測定値の評価に関する考察

磯村要*，三枝朋樹*

Consideration about the Evaluation of Measurements

Kaname ISOMURA* and Tomoki SAEGUSA*
*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

Accuracy and precision are the indexes that are often used for the evaluations of analyses. To evaluate accuracy and precision quantitatively, statistical analysis is often used. In order to study general statistical technique, we performed quantitative analysis of salt in meat, which we can easily make a sample with the exactly known true value. We performed Volhard's method which is the standard method for customs analysis and other two methods, Mohr's method and potentiometric titration method. Then we compared the result with the true value of the sample. In addition, we compared the results of three analyses each other. As a result, although there is not significant difference between the results of Volhard's method and potentiometric titration method, there is significant difference between the results of potentiometric titration method and the true value.

1．緒　　言

分析法を検証する際、測定値を評価することが必要となるが、その指標として精度や正確さがある。一般的に、精度とはばらつきのことであり、正確さとは真の値への近さのことをいう。「A 法はＢ法よりも精度が高い」「A 法はＢ法よりも正確な測定値を出す」などの表現は相対的であり、他者に伝えるためには精度・正確さに基準を与えて数量的に評価する必要がある。その方法として統計学的な解析がある。そこで本研究では、新しい分析法を検証する際に必要となる一般的な統計的手法について考察し、紹介することを目的とした。

統計処理に必要なデータを得るため、真の値が既知のサンプルを容易に作成でき、また操作手順が比較的簡便な塩分の定量に関する実験を行った。現在税関分析法には塩分の定量法について 3 つの方法が記載されている。塩水貯蔵野菜中の塩分の定量についてはモール法又は電位差滴定法を用い、肉中の塩分の定量についてはフォルハルト法を用いるとされている。これは肉中のアミノ酸や有機酸などがモール法の終点に影響を及ぼすためであるが [1]、本研究では濃度既知のサンプル肉について上記の 3 つの方法で塩分の定量を行い、得られた測定値について精度及び正確さを統計的側面から比較した。

2．実　　験

2．1　試料及び試薬

○調製試料

豚挽肉（市販品）に塩化ナトリウム（試薬特級、550℃で 4 時間加熱）を添加したもの。

○試　　薬

0.1N 硝酸銀溶液（容量分析用）、クロム酸カリウム、分散剤（polyoxyethylene(20) Sorbitan Monolaurate）、チオシアン酸アンモニウム、過マンガン酸カリウム、濃硝酸、ジエチルエーテル（以上和光純薬）、硫酸第二鉄アンモニウム（純正化学）。

2．2　分析装置及び実験器具

電位差自動滴定装置（京都電子工業㈱ AT-420win・銀電極）

50ml 容褐色ビュレット（柴田科学㈱製）

2．3　実　験

実験手順は税関分析法 No.103 及び No.106 に従い、フォルハルト法、モール法及び電位差滴定法について各 10 回ずつ測定を行った。豚肉自体に含まれる塩分の影響を除くため、各方法においてブランク測定を行い、それを差し引いた値を測定値とした。

また、試料は Table1 のとおりに調製し、計算によって求めた濃度である 1.98%を真値とした。

---

*　財務省関税中央分析所　〒277-0882　千葉県柏市柏の葉 6-3-5

Table 1　調製試料の塩分濃度

豚挽肉(g)	塩化ナトリウム(g)	濃度(%)
126.4644	2.5054	1.98

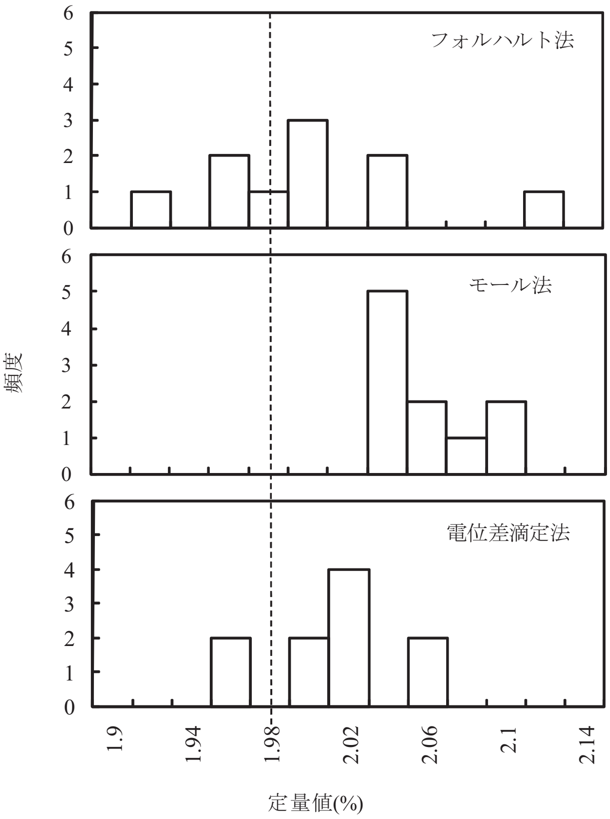
３．結果及び考察

３．１　測定結果

フォルハルト法、モール法及び電位差滴定法の定量結果をTable2 に、そのヒストグラムを Fig.1 に示す。

Table 2　調製試料に含まれる塩分の定量値（%）

フォルハルト法	モール法	電位差滴定法
1.99	2.04	2.02
2.00	2.04	2.01
1.95	2.06	1.96
1.98	2.10	1.99
2.03	2.04	2.00
1.92	2.03	1.96
1.95	2.08	2.01
2.00	2.04	2.05
2.04	2.06	2.01
2.11	2.10	2.06



※点線は真値を示す。

Fig.1　調製試料に含まれる塩分の定量値のヒストグラム

３．２　正規性の検討[2)]

多くの統計処理方法は、母集団や標本が正規分布することを前提としている。そのため、前段階として標本の分布を観察し正規分布に従うかどうかを検討する必要がある。

少数の測定値からは精密な検討が難しいため、顕著な歪みが認められない限り正規分布するとして扱われる。各方法による定量値の散布図を Fig.2 に示す。Fig.2 からは明らかな外れ値や分布の歪みは認められない。また、Table3 から、すべての方法について平均値と中央値はよく一致しており、分布の歪みは示唆されない。さらに、平均値±2 標準偏差はフォルハルト法で 2.00±0.11%、モール法で 2.06±0.05%、電位差滴定法で 2.01±0.06%であり、最小値が 0%を下回るなどの不審な点はとくに見られない。この結果から、このデータについて、正規分布に従うとみなして解析する。

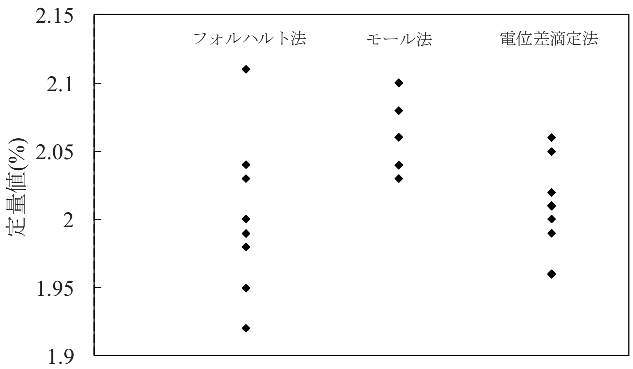


Fig.2　調製試料に含まれる塩分の定量値の散布図

Table 3　定量値の平均値、中央値、標準偏差、不偏分散及び変動係数

	フォルハルト法	モール法	電位差滴定法
平均値	2.00	2.06	2.01
中央値	1.995	2.050	2.010
標準編差	0.053	0.024	0.032
不偏分散	0.00281	0.00058	0.00102
変動係数(%)	2.629	1.182	1.584

３．３　精　度[3)]

精度とは、測定の都度偶然的に発生する誤差（以下、偶然誤差という）によって生じる測定値のばらつきのことである。ばらつきの程度を表す尺度として標準偏差が最も広く用いられている。しかし平均値の大きさによって標準偏差の値も変わるので、平均値が異なる分析法間で精度を比較するときは、変動係数がよく用いられる。変動係数は相対標準偏差と呼ばれており、次式によって求められる。

$$変動係数(\%)＝(標準偏差／平均値)\times 100$$

各分析法によって得られた定量値について求めた標準偏差と変動係数は Table3 のとおりである。変動係数の数値はフォルハルト法が 2.629%と最も大きく、最もばらつきが大きかったと判断できる。本研究で行ったのは滴定実験であり、ビュレットの目盛が 0.1ml であることを考えれば、一番ばらつきの大きかったフォル

ハルト法でも十分な精度が得られていると考えられる。

３．４　正確さの検定 [4)]

検定とは、ある仮説が正しいと言ってよいかどうかを統計学的・確率論的に判断するものである。検定では、仮説をたて、実験データから統計量を算出し、仮説が偶然の結果として説明可能か、それとも仮説が誤っていたと考えた方が自然かを判断する。一般に、偶然に起こる確率が 20 分の 1（0.05、すなわち 5%）以下であれば仮説を棄却することが多い。この確率を有意水準とよび、有意水準に対応する統計量の値を臨界値という。

正確さの検定には、 *t 検定*とよばれる手法が用いられる。本研究では、各分析法による実験データの平均値について *t 検定*を行った。なお、本文及び数式中に用いた記号の定義は Table4 に示した。

Table 4　本文及び数式中に用いた記号の定義

記号	定　義
t_0	実際にデータから計算された t 値
$\bar{x}$	平均値
v	標準偏差
μ_0	真値
n_V	フォルハルト法の測定回数
n_M	モール法の測定回数
n_D	電位差滴定法の測定回数
V	不偏分散

３．４．１　定量値平均と真値との比較

ここで行った行程を Fig.3 に示す。

t 検定

（1）帰無仮説をたてる。

（2）有意水準を決める。

（3）統計量 t_0 を求める。

$$t_0 = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{v/\sqrt{n}}$$

（4）t 分布表と比較し判定する。

※数式中の記号の定義は Table4 に示す。

Fig.3　実験の平均値と真値の比較における有意差検定の流れ

３．４．１（１）　フォルハルト法による定量値平均と真値の比較

フォルハルト法の定量値平均は 2.00%、標準偏差は 0.053 である（Table3）。フォルハルト法による定量値と真値との間に差はないという仮説をたて、式(1)を用いて t_0 の値を求めると、

$$t_0 = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{v/\sqrt{n}} \qquad (1)$$

t_0=|2.00-1.98|/(0.053/$\sqrt{10}$)=1.045

となる。一方、有意水準を 5%にとり、Table5 から自由度が 9(n-1=9) のときの| t |の臨界値を読みとると 2.262 である。得られた t_0 の値はこの臨界値よりも小さいため、仮説は棄却されず、有意水準 5% でフォルハルト法による定量値と真値との間には有意な差があるとはいえないと判断された。

３．４．１（２）　モール法の測定値平均と真値との比較

モール法の定量値平均は 2.06%、標準偏差は 0.024 である（Table3）。モール法による定量値と真値との間に差はないという仮説をたて、式(1)を用いて t_0 の値を求めると、

t_0=|2.06-1.98|/(0.024/$\sqrt{10}$)=10.256

となる。一方、有意水準を 5%にとり、Table5 から自由度が 9(n-1=9) のときの| t |の臨界値を読みとると 2.262 である。得られた t_0 の値はこの臨界値よりも大きいため、仮説は棄却され、有意水準 5% でモール法による定量値と真値との間には有意な差があると判断された。

３．４．１（３）　電位差滴定法の測定値平均と真値との比較

電位差滴定法の定量値平均は 2.01%、標準偏差は 0.032 である (Table3)。電位差滴定法による定量値と真値との間に差はないという仮説をたて、式(1)を用いて t_0 の値を求めると、

t_0=|2.01-1.98|/(0.032/$\sqrt{10}$)=2.624

となる。一方、有意水準を 5%にとり、Table5 から自由度が 9(n-1=9) のときの| t |の臨界値を読みとると 2.262 である。得られた t_0 の値はこの臨界値よりも大きいため、仮説は棄却され、有意水準 5% で電位差滴定法による定量値と真値との間には有意な差があると判断された。

３．４．２　二つの分析法間における平均値の比較

通常、真値が正確にわかった上で行う実験は少ないため、標準法とされている分析法と検討対象の分析法の平均値を比較する場合が多い。税関分析法では肉類の塩分の定量はフォルハルト法を用いるとされているため、平均値についてフォルハルト法と他の 2 法間で *t 検定*を行い比較した。

2 群の差について検定を行う場合、前段階として両群の母分散が等しいことを確認する必要がある。等分散性の確認には、*F 検定*とよばれる、分散に関する検定を用いる。*F 検定*によって 2 群の分散が等しい（以下等分散とよぶ）とみなせた場合は Student の *t 検定*を行い、分散が異なる（以下異分散とよぶ）場合は Welch の *t 検定*を行う。

ここで行った行程を Fig.4 に示す。

$\boxed{F\text{検定}}$ 等分散性の確認

（1）帰無仮説をたてる。

（2）有意水準を決める。

（3）統計量Fを求める。

$$F = \frac{V_A}{V_B} \quad (V_A > V_B)$$

（4）F分布表と比較し判定する。

等分散　　**異分散**

$\boxed{\text{Studentの}t\text{検定}}$

（1）帰無仮説をたてる。

（2）有意水準を決める。

（3）統計量t_0を求める。

$$t_0 = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{\sqrt{\frac{V}{n_A} + \frac{V}{n_B}}}$$

（4）t分布表と比較し判定する。

$\boxed{\text{Welchの}t\text{検定}}$

（1）帰無仮説をたてる。

（2）有意水準を決める。

（3）統計量t_0を求める。

$$t_0 = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{\sqrt{\frac{V_A}{n_A} + \frac{V_B}{n_B}}}$$

（4）補正自由度を計算する。

$$\text{補正自由度} = \frac{(V_A/n_A + V_B/n_B)^2}{(V_A/n_A)^2/(n_A - 1) + (V_B/n_B)^2/(n_B - 1)}$$

（5）t分布表と比較し判定する。

※数式中の記号の定義はTable4に示す。

Fig.4　二つの平均値の比較おける有意差検定の流れ

３．４．２（１）　等分散性の確認

F 検定は 2 群の分散の比について行われる。計算で求める統計量 F の値は次式で表される。

$$F = \frac{V_A}{V_B} \quad (V_A > V_B) \tag{2}$$

等分散であるという仮説をたてると、仮説が正しい場合、分散比 F は 1 に近い値となることが期待される。1 からのずれは偶然誤差のために起こり得るが、差が極端に大きければ、その差は偶然誤差のみによるものとは考えにくい。F の計算値が、ある臨界値を超えた場合に、仮説は棄却される。有意水準 5%での F の値を Table6 に示す。

フォルハルト法とモール法の定量値は等分散であるという仮説をたて、式(2)を用いて F の値を求めると、

$$F=0.00277/0.00059=4.68$$

となる。一方、有意水準を 5%にとり、Table6 から第 1 自由度 9(=n_v-1)、第 2 自由度 9(=n_m-1)のときの F の臨界値を読みとると 4.03 である。計算された F の値はこの臨界値よりも大きいため、仮説は棄却され、有意水準 5%でフォルハルト法とモール法による定量値は異分散であると判断された。

フォルハルト法と電位差滴定法の定量値は等分散であるという仮説をたて、式(2)を用いて F の値を求めると、

$$F=0.00277/0.00102=2.72$$

となる。一方、有意水準を 5%にとり、Table6 から第 1 自由度が 9(=n_v-1)、第 2 自由度が 9(=n_D-1)のときの F の臨界値を読みとると 4.03 である。得られた F の値はこの臨界値よりも小さいため、仮説は棄却されず、有意水準 5%でフォルハルト法と電位差滴定法による定量値は異分散であるとはいえないと判断された。

以上の結果から、平均値の比較において、フォルハルト法とモール法の間では Welch の t 検定を行い、フォルハルト法と電位差滴定法の間では Student の t 検定を行うこととなった。

３．４．２（２）　フォルハルト法とモール法間の平均値の比較

Welch の t 検定では、式(3)によって t_0 の値を求める。

$$t_0 = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{\sqrt{\frac{V_A}{n_A} + \frac{V_B}{n_B}}} \tag{3}$$

2 群間で分散が異なる場合、自由度にも補正が必要であり、自由度の補正には式(4)を用いる。

$$\text{補正自由度} = \frac{(V_A / n_A + V_B / n_B)^2}{(V_A / n_A)^2 / (n_A - 1) + (V_B / n_B)^2 / (n_B - 1)} \tag{4}$$

フォルハルト法の定量値平均は 2.00%、不偏分散は 0.00277 であり、モール法の定量値平均は 2.06%、不偏分散は 0.00059 である（Table3）。フォルハルト法とモール法間において平均値に差はないという仮説をたて、式(3)を用いて t_0 の値を求めると、

$$t_0=|2.00-2.06|/(0.00277/\sqrt{10}+0.00059/\sqrt{10})=3.27$$

となる。また、式(4)を用いて補正自由度を求めると、12.335‥≒12 となる。一方、有意水準を 5%にとり、Table5 から自由度が 12 のときの|t|の臨界値を読みとると 2.179 である。得られた t_0 の値はこの臨界値よりも大きいため、仮説は棄却され、有意水準 5%でフォルハルト法とモール法間において平均値に有意な差があると判断された。

３．４．２（３）　フォルハルト法と電位差滴定法間の平均値の比較

Student の t 検定において、2 群間の平均値を比較する場合、式(5)によって t_0 の値を求める。

$$t_0 = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{\sqrt{\dfrac{V}{n_A} + \dfrac{V}{n_B}}} \tag{5}$$

フォルハルト法の定量値平均は 2.00%、電位差滴定法の定量値平均は 2.01%、フォルハルト法と電位差滴定法のデータを併せた全体の不偏分散は 0.00259 である。フォルハルト法と電位差滴定法間において平均値に差はないという仮説をたて、式(5)を用いて t_0 の値を求めると、

$$t_0=|2.00-2.01|/(0.00259/\sqrt{10}+0.00259/\sqrt{10})=0.44$$

となる。一方、有意水準を 5%にとり、Table5 から自由度が 18(=n_V+n_D-2)のときの| t |の臨界値を読みとると 2.101 である。得られた t_0 の値はこの臨界値よりも小さいため、仮説は棄却されず、有意水準 5%でフォルハルト法と電位差滴定法間において平均値に有意な差があるとはいえないと判断された。

Table 5　t 分布表

それぞれの有意水準と自由度における t 値を示す。

自由度	有意水準		
	0.10	0.05	0.01
1	6.314	12.706	63.657
2	2.920	4.303	9.925
3	2.353	3.182	5.841
4	2.132	2.776	4.604
5	2.015	2.571	4.032
6	1.943	2.447	3.707
7	1.895	2.365	3.499
8	1.860	2.306	3.355
9	1.833	2.262	3.250
10	1.812	2.228	3.169
11	1.796	2.201	3.106
12	1.782	2.179	3.055
13	1.771	2.160	3.012
14	1.761	2.145	2.977
15	1.753	2.131	2.947
16	1.746	2.120	2.921
17	1.740	2.110	2.898
18	1.734	2.101	2.878
19	1.729	2.093	2.861
20	1.725	2.086	2.845
30	1.697	2.042	2.750
40	1.684	2.021	2.704
50	1.676	2.009	2.678
60	1.671	2.000	2.660
80	1.664	1.990	2.639
100	1.660	1.984	2.626

Table 6　F 分布表（有意水準 5%）

それぞれの自由度における F 臨界値を示す。

		第 1 自由度									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
第2自由度	1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9
	2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40
	3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79
	4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96
	5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74
	6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06
	7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64
	8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35
	9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14
	10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98
	11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85
	12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75
	13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67
	14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60
	15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54
	16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49
	17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45
	18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41
	19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38
	20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35

3．4．3 考 察

3．4．1及び3．4．2の検定結果のまとめを Table7 に示す。モール法は他の分析法と比較しても、真値と比較しても有意に高い値を出すといえる。またフォルハルト法は真値と比較して有意な差がなく、フォルハルト法と電位差滴定法にも有意な差はないと判断された。しかし、電位差滴定法は真値と比較すると有意に差があると判断された。すなわち電位差滴定法においては「標準法との比較」と「真値との比較」で異なる検定結果が示されたことになる。

このことから、標準品の得られる分析法については、可能な限り真値との比較を行う必要があるということが示唆された。

Table 7 *t* 検定の結果

	フォルハルト法	モール法	電位差滴定法
フォルハルト法との比較	−	×	○
真値との比較	○	×	×

×; 有意水準 5%で有意な差が認められる。
○; 有意水準 5%で有意な差は認められない。

4．要 約

分析法を検証する際に必要となる一般的な統計的手法について考察し、紹介するため、塩分濃度既知の肉を用いてフォルハルト法、モール法及び電位差滴定法の 3 つの方法で塩分の定量実験を行い、各分析法の精度・正確さについて統計的側面から比較した。

「標準法と平均値との比較」と「各分析法の平均値と真値間の比較」で異なる検定結果が得られた。このことから、標準品の得られる分析法については、なるべく真値との比較を行う必要があるということが示唆された。

文 献

1) 日本食品工業学会，食品分析法編集委員会，食品分析法，光琳（1982）
2) 丹羽 誠：“これならわかる 化学のための統計手法―正しいデータの扱い方”，p17-19（2008），（化学同人）
3) 小島寛之：“完全独習 統計学入門”，p34-53（2006），（ダイヤモンド社）
4) J.N.Miller, J.C.Miller：“宗森信訳，データのとり方とまとめ方―分析化学のための統計学”，p47-76（1991），（共立出版）