

実験準備 1 実験に関する注意

分析化学は物質の本質を探るものとして化学の中で最も早くから研究された基礎学問であり、現在あらゆる化学、材料工学などの分野の研究において、きわめて重要な役割を果たしている。分析化学実験及演習の目的は、実験を通して分析化学を習得するとともに化学全般を研究するために必要な実験手法の基礎を得ようとするものである。また実験に際しての安全確保に対する認識、環境保全に対する姿勢など化学者として将来にわたって重要なマナーを身につけることも目的としている。

1. 一般的注意

- 1) 遅刻、無断欠席は単位不認定の対象となる。あらかじめ欠席することがわかっているとき、病気などで欠席したときは、所定の用紙に記入して届け出ること。この場合、理由によっては考慮の対象とする。また、実験日当日やむを得ぬ事情により遅刻や欠席をする場合は早めに連絡すること。電話連絡は午前10時～正午の時間帯に行うこと。

[電話：03-5841-7378（内線）27378]

- 2) 重要な連絡事項は、実験室内の掲示板に表示するので毎日確認すること。
- 3) 実験には個人実験とグループ実験とがある。実験は指定された実験日に行く。
- 4) 本テキストをよく読んで実験内容および手順、方法をよく理解しておくこと。
- 5) 実験はきめられた時間内に終了するよう、努力すること。
- 6) レポートはA4のレポート用紙に黒のボールペンで手書きで書くこと。また指定された方法でPDFファイルを作成し指定されたハードディスクに保存しておくこと。レポートとレポートのPDFファイルを指定された期日までに指定の場所に提出すること。また、指定の期日に遅れると減点の対象となり、提出が無い場合は、単位不認定となる。
- 7) 実験には白衣を着用し、保護めがねをすること。下駄、ハイヒールは危険なため禁止。
- 8) 実験室内での飲食・喫煙は禁止。
- 9) 実験器具には必要に応じてラベルなどを貼り、試料番号や氏名などを明記すること。
- 10) ドラフト、はかり、電気乾燥器、ホットプレート等も自由に使ってよいが常に清潔にすること。
- 11) 実験器具用洗浄液は何回も使用できるので捨てないこと。なお洗浄液は弱アルカリ性なので目に入れないように注意すること。万が一入った場合には、きれいな水でよくすすぐこと。
- 12) 実験室内では静かに行動し、実験終了後は使用した器具を洗浄し、机上の整理、電気、ガス、水道の点検を行うこと。
- 13) 実験台は実験の前後に必ず掃除すること。バナナ、三脚、ビュレット以外の器具は指定した容器または保管場所に整理整頓して帰ること。
- 14) 実験器具を破損、汚損したときは必ず担当者に申し出ること。
- 15) コンピューター内のソフトウェアやデータを変更しないこと。変更している行為を発見した場合は、単位不認定とし、正常状態への復帰を行わせる。
- 16) その他不明の点は担当者に相談すること。

2. 危険防止に関する注意

化学実験において、不注意な操作や慎重さを欠いた行動は事故を招く危険性が大きい。よって実験中はもちろん実験室に在室中は常に事故防止のために注意を払う必要がある。詳しくは「防災マニュアル」を参照すること。

(A) ケガおよび健康上の注意

- 1) ガラス器具は慎重に取り扱うこと。不注意によりガラス器具を破損してケガをすることが多い。ひびが入っている物や、割れている物あるいはかけている物は担当者に連絡する。
- 2) 実験に使用している試薬を目に入れると失明することがある。分析化学実験を行う場合には必ず保護眼鏡を着用すること。
- 3) 加熱実験の時は火傷に気をつけること。加熱分解の操作時には指定の防具を着用のこと。
- 4) ぬれた手で電気装置にさわらないこと。感電事故は大抵の場合とりかえしがつかない。
- 5) 有害なガスを発生する実験はドラフトで行うこと。また、試薬の取扱いはダクトの下で行うこと。
- 6) 希薄水溶液以外はゴム球安全ピペット を用いてピペットに吸入すること。

(B) 火災予防

- 1) マッチのもえがらは実験台上の「もえがらすて」に入れ、「ごみすて」には絶対にすてないこと。
- 2) バーナーに点火したまま席を離れてはいけない。やむえず席を離れる時は周囲の人に監視を依頼すること。
- 3) 万一事故が発生した場合には直ちに担当者や周囲の人に知らせること。
- 4) 実験台上は整理整頓し、不必要な器具、試薬類は整理すること。
- 5) 引火性、可燃性試薬を取り扱う場合には、周囲で他の実験をしているグループの実験内容にも注意を払うこと。
- 6) 高圧ガスボンベを使用する場合、ガスの種類と性質を心得ておくこと。ガスボンベには火災や電気火花を発生する危険性のあるものを近づけてはいけない。ボンベは転倒しないように固定しなければならない。使用中はガスもれのないように注意し、使用後はバルブ類を必ず締めること。

3. 環境保全に関する注意

化学実験は各種の廃棄物を伴うが、その処理を誤ると環境破壊の一因となるので十分に注意しなければならない。当実験室では以下の様な方法を採用している。詳細は「東京大学環境安全指針」を参照すること。

- 1) 有害物質の付着した紙製品、ゴムなどは別途に集める。
- 2) ガラスは専用の「ガラス捨て」に廃棄する。
- 3) 溶剤、有機試薬は専用の廃液だめにする。流しには絶対に流さないこと。
- 4) 塩素系溶剤は専用廃液だめに入れる。
- 5) クロム、マンガン、銅、カドミウム、鉛などの重金属廃液は専用の廃液だめに入れる。またこれらの実験に用いたガラス器具の二次洗浄水も同様とする。
- 6) 金属水銀をこぼした時は、スポイトその他を使って完全に回収すること。
- 7) マイクロピペットのチップは擬似医療廃棄物となるので、専用の回収箱に廃棄すること。

4. 化学用体積計

分析操作ではビュレット、全量ピペット(ホ - ルピペット)、メスフラスコ、メスシリンダー(メートルグラスを含む)などをよく使用する。これらはガラス製化学用体積計と呼ばれ、計量法に基づいて都道府県で検定したマークが入っている。検定時の体積許容差は正確な計量容器では0.1%前後と定められている。しかし検定後時間がたつにつれ体積変化が生じるので特に正確さが必要な場合は自分で校正する必要がある。体積計は温度変化によって体積が変わるので、JISでは20℃を標準温度と規定し、室温は5～35℃、常温は15～25℃としている。

種々の化学用体積計に共通な取り扱い上の注意点をまとめると次のようになる。

- 1) 操作方法に示されている数値が10mlか10.0mlかによって用いる体積計は異なり、数値の意味と体積計の許容差を考えて適当なものを選ばねばならない。JISでは丸めた結果が示された数値になると定められており、10.0mlは9.95mlから10.04mlの範囲に入る値という意味である。従って、分析操作で10.0mlをはかりとると記述されているときは体積許容差からビュレット、全量ピペットを使用しメスシリンダーを使用してはならない。本テキストに器具を指定せずに液体を「正確に」はかりとると記述してある時はビュレット、全量ピペット(ホ - ルピペット)を使用する。同様に液体を「正確に」希釈すると記述されているときにはメスフラスコを使用する。また、「約」と記述してある時はメスシリンダーやメートルグラスを使用する。
- 2) 計量容器は加熱乾燥してはいけない。使用前に秤量する溶液を少量用いて3回程度洗浄(共洗い)する。
- 3) 目的の体積を秤量するのになるべく誤差を生じないように同一の計量容器を用い、和を求めるようなことはしない。

以下に主な化学用体積計の使用方法について説明する。

ビュレット

ビュレットは図1に示すようなガラス器具で精度等は表1に示す。この器具は標準溶液を入れて滴定し、その所要量を測定する場合に用いるほか、任意の体積の液を正確に測り取る場合に用いる。

表1 ビュレット(コック付き)

呼び容量(ml)	5	10	25	50	100
およその外径(mm)	7.5	9.0	11.5	12.5	17.5
体積許容差 [†] (ml)	0.02	0.02	0.04	0.05	0.10

[†]全量の1/2以上の場合を示す。全量の1/2未満はこの値の1/2。

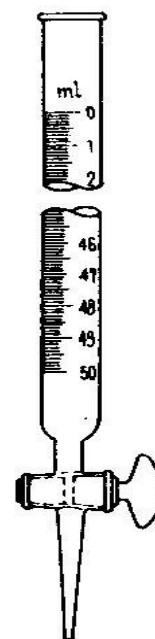


図1 ビュレット

(洗浄法)

はじめにピュレットのcockのすり合わせ部分の水分をふきとり、ワセリンが穴詰につまらないように薄く塗っておく(テフロン製cockの場合は塗らなくてよい)。次にピュレットにロートを用いて洗浄液を満たし数分後に排水し、水道水で十分にすすぎ、さらにイオン交換水で洗う。



写真1
ピュレットに洗浄液を満たす。



写真2
洗浄液を数分後に排水する。



写真3
水道水で洗い流す。



写真4
洗ビンで洗い流す。

図2 ピュレットの洗浄法

(使用法)

使用前にはかり取る溶液を少量用いて3回程度洗浄(共洗い)する。なお、溶液をビュレットに移す際には漏斗を用いること(移し終わった後は、必ず漏斗を外すこと)。ビュレットは図3のようにコック部分を持つ。

溶液を排出する前にコックの下のノズル部分に気泡が残っていないことを確かめる。滴定の終点で目盛りを読む時は液を排出させてから約20秒後とし、最小目盛りの1/10まで目分量で読む。図4のようにすると読みやすい。

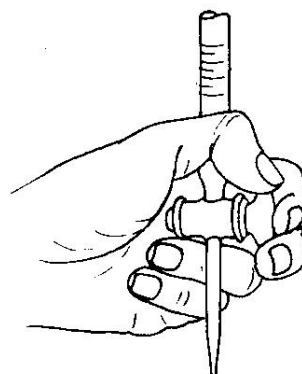


図3 ビュレットの持ち方

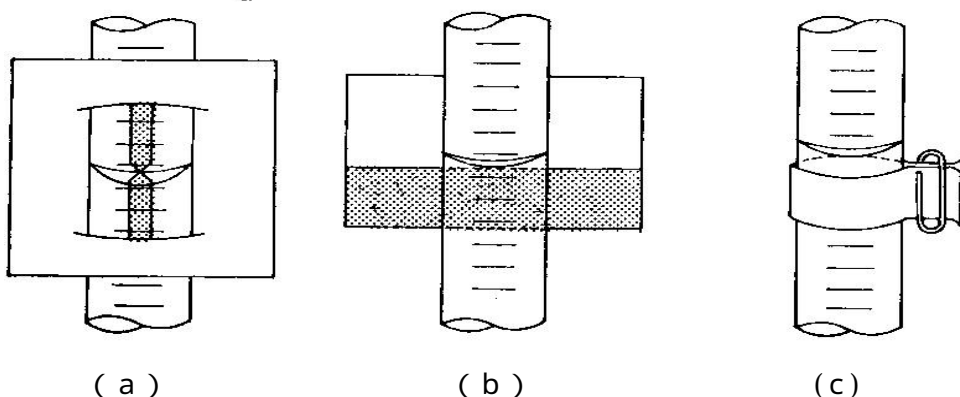


図4 ビュレットの目盛りの読取

(a) 縦に黒線を引いた補助カードをはさむ。(b) 下半分を黒く塗った補助カードを後ろにあてる。(c) 紙を輪にしてクリップでとめる。

全量ピペット(ホールピペット)

全量ピペットは図5の様な形で一定体積の液を正確にはかり取るときに使用する。精度等は表2に示す。

表2 全量ピペット

呼び容量(ml)	1	2	5	10	20	25	50	100
排水時間(秒)	8-20	12 - 30		20 - 60				
体積許容差(ml)	0.01	0.02		0.03	0.05	0.10		

(洗浄法)

実験台の流しの横におかれた円筒形のピペット洗浄塔(洗浄液が満たしてある)にピペットの上端を下にして静かに投下する(写真1)。数分後に取り出し、水道水で十分にすすぎ(写真2、3)、さらにイオン交換水で洗う(写真4)。洗浄後はピペットの下端部に触れないようにしてピペット立てに立てる。



図5 全量ピペット



写真 1

ホールピペットの先端（細くなっている）を上にしてゆっくり洗浄塔につける。



写真 2

数分後洗浄塔の内塔をひきあげる。



写真 3

水道水で外部、内部を洗い流す。



写真 4

洗ピンで内部外部を洗い流す。

図6 ホールピペットの洗浄方法

(使用法)

ピペットは図7の様に持ち、溶液を採取する時は口で吸い上げる。採取する溶液を少量用いて3回程度洗浄（共洗い）する。標線に合わせる時は、液面からホールピペットの先端を離し、容器の内壁に軽く触れながら行う。移し入れる時はなるべくピペットを垂直に支え、先端を容器の内壁に軽く触れながら液を排出する。排出し終わったらそのまま15秒間保った後、ピペットをとる。この操作方法では液がピペット先端部にわずかに残るが差し支えない。残液処理の方法として液の排出後上端を指で塞ぎ球部を手で握り温めて内部の空気の膨張で液を排出する方法もあるが推奨できない。これは、球部を手で握り温めるとガラスが膨張し、ピペットの体積が変化するためである。

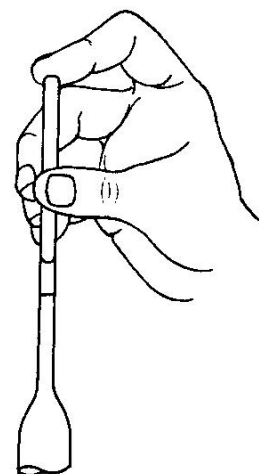


図7 ホールピペットの持ち方

計量器具を操作する時は必ず同一の方法で行うこと。

なお、毒性の溶液や有機溶媒を採取するときは、図8のゴム球(安全ピペッター)を付けて操作する。

安全ピペッターをホールピペットに装着するときはホールピペットの吸い込み口付近と安全ピペッターの吸い込み口をしっかりと握り装着する。装着後、写真の1の部分を押しながら球を握りつぶす感じで球内の空気を抜く。次にホールピペットの先端を溶液に入れ、2の部分を押して溶液を吸い上げる。溶液が標線を越えたら2を離し、3の部分を押しながら溶液を排水し、標線に合わせる。

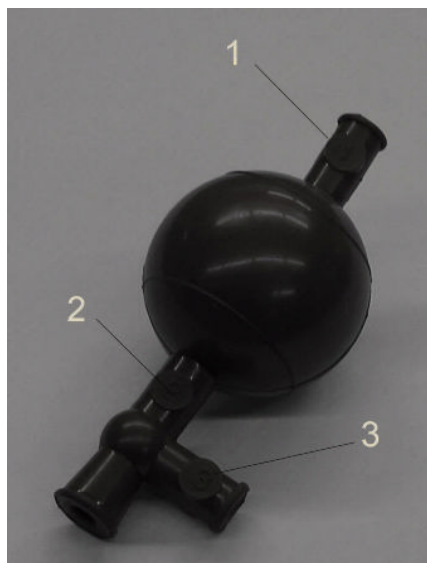


図8 安全ピペッター

メスフラスコ

メスフラスコは図9に示した器具で、標準溶液の調製または試料溶液などを一定体積に希釈する場合に使用する。溶解性の悪い物質、溶解・希釈の際の発熱または吸熱量が大きい場合には、あらかじめピーカー等で完全に溶解し、室温になってからメスフラスコに移す。精度等は表3に示す。なお、溶液をメスフラスコに一定体積とすることをメスアップという。

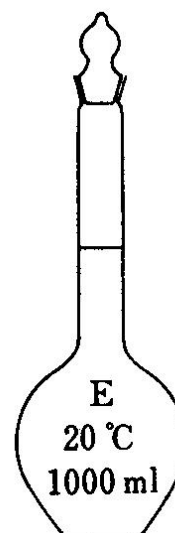


図9 メスフラスコ

表3 メスフラスコ

呼び容量(ml)	10	20	25	50	100	200	250	500	1000
けい部の内径(mm)	<8	<10	<12	<13	<15	<20	<22		
体積許容差(ml)	0.04	0.06	0.10	0.10	0.15	0.30	0.60		

(洗浄法)

メスフラスコに洗浄液を満たしてよく振り数分後に排水し(写真1、2、3)、水道水で十分にすすぎ(写真4)、さらにイオン交換水で洗う(写真5)。



写真1
メスフラスコ内に洗浄液を満たす。



写真2
両手でメスフラスコの上下をしっかりと握り激しく攪拌する。



写真3
静置後、洗浄液を排水する。

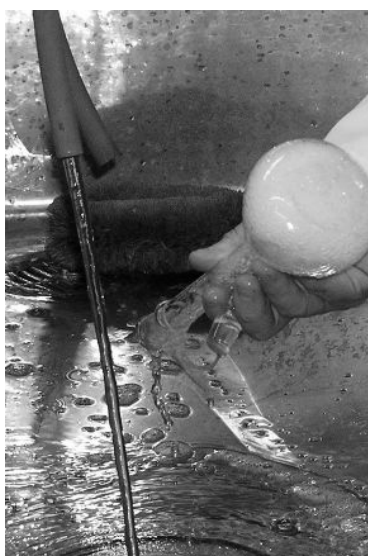


写真4
水道水で洗い流す。



写真5
洗ピンで洗い流す。

図10 メスフラスコの洗浄方法

(使用法)

希釈しようとする溶液を漏斗を用いて移し入れる。ビーカーや漏斗に残っている溶液は、洗ピン等を用いてメスフラスコに移す(これを水で洗い移すという)。イオン交換水等で標線に合わせた後、栓をして数回よく振り混ぜる。振り混ぜた後、静置し標線に合っていることを確認する。もし合っていなければ同様の操作を繰り返す。

メスシリンダー

メスシリンダーの外観は図11の通りで、精度は表4に示す。この器具は液体のおよその体積を簡便にはかり取る場合に用いる。

洗浄方法は、クレンザーと試験管ブラシを用いて洗浄し、さらに水道水で十分にすすぎ、さらにイオン交換水で洗う。洗いはピーカーの洗浄方法を参照のこと。

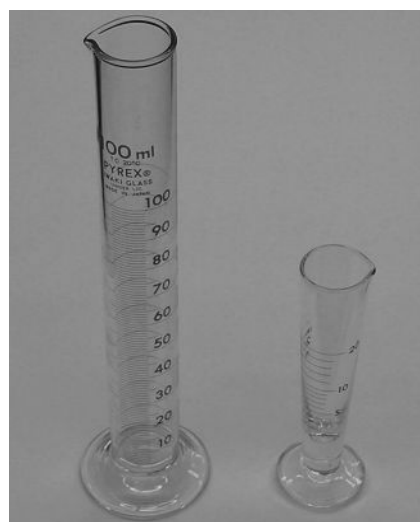


図11 メスシリンダー

表4 メスシリンダー

呼び容量(ml)	10	25	50	100	250	500	1000
体積許容差 [†] (ml)	0.2	0.3	0.5-0.6	0.6-0.8	1.0-1.5	2.7-3.5	4.1-4.8

[†]JISでは内径によって決められている。

分注器

分注器の外観を図13に示す。分注器は面倒な洗浄の必要もなく先端のチップをかえるだけで使用でき、大量の試料が得られない微量試料溶液の採取に便利のため近年各種実験に使用されるようになった。分注器は溶液採取量が固定式と可変式があるが、便利さから可変式が主になっている。また、この器具を実験室では商品名であるマイクロピペッターと呼ぶことが多く、本実験でもマイクロピペッターと呼ぶことにする。精度は μl レベルでは1~5%近い誤差を生じ、通常でも0.5~1.0%の誤差を生じる。この誤差値は、化学用体積計に比較して5~10倍精度が悪い。従って、使用時には誤差について考慮が必要である。

なお、使用方法は器具により異なるので担当者の説明に従うこと。



分注器 (マイクロピペッター)



チップ

図12 分注器(マイクロピペッターとチップ)

(マイクロピペッターの使用法)

チップの先端部を汚さないようにしてマイクロピペッターに装着する。目盛りを目的のはかりとり量に合わせる。マイクロピペッター上部のボタンを押しはじめに止まる位置まで押す(写真1)。次にチップの先端をはかり採る溶液に入れボタンをゆっくりはなす。目的量の溶液がチップに入る(写真2)。チップ先端をはかり採る溶液から出す。最後に移す目的の容器にチップの先端を入れ、上部のボタンを押しはじめに止まる位置まで押し、さらに押ししてすべての溶液を排水する(写真3)。

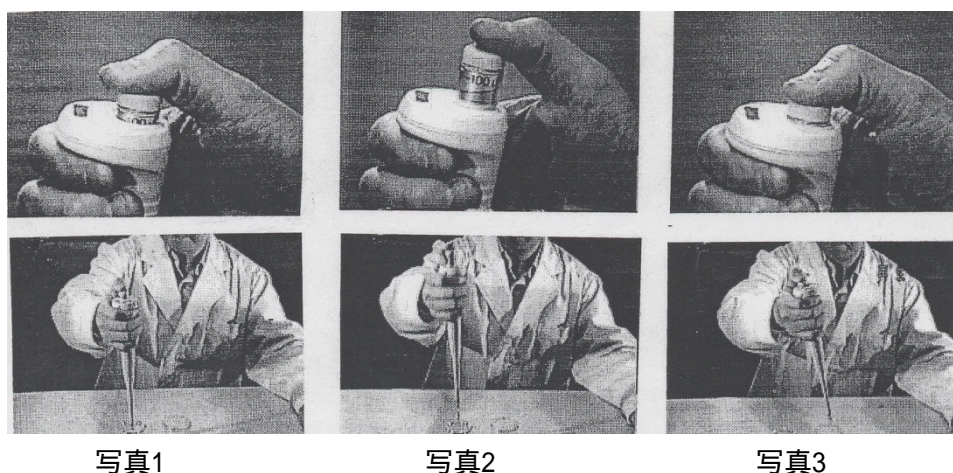


図13 マイクロピペッターの使用法

5. 分析化学実験で使用するその他の器具類

(1) イオン交換水と洗ビン

分析化学実験ではイオン交換水を水として使用する。イオン交換水は水道水を陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂に通して水道水中の陰イオン、陽イオンを除去した水である。イオン交換水は右図のような洗ビンに入れて使用する。分析実験で水と指定されているものは、担当者が別の指示をしない限り、このイオン交換水を指定している。また、さらに精度を要する実験に使用する超純水の採取においては担当者が指示する。

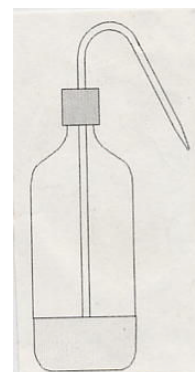


図14 洗ビン

(2) ビーカーと時計皿

ビーカーは試料を溶解したり、廃液を一時保管する時に使用する。一方、時計皿はビーカーの蓋として使用するほか、試料をはかり取る際の受け皿として使用する。

(洗浄法)

洗浄法はビーカーにクレンザーを入れ試験管ブラシで内壁、外壁を勢いよくこする(写真1、2)。次に、水道水で洗剤の泡が無くなるまでよく洗い(写真3)、イオン交換水をビーカー内壁に沿ってかけてあらう(写真4)。この操作を3回以上繰り返す。時計皿の洗浄もほぼ同様である。



図15 ビーカー



写真 1

ビーカーにクレンザーを入れ、水道水を少し加える。



写真 2

試験管ブラシで内壁、外壁を洗浄する。



写真 3

水道水で泡等を洗い流す。



写真 4

洗ピンで内壁、外壁を洗い流す。

図16 ビーカーの洗浄方法

(3) 分液漏斗

図17に示される器具を分液漏斗と言う。分液漏斗は2層系の溶液の分離に使用する。

(洗浄法)

洗浄方法は分液漏斗のコックを閉じ、洗浄液を3分の1程度満たし栓をする。このとき栓の空気穴をずらしておき、両手で栓とコックを持ち激しく振り混ぜる(写真1、2)。数分後に栓を開け、コックを開けて洗浄液を排出する。次



図17 分液漏斗

に水道水で洗浄液の泡がなくなるまで十分にすすいだ後(写真3)、イオン交換水で3回以上洗う(写真4)。



写真1
分液漏斗に洗浄液を満たす。



写真2
洗浄液を激しく振りませ数分静置



写真3
洗浄液を戻した後、水道水で
泡がなくなるまで十分にすすぐ。



写真4
洗ピンで内部外部とも十分に
すすぐ。

図18 分液漏斗の洗浄方法

(使用法)

使用方法は分液漏斗のコックを閉じ、試料溶液を入れ栓をする。このとき栓の空気穴をずらしておく。洗浄時と同様に持ち激しく振り混ぜる。次にコック部分を上にしてコックをゆっくりと回し空気抜きをする。空気抜きを終わるとさらにコック部分を下にして栓をゆっくり上げ、次にその空気穴部分を合わせる。そして、コックを回して溶液を排出する。

(4) デシケーター

図19の器具をデシケーターと呼び、試料の乾燥保管、放冷等に用いる。デシケーター下部には乾燥剤をいれる。乾燥剤は使用目的にあわせて適切なものを選択する。とくに試料の酸性、塩基性にあわせて選択する。

分析実験で使用する乾燥剤は特別の表示が無いシリカゲルを使用している。このシリカゲル表面には塩化コバルトが混合されており、乾燥した状態では青色を示し、水分を吸収すると薄いピンク色になる。この時期に交換する。



図19 デシケーター

6. 標準溶液と検量線溶液の作り方

標準溶液

既知濃度の溶液を標準溶液という。標準溶液は、一定組成の純粋物質を水に溶解したり、高純度な金属を酸で溶解して調製する。標準溶液は目標とした濃度に対する係数すなわち力価(ファクター(f))を求めておく。定量値はこの力価により補正して算出する。

$$f = \frac{\text{実際の濃度}}{\text{目的の濃度}}$$

標準溶液の調製

- 1) 洗浄した時計皿をキムワイプでよく拭き取りデシケーターに入れておく。はかりにのせて標準物質をはかりとる。はかりから標準物質の入った時計皿をとる前に重量を実験ノートに必ず記載すること。記載後時計皿を取り出しデシケーターに入れ、はかり室内を清掃してはかり操作を終了する。
- 2) 洗浄したビーカーに時計皿に採取した標準物質を移し入れる。時計皿に残った標準物質は洗ピンを用いて流し入れる。その後、ガラス棒を用いて攪拌し、標準物質をすべて溶かす。水で溶解できない物質は溶媒を変える。分析実験で使用する標準物質は酸を加えて分解するものが多い。この時はビーカーに時計皿に採取した標準物質を移し入れ、時計皿に残った標準物質を洗ピンを用いて流し入れた後、酸を加え別の時計皿をのせてホットプレート上で溶解する。試料が溶解したらドラフト内で放冷する。
- 3) 洗浄したメスフラスコに試料溶液を漏斗を用いて移し入れる。ビーカーや漏斗に残っている溶液は洗ピンを用いて移し入れる。また、加熱分解した時に時計皿についた溶液も洗い移すこと。
- 4) 洗ピンで標線に合わせる。標線と目の位置は必ず平行となるように行う。標線に合わせた後、栓をして数回よく振り混ぜる。振り混ぜた後静置し、標線に合っていることを確認する。確認後、必ずラベルを貼ること。ラベルには

「溶液種、濃度、力価(f)、調製日、調製者氏名」

を書き込みむこと。

検量線溶液の調製

- 1) 検量線溶液を作製するために必要があれば標準溶液を適当な濃度に希釈する。希釈には全量ピペットを用いる。3回程度共洗いをした後、溶液を標線に合わせる。移し入れる時はピペットを垂直に支

え、先端をメスフラスコの内壁に軽く触れながら液を排出する。排出し終わったらそのまま15秒間保った後ピペットをとり、メスアップする。

- 2) 標準溶液もしくは希釈標準溶液を用いて濃度を段階的に変化させた溶液を検量線溶液と呼ぶ。はかり取る溶液をビュレットの全量の10分の1から5分の1量入れビュレットを回転させて3回以上共洗いする。はかり取る溶液をビュレットの標線より上に満たす。溶液を滴下し標線に合わせる。標線と目の位置は必ず平行となるようにすること。目盛りを読む時は液を排出させてから約20秒後とし、最小目盛りの1/10まで目分量で読む。また、目盛りを読み取った後すぐにノートにその数値を記載する。指定された量よりも多くても少なくても正確な採取値がわかればつくり直す必要はない。

(注意) 共洗った廃液や洗浄に用いた有機溶媒は必ずピーカー等に貯めておき、指定の廃液ビンに捨てること。

7. 白金器具の取り扱い方

白金は溶融点が高く(1770℃)、空気中で高温に加熱しても酸化せず、塩酸、硫酸などの試薬にも侵されないなどの性質があるので、種々の実験に用いられる。分析化学の実験でもつば、電極などに使用する。取り扱いが適正であれば長期間使用できるが、取り扱いが不適當であると破損する。

(A) 白金器具使用上の一般的注意

- 1) 還元炎で加熱してはいけない。還元炎で加熱すると白金は炭化物を生じて質がもろくなる。ガスバーナーで加熱するときには燃焼の良いバーナーを用いて無色炎で加熱する。
- 2) 他の金属と接触させて加熱してはいけない。他の金属と接触させて加熱すると合金を生じ、塩酸、硝酸の単独酸にも侵されるようになる。白金器具をはさむ tong は必ず白金付 tong を使用する。白金器具は熱いものはもちろん冷たいものでも他の金属板その他の清浄でないものの上に置いてはいけない。
- 3) 還元されやすい金属化合物と接触させて加熱してはいけない。例えば銀、鉛、スズ、アンチモンなどの化合物と加熱すると加熱中に遊離したこれらの金属と反応するからである。
- 4) リン、ヒ素、硫黄も侵すから、これらの単体はもちろん、加熱した場合に単体を遊離しやすい化合物と接触させて加熱してはいけない。
- 5) 過酸化アルカリ、水酸化アルカリ溶融に用いてはいけない。炭酸アルカリ溶融には白金るつぼを用いてもよいが、これに硝酸カリウムのような酸化剤を多量加えた溶融剤の場合には白金るつぼは使用しないほうがよい。
- 6) 王水中に浸してはいけない。塩酸、硝酸などの単独酸であれば差し支えない。
- 7) ハロゲンも白金を侵すから塩素水、臭素水中に浸してはいけない。ハロゲンを遊離する溶液中に浸してはいけない。たとえば過マンガン酸カリウムを含む塩酸溶液中に浸してはいけない。
- 8) 酸で除去することのできない塩基性物質が付着しているときは重硫酸カリウムまたはピロ硫酸カリウムで、また酸性物質が付着しているときには無水炭酸ナトリウムを加え加熱溶融して除去する。付着物を除こうとして爪、小刀などでこすってはいけない。

(B) 定量分析でよく用いられる白金器具

- 1) 白金るつぼ(Platinum Crucible) ……白金るつぼは、試料の分解や重量分析にしばしば使用する。容量はいろいろあるが、化学分析用には20 ml程度のものが適当である。炭酸ナトリウムと炭酸カリウム混合溶融剤は用いてよいが、溶融によって微量ずつ白金が侵されて重量が減少する。溶融剤に硝酸

塩を混ぜると次第に侵される程度が多くなり精密な実験を行うときには溶融塊溶出物中に溶解している微量の白金を除去したのち所要成分を定量せねばならない。マンガンを含む物質を炭酸アルカリで溶融するとマンガン酸塩(緑色)を生ずる。これを水で溶出し塩酸で酸性にするときに白金のつぼは前もって取り出しておかないと遊離した塩素によって白金が侵される。

- 2) 白金電極 (Platinum Electrode)電解分析のとき使用する。陽極と陰極が必要で、陽極には通常らせん状白金線が用いられる。陰極には表面積を広くするために白金網で作ったものも用いられる。わが国では合金中の銅などの定量用に工業規格で定められている有孔板状のものが多く用いられている。

実験準備 2 実験ノートの書き方

分析実験では実験記録の仕方、報告書の作成などの練習も目的としている。

研究実験においては、数年後に実験記録を再調査しなければならない場合もあるので、実験において観察した各種の現象、データなどは細大もらさず記録する習慣を身につけておかねばならない。実験時には下記の注意事項に従って実験ノートを作成すること。

- 1) 実験には必ず「分析実験専用」の実験ノートを持参すること。
- 2) 実験ノートは背表紙がしっかりした大学ノート等を用いること。レポート用紙やバインダー式のノートの様なバラバラになる恐れのあるものは使用不可。特にテキストに直接記入したり、メモ用紙等に記入したりすることは厳禁。
- 3) 実験ノートには実験計画(実験の概略、注意点など)を記入しておく。
- 4) 実験計画はテキストの丸写しではなく、実験の原理、必要な試薬や器具についてわかりやすく書いておくこと。参考書名も明記しておくこと。
- 5) 記録にはボールペンを用い、訂正するときは誤記した箇所に棒線を引き、上下の余白に再記入する。これは、消去前の状態を残しておくためである。
- 6) 実験中は常に実験ノートを手元において実験中に生じた事項を直ちに記録する。計算したり変換した後のデータだけ書き留めるようなことをしてはならない。
- 7) 実験記録や結果は具体的かつていねいに、他人にもその意味がよく理解できるように書くこと。グラフや図面など視覚的手段を用いるとわかりやすい。
- 8) たとえ実験が失敗した場合でも記録は完全に残しておき、今後の実験計画作成の参考にすること。
- 9) 分析機器を用いた実験については、その名称、型番や測定時の条件(例えば、測定波長、検出器の感度、ガス流量など)を必ず記録する。またレポートにはそれらの事項を記載する。
- 10) 実験により得られたチャートは実験終了後直ちにノートにはり付け、紛失を防ぐこと。
- 11) 実験ノートの書式には決まった形式は無いが、一般にはノートの左ページに実験操作法をフローチャート式に書き込み、右ページは結果や観察記録を書き込むための余白としておくことと便利である。

実験準備 3 実験レポートの書き方

実験終了後は直ちに実験ノートを整理して実験指導者に報告する。ただ実験するだけでなく、実験中の観察、記録、実験終了後の記録を取りまとめ、実験に対する考察などを行うことが大切である。実験終了後、そのうちにレポートを書こうと思っているとつい忘れることがあるので、終了後直ちにレポートを作成して報告する習慣を身につけることが必要である。

レポートは、指導者が読んだときに実験方法、精度、誤差の原因などが容易に理解できるよう具体的かつついでに書くように注意し、常に論理の流れに沿って記述するように心がける。

「内容について」

実験目的： 実験の目的を、わかりやすく簡潔に書く。

実験装置： 機種名および型番等必要事項を書く。

実験方法： レポートに書かれた方法に従って他の人が実験を行っても同様の結果が得られるように詳しく記載する。特に、測定時の波長や試料採取量などは有効数字に注意して記載する。

実験結果： 実験結果の記述に際しては、その結果がどんな意味を持ち、実験目的とどのような関係があるのか指導者が読んでも十分に理解できるように詳しくかつ簡潔に、そして有効数字には十分注意を払って記述する。数式は、途中の計算をながながと記載する必要はないが、測定値をいくつか組合せて別の結果を導いたときには、変換する過程を明らかにしておくこと。また、表やグラフ等を用いてわかりやすく記述する。

考 察： 科学的考察であって、実験に対する感想欄ではない。誤差の原因や、実験中に起こった現象についての理由、原因を調査し、それらに基づいて実験結果を総合的に解釈する場である。設問に答えるだけで実験考察としている学生をときおり見かけるが、設問と考察は違うものであり、設問はむしろ考察の指針と考えるべきである。

設 問： 前述した通り、設問は考察への指針である。テキストに指定されている参考書などを参照して簡潔にまとめること。

図 表： 実験方法や結果を記載するとき図や表を用いると理解しやすい。表は本文中に入れ、グラフは末尾にまとめる。なお図表には必ず表題などを分かりやすい表現で記載すること。

表 紙： レポートには実験室受付に備えつけの表紙に必要事項を記入してとじこむこと。

なお、レポートはA4のレポート用紙に黒のボールペンで手書きで書くこと。

実験準備 4 はかり

秤量は、物質の重量測定や標準試料の調製などほとんどの分析に必要とされる操作である。実験ではある程度の目安の値をはかり取るだけで十分なものや精度を要して秤量しなければならないものなど必要性に応じてはかりを使い分ける必要がある。精度を要する秤量は通常4桁の有効数字が必要であり、この条件を満たす高精度のはかりを使用する。現在では、「うわ皿はかり」から「化学用はかり」までいろいろなデジタル表示式の電子はかりが普及している。電子はかりは、マイクロコンピュータを内蔵しており、ゼロ点調整・感度調整・風袋除去などの操作が容易である。

(電子はかりの原理と構造)

物質は重力の加速度を受け、落下力すなわち重量を示すが、この重量と等しい力を電磁力で上向きに加えれば物体は落下せず空間に止まる。電磁力はコイルによって発生させるが、あらかじめ分銅によって電気量を重量で目盛っておけば、電気量から物質の重量を求めることが出来る。基本原理は図21のように強い磁場の中に直角に導線を置き、電流を流すと導線に力Fが誘起される。導線に荷重をかけたとき位置検出器が元の位置に止まるとすると、このときのFは荷重と等しくなる。従って、磁場の強さをB、磁場の導線の長さをL、電流をとするとき、

$$F = B L I$$

で表示され、電流量を正確に測定することにより荷重の重量が求められる。実際の電子はかりでは図20,21のように導線をコイル状に巻き、円形のギャップを有する永久磁石に挿入し、支柱と皿を取り付けてこれらの可動部を極めて柔軟な平行ガイドで支持する。コイルの変位は発光ダイオードからの光でフォトセルに検出され、サーボ増幅器でコイルの電流を増減してコイルを元の位置に戻す。電流変化をAD変換器とマイクロコンピュータによって重量に変換し、デジタルパネルメーターに表示する。

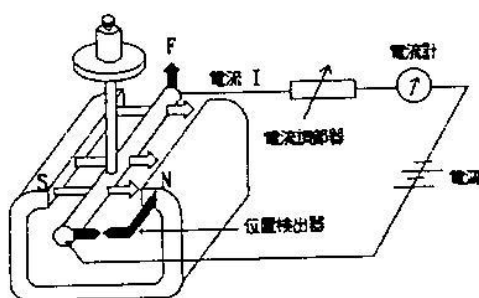


図 20 電子はかりの原理図

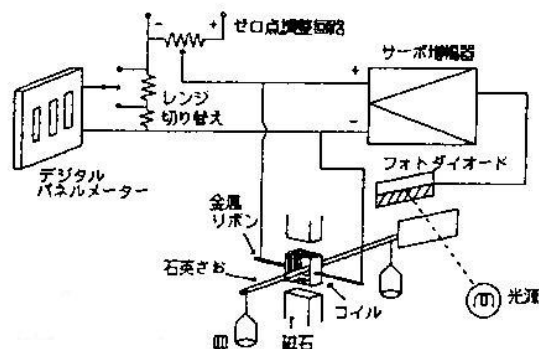


図 21 電子はかりの内部構造

実験準備 5 pH計の原理

1. pH測定原理

水溶液中では常に水の電離平衡が成立しており、水のイオン積は室温で次の値となる。

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (mol}^2/\text{l}^2\text{)}$$

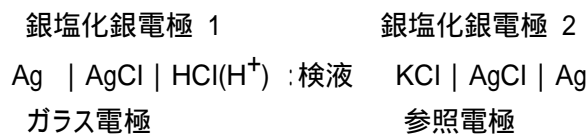
中性では、

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ (mol}^2/\text{l}^2\text{)}$$

である。水素イオンの濃度はその対数の逆数、すなわちpHで表示することが多い。

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

薄いガラス膜をはさんで相接する二つの溶液のpHが異なると、pHの差に応じてガラス膜の両端に電位差が発生し、これを利用して未知の溶液のpHを測定できる。実際には次のような電池を構成し、その起電力を測定する。



ここで、
: は、ガラス膜
| は、固/固または固/液界面
は、液/液界面 である。

この電池において、HClおよびKCl溶液の濃度は固定してあるので、銀塩化銀電極1、および2の電位 E_1 及び E_2 は常に一定であり、電池のEの変化はガラス膜の電位差 E_g の変化に対応しており、 E_g の値は次式によって決まる。

$$E_g = 1.983 \times 10^{-4} T \log \frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2}$$

25 の時とき、電池の起電力は、

$$E = E_1 - E_2 + E_g = b + 0.059 \text{ pH}_2 \text{ (at } 25 \text{)}$$

となる。ただし、 $b = E_1 - E_2 - 0.059 \text{ pH}_1$ である。 pH_2 の測定においては、 b は一定なので、その値を求めずに、既知のpH標準緩衝溶液を用いてE値を較正すればよい。すなわち、試料水、及び標準緩衝

溶液のpHをそれぞれ、 pH_2 、 pH_h とすれば、

$$E = b + 0.059 \text{ pH}_2, \quad E_s = b + 0.059 \text{ pH}_h$$

となる。従って、

$$\text{pH}_2 = \text{pH}_h + \frac{E - E_s}{0.059}$$

となることから、pHメーターを用いて試料溶液のpHの測定が可能となる。

2. pHメーターの使い方

以下pHメーターの調整方法を述べる。なお、ガラス電極および参照電極のガラス面は非常に薄いので扱いには充分注意すること。

- 1) pHメーターの電源スイッチをpH側にして数分待つ。
- 2) ガラス電極、温度補正電極及び参照電極をイオン交換水で良く洗い、キムワイブ等で水滴を吸い取る。また参照電極のキャップは必ず外しておく。
- 3) TEMP.COMPダイヤルをAUTO方向にスイッチの切れる音がするまで回す。
- 4) 温度計で水温を測定する。
- 5) 中性リン酸塩標準溶液(pH 6.86)を小ビーカーに入れ、全ての電極を溶液中に浸す。
- 6) 中性リン酸溶液の容器に表示してある水温によるpH変化表を参考にしてpHメーターのZERO. ADJを用いて、pHを調整する。
- 7) 全ての電極をイオン交換水で良く洗浄した後、5)、6)と同様にして、フタル酸塩標準溶液(pH4.01)のpH値をpHメーターのSENS. ADJを用いて調整する。
- 8) 電極をイオン交換水でよく洗った後、試料水中に浸して、pH値を測定する。
- 9) 測定が終了したら電極をよく洗い、電極は水に浸しておくこと。
- 10) 電源を切る。(他の学生もpH計を使用する可能性がある場合は、電源を切らなくてもよい。)

(注意) 当実験室においては複合電極(ガラス電極、温度補正電極及び参照電極が一体となったもの)を使用する場合もあるが、原理や操作方法は同じなので同様に調整して使用すること。

実験準備 6 吸光光度分析法

1. 原理

物質の光吸収を利用して目的成分の分析を行う方法が吸光光度法である。古くは、目的成分を含む溶液に反応試薬を加えて発色させ、その溶液の色や光吸収の度合を肉眼で比べて分析していた。これが比色分析と言われる由縁である。今日では分析機器の発展に伴い肉眼に代わって分光光度計を用いる方法が一般的である。物質に照射される光(電磁波)の波長範囲はきわめて広いが、ここでは紫外・可視領域の光を用いた吸光分析法について解説する。

分子のエネルギー状態は、電子状態の他に振動や回転の状態によっても変化する。分子の全エネルギー E はこれらのエネルギーの和として、

$$E = E_{\text{ele}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

と表され(Born-Oppenheimer近似)、これに基づくエネルギー準位は図22の様に示される。分子の電子状態のうち最もエネルギーの低いものを基底状態といい、これよりも高いエネルギーのものを励起状態という。光吸収は、分子に照射された光のエネルギーと基底・励起状態間のエネルギー差とが等しい時に起こる。すなわち、基底状態にある分子は光を吸収して励起状態に遷移する。励起状態の分子は光や熱を放出してエネルギーを失い基底状態に戻る。

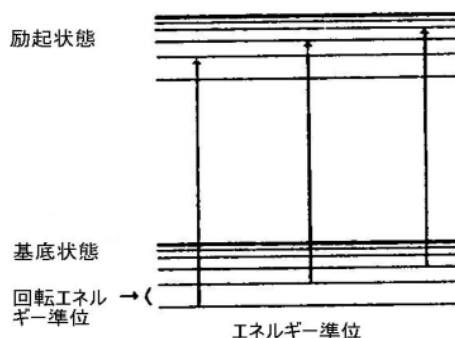


図 22 分子のエネルギー準位図

2. Lambert-Berrの法則

物質が光吸収を示せば、物質に入射した光と比べ、物質を通過した光の強度は低下する。濃度 $d[M]$ の光吸収物質を含む溶液に強度 I_0 の単色光が入射した場合を考える。このとき、光は物質のエネルギー準位を励起状態にすることにより吸収され、その結果光強度は図24に示すように指数関数的に減衰を受ける。透過光の強度を I とし、 b を試料厚さ(溶液の時はセル厚)、 ϵ を定数とすると、

$$I = I_0 \exp(-\epsilon b c)$$

となる。また、透過率(I/I_0)を T とすれば、

$$T = \exp(-\epsilon b c)$$

であらわすことができる。従って、

$$\ln(I_0/I) = \ln(1/T) = \epsilon b c$$

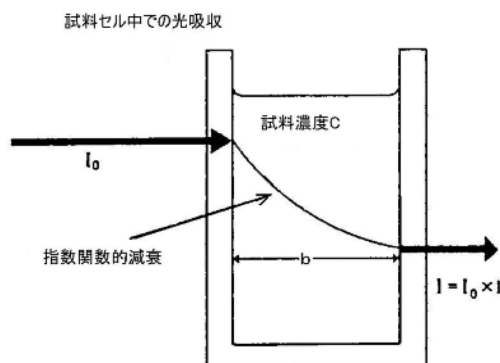


図 23 光の吸収による減衰

ここで $\epsilon = 0.434 \epsilon^*$ と置き、両式を常用対数の表現に変えれば、

$$\text{吸光度 (A)} = \log (I_0/I) = \epsilon b c$$

であらわすことができ (Lambert-Beerの法則) , 吸光度が試料の濃度と厚さに比例することを示している。ここで ϵ は比例定数であり, $b = 1(\text{cm})$ のときの ϵ をモル吸光係数といい、物質に固有の値である。

3. 装置の構成

吸光光度分析装置として用いられる装置には、波長選択部にフィルターを用いた光電光度計とモノクロメーターを用いた分光光度計の二種類があるが、現在、使用されているものはほとんどが分光光度計であり、ここでは分光光度計について解説する。

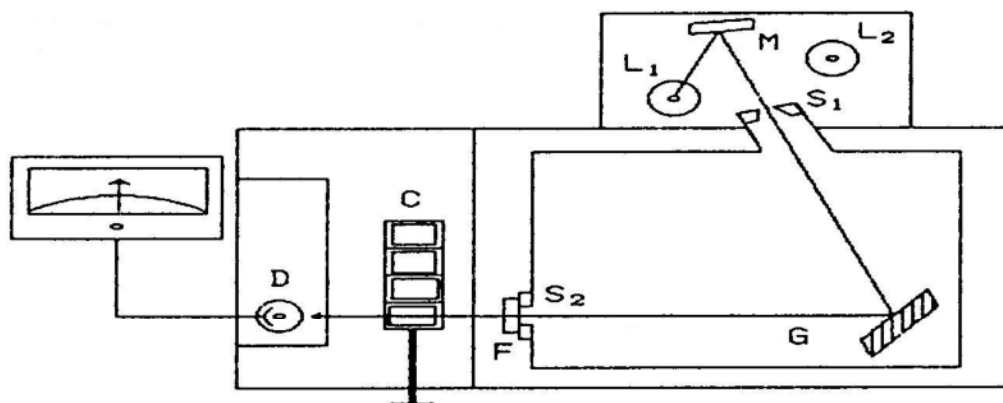


図24 紫外可視分光光度計の概略図

C:吸収セル D:検出器 F:フィルター G:回折格子 L1:タングステンランプ
L2:重水素ランプ M:集光鏡 S1:入射スリット S2:出射スリット

分光光度計の基本構成は、図24に示すように、光源部、波長選択部(モノクロメーター)、試料部及び測光部から構成される。

- 1) 光源部: 光源は可視部と近赤外部ではタングステンランプ(測定波長領域:320 ~ 3000nm) を、紫外部では重水素放電管(測定波長領域:168 ~ 400nm) を主に使用する。
- 2) 波長選択部(モノクロメーター) :モノクロメーターは図に示したように、プリズム,または回折格子,あるいは両方を組合せたものを用い,単色光を取り出すためのスリットが付いている。
- 3) 試料部: 試料部には、試料溶液を入れる試料セルと対照溶液を入れる対照セル,これらを保持するためのセルホルダー及びこれを光路におくための試料室から成っている。
- 4) 測光部: 光電測光には、光電管,光電子増倍管等を用いて光の強度を電流に変換し,その信号を増幅器で増幅し,メーターやCRT上に表示する。

4. 吸収セル

セルは可視領域の吸光度を測定する場合にはガラス製のセルを用いても構わないが、紫外領域の測

定時には紫外光の吸収がない石英製のセルを用いなければならない。また蒸発しやすい溶媒を測定するときは擦り合せふた付きのものを使用する。セルの寸法は許容誤差をできるだけ小さくなるように製作されているので、光路長の違いによる誤差は無視できる。しかし、熱によって寸法に狂いが生じることがあるので絶対に乾燥器等に入れてはならない。

(セルの洗浄法)

セルの洗浄及び使用時に、セルの光の通る面(透明な面)は絶対に手で触れてはならない。分析学生実験の時はセルは洗浄済みでそのまま使用できるが、通常は以下のように洗浄し使用すること。なおセルの内面や外面をブラシ等でこするとキズがつき、光の乱反射等の原因となるので絶対にしてはならない。

- a) 6Nの塩酸もしくは硝酸に浸しておく。(強アルカリに浸すとセルの一部が溶けるので強アルカリに浸してはならない)
- b) 酸溶液から取り出したのち、イオン交換水でよく洗う。
- c) 汚れが取れないときは、中性の洗浄液に浸しながら、綿棒で軽くこする。
- d) 洗浄後、下に上質紙等を敷き、セルを倒置して自然乾燥する。
- e) 急いで乾燥させたい場合には、イオン交換水で洗浄後メタノール等ですすぎドライヤーの冷風で乾燥する。

(セルブランクの補正)

試料測定前には必ずセルが汚れていないか調べる。セルブランクの補正試験(セル補正)は以下のようにして行う。

- a) 測定しようとする試料溶媒と同じ純溶媒を全てのセルに入れ、その内の1個を対照セルとし、ABS 0 合わせを行う。
- b) 全てのセルがABS 0.000を示せば問題ないが、0.01以上の誤差を生じた時はもう一度洗浄し直す必要がある。
- c) 透過率の一番よいセルをABS 0.000にして他のセルの吸光度を測定する(セル補正值)。
- d) 透過率の一番よいセルを対照溶液用とし、悪い方を試料測定用とする。
- e) 試料の吸光度を測定し、この値からセル補正值を引いて真の吸光度とする。これをセルブランクの補正とよぶ。

注) セルを挿入する方向によっても誤差を生じる。極力同条件で測定するよう細心の注意を払うこと。

実験準備 7 数値の計算について

1. 分析値の信頼性

一連の分析値が得られたときにその信頼性について議論することは非常に重要である。測定値にどれだけの信頼性があるかということをも「精確さ」という言葉で表現する。精確さの中には、偶然誤差に影響を受ける「精度 (precision)」と系統誤差に影響を受ける「真度または正確さ (trueness または accuracy)」がある。ここで偶然誤差とは、測定法あるいは試料に含まれるばらつきを表し、系統誤差とは測定値の偏りを表す。

歴史的な経緯から、用語の定義や用法が分野や研究者によって異なるという問題点があったが、国際標準機関 (ISO)・国際純正および応用化学連合 (IUPAC)・国際純粋応用物理連合 (IUPAP) などの機関の発行した文書によると図 2 5 のように分類される。この定義が一般的に認められていると見てよい。注意すべき点は、accuracy という言葉が分析値全体の「精確さ」と、「真度 (精確さ)」を表すことに用いられることがあることである。また、精度に関しては、同じ器具・同じ実験者が同一条件下で連続的に測定した際の精度である「繰り返し性」と方法・測定者・時間などを変えて測定した際の精度である「再現性」を区別する。

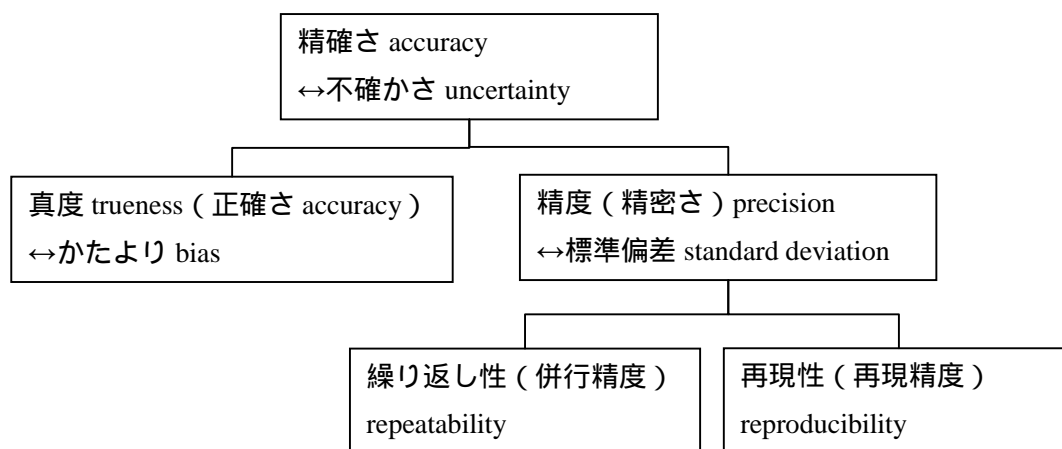


図 2 5 分析値の信頼性の用語一覧

2. 繰り返し測定と分析値

平均と標準偏差

n 個の測定データの組 (x_1, x_2, \dots, x_n) がある時、平均 \bar{x} 、偏差平方和 S 、分散 V 、標準偏差 s を以下の式で定義する。

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$$

$$S = \sum_i (x_i - \bar{x})^2$$

$$V = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{S}{n-1}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{S}{n-1}}$$

データが系統誤差を含まず、偶然誤差のみを含むとき、試料の平均値 \bar{x} は、母集団の平均 μ の推定値を与える。また試料の標準偏差 s は、母集団の標準偏差 σ の推定値を与える。このデータを用いてヒストグラムを作成すると、ヒストグラムは、正規分布（ガウス分布）として与えられる。以下の議論で、平均と標準偏差を用いる場合には暗黙に正規分布を仮定している。

分析値の表し方と有効数字

m 回の測定の結果得られた分析値を書き表すとき

$$\bar{x} \pm s \quad (n=m)$$

と書き表すことが多い。実験データがどの程度の不確かさをもっているかを知ることのできる表記法である。また、表記の際には有効数字に充分気をつけねばならない。例えば、(10.46, 10.32, 10.36, 10.28)のデータの組があるとき、電卓やパソコンは $\bar{x} = 10.352$ および $s = 0.067230945$ という数字を出力するが、結果として 10.352 ± 0.067230945 ($n=5$)と書いてはならない。実験データからわかるように、この実験は小数点以下2桁までの正確さしかない。有効数字を考えると 10.35 ± 0.07 である。また、最終検出法の検出器は5桁の結果を出す。前処理段階での操作において、3桁の精度しかないということもよくある。分析操作の各段階で有効数字を意識しておくことが重要である。

3. 推定

試料の平均値は母集団の平均値（真の平均値）の推定値を与える。ある区間に真の平均値が存在すると合理的に推定できる範囲を信頼区間とよぶ。信頼区間は、試料平均と試料標準偏差を用いて、

$$\bar{x} \pm t_{n-1}(\alpha) \frac{s}{\sqrt{n}}$$

と表される。ここで $t_{n-1}(\alpha)$ を、自由度 $n-1$ 、確率 α の t 分布の値であり、統計解析などの教科書に数表が出ている。上式で表される区間を $(1-\alpha) \times 100\%$ 信頼区間とよぶ。例えば、自由度5の95%信頼区間は、

$$\bar{x} \pm t_5(0.05) \frac{s}{\sqrt{6}} = \bar{x} \pm 2.57 \frac{s}{\sqrt{6}} = \bar{x} \pm 1.05 s$$

であり、自由度 5 の 99%信頼区間は

$$\bar{x} \pm t_5(0.01) \frac{s}{\sqrt{6}} = \bar{x} \pm 4.03 \frac{s}{\sqrt{6}} = \bar{x} \pm 1.65 s$$

である。

4 . 検定

平均の差の検定

2組の測定結果が同じ母集団に属するかどうかを検討する方法を有意差検定という。例えば、平均 \bar{x}_a 、標準偏差 s_a が予め測定されている場合に、新に測定した平均 \bar{x}_b 、標準偏差 s_b の結果を用いて、平均値が前と同じかどうかを検証する（平均値の差の検定）ために、 t 検定という手法を用いる。 t 検定では、まず帰無仮説を立てる。平均値の差の検定の場合帰無仮説 H_0 は

$$\bar{x}_a = \bar{x}_b$$

である。次に対立仮説を立てる。平均値が同じかどうかだけを問題とする場合、対立仮説 H_1 は

$$\bar{x}_a \neq \bar{x}_b$$

である。つまり、帰無仮説 H_0 が棄却される場合には、対立仮説 H_1 が成立する。次に、判定に用いる検定量を計算する。平均値の差の検定の場合には、

$$t_0 = \frac{\bar{x}_a - \bar{x}_b}{s_b / \sqrt{n}}$$

を計算する。そして、有意水準（危険率） α を定めて棄却域を決定する。平均値の差の検定の場合、棄却域は t 分布から求まり、 $t_{n-1}(\alpha)$ である。上記で計算した検定量が棄却域

$$|t_0| > t_{n-1}(\alpha)$$

にある場合、帰無仮説が棄却され対立仮説が採用される。つまり、2つの平均値は有意水準 α で異なるといえる。つまり、 $(1-\alpha) \times 100\%$ の確からしさで異なるといえる。

具体的な数値で例を示す。 $\bar{x}_a \pm s_a = 5.8 \pm 0.3$ であり、新たな測定が $n=5$ で $\bar{x}_b \pm s_b = 5.4 \pm 0.3$ である場合を考える。ここで検定量は

$$t_0 = \frac{\bar{x}_a - \bar{x}_b}{s_b / \sqrt{n}} = \frac{5.8 - 5.4}{0.3 / \sqrt{5}} = 3.0$$

また、有意水準 5% ($\alpha=0.05$) と定めた場合に、検定量は棄却域 $|t_0| > t_{n-1}(\alpha) = t_4(0.05) = 2.8$ に入るので、帰無仮説は棄却され、新たな測定の平均値は 5% の有意水準で元の平均値と異なるといえる。ここで有意水準とは、「実際は帰無仮説は棄却すべきではないのに偶然によって検定量が棄却域に入ってしまう確率」である。つまり今の場合、「差はあるといえないのに、差があると誤って判断してしまう確率」に相当する。この誤りを、第一種の過誤と呼ぶ。逆に、「実際は帰無仮説を棄却すべきなのに偶然によって検定量が棄却域に入らない確率」を β で表し、この誤りを第二種の過誤と呼ぶ。

検定の手順から明らかなように、有意水準 α は判断を下す人の定めるものであり、その大きさは、「どの程度の正確さで判断を行わなければならないか」に依存する。また、 α を小さくすると β は大きくなる関係にあり、第一種の過誤と第二種の過誤が起こる確率を同時に下げることとはできない。例えば、裁判において、平均の差が存在することを証拠として採用しようとする場合、灰色は白であるという精神に則り、第一種の過誤の確率(α)を充分ゼロと見なせるほど小さく設定しなければならない。第二種の過誤の可能性は大きくなる。逆に、集団ガン検診の場合などでは、ガンでない人を精密検査に呼ぶことはそれほど問題にならないが、ガンの人を見逃すことが問題となるため、第二種の過誤の確率(β)を下げなければならない。つまり、判断を下す人の立場により、検定の結果は異なる。

上記の計算の例においては、第一種の過誤の可能性を小さくするために有意水準を1%と定めると、 $t_{n-1}(\alpha) = t_4(0.01) = 4.6$ であるので、帰無仮説は棄却されない。よって、有意水準1%においては、2つの平均値の間に違いがあるとはいえない、という結論になる。

5. 相関と回帰

直線関係と相関係数

定量分析において検量線をかき場合は、横軸に濃度(あるいは絶対量)、縦軸に最終検出法の信号値をグラフにプロットする。検量線は、必ずしも直線関係である必要はないが、直線となることが多い。直線関係を仮定できるときにその直線性の良さを評価する指標として、相関係数 r を用いることができる。 i 番目のデータの組を (x_i, y_i) 、 x の平均値を \bar{x} 、 y の平均値を \bar{y} として相関係数は以下の式で与えられる。

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sqrt{\left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right]}}$$

相関係数はパソコンのソフト上でも計算できるが、電卓を用いて計算することは、理解を深めるよい演習となる。以下に数値の例を示す。

表5 実験データと各数値の計算例

i	x_i	y_i	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$
1	0.0	1.0	-2.5	6.25	-17.3	300.44	43.33
2	1.0	8.4	-1.5	2.25	-9.9	98.67	14.90
3	2.0	15.2	-0.5	0.25	-3.1	9.82	1.57
4	3.0	21.9	0.5	0.25	3.6	12.72	1.78
5	4.0	27.9	1.5	2.25	9.6	91.52	14.35
6	5.0	35.6	2.5	6.25	17.3	298.14	43.17
計	15.0	110.0	0.0	17.50	0.0	811.31	119.10

表5では、 $\bar{x}=2.5$ および $\bar{y}=18.3$ である。この数値を用いて相関係数を計算すると

$$r = \frac{119.10}{\sqrt{17.50 \times 811.31}} = \frac{119.10}{119.16} = 0.9995$$

が求められる。

回帰直線と最小二乗法

実験データの x 軸と y 軸に直線関係が仮定できる場合、すなわち $y = a + bx$ の関係式が仮定できる場合には、最小二乗法により回帰直線を求めることができる。最小二乗法とは、直線モデルの係数 a および b を決定する方法であり、以下のように求める。 i 番目のデータの組を (x_i, y_i) について y の残差を e_i とする。

$$y_i = a + bx_i + e_i$$

ここで e_i の残差平方和を R と定義すると

$$R = \sum_i (y_i - a - bx_i)^2$$

ここで Q の最小値を与える a および b を求めるために

$$\frac{\partial R}{\partial a} = 0 \quad \frac{\partial R}{\partial b} = 0$$

とおき、この連立方程式を解くと

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

の関係式が得られる。ここで回帰式と x_i を用いて得られた i 番目の回帰値を \hat{y}_i として

$$s_R = \sqrt{\frac{y_i - \hat{y}_i}{n-2}} = \sqrt{\frac{R}{n-2}}$$

を定義すると、傾きと切片の標準偏差は以下の式から求められる。

$$s_b = \frac{s_R}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$s_a = s_R \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

表5に示す数値の例で計算すると

$$b = \frac{119.10}{17.50} = 6.81 = 6.8$$

$$a = 18.3 - 6.81 \times 2.5 = 1.275 = 1.3$$

となり、 $y = 1.3 + 6.8x$ の回帰直線が得られる。残差平方和 $R=0.79$ 、および $s_R=0.39$ より

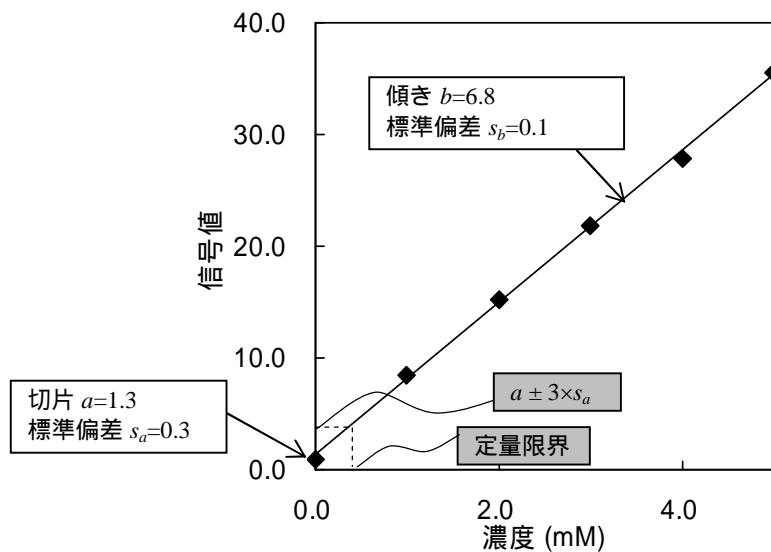


図 2 6 検量線の例と定量限界の求め方。

$$s_b = \frac{0.39}{\sqrt{17.5}} = 0.09 = 0.1$$

$$s_a = 0.39 \sqrt{\frac{55.0}{6 \times 17.5}} = 0.28 = 0.3$$

と、回帰係数の標準偏差が求められる。

定量限界

定量限界は濃度（あるいは量）を検量線から決定できる最低濃度（最低量）である。定量限界の定義には様々なものがあり、やや混乱している。例えば、米国化学会の定義では、検出限界と同様に $S/N=10$ に相当する濃度を定量限界としているが、統計上の意味がほとんどないため使用する化学者は稀である。

ここでは、検量線の確からしさに基づいた定量限界の求め方を用いる。図 2 6 に検量線の例を示す。ここでは、検量線の切片が標準偏差付きで 1.3 ± 0.3 と表される。定量限界をバックグラウンド信号と区別して検量線を当てはめることのできる点と考え、切片の信頼区間の外側の信号と定義する。切片の信頼区間は、 $a \pm t_{n-2}(\alpha) \times s_a$ と表すことができる。ここで $t_{n-2}(\alpha)$ は、自由度 $n-2$ 、信頼区間 $(1-\alpha) \times 100\%$ の t 分布の値である。信頼区間を 99% とする場合の、 t 分布の各自由度に対する数値は、 $t_5(0.01)=3.14$ 、 $t_6(0.01)=3.14$ 、 $t_7(0.01)=3.00$ 、 $t_8(0.01)=2.90$ などである。一般に定量限界を論じるときには自由度に関わらず、 $t=3$ とし切片に標準偏差の 3 倍を足した信号値に相当する濃度として定義する方法が簡便である。（図 2 6 では、標準偏差の 3 倍を誇張して表現している。）

検出限界

検出限界とは、信号が検出できたとする最低の信号値に対応する濃度・量などである。検出限界の定義も様々であるが、ここでは最終検出器が出力する信号と雑音（ノイズ）の比から求める方法を示す。この方法は、最終検出器の性能を評価する場合に有効である。

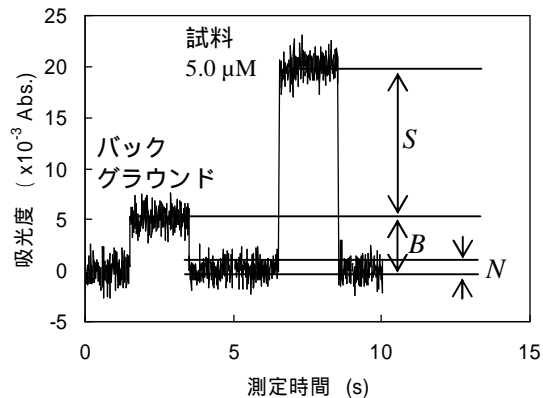


図 2.7 バックグラウンドおよび試料からの信号測定の例

例えば、図 2.7 に示すようにブランクの信号値と試料の信号値を得たとする。ここで、信号 (S)、バックグラウンド (B)、ノイズ (N) を図中の様に定義し、上記の定量限界と同様の議論から $S/N=3$ (または $S/N=2$) に相当する濃度を検出限界とよぶ。ただし、検量線は用いずに信号と濃度に比例関係を仮定する。図は、バックグラウンド ($0.0 \mu\text{M}$) からの信号が、信号強度が 5.0 であり、 $5.0 \mu\text{M}$ 試料からの信号が信号強度=20、ノイズの大きさが 1.0 である。この場合、 $S/N=3$ に相当する濃度は、 $1.0 \mu\text{M}$ である。

6. 誤差の伝搬

誤差をもつ値同士に和減算をする場合は、分散 s^2 に加法性があることを用いる。例えば、 k_a および k_b を定数として

$$y = k_a a + k_b b$$

の関係式に基づき y を求める場合、 a と b の標準偏差 s_a および s_b を用いると、 y の標準偏差は

$$s_y^2 = (k_a s_a)^2 + (k_b s_b)^2 \Rightarrow s_y = \sqrt{(k_a s_a)^2 + (k_b s_b)^2}$$

と書ける。また、乗除算の場合には、相対標準偏差を用いて誤差を論ずることができる。例えば、 k を定数として

$$y = \frac{kab}{c}$$

の関係式に基づき y を求める場合、 s_a 、 s_b および s_c を用いると、 y の相対標準偏差は

$$\left(\frac{s_y}{y}\right)^2 = \left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2 \Rightarrow \frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$$

と求めることができる。以上の関係式を用いると、複数の実験値から最終的な分析値を誤差付きで求めることができる。また、実験器具に示されている公差からその実験に含まれ

る誤差を計算することもできる。

参考文献

- 1) 「分析化学便覧 改訂五版」5章分析値の信頼性と統計処理、日本分析化学会編、丸善(2001)。
- 2) 「クリスチャン分析化学 I 原書6版」3章分析化学におけるデータ処理、Gary D. Christian、原口紘幸監訳、丸善(2005)。
- 3) 「統計解析への出発」久米均、岩波書店(1989)。
- 4) 「データの取り方とまとめ方 第二版」J.N. Miller and J.C. Miller、宗森信・佐藤寿邦 訳、共立出版(2004)。
- 5) 「分析化学 III」1章超微量分析とレーザー分光分析法、北森武彦他、丸善(2004)。