの成分を含む. これらの成分の一部は一連の測定の結果の統計分布から推定することができ, また実験標準偏差によって特徴づけられる. その他の成分は, それもまた標準偏差によって特徴づけられるが, 経験又は他の情報に基づいて確率分布を想定して評価される.

3. 測定の結果は測定量の値の最良推定値であること, 及び, 補正や参照標準に付随する成分のような系統効果によって生ずる成分も含めた, すべての不確かさの成分はばらつきに寄与することが理解される.

すなわち, 真の値を想定せず, ばらつきの程度を定量化する概念である. JIS Z8402の精度 (precision) とほぼ同じと考えてよい. よって「測定の結果の不確かさは, 必ずしも測定結果が測定量の近くにある可能性の標識であるわけではない」.

3.3 合成標準不確かさ

不確かさは, ばらつきのパラメータであるので, 標準偏差により示すことができる (この標準偏差で示した不確かさを特に標準不確かさ standard uncertainty という). また, 分散の加法性 (伝播則による2乗和

方式)により合成することが可能である(この合成された不確かさは、合成標準不確かさ (combined standard uncertainty) とよばれる。

分散の加法性を式で示せば、以下のようになる。

$$\sigma_T^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2$$

σ_T : 総合精度 (標準偏差)

σ_n : 個別要素の精度 (標準偏差)

分析作業は、いくつかの独立した、異なる要素作業の組み合わせであり、この合成標準不確かさの考え方に合致する。例えば以下のような要素を合成することになる (ICP 発光分光分析法の場合)。

合成標準不確かさ =

$$\sqrt{(\text{分析サンプルのばらつき})^2 + (\text{秤量のばらつき})^2 + (\text{前処理のばらつき})^2 + (\text{全量フラスコの容量のばらつき})^2 + (\text{ICP-AES の出力ばらつき})^2 + (\text{標準溶液の濃度のばらつき})^2 + (\text{作業者によるばらつき})^2 + (\text{日間のばらつき})^2 + (\dots)^2}$$

この合成標準不確かさの考え方は、実際に不確かさの値を報告する際にも、不確かさのすべての要素を列挙し、それらがどのように評価されたかを完全に記載することが推奨されており、不確かさの概念の重要

な柱となっている。

しかし、現実には、全く要素が異なり、独立したばらつきを持つ、分析サンプルのばらつきと分析操作によるばらつきを分けて算出することは困難である。また、独立した操作の組み合わせによって成り立つ分析操作において個別操作毎の不確かさを求めることは、技術的にできない場合が多い。そこで、厳密に実際の化学計測分野に適用できるかは、疑問である。しかし、考え方としては、重要であり、実際の不確かさの値を求める際にも有用である。

3. 4 不確かさの2つの評価方法

GUM において、2つの標準不確かさを評価する方法が示されている。表3にその分類を示す。

分析の場合、タイプAに相当する厳密な意味での繰り返し測定は、不可能な場合が多い (分析操作自体は繰り返せるが、サンプルのばらつきが無視できなかつたり、厳密に測定位置を再現できなかつたり、分析位置に変化が起こつたりする。また、実際には、コスト、時間的な制約から数多い繰り返し分析は、困難な場合が多い)。そこで、タイプBの評価方法が主流となる。

タイプBの評価方法は、けしてタイプA

表3 「不確かさ」の評価方法の分類

タイプ	概念	求め方
タイプA	一連の観測値の統計解析による不確かさの評価方法	一連の繰り返し観測から算出される分散より求める
タイプB	一連の観測値の統計解析以外の手段による不確かさの評価方法	繰り返し観測から求められない項を含む。例えば、以前の測定データ、該当材料や機器の挙動特性の知識、経験、構成その他の成績書に記載されたデータ等

に比べ劣っているとはいえない(タイプAにおいて繰り返し数が小さい場合などでは、かえってタイプBの方が合理的な場合も有り得る)。しかし、評価に当たっては、きちんとした技術的な知識及び経験を基にした判断が必要となる。

3.5 不確かさの報告

不確かさの値の定量的な報告は、拡張不確かさや標準偏差等を用いて行われる。

拡張不確かさとは、合成標準不確かさに $k=2\sim3$ (包含係数) を乗じた量である。いわば、測定の信頼限界を示すことになる ($k=2$ で 95%, $k=3$ で 99%信頼限界)。 $k=2$ が標準的である。

特に、このように記述しなければならないといった決まりはないが、以下のような表記が推奨されている。

$y \pm U$ (k) (単位)

y : 推定値, U : 拡張不確かさ,
 k : 包含係数

y (u) (単位)

y : 推定値, u : 合成標準不確かさ
この場合は、 $y \pm u$ の記述は、避けることが好ましい

また、不確かさの値のみでなく付帯する情報も報告することが求められている。その情報とは、以下のような項目である。

- a) 実験観測と入力データから測定結果とその不確かさを計算するのに用いられた方法。
- b) 不確かさのすべての成分を列挙し、それらがどのように評価されたか。

c) 必要に応じてデータ解析の重要な各段階を容易に追跡でき、また報告された結果の計算を独立に繰り返すことができるように、そのデータの解析方法。

d) その解析に用いられたすべての補正と定数及びそれらの出所。

3.6 不確かさをめぐる問題点

以上、不確かさについてその概要を紹介したが、不確かさの考え方を実際の化学計測例に適用することには、いくつかの問題がある。その問題点を以下に示す。

(1) 分析をはじめとする化学計測の分野においては、これまで述べてきたように厳密に不確かさの手法を用いることが不可能である。

また、実際に不確かさを適用した例がほとんどないため、参考となるものがない。GUM では、いくつかの具体例を示し、不確かさの求め方等を記述しているが、化学計測分野は記載されていない。

さらに、重要な規格において、まだ不確かさの考え方が導入されていない(例えば、ISO Guide 35:1989 (標準物質認証一通則と統計学的原則) やほとんどの JIS)

(2) 不確かさの考え方について、混乱した状況がある。

実は、GUM の第1版(1984)と第2版(1993)で全く不確かさの定義が変わってしまった。第1版では、不確かさとは「ある測定量の真の値が存在する範囲を示す推定値」と定義している。これは、ばらつきのパラ

メーターではなく、精度と真度とを総合した考え方である。

また、この第1版の考え方を引用したり、使用したりしている規格もあり、混乱に拍車を掛けている（例えば、ISO Guide34:1996（標準物質認証のための品質システム指針）や JIS Z8103:1990（計測用語）など）。

- (3) 不確かさは、真値との関連がないため、トレーサビリティと対となることによって、計測値の誤差の程度をより有効にフォローすることができるとは、しかし、化学計測分野においては、一方のトレーサビリティの体系が確立できていない。また、トレーサビリティの確立がきわめて困難な分野である。

3. 7 不確かさの今後の動向

今後、化学計測分野において不確かさの考え方が定着していくか否かは、未知数である。実際、1993年に提唱されたにもかかわらず、この考え方が広く行き渡り、定着したとは言い難い（日本においては、特に翻訳の出版の遅れも原因しているかもしれない）。一方、例えば、第1回分析化学東京シンポジウム(1997)や日本分析化学会第46年会(1997)のシンポジウムにおいて議題とされているように、今後不確かさをめぐる論議は、活発化していくものと思われる。

ISOにおいては、今後、ガイド等の重要規格に不確かさの考え方が引用されたり、使用されたりしていくものと考えられる

（例えば、現在審議中の ISO Guide25:1996（試験所認定の要求事項）—DIS 段階）。

また、CIPM, OIML, ISO, IEC は、規格はもとより、学術分野、産業分野での使用を強く要請している。

このような状況であることから、今後ともその動向に注目していく必要がある。

4. 共同実験

4. 1 共同実験の重要性

ISO の業務用指針⁴⁾では、試験方法、サンプリング及び検査方法の規格について、「それらの方法が、評価される特性値の規定の許容差を満足する精度（原文は、accuracy）を持たなければならないこと、また、精度について具体的に明示すること」を要求している。これらのラボ間にまたがる分析精度を求める手段として、共同実験は、重要な手法である。JIS においても当然、同様のことが求められている。

トレーサビリティの確立に欠かせない標準物質の認証においても、その手法の一つとして資格を有するラボによる共同実験が認められている（ISO Guide35:1989（標準物質認証—通則と統計学的原則））。

また、ISO Guide25:1990（試験所認定の要求事項）では試験所認定において、技能試験への参加をその要件の一つとしており、この技能試験とは共同実験に他ならない。

このように、分析精度への明確化の要求の強まり、トレーサビリティのための標準物質の拡充及び試験所の認定制度の動きは、共同実験の重要性をますます強めている。

表4 共同実験の実施方法や統計的解析の手法を定めた主な規格

	規格番号	規格タイトル	主な内容
JIS	Z8402 -1991	分析・試験の許容差通則	許容差の決定手法として共同実験の実施方法や統計的解析の手法を定めている（具体的に実施方法，解析方法を記述している）．また，用語の定義も行っている．分析精度の決定と標準物質の値付けの両方に対応している．
ISO	5725 :1994	Accuracy(tureness and precision)of measurement method and results	真度及び精度の決定方法としての共同実験の実施方法や統計的解析の手法を定めている．また，用語の定義も行っている．6パートに分かれ実際の解析例も豊富である．
	Guige35 :1989	Certification of reference materials— general and statistical principles	認証標準物質に係わる，定義や要件，値決め原則等を定めている．このなかで，共同実験による値決め的手法を規定している．
	Guige43 :1996	Proficiency testing by interlaboratory comparisons	試験所間比較による技能試験実施方法の指針を定めている．2パートに分れ，パート1において具体的な実施方法や解析法について規定している．

4. 2 共同実験に関する規格

表4に共同実験の実施方法や統計的解析の手法を定めた主な規格を示す．

実際の共同実験の実施及び解析の手順については，個々の規格を参照されたい．

参考として，JIS Z8402-1991 に定められた併行精度，室内再現精度，室間再現精度を求める共同実験の実施及び解析の手順の概要を図2に示す．

なお，共同実験の方法や解析は，それぞれの規格によって若干の違いがある（例えば，図2の例では JIS Z8402-1991 と ISO 5725:1994 との間で，必要参加試験室数や異常値の検出と棄却の方法が異なっている）．よって，共同実験の目的や実施の範囲（国内か国際的か）等で使い分ける必要がある．

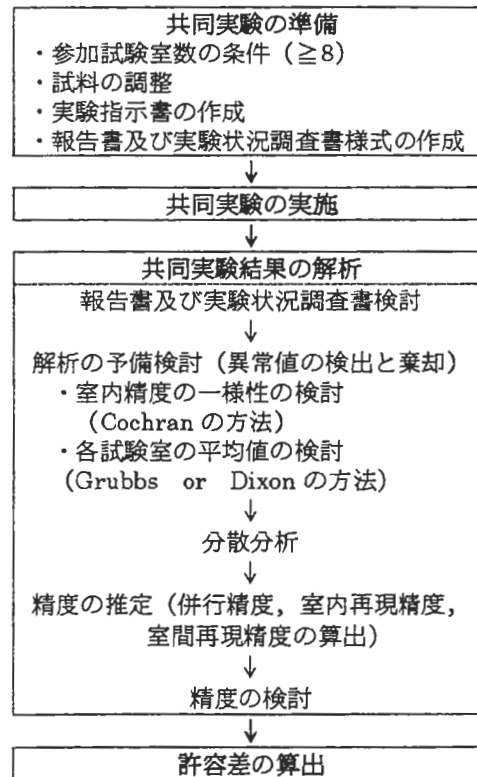


図2 JIS Z8402-1991 の併行精度，室内再現精度，室間再現精度を求める共同実験の手順

5. まとめ

簡単にではあるが JIS における精確さや

精度を示す用語, ISO において計測の精度を示す新しい概念である「不確かさ」(Uncertainty of measurement) 及び共同実験の実施方法や統計的解析の手法を定め規格について紹介した。

今後, 分析をめぐる精確さの問題は, これまで述べてきたように, 分析の精確さの明確化の要求の強まりに伴い, 避けて通ることができないと思われる。また, 分析の精確さを明らかにしていくことは, とりもなおさず, 自らの分析技術の評価につながり, 今後の技術発展の基礎となる。

しかし, 実際の分析においては, 的確に, しかも定量的に分析の精確さを示すことは, 大変困難なことである。実際には不可能なことであるとの論議も一部にある。

大切なことは, 分析技術者自身が困難な問題であるからといって, 分析の精確さから距離を置かないことではないかと思っている。

6. 文献

- [1] 日本分析化学会編: "分析化学実験ハンドブック", p764, 丸善 (1987)
- [2] 濱口 博: "分析業務の管理と技術", p313, 産業図書 (1978)
- [3] 飯塚 幸三監修: "計測における不確かさの表現ガイド", 日本規格協会 (1996)
- [4] 国際標準化協議会, IEC 活動推進会議: "ISO/IEC 専門業務指針 第2部 国際規格制定の方法論", 第2版, p13, 日本規格協会 (1992)