

伝統的誤差論と「不確かさ」

伝統的誤差論では、測定誤差＝計量値－真値と定義し、この測定誤差を、確定的な値をとる系統誤差と様々な要因の偶然的な変動によってばらついた値をとる偶然誤差とに概念的に区分して取り扱う。筆者もそのように取り扱ってきたが、一方で系統誤差の取扱いに対して疑問も持っていた。それは、次のような疑問である。

筆者が大学に赴任して、学部生向けの化学実験を企画することになったとき、他大学の実施事例にならって、衡量法による10 mL ホールピペットの体積の検定を課題のひとつとして設定した。そして、受講生の測定結果を引用しながら系統誤差と偶然誤差について解説した。しかし、それに引き続いて実施する滴定実験では、使用するピペット、メスフラスコ、ビュレットをあらかじめ検定した上でその検定値を用いるのではなく、各器具に記載されている表示値をそのまま用いていた。各器具が固有の系統誤差を持っているにもかかわらず、表示値をそのまま用いて得られた結果を寄せ集めたときに、各器具の系統誤差をどう取り扱えばよいのだろうか。

たとえば、10 mL のホールピペットを表示値どおりの体積であるとして使用した場合を考えてみる。JIS 規格に沿ったホールピペットには体積誤差の許容範囲、すなわち許容誤差が設定されており、10 mL ホールピペットの許容誤差は±0.02 mL (クラス A) とされている。多数のホールピペットの中から無作為にホールピペットを選び、表示値の通りの体積であるとして用いたとき、個々のピペットは固有の系統誤差を持っているので、その計量値は許容誤差の範囲内にばらつくはずである。また、製造工程において標線位置が表示値にできるだけ近くなるように制御されていたとすれば、計量値は許容誤差の範囲内で表示値に極大を持つ分布に近いものになるであろう。このように考えると、系統誤差も偶然誤差も分布範囲は異なるものの似たような分布形を持っているのが合理的である。つまり、系統誤差と偶然誤差は概念的には区別可能だが、実用的にはその区別はかなりあやふやな場合があるのではないかと考えたのである。しかし、当時、系統誤差と偶然誤差の仕分けが判然としないことに起因する問題を解消するために国際標準化機構 (ISO) を中心として検討が進められていたことを、不覚にも全く知らなかった。このことを知ったのは、後

述する分析化学の教科書の執筆に着手したときであった。

ISO を中心とした検討では、伝統的誤差論における誤差の定義式に含まれている真値は原理的には知り得ない量であるから定義上の曖昧さがあること、また、系統誤差と偶然誤差の区別がしばしば曖昧であること (たとえば、室温の影響を受ける測定量が室温ドリフトにともなって変化する場合など) など、伝統的誤差論に本質的に含まれている曖昧さを一掃して、計量値の信頼性に関する国際的に合意できる指標づくりが進められていた。そして、検討結果は1993年にISOを含む7機関の共同編集による国際文書“Guide to the expression of uncertainty in measurement” (GUM) として公表され、その中で計量値の信頼性に関する新たな指標として「不確かさ (uncertainty)」が提唱された。この取扱いでは、真値、誤差 (系統誤差、偶然誤差) という伝統的誤差論で使用される語の使用を意図的に避け、計測量の信頼性を表現するものとして「不確かさ」を「測定の結果に付随した、合理的に測定量に結びつけられ得る値のばらつきを特徴づけるパラメータ」として定義している。

以上のような経緯と趣旨をふまえると、計測量の信頼性を共通の考え方と手順に基づいて表現する方法として、伝統的誤差論によるものに代えて「不確かさ」を用いることが望ましい。分析化学会は「分析化学における不確かさ研修プログラム」(2日間コース)を開発し2007年から年2回程度の頻度で定期的に研修会を開催しており、産業技術総合研究所は不確かさwebを開発して研修用資料を公開するなど、計量にかかわる団体が普及に努めている。ところが、大学生向けの分析化学の教科書の多くは伝統的誤差論の解説が中心となっており、これに代わる取扱いとして「不確かさ」を取り扱ったものは少ないと思われる。概念的には、誤差を系統誤差と偶然誤差に区分して理解することは有用であろう。しかし、信頼性の表現が実用性・有効性を持つためには、概念的な取扱いではなく、計量値に影響を与える可能性があるあらゆる要因について現実的に得られる情報に基づいた表現であることが必要である。「不確かさ」の表現はこのような取扱いをする方法として国際的に認められたものであり、計測にかかわる関係者に広く用いられることが望まれる。

筆者が北條正司教授 (高知大学、当時) から分析化学の教科書 (基本分析化学、三共出版、2020年) の編集と執筆に参加するようお声かけをいただいたときに、せっかくの機会なので伝統的誤差論の取扱いに対する従来の疑問を解消するべく資料を調べ始めたところ、「不確かさ」に関する多くの教材がすでに開発・提供されていることを知った。そこで、この教科書では思い切って伝統的誤差論の解説をやめて、不確かさの考え方を解説することにした。限られたページ数の中で解説を尽くすことはできなかったが、不確かさの基本的な考え方と初歩的な取扱い、伝統的誤差論との関係と相違点、トレーサビリティとの関連について記述することができたと考えている。この教科書が大学での分析化学教育への「不確かさ」の導入や普及の契機となることを期待している。

[高知県立大学 一色健司]

第 377 回ガスクロマトグラフィー研究懇談会講演会

2022 年 6 月 24 日（金）、北とびあ飛鳥ホール（東京都北区）にて第 377 回ガスクロマトグラフィー研究懇談会特別講演会が開催された。本研究懇談会では毎年度初回の時期に基礎的な内容を主体とした講演会を催しており、今年度は「検出器の最新技術と基礎を学ぶ」というテーマのもと、運営委員の和田、木下、坂本が幹事を務め、プログラムは以下に示すように GC 検出器に因んで主題講演 2 題のほか、基礎講座 1 題と技術講演 3 題から構成された。また、本講演会は会場聴講ならびにオンライン聴講のハイブリッド形式で実施され、合計で約 70 名が参加した。全面的ではないものの、会場対面形式の実施は 2019 年 11 月以来であった。会場では講師や関係者が会場に資料を並べ、本会の佐藤委員長も 2 年半ぶりに長崎から東京に来て会場で開催挨拶して久々に参加者・講演者等との情報交換も行えた。

プログラム (13.30~16.40)

【主題講演】

1. 超小型質量分析計 MX908 の技術と化学剤検知

(エス・ティ・ジャパン) 小林恒夫

化学兵器の現場探知など危機管理製品として利用される装置として、高速 GC とトロイダル型イオントラップ質量分析装置を一体化したポータブル GC-MS やターボポンプ不要な低真空質量分析法を活用した検出器が紹介された。現場利用で求められる要素である、電池利用や大気圧イオン化法、短時間測定を適えており、極微量レベルの検出も可能としていた。

2. ボール SAW（弾性表面波）センサの原理と超小型 GC への応用

(ボールウェーブ、東北大名誉教授) 山中一司

球状素子の多重周回する弾性表面波 (SAW) を利用したボール SAW センサが開発され、ボール表面にターゲットに合わせた感応薄膜をコートすることで、超微量な水分や水素の検知が実現されており、その技術を GC 検出器へ発展させた装置について解説がなされた。MEMS 技術が活用されたカラムと組み合わせることで手のひらサイズの GC が造られ、ppb オーダーの定量分析も達成している。適用例として、日本酒の香気

成分の分析が紹介された。

【基礎講座】

3. GC の検出器と質量分析計の基礎

(アジレント・テクノロジー) 中村貞夫

選択性、感度、ダイナミックレンジ、応答感度など検出器としての基本的な特徴や主な検出器の原理のほか、質量分析計について基礎的な事項についての解説がなされた。

【技術講演】

4. 硫黄化学発光検出器 (SCD) の原理と応用例

(島津製作所) 長尾 優

硫黄に特異的な検出器である SCD について、装置の概要や他の特異的な検出器と比較して、定量分析時の優位性などについて解説がなされた。

5. MS 用キャピラリーカラムについて

(レステック) 内海 貝

低ブリードの MS 用キャピラリーカラムについて、高分子量化、架橋、silarylene 構造といった液相における特徴の解説のほか、PLOT カラムを MS につなぐ際の注意点が紹介された。

6. 検出器特性を利用した同定法 (PID, DELCD, RGD)

(テクノインターナショナル) 野口政明

SRI 社による検出器である光イオン化検出器 (PID)、塩素および臭素に選択性をもつ乾式電気誘導検出器 (DELCD)、還元性のガスを対象とした還元ガス検出器 (RGD) について、各検出器の特徴ならびにクロマトグラムの違いが示された。

本講演会を通じて、GC 検出器について再認識や新たな知見が得られたほか、最新技術を駆使した装置の小型化が進んでおり、新たな形でガスクロマトグラフィーが社会に活用される姿を感じ取ることができた。講演を予定していた Spectra Analysis 社製 GC-IR (DiscovIR) の紹介 (ケン商品開発) 高橋 慶氏のオンラインでの講演は web 接続のトラブルがありスライド切替が不調であったため、後日、録画した講演を参加者に聴講していただくこととなった。最後に、本講演会の開催にあたり、ご講演をご快諾していただきました講師の皆様、ご来場ならびにオンラインにて聴講していただきました皆様に深く御礼を申し上げます。

〔(地独)東京都立産業技術研究センター 木下健司〕



第 373 回液体クロマトグラフィー研究懇談会

2022年7月27日(水)の13:00から、第373回液体クロマトグラフィー研究懇談会がオンライン形式(Zoom)で開催された。講演主題は、「高分解能 LC/MS/MS 装置や関連技術の最新動向」。参加者は、最大時で約45名だった。

オーガナイザーであるエムエス・ソリューションズの高橋より、開催趣旨の説明があった後、プログラムがスタートした。最初の演題は、「高分解能型質量分析計 Orbitrap をベースとして未知化合物解析のご紹介」サーモフィッシャーサイエンティフィック株、永島良樹氏。Orbitrap シリーズの紹介、高分解能質量分析の有意点、高分解能 LC/MS/MS から得られたマススペクトルから未知化合物の構造を推測するためのソフトウェアの紹介があった。2 演題目は、「イメージング質量顕微鏡 iMScope QT のご紹介」株島津製作所、渡辺 淳氏。イメージング質量分析 (IMS) に関する説明と、ESI と大気圧 MALDI を切り替えることで、LC/MS と IMS の両方の分析を可能とする最新の QTOF-MS に関する紹介があった。3 演題目は、「最新の QTOF-MS の特長とアプリケーションの紹介」アジレント・テクノロジー株、林 明生氏。同社の QTOF-MS の最新機種 6546 について、主に最新の 10 GHz デジタイザーを採用する事で質量分解能が 60,000 (FWHM) に向上したこと、自動でプロダクトイオンスペクトルを測定する幾つかの測定モードに関する紹介があった。10 分間の休憩を挟んだ後の 4 演題目は、「Time of Flight と Ion Mobility の領域を拡大する最新技術」日本ウォーターズ株、佐藤 太氏。マルチリフレクト

ロンを採用した事で最高質量分解能 200,000 (FWHM) を達成した最新の QTOF-MS、および分離能 400 を超える Cyclic Ion Mobility を搭載した QTOF-MS の紹介があった。Ion Mobility は、質量分析では分離できない異性体を分離できる技術として注目されており、各社からそれを搭載した QTOF-MS が販売されている。5 演題目は、「高分解能 LC/MS/MS によるマススペクトル解析基礎講座」エムエス・ソリューションズ株、高橋 豊 (オーガナイザー)。低エネルギー CID によるフラグメンテーションの基本的な考え方や、電荷位置と電子の動きを考慮したフラグメンテーション解析の方法、高分解能 LC/MS/MS により得られたマススペクトルやプロダクトイオンスペクトルの解析方法、未知化合物の構造を推測するためのフリーツールなどの紹介があった。最後に、液体クロマトグラフィー研究懇談会の委員長である中村 洋氏 (東京理科大学) より、本会の総括として、各講演に対する疑問点が提示され、内容の理解を促すための質疑応答があった。また、液体クロマトグラフィー研究懇談会が主催する分析士試験や各種イベントのスケジュールや内容に関する説明があった。

QTOF-MS を代表例とする高分解能 LC/MS/MS 装置は、複数のメーカーから供給されており、質量分解能をはじめとして、その性能や機能は年々向上している。高分解能 LC/MS/MS により得られるマススペクトルやプロダクトイオンスペクトルは、合成品や天然物成分などの構造確認や同定、未知化合物の構造推定には必須のデータである。本例会が、参加者の皆様のお仕事の一助になれば幸いである。ご講演を引き受けていただいた演者の皆様と参加者の皆様に感謝の意を表する。

[オーガナイザー エムエス・ソリューションズ株 高橋 豊]

原 稿 募 集

ロータリー欄の原稿を募集しています

内容

談話室：分析化学、分析方法・技術、本会事業(会誌、各種会合など)に関する提案、意見、質問などを自由な立場で記述したもの。

インフォメーション：支部関係行事、研究懇談会、国際会議、分析化学に関連する各種会合の報告、分析化学に関するニュースなどを簡潔にまとめたもの。

掲示板：分析化学に関連する他学協会、国公立機関の主催する講習会、シンポジウムなどの予告・お知らせを要約したもの。

執筆上の注意

1) 原稿量は 1200~2400 字(但し、掲示板は

400 字)とします。2) 図・文献は、原則として使用しないでください。3) 表は、必要最小限にとどめてください。4) インフォメーションは要点のみを記述してください。5) 談話室は、自由投稿欄です。積極的発言を大いに歓迎します。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304 号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[E-mail: bunseki@jsac.or.jp]