測定値棄却に関する一考察

著者	林 貞雄
雑誌名	紀要
巻	21
ページ	1-5
発行年	1967-02
URL	http://id.nii.ac.jp/1118/00000974/

測定値の棄却に関する一考察

林　　貞　雄※

1　緒　　言

理化学実験の測定値の中には，未知の因子のまぎれこむのをどうしても避けられない。それがために結果にかたよりと，偶然による変動を伴うからで，我々はどれだけのことをどれだけの確からしさでいってよいか，いつも注意をしなければならないのが常である。したがって得られた測定値が，正確（かたよりの少い）で，高い精度（変動が小さい）であるためには，まぎれ込んでくる因子を取り除く手段が必要になってくる。

そしてその因子の一つに，実験操作上の手違いではないかと思われるような測定値とか，飛び離れて大きいとか，小さいとかの測定値などがあり，失敗の原因や理由のはっきりしているものは，何等ためらうことなく棄却してよいが，原因や理由の解らないものは，その棄却に苦しみ，そのときどきで自分の都合のよいように取捨しているのが，ややもすると見受けられる。

そこでこの疑わしい値を，偶然の変動とみなすか，何かの間違いがあったと認めるかを客観的に判定するのに，今日では棄却検定法を利用して，良心的に疑わしい値の棄却をしているのが実状である。しかしその方法にも各種あって，よくその適用条件にあったものを用いないと，かえって結果を悪くしてしまうので，容量分析の滴定値を測定例として，一般に用いられている方法について比較考察したことをここに記述する。

2　検定方法の概要

得られた滴定値を大きさの順に小さいものから並べると

$x_1,\ x_2,\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots x_{n-1},\ x_n$（単位であるmℓを略す）

となり，x_1 は最小値，x_n は最大値となる。そしてここでは最小値を省略して，最大値（飛びはなれて大きいものとする）についてのみ論じる。

2－1　棄却限界法（限界法と略す）[1)]

すてられることが予想されるとき，つまり「くさい」と思われるようなときに有効とされ，最大値を入れないで計算する。

$$x_n - u\sqrt{\frac{N+1}{N}\cdot F} \leqq x \leqq \overline{x_n} + u\sqrt{\frac{N+1}{N}\cdot F}$$

ただし　$F^{n_1=1}_{n_2=N-1}(0.05)$ [2)]

上の範囲から外れたものを5％の有意水準で棄却する。

※化学助手

2—2　4 d 法[3]

個数nが4以上あるときによく，最大値を入れないで平均する。

$$d=\frac{\sum|x_i-\overline{x_n}|}{N-1} \qquad 4d \leqq |x_n-\overline{x_n}| \ (\text{最大})$$

4 d より大きければ棄却する。

2—3　Dixson 法（D法と略す）

計算が簡単なので近年広く使われている。nが3～7の場合

$$r_0=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_1}$$

得られた r_0 と別に用意した r 表[4]とを比較して $r\leqq r_0$ ならば5％有意水準でこれを棄却する。

2—4　Smirnoff-Grubbs 法[5]（S法と略す）

この方法は棄却したいと望む値に対してよいとされている。

$$\tau_0=\frac{x_n-\overline{x}}{S} \ (\text{最大})$$

得られた τ_0 と別に用意した τ 表[6]との比較から $\tau\leqq\tau_0$ ならば5％有意水準でこれを棄却する

2—5　Tompson 法[7]（T法と略す）

すてられないと予想される値（未練がある）に対して都合がよいとされている。

$$F_0=\frac{n\tau_0^2}{n+1-\tau_0^2} \qquad \text{但し } n=N-2$$

得られた F_0 と $F^{n_1=1}_{n_2=N-2}(0.05)$ 表[8]との比較から $F\leqq F_0$ ならば5％の有意水準で棄却する。

以上のほか管理図法については，棄却限界法と同じ論法なので省略する。またASTM法（American Society for Testing and Materials）も Smirnoff-Grubbs 表[9]を換算しただけであるのでS法と同じとみて省略した。

3　方法の比較および考察

例としてあげるデータは正規分布をするのが前提であるが，正規分布をしていない場合の検討もなされているので[10]，そのまゝ用いた。また最小値 x_1 と最大値 x_n の二つが出現しているような場合，片側に疑わしい値が二つ出現しているような場合，更にそれらを同時に棄却することについては，例外としてとりあげなかった。

3—1例　まとまっている場合

10.10　　10.11　　10.12　　10.16

限界法　$\overline{x}=10.11$　　$u^2=1\times10^{-4}$　　$u=0.01$

$10.11\pm0.01\times4.96$　　$x_n=10.16$　　すてる

4 d 法　$\overline{x}=10.11$　　$d=0.01$

$10.16-10.11>4\times0.01$　　すてる

D 法 $\gamma_4 = \dfrac{10.16-10.12}{10.16-10.10} = 0.667$

γ表$=0.765$　すてられない

S 法 $\bar{x}=10.12$　$S^2=5.02\times10^{-4}$　$\tau_4=1.786$

τ表$=1.689$　すてる

T 法 $\tau_4^2=3.19$　$F_4=(-33.6)$　F表$=18.513$　すてられない

考 察

	限 界	4 d	D	S	T
x_n (10.16)	すてる	すてる	すてられない	すてる	すてられない
すてられない値 (x_k)	10.15	10.14	10.18	10.15	10.18
$x_{n-1}-x_k$	0.03	0.02	0.06	0.03	0.06

この場合$\bar{x}$と$\bar{x}_{1\sim n-1}$との差は0.01で，よく揃った理想的な滴定値では一見して1滴の過不足が問題になりそうだが，実際それ程問題にしないのが普通で，限界法とS法が適当である。また4 d法は約半滴を過ぎると，すててしまうので許容度が狭ますぎるし，T法はやや大きすぎて$\bar{x}_{1\sim n-1}$から，それがために 0.02 かたよらせている。

3—2例 ばらついている例

10.07　10.11　10.15　10.27

限界法 $\bar{x}=10.11$　$u^2=16\times10^{-4}$　$u=0.04$

$10.11\pm0.04\times4.96$　$x_n<10.31$　すてられない

4 d法 $\bar{x}=10.11$　$d=0.03$

$10.27-10.11>4\times0.03$　すてる

D 法 $\gamma_4 = \dfrac{10.27-10.15}{10.27-10.07} = 0.60$　γ表$=0.765$　すてられない

S 法 $\bar{x}=10.15$　$S^2=56.0\times10^{-4}$　$\tau_4=1.606$

τ表$=1.689$　すてられない

T 法 $\tau_4^2=2.58$　$F_4=12.3$　F表$=18.513$　すてられない

考 察

	限 界	4 d	D	S	T
x_n (10.27)	すてられない	すてる	すてられない	すてられない	すてられない
すてられない値(x_k)	10.30	10.22	10.40	10.35	10.27
$x_{n-1}-x_k$	0.15	0.07	0.25	0.20	0.12

ばらつく滴定値では，飛びはなれる値もはるかに遠くへ飛びだすのが当り前で，その点4 d法とT法は小さすぎるようだ。またD法では大きすぎるようである。

3—3例　特別な場合

10.07　　10.11　　10.11　　10.19

<u>限界法</u>　$\bar{x}=10.10$　　$u^2=5.5\times10^{-4}$　　$u=0.02$

$10.10\pm0.02\times4.96$　　$x_n<10.20$　　すてられない

<u>4 *d* 法</u>　$\bar{x}=10.10$　　$d=0.02$

$10.19-10.10>4\times0.02$　　すてる

<u>D　法</u>　$r_4=\dfrac{10.19-10.11}{10.19-10.07}=0.667$　　r表$=0.765$

すてられない

<u>S　法</u>　$\bar{x}=10.12$　　$S^2=19\times10^{-4}$　　$\tau_4=1.606$

τ表$=1.689$　　すてられない

<u>T　法</u>　$\tau_4{}^2=2.58$　　$F_4=12.3$　　F表$=18.513$　　すてられない

<u>考　察</u>

	限　界	4　*d*	D	S	T
x_n (10.19)	すてられない	す て る	すてられない	すてられない	すてられない
すてられない値（x_k）	10.19	10.17	10.23	10.23	10.19
$x_{n-1}-x_k$	0.08	0.06	0.12	0.12	0.08

これもばらつく例ではあるが，限界法とT法がよく，4 *d* 法はいくぶん小さすぎるし，D法とS法では大きすぎるようである。

3—4例　個数をいくぶん多くした場合

10.05　　10.09　　10.10　　10.11　　10.11　　10.13　　10.21

<u>限界法</u>　$\bar{x}=10.10$　　$u^2=6.4\times10^{-4}$　　$u=0.03$

$10.10\pm0.03\times2.571<x_n$　　すてる

<u>4 *d* 法</u>　$\bar{x}=10.10$　　$d=0.02$

$10.21-10.10>4d$　　すてる

<u>D　法</u>　$r_7=\dfrac{10.21-10.13}{10.21-10.05}=0.50$　　r表$=0.507$　　すてられない

<u>S　法</u>　$\bar{x}=10.11$　　$S^2=20.7\times10^{-4}$　　$\tau_7=2.198$

τ表$=2.093$　　すてる

<u>T　法</u>　$\tau_7{}^2=4.83$　　$F_7=20.7$　　F表$=6.608$　　すてる

考察

	限界	4 d	D	S	T
x_n (10.21)	すてる	すてる	すてられない	すてる	すてる
すてられない値 (x_k)	10.17	10.17	10.21	10.19	10.17
$x_{n-1}-x_k$	0.04	0.04	0.08	0.06	0.04

個数が多く正規分布型に近くなってくると，x_{n-1} からの距りが少く，殆んど左右対称な正規型に直されてくる。これは効率よく適用されることを示しているが，D法のみいくぶん大きすぎるようである。

4 まとめ

1つの飛びはなれた値も，残りのものと同じ母集団に属するものであるから，棄てられないとする仮説を立てて計算してみたが，全体を通して見ると，4 d 法はいつも x_{n-1} からの距たりが小さく棄てている。これは測定値をすっきりしたものに揃えるには大変よいが，棄ててはいけないようなものまでも，棄ててしまうおそれがある。またD法はいつも距たりが大きく，その許容のために当然すてられるようなものまでも，とり入れるおそれがあり，いたずらに偏よりを生じさせる結果をまねき，滴定には適さない。更に限界法はいつも中間の許容度をもっており，一番適しているように思われる。

次によくまとまった1例と滴定回数をやや多くした4例とに重点をおいて見ると，限界法とS法が共に適用されることを示している。そしてT法は個数が少いと効率が悪く，適用されがたく，個数が多くなると非常によくなっている。

以上の事から滴定回数の少い容量分析の滴定値では(多数回の滴定ほどよいが迅速性が失なわれる)，限界法がよく，S法がこれに次いでいる。

文献

1) 増山元三郎：少数例のまとめ方　30　河出書房 (1953)

2), 6), 8)　統計科学研究会：新編統計数値表（表）75, 115　河出書房 (1952)

3) 日本分析化学会北海道支部：分析化学実験　34　化学同人 (1964)

4), 9), 10)　藤森利美，宮津隆：分析化学　Vol 15　791, 793, 794 (1966)

5) 統計科学研究会：新編統計数値表（解説）60　河出書房 (1952)

7) 髙橋晄正，土肥一郎：医学および生物学研究者のための推計学入門　54　医学書院 (1953)