ー分析データの評価ー

測定値 =＞ 真値？

- 正確さ(________)と精度(________)
- 誤差(______)
- 有効数字(__________________)
- 最小二乗法(________________)

正確さ: 真値と測定値の差

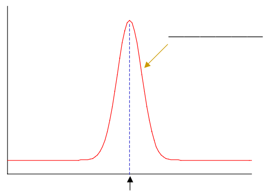
精度:測定値の再現性(_____________)

精度良く正確な測定値　　精度は良いが正確さに欠ける測定値

真 値 ξ

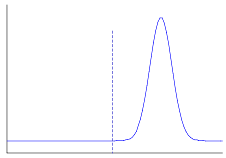
(_________値 X)

精度良く正確な測定値

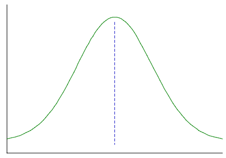


- xが___________値
- xが______値(最大頻度値)
- xが______値

精度は良いが正確さに欠ける測定値

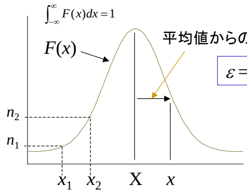


精度に欠ける測定値



誤差: 精度を表す指標ー標準偏差 σ

$\int_{-\infty}^{\infty} F(x)dx = 1$



精度がよければ狭くなり、

悪ければ広くなる。

$\varepsilon = x - \mathrm{X}$

$$\mathrm{X} = \bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} xF(x)dx = x_1F(x_1) + x_2F(x_2) + x_3F(x_3).......$$
$$= x_1\frac{n_1}{N} + x_2\frac{n_2}{N} + x_3\frac{n_3}{N}.......$$

この平均値を誤差として使えるか？

$\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon F(x)dx =$

(1) 平均絶対偏差

$$\delta = \int_{-\infty}^{\infty} |\varepsilon| F(x)dx =$$

(2) 平均二乗偏差(分散)

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 F(x)dx =$$

測定を無限に行うと、頻度曲線は正規分布(ガウス関数)する。

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mathrm{X})^2 F(x)dx =$$

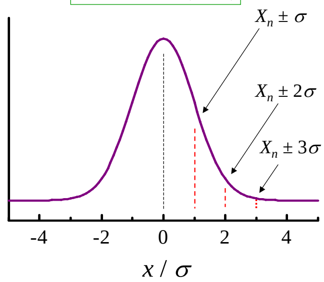
$$= \overline{x^2} - \mathrm{X}^2$$

今、X=0とすると $\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 F(x)dx$ $\boxed{F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}$ としてみると、

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 F(x)dx =$$

$$= \frac{-\sigma}{\sqrt{2\pi}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \left[x \cdot \exp\left(-x^2/2\sigma^2\right)\right]' dx}_{=0} + \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-x^2/2\sigma^2\right) dx}_{=\sqrt{2\pi}\sigma} = \sigma^2$$

ガウス関数 $F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$



この時の精度

$X_n \pm \sigma$ 　$\pm\sigma$にξがある確率は68.3%

$X_n \pm 2\sigma$ 　$\pm 2\sigma$にξがある確率は95.5%

$X_n \pm 3\sigma$ 　$\pm 3\sigma$にξがある確率は99.7%

上記確率は、誤差関数(ガウス関数の 0〜t までの面積)から求められる。(σ = 1とする)

$$erf(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^t \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)dx$$

例: $\pm\sigma$の場合、

$erf(1) \times 2$ =0.6826

有効数字(______________)

“ 測定精度に一致した測定結果を表すのに必要な数字の桁数 ”

0 とは？

- 測定値の重要な部分
- 単に小数点の位置を示す

測定における有効数字の桁数は小数点の位置とは無関係

例　92067という数字がある。これは5桁の有効数字。

92067 μm = 92.067 mm = 9.2067 cm = 0.92067 dm = 0.092067 m

0.092067　単に小数点の位置を示すのに必要な０

92067　数字で囲まれた0は有効数字

例2　92.0　この0は小数点の位置を示すのに必要なわけではない。有効数字の桁の一部

9206700　有効数字？

9.20670×10^6
9.2067×10^6　意味が全く違います。

9206700　単に小数点の位置を示している0

有効数字ー四則演算（1）　【 誤差を考えない場合 】

かけ算と割り算
1. 有効数字より一桁余分に計算する。
2. 計算の最後に四捨五入して解を求める。

例

$$\frac{35.63 \times 0.5481 \times 0.05300}{1.1689} \times 100\% \longrightarrow \frac{4桁 \times 4桁 \times 4桁}{5桁}$$

解は最も有効数字の桁数の少ない数字に支配される。

= 88.54705783 % = 88.55 %　この数字の不確かさは？

$$\frac{35.63 \times 0.5481 \times 0.05300}{1.1689} \times 100\% = 88.55\%$$

35.63 は 1/3600 の不確かさ
0.5481は 1/5500の不確かさ
0.05300は 1/5300の不確かさ

相対的な不確かさ

1/3600 ≈ 2.5/8900

計算値は、88.55±0.025以下の精度で求めることは不可能。

例2

$$\frac{42.68 \times 891}{132.6 \times 0.5247} = 546.57...$$

最小の桁数は891の3桁なので、

解：

足し算と引き算
1. 有効数字は小数点の位置に左右される。
2. 絶対的な不確かさを、そろえる。

例　Ag_2MoO_4 の分子量

Ag	107.8682
Ag	107.8682
Mo	95.94
O	15.9994
O	15.9994
O	15.9994
O	15.9994
	375.6740

有効数字の桁数が最小の4

Mo（モリブデン）は0.01amuまでしか知られていません。

小数第3位以下は無意味

375.67が解となる。

足し算、引き算はかけ算、割り算とは異なり、有効数字の桁数の最小の数には合わせない。
つまり、解を 375.7 とはしない。

例2

$$\frac{97.7/32.42 \times 100.0 + 36.04}{687}$$

=

= ―――― =

= 0.491_1

97.7の有効数字の桁数が3で最も少ない。

ので、1桁余分に取る。また、＋があるのでその桁に合わせる。

割り算なので、有効数字は687の3桁が最小となるから、これに合わせる。ここで、687より0.491が小さい数字（絶対値で）なので、もう一桁を下付きで書き表しても良い。

電卓でそのまま計算すると、、

0.4911167204

この場合、最後の計算は割り算。有効数字は687の3桁が最小なので、解としては 0.491

対数

例　2.0×10^{-3} M の HCl水溶液の pH を求めよ。

$\mathrm{pH} \cong -\log([\mathrm{H}^+]) = -\log(2.0 \times 10^{-3}) = -\log(2.0) + 3$

$= -0.301029995 + 3$　指数：絶対的な数字

有効数字の桁数は、2.0 の2桁ということになります。

$= -0.30 + 3 = 2.70$

対数にしたときには、3桁（2＋1）まで有効数字となる。

対数の場合には、真数の有効数字の数だけ小数点以下をとる。0.30は2つ。

例　$\log 12.1 = \log (10 \times 1.21) =$
=

例2　逆に pH = 2.70 から濃度を求めてみる。

電卓

対数値 2.70 から 真数を求めると、 $10^{-2.70} = 1.99526 \times 10^{-3}$

$10^{-2.70} =$

（2.70には指数分の絶対的な数字が含まれている。）

例3　$10^{0.072}$ を求める。

$10^{0.072} =$

べき乗の（真数を求める）場合、仮数の小数点以下にある0（0.072）は有効数字として考える。

有効数字ー四則演算（2）　【 誤差を含む場合 】

誤差を含む計算では、誤差の伝播則で誤差を計算します。

誤差 ＝＞ 標準偏差（平均二乗偏差の平方根）

足し算と引き算　絶対的不確かさの加成性を適用

例　65.06±0.07 + 16.13±0.01 – 22.68±0.02

= 58.51± max 0.07+0.01+0.02 = 58.51±0.10

± min 0.07–0.01–0.02 = 58.51±0.04

± medium 0.07+0.01–0.02 = 58.51±0.06

いずれか？
or
他の方法？

絶対分散（平均二乗偏差）の和の平方根（標準偏差）を誤差とする。

65.06±0.07 + 16.13±0.01 – 22.68±0.02　**= 58.51±0.07**

この誤差は、 $\sqrt{0.07^2 + 0.01^2 + 0.02^2} = 7.35 \times 10^{-2}$

例2　① 3.978±0.005、② 2.537±0.008、③ 3.68±0.01 の平均値は？

かけ算と割り算　相対的不確かさの加成性を適用

相対的分散（平均二乗偏差）の和の平方根（標準偏差）を相対誤差とし、計算値に乗じて絶対誤差とする。

例　$\dfrac{(13.67 \pm 0.02) \times (120.4 \pm 0.2)}{4.623 \pm 0.006}$　$\dfrac{13.67 \times 120.4}{4.623} = 356.01730 = 356.0$

相対的不確かさ　$\dfrac{0.02}{13.67} = 0.0015$　$\dfrac{0.2}{120.4} = 0.0017$　$\dfrac{0.006}{4.623} = 0.0013$

$\sqrt{0.0015^2 + 0.0017^2 + 0.0013^2} = \sqrt{(1.5^2 + 1.7^2 + 1.3^2)} \times 10^{-3} = 2.6 \times 10^{-3}$

相対誤差

絶対誤差 ＝ $356.0 \times 2.6 \times 10^{-3} = 0.93$

解： 356.0 ± 0.9

相対的不確かさの小数点以下の桁数は、解の有効数字の桁数と同じ。

例2　塩化物イオンを含む溶液 250.0mlから 25.00mlを3回分取して、硝酸銀溶液で滴定したら、36.78ml、36.82ml、36.75mlであった。$AgNO_3$溶液の濃度は、0.1167±0.0002Mである。塩化物イオンの含有量をmmolで求めよ。

まず、滴定量の平均値とその標準偏差値を求める。

25ml中には　4.292 ± 0.0082 mmol

↓ 最初の溶液は250mlなので10倍すると

250ml中には　42.92 ± 0.08 mmol　塩化物イオンが存在する。

指数（べき乗）　相対誤差を指数倍する。

a × b の場合、相対的不確かさ（s_i）には加成性があり、 $\sigma_{rel} = \sqrt{\sum s_i^2}$

a^n の場合、相対的不確かさ（s_a）の符号（変化の方向性）が等しいため、ランダムで起こることはなく、必然的に n 倍されてしまう。*補遺へ

例　$(5.27 \pm 0.02)^2$ の値は？

対数　a = log b の時、a の絶対誤差は b の相対誤差に比例する。

*補遺へ

$a = \log b = \log e \cdot \ln b = 0.434 \ln b$ ⟶ 相対誤差を0.434倍する。

$(= (1/\ln 10) \cdot \ln b)$

$\boxed{\sigma_{abs}{}^{a} = 0.434\ \sigma_{rel}{}^{b}}$

例　$(3.7 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ Mの水素イオン濃度のpHを求めよ。

例2　pH = 8.34 ± 0.03 の水素イオン濃度を求めよ。

【補遺】一般関数の誤差伝播

一般関数 $y = f(x)$ があるとき、$x \pm \Delta x$ と $y \pm \Delta y$ の関係は、簡単な微分の関係から、

$$\boxed{\Delta y = \Delta x \cdot \frac{dy}{dx}}$$

と表される。

（2変数以上では偏微分になります。） $\Delta y = \sqrt{\sum \left(\Delta x_i \cdot \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2}$

例

- $y = x^n$ では、 $\Delta y = \Delta x \cdot \frac{dy}{dx} = \Delta x \cdot \frac{dx^n}{dx} = \underline{\Delta x \cdot n \cdot x^{n-1}}$　$\boxed{n \cdot \frac{\Delta x}{x} \cdot x^n}$

絶対誤差が相対誤差の n 倍に

- $y = \log x$ では、

$$\Delta y = \Delta x \cdot \frac{dy}{dx} = \Delta x \cdot \frac{d \log x}{dx} = \Delta x \cdot \frac{1}{\ln 10} \frac{d \ln x}{dx} = \Delta x \cdot \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{1}{x} \equiv \frac{1}{\ln 10} \cdot \underbrace{\frac{\Delta x}{x}}_{\text{相対誤差}}$$

絶対誤差は相対誤差の ln10 分の1（0.434倍）に