

第11号 ぶんきんニュース

2008.7.30

-----目 次-----

☆ 行事予定

- ・ 第2回 平成夏期セミナー
「ぶんせき秘帖 其の弐」 p. 2

☆ 報 告

- ・ 第1回 提案公募型セミナー
近畿支部日本分析化学会会長懇談会 p. 3
- ・ 第1回 支部講演会 p. 4
- ・ 第2回 提案公募型セミナー
「銅の腐食とその対策及び定量的な状態分析」 p. 9
- ・ 第5回 基礎分析化学講習会 p. 11

行事予定

第2回 平成夏期セミナー

「ぶんせき秘帖 其の弐」

主催：日本分析化学会近畿支部

日時：平成20年8月19日(火) 午後 から 平成20年8月11日(木) 午前

会場：滋賀県高島市安曇川町近江白浜 <http://www.shirahamaso.co.jp/index.htm>

講演予定

8月19日(火)

15:00~16:00

特別講演 寺部 茂氏

(科学技術振興機構さきがけ「構造機能と計測分析」領域 研究総括)

「分離分析30年--今昔物語」

8月20日(水)

9:00~10:00

依頼講演

安川智之氏(兵庫県立大学大学院物質理学研究科)

「誘電泳動による微粒子操作の免疫測定への応用」

中村允(和歌山県工業技術センター)

「これからの研究人生」

10:30-11:50 依頼講演

岩月聡史氏(甲南大学理工学部)

「格好悪くていいじゃない -研究も人生も」

寺田靖子氏(財団法人財団法人高輝度光科学研究センター(JASRI/Spring8))

「放射光マイクロビームの分析化学への応用」

13:00-15:00 パネルディスカッション ~企業に就職する・企業で研究する~

堀池重吉氏(株式会社島津製作所基盤研究所)

西原元基氏(ネオス株式会社人事部)

鈴江崇彦氏(紀本電子工業株式会社)

杉原崇康氏(住友電気工業株式会社)

田中喜秀氏(産業技術総合研究所関西センター)

8月21日(木)

9:30-10:50 依頼講演

高橋弘樹氏(京都大学大学院人間・環境学研究科)

「研究のみぎひだり」

永井秀典氏(産業技術総合研究所関西センター)

「山椒は小粒でピリリと辛い! ~マイクロだからできる こと~」

その他の予定の詳細は http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka1/bunseki_hicho/index.html

報告

第1回 提案公募型セミナー

「近畿支部日本分析化学会会長懇談会」について

平成20年4月3日（木）15時より、大阪科学技術センター610号室において、本年度第1回の提案公募型セミナーとして、平成19年度日本分析化学会会長を務められた原口紘き先生、平成20年度会長の渡會仁先生をお招きして、分析化学会の現状と将来について懇談する機会を持たせていただいた。

この中で、原口会長から去る3月28日に開催された本部理事会に出された資料「学会の現状と課題に関する会長所感」に基づいて、以下のような内容についてお話しをいただいた。

まずは、大きな動向として、最多時9200名余りであった会員が、現在、7800名となり、毎年約200名の割合で減少していることに対し、その背景となる会員データを解析し、委員会横断的な特別検討委員会を設置して、会員資格の多様化も含め対策を至急講じる必要がある。

従来、常置委員会と理事会のコミュニケーションに不十分な点があったため、常置委員会を改革し、4つの組織（組織運営、学術振興、社会活動、IT広報）に簡素化し、副会長がその組織の運営に当たることとなった。また、常置委員会と研究懇談会との連携を今後強化する必要がある。

任期2年制の会長・役員体制に移行するにあたって、規定を整備すると共に、会長に対する学会・理事会などの支援・協力体制を検討していく必要がある。

理事会と学会事務局の連絡・協調体制が極めて希薄になっており、事務機能の強化と合理化を検討する必要がある。

標準物質事業について、従来、学会の社会貢献活動として重要な貢献をしてきたが、最近の政府の対応など状況の変化に伴い、中長期的な計画を見直す必要がある。

出版事業は、学会の根幹をなす極めて重要な事業であるが、収入約2500万円に対し、支出約8800万円と大幅な経費負担となっており、抜本的な検討が必要である。

学会の年間事業費は約3億円であるが、その中で会費収入は約1億円しかなく、学会職員の人件費が会費収入を超える状況となっている。今後、会員数の減少により、ますます財政を脅かす恐れがあり、早急な再建策が必要である。

最近の年会・討論会・東京コンファレンスの参加者数は、それぞれ、1500名、750名、650名程度であり、学会の財政を改善する上でも、企画の検討を行い、増員をはかることが望まれる。

本年12月に施行される公益法人制度の見直しに関して、本会は日本化学会などに比べ対応が遅れており、早急に特別委員会を設置して対応するとともに、新法人制度が求めている、学会活動・事業に関する中長計画の策定を行うことが必要である。

以上のような点について、参加者一同、極めて活発な議論が行われ、本部と支部とで、今後、コミュニケーションを密にし、一丸となって、難局に対処していくことが必要であるとの見解で一致した。

（紀本 岳志）

第1回 支部講演会

本年度の第一回支部講演会が、4月17日（木）午後3時より大阪科学技術センターで開催されました。御講演は、本年4月に無事停年を迎えられました、京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科教授の山田武氏、京都電子工業株式会社の石原進介氏のお二人にお話しいただきました。お二人は、京都大学理学部化学科分析化学研究室（藤永太一郎教授）の同窓で、1960年代後半から70年代にかけての学生時代のエピソードもご披露いただきながら、40数年間の研究・開発生活を振り返った示唆に飛ぶお話しをいただきました。

この御講演を元に、御寄稿いただきましたので、ここに掲載させていただきます。お忙しい中、誠にありがとうございました。

（紀本岳志）

Going my way ??

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 山田 武

演題は教会建て直し屋の牧師を演じるビング・クロスビーとアイルランドからニューヨークに布教に来て、一度も故郷に帰れなく、ただ一つの楽しみは年に一度、母親から送られてくるウイスキーをちびちび飲むのを楽しみにしている老牧師の映画とは異なり、勝手に、あっちに行ったり、こっちに来たりと暴走して迷惑をかけた歴史です。

「己を知り、敵を知れば、百戦危うからず。」に習い、自分を分析すると以下になります。

1. 何でも出来る秀才ではない。2. 好きな事はするが、嫌いなことはしない性格。3. 知識も乏しい、欠点も多い。4. aboutである。5. 飽きっぽい。故に、人と同じ事をしてても勝ち目がない。そこで、人があまりしないことをする。欠点は、得意なことで補う。趣味や、遊びで行ったこともトコトンしゃぶり

尽くす。転んでも只では起きないこと。知識がないことは、色々考えて補う。正攻法が駄目なら、上下、左右、裏の方面から考える。あらゆる選択肢を考える（最悪の場合も想定する）。あかんで元々の精神。

クーロポテンシオグラフィーの開発の裏話は、岡崎先生と柳本製作所の廃棄物置き場に中古部品を貰いに行った際に、昇温ガスクロマトグラフィーのプログラムユニットとシンクロナスモーターを見つけてもって帰り、岡崎先生が電位走引装置を組み立てられた。カラム電極は電極表面が広いので、大きな電気容量を持つので、電位走引を行うと大きな荷電電流が流れると考えられるので、電位走引を行うことは正気の沙汰ではない。しかし、支持電解中に試料を溶かして、一定速度で送液すると、ある電位以上では試料が全部電解され、一定電流になる事は自明である。あわよくば、ポーラログラ



フィー波と同様な電位-電流曲線が得られると考え、実験してみたらうまく行った。これが、クーロポテンシオグラフィーの始めである。あかねで元々の精神の成果である。

自分でコンピューターを動かしたかった。日本電子製のCW式のNMRが導入された時、積算用のミニコンピューターが付いてきた。NMRには何も興味が無かったが、講習会に出席し、機械語とアッセンブラーと起動法を勉強した。そのミニコンはカラム電極のシミュレーションに使ったが、放射線化学研究室の院生らが徹夜で測定をしている合間に分け入って使わせて貰った。NMRを測定するわけでもないのに、割って入った、大変なお邪魔虫だったけれど、仕方がないと思ったのか使わせてくださった。

理学部紀要に発表されているので、一般に知られていないが、色々、応用ができる良いプログラムだと思うので、村井氏、桑本先生と共同開発した「リガンド・キャリア・ガスクロマトグラフィーのシミュレーション」について紹介させていただく。このプログラムは向流分配クロマトグラフィーのモデルを用いて解いたものである。この方法では濃度により分配比が異なる場合、水相中の拡散や、固定相中の拡散を含んだ系等にも幅広く応用できる。

当時、ポーラログラフィー学会の発表では拡散律速や反応律速とかの定性的な表現が多くて、なぜ、反応速度を求めないのか不思議だった。また、第二高調波交流ポーラログラフィーでは、位相と波高を虚数表示にして示して、右回りだとかの定性的な表現であった。何故、理論式が発表されているのに、電極反応速度定数を求めないのか不思議であった。そこで、PARの装置が来て、測定データを得られるようになったので、電極反応パラメーターを求めるプログラムを開発した。計算は非線形最小自乗法を用いれば解くことができるが、各パラメーターについての偏微分値が必要である。第二高調波交流ポーラログラフィーの電流を求める式は非常にややこしいので、普通の人はあきらめてしまう。居直って、数値微分を使って解いた。この発表をポーラログラフ学会で行った時、初めて田中信行先生に質問されて嬉しかった。なぜなら、他の人がやっていないカラム電極の発表では誰も質問してくれなかったからである。なぜ、日本の学会は変わった研究に興味を示さないのか不思議だ。他に、希薄溶液中の稀薄アルミニウム錯体の組成を求めるプログラムも作った。

多くの分析法が、毎年開発されているが、蒸留水に溶かした試料の分析はできるが、雑多な組成の試料の分析に用いることができる論文は非常に少ない。分析化学者としては、実分析に使える、生き残れる方法を開発することが夢である。そのような試料が集まってくる環境科学センターと共同で、いくつかの分析法を開発した。昔、廃液中にヨウ化物イオンが含まれていると水銀除去塔で効率よく除かれるという話があった。しかし実際は、二価のスズで還元気化して測定するJIS法の分析法では、10ppmのヨウ化物イオンが存在すると、水銀イオンは検出されないことが解った。そこで、私は電気化学の観点から原因の究明に当たった。文献値の錯生成定数、酸化還元電位から計算すると、ヨウ化物存在下でも水銀イオンが還元できるとの結果を得たが、これは、実験事実と異なる。そこで、錯生成定数、酸化還元電位を実験で求めた。その結果、錯生成定数には問題がないことが解った。次に、白金指示電極で酸化還元電位を測定したところ、通常の文献値と大きく異なっているのが解った。これは、Hueyの論文では塩酸溶液中で水銀を指示電極に用いていたのが問題である。この原因については“Encyclopedia of Electrochemistry of Elements vol.4”を参照して下さい。安定性は良くないが、白金電極で測定した値が、実情に合っているようである。スズの二価では還元力が足りないことが解ったので、より強い還元力を得るために、スズの二価と四価の平衡を二価側に移し還元力を強めることを考えた。そこで、アスコルビン酸などを投入してみた。結局、水素化ホウ素ナトリウムを投入すると、強い還元力が得られることが解った。環境科学センターの努力でヨウ化物イオンが1000ppm存在して

いても、分析できる方法が開発でき、本学等で使用されている。また、大浴場の抗菌剤として、銀イオンを使うので、数万円でppbレベルの銀イオンを分析する方法を開発してくれとの依頼があり、共同で開発することになった。銀イオンを触媒とし、二価のマンガンを過マンガン酸にする接触分析法を用いてこの難題を解いた。また、銀と同時に0.1ppmの銅イオンを分析する方法についての要望があり、青色の銅ジンコン錯体を用いる簡便分析法を開発した。低濃度では残ったジンコンの赤色が目視を邪魔するが、フェントン反応によりジンコンの赤色を消すことにより、目視感度を向上させることができた。

フライザー研でコーティドワイヤーイオン選択性電極の研究を行っていたとき、電極の保存溶液中の試料濃度により、低濃度での応答性が変わることを知った。濃い濃度で保存すると電位曲線は上に曲がり、緩衝溶液だけの時は、下に曲がり、適当な濃度では直線となる。この原因は電極表面でイオン交換体が入り出すからである。この僅かな出入りを検出するために考えたのが、バイメタル効果により、微少な伸縮を増幅する「ケミカル・バイメタル」の始まりである。

また、ラジオ技術誌に「導電アナログコンピューター」の記事が出ていたので、これは電解セルの電位分布を調べるのに良いと思い、導電紙を買っておいた。大電流が流れる定電位電解では溶液中の電位分布が重要であり、その測定結果をHaraとShainが発表している。この紙は長らく寝かせて置いたのだが、佐藤先生が退官され、フロー式電解発光セルが残っていたので、実験材料として使ってみた。セル抵抗と電解効率はクーロポテンシオグラフィで開発した方式を用いた。次に、水銀滴下電極の電位分布を示す。図中下が対極で上が水銀電極である。結構、電位分布が歪んでいるのが見える。

1991年度に環境科学を研究したいという学生が来たので、何をするか考えた。湖水、河川水、雨水、大気は既に行われているので、今更行っても面白くない。当時、酸性雨の影響が問題になっていたが、誰も酸性雨の影響を受ける土壌について報告していないようだったので、里山の土壌の調査を行うことにした。とにかく、京都市を囲む山の状況を知りたかった。データは得られたが、昔の値がないので、比較できなかった。大体、環境が悪くなってから調査を始めることが多いので、昔のデータは少ない。また、論文になっても、加工済みのデータしか残っていない。論文に載らない、一次データは研究者の引退と共に失われていく。論文にならなくても、それらのデータは貴重である。一次データを収集、保存する場が必要である。いずれ、私達が調査した一次資料をCD等に焼いて、自費出版しようと考えている。私達が調査を行ったデータは私達の物ではなく、公共の物と思うからである。所謂、データのタイムカプセル化を考えている。

また、適当な調査地点を探すのにリモートセンシングを応用することを思いついた。その時、舞鶴高等専門学校の坪根先生の本に出会った。使ってみると、ランドサット衛星の弱点が解った。ランドサット衛星はちょうど正午に赤道を横切る太陽同期軌道に乗っている。この軌道は20日ごとに同じ地点を通過する。つまり、20日に一度データが手に入る勘定であるが、そうは上手く行かない。つまり、日本の上空は雲に覆われていることが多いので、雲のない快晴の日のデータは数年に一回撮れば良い方である。しかも、指定した季節のデータを得ようとすると確率が低くなる。また、ランドサット衛星のTMセンサーの解像度は30mと低い。そこで自分のカメラを使ってリモートセンシング画像を得ることにした。つまり、赤外フィルムを使い、レンズの前にTMセンサーの測定波長と同じ、近赤外、赤、緑、青用のフィルターを付けて撮影する。この写真をスキャナーで読み取り、上下、左右、傾きをコンピューター上で手で合わせて、データとした解析の結果、松枯れの前兆は見つけられなかったが、山の稜線の木の活力が落ちているのが解った。つまり、稜線では土の養分は雨により、下に移動

して貧栄養化する。また、地面の下の水も下方へ移動し、水不足になる。従って、木も弱る。これが、各地の山の稜線の木が真っ先に枯れる原因である。

森林の栄枯盛衰の歴史を見れば、人間の業の深さを思い知らされる。過去の文明は森林資源を使って燃料、家、土器、金属器、水路を造ってきた。文明が発展すればするほど、森林資源の消費は加速する。最後には禿げ山になって、洪水が頻繁に起こる。斯くして文明は滅びる。現在まで、これの繰り返しであった。大英帝国は森林を食い尽くして滅びる所であったが、化石燃料の使用により寿命が延びた。日本でも、平安時代末期の「思うままにならないものは、賀茂川の水、双六のさい、山法師の3つである」と言う白河上皇の嘆きが明治時代まで続いていたのではないだろうか。昔の葵祭の写真では、葵橋を渡る行列を、人々は河原から眺めている。川は浅く、水は僅かしか流れていない。これでは、少し雨が降れば鉄砲水になることは目に見えている。戦後の京都で大きな洪水が起こらなくなったのは化石燃料が普及し、化学肥料が使われ、森林資源を燃料として用いなくなり、森林資源を肥料として用いなくなり、植林をされた結果であって、歴史上、現在は異常な時代である。岩田進午氏によると、エネルギー収支／投入エネルギーの比は、1970年のアメリカのトウモロコシの場合では2.52。日本の水稻の1974年の比は0.32である。正に、石油をじゃぶじゃぶ使って穀物を作っている状態である。今までは、地域文明の滅亡であったが、これからは世界文明の滅亡の時が迫っている。炭酸ガスの削減という問題だけでなく、1972年に出版された「成長の限界」で問題提起されている、地球規模での資源の枯渇の対策を立てる時ではないのか。また、この間氷期もそろそろ終わりではないかという話もある。速く、希望的観測にすぎらずに、最悪の場合を想定し、幾らかでも生き延びられる案を準備すべき時ではないかと思う。

最後に、同じ昭和19年組の故中山英一郎氏がいないのが寂しい。合掌。

雑感

20年以上前、台風シーズンの220日に同志社大学で分析化学会年会を行った時、「台風が来たらどう対策するのか」と、発言したが、想定外だったのか、誰も反応しなかった。今でも、台風対策は考えられていないようだ。来ても強行すると言うことである。しかし、年会、懇親会が台風のため、人が集まらなくて、赤字になったときの対策とかの会計面だけの問題だけではなく、院生、卒論生を会場要員として使っているの、彼らの安全を図る必要がある。今は何かあると責任が問われる時代であるし、教員には彼らの危険を防ぐ義務がある。一応対策を考えておくと、その場になっても慌てないですむと思うのですが。

プログラムや詳細については次のホームページ(<http://www.eonet.ne.jp/~tyamada403/>)をご参照下さい。

私と分析化学のかかわり ― 痕跡を残さずに通り過ぎて行く ― 「拾遺 Ver.」

京都電子工業㈱ 石原進介

去る4月17日、第一回支部講演会にて首記標題で講演させて頂きました。例年のこの講演会の位置付け(退官記念講演)からすると、私の経歴はちょっとそぐわない(私は民間企業人であり、アカデミックな研究歴は0で、60歳定年後も現役)と自覚していましたが、事務局の了解のもとに、同世代の一員として山田武先生と一緒に、講演させて頂いた次第。(講演のPPTは要請があれば開示します)

その講演で伝えきれなかった「私たちの世代の背景」と「今の情況」について、私なり

の総括を「拾遺 Ver.」として問わず語りに話したい。若い世代の「KY」の一助になれば有難い。

「私達の世代の背景」

- ・今から約半世紀前、1962年に私は京都大学理学部に入学した。

「湯川秀樹博士のように、学問を通じて社会に貢献したい。」という青雲の志を抱いて・・・。

- ・最初の挫折は5月にやって来た。

初夏の陽光が降りそそぐ吉田グラウンドでの「五月祭」教授と新入生の「園遊会」

での出来事だった。当時の私には「教授」は雲の上の人「あこがれと尊敬の的」の存在であった。その教授の一人が、私達新入生の輪の中に入って来て「やあやあ君達よく頑張ったね。これからは、我京都大学で、大いに学び、青春を謳歌してくれ給え！」と紙コップにビールを注いで廻ってくれた。何とも微笑ましい風景ではないか・・・。

「五月祭」のあと、私は「美化された、学びのための大学」には寄り付かなくなった。現実不適応症に陥り、留年を繰り返した。

- ・つぎの挫折は1969年の1月にやって来た。

その頃「大学の自治」の欺瞞性を問い詰める「全共闘運動」が一般学生（変な表現？）を巻き込み、大きなうねりとなってキャンパスは騒然となっていた。私もその中にいた。東大では「時計台封鎖」を解除し入試を強行するために、機動隊導入が目前の緊迫した状況にあった。

京大では「逆バリケード」という不思議な現象が起こっていた。

「過激派暴力学生を学内に入れるな！彼等は、神聖な研究室を破壊し、機動隊導入の口実を与える。」というデマゴグに正常心を失った一部の教授達が一部の勢力に同調してバリケードを築いてしまったのである。「大学の自治」を身を挺して守るために？ 私はノンセクトの一般学生として抗議集会に参加していた。そして、厳寒の中だということに彼等からホースで水を掛けられた。それも機動隊のような高圧ホースではなく、ちゃちな普通の散水用ホースで。彼等は一体「何」を守ろうとしたのだろうか？ その時の感情的な反発は風化してしまったが、いまだによくわからない。やがて、キャンパスは平穏にもどり、私も藤永研究室に復学し、1970年に卒業した。以上が、私の学生の頃の世相の中での一心象風景である。いまから思うと、若さに起因する「素朴な楽天性」に満ち満ちていた時代であった。

参考文献

- ・「テロリストのパラソル」 藤原伊織（1948～2007） 全共闘世代
- ・「ニュートンの林檎」 辻 仁成（1959～ ） ポスト全共闘世代

「今の状況」

卒業後、分析計メーカーに就職したこともあって、「藤永研究室所縁の方々」「分化・近畿支部所縁の方々」とは学会等諸行事を通して、着かず離れずの交流を保ちながら、現在に



至っているのだが、最近「現実不応症」の虫が蠢きはじめた。「IT ITと騒いでいるが、おかしいんじゃないか!」「年寄りの冷や水」と自覚しつつも新書本を読み漁っていて、梅田望夫(1960～)に行き着いた。「おっ おもしろい発想しているやないか!」と、老いてなお残っていた。素朴な楽天性」の琴線に触れた。(紙面の都合で詳細は又の機会に取って置きたい) 適度の現実不応症は知的好奇心を活性化するようだ。

参考文献

- ・「シリコンバレー精神」梅田望夫(1960～)
- ・「ウェブ進化論」同上
- ・「グーグル Google, 既存のビジネスを破壊する」佐々木俊尚(1961～)

第2回 提案公募型セミナー

聴講記「銅の腐食とその対策及び定量的な状態分析」

日時：平成20年6月17日(火) 13:00～17:00

会場：大阪科学技術センター 地下1階 B101号室

2008年6月17日(火)、大阪科学技術センターにおいて、日本防錆技術協会主催、日本分析化学会近畿支部・関西分析研究会・腐食防食協会協賛の標記セミナーが開催された。今年度2回目の提案公募型セミナーとなる本セミナーは、昨年度に実施された「第3回提案公募型セミナー 銅の腐食解析にまつわる最近の話題」の続編にあたり、銅の腐食および解析という観点から、銅の腐食解析の議論を深めることを目的としたものである。昨年度の内容を踏まえ、最新の腐食解析結果などを加えた講演内容であった。また、講師らが執筆した解説書「ベンゾトリアゾール 銅および銅合金の腐食抑制剤(日本防錆技術協会)」が今回の講演に合わせる形で出版され、参加者にはテキストとして配布された。

正直、少々マニアックな?この講演題目にどれほど人が集まるだろうか、という思いもあったが、会場では産官学の方々、約50名が熱心に聴講され、活発な質疑・応答が行われた。私自身は昨年度のセミナーにも参加したが、前回と同じ顔ぶれが見かけられる中、新たに聴講に来られた方も多いうのであった。

セミナーは3部構成であり、第1部と第3部は日本伸銅協会テクニカルアドバイザー 能登谷先生(元北大)がご講演された。先生は長年、銅の腐食・防食分野の研究を続けられ、本分野での第一人者である。また、第2部では住友電気工業(株)中山氏が銅表面の定量的な状態分析法に関して報告された。中山氏は私の上司であり、電気化学的手法による分析をご専門として社内外でご活躍されている。

第1部では、冒頭に能登谷先生がベンゾトリアゾール(BTA)のテキスト出版の背景に関して簡単に述べられた後、銅(Copper)の語源から特徴、特性、すなわち美術工芸品や楽器の材料としての有用性、微量必須元素であること、抗菌・殺菌作用があることなどについて、実際の銅製品を回覧しながら解説された。これに引き続いて銅の腐食反応の基礎、緑青の種類と発生環境など、銅の腐食生成物についてご講演された。緑青が生成するためには、1000年頃で20

～30年かかっていたと推定されるが、生成に要する時間がどんどん短くなってきており、近年ではせいぜい10年ほどで生成するとのことである。地球環境の変化を意外なところで認識させられた。

続いて第2部では、住友電気工業(株)中山氏が、銅表面の定量的な状態分析法についてご講演された。中山氏はこれまで、銅表面に生成する酸化物(Cu₂OとCuO)の定量的状態分析法についてご検討され、6M KOH + 1M LiOHという強アルカリ性電解液を使用することによって、両酸化物の定量的な状態分析が可能となることを見出された。今回はCuS, Cu₂S, Cu(OH)₂など、他の酸化物についても同様の方法で定量的に状態分析が可能であることを解説された。また電解液の作用メカニズムについて、LiイオンがCu₂Oの還元反応を選択的に抑制すること(NaやKでは効果がない)、電気化学インピーダンス測定によって、Liイオン存在下での酸化物の還元反応に反応中間体の存在が示唆されたことなど、最新の研究結果を報告された。測定法の詳細に関する質問も多く、今後は銅の腐食解析法として広く利用されるのではないかと思われる。

最後の第3部では、能登谷先生から腐食問題の実例、BTAの腐食抑制機構などについて解説された。腐食問題の実例では、メーカー、ユーザー、メンテナンス業者のそれぞれで見解が違ふなど、生々しいお話も紹介された。現実問題として腐食はクレームのもとであり、腐食解析には責任を誰が負うか、といったことに直結するシビアな側面があることを認識した。

時間の都合上、特に第3部は駆け足の講演となったが、最後に、先生が最近ご興味をお持ちのトピックスとして、糖鎖の話が披露された。糖鎖は細胞同士の認識や情報伝達に関係し、病気の抑制などにも関与するとのことであり、先生の見識の広さに驚かされるとともに、研究者として好奇心を持ち続けておられることに勇気づけられる話題であった。

全体を通した印象として、高い関心を持って参加されている方が多いと感じた。銅の腐食解析という実用的な内容に特化している点が、銅製品を扱う企業の分析担当者の関心を集めたのだろうか。新規に分析相談のお話があったことも伺った。私のような企業研究者にとって有用な情報収集・情報共有の場として、今後もこのような講演会を開催していただければ幸いである。



ご講演中の能登谷先生



会場の様子

住友電気工業株式会社 杉原崇康

第5回 基礎分析化学講習会

「分析化学における実験データの正しい扱い方」

日時：平成20年6月27日（金） 13:00～17:00

会場：大阪市立大学文化交流センター 会議室

主催：日本分析化学会近畿支部、近畿分析技術研究懇話会

協賛：近畿化学協会・日本化学会近畿支部

分析化学における実験データの正しい扱い方（1） 京都工芸繊維大学 前田耕治氏

分析化学における実験データの正しい扱い方（2） 京都大学 山本雅弘氏 加納健司氏

pHの正しいはかり方 堀場製作所 芝田 学氏

例年好評の基礎分析化学講習会ですが、今回は「実験データの正しい扱い方」出版にちなんで、著者の加納先生、前田先生、山本先生にお越しいただき、基本的な器具の扱いとそこに潜む誤差について、前半2時間にわたってご講演いただきました。前田、山本の両先生の講演に対し、客席から加納先生が質問を投げかける形式で、より理解が深まったことと感じました。後半は今年も「pHの正しいはかり方」について、堀場製作所：芝田様より実際のpHメーターを映しながら解説いただきました。

今年も参加申込者60名、当日参加を含め66名の聴講者があり、分析化学の基礎講習会の必要性、継続性の必要を強く感じました。

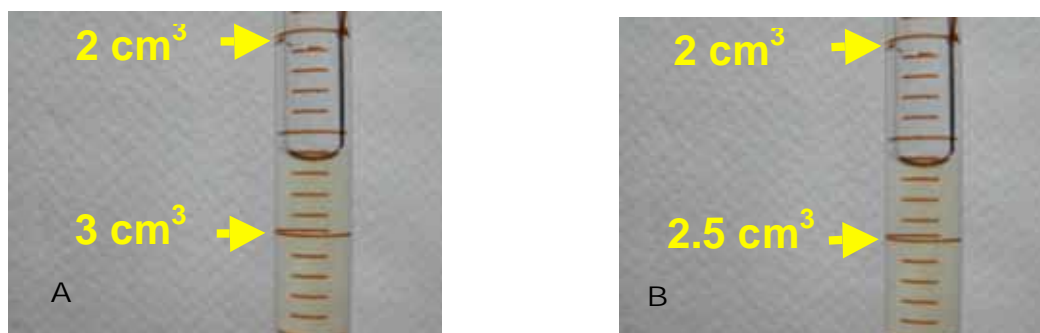
（丸尾 雅啓）

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 cm³の設定（A）で、もう一つは一目盛0.05 cm³の設定（B）である。

回答を集計して唖然としてしまった。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、インパクトの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使った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、多くの人が間違っていて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や信頼度の関係についても述べた。3) トーテムポール（小針「確率・統計」）を例にとり、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。多くの人は、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勞しても、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 年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。

機器分析に観点をのこした分析化学(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)者の責任なのだろうか、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だろうか? 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だろうか?

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)

***** 日本分析化学会近畿支部 *****

あとがき:今回のぶんきんニュースではご講演いただいた方に原稿の執筆を依頼し記事にすることが出来ました。ぶんきんニュース最大のページ数になりました。お忙しい中、執筆ありがとうございました。これからも、皆様からご助力戴きますよう、何とぞよろしくお願いたします。ぶんきんニュースでは皆様のご意見・ご要望をお待ちしています。広く意見交換の場としてもご利用いただけますので、ご投稿などを通して、より「ぶんきんニュース」の会員皆様の活用をお待ちしております。(高橋弘樹)