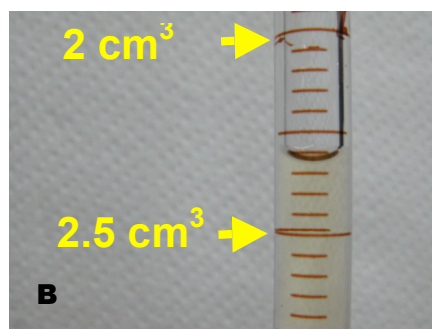
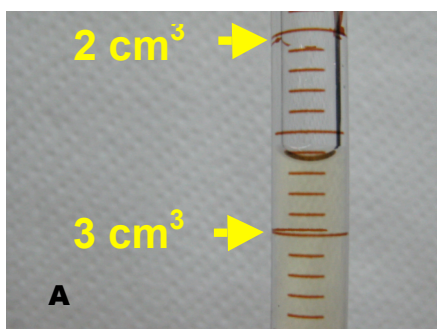


基礎分析化学講習会 第1部・第2部

「分析化学における実験データの正しい扱い方」の顛末記

近畿支部より講習会で統計の講演が要請された。近畿支部では、これまで統計に関する立派な講演が企画実行されてきているので、承諾するのも恐れ多かったが、実験データの取り扱いに関する本の出版直後ということもありお断りすることもできず、今回の講演に至った。メールにて講演構想を練った結果、力説すべきポイントとして、①実験操作がどんなにきちんされても、データの読み取りや処理が不適切であると、とんでもない誤差を引き起こすということと、②統計処理法を理解することがいかに重要であるかということ、の2点に絞った。そこで、参加者には何も説明せず測容器の目盛を読んでもらい、それを講演中に集計し、その読み取り方にどのようなミスがあり、どんな広がりがあるかを示し、測定と誤差について実感してもらうという企画である。参加者が会場に入ると、スクリーンに下の写真のように2種類のメスピペットが映っており、受付で渡された用紙にピペットの液面を読みとって記入するという算段である。一つは一目盛 0.1 cm^3 の設定 (A) で、もう一つは一目盛 0.05 cm^3 の設定 (B) である。回答を集計して啞然としてしまった。これについては、最後に報告する。



講演内容については、詳細について説明をする時間はないので、インパクトにあるメッセージをつけようと最後の最後まで3人で議論した。第1部は、KMが講師を担当し、測定における誤差とデータの信頼性に関する取り扱いについて、大きく4つの内容に分けて解説した。重要な箇所ではKKが受講生に代わり質問するという設定も組み入れた。第1は、測定と誤差の問題。有効数字の決め方では、ノギスのような副尺の扱いも取り上げた。機器や器具のもつ系統誤差では、全量ピペットの最後の1滴による後流誤差や、一連の測定の中で相対誤差を考える重要性について述べた。第2は、溶液調製における誤差。使用する容量器具の組み合わせで、調整した濃度の精度がどのように変わるかを例をあげて示した。「何でもかんでも精度のよい器具を used がる学生にどのように対処するか」という質問がKKから飛んできた。第3は、デジタル機器の落とし穴。実際に測定した分光光度計の吸光度と透過率のアナログメータの写真を見せながら、吸光度のデジタル数値を無味乾燥に扱うことの怖さを示した。アナログpHメータの ± 0.02 の精度はデジタルpHメー

データの精度と同等とした説明が、第3部で堀場製作所の芝田氏が示した小数第3位までのデジタル表示と対立した形となったが、精度と正確さの問題など、もう少し深い議論になればよかったと反省している。「なぜ、デジタルが普及するのか」の質問には、参加者の一人であった堀場の青海氏から、「アナログメータを作る技術が維持できない。」というメーカー内部の事情も説明された。これには演者らも衝撃を受けた。第4は、データの検定について、帰無仮説を用いる仮説検定の基本的な考え方と、代表的な検定法として、 t 検定、 F 検定、分散分析、 χ^2 検定について概説した。

第2部では、MYが担当した。日頃、多くの人が間違っただデータ処理しているであろうと思われる事象を例に挙げ、その誤差が如何に大きいものであるかについて理論を交えて解説した。内容は、まず、0) 吸光度測定で吸光度が0.4-0.8程度に収めないと誤差が極端に大きくなる理由を簡単に述べ、次に、1) 吸光度測定での検量線を作る際の最小二乗法について、最小二乗法の適用を正しく行わないと(重み付き最小二乗法とか非線形最小二乗法を使わないと)容易に10%近い誤差を分子吸光係数の値を求める時に生じてしまう理由を述べた。Gnuplotでの実際の計算方法も解説した。2) 平均、標本分散、標本標準偏差等の定義し、ランダム誤差が必ず多数回の測定では伴うことを、“パチンコ必勝原理”を例にあげながら示した。二項分布さえ理解すれば、ガウス分布やポアソン分布等に拡張できることも示した。ガウス分布の広がり信頼度についても述べた。3) トーテムポール(小針「確率・統計」)を例にとって、測定値の和の分布と混合の分布は違うことを示し、「誤差の伝播」の式を使って有効桁、有効数字がきちんと定量的にもとめられることを、例をつかって示した。測定値同士の引き算で、誤差が相殺されることなど無いことを示した。4) 最後に測定の再現性を示すエラーバーの書き方を示した。多くの方は、標準偏差を測定回数の平方根で割った値で示しているが、場合によっては測定回数の少ないところでエラーバーを300%以上も過小評価してしまうことを示した。Studentの t 分布に基づいた方法では、実験回数(自由度)の少ないところで、エラーバーが大きくなる効果を含んでおり、この方法でエラーバーを算出すべきであることを強調した。スプレッドシート形式で簡単に計算する方法を示した。また、再現性を得るためには実験を3-5回行うことが推奨されているが、その意味づけをこの分布に基づきおこなった。実験データを得るのに大変苦労しても、最後のデータ処理で正しい方法を用いないと容易に10%程度「真の」値からずれてしまいますことを講演では強調した。我々は、この講演準備を通して、日頃遭遇しやすい問題点を拾い上げ、より深く理解することができたと思っている。この機会をいただいたことに、改めて御礼申し上げたい。

さて、冒頭に述べたビュレットの読みについて話題を戻そう。我々は、Aの場合でも、読み取り最小桁が 0.1 cm^3 である回答が数%程度はあり、Bの場合では読み取り最小桁が 0.01 cm^3 の回答は増えるであろうと覚悟していた。しかし、集計すると、Aの回答の20%弱が、その読みの最小桁が 0.1 cm^3 であり、さらに別の数%の回答は、 0.1 cm^3 の桁の読み取りが間違っていた。Bの場合、許容範囲で正しく読み取れたのは十数%に過ぎなかった。

確かに、現在の分析・機器分析においては、読み取りはデジタルあるいはPCによる自動取り込みになっているので目盛りの十分の一まで読み取ることは殆どないのかもしれない。しかし、講習会の参加者には、大学の3回生以下はほとんどおらず、会社や大学の研究の第一線で働いておられる人が殆どであったという状況を考えると、非常に深刻な事態になっていることを危惧せざるを得ない。

機器分析に観点を置いた分析化学（学会）の危機がよく言われているが、このようにビュレットの読みが正しくできない研究者を生み出しているのは大学の分析化学（一般化学）者の責任なのであろうか、きちんと教えているけれどもそれを意に介さない学生側の問題なのであろうか？ それとも分析化学を軽視する風潮が生まれ広がっているのであろうか？

講演終了の安堵・満足感で、3人は夜の大阪の雑踏に消えていった。しかし、話は何故か、あの予期せぬアンケート結果に戻ってしまう。大阪からの帰路、京都で途中下車して、仕切り直し。深夜までこの話題は続いた。

（京都工芸繊維大学 前田耕治、京都大学 山本雅博、加納健司）