

北海道大学水産学部海洋生物科学科開講：分析化学

授業資料（2025 年度）

担当：大木淳之

1. はじめに

世の中にある、ありとあらゆる物の量や状態、性質を調べるのに、分析化学が力を発揮する。工業製品の化学的な質や量を調べたいなら工業化学系の分析化学、薬品だったら薬学系の分析化学、食品だったら農水産系の分析化学など。分析化学にもいろいろある。北大水産学部の海洋生物科学科で扱う分析化学は、環境分析化学である。

環境分析化学とは

環境分析化学の対象物は、空気や水、土壌の無機物や有機物である。有機物には、生物体と非生物体がある。ある環境における生物の状態を調べるため、生物に含まれる化学成分を調べることもある。例えば、海洋植物プランクトンの分布を調べるため、海水をろ過した残渣物に含まれる光合成色素（クロロフィルなど）の濃度を調べる。これも、環境分析化学である。

ところで、地球環境を左右するのは、空気や水、土壌に含まれる極々微量な成分だったりする。海水 1 キログラム中に対象成分がピコグラムとかフェムトグラムとか、そんな低濃度の成分を検出することもある。また、環境試料を採取した直後に分析機器にかけられることなんて、殆どない。地球上あらゆる場所から試料を採取して、なんとか実験室に持ち帰り、ようやく測る。もしくは、観測現場に分析装置をなんとか持ち込んで、現場で測る。研究船に観測機材を搭載するならまだよいが、漁船やゴムボート、飛行機を使って試料を採取する

こともある。重い観測機材を背負って氷河を歩くことだってある。環境分析化学には、いろいろな困難がありそうだ。

環境分析化学の流れを以下①～⑧にまとめた。

- ① 試料の採取方法の検討
- ② 試料の保管・運搬方法の検討
- ③ 試料の前処理方法の検討

これらの検討と予備調査をしてから方法を決め、道具の準備をしてから観測（試料採取）を行い、分析に至るのである。

- ④ 観測に用いる器具・装置の調達
- ⑤ 器具の洗浄
- ⑥ 試料採取から分析

分析結果を得たら、データを整理して、その分析結果に間違い無いか最終チェックをする。そのうえで、成果発表の準備に取りかかる。

- ⑦ 分析結果の整理と検証
- ⑧ 結果の発表

これら一連の作業①～⑧を完結させるのが“環境分析化学”である。新たな調査項目に挑む場合、①～⑥のどこかに問題が生じて、それをクリアしなければならないのが常である。問題が発生すれば解決策を練って改良する。さらに問題が再発すれば別の策を練って、、、、という試行錯誤を繰り返して、ようやく結果に辿りつくのである。何年もかかることだって珍しくない。途中で諦めてはならない。環境分析化学に携わっている研究者たちは、忍耐強く、ネバリ強く、ヒタスラ繰り返す。環境分析化学に携わると、忍耐力が養われるので、若者にはお勧めの学問ともいえる。

“分析化学”の本授業では、その分析手法の原理(=⑥)を理解するところに焦点があてられる。もちろん、この授業を受けている皆が環境分析の専門家になるわけではないが、大学卒の知識人として生きてゆくなら、その基礎知識くらいは身に付けておこう。そのように思う理由は二つある。一つ目は、1999年に某県の野菜からダイオキシンが検出されたというマスコミによる誤報から、多く

のマスコミがダイオキシン騒動を巻き起こした事件である。もう一つは、2011年の原発事故に伴い「放射性物質が検出されました！！」とマスコミが扇動的に報じたことに、強い憤りを感じたからである。これらの事件で報道側が「検出限界の定義や意味」を理解しているとは到底思えなかったのである。どんな元素だって、環境中に拡散しているのだから、極めて高感度な測定をすれば検出できる。せめてテレビ画面の端にでも検出限界値を示して欲しい。根拠もなく危険を煽るのは良くない。逆に、環境分析の手法で小細工をすれば、本当に危険な物質が拡散している状況を隠すことだってできる。これらを見抜く力を、全ての知識人が持つべきである。その根拠となる実データを提供するのが環境分析化学である。

環境科学の基盤を成す分析化学

環境分析化学は環境科学の基盤を成す分野といえる。環境科学にて、最重要課題は地球の温暖化に伴う環境変化であろう。地球が温暖化していることは確からしい事実だし、大気中の二酸化炭素やメタンの濃度が増えれば温暖化することも確かな科学的知見である。人類が二酸化炭素を多量に放出していることも事実である。

つまり、以下は全て確からしい事実である。

「地球温暖化」の例

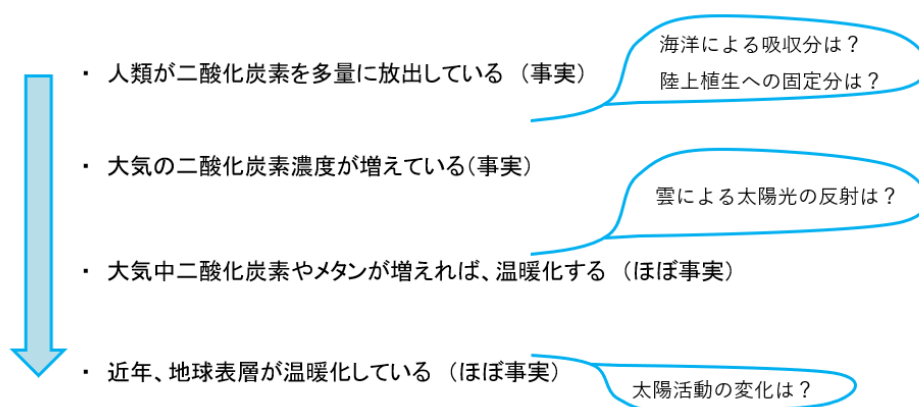
- ・ 人類が二酸化炭素を多量に放出している（事実）
- ・ 大気中の二酸化炭素濃度が増えている（事実）
- ・ 大気中二酸化炭素やメタンが増えれば、温暖化する（ほぼ事実）
- ・ 近年、地球表層が温暖化している（ほぼ事実）

これらは全て、事実らしいことである。

さて、これらが事実として、以下のような因果関係が成り立つだろうか？

- ・ 人類が二酸化炭素を多量に放出している（事実）
- ・ 大気中の二酸化炭素濃度が増えている（事実）
- ・ 大気中の二酸化炭素やメタンが増えれば、温暖化する（ほぼ事実）
- ・ 近年、地球表層が温暖化している（ほぼ事実）

これら確からしい事実には、様々な不確実性を含んでいる。例えば、人間が放出した二酸化炭素の全てが大気中に蓄積しているわけではないし、地表面付近の温度を決めるのは、温室効果ガスの濃度だけでなく、地球のアルベド（太陽光の反射率）も影響する。地球に降り注ぐ太陽光の強弱によっても、気温は変わる。



したがって、「人間が二酸化炭素を大量に放出している」とことと、「近年、地球表層が温暖化していること」の因果関係には多くの不確実性を伴っている。しかし、その不確実性を理由に「人間の影響で温暖化はしていない」と断定するような、滅茶苦茶な論理展開に騙されてはならない。この重要な環境問題に対して、環境分析により観測事実を積み上げて、確からしさを増やす努力を続けているのである。そして、確からしさに幅を持たせて、これらの因果関係（の可能性）を世の中に伝えるのである。

したがって、分析の方法を学ぶだけでなく、確からしさ（誤差や精度）についても学ぶ必要がある。

2. 単位と溶液の濃度

モル：炭素(C)12g 中に含まれる原子の数(6.022×10^{23} 個)が 1 モルである。

$$1 \text{ mol} = 6.022 \times 10^{23} \text{ 個}$$

モル濃度：単位体積や単位質量に含まれる、モル数

溶液化学では、mol/L (溶液 1L に含まれる、対象成分の mol 数)を使う。

- ・ リットルの単位は SI 単位系ではない

→ リットルを SI 単位系にすると立方デシメートル dm^3 である

なお、mol/L のことを、モラー M と略表記する。正式略称ではないので、モラーを使うのはやめましょう。

モル分率：系全体の総モル数に対する目的成分のモル数の割合

溶液化学では、モル分率はあまり使わない。

大気化学では、モル分率を使うことが多い※。

※ 大気中 CO_2 濃度のことを、390 ppm と表示することがある。ここで言う濃度は、モル分率のことである。つまり、空気分子 1 モル中に CO_2 が 390×10^{-6} モル含まれることを意味する。分率には物質質量や状態量に関する単位がない。大気成分を理想気体とみなせば、大気中成分のモル分率は分圧に等しい。分圧 (atm) は物理量の単位である。

なお、ppm は、parts per million (百万分の一； 10^{-6})、ppb は、parts per billion (10^{-9})、ppt は、parts per trillion (10^{-12}) を簡略化した表記である。

※ 溶液 100g 中に含まれる、対象成分 $1\mu\text{g}$ のことを、10ppb などと表示することもある。そんなときは、10ppb (wt) と重量比 'wt' であることを明記すること。(wt がないと、何の ppb なのか意味不明である)

式量濃度と規定度

原子番号

元素が持つ陽子（プロトン）の数を原子番号とする。元素記号は水素であれば H、ヘリウムであれば He などである。原子番号（陽子数）を、元素記号の左下に添え字で記す。

原子番号 1（陽子数 1）：水素 → ${}_1\text{H}$

原子番号 2（陽子数 2）：ヘリウム → ${}_2\text{He}$

...

（元素記号を記せば、陽子数や原子番号は確定しているので、いちいち左下に陽子数を記さなくてもよい。化学初心者向けの配慮だろう）

質量数

原子核がもつ、陽子と中性子の合計数。

陽子と中性子の数が等しいのが、安定元素。（ただし、安定元素の ${}_1^1\text{H}$ は中性子を持たない）

陽子数と中性子数が異なるものを、その元素の同位体という。質量数は元素記号の左上に添え字で記す。

原子番号 1（陽子数 1 中性子数 0）：水素 → ${}_1^1\text{H}$ 安定元素

原子番号 1（陽子数 1 中性子数 1）：水素 → ${}_1^2\text{H}$ （通称、重水素）

原子番号 1（陽子数 1 中性子数 2）：水素 → ${}_1^3\text{H}$ （通称、三重水素）

原子番号 2（陽子数 2 中性子数 1）：水素 → ${}_2^3\text{He}$ （同位体）

原子番号 2（陽子数 2 中性子数 2）：水素 → ${}_2^4\text{He}$ 安定元素

原子番号 2（陽子数 2 中性子数 3）：水素 → ${}_2^5\text{He}$ （すぐに崩壊）

同位体のうち、放射壊変するものを放射性同位体、放射壊変しないものを安定同位体という。

原子量

元素の平均質量数

各元素とも、安定元素と同位体がある比率で存在する。その比率から計算される元素の平均質量数を原子量という。例えば、水素は、 ^1H が 99.985%、 ^2H が 0.015% で存在するから、平均質量数（原子量）は 1.00794 である。

化学式量 (Formula Weight) (略して「式量」ともいう)

ある物質を化学式で表したとき、その合計原子量を化学式量という。
その物質が分子であるとき、その化学式量のことを分子量ともいう。

(分子量についての誤記述)

例えば、塩化ナトリウムを考える。

塩化ナトリウムの化学式は、 NaCl なので、化学式量は、58.44 ($=22.99+35.45$) である。塩化ナトリウムは固体の結晶として存在しており、 NaCl が 1 分子としてバラバラで存在することは無い。したがって、「 NaCl の分子量は～～である」、というのは誤りで、 NaCl の式量は 58.44 と述べるのが正しい。

分析化学の実験で使う市販試薬の瓶には、【臭化カリウム KBr FW: 119.00】などと記載されている。この FW は化学式量を意味する。

式量濃度： 式量の概念をベースにしたモル濃度のことである。

分析化学で試薬を調整するとき、“モル濃度”という言葉を使うと誤解を生じることがある。

例えば、物質 A ($x \text{ mol}$) を水 1 リットルに溶かしたとき、水中でも物質 A のまま存在するならば、これは「物質 A のモル濃度が $x \text{ mol L}^{-1}$ の溶液を調整した」というのは正しい。しかし、物質 A ($x \text{ mol}$) を水 1 リットルに溶かしたとき、水中では A の一部が解離して B ($y \text{ mol}$) になるとする。そのとき、「物質 A のモル濃度 $x \text{ mol L}^{-1}$ の溶液を調整した」というのは誤りである。「物質 A のモル濃度が $(x-y) \text{ mol L}^{-1}$ の溶液」というのが正しい。

解離の割合なんて調べるのが大変だから、もっと便利で正しい言い方が欲しい。そこで、物質 A ($x \text{ mol}$) を水 1 リットルに溶かしたとき、水中で A の一部が

解離して B ($y \text{ mol}$)になろうと、これは「物質 A の式量濃度が $x \text{ mol L}^{-1}$ の溶液である」と述べるのが正しいことにした。

(本書を書いている私としても、シックリこない言葉に感じるが、この通りに覚えてほしい)

グラム原子、グラムイオン、グラム当量 使用停止にある古語だが、古い教科書に記載されている。なぜ、このような言い方をするのか知らないが、モル(mol)のことである。

1 グラム原子 = 1 モル

1 グラムイオン = 1 モル

1 グラム当量 = 1 規定

1 モル = 6.02×10^{23} 個

規定度 これも使わない方向の用語だが、分析化学では便利なので、使われることが多い。

酸塩基反応で、ある物質 1 モルが何モル分の H^+ や OH^- を授受するのかを表記した単位。

酸化還元反応で、ある物質 1 モルが何モル分の電子を授受するのかを表記した単位。

溶媒 1L 中に含まれる物質の規定度を、規定濃度という。例えば、

塩酸(HCl) 1 モルは、酸塩基反応で 1 モルの H^+ を放出するので、塩酸 1 mol/L は 1 規定(N)に相当する

硫酸(H_2SO_4) 1 モルは、酸塩基反応で 2 モルの H^+ を放出するので、硫酸 1 mol/L は 2 規定(N)に相当する。

ヨウ素酸(IO_3^-) 1 モルは、酸化還元反応で 6 モルの電子を授受するから、ヨウ素酸 1 mol/L 溶液は 6N に相当する。

※ 酸化還元反応では、酸化体と還元体の組み合わせが決まって、初めて、何モルの電子を授受するのかが決まる。本来、化学反応式が示されて初めて意味をもつ単位である。このように曖昧さをもつので、規定度を使うのはやめましょう、と言われていた。しかし、ヨウ素酸 1 mol/L は 6 N と暗記してしまえば、酸化還元反応の計算を間違えないで済むので、今でも規定度が使われている。

物理量と単位

dm : デシメートルのことで、0.1m

dm³ : 立法デシメートル (10cm*10cm*10cm = 1 L)

の単位が出てきも、混乱しないように。

補足： リットルは SI 単位系ではないので、正式には dm³ と記すのが推奨される。とは言っても、”リットル : L”の方がなじみ深いので、こちらを使うことの方が多い。

3. 濃度測定 — 検量線 —

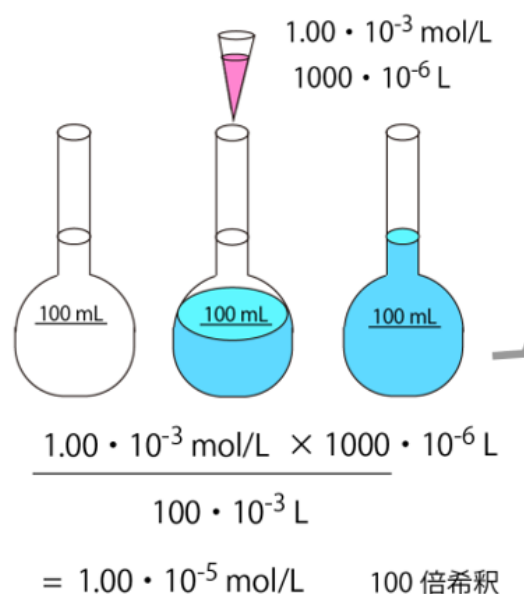
分析装置に環境試料を投入して、自動で測定が終了し濃度値が出力される。これほどまでメンテナンスフリーで、お手軽な分析装置はあまり無い※。では、どのように、測定結果を濃度に換算するのだろうか。最も一般的なのが検量線作成による強度法である。

※ ただし、装置の性能が時間的にほとんど変わらなければ、予め検量線を作成しておいて、それを装置に記憶させておく。そうすれば、信号強度から信頼できる濃度値を自動で出力することもできる。

強度法（検量線法）

濃度が既知である標準試料を数種類用意して、それらを測定し信号強度を得る。標準試料の濃度を横（X）軸、信号強度を縦（Y）軸にプロットした回帰曲線（直線）を作成する。この回帰直線を検量線と呼び、その回帰式を求める。そして、未知試料を測定して得られた信号強度を、検量線の回帰式 Y に代入して濃度 X を求める。後ほど、練習問題で慣れてもらう。まずは、標準試料の希釈による濃度計算に慣れてもらいたい。

右の絵のように、容量 100 mL のメスフラスコに水を 8 割ほど入れて、濃い標準試料（ $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $1000 \times 10^{-6} \text{ L}$ ）を、マイクロピペットを用いてビーカーに入れる（右絵のピンクの液体）。そのあと、メスフラスコの標線まで水を入れる。調整された標準試料の濃度は右絵の式で求められる。濃度を 1/100 に薄める操作を、“100 倍希釈”という。（なぜか、1/100 希釈ではなく、100 倍希釈ということが多い）



$$\begin{aligned}
 & \frac{1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \times 1000 \cdot 10^{-6} \text{ L}}{100 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \\
 &= 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad 100 \text{ 倍希釈}
 \end{aligned}$$

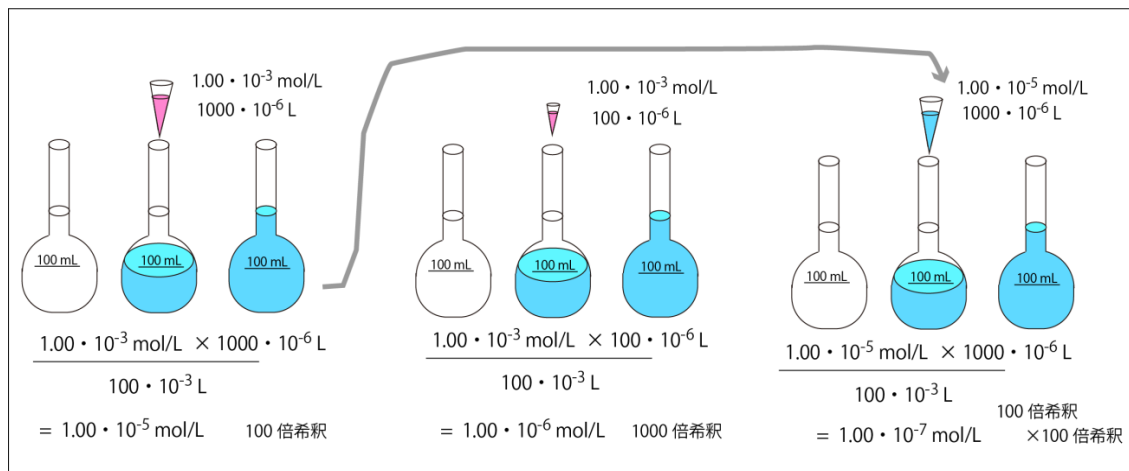
標準試料を希釈して濃度を調整する際の濃度計算の式の意味は以下の通り。

$$\begin{aligned} & \text{【原液の濃度 (mol/L)】} \times \text{【原液を吸い取る量 (L)】} \quad / \quad \text{【希釈する量 (L)】} \\ & = \text{【調整濃度 (mol/L)】} \end{aligned}$$

単位に矛盾が無いか、mL を L に換算するのを忘れていないか、右辺と左辺で単位が一致するかをチェックすること。

メスフラスコに最初に添加する濃い濃度の液体が標準試料の原液である。標準試料の原液を作るときは、その元となる粉試薬（化学式量 F_w (g/mol) とする）を天秤で a (g) 量り取り、容量 V (L) のメスフラスコに粉を入れ、標線まで水（溶媒）を入れる。この原液の式量濃度 (mol/L) は、 a (g) / F_w (g/mol) / V (L) となる。下の絵のように、その原液を、何段階にも分けて希釈して、低濃度の標準試料を作ってゆく。

標準試料希釈の例

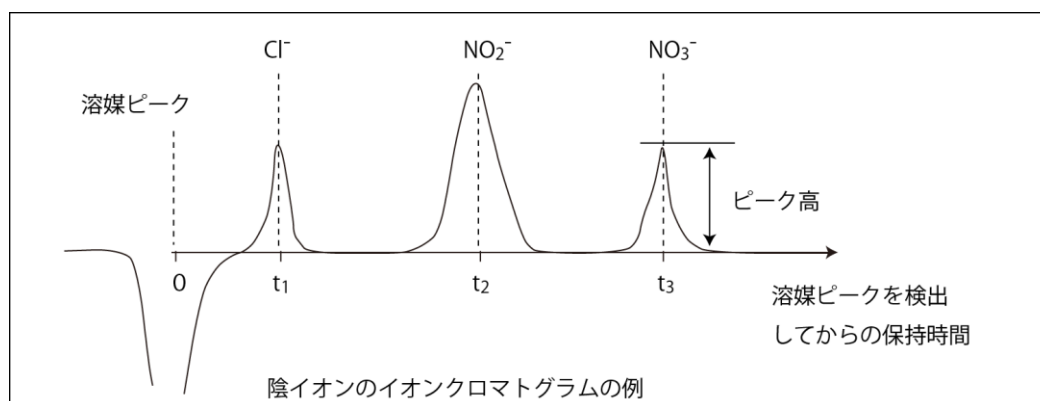


メスフラスコとピペットの容量決定： 原液(x_1 mol/L)を、ピペットで p (V) 吸い取り、メスフラスコ v (L) で希釈して、標準溶液(x_2 mol/L)を作るのであれば、 $x_1 \cdot p / v = x_2$ の式が成り立つ。標準試料の濃度 x_1 と x_2 が決まれば、 $x_1 / x_2 = v / p$ の比率になるよう、 p (ピペット容量) と v (メスフラスコ容量) を選べばよい。もしくは、手持ちのピペットとメスフラスコの容量に合わせて、希釈する濃度を決めればよい。

雨水中の硝酸イオン(NO_3^-)の濃度をイオンクロマトグラフィーで求める

予備知識：信号強度の検出の原理－イオンクロマトグラフィー－

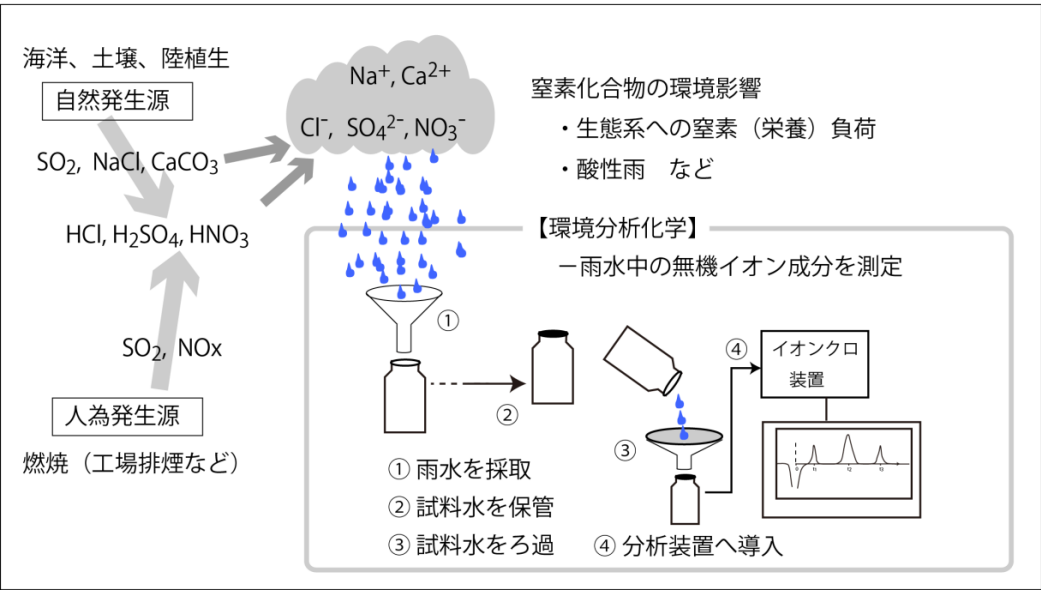
イオン交換樹脂を充填したカラムに雨水試料を通す。雨水中のイオン成分の種類によってカラムを通過する時間が異なる。複数種類のイオン成分を含んだ試料水をカラムに通してやると、カラムから早く出てくるイオン成分、遅く出てくるイオン成分が分離されて出てくる。その出口で試料水の電気伝導度を計測する。カラムからイオン成分が出てくると、そのイオン成分の濃度が高ければ、それに応じて電気伝導度が上がる。カラムを通過した試料水の電気伝導度を時系列にプロットすると下図のようになる。各ピークにおける電気伝導度の大きさから、試料水中の各成分の量を求める。



このように、成分分離して経時的にプロットされる信号強度の図を、クロマトグラムという。クロマトグラムのピークの高さ、もしくはピークの面積を信号強度として出力する。

参考として、雨水に含まれる無機イオン成分を分離して計測する原理を示した（次の絵）。降水を集めて、イオンクロ装置（イオンクロマトグラフィー）に雨水試料を導入、各イオン成分の濃度を測定する。雨水だけを測ればよいのではなく、後述するブランク試料や標準試料も測定しなくてはならない。

降水に取り込まれる無機イオン成分の種類と発生過程の例



雨水試料を分析するにあたり、まずは、純水をベースに各イオン成分の標準試料を作成する。その標準試料を雨水サンプルの測定と同条件で測定する。例えば、標準試料測定で得られた NO_3^- の電気伝導度のピーク高さ（信号強度）が以下のようになった。

標準試料	調整濃度	測定結果（信号強度）
① ブランク (NO_3^- 濃度 = 0)		→ ピーク高 = 453
② 標準試料 (NO_3^- 濃度 = 0.002 mg L^{-1})		→ ピーク高 = 3600
③ 標準試料 (NO_3^- 濃度 = 0.02 mg L^{-1})		→ ピーク高 = 34031
④ 標準試料 (NO_3^- 濃度 = 0.10 mg L^{-1})		→ ピーク高 = 163223
⑤ 標準試料 (NO_3^- 濃度 = 0.20 mg L^{-1})		→ ピーク高 = 330409
⑥ 標準試料 (NO_3^- 濃度 = 0.50 mg L^{-1})		→ ピーク高 = 814093

6種の標準試料①～⑥の測定結果について、濃度をX軸、信号強度をY軸としてプロットした（図1）。最小二乗法により回帰式を求め回帰曲線（直線）を破線で記した。（エクセルを使えば自動で回帰曲線を作ってくれる）この回帰直

線が濃度定量に使う“検量線”である。図 1 によると、濃度と信号強度の間に高い相関※（相関係数 $R = 0.9993$, 決定係数 $R^2 = 0.9986$ ）がみられた。理想的な検量線といえる。

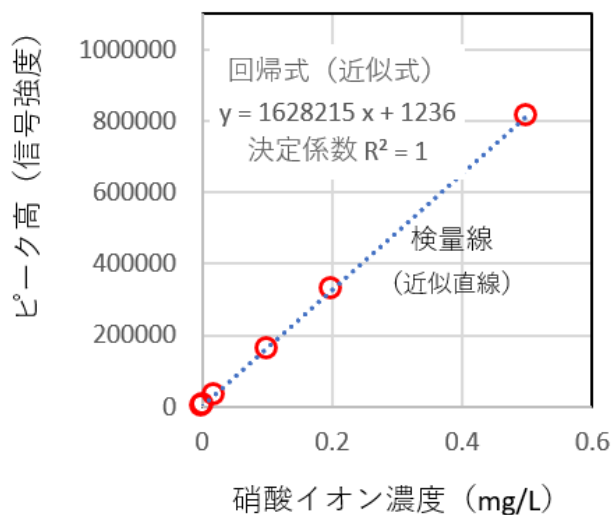


図 1 硝酸イオンの標準試料を測定した結果（縦軸：信号強度、横軸：濃度）

図 1 にて、回帰式は以下のように表されている。

$$Y (\text{信号強度}) = 1628215 \cdot X (\text{濃度}) + 1236$$

これを濃度計算の式に直すと、

$$X (\text{濃度}) = \{ Y (\text{信号強度}) - 1236 \} / 1628215$$

である。つぎに、濃度不明の未知試料 (A) ～ (C) を測定して信号強度を得た。これら未知試料の信号強度を回帰式に代入して濃度を求めた。

未知試料(A)の信号強度（ピーク高）= 550409

$$(A \text{ の濃度}) = \{ 550409 - 1236 \} / 1628215 = 0.34 (\text{mg L}^{-1})$$

未知試料 (A) の信号強度は、標準試料測定による信号強度の範囲内にあり、かつ、良好な回帰直線の上にプロットされたので、確からしい定量結果といえる (図 2 の赤矢印)。

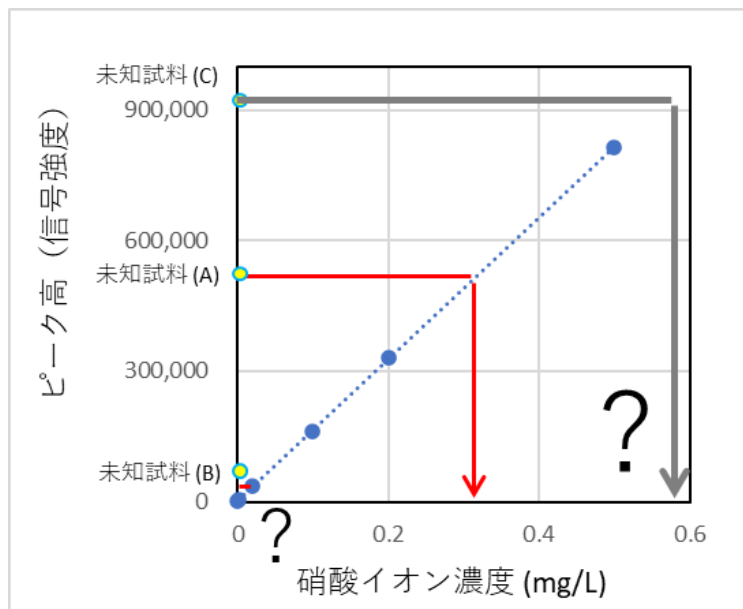


図 2 未知試料 (A～C) の測定結果から濃度定量の例

未知試料 (B) はどうだろうか。

未知試料(B)の信号強度 (ピーク高さ) = 3000

$$(B \text{ の濃度}) = \{ 3000 - 1236 \} / 1628215 = 0.00108 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$$

(B) の信号強度は原点近傍であり、濃度がかなり小さいことがわかる。低濃度の標準試料②の信号強度より、ほんの少し小さい。回帰直線の低濃度範囲を拡大表示して見ないことには、確からしさが判別できない。不安である。

未知試料 (C) の結果はどうだろうか。

未知試料(C) : 信号強度 (ピーク高さ) が 910000

$$(C \text{ の濃度}) = \{ 910000 - 1236 \} / 1628215 = 0.56 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$$

標準試料を測定した際の信号強度を超えている（図2の黒矢印）。回帰直線を範囲外まで延長しても大丈夫だろうか？ 不安である。

それでは、(B)と(C)の不安を解消しよう。まずは、解決が簡単な(C)から対処する。

(C)の対処法（未知試料の測定結果が標準試料測定範囲を超えてしまった）

未知試料の信号強度は、標準試料の信号強度の範囲に収める必要があるので、さらに高濃度の標準試料を用意して、検量線（直線）でカバーできる濃度範囲を広げることを試みた。

追加で、高濃度の標準試料⑦：0.7 (mg L⁻¹)と⑧：0.8 (mg L⁻¹)を作って測定した。その結果を図3（⑦と⑧）に追加した。

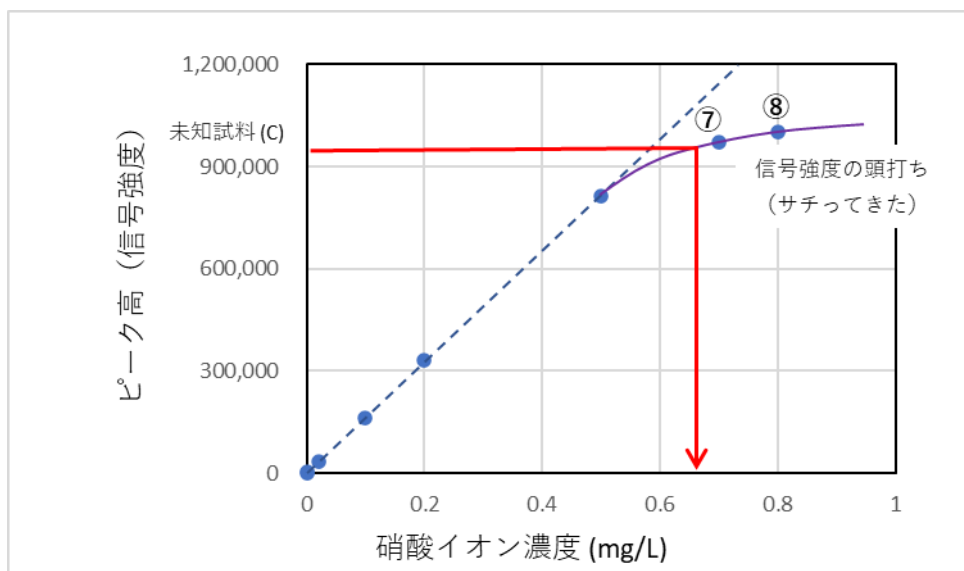


図3 高濃度の標準試料⑦と⑧の測定結果をプロット

高濃度の標準試料⑦と⑧を測定すれば、検量線の延長線上（図3の破線上）にプロットされると期待したが、図中の紫色の曲線で示すように、期待したよりも小さな信号強度となってしまった。これは、NO₃⁻濃度が 0.5 (mg L⁻¹)を超え

た範囲では、いくら濃度が高くなっても、それに比例して信号強度が大きくなり、信号強度が頭打ちになってしまったのだ。

イオンクロマトグラフィーでは、カラムが保持できるイオンの量には上限があり、カラムのイオン交換樹脂がイオンで飽和（Saturate）して定量上限を迎えてしまったのである。そのようなときは、カラムが保持できる上限濃度を超えないように、分析試料を希釈する必要がある。未知試料(C)の信号強度（ピーク高さ）は $9.3 \cdot 10^5$ だったので、図中の回帰曲線（紫色実線）から、その濃度は大よそ $0.6 \sim 0.7 \text{ mg/L}$ の範囲にあることがわかる。つまり、この未知試料 (C) の体積が二倍になるように希釈（二倍希釈）すれば、その希釈液の濃度は $0.3 \sim 0.35 \text{ mg/L}$ になることが期待される。そうすれば、検量線（直線）の範囲に収まるだろう。このように、高濃度の分析試料を希釈すればよい。ちなみに、分析にて、飽和する様子を「サチる（= サチュレーションする）」という。上図の紫色線⑦⑧のように、サチってきたら、手間を惜しまず、逐一希釈しよう。

なお、イオンクロマトグラフィーに限らず、ほぼ全ての分析手法において定量上限が存在する。繰り返しになるが、低濃度～高濃度の標準試料を用いて検量線を作成し、その範囲内に未知試料の信号強度が収まるようにしなくてはならない。

(B)の対処法（濃度が低くて原点付近にプロットされ、詳しく見えない）

標準試料①～⑥のプロット（図2）で、原点付近を拡大表示した。

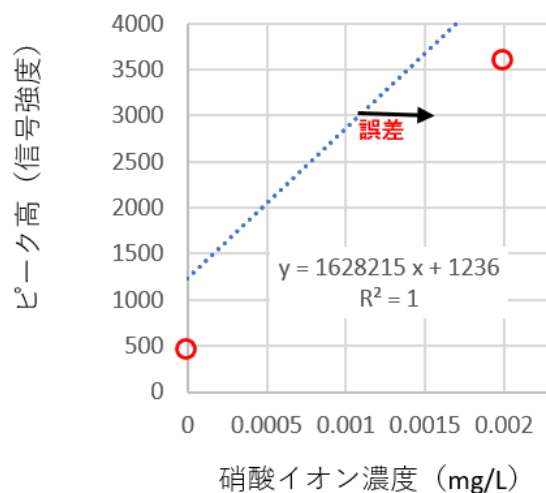


図3 標準試料①～⑥の測定結果で原点付近を拡大表示（①と②だけ表示）

この図の赤丸は、低濃度の標準試料①と②のプロットである。青破線は標準試料①～⑥の近似直線である。赤丸と近似直線がずいぶん離れている。この近似直線の回帰式に低濃度の信号強度を代入して濃度を求めると、実際の濃度と大きな差が生まれてしまう。そのため、低い濃度範囲（①～③）の標準試料プロットだけで近似直線を作って、低濃度範囲を拡大表示した（図4）。高濃度範囲を除外することで、低濃度範囲専用の回帰式を得ることができた。

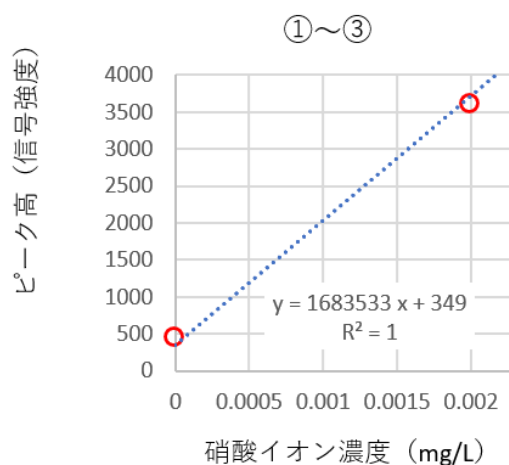


図4 標準試料①～③（低濃度範囲だけ）をプロット

ブランク測定

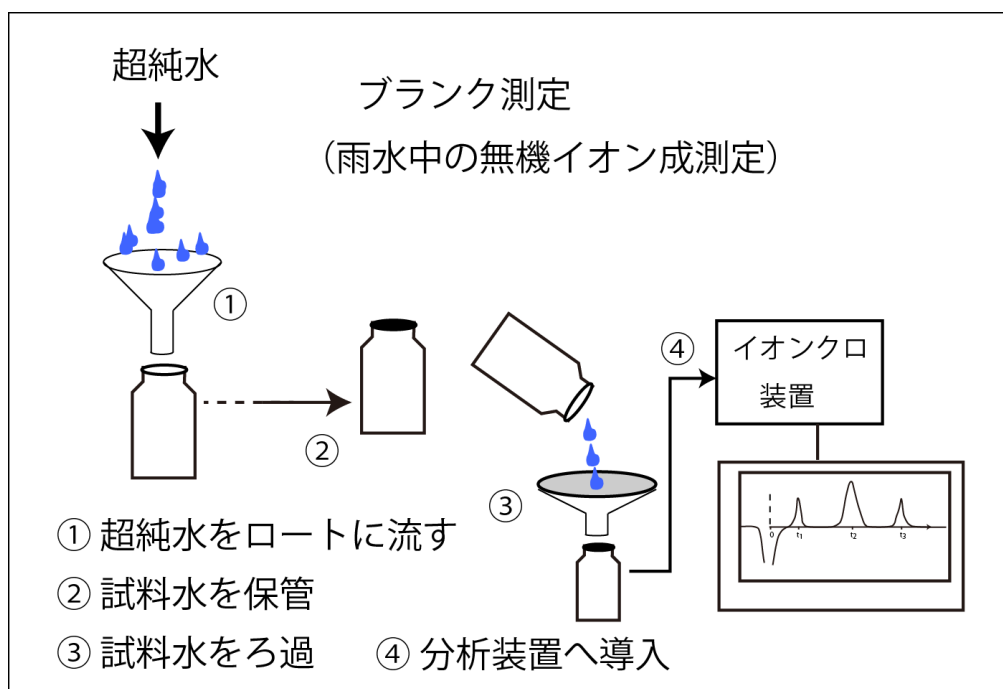
対象成分を含まない試料を「空試料」とか、「ブランク試料」という。これまで幾度も述べてきたように、環境分析化学においては、ブランク測定は分析結果の品質を担保するうえで極めて重要である。どれだけ低濃度まで定量可能なのか、対象成分の汚染の影響はないのかなど、分析化学で様々な問題に対処するとき、必ずブランク試料を測定する。

機器ブランクと操作ブランク

分析装置の試料導入口に、理想的なブランク試料を導入して計測すること、もしくは何も試料を導入しないで計測することが機器ブランクである。ここで、理想的なブランク試料とは、水分析であれば超純水、ガス分析であれば超高純度窒素などである。装置自身の性能を示すときに機器ブランクの結果が用いられる。

これとは別に、環境分析化学では、操作ブランクを調べるのが極めて大事である。操作ブランクとは、試料の採取から、保存、試料の前処理、分析装置への導入まで、ブランク試料に対してこれら全ての操作を施したときのブランク測定のことを意味する。なぜ、そのようなことが必要なのだろうか？ 本書の冒頭でも述べたように、環境分析化学では、地球上あらゆる場所から試料を採取して、なんとか実験室に持ち帰り、ようやく分析に至る。環境試料中のピコグラムとか、フェムトグラムとか、超微量成分を検出することもある。どの操作で、試料が汚染したり、損失したりするか、予測不能な事態も起こり得る。操作ブランクを調べて、環境試料の分析結果の妥当性を担保しなくてはならない。

引き続いて、雨水に含まれる成分を調べるときの操作ブランクについて、簡単に説明しよう。



検討事項

・実験器具の材質（ガラス or フッ素樹脂、ポリエチレン）

ガラスの利点：疎水性粒子（煤粒子など）の吸着が少ない
弱点：ナトリウムイオンの溶出

フッ素樹脂の利点：不純物の溶出がない
弱点：疎水性粒子の吸着あり

ポリエチレンの利点：不純物の溶出が少ない、安価
弱点：疎水性粒子の吸着あり

・試料水の保存（気密方法、保存温度）

外部からの汚染を防ぐ、バクテリアの繁殖を防ぐ

まず大事なのが、保存容器や実験器具の材質である。上に挙げたように対象成分によって材質を選ぶ必要がある。環境試料の保存方法にも工夫が必要で、外部からの汚染を完全に防ぐようにする。

ブランク測定にあたり、外部からの汚染（コンタミネーション）の有無を調べるのが大事である。次ページには、「海洋観測の参考書」から、コンタミに関するコラムを抜粋した。海洋化学は、コンタミとの戦いなのである。

コラム クリーンテクニック-コンタミネーションとの戦い (その1)

どの分野の海洋学者も船に乗る前の準備はそれなりに大変だ。微量金属を研究する海洋学者は乗船前に多くの洗い物に苦勞する。海水中の金属の濃度が極めて低いため、現在でもなかなか簡単には分析できない。採水器一つをとっても、内部をテフロンコートし、Oリングなどは特殊な材質に交換し、それを塩酸と超純水でしっかり洗う。海水の保存容器もクリーンにこだわる。容器の材質は高純度のプラスチック製で、新品であれば良いってわけじゃない。新品のプラスチック瓶を、アルカリ洗剤で浸け置き洗い、濃硝酸→超純水で熱をかけながら洗う。各洗いの工程では、超純水での7回濯ぎが待っている。こうして、ようやく、海の微量金属を測る準備が整うのである。このため海洋の微量金属の研究者は、長期航海の前は数か月もクリーンルームの中に閉じこもり、洗い物を延々と続けて、やっと海に出るのである。一般に海洋学でクリーンテクニックと呼ばれている操作の大部分は、過去の失敗の経験に基づいた、職人的な洗いの技術なのである。その洗いのレシピに忠実に従うのが基本である。海洋の微量金属の研究者は、未知なる海の魅力に取りつかれ、せっせとまたクリーンルームで作業するのである。この苦勞を乗り越えて、研究者たちは出港の日を迎える。出港までに準備を間に合わせた充足感と、これから始まる航海での大きな発見への期待が重なって、我々はワクワクしながら海に繰り出してゆく。

(西岡)

コラム コンタミとの戦い (その2)

本参考書の筆者(大木)も海洋学の分野に入った当初は、札幌で微量金属の研究をやっていた。研究時間の半分はポリ瓶洗いをやっていたように思う。しかし、良い実験結果が得られても、「もしかしたらコンタミ(汚染)では？」と疑心暗鬼になってしまう。これは、コンタミで失敗を経験したからだ。その後、海洋の微量有機ガス(VOC)の分野に転向し、コンタミ地獄とはオサラバだ！と思ったのもつかの間、その分野でもコンタミ・吸着ロスとの戦いが始まった。一生、コンタミ・ロスに悩まされるのだろう。(ずっと、真摯に観測データに向き合うためにも、そう覚悟している) 海洋の化学屋の先輩たちには、探検家、登山家、ボクサー、柔道家、ラガーマン、空手家、etc がいるように、体力・精神的にもタフでなくてはならない。そんなタフな先輩たちは、腰を痛めながらも海洋観測に精を出している。ポリ瓶洗いで培われた精神力が随所で役立つのだ。タフな新人求む！！ もれなく精神修養できます。(もちろん、フツウの人たちもいます。誤解ないように)。

(大木)

先と同じデータを使って、濃度定量の作業に慣れてもらいたい。

LASBOS Moodle⇒大木淳之⇒「分析化学」⇒「強度法（標準試料）による定量と検出限界」⇒「検量線の練習問題」から、【検量線の練習問題（1）.xlsx】のエクセルファイルをダウンロード。

<https://repun-app.fish.hokudai.ac.jp/course/view.php?id=331#section-5>

（授業後に、この LASBOS サイトからもダウンロード可能とする。授業では ELMS より入手すること）



【検量線の練習問題（1）】

演習作業 1) 標準試料①～⑧のデータ（濃度値と信号強度）を選んで、散布図を作り、その回帰曲線（直線）を作る。これら全部のプロットで回帰式を作ると、高濃度範囲で信号強度が頭打ちになることを確認しよう。次の作業では、信号強度が頭打ちになってしまっている⑦と⑧のデータを除外して、同様にプロットしてもらう。

標準試料	濃度 (mg/L)	信号強度 (ピーク高)
①	0	453
②	0.002	3600
③	0.02	34031
④	0.1	163223
⑤	0.2	330409
⑥	0.5	814093
⑦	1.0	1000000
⑧	2.0	1000000

- ① エクセルでデータ範囲を選ぶ。赤枠で左列が X 軸、右列が Y 軸になる。
- ② 「挿入」
- ③ 「おすすめグラフ」で「散布図」の基本形を選ぶ。

演習作業 2－1) 高濃度範囲で直線から外れてしまうプロットを除外してプロット、回帰直線を描く。回帰直線の回帰式の係数や切片の数値の有効桁数を 3 桁以上となるように、エクセルファイルで書式設定をする (※)。

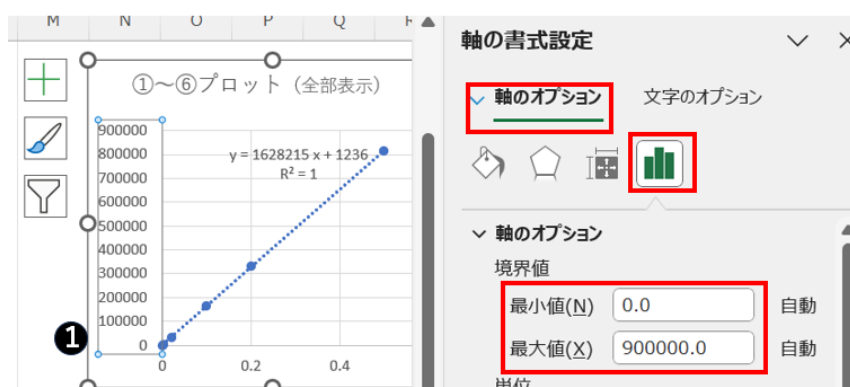
(エクセルのデフォルト設定では、小数点以下の桁数が 0 桁であり、仮に有効桁数が 1 桁だけの数値を回帰式で使ってしまうと、計算結果に大きな誤差を生んでしまう。例えば、回帰式「 $y = 6x + 5$ 」の傾き 6 は、「5.5～6.4」の範囲にある数字が四捨五入されているので、これだけの誤差を生んでしまう)

※ 回帰式の係数の有効桁数の調整方法 (エクセルの操作方法の説明)



- ① 図中の回帰式のテキストボックスを右クリック
- ② 「近似曲線ラベルの書式設定」を選び、
- ③ 「表示形式」で「数値」を選び、
- ④ 回帰式の係数や切片の数値が、有効数字 3 桁以上表示されるように、「小数点以下の桁数」を調整する。(わからなければ、多めに 8 でも入力しておけばよい) また、「負の数の表示形式」を「-1234」を選ぶ。

作業 2－2) 低濃度範囲を拡大して表示。低濃度範囲が、回帰直線上に乗るか、乗らないかを確認する。



① 軸の数値をダブルクリックして、「軸の書式設定」を表示、「軸オプション」で軸の最小値と最大値を調整する。

作業 3) 低濃度範囲のプロットが回帰直線上に乗るように、低濃度範囲だけを選んで図を作る。どの範囲を選べばよいか、何通りか試してみる。ただし、少なくとも、標準試料のデータ数は 3 つ以上とする（4 つ以上が理想）。

作業 4) 標準試料の信号強度を使って、回帰式から濃度を計算する。標準試料の調整濃度（真値）と、回帰式から求めた計算値が同じくらいか、大きくずれているかを確認する。回帰式から濃度を求めるのにふさわしいところを、太文字にする。

標準試料番号	濃度	信号強度	高濃度範囲を含む（作業 2－1）の検量線から、濃度を求める式を作る）	低濃度範囲用（作業 3）の検量線から、濃度を求める式を作る）	コメント
	(mg/L)	ピーク高	$X = (Y - 1236) / 1628215$	$X = (Y - 717) / 1626553$	
①	0	453		-0.00016	
②	0.002	3600		0.0018	誤差が大きい
③	0.02	34031		0.020	
④	0.1	163223	0.099	0.100	
⑤	0.2	330409	0.202		
⑥	0.5	814093	0.499		
⑦	0.7	970000			
⑧	0.8	1000000			

上の表では、高濃度範囲を含む回帰式は、①～⑥のデータをプロットして作った。低濃度範囲の回帰式は、①～④のデータをプロットして作った。標準試料の実際の濃度（調整濃度）と、回帰式に信号強度を代入して求めた濃度が、同じくらいであることを確認しよう。仮に、実際の濃度と求めた濃度が大きく違う場合は、何か問題があるので、対処が必要である。

定量下限が大事な背景 2011 年の原発事故の際、報道機関が「〇×から放射性物質が検出されました！」と一斉に報道して世間を騒がせた。ここで、あえて“騒がせた”と記したのは、報道機関のリポーターたちが“検出”という科学用語を理解しているとは到底思えない報道っぷりだったからである。検出限界値とその定義を示したうえで“検出されました！”と報道したところがあったのだろうか。皆さんは理系人として生きてゆくのため、“検出”の概念を理解してほしい。ちなみに、2023 年に原発の事故処理水に含まれる放射性物質のトリチウムの放出状況が報道された際には、その報道内容に「検出」の概念が含まれていたため、報道機関も学習したようである。

定量下限の定め方

ところで、練習問題（1）の標準試料①は、濃度がゼロのブランク試料であるのに、ソコソコ大きな信号強度（453）があるではないか。ブランク試料でピークが表れるということは、試料調整に用いた水に NO_3^- が混入していたか、実験室の空気から NO_3^- が混入したか、分析装置のラインに NO_3^- の汚染源があったか、何かしら問題がありそうだ。そのような問題の不安を解消するため、必ずブランク試料を何回か測定し、そのバラツキ（標準偏差）を求めておく必要がある。

そこで、ブランク試料（この場合、純水）を 11 個用意して、イオンクロマトグラフィーで測定し、その平均値と標準偏差を求めた。標準偏差が大きいとバラつきが大きく、標準偏差が小さいとバラつきが小さい。信号強度が全て同じ値であれば、標準偏差はゼロになる（バラつきがない）。

ブランク試料（11 個）の測定結果

ブランク試料の信号強度：453, 469, 401, 499, 423, 503, 483, 433, 492, 429, 512

ブランク試料の 11 回測定の信号強度の平均 ：463

ブランク試料の 11 回測定の信号強度の標準偏差(σ)：37.6

分析化学では、ブランク測定の【平均値＋標準偏差の 10 倍（ 10σ ）】を定量下限、【平均値＋標準偏差の 3 倍（ 3σ ）】を検出下限の必要条件とすることが多い。

(※ 定量下限や検出限界については、次頁で詳しく説明する)

このケースでは、標準偏差の 10 倍 (10σ) は 376 である。この分析による定量下限の信号強度は 839 ($=\text{平均}+10\sigma$) と定めることができる。仮に、未知試料の信号強度が 839 に満たなければ、濃度値を記すには不確実性が大きすぎるので、**定量下限未満, LOQ: Limit of Qualification**」と報告すべきである。ND (Not determined) と記してもよいが、これは Not detected (検出しない) の略と同じになってしまう。定量下限については、LOQ を使った方が誤解を生まない。

検出限界と定量下限

この二つの言葉は、厳密に使い分けて、内容を理解しなければならない。将来、分析化学に携わらないにしても、理系人ならば知らなくてはならない大事なことを含んでいる。

検出限界（もしくは検出下限）：ブランク試料を測定したときの信号強度に対して、未知試料や標準試料を測定したときの信号強度を**有意に区別できる限界**のことである。("有意"とは、意義の有る、という意味の統計学用語である。英語で言うと、**significantly**。統計用語なので、統計値（平均値や標準偏差など）を用いて、それを定義する必要がある）

定量下限：未知試料や標準試料を測定したとき対象成分の信号強度を有意に検出したうえで、濃度を求めるのに足りるだけの**信頼性を有する下限**。

定量上限：濃度を求めるのに足りるだけの信頼性を有する上限。

定量範囲（定量下限から上限までの範囲）：**検量線に直線性**があり、かつ同一試料を繰り返し測定して、ある程度の再現性が保証される範囲。ただし、定量範囲を濃度の低い方と高い方の二つに区切って、それぞれ別の検量線を用いることもある。また、**検量線を二次曲線や指数関数で求める**こともあるが、この場合は変動が大きくなることもあるので要注意。

測定の目的に応じて、各分析者が検出限界や定量範囲を決める。その根拠や限界値を報告書にシッカリ記すことが大事である。

低濃度範囲において、ブランク測定の平均+10 σ の定量下限の条件をクリアしていれば、それで万事 OK とも限らない。先に説明したように、低濃度範囲を拡大表示しても、**回帰直線（検量線）上に標準試料のプロットが乗っている必要がある。**

もう一つ注意しなくてはならないのは、低濃度範囲では、測定の繰り返し精度が悪いことである。繰り返し精度の良し悪しは、標準偏差／平均（＝変動係数）で表される。同じ試料を分析しても、変動係数の範囲で結果がばらつくことを意味する。つまり、分析結果には、それくらいの「誤差」が含まれることを承知する必要がある。**（この練習は、授業ではやらない）**

そこで、どれくらいの誤差（変動係数）まで許容するかを、分析者が自ら定める

以上、定量可能と定める条件 3 つ

- 1) ブランク測定の信号強度が定量下限 = 平均 + 10σ より大きいこと
- 2) 回帰直線（検量線）上に標準試料のプロットが乗っていること
- 3) 繰り返し測定の精度（変動係数）が許容範囲内であること

授業では、3) の条件は課さないで、濃度定量の練習問題をやる。

【変動係数や標準偏差の説明】

測定項目 x について、繰り返し分析を i 回行った。平均、分散、標準偏差、誤差（変動係数）は、以下のように計算される。

平均値(ave) : $1/n \times \sum x_i$ (Σ は、 $i=1 \sim n$ の積算)

分散(S) : $1/(n-1) \times \sum (x_i - \text{ave})^2$

標準偏差(σ) : $S^{0.5}$

変動係数 : σ / ave

変動係数(%) : $(\sigma / \text{ave}) \times 100$

分散や標準偏差については、関数電卓やエクセルの関数に組み込まれているので忘れても困らない。それでも一応、計算方法を確認しておこう。下の分散 S と標準偏差 σ の空欄に値を記しておこう。

低濃度範囲の試料を繰り返し測定した結果 (a) : 20, 21, 20, 19, 20, 18, 21, 20, 19, 22

ave = 20、 $S =$ _____、 $\sigma =$ _____、変動係数 = 5.77 %

平均や標準偏差、変動係数の意味を理解するため、測定結果 (a) を単純に 10 倍したものを、測定結果 (b) とする。

繰り返し測定の結果 (b) : 200, 210, 200, 190, 200, 180, 210, 200, 190, 220

ave = 200、 $S =$ _____ 、 $\sigma =$ _____、変動係数 = 5.77 %

(a) の結果を **10 倍に増幅**した (b) の結果は、ave が 10 倍、S が 100 倍、 σ が 10 倍になっている。しかし、変動係数は (a) と (b) で同じである。(a) と (b) の誤差 (%) は同じといえる。変動係数の意味がなんとなくわかっただろうか。

分析化学では、測定感度をあげるため、信号強度を増幅(amplitude)させることがある。スピーカーの音量をアンプで増幅するのと同じである。ただし、信号 (音声) とノイズ (雑音) を一緒に増幅させると、聴きやすさ (測定精度である誤差・変動係数) は変わらない。ノイズを除去することが欠かせないのである。

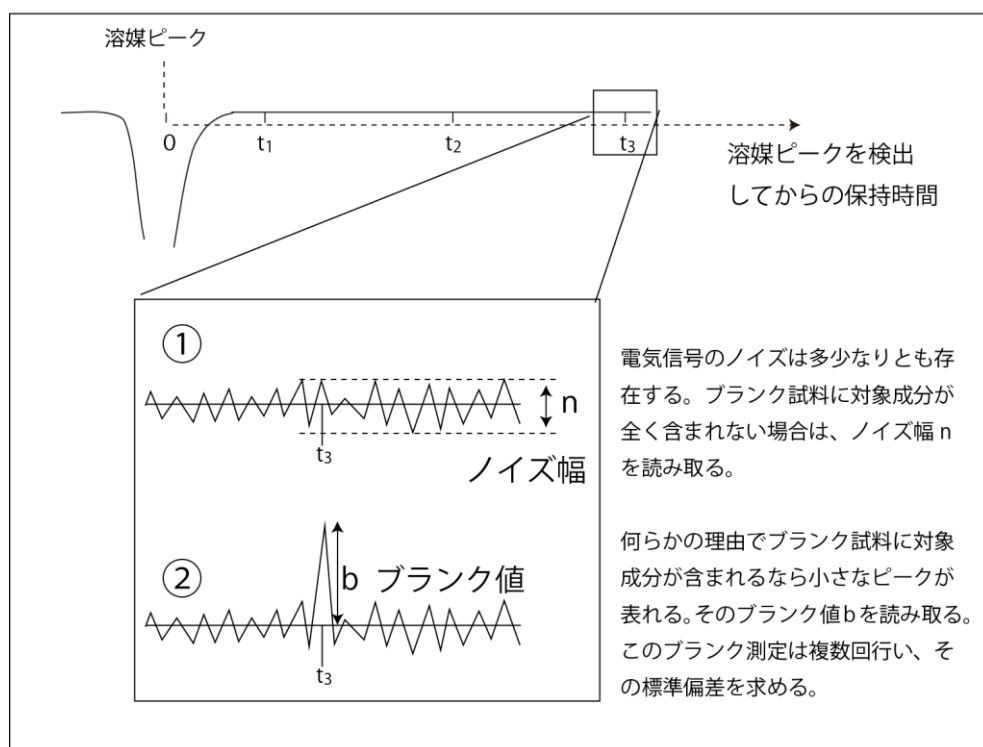
さて、「偶然誤差 (変動係数) の許容範囲」に話を戻そう。分析者が、変動係数で何%までを許容範囲とするかを定める。未知試料に対して、毎度 10 回も繰り返し測定するのは大変すぎて現実的ではないから、標準試料 (もしくは代表的な未知試料) を 10 回繰り返し測定して分析精度を確認しておくことが多い。ここで注意したいのは、実際の分析化学では、**低濃度ほど、分析結果のバラつきが大きくなる (精度が悪くなる)** ことである。これは、低濃度ほど、汚染の影響が大きく表れるからである。低濃度の未知試料の測定精度を保証するため、その濃度に近い標準試料の繰り返し測定を行い、誤差 (変動係数) を調べておく必要がある。

検出限界や定量下限の決め方（詳細説明）

実は、ある分析法で、検出限界や定量下限については、ある決ったやり方があるわけではない。しかし、いくつか指針みたいのはある。このような曖昧な状況なので、環境分析化学のどの教科書にも検出限界と定量下限の決め方の説明がないのである。（あったとしても、強度法（検量線法）の原理を説明するだけ）そこで、私なりに、以下に指針をまとめた。

下の絵のように、ブランク試料を測定したとき、ピークらしきものが検出されない場合①と、小さなピークが検出される場合②、これら二通りについてイオンクロマトグラムを例として示す（下絵）。

ブランク試料の測定例



① ブランク測定でピークらしきものが無い

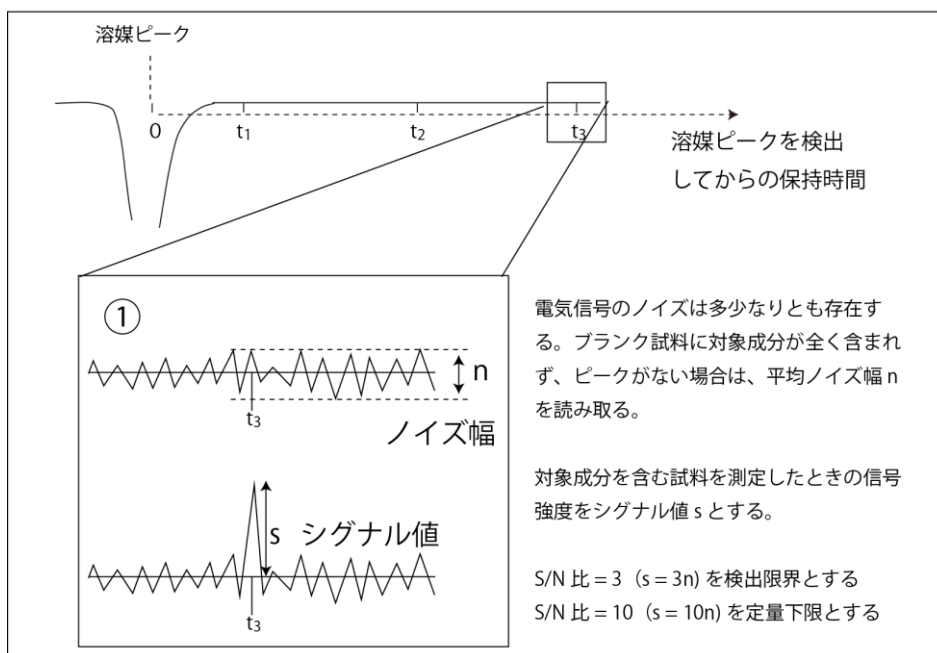
(このケースは、授業の練習問題では扱わない)

→ シグナル／ノイズ比 (S/N 比)を使う

検出限界 S/N 比=3 を検出限界と定める。平均ノイズ幅 n を求めて、 $3n$ に相当するピーク(s)を検出限界とする。それよりも大きなピークをシグナルと認め (検出)、それよりも小さなピークは、ノイズなのか、シグナル (信号) なのか判定できない (不検出)。

定量下限 S/N 比=10 を定量下限と定める。平均ノイズ幅 n を求めて、 $10n$ のシグナル(s)を定量下限とする。

試料の測定例



※ 経験的に、S/N 比が 10 以上であれば、検量線が直線性になり、かつ再現性が認められることが多い。そこで、S/N=10 を定量下限とすることにした。 質量分析計の測定では、ブランク測定ではピークを検出しないことが多いので、限界値を定めるのに S/N 比を使うことがある。質量分析計は非常に高感度のため、非常に小さな信号まで検出することができる。理想的には、そのような非常に小さな信号強度を示す低濃度の標準試料を作って分析し、低濃度の標準試料の

信号強度を得て精度を調べたいところである。しかし、そこまで低濃度の標準試料を作ること自体が不可能なケースが多い。質量分析（や、他の分析法）では、しばしば、最低濃度の標準試料のプロットと原点を結んだ回帰直線の回帰式を使って、低濃度範囲（0～）の濃度を求めてしまう。

② ブランク測定で原因不明ながらピークを示す信号強度があるとき
（本書で先に説明した内容と同じである。このケースを授業で扱う）

ブランク試料に、低濃度ながら、対象成分が含まれているケースである。そのような場合、ブランク測定を10回繰り返し、ブランクの信号強度の平均値と標準偏差 σ を求める。以下のように、検出限界値と定量下限値を定める指針がある。（次頁の図を参照）

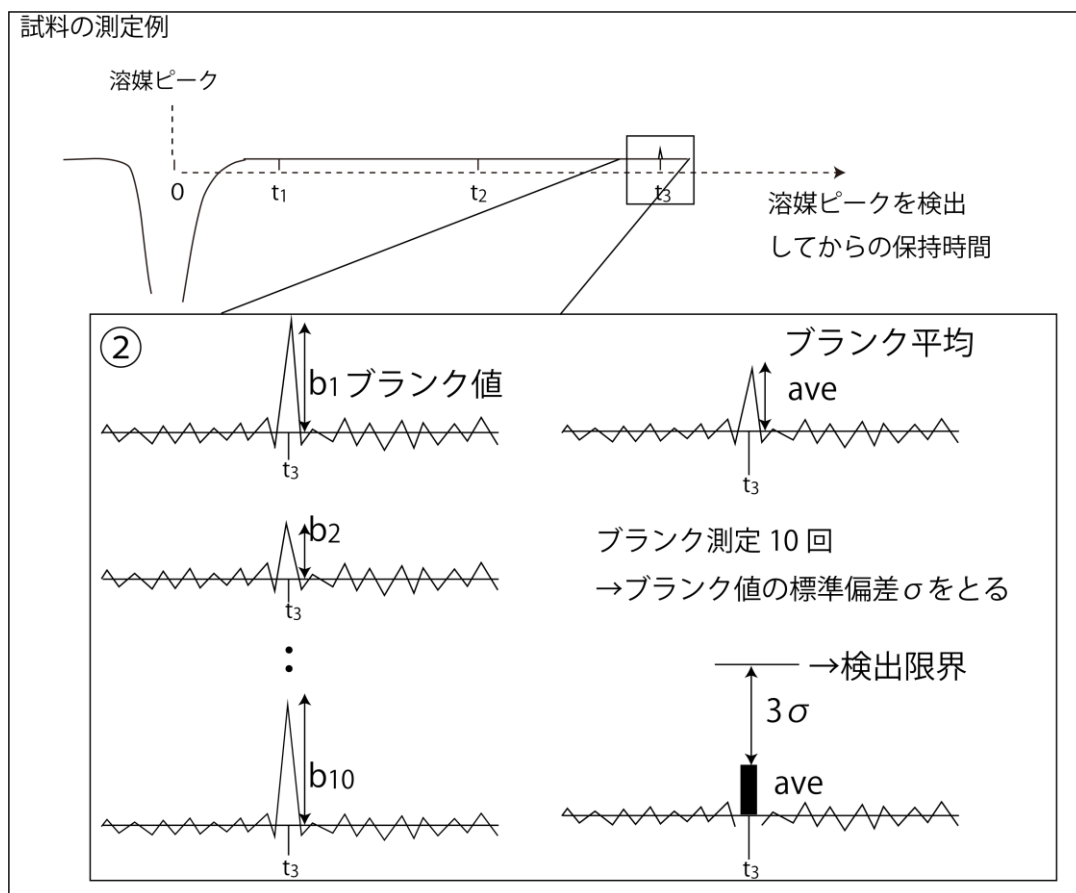
検出限界

$$\text{【検出限界】} = \text{【ブランクの平均値】} + \text{【ブランクの標準偏差】} \times 3$$

定量下限

$$\text{【定量下限】} = \text{【ブランクの平均値】} + \text{【ブランクの標準偏差】} \times 10$$

ただし、環境分析では、不確かさが大きくても（上の指針の条件を満たさなくても）、どうしても低濃度範囲の濃度を知りたいことが多々ある。そのときは、定量下限を、**【ブランクの平均値】 + 【ブランクの標準偏差】 $\times 3$** と緩く定めることもある。**（分析者が、その分析目的に応じて定量可能範囲を定めて、その定義を報告書に記せばよい）**



なお、ブランク試料を毎度測定しても、ほとんど同じブランク値(b)が表れるなら、ブランク測定の標準偏差は限りなくゼロに近づく。そのときの検出限界と定量下限はブランク値と同一の **b** となる。

※ 仮に、定量下限の条件 (サンプルのシグナル > ブランクの平均値 + 10 σ) を満たしていても、低濃度域では検量線が直線にならない場合もある。そのような範囲は定量不可と定めるのが無難である。しかし、そのような低濃度範囲でも、**どうしても定量したい**ことも多々ある。その場合、**低濃度範囲だけ、帰式を二次関数や指数関数で近似**することもありえる。その際は、くれぐれも、標準試料測定の**範囲内に未知試料がプロットされる**べきである。

定量可能範囲の決定と濃度定量 ～練習問題（２）

エクセルファイル：検量線の練習問題（２）.xlsx を入手して PC で開こう。
硝酸イオン（ NO_3^- ）の標準試料を測定した結果から検量線（回帰直線）を作り、
雨水の未知試料の濃度を定量する。以下の手順で検量線を作図し、回帰式を得
て濃度を求める基本的な方法を取得してもらう。

作業１） ①～⑩の全てを選んで回帰曲線を作る。これら全部のプロットで回帰
式を作るのが不適切であることを、図を見て確認しよう。

作業２－１） 高濃度範囲で直線から外れてしまうプロットを除外してプロット、
回帰直線を描く。

注意点：エクセルで回帰式を作ると、その係数が一桁だけで表示されて
しまう。少なくとも、有効桁数 3 桁は必要なので、整数一桁で表示さ
れた場合は、回帰式のテキスト表示形式を変更する必要がある。

作業２－２） 低濃度範囲を拡大して表示。低濃度範囲が、回帰直線上に乗るか、
乗らないかを確認する。

作業３） 低濃度の標準試料の結果だけを選んで、プロットする。どの範囲を選
べばよいかは、自分で判断する。回帰直線と回帰式を得る。

作業４） 得られた回帰式に、標準試料の信号強度を代入して濃度を計算する。
その際、高濃度範囲の標準試料で作った回帰式、低濃度範囲だけの回帰
式、どちらを使うべきかを判断すること。

作業５） ブランク測定（ $n = 10$ ）の結果を統計データにまとめ、定量下限と検出
下限とする信号強度決める。

作業６） 未知試料の分析結果（信号強度）より、未知試料の濃度を計算する。
定量下限未満や定量上限以上には定量不可（ND）と記す

これ以降、大木担当の授業では扱いません。

マトリックス効果

環境試料のベース（マトリックス）に含まれる共存成分が信号強度に影響することを、マトリックス効果という。マトリックス効果の大小は、環境試料の種類や分析手法によって様々である。

（マトリックス効果の例）

海水中の栄養塩（リン酸など）を測定するときは、海水試料にリン酸と反応する発色試薬を入れて、その発色具合により濃度を測定する（比色法や吸光光度法）。もし、対象成分以外の海水成分が発色具合に影響を与える場合、もしくは、元々の海水がなんらかの理由で着色している場合、吸光光度法による濃度測定に問題（マトリックス効果）が生じる。このようなときは、ブランク試料の組成を海水組成に近づける必要がある。当然、標準試料だって、溶媒を海水組成に近づけたうえで、濃度既知の標準試料とするのが望ましい。

ブランク試料や標準試料の溶媒を、未知試料のマトリックスに合わせることが困難な場合、次頁で説明する標準添加法が用いられる。

標準添加法（検量線法の応用例）

環境試料のマトリックスが複雑でその効果が大きく、マトリックスに合わせた標準試料を調整することが困難な場合に用いる方法である。

まず、未知試料を数個に分割して、それぞれに分析対象の標準物質を既知量添加する（一つは標準添加無しを用意）。これらを分析して、標準物質の添加量を横軸、信号強度を縦軸にとってプロットすると、原点を通過しないグラフが得られる。横軸との交点（マイナス値）の絶対値が環境試料に含まれている物質質量と計算される。以下に、標準添加法による濃度定量の方法を記す。図 9.5 の検量線と x 軸（添加量）の交点(この場合、0.97g)が未知試料に含まれていた物質質量である。

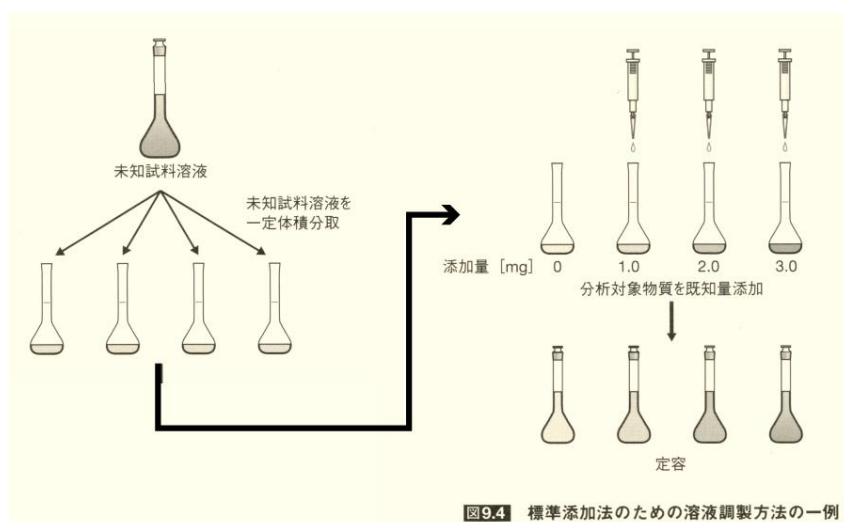


図9.4 標準添加法のための溶液調製方法の一例

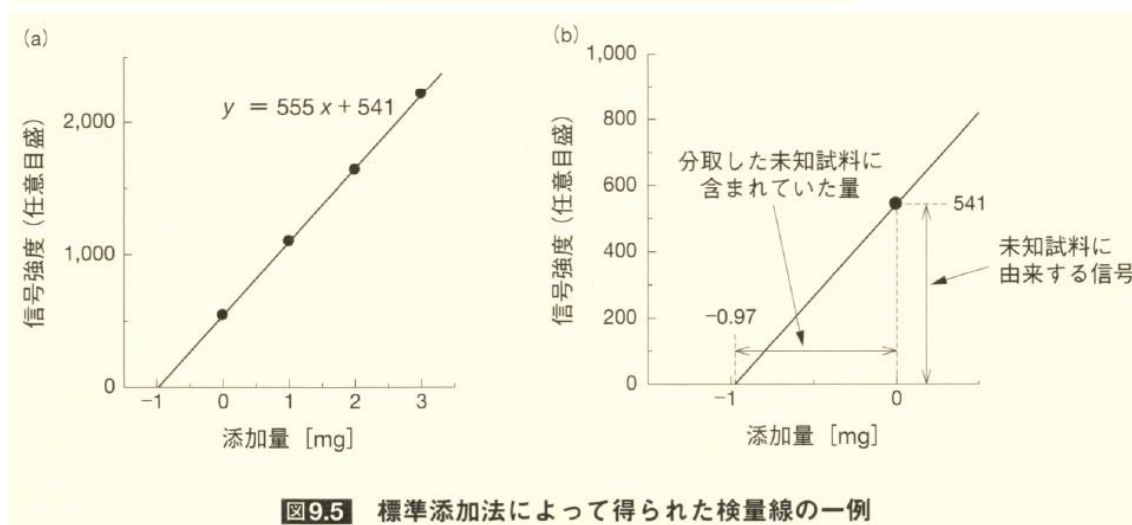


図9.5 標準添加法によって得られた検量線の一例

図 9.5 標準添加法による濃度の定量法（これからの環境分析化学入門 小熊幸一編（講談社）131 ページより転載

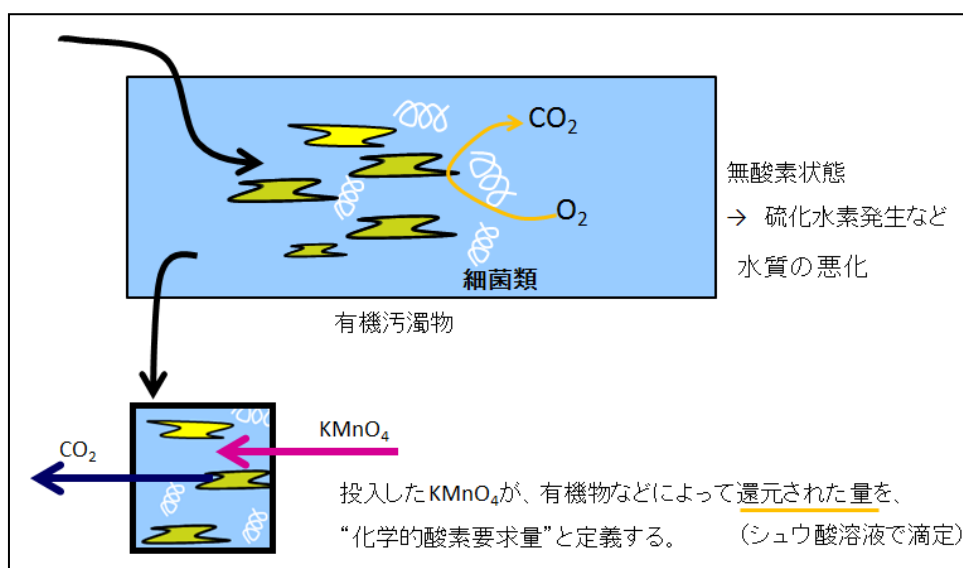
検量線を作成しないケース

分析化学において、何かの信号強度を濃度に換算するときに検量線を作成するのである。分析項目によっては、検量線を作成しないこともある。

例えば、水質汚濁の指標の一つである、化学的酸素要求量(Chemical Oxygen Demand; COD)について説明しよう。湖沼や河川、沿岸水には、様々な要因で有機物が流入する。その有機物がバクテリアにより分解すれば、酸素が消費され、栄養塩が再生する。栄養塩が再生すれば、さらに有機物が生産され、バクテリアによる分解が進む。有機物供給が過多であれば、水質の悪化を招くのである。

そこで、環境水がどれだけ酸素を消費しうるかを調べる。まず、採取した環境試料水に、酸化剤である過マンガン酸カリウム溶液を添加して、含まれる有機物を酸化させる。その添加した過マンガン酸の“還元量(減少量)”を、環境試料水の“化学的酸素要求量”と定義する。過マンガン酸の還元量は、シュウ酸ナトリウム溶液の滴定により求める。

このように定義したのだから、この実験法により求められた“化学的酸素要求量”を結果として報告すればよい。ただし、試料水に過マンガン酸で分解されずらい有機物(例えば、木片など)が含まれていれば、その分はCOD値には反映されない。仮に、“化学的酸素要求量”から、環境試料水中の“有機物含量”に換算するような場合は、もちろん、検量線を作成する必要がある。



測定感度と精度

感度： どれだけ小さな信号強度まで検出するかを表す

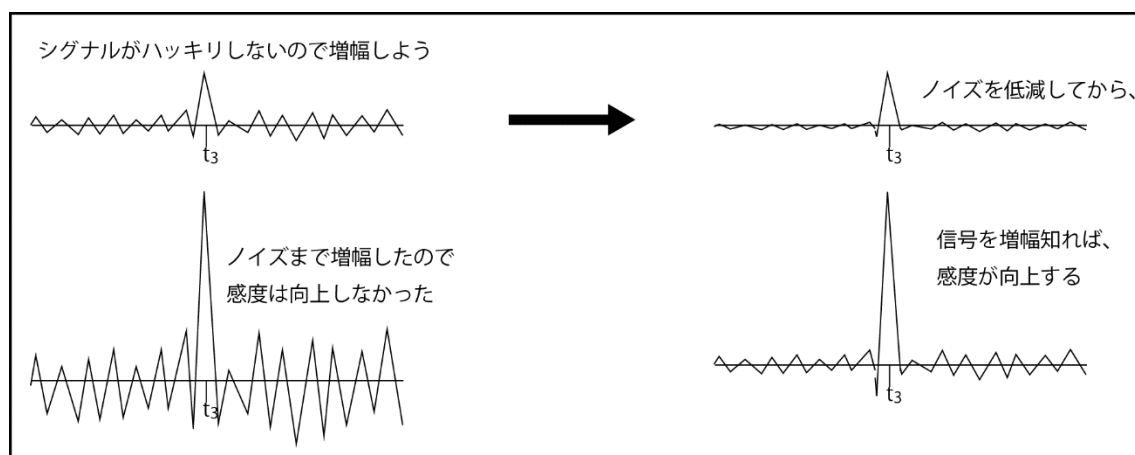
精度： 繰り返し測定して、どれだけバラツキなく測定できるかを表す

(精度を統計的に表す「標準偏差」については、あとで説明する)

測定感度の向上 ①ノイズ低減

分析装置であれば、できるだけ小さな信号を拾って、できるだけ低濃度の試料を分析できたほうがよい。そのため、感度を上げるための努力がなされている。

感度を上げるためには、信号強度を増幅(amplitude)すればよい。身近な例が音楽プレイヤーのアンプである。音楽プレイヤーには、スピーカーから発する音量を調節するため、電気信号を増幅するアンプ機能が備わっている。ただし、音源に雑音が含まれていては、いくら音量を増幅しても、雑音まで増幅されるので耳障りな音楽を聞かされることになる。測定機器もそれと同じで、元々の信号に高いノイズが含まれていては、シグナルとノイズの両方が増幅されるので感度は向上しない(下図の左イメージ)。



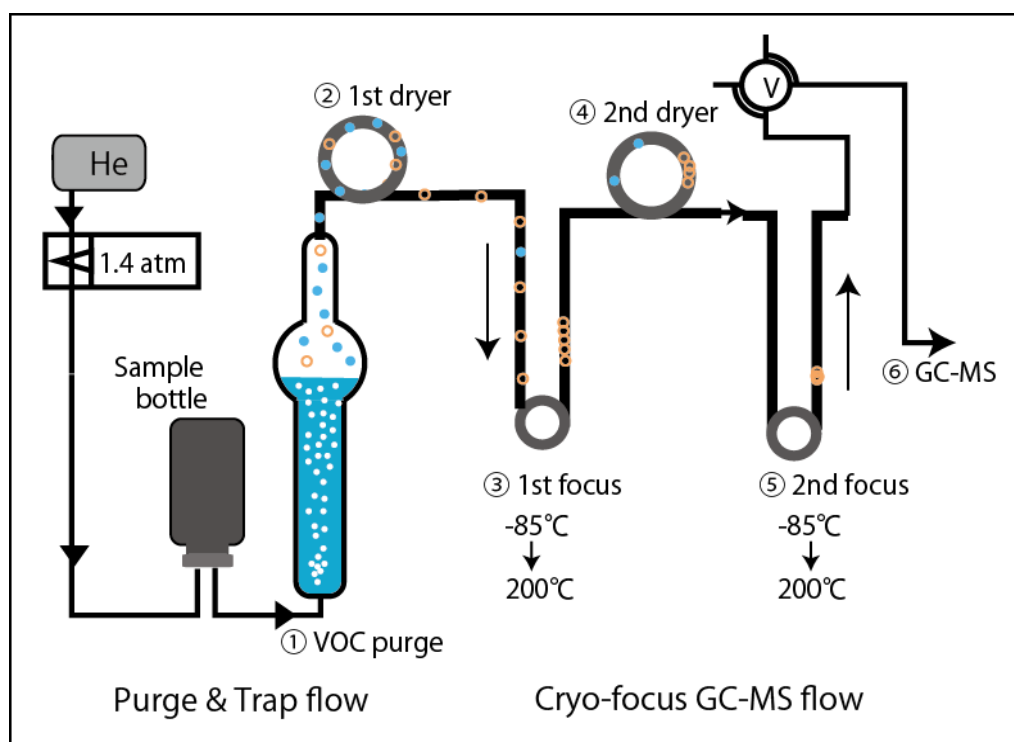
そのため、測定機器の感度を向上させるのに一番大事なのが、ノイズを減らすことである。ノイズの原因は沢山ある。電氣的ノイズであったり、試薬を流す際のポンプの脈動だったり、試薬ラインに気泡や汚染源があったりである。真空状態で分子をイオン化する装置であれば僅かな空気の混入でも激しいノイズを生むことになる。ノイズを低減したうえで信号強度を増幅して、ようやく感度が向上する(上図の右イメージ)。

感度を上げる代わりに ②分離・濃縮*

測定機器の感度を上げずに低濃度の試料を測定するには、試料中の対象成分を濃縮してやればよい*。皆さんが「濃縮」の方法を問われれば、「煮詰めて水分を飛ばし濃縮する」と想像するだろう。これは夾雑成分の少ない極めて扱いやすい環境試料においてのみ有効である。もちろん、水と一緒に蒸発してしまう成分には適応できない。海水試料については、単純な濃色法では上手くいかない。多量に含まれる塩類も濃縮されて、マトリックス効果が絶大になるからである。そこで、対象成分だけを選択的に濃縮する方法を考えなくてはならない。その例をいくつか示そう。

1) ガス成分の濃縮

海水に純窒素をバブリングして溶存ガス成分を窒素ガスの気相へ移す。その気相から、対象成分だけを低温濃縮する。低温濃縮には、液体窒素(-196°C 以下)や極低温冷却器が使われる。有機ガス成分については、有機物を吸着する樹脂を冷やして、低温で吸着濃縮させることが多い。低温濃縮のことを、クライオ・フォーカスともいう。以下に、そのフローの例を示す。



2) 半透膜による高分子有機物の 分離・濃縮

無機イオン成分や溶媒は通過するが、高分子有機物は通過しないフィルター（半透膜）により、有機物を濃縮する。有機物を含む水試料を加圧して、無機イオン成分を膜の外側に押し出す。この操作を継続することで、膜の内側に高分子有機物が濃縮される。通常の繊維フィルターは直径 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上の粒子を分離・ろ過するのに対して、分子量が 1000 くらい（直径 $0.01\ \mu\text{m}$ くらい）の高分子有機物を分離する規格外なろ過法ということで、これを限外ろ過法(*ultra filtration*)という。さまざまな種類の限外ろ過膜があつて、通過しうる分子量のサイズを選択することができる。

3) 金属成分の濃縮

金属と錯体を形成する樹脂に、対象成分の元素を濃縮する。もしくは、海水にアンモニア水を入れて金属成分の微粒子を作り共同沈殿させる。これら回収した濃縮物に少量の酸を加えて溶解させてから測定器に導入する。次頁に、沈殿の生成と、共同沈殿による金属成分の濃縮について説明する。

なお、濃縮操作を施すことによって、思わぬコンタミネーションの問題を引き起こすことがある。そのため、ブランク試料に対しても同じ方法で濃縮操作を行い、コンタミ※を評価することが欠かせない。また、濃縮操作により、対象成分が意図せず失ってしまう（ロス）こともある。環境分析化学の最前線では、つねにコンタミやロスと戦っているともいえる。あとの章でブランク測定について説明を加える。

※ コンタミネーション（略してコンタミ）とは、外部（大気やラインなど）から分析試料に対象成分が混入して汚染すること。

沈殿の生成と成長、共同沈殿（授業では扱いません）

金属元素の多くは、難溶性の酸化物（例えば、 Fe_2O_3 ）や水酸化物($\text{FeO}(\text{OH})$)をつくる。また、金、銀、銅、鉛などは塩化物(Cl^-)と結合して難溶性の塩化物粒子を形成する。水中でこれらの物質ができるのは、金属イオンが過飽和にあるときである(pH に依存)。過飽和な状態が保たれると、これらの難溶性物質が集合して超微粒子の核を形成する。核が多量にあれば、それらが凝集してコロイド粒子になる。

水中で微粒子が分散している状態（コロイド）を保つには、個々の粒子表面が同じ符号の電荷（プラス or マイナス）で帯電していることが必要である。そうすれば、粒子同士が静電力で反発し合い、凝集することはない。微粒子表面が帯電する機構はいくつかあるので、二つ紹介しよう(コロイド科学, Cosgrove 編, 東京化学同人より抜粋)。

(a) 表面基のイオン化 — 金属酸化物や金属水酸化物のケース —

適当な化学官能基をもつ粒子は表面基のイオン化により帯電する。例えば、水酸化物の粒子表面の OH は水中の H^+ を引き寄せるか、自ら H^+ を放出して、正電荷もしくは負電荷を帯びる (pH に依存)。pH が低ければ、 H^+ を引き寄せて正に帯電する。

水に塩化鉄(FeCl_3)や硫酸鉄(FeSO_4)を入れて、少量のアンモニアや水酸化ナトリウムを入れると、オキシ水酸化鉄($\text{FeO}(\text{OH})$)ができる。酸化物や水酸化物の粒子表面の OH は水中の H^+ を引き寄せて正電荷を帯びる。個々の粒子表面が正の電荷を帯びるので、粒子同士は反発し合う。その結果、これらの微粒子同士が凝集することは無く、コロイドの状態を保つ。ただし、($\text{FeO}(\text{OH})$)の表面電荷は小さく、粒子数が異常に多かったり、そのコロイド溶液の溶媒が電解質があれば粒子表面は電氣的に中和されて、凝集成長が進み沈殿する。

(b) イオン性固体の解離

イオン性固体（金、銀、銅、鉛の塩化物、ヨウ化物など）は、水中の共通イオンを粒子表面に引き寄せて、帯電する。例えば、 NaCl 溶液に少量の AgNO_3 溶

液を加えると、難溶性の AgCl 微粒子ができる。この溶液中に存在するイオンは、 Na^+ , Cl^- , NO_3^- である。この中で AgCl との共通イオンは Cl^- なので、 AgCl 粒子表面に引き寄せられるのは Cl^- イオンとなり、粒子表面は負に帯電する。これを一次荷電層という。さらに、一次荷電層の電荷に別符号のイオン（この場合、 Na^+ ）がゆるく引き寄せられる。これを電気二重層という。粒子同士は同じ符号で帯電しているので反発し合い、凝集成長をふせぐ。

もちろん、水中に共通イオンがなくなれば、帯電することはないので、凝集が進んで沈殿する。

工学系の分析化学では、成分や結晶構造が均一なコロイド粒子を成長させるために、沈殿条件を精密に制御する。例えば、飽和度を低く抑えて、ゆっくり飽和度を上げる。大小さまざまなサイズの結晶を含んだ液を温めて熟成すると、溶解度の高い微小粒子は溶解して大粒子に析出する。再溶解と再析出を繰り返すと、不純物の放出が起こり、沈殿の純度が高くなり、結晶構造も均一になる。

環境分析化学では、主となる沈殿が不純物を含んで成長する“共同沈殿”の原理を利用して、環境試料から対象成分を回収することがある。

例えば、工業排水から重金属を除去する際に、鉄の水酸化物による共同沈殿法が用いられる。

工業排水に硫酸鉄(FeSO_4)を入れて、水中に多量の Fe^{2+} を溶存させる。これにアンモニア水や水酸化ナトリウムを添加してアルカリ性に保ってやれば、 $\text{FeO}(\text{OH})$ のコロイドができる。このとき、溶存する微量な金属元素も水酸化物や酸化物の難溶性の超微粒子を形成する。多量の $\text{FeO}(\text{OH})$ コロイドは、他元素の水酸化物微粒子を巻き込んで沈殿 (共同沈殿) する。この沈殿を回収すれば、工業排水から重金属を効率的に除去することができる。

鉄共沈法 これは、海水中の微量元素（ウランや希土類など）を濃縮するのに用いられてきた方法である。以下の図に、鉄共沈によって回収できる元素を示す。希土類 (La~Lu) からウラン(U)、プルトニウム(Pu)まで回収できるのだ。そんなこともあり、福島第一原発の汚染水処理では放射性物質の除去の初段階にも鉄共沈法が用いられている。なお、鉄の水酸化物が使われる理由は、この沈殿の比表面積が広く、吸着容量が大きいからである（海と湖の化学，藤永 太郎[監修]，京都大学出版会）。

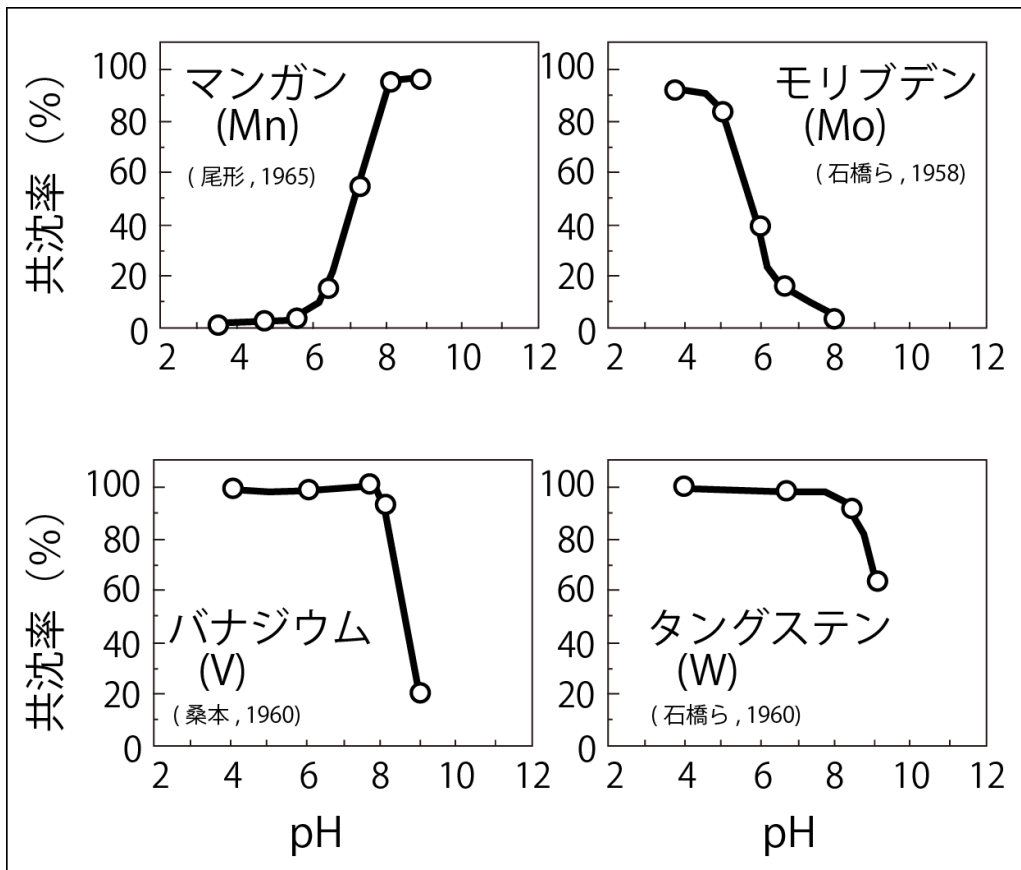
水酸化鉄沈殿で共沈する元素（太枠内が捕集可能）																		
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	(L)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	(A)																
(L)			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
(A)			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

(杉山, 1998; 海と湖の化学, 藤永ら, 2005 にて引用)

このように、鉄共沈により、環境試料水から様々な微量元素を回収できるので、微量元素を濃縮・分析する前処理法として利用されてきた。

鉄共沈による元素回収の可否については、下の図で示すような pH-共沈率曲線により導き出された。マンガン(Mn)は高 pH で水酸化物の沈殿($\text{MnO}(\text{OH})_2$)を形成するので、鉄共沈により回収が容易である。いっぽう、モリブデン(Mo)の水酸化物 $\text{Mo}(\text{OH})_2$ は高 pH で溶解してしまうので、pH 調整に工夫が必要である。

この pH-鉄共沈率曲線は、自然界での物質循環を知るうえで重要なヒントを与えている。



海と湖の化学, 藤永ら, (2005)より一部抜粋、改編

高 pH(≒8)の海水中では鉄はコロイド状になり、沈殿して除去されやすい。さらに、生物にとって必須な微量栄養素でもあるため、僅かに溶存する鉄も生物に取り込まれて有機物粒子として沈降してしまう。その結果、海水中では鉄は極微量にしか存在しない。そんな海水中の溶存鉄が水酸化鉄のコロイドになり他の元素を共同沈殿させ、海洋の物質循環に大きな役割を果たしている説が提唱されており、興味深いところだ。分析化学からは脱線するが、「海と湖の化学 藤永太一郎（監）京都大学出版会」で記載されている内容を紹介しよう。

海洋からの微量元素の除去機構 （海と湖の化学, 藤永ら, 2005 より）

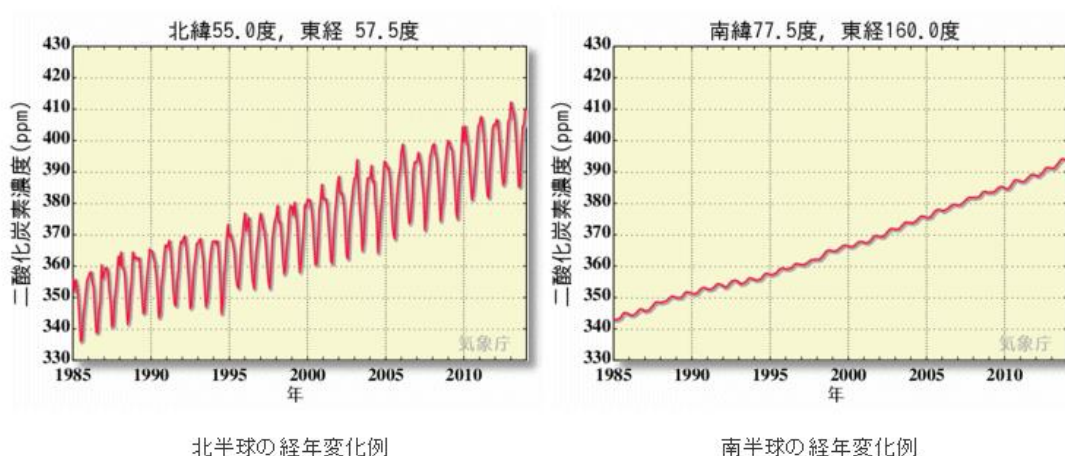
大陸地殻に含まれる元素組成比(%)は、バナジウム(V)が 1.5×10^{-2} 、タングステン(W)が 6×10^{-3} 、モリブデン(Mo)が 1.3×10^{-3} である(Clark 数)。地殻から海洋へのこれらの元素の供給量が、地殻組成比に等しいと仮定すれば、海水中濃度は、バナジウム>タングステン>モリブデンの順になるはずである。

しかし、海水中には、バナジウム(V)が $1.0 \mu\text{g/L}$ 、タングステン(W)が $0.1 \mu\text{g/L}$ 、モリブデン(Mo)が $13 \mu\text{g/L}$ 含まれており、多い順に、モリブデン>バナジウム>タングステンである。

海洋へのモリブデン供給量は少ないのに、濃度が高いということは、海水からの除去速度が遅いことが推測される。このヒントが前項の pH-鉄共沈率曲線に隠されていた。pH8 での共沈率を比べると、タングステンとバナジウムが 95 – 100%と効率よく除去されるのに対して、モリブデンの共沈率は 10%しかなく、効率的に除去されない。同様に、海水に供給されたバナジウムやタングステンは、堆積物の水酸化鉄に吸着除去されるが、pH8 の海水中ではモリブデンは堆積物の水酸化鉄に吸着除去されないことがわかる。海底に転がっている鉄・マンガング塊にも、この 3 元素のうちではタングステンが最も高い比率で存在することからも、この説が支持される。

有効数字と精度について

環境分析化学では、とりわけ精度管理が重要視される。例えば、大気や海水中の CO_2 測定の精度について考えてみよう。産業革命以降、人間がせっせと CO_2 を大気中に放出したおかげで、大気中 CO_2 の全球濃度は100年足らずで280ppmから380ppmにまで上昇した。つまり、1年で1ppmずつ増加している。これを年率で表すと $0.3\% \text{ yr}^{-1}$ の増加率である。これは全球の年平均値のことである。都市近郊であれば、人為発生由来の CO_2 の変動を受けるし、植生に近ければ光合成と呼吸による季節変動の影響が大きい（下図参照）。そのような変動の激しいところで CO_2 を観測して年々変動を論ずるには、相当精度よく測らなくてはならない。



(気象庁ホームページより)

ある場所で大気や海水中 CO_2 を測る場合、要求される精度は、 $\pm 0.3\text{ppm}$ レベルである。これを大気中濃度で割ると $\pm 0.08\%$ に相当する。

(分析装置自体の精度はもっと高いにしても、試料採取、分析、検量線による濃度定量まで、トータルの精度として $\pm 0.3\text{ppm}$ を確保したい)

このような高精度での測定を目指すとき、何処に誤差要因があるのか？ その誤差がどのように伝搬して結果に影響するのか？を真剣に考えなければならない。標準試料が本当に正しい濃度を保障してくれているのか？という根本的なところから精度管理が必要である。

有効数字 （「これからの環境分析化学入門，小熊幸一著，講談社」より一部抜粋）

測定の精度などを考慮に入れ、測定値や分析値として合理的根拠のある数字のことを有効数字という。その桁数のことを、有効数字の桁数という。

分析化学の試験にて答え欄に、12.34567636455 のように、アホみたいな（合理的根拠のない）桁数で濃度値を書いたら、一発でバツを食らう。実験レポートに記したって、相当なマイナスポイントだ。

まず、有効数字に慣れよう。

① “1.0” と数値を表記すれば、この数値の有効数字の桁数は 2 桁である。

→ 1.0 ± 0.05 の誤差を持つことを意味する。

（3 桁目で誤差をもつので、有効な数字は 2 桁である）

（ $0.95 \leq x < 1.05$ の範囲に含まれる数値のことである）

② “25” と数値を表記すれば、この数値の有効数字の桁数は 2 桁である。

→ 25 ± 0.5 の誤差を持つことを意味する。

（ $24.5 \leq x < 25.5$ の範囲の数値のことである）

③ “0.020” と数値を表記すれば、この数値の有効数字の桁数は 2 桁である。

→ 0.020 ± 0.0005 の誤差を持つことを意味する。

（ $0.0195 \leq x < 0.0205$ の範囲の数値のことである）

④ “ 25×10^2 ” と数値を表記すれば、この数値の有効数字の桁数は 2 桁である。

→ $25 \times 10^2 \pm 0.5 \times 10^2$ の誤差を持つことを意味する。

（ $24.5 \times 10^2 \leq x < 25.5 \times 10^2$ の範囲の数値のことである）

⑤ “2500” と数値を表記すれば、この数値の有効数字の桁数は 4 桁である。

→ 2500 ± 0.5 の誤差を持つことを意味する。

（ $2499.5 \leq x < 2500.5$ の範囲の数値のことである）

有効数字を含む加減・乗除の計算（簡易ルール）

（「基礎分析化学，化学同人」より一部抜粋）

（１）加減計算

- (A) 各数値に乗じてある 10^x の x が異なるなら、まず、 10^x を合わせる。そのとき、各数値の有効数字の桁数が変わらないようにする。
- (B) 各数値の有効桁の最下の位（くらい）をしらべる。
- (C) (B) のうち、最も大きい有効桁の位をさがす。（10 の位、1 の位、小数点第 1 の位、,, など）
- (D) 計算結果の有効桁の位を、(C) で探した位にまるめる（四捨五入）。

【加減計算による有効数字の決め方の例題①～③】

① $5.302 - 1.2 = (4.102)$

- (A) $\times 10^x$ の $x (=0)$ は同じ
- (B) 有効桁の最下位 : 小数点 3 位 小数点 1 位
- (C) 最も大きい有効桁の最下位 : 小数点 1 位
- (D) 計算結果の有効桁の位を、小数点 1 位にまるめる
 $(4.102) = \underline{4.1}$ (有効数字 2 桁)

② $530.2 - 1.23 \times 10^2$

- (A) $\times 10^x$ の x が違うので合わせる。（ $\times 10^0$ に合わせた）
 $530.2 - 123 = (407.2)$
- (B) 有効桁の最下位 : 小数点 1 位 1 の位
- (C) 最も大きい有効桁の最下位 : 1 の位
- (D) 計算結果の有効桁の位を、1 の位にまるめる
 $(407.2) = \underline{470}$ (有効数字 3 桁)

③

$$5.3 \times 10^{-6} - 1.2856 \times 10^{-4}$$

(A) $\times 10^x$ の x が違うので合わせる。($\times 10^{-4}$ に合わせてみる)

$$0.053 \times 10^{-4} - 1.2856 \times 10^{-4} = (-1.2326 \times 10^{-4})$$

(B) 有効桁の最下位 : 小数点 3 位 小数点 4 位

(C) 最も大きい有効桁の最下位 : 小数点 3 位

(D) 計算結果の有効桁の位を、小数点 3 位にまるめる

$$(-1.2326 \times 10^{-4}) = -1.233 \times 10^{-4} \quad (\text{有効数字 4 桁})$$

(2) 乗除計算

- (A) 各数値の有効数字の桁数を調べる
- (B) (A)のうち、有効数字の桁数の最も少ないものをさがす
- (C) 計算結果の有効数字の桁数を(B)でさがしたものに合わせる

【乗除計算による有効数字の決め方の例題①～②】

① $0.123 \times 12.34 \div 1000 = (0.00151782)$

- (A) 有効数字の桁数：(3 桁) (4 桁) (4 桁)
- (B) 最も少ない桁数：3 桁
- (C) $(0.00151782) = 0.00152$ (3 桁) $= 1.52 \times 10^{-3}$ (3 桁)

② $0.123 \times 12.34 \div 1.0 \times 10^3 = (0.00151782)$

- (A) 有効数字の桁数：(3 桁) (4 桁) (2 桁)
- (B) 最も少ない桁数：2 桁
- (C) $(0.00151782) = 0.0015$ (2 桁) $= 1.5 \times 10^{-3}$ (2 桁)

(3) 加減・乗除の計算

まず、加減算のところを計算して、その数値の有効数字の桁数を決める。それから乗除算を計算する。

補足 数値の丸め方（四捨五入と五捨五入）

上の例では、有効数字の桁数を合わせる最後のところで、四捨五入して数値を丸めた。四捨五入だと、1～4 は切り捨て（切り捨て幅 4）、5～9 は切り上げ（切り上げ幅 5）るので、切り上げの確率が高くなる。膨大なデータを処理するとき、この確率の違いを補正しなくてはならないときもある。そんなときは五捨五入なる考え方もある。本テキストでは触れないが、興味ある方は調べること。（なお、パソコンの表計算ソフトでは、数値を有効数字の桁数を小さく見せるとき、自動的に四捨五入している。）

【有効数字（簡易ルール）の練習問題】

海水中の粒子に含まれる炭素成分の含量(%：炭素量(g)/粒子乾燥重量(g))と海水中濃度(mol(C)/L)の測定

海水 1.00L（有効数字の桁数 3 桁）をメスフラスコで量り採り、その水をガラス繊維フィルターでろ過して、ろ紙上に残った物（残渣物）の乾重量を測定した。酸素雰囲気内で白金触媒を用いて、高温でフィルターを燃焼して、炭素成分を全て二酸化炭素にした。その二酸化炭素濃度を測定して、フィルター上の粒子状物質に含まれる炭素量に換算する。

ガラス繊維フィルターの乾燥重量（使用前） : $w_1 = 1.0014 \text{ g}$
海水をろ過して乾燥させた後のフィルター乾燥重量 : $w_2 = 1.0021 \text{ g}$
(w_1 と w_2 の有効数字の桁数は 5 桁)

フィルターを高温で燃焼して CO_2 を発生させ、燃焼空気中の CO_2 濃度を測定

燃焼空気中（燃焼前）の CO_2 モル分率 : $x_1 = 1 \text{ ppm}$
(有効数字の桁数 1 桁)
燃焼空気中（燃焼後）の CO_2 モル分率 : $x_2 = 2104 \text{ ppm}$
(有効数字の桁数 4 桁)
燃焼空気のモル数 : $y = 0.0013 \text{ mol}$
(有効数字の桁数 2 桁)

(補足. 燃焼セルに送る空気(燃焼空気)のモル数はマスフローコントローラーで調節可能)

計算式

フィルター上粒子の乾燥重量(g) : $A = w_2 - w_1$
燃焼空気中の CO_2 モル分率の差分 : $B = x_2 - x_1 \text{ (ppm)}$
燃焼した CO_2 のモル数 : $C = y \times (x_2 - x_1) \times 10^{-6}$
燃焼した炭素の重量(g) : $D = y \times (x_2 - x_1) \times 10^{-6} \times \text{FW}_C$
 FW_C は C の原子量(12)で定数とする
乾燥粒子に含まれる炭素含量（重量比：%） : $E = D/A \times 10^2 \text{ (%)}$
海水中粒子の炭素濃度(mol(C)/L) : $F = C/1.00$

E と F を有効数字に注意して計算する。

$$A = 1.0021 - 1.0014$$

$$B = 2104 - 1$$

$$C = 0.0013 \times B \times 10^{-6}$$

$$D = 0.0013 \times B \times 10^{-6} \times 12$$

$$E = 0.0013 \times B \times 10^{-6} \times 12 / A \times 10^2 \quad (\%)$$

$$F = 0.0013 \times B \times 10^{-6} / 1.00$$

まず、加減算を計算する

$$A = 1.0021 - 1.0014 = 0.0007 \quad (\text{g})$$

(有効数字の桁数 1 桁)

$$B = 2104 - 1 = 2103 \quad (\text{ppm})$$

(有効数字の桁数 4 桁)

(A と B に使われる値の有効桁の最小の位は、小数点 4 位と 1 の位で、其々一致している。そのまま計算すればよい)

$$E = 0.0013 \times 2103 \times 10^{-6} \times 12 / 0.0007 \times 10^2 = (4.686685 \dots)$$

有効数字桁数：2 桁, 4 桁, 1 桁

※定数 12 については、有効数字を考慮しない

有効数字の桁数の最も小さなもの：1 桁

(有効数字の最下位より、一桁低いところの数値 4.686685.. の 6 を四捨五入

乾燥粒子に含まれる炭素含量(E) : 5 (%) (有効数字の桁数 1 桁)

$$F = 0.0013 \times 2103 \times 10^{-6} / 1.00 = (273.057 \times 10^{-6}) = 0.0000027339$$

有効数字桁数：2 桁, 4 桁, 3 桁

有効数字の桁数の最も小さなもの 2 桁

海水中粒子の炭素濃度(F) : 2.7×10^{-6} (mol (C)/L) (有効数字の桁数 2 桁)

(もしくは、2.7 (mmol (C)/L)

この例題のまとめ

与えられた数値

フィルター乾燥重量（使用前）： $w_1 = 1.0014$ g	（有効数字の桁数 5 桁）
フィルター乾燥重量（使用后）： $w_2 = 1.0021$ g	（有効数字の桁数 5 桁）
CO ₂ モル分率（燃焼前）： $x_1 = 1$ ppm	（有効数字の桁数 1 桁）
CO ₂ モル分率（燃焼後）： $x_2 = 2104$ ppm	（有効数字の桁数 5 桁）
燃焼空気のモル数： $y = 0.0013$ mol	（有効数字の桁数 2 桁）

途中計算

$$A = 1.0021 - 1.0014 = 0.0007 \text{ (g)} \quad \text{（有効数字の桁数 1 桁）}$$
$$B = 2104 - 1 = 2103 \text{ (ppm)} \quad \text{（有効数字の桁数 5 桁）}$$

計算結果

炭素含量 (E) : 5 (%)	（有効数字の桁数 1 桁）
炭素濃度 (F) : 2.7×10^{-6} (mol (C) / L)	（有効数字の桁数 2 桁）

炭素含量 (E) の有効数字の桁数が 1 桁になったのは、途中計算 A の有効数字 (1 桁) に由来する。電子天秤では、有効数字 6 桁、小数点第 4 位の精度で重量を測定したのに、フィルター重量の差分を取ったところ、有効桁数 1 桁でしか得られなかったからである。炭素含量の計算結果の有効桁数を大きくするには、1) 海水のろ過量を増やして、フィルター上に乗る粒子重量を増やすことや、2) 重量計測の電子天秤の精度を 10 倍（小数点第 5 位まで計測可能）とする対策が考えられる。海洋化学で粒子態と溶存態を区別する孔径 0.2 μm のフィルターを使った場合、1.00 L も海水をろ過するのは困難である。（何時間もかければ、可能かもしれないが）このような場合は、高精度の電子天秤を使う必要があるだろう。

炭素濃度 (F) の有効数字の桁数が 2 桁になったのは、与えられた数値で、燃焼空気のモル数の有効数字 (2 桁) に由来する。

このように、分析結果の数値の誤差要因を追跡すれば、分析操作の何処を改善すれば精度向上につながるのか判明する。この例では、より高精度の電子天秤を使うこと、燃焼空気のリトル数（マスフローコントローラー）の精度を上げることが精度向上につながるということが分かった。