

分析化学会近畿支部
基礎分析化学講習会
2008.6.27

分析化学における
実験データの正しい扱い方

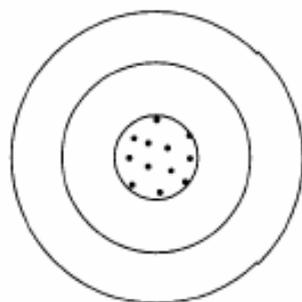
(第1部)

講師役 前田耕治(京工繊大院工芸科学)

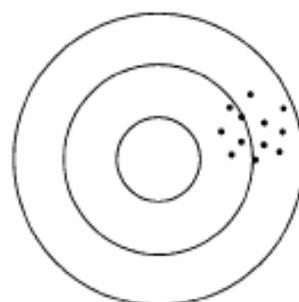
受講生役 加納健司(京大院農)

参考書 「実験データを正しく扱うために」
化学同人編集部編 前田・山本・加納著

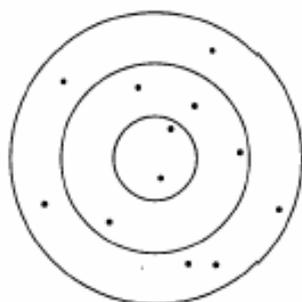
pptファイルの完全版は近畿支部HPにアップ予定。



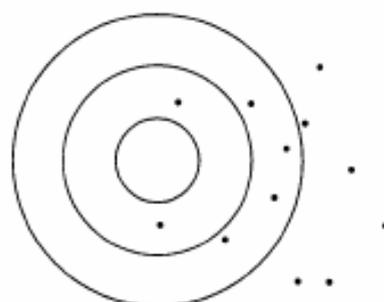
(a) ランダム誤差：小
系統誤差：小



(b) ランダム誤差：小
系統誤差：大



(c) ランダム誤差：大
系統誤差：小

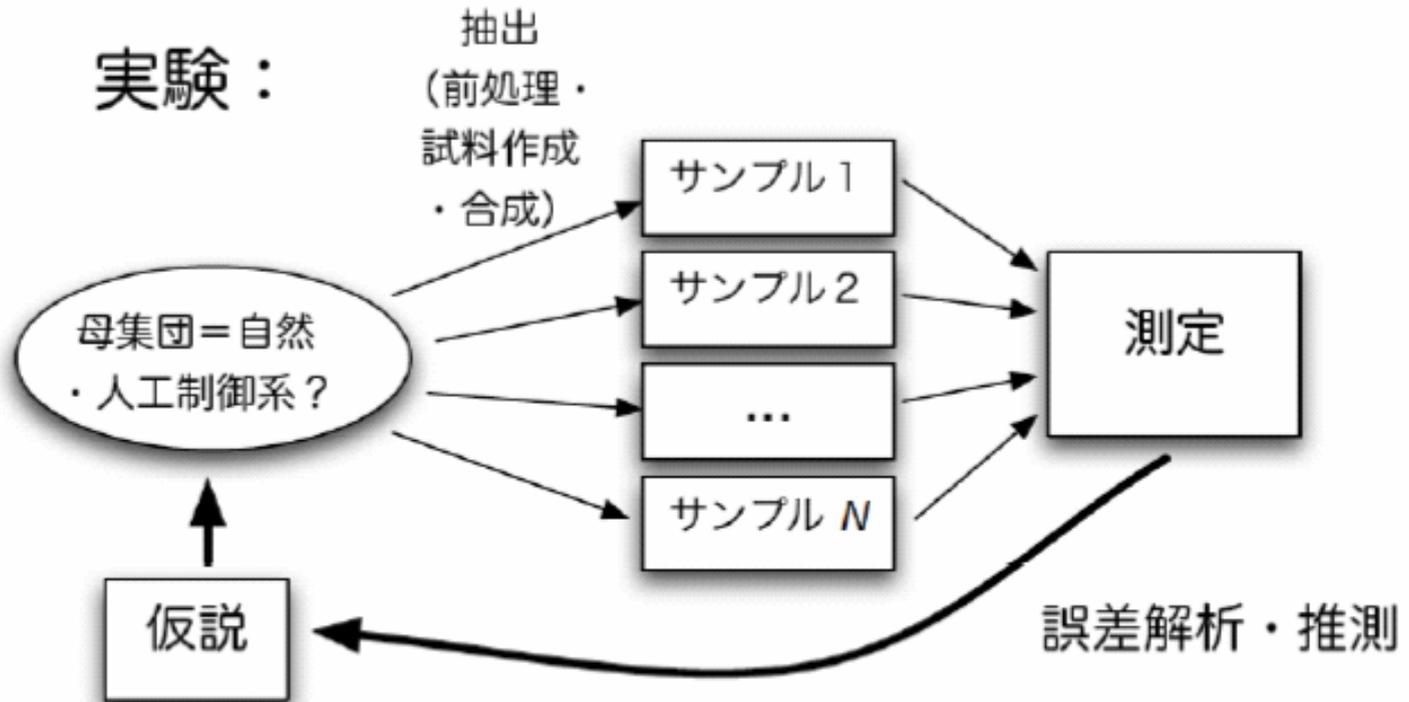


(d) ランダム誤差：大
系統誤差：大

真の値がわかっている場合。系統誤差、ランダム誤差も明確に定義できる。

J. R. Taylor (林、馬場 訳) 計測における誤差解析入門、東京化学同人, 2000.
p.101-102図4・1より転載。

実験：



射的を
除くと



(a) ランダム誤差：小
系統誤差：？

(b) ランダム誤差：小
系統誤差：？



(c) ランダム誤差：大
系統誤差：？

(d) ランダム誤差：大
系統誤差：？

明確に定義できる真の値が未知の一般的な測定においては、
系統誤差は明らかでない。

J. R. Taylor (林、馬場 訳) 計測における誤差解析入門、東京化学同人、2000.
p.101-102図4・2より転載。

第1部 データの正確な取得と検定

1. 測定と誤差
2. 溶液調製と誤差
3. デジタル機器の誤差
4. データの検定

1. 測定と誤差

メスピペット

ケース A

$2 \text{ cm}^3 \rightarrow$

$3 \text{ cm}^3 \rightarrow$



メスピペット

$2\text{ cm}^3 \rightarrow$

ケース B

$2.5\text{ cm}^3 \rightarrow$



どのように読みましたか。

(ケース A)

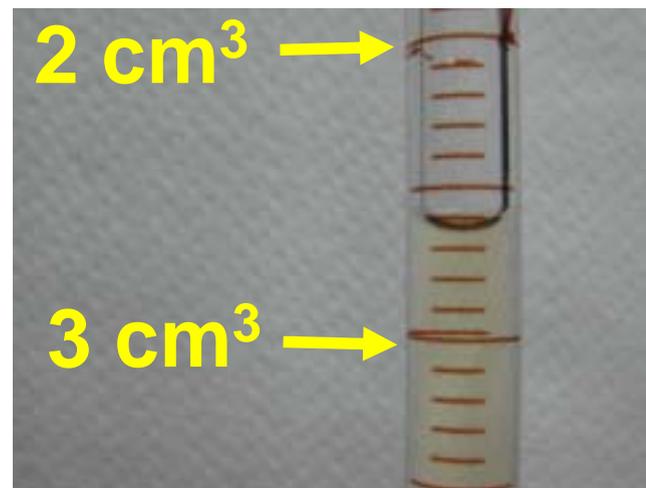
1 目盛 = 0.1 cm^3 として読むと、

× 2.6 cm^3

2.62

2.63

2.64



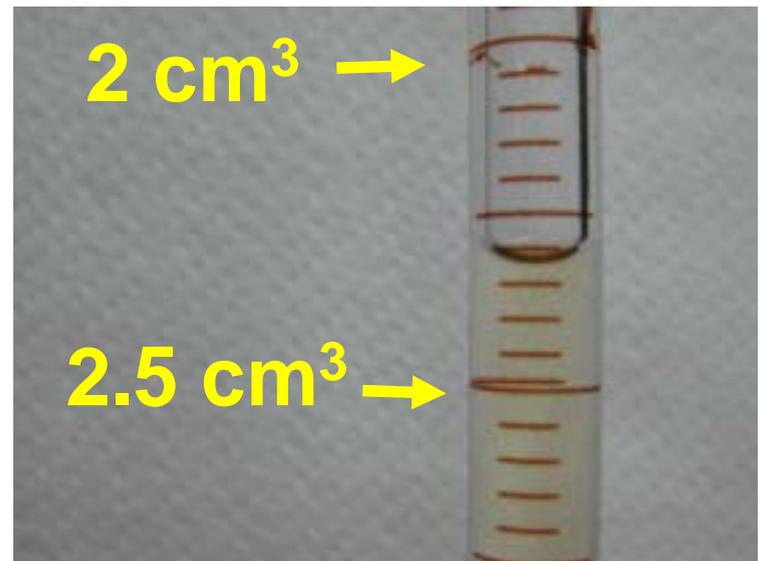
(ケース B)

1 目盛 = 0.05 cm^3 になると、

2.31

2.32

2.33 cm^3



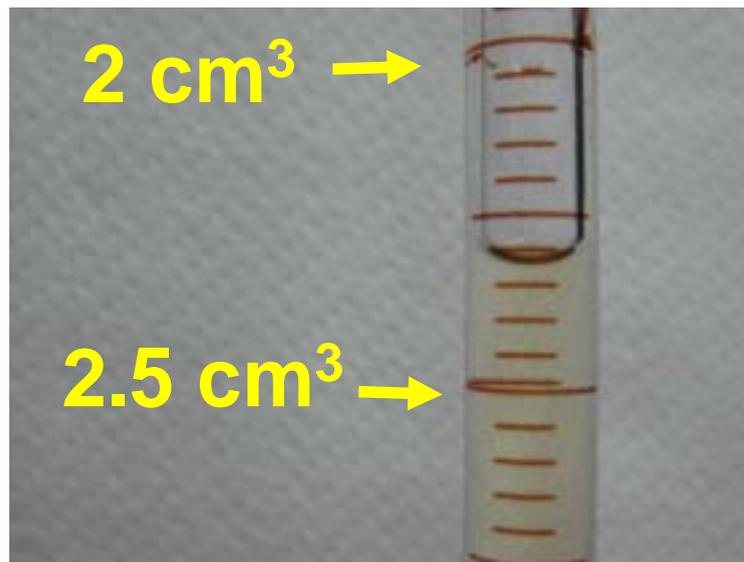
(ケース B)

最小目盛の1/10の位
まで読んだ人は、

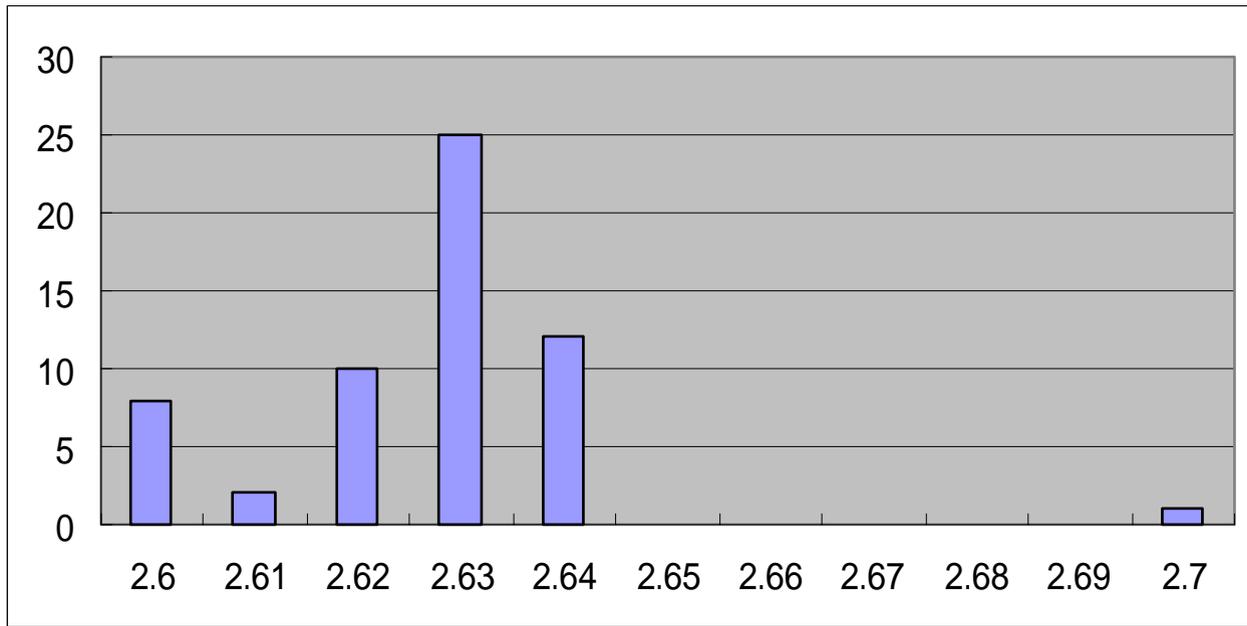
2.315

2.320

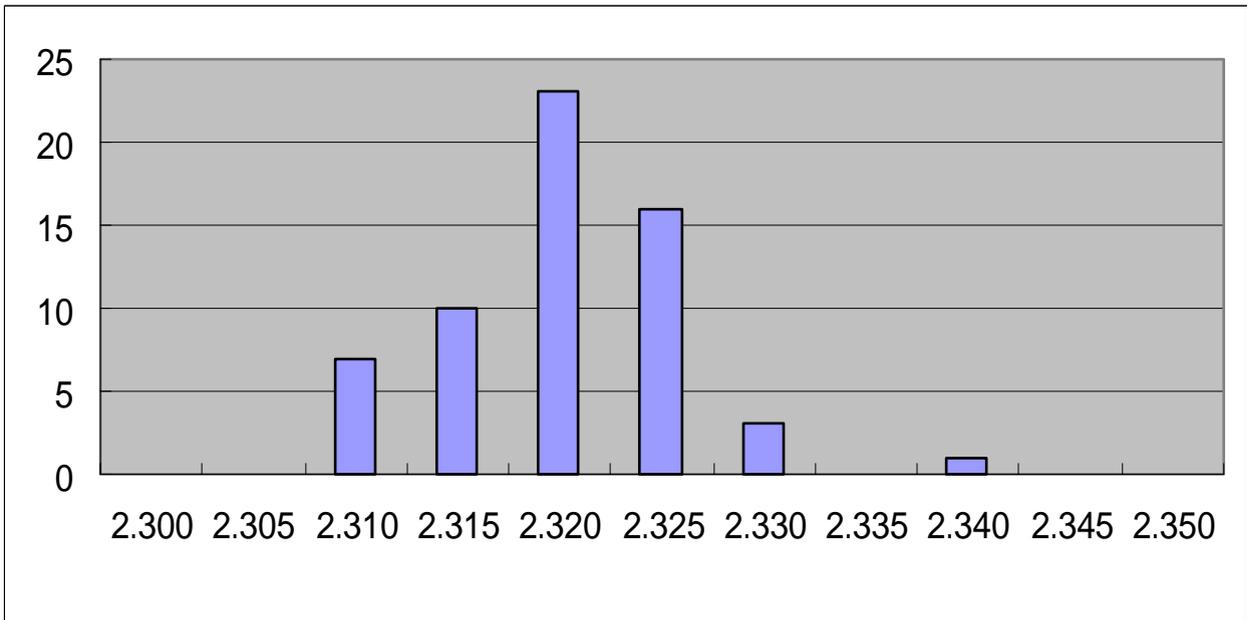
2.325 cm³



Case A



Case B



有効数字とは

「**确实な数字** () の一つ下の桁に、**不確定度のある数字** (×) を加えて表す。」

最小目盛 0.1 cm^3

小数第2位まで

$2.6\overset{\bullet}{3} \text{ cm}^3$

最小目盛 0.05 cm^3

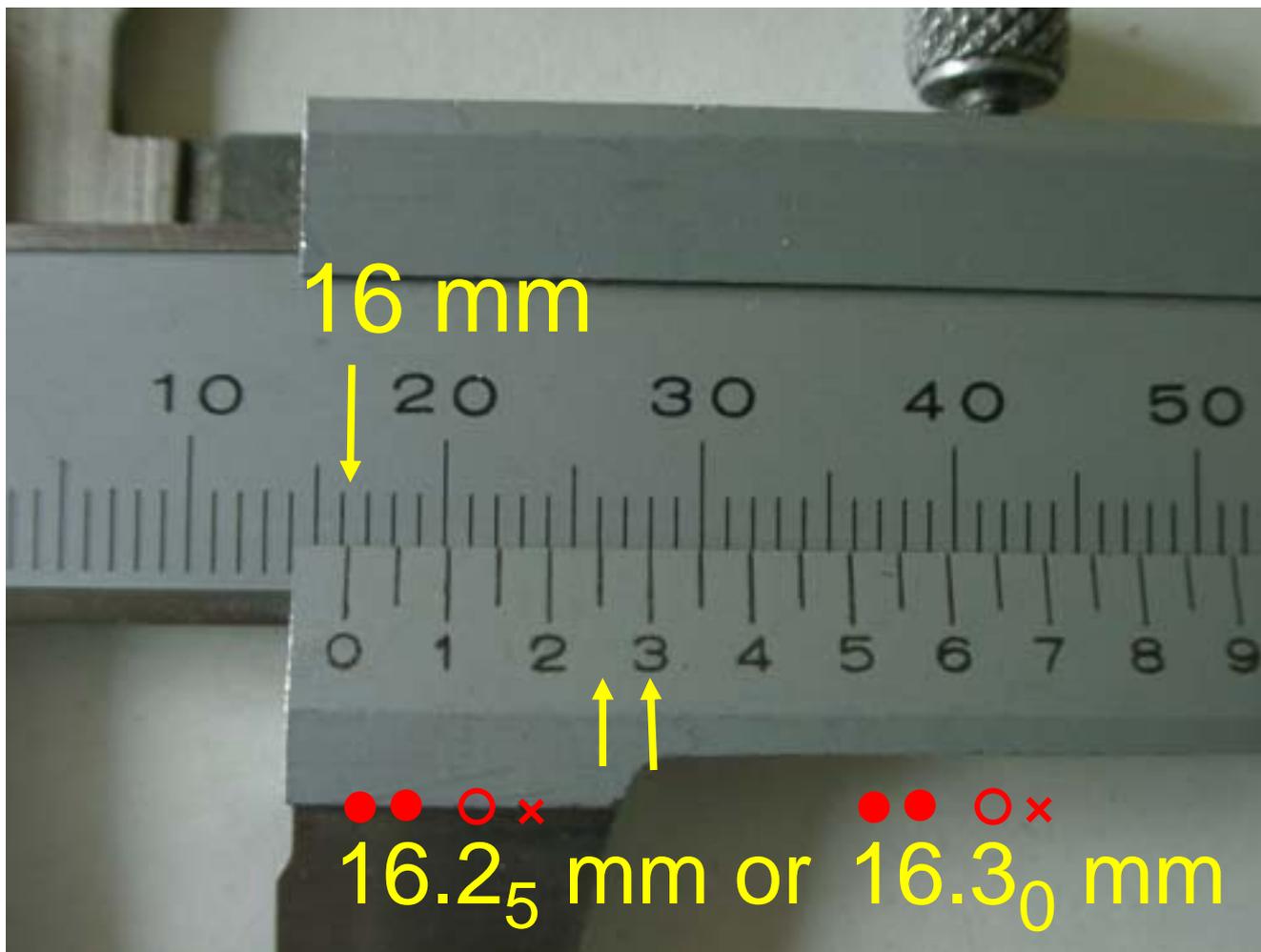
小数第3位まで？

$2.3\overset{\bullet}{2}, 2.3\overset{\bullet}{2}\overset{\bullet}{5}, 2.3\overset{\bullet}{2}\overset{\circ}{5} \text{ cm}^3$

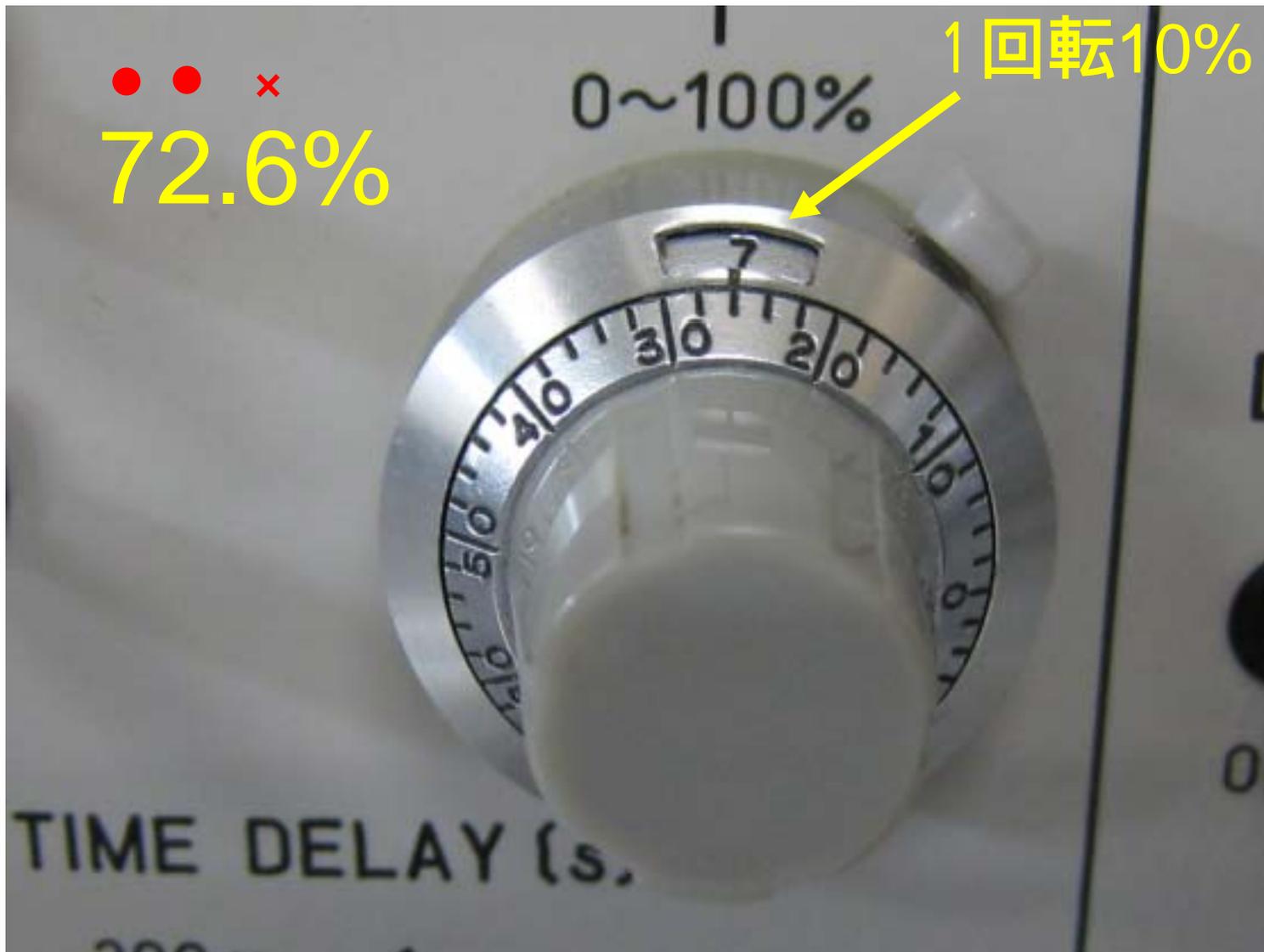
目盛の10分の1までが必ずしも有効数字とは限らない例



ノギスと副尺



ノギスの副尺の読み方(副尺1目盛は0.05 mm)



10回転ポテンシオメータ (10%を100分割)

データを得るときに考えること

有効数字

偶然誤差 (不確定誤差)

系統誤差 (確定誤差)

異常値の棄却

電子化学天秤

秤量 210 g
感量 10 mg
精度 0.1 mg





秤量 210 g
感量 10 mg
精度 0.1 mg

風袋引き (TARE)

薬包紙を乗せて風袋引き後、試料を乗せたら、
「0.5230 g」だった。秤量の精度は？

秤量	210 g
感量	10 mg
精度	0.1 mg

どちらが正しい？

0.5230 ± 0.0001 g (0.02%)

0.5230 ± 0.0002 g (0.04%)

0.5230 ± 0.00014 g (0.027%)

たいした差じゃない。秤量値がもっと小さかったら？

食酢中の酢酸の定量

第1次標準物質 Na_2CO_3 (105 で一晩乾燥)

天秤、メスフラスコ

1次標準溶液 HCl 溶液

ホールピペット、ビュレット

2次標準溶液 NaOH 溶液

ホールピペット、ビュレット

市販の食酢中の酢酸の定量

メスフラスコ、ホールピペット、ビュレット

信頼性の保証

誤差の伝播

市販食酢中の酢酸の定量結果

($n = 40$)

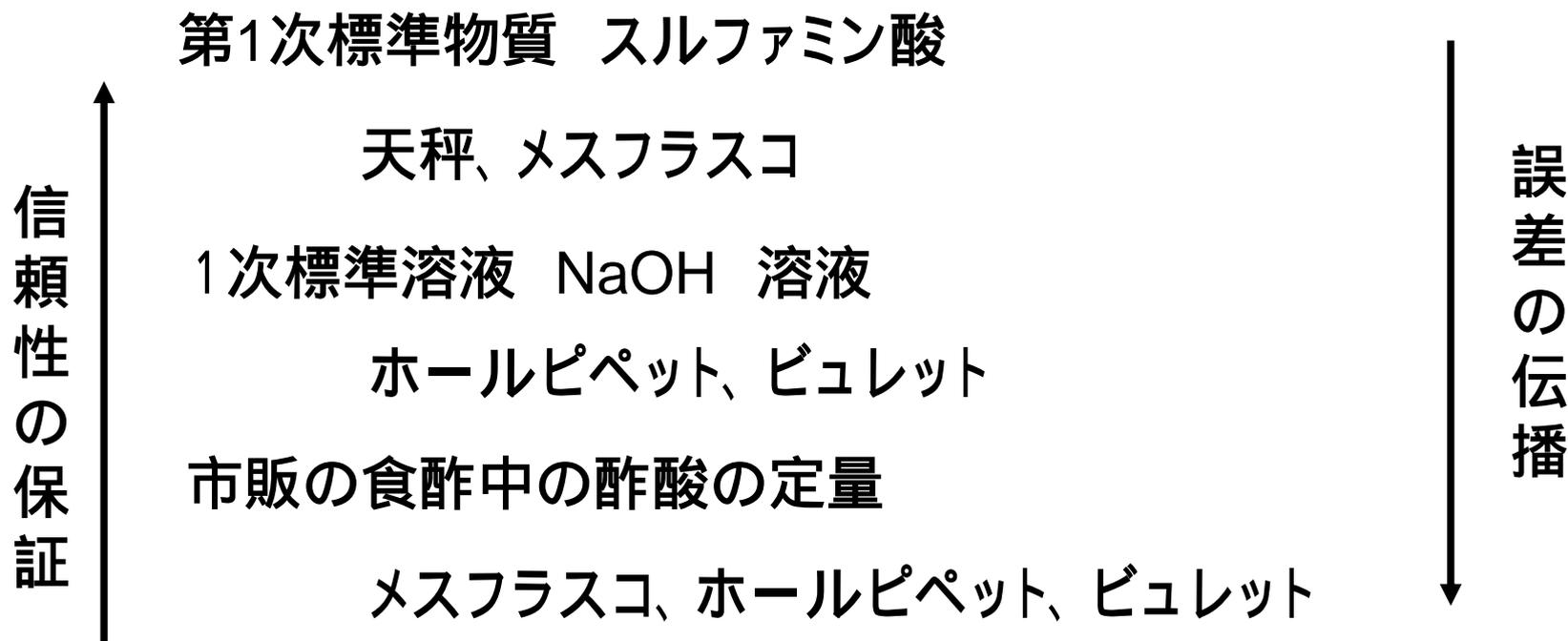
表示値 4.2 w/v%

平均値 4.31 w/v%

標準偏差 0.05 w/v% (累積値)

相対標準偏差 1.16%
(秤量誤差は約3%)

NaOHの標定にスルファミン酸(硫酸アミド)を用いて、
滴定操作を1段階減らすと、



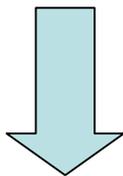
相対標準偏差 0.7% (予想値)
(秤量誤差は約6%)

測定器具の系統誤差の吟味の例

ホールピペットによる測容

(例) 10 cm³ ホール(全量)ピペット

許容誤差 = $\pm 0.02 \text{ cm}^3$



(JIS R3505)

平均値 = 10.00 cm³ を意味しない。

学生実験での 市販10 cm³ ホールピペットの検定

(規定の標線が何 cm³ に相当するか)

5回測定 of 標準偏差 0.0044 cm³

26本の平均値 9.9785 cm³

(標準偏差 0.034 cm³)

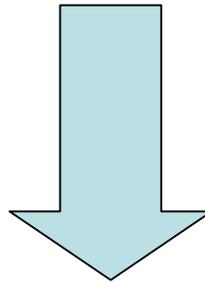
「学生の検定値は公定値と一致している。」
という**帰無仮説**を t 検定にかけてみる。

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{u / \sqrt{n}} = \frac{9.9785 - 10}{0.034 / \sqrt{26}} = -3.22$$

自由度25における**信頼度 95%**での
両側検定の基準値は2.06である。
これを上回れば、**危険率5%**で、**帰無仮説**は
棄却される。

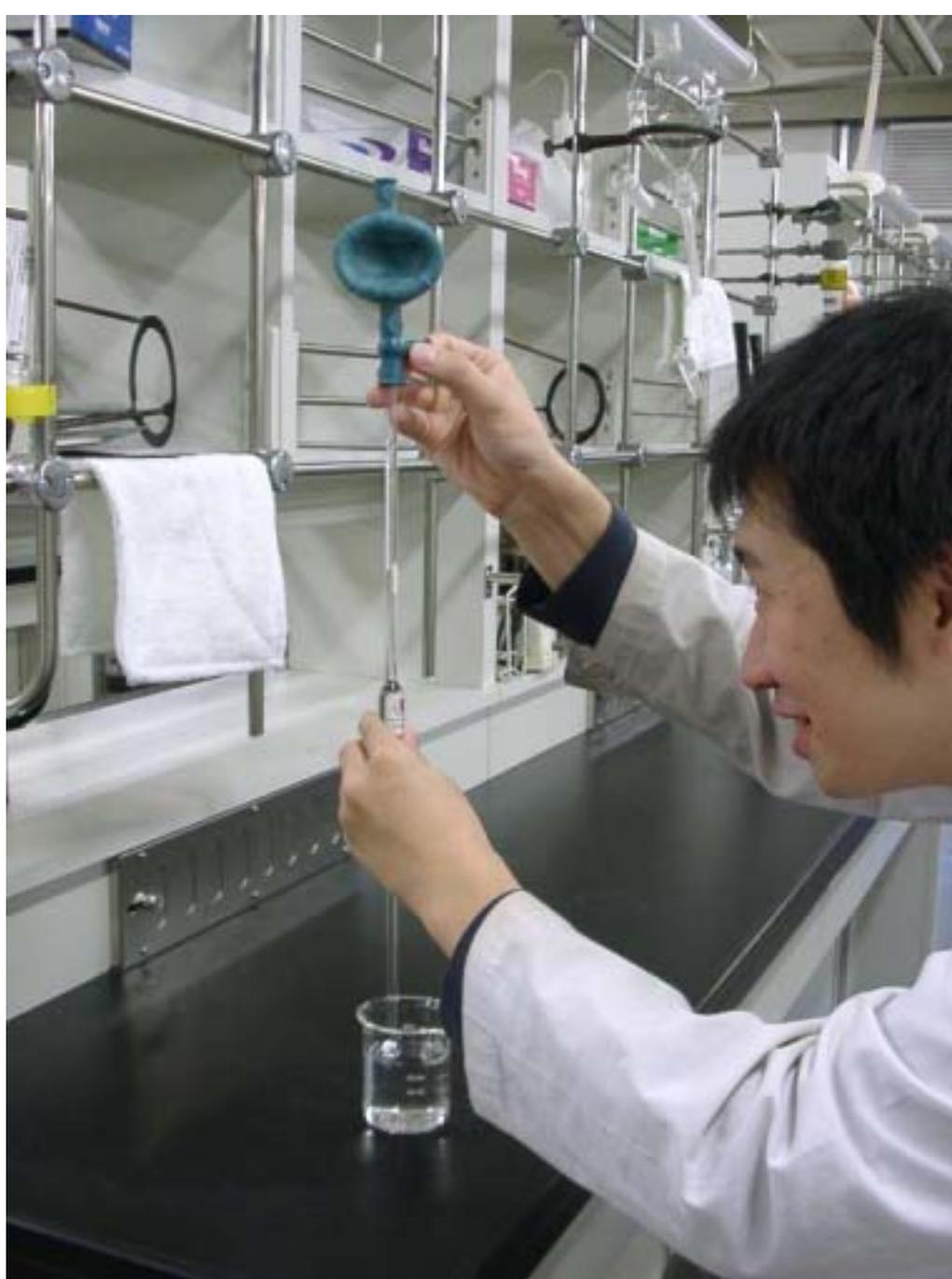
$|-3.22| > 2.06$ なので、**棄却**。

学生が検定したピペットは、統計的に5%の危険率をとともうが、公定値10 cm³を下回る有意な差がある。



学生のピペットの汚れによる残留か、メーカーの検定と学生の検定においてピペットの使い方に違いがある。

メニスカスを標線に
合わせる。



別の容器に流し出す
(自然流出)

JISでは、「 10 cm^3 で、
8～40秒の流出時間」
が決められている。



自由流出後、先端に残った溶液を出し切る。

「後流誤差」

1. 上端をふさいで、中央の膨らんだ部分を温める。

あるいは、

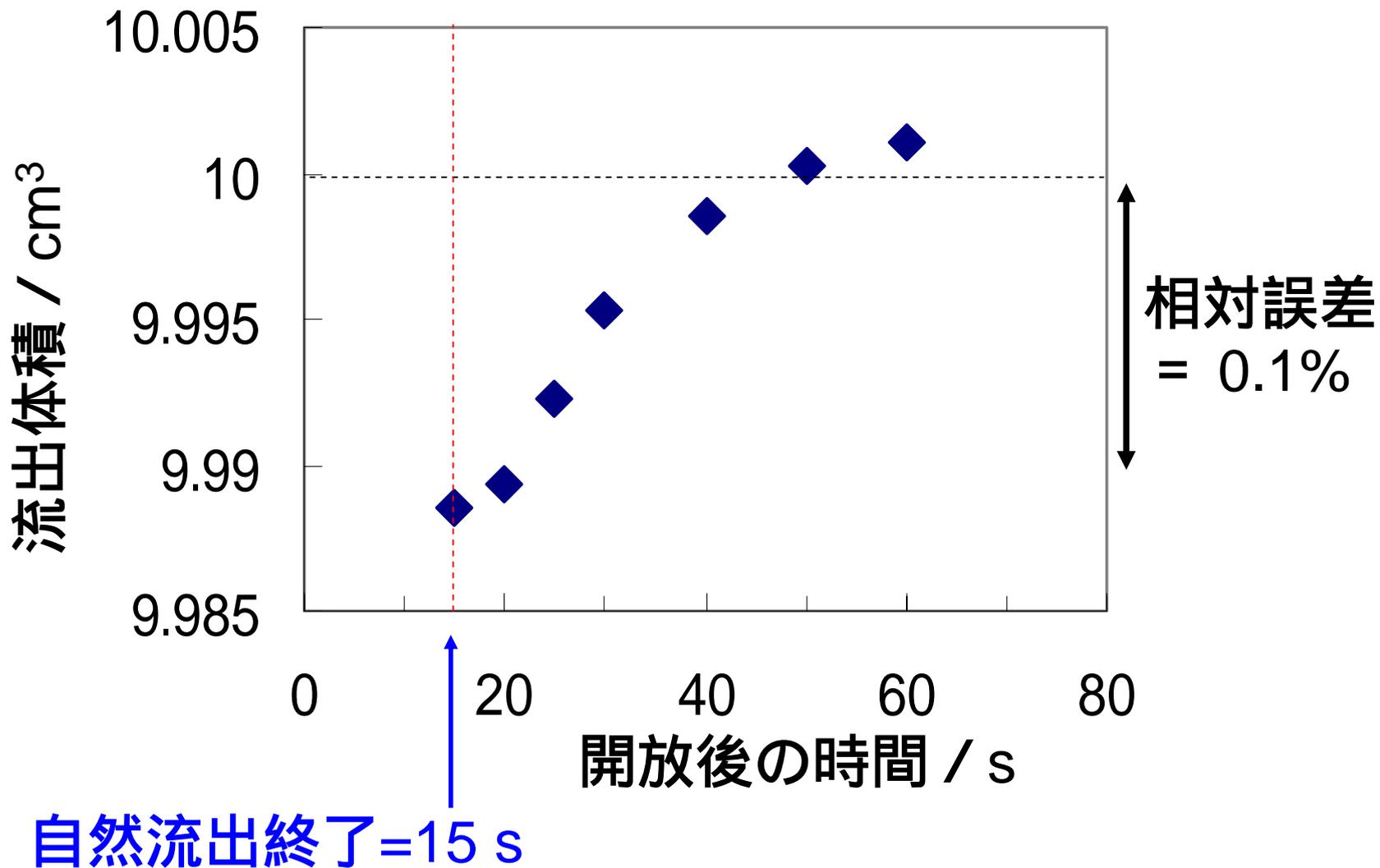
2. 先端を容器の壁に付けて待つ。

問題は何秒待つか？



市販10 cm³ 全量ピペットの後流誤差

(先端残留分は膨張法で流出)



ホールピペットの 共洗い (ともあらい)

これからはかり取る
溶液で、3回ほど洗う。

半分ぐらいまで吸って





回転させて、壁面を万遍なく洗う

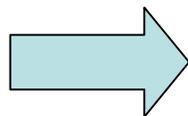


同じくビュレットも出用(だしょう)器具なので、使用前には共洗い

濃度の異なる標準溶液を、同体積ずつ正確にはかりとるとき、どうしますか。

A. 清浄な全量ピペットを必要分、用意する。

B. 1本の全量ピペットを洗いながら使う。



濃度の薄い溶液から順に共洗いしながら、使用する。

器差の相殺 = 共洗いの効能

2 . 溶液調製と誤差

氷酢酸 (96 w/w%, 1.06 g cm^{-3}) を希釈して、 0.50 mol dm^{-3} の酢酸溶液 100 cm^3 を調製せよ。

氷酢酸 $x \text{ cm}^3$

$$1.06 x \times 0.96 / 60 = (0.5/1000) \times 100$$

式の確認 (次元解析)

$$\text{g cm}^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol g}^{-1} = \text{mol cm}^{-3} \text{ cm}^3$$

$$x = 2.498 \text{ cm}^3$$

どの測容器を使えばよいか。

氷酢酸(2.50 cm³)

100 cm³ 希釈

メートルグラス(円錐形)
(± 0.2 cm³)



メスピペット
(± 0.03 cm³)

メスシリンダー
(± 0.5 cm³)

メスフラスコ
(± 0.1 cm³)

1) メスピペット + メスフラスコの場合

誤差の伝播より、

$$\{(0.03/2.50)^2 + (0.1/100)^2\}^{1/2} = \Delta r / 0.50$$

$$C = 0.50 \pm 0.006 \text{ mol dm}^{-3}$$

2) メートルガラス + メスシリンダーの場合

$$\{(0.2/2.50)^2 + (0.5/100)^2\}^{1/2} = \Delta r / 0.50$$

$$C = 0.50 \pm 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$$

0.50 M 酢酸 調製時の誤差

	メスシリンダー ($\pm 0.5 \text{ cm}^3$)	メスフラスコ ($\pm 0.1 \text{ cm}^3$)
メートルグラス ($\pm 0.2 \text{ cm}^3$)	$\pm 0.04 \text{ M}$	$\pm 0.04 \text{ M}$
メスピペット ($\pm 0.03 \text{ cm}^3$)	$\pm 0.007 \text{ M}$	$\pm 0.006 \text{ M}$

酢酸の測容時の相対誤差が大きく、メスフラスコ使用の効果は薄れている。

式量100の標準試薬 1 g を秤量して、
0.1 mol dm⁻³ 溶液100 cm³ を調製せよ。

天秤と希釈の精度と溶液濃度の誤差

	メスシリンダー ($\pm 0.5 \text{ cm}^3$)	メスフラスコ ($\pm 0.1 \text{ cm}^3$)
汎用上皿天秤 ($\pm 0.01 \text{ g}$)	$\pm 1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$ (緩衝液なら十分)	$\pm 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ (無駄な器具使用)
精秤用天秤 ($\pm 0.1 \text{ mg}$)	$\pm 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (0.5%)	$\pm 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ (0.1%)

3 . デジタル測定の誤差

デジタル機器の落とし穴

－吸光度測定を例に－

吸光度 A と 透過率 T の関係

$$A = -\log(T/100) = -\log(I/I_0)$$

透過率 1%	$A = 2$
2%	$A = 1.7$
16%	$A = 0.8$
32%	$A = 0.5$

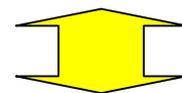




アナログpHメータ
は精度が悪い？



電位測定の精度 $\pm 1 \text{ mV}$



pH 測定精度 ± 0.02

アナログ→デジタル変換

12ビットのAD変換ボードでは、

$$10 \text{ V} / (2^{12}) = 2.4 \text{ mV} \quad 1 \text{ ステップ}$$

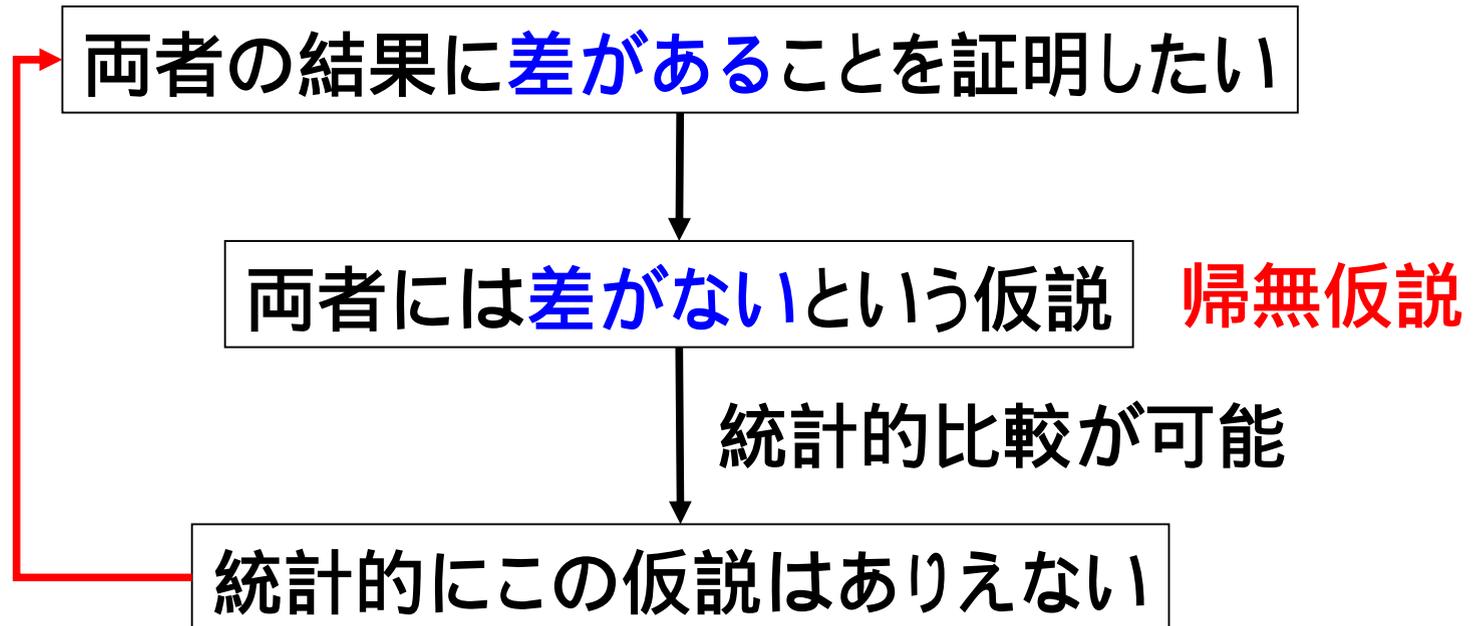
16ビットのDA変換ボードでは、

$$1 \text{ ステップ} \quad 10 \text{ V} / (2^{16}) = 0.15 \text{ mV}$$

4 . データの検定

仮説検定の考え方

(例) 新薬とプラセボ(偽薬)の比較実験



仮説検定 = 「差がある」ことを証明するために、「差がない」ことを仮定して否定する。

1. 比較する2つのデータの間、統計的な誤差以外の系統誤差はないと仮定する。これを棄却することにより「有意の差」があることを証明するので、**帰無仮説**と呼ぶ。
2. 帰無仮説では、2つのデータ群が同じ母集団にあるとされる。つまり、統計上の差しかないはず。
3. 実際の「差」を定量化するために、検定に応じた統計量 (t 値、 F 値、 χ^2 値など) を計算する。
4. 「有意水準」や「危険率」といわれる棄却の基準と比較し、「差」が統計的に出現する確率の低さを検定する。

「危険率」とは

「差」が統計的にありえないと判断するための閾値。「差がない」にもかかわらず、帰無仮説を棄却して「差がある」としてしまふ危険性 (第1種の誤り) を意味する。通常1%とか5%の危険率が設定されるが、この数値を上げすぎると、第1種の誤りを犯しやすくなる。

低い数値をクリアするほど有意差検定の信頼性は高まる。

なぜ、5%の危険率が多いのか。

「第1種の誤り」の危険性を減らすと、「第2種の誤り」が生じやすくなる。

すなわち、「差がある」のに、帰無仮説を棄却しない誤りを犯しやすくなる。

本当は効くはずの新薬が世に出なくなる。

各種検定法の使い分け方

F検定 2つのデータ群の**偶然誤差**に差があるかどうか。

t検定 2つのデータ群の**平均値**どうしあるいは1つのデータ群の平均値と**標準値**との**比較**。

ANOVA **3つ以上のデータ群**の平均値の差。**2つ**
(分散分析) **以上の条件**が掛け合わさったデータ間の
相関。

²検定 データが連続量ではなく**度数**であるとき、
度数分布に差があるかどうか。

各種検定法の使い分け方(具体例1)

F検定 A工場とB工場の間で、ホールピペットの製造過程に相違がないかをチェックするため、検定結果の**標準偏差**を比べる。

「標準偏差は同一である」が帰無仮説

t検定 分析化学の同じ試験を行い、AクラスとBクラスで2人の先生の教え方に差がなかったかどうかを**平均点**で評価する。

「平均点は等しい」が帰無仮説

F検定と t 検定の関係

	平均値 \bar{x} (ppm)	標準偏差 u (ppm)	測定回数 n
A工場	5.34	0.31	5回
B工場	4.82	0.28	7回

F検定 $F = u_1^2/u_2^2 = 0.31^2/0.28^2 = 1.23$

表より、自由度4と6の基準値は6.23。
1.23 < 6.23より、帰無仮説は棄却されない。
有意の差があるとはいえず、 t 検定の実施に
意味がある。

t 検定を行うと、

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{u_{12} \sqrt{n_1^{-1} + n_2^{-1}}} = 3.04 > 2.23$$

棄却される

$$u_{12} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)u_1^2 + (n_2 - 1)u_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = 0.292$$

片側検定か両側検定か

大小関係が決まっていなければ両側検定。

(誤差が正か負に偏っている場合は「片側検定」を行う。
その場合、設定したい危険率の2倍の基準値を使う)

各種検定法の使い分け方(具体例2)

ANOVA ギョーザに混入した農薬の濃度の検査を、3つの検査機関に依頼した。3つの機関の出した結果が一致しているといえるかどうか、10検体の機関内・機関間の分散を調べる。

「3つの機関の出した濃度とも等しい」が帰無仮説

2つどうしを t 検定にかけると、第1種の誤りの可能性が高くなる。

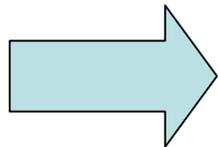
2 検定 京都と大阪では、家庭でたこ焼きをする習慣に差があるかどうかを検証する。

「たこ焼き器をもっている家庭ともっていない家庭の比率が等しい」が帰無仮説

異常値の棄却 Dixon法 (Qテスト)

$$Q = \frac{| \text{異常値} - \text{最近接値} |}{(\text{最大値} - \text{最小値})}$$

1%、5%、10%の各危険率での
臨界値と比較して、上回れば棄却。



異常値と検定されてもちょっと待て！

記録には残す。
真の原因を考える。

第1部 終了です。

使用したスライドは、分析化学会近畿支部ホームページにアップロードされる予定のpptファイルをご覧ください。