科学基礎実験A：誤差の講義

2008.11.27 13:30-

対象：検査技術学専攻

担当：奈良

数値の取扱い
(化学実験テキストより)

どの測定にも測定装置の限界やその装置を使う実験者の能力の限界からくるある程度の不確実さがあり、正確さの限界と精密さの限界に分けられる。

正確さは測定された値がどれくらい真の値または承認された値に近いかを示すものである。

精密さ(再現性)は同じ方法で繰り返し測定を行ったとき現れる変動の小ささを表わす。

ある値を実験誤差の範囲内で、できるだけ精密に記述するために必要である数字を有効数字という。

絶対誤差と相対誤差
（化学実験テキストより）

ある量x（真の値）の測定値をX、誤差をΔXとすれば

$$x = X + \Delta X$$

と書ける。

$|\Delta X|$を絶対誤差、$|\Delta X / X|$を相対誤差という。

（相対誤差は100倍して%で表すことが多い。）

いくつかの測定値から計算によって出した値の誤差は、加減計算では絶対誤差は各成分の絶対誤差の和より大きくならない。乗除計算では相対誤差は各成分の相対誤差の和より大きくならず、有効数字の桁数は各成分の有効数字の桁数の一番少ないものの数と同じである。

測定と有効数字
有効数字による精度の表現

ある値に誤差が明示されず、ただx＝5.86×10^{-3}のように有効数字（この例では3桁）で書かれている場合、最後の桁は6であって5や7ではないことを意味しているから、四捨五入の感覚で、$5.855\times10^{-3} \leqq x < 5.865\times10^{-3}$と解釈される。つまり有効数字で書かれた値の絶対誤差は最後の桁の半分（この例では0.005×10^{-3}）以内であると解釈される。逆に自分がある値を誤差を明示せずに書く場合には、上述の解釈が合うように有効数字の桁数を決めるべきである。

5.86×10^{-3}と5.860×10^{-3}は異なる。

5.860×10^{-3} と書けば、

$$5.8595 \times 10^{-3} \leqq x < 5.8605 \times 10^{-3}$$

と解釈される。

演習1. 有効数字3桁の数(X)について、相対誤差は最大何%含まれるか？

演習2. 有効数字4桁の数について、相対誤差は最大何%含まれるか？

演習1

$1.00 \leqq X \leqq 9.99$ より

$1/1.00 \geqq 1/X \geqq 1/9.99$

Xの絶対誤差$|\Delta X| = 0.005$であるから

$0.005/1.00 \geqq |\Delta X/X| \geqq 0.005/9.99$

$0.5\% \geqq |\Delta X/X| \times 100\% \geqq 0.05\%$

相対誤差の上限は0.5%である。

演習2

同様にして、相対誤差の上限は0.05%である。

有効数字と相対誤差の関係
(上限）

有効数字２桁

$5\% \geqq |\Delta X / X| \times 100\% \geqq 0.5\%$

有効数字３桁

$0.5\% \geqq |\Delta X / X| \times 100\% \geqq 0.05\%$

有効数字４桁

$0.05\% \geqq |\Delta X / X| \times 100\% \geqq 0.005\%$

誤差の上限値は一番厳しく見積もった場合であるから、相対誤差が1%程度であれば、有効数字３桁で答えるのが妥当である。

誤差のタイプ：系統誤差と絶対誤差

①系統誤差（systematic errors or determinate errors)

原因を立ち入って分析することにより、少なくとも原理的には除去することのできる誤差

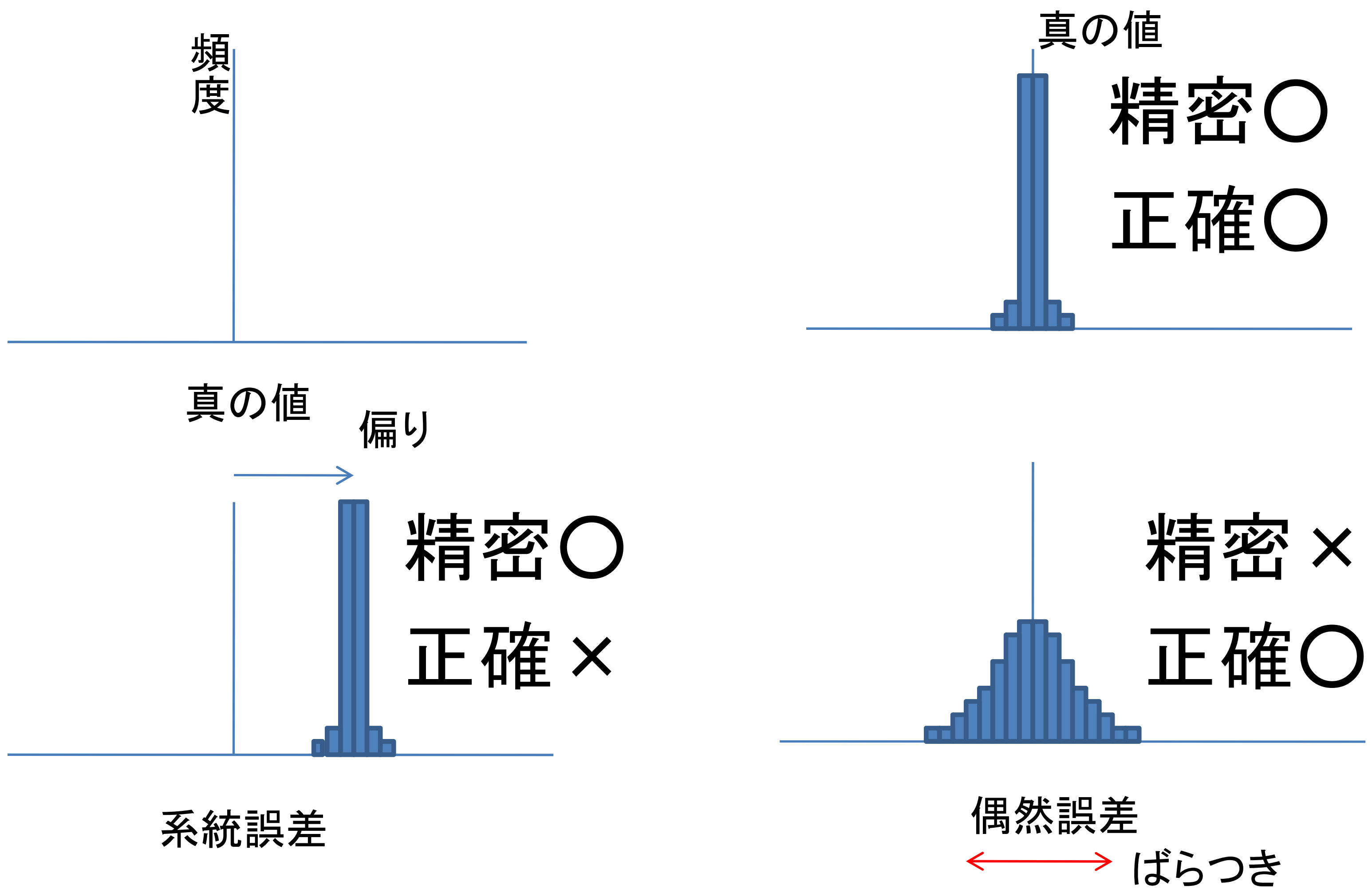
⇒　正確さの大小を決める、偏りを与える

②偶然誤差（random errors or indeterminate errors)

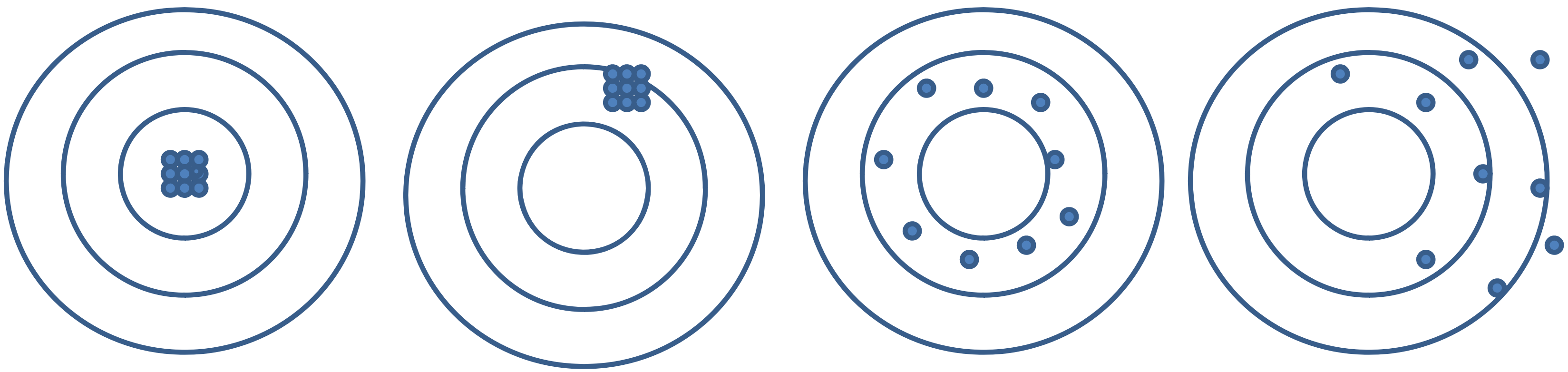
コントロールできない原因が多数複雑にからみあって再現性を乱す誤差

⇒　精密さの大小を決める　ばらつきを与える

頻度グラムで見る
系統誤差と偶然誤差の違い

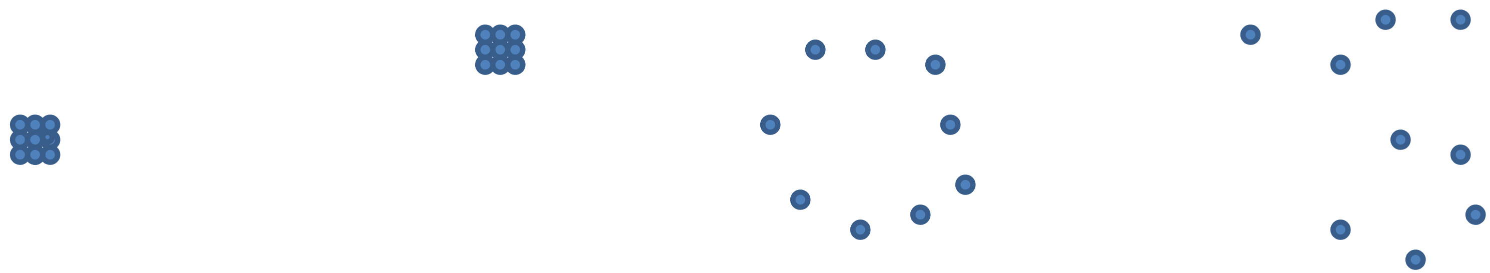


射的における系統誤差と偶然誤差



系統誤差				
	小さい	大きい	小さい	大きい
偶然誤差				
	小さい	小さい	大きい	大きい

射的における系統誤差と偶然誤差
的の中心（真の値）を消した場合



小さい　大きい　小さい　大きい

見ただけでは系統誤差の大小の区別はつかない。

小さい　小さい　大きい　大きい

見ただけで、偶然誤差の大小の区別がつく。

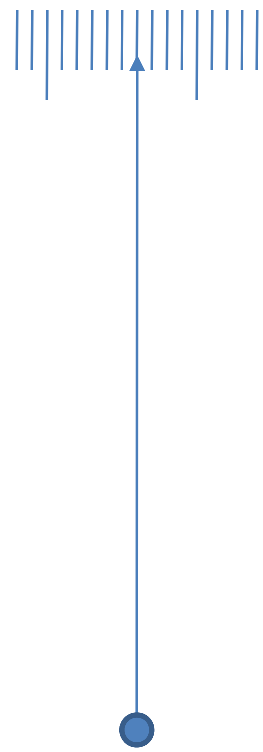
系統誤差と偶然誤差は常にはっきり区別できるわけではない。

例　視差　測器の指示値を読むときに、見る位置を変えると、その指示値が異なって見える。

計測器を真正面から見る場合にだけ正しい値が読み取れるということを意味する。

測定には視差に起因するわずかな誤差が含まれ、その誤差はランダムなものである。→　偶然誤差

測定者が不注意に計測器を自分の正面でない位置に置いて、視差を考えていなければ、すべての測定結果には系統誤差が入ってくる。



直接測定と間接測定

　ある種の量を測定する場合に、直接その量を測定して得る場合と、種々の測定より計算して得る場合がある。例えば、物質の質量を測定するのは直接測定であるが、質量と長さを直接測定して、これから密度を求めるのは間接測定である。

$\rho = w / (a \times b \times c)$

間接測定の実例:面積S = $a \times b$

a = 63.3 mm, b = 41.8 mm　S = 2645.94 mm^2

aとbの測定値にそれぞれ±0.1 mmの誤差があるとすれば、

$(63.3 + 0.1) \times (41.8 + 0.1) > S$

$> (63.3 - 0.1)(41.8 - 0.1)$

$2656.46\ \mathrm{mm}^2 > S > 2635.44\ \mathrm{mm}^2$

第三桁目から異なっており、四桁目と五桁目は単に計算の結果現れた数字が並んでいるだけで意味はない。

$S = 2.65 \times 10^3\ \mathrm{mm}^2$　とするのがよい。

測定値の扱い方

(1) 絶対誤差と相対誤差

$a \;=\; A \;+\; \Delta A$　　　　$|\Delta A|$　　$|\Delta A / A|$

真の値　測定値　誤差　　　絶対誤差　相対誤差

(2) 誤差の合成

誤差をもつ量　$x_i = X_i + \Delta X_i$から計算される

$f(x_1, x_2, \ldots\ldots x_n)$の誤差は？

<u>偏微分</u>

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \lim_{\Delta x_i \to 0} \frac{f(x_1, x_2, \ldots x_i + \Delta x_i, \ldots\ldots x_n) - f(x_1, \ldots\ldots x_i, \ldots\ldots\ldots x_n)}{\Delta x_i}$$

<u>全微分</u>　$\mathrm{d}f = \Sigma(\partial f／\partial x_i)\,\mathrm{d}x_i$

全微分の式→誤差の合成の基本式

$$df = \Sigma \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) dx_i$$

$d \rightarrow \Delta$ $\qquad x_{\mathrm{i}} \rightarrow X_{\mathrm{i}}$

$$\Delta f = \Sigma \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) \Delta X_i$$

一般に$|\Sigma a_i b_i| \leqq \Sigma |a_i||b_i|$ (a_i, b_i は実数）

$$|\Delta f| \leqq \Sigma \left|\frac{\partial f}{\partial x_i}\right| |\Delta X_i|$$ 誤差の合成の基本式①

$$\frac{\mathrm{d}(\ln f)}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{f}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} \qquad \frac{\partial(\ln f)}{\partial x_i} = \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial x_i}$$

誤差の合成の基本式①に代入する。

$$|\Delta f| \leqq \Sigma \left|\frac{f\,\partial(\ln f)}{\partial x_i}\right| |\Delta X_i|$$

両辺を｜f｜で割ると、

$$\left|\frac{\Delta f}{f}\right| \leqq \Sigma \left|\frac{\partial(\ln f)}{\partial x_i}\right| |\Delta X_i|$$

誤差の合成の基本式②

誤差の合成の基本式①と②

$$|\Delta f| \leqq \Sigma \left|\frac{\partial f}{\partial x_i}\right| |\Delta X_i| \qquad ①$$

$$\left|\frac{\Delta f}{f}\right| \leqq \Sigma \left|\frac{\partial(\ln f)}{\partial x_i}\right| |\Delta X_i| \qquad ②$$

［例１］
誤差の合成の基本式①の実際

$f\,(x_1, x_2, ...x_n) = a_1x_1 + a_2x_2 + \cdots\cdots + a_nx_n$

(一次結合：a_iは誤差のない定数)

$|\partial f/\partial x_i| = |a_i|$だから

$|\Delta f| \leqq \Sigma |a_i|\,|\Delta X_i|$

$a_{\mathrm{i}} = \pm 1$ならば$|\Delta f| \leqq \Sigma |\Delta X_i|$

つまりfがx_iの加減算のみからなっている場合には、fの絶対誤差はx_iの絶対誤差の和より大きくない。

［例2］
誤差の合成の基本式②

$f(x_1, x_2, \ldots..x_n) = x_1^{\,m_1} \times \cdot\cdot\cdot\cdot \times x_N^{\,m_n}$

（m_iは誤差のない定数）

$\ln f = m_1 \ln x_1 + \cdot\cdot\cdot\cdot + m_n \ln x_n$

$|\partial \ln f / \partial x_i| = |m_i / x_i|$だから

$|\Delta f / f| \leqq \Sigma |m_i| \, |\Delta X_i / X_i|$

（x_iはわからないのでX_iで代用）

$m_i = \pm 1$ならば$|\Delta f / f| \leqq \Sigma |\Delta X_i / X_i|$

つまりfがx_iの乗除算のみからなっている場合には、
fの相対誤差はx_iの相対誤差の和より大きくない。

誤差の合成の基本式より間接測定値の誤差の上限を見積もる

基本式①　例1

$$A = x_1 + x_2 - x_3 \cdots\cdots + x_n \qquad |\Delta A| \leqq \Sigma |\Delta X_i|$$

加減計算　→　絶対誤差

基本式②　例2

$$A = \frac{x_1 \cdot x_2 \cdots\cdots x_n}{x_3 \cdots\cdots} \qquad \left|\frac{\Delta A}{A}\right| \leqq \Sigma \left|\frac{\Delta X_i}{X_i}\right|$$

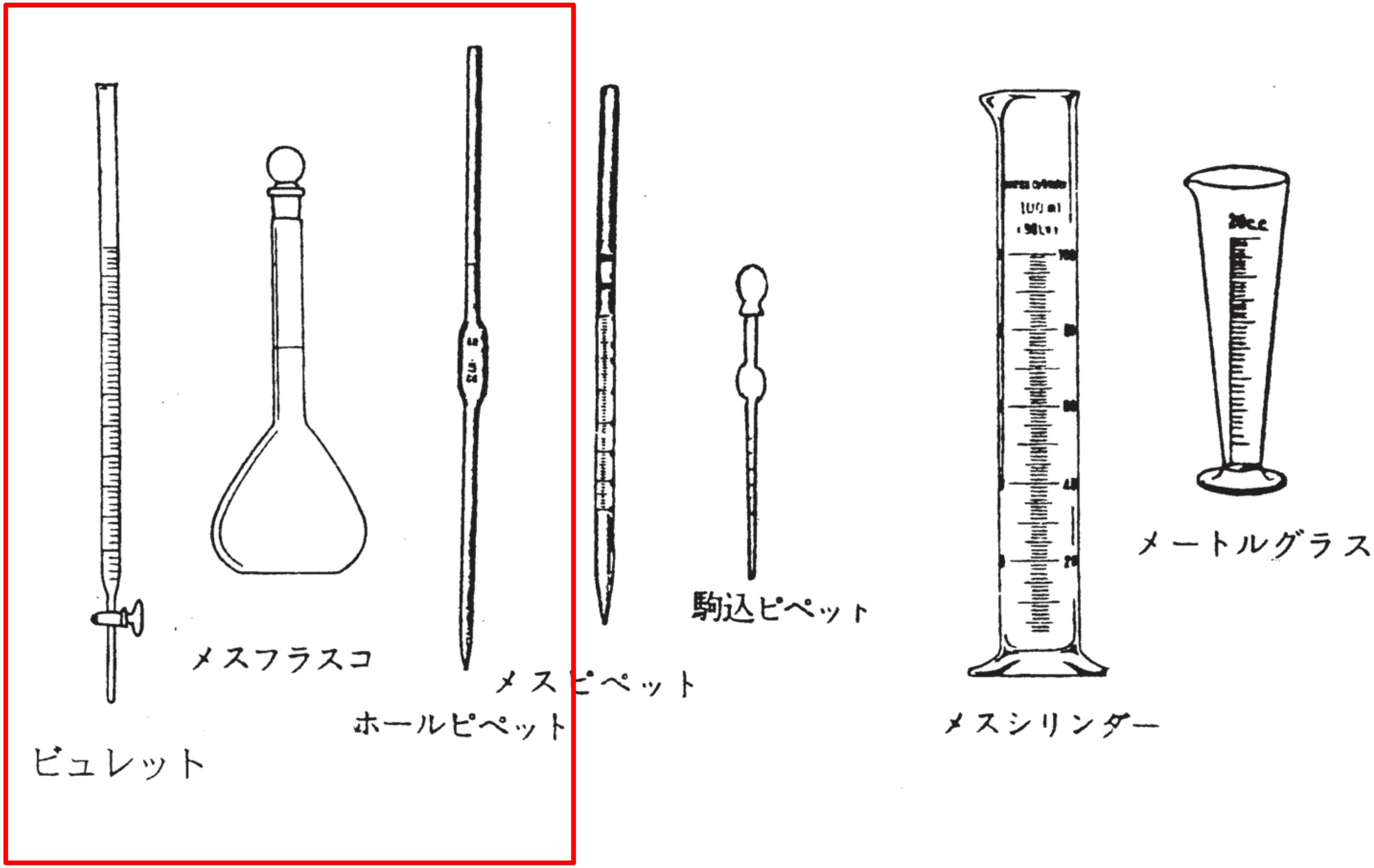
乗除計算　→　相対誤差

容量分析の誤差の見積もりでは、この2つの不等式を理解しなければならない。

容量分析における誤差

誤　差
  系統誤差　　1.　容器に関する誤差
　　　　　　　　容器の公差などによる誤差
　　　　　　　　温度の変化による誤差
　　　　　　2.　操作上の誤差
　　　　　　　　後流誤差
　　　　　　　　視差
　　　　　　3.　試薬の不純による誤差
  偶然誤差
　　　1.実験条件が一定に保たれていないためによるもの
　　　2. 個人的な操作上の不一定によるもの

測用器具



計量器の公差

メスフラスコ

容　量(mℓ)	10	25	100	200	
受用公差(mℓ)	0.04	0.06	0.1	0.15	

ホールピペット

容　量(mℓ)	0.5	5	10	20	50
出用公差(mℓ)	0.005	0.02	0.02	0.03	0.05

ビュレット

全容量(mℓ)	2	10	25	50	100
公差(mℓ)	0.01	0.02	0.03	0.05	0.1

全量の1/2 以上

測用器具の誤差

メスフラスコ: 公差

100 mLの場合:0.1 mL (絶対）; 0.1% (相対）

ホールピペット: 公差

10 mLの場合 : 0.02 mL (絶対）; 0.2% (相対）

ビュレット: 公差　0.03 mL

+ 読み取り誤差 0.005 mL × 2

始点:0.04, 終点19.87 の場合 (V =19.83)

$\left| \{0.03 + (0.005 \times 2)\} / 19.83 \right| = 0.2\%$ (相対）

直示天秤

機械の表示を信頼すれば、0.1 mgの桁まで読めるので絶対誤差≦0.05 mgと解釈される。風袋のみと風袋＋モノの２回の測定で1つのデータが得られるから絶対誤差≦0.1 mgとなる。

演習問題：　一次標準物質の秤量の際、時計皿の質量は17.2346 g、時計皿＋試料の質量は18.1023 gであった。このとき、試料の質量の絶対誤差ならびに相対誤差を見積もりなさい。

$18.1023 - 17.2346 = 0.8677$ (g)

誤差の合成の基本式①例１のパターン

$A = x_1 + x_2 - x_3 \cdots\cdots + x_n$　　　　$|\Delta A| \leqq \Sigma |\Delta x_i|$

$\Delta x_i = 0.00005$ (g) $= 0.05$ (mg)

$\Sigma |\Delta x_i| = 0.00005 + 0.00005 = 0.0001$ (g)

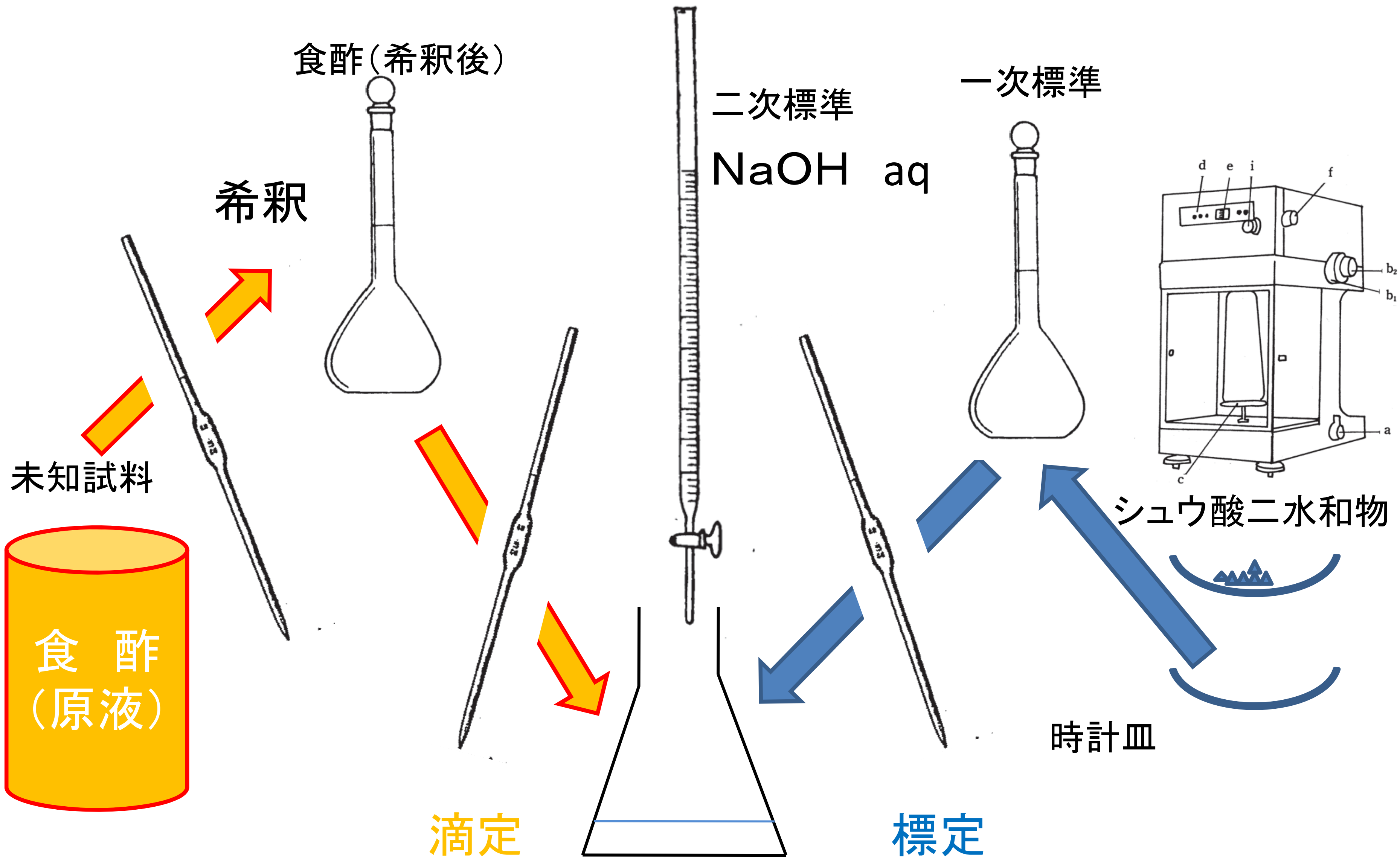
$= 0.1$ mg

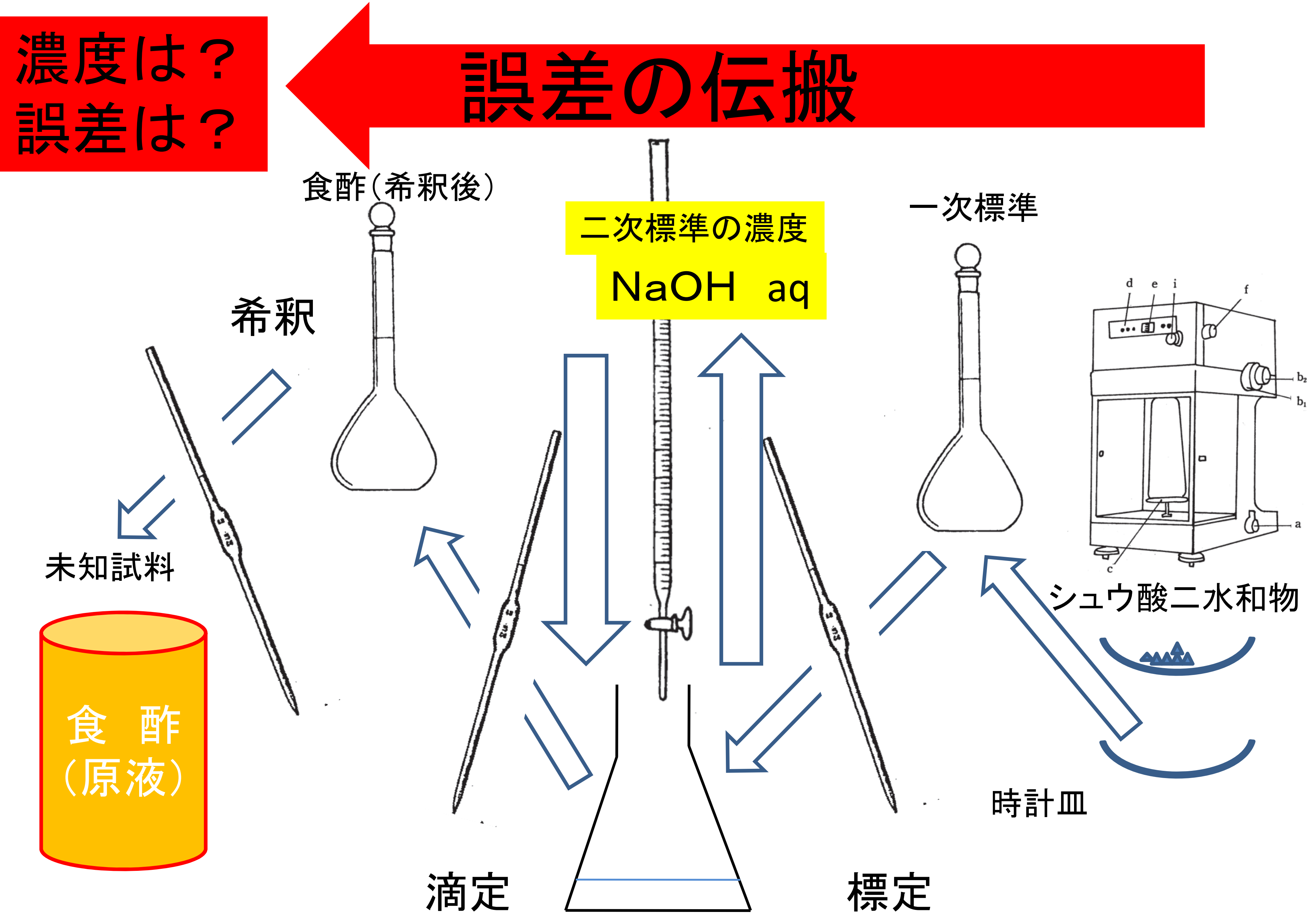
食酢中の酢酸の定量

食酢をホールピペットとメスフラスコを用いて正確に5 倍または10 倍に希釈し、標定済みの0.1N NaOH を用いてフェノールフタレインを指示薬として滴定し、食酢中の酢酸の濃度を求めよ。食酢中の酸はすべて酢酸であるものとし、食酢および酢酸溶液の密度を1.05 として質量% で示せ。

注意：1.05の値の誤差は考慮しなくてよい

中和滴定：食酢の定量





濃度は？
誤差は？
誤差の伝搬
食酢（希釈後）
二次標準の濃度
NaOH aq
一次標準
希釈
未知試料
食 酢
（原液）
シュウ酸二水和物
時計皿
滴定
標定