

測定値の不確かさに関する間違いと混乱について

河合 潤*

1. はじめに

『計測における不確かさの表現ガイド (GUM, Guide to the expression of uncertainty in measurement)』^[1,2] という新 ISO 規格では、複数回の測定値に併記していた「標準偏差 σ 」の代わりに、「不確かさ σ/\sqrt{N} 」を使うことになった」という言説を、複数の異なる研究機関の権威ある講演者が話すのを聞いた。

すなわち、「分析結果を報告する場合には、不確かさ $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ を使うことに新 ISO 規格で決まったので、今後は、 σ ではなく、不確かさ $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ を使って下さい。」とか「分析値を報告する場合、 $\bar{x} \pm \sigma_{N-1}$ を使ってはいけない。 $\bar{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ を使うべきである」というものである。私は、実際に権威ある講師の一人から講演のパワーポイントをもらい手元に持っているが、講演者の間違いを責めるのが本稿の目的ではないから、敢えてそうしたパワーポイントは示さないことにする。

2. 分析の実例

分析誤差を表現するために、 $\bar{x} \pm \sigma_{N-1}$ と $\bar{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ のどちらを用いるべきかを考えるために、本節では、分析の具体例を示してみたい。

缶 A と缶 B に在中の粉末試料から、250 mg ずつを精秤する。これに 2.5 mL の濃硝酸を加えて加熱溶解し、さらに超純水 2.5 mL を加え、5 分間加温攪拌した後、0.5 mL の濃塩酸を加え、超純水を用いて 25 mL とし分析溶液とする。この水溶液の微量元素を ICP-AES で分析する。250 mg を精秤する段階からこの分析操作をさらに 4 回繰り返し、それぞれの缶について各 5 回のサンプリングにより分析値を得たとき、缶 A と

B の分析値を、それぞれ、 $a_i (i=1, \dots, 5)$, $b_i (i=1, \dots, 5)$ とする。缶 A と B の分析値として報告すべき統計量は、 $\bar{x} \pm \sigma_{N-1}$ と $\bar{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ のどちらか？ という問題に言い換えることができる。

なおこの分析操作は和歌山カレーヒ素事件における亜ヒ酸の異同識別鑑定書の分析操作(科警研)を参考にした。

3. $\bar{x} \pm \sigma_{N-1}$ と $\bar{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ の意味

GUM では「真値」や「誤差」という用語を使わないが、わかりやすく議論するために、平均値 = 真値、標準偏差 = 誤差、とみなせると仮定しよう。これは前節の実例の缶 A と B の粉末を全量消費して分析するまで N を大きくしたことに相当する。

$\pm \sigma_{N-1}$ は前節で述べた溶解操作を含めた ICP-AES 分析全体の誤差と分析元素の不均一性とを表している。一方で $\pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ は真値の取りうる範囲を示す統計量とみなすことができる。これを図示

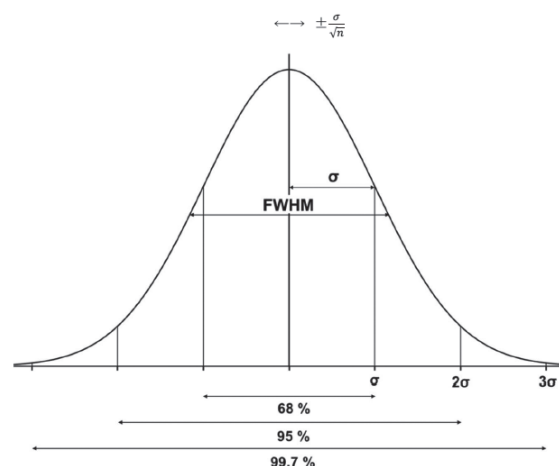


図 1. ガウス分布をなす N 個の測定データのガウス分布の σ と、ピークの位置の範囲を示す $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ の関係。

*京都大学名誉教授 kawai.jun.3x@kyoto-u.jp

すれば、図1のようになる。すなわちガウス関数の半値幅(FWHM)は概略 $\pm\sigma$ の幅を持ち(FWHMは 2σ よりやや広い)、ピークトップの位置は $\pm\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ 程度の曖昧さを持つ。ピークトップは缶Aの全量を消費して分析すれば、確定値が決まるので、それが真値となるから、 N が大きければ大きいほど真値に近づくことがわかる。

σ_{N-1} か σ_N かという問題、すなわち標準偏差の分母を N とするか $N-1$ とするかは、 N が10程度まで大きくなれば、ほとんど無視できるから、本稿では深入りしない。詳細は文献[3]を参照。

$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ はGUM^[2]では「標準不確かさのタイプA評価の基本となる式」のような曖昧な説明をしているが、GUMを説明する講習会などを受講すると、「標準不確かさ」ではなく、はっきり「不確かさ」と呼ばれていることが多い。

Taylor^[4]は「平均値の標準偏差(SDOM, standard deviation of the mean)」、BevingtonとRobinson^[5]は「平均値の平均誤差(estimated error in the mean)」, 古い本^[6]では「平均の標準誤差(standard error of mean, an estimator of the standard error)」などと呼ばれることもある。「不確かさ」はハイゼンベルグの不確定性原理(uncertainty principle)など、 $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ 以外の意味にも従来から使われてきたので、はっきりさせたい場合には「TaylorのSDOM(standard deviation of the mean)」と言うとよい。Taylorの本は、非常に広く読まれている本であり、この本の副題『The Study of Uncertainties in Physical Measurements』に複数形で書かれている通り、様々なuncertaintiesがある。

4. GUMではどう書かれているか

GUMの日本語訳^[2]には、「1.0 A この標準仕様書は、主として、測定のトレーサビリティを確実にすることが必要な場合に、計測器及び測定器の校正並びに標準物質の値付けにおいて不確かさを評価し、表現するための一般規則を定めるものである。」と記載されている。ここで点線下線は

JIS規格書などでは、英語のISO規格に存在しない文章を表す。GUMでも和訳で追加した文章を示している。英語の原GUMの第1節は1.1から始まり、1.0 Aは存在しない。したがってGUMの英文オリジナルには何らかの問題があって、英文にはない「1.0 A」を日本語版で補ったことがわかる。

次節で説明するように、「1.0 A」を言い換えた「不確かさ評価は、SIトレーサビリティがある測定についてのみ行うことができる」という城野の解説は極めて重要である。

「1.0 A」は、検査分析に用いる機器を、標準試料を用いて校正する場合などに、(N 回測定の平均) $\pm\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ として N 回測定した数値の真の値が存在する範囲を示して、系統誤差などを補正することを想定していると考えられる。SIトレーサブルではない量、たとえば小学生15人の身長に対する $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ は意味を持たない〔ただし、同一地域で同一学年の男子と女子の身長之母集団の分布に差があるかどうか(二母集団分布)という場合には意味を持つ〕。河川水の時々刻々の元素濃度の分析結果に対しても $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ は意味がなく、 σ の方が重要な意味を持つ。

原GUM(英文GUM)で「不確かさ評価は、SIトレーサビリティがある測定についてのみ行うことができる」という城野の文章に相当する英文を探せば、本節の冒頭で引用した1.0 A以外に、Scopeの1.1に「developing, maintaining, and comparing international and national physical reference standards, including reference materials. (国家標準へのトレーサビリティを実現するための国家計測体系の全体における標準の校正、機器の校正及び試験の実施)」という文章が見つかる。ここで括弧内の和訳は、GUMハンドブック^[2]p. 20に記載されているまを引用した。

本節の冒頭で引用したGUM和訳は、公文書における「及び」と「並びに」の用法を理解せずに読むと誤解のおそれがあるから注意する。公文書で「A及びB並びにC及びD」と書いてあれば、(A

+B) + (C+D) を意味するから「{(計測器) 及び (測定器) の校正} 並びに (標準物質の値付け)」と括弧を付して読むべきである。

5. 金属学会誌「まてりあ」の解説

城野は「まてりあ」誌の「測定の不確かさ評価について」と題する4回連載の入門講座(第1回: 不確かさとは何か^[7], 第2回: 不確かさの算出手順1^[8], 第3回: 不確かさの算出手順2^[9], 第4回: 不確かさの活用^[10])を書いている。この連載第1回目「1メートルの定義は、「メートルは、1秒の299792458分の1の時間に光が真空中を伝わる行程の長さである」と与えられています。とはいえ、自宅に新しい冷蔵庫を買うのに、キッチンに真空にして、光学系を組み立てて、精密なストップウォッチを購入し、冷蔵庫が入る隙間を光路の違いから計算するという人はどこにもいないでしょう。メジャーで冷蔵庫を入れる隙間を測れば、それで結構な話です。この程度のごまかしをしたとしても、いくら余裕をもって小さい冷蔵庫を選べば良いのです。このように、何かを測るときには多少のごまかしが含まれるものと言えます。測定の不確かさとは何かと考えたときに、このごまかし、良い言い方をすると「近似」が、どの程度かということを表すものであろうと考える人は多いだろうと思います。それはもちろん正しい理解です。そのように考えますと、測定が何の近似になっているかという起点がないと、不確かさの評価はできないということになります。結局、不確かさ評価は、SIトレーサビリティがある測定についてのみ行うことができるということです。」(下線は河合による)と解説している。

この下線部は、光速度のように真値が存在し、その真値へと、トレーサブルにつながっている量の計測の不確かさ評価に $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ を使うべきだと説明する文章である。

なお「標準不確かさ」という用語もある。城野は連載第4回^[10]で「標準不確かさ」に言及し、「ち

なみに、標準偏差に対応する不確かさは標準不確かさと呼びます。」と書いているが、式が無いから、「標準偏差」=「標準不確かさ」なのか、そうではなくて、何らかの関数で「対応する」のかは、この文章だけでは判断できない。最近の解説には、「標準不確かさ」=「標準偏差 σ 」と明示したものが多くなった。数年前は $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ だったから、定義が変遷しているらしい。GUMを参照する場合、文献[1,2]の公表後に細かな修正がなされた痕跡があるので、注意すべきである。「真値」や「誤差」など従来用いて来た用語は、誤解の余地がないから、GUMに遠慮することなく使うべきである。

6. 分析報告書にどう書けばよいか: 結論

分析会社の分析技術者を対象としたある学会の講習会で、本稿で扱った問題を講演した際に、講演中にふと思いついて、御社の分析報告書では①「 $\bar{x} \pm \sigma_{N-1}$ を報告する」、②「 $\bar{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ を報告する」、③「①と②を併記する」のどれですか?と聞いたことがある。十数社の対面講義出席者は、①②③にはほぼ均等に分かれた。本稿で述べてきたように、①と報告するのが正しいが、②が正しいと誤解している分析依頼者も多いから、「本来は $\bar{x} \pm \sigma_{N-1}$ ($N=5$)などと報告すべきである」と述べた上で、③と併記しておけばよいと結論できる。なお①は($N=5$)などと分析回数も併記すべきである。

参考文献

- [1] GUMの原文は https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf/cb0ef43f-baa5-11cf-3f85-4dcd86f77bd6 から無料でダウンロードできる。これ以降、修正が加えられた可能性がある。
- [2] GUMの和訳は、今井秀孝編:『測定における不確かさの表現ガイド [GUM] ハンドブック』日本規格協会 (2018)。
- [3] 河合潤, 田中亮平, 今宿晋, 国村伸祐:『物

- 理科学計測のための統計入門－分光スペクトルと化学分析への応用』(2019). アグネ技術センター；増補改訂版, eBook (2022), 紀伊国屋書店 Kinoppy (増補部分のみの eBook は税抜き 200 円).
- [4] J. R. Taylor : 『計測における誤差解析入門』 林茂雄, 馬場涼訳, 東京化学同人 (2000) pp. 109-111: “An Introduction to Error Analysis, The Study of Uncertainties in Physical Measurements”, 2nd Ed. University Science Books (1982).
- [5] P. R. Bevington, D. K. Robinson: “Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences”, 2nd ed. McGraw-Hill (1992).
- [6] G. W. Snedecor: “Statistical Methods applied to Experiments in Agriculture and Biology”, Iowa State College Press (1937, 1959) p. 73.
- [7] 城野克広：まてりあ, 54, 286 (2015). <https://www.doi.org/10.2320/materia.54.286>
- [8] 城野克広：まてりあ, 54, 360 (2015). <https://www.doi.org/10.2320/materia.54.360>
- [9] 城野克広：まてりあ, 54, 405 (2015). <https://www.doi.org/10.2320/materia.54.405>
- [10] 城野克広：まてりあ, 54, 462 (2015). <https://www.doi.org/10.2320/materia.54.462>