誤差の話

2014.4.24.

内容

☆誤差の話

★正確さ・精密さ・精度

測定値の精確さあるいは不確かさをめぐっては、品質工学の長足の進歩なども背景に、この２０年余りの間にさまざまな概念の整理が行われてきた。しかし「真なるもの」をめぐる哲学的な立場もかかわって、今日でも用語をめぐって JIS の中にさえ混乱がある。ここでは基本的な概念である正確さ trueness、精密さ precision、精度 accuracy に関わって、まず用語について整理しておこう（主に JIS 8103 計測用語に準拠する）。

測定値の不確かさを議論する際、まず何を基準に取るかが問題になる。有限回の測定で得られる標本平均 $\bar{x}$ を基準に取り、測定値との差を取ったもの $x-\bar{x}$ を残差 residual、無限回の測定で得られる母平均 μ を基準に取った差 $x-\mu$を偏差 deviation と呼ぶ。不確かさは単に測定値のばらつきだけを問題にするものではない。真の値[*] true value との差も不確かさに含まれる。真の値を t とする時、真の値と測定値の差 $x-t$ を誤差 error、真の値と母平均の差$\mu-t$ をかたより bias と呼ぶ。

一般に「誤差が大きい」として認識される測定値のばらつき dispersion の大きさは、偏差（あるいは残差）のばらつきに相当する。そこで誤差をさらに偶然誤差 random error（偏差を構成する成分）と系統誤差 systematic error（かたよりを構成する成分）に分け、偶然誤差を単に誤差とすることも多い。ばらつきの大きさは標準偏差で評価される。

かたより（バイアス）と偏差あるいは残差に関わって、測定の不確かさを語る以下の３つの概念が定義される。

(a) **正確さ**[†] trueness

かたよりが小さいこと。（つまり母平均が真の値に近いこと。以前、これを accuracy と呼んでいたことがある）

---

[*] JIS Z8402-1（測定方法及び測定結果の精確さ（真度及び精度）−第 1 部：一般的な原理及び定義。ISO5725-1 と対応する）では「採択された参照値 accepted reference value」と呼ばれる。対象によっては真の値が母平均に等しいとされることもある。

[†] JIS Z 8101-2（統計−用語と記号−第 2 部：統計的品質管理用語）及び JIS Z 8402-1 では「真度，正確さ」。

(b) **精密さ、精密度** [*] precision

測定値のばらつきの程度。標準偏差の大きさに相当する。

(c) **精度** [†] accuracy

測定結果の正確さと精密さを含めた、測定量の真の値との一致の度合い。

補正 correction は、正確さを期すために行われる（系統誤差を打ち消すために行われる）措置である。

またよくしばしば用いられる「再現性」という言葉について、「繰返し性」repeatability（同一の測定条件下で行われた、繰返し測定結果の間の一致の度合い）と「再現性」reproducibility（測定条件を変更して行われた、測定結果の間の一致の度合い）は区別して議論されることに注意する。ここで測定条件には測定原理や測定法、測定者なども含む。

★不確かさの表示

たいていの場合、偶然誤差には多くの要因が加減されることで寄与し、正規分布で示される確率法則に支配される [‡]。特に独立な何回かの測定の平均値（標本平均）は正規分布に従うものと考えてよい（中心極限定理）。正規分布に従うとすれば、N 回の測定から得られる標本標準偏差 s の標準偏差はおよそ $\sqrt{2/N}\,s$ 程度になる。つまりたかだか１０回程度の測定からえられる標本標準偏差には数十%の不確かさが存在するので、あまりに詳細な数値をあげつらうのは意味がない。

かたよりのない（正しく補正を行った）測定値に不確定さを加味して表示する際には、測定値の標本平均 $\bar{x}$ と標本標準偏差 s を用いてよく $\bar{x} \pm ns$ という表示が用いられる。化学では $n = 1$ と取ることが多いが、分野によっては $n = 2$ をとる流儀などもあり、紛らわしい場合には明記しておいた方がよい（n = 2 は有意水準 5 %相当）。よりコンパクトに表示する場合には、たとえば 3.664±0.015 を 3.664(15)と表記することもある。なお標本分散の母平均は分散に等しい$\langle s^2 \rangle = \sigma^2$ が、標本標準偏差の母平均は一般に標準偏差にならないので精密な議論の際には注意する$\langle s \rangle \neq \sigma$。平均$\mu$、標準偏差$\sigma$の正規分布に従うならば、測定値の 50 %は$\mu \pm 0.674\,\sigma$ の範囲に入ることになる。この 0.674σを公算誤差 [§] と呼ぶことがある。

なお場合によっては標準偏差があらかじめ推定可能なことがある (GUM 文書 [**] で type B と呼ばれる類型)。こうした場合についてはその根拠を明示しておく。

★誤差のモデル

測定値にどのように誤差が関わってくるか、以降考えるモデルをはっきりさせておこう。一連の N 回の測定値 x_i（i = 1, 2, ..., N）が、真の値 t からかたより（バイアス）をもった分散σ^2のランダム変数であり、次のように表し

$$x = t + (\mu - t) + \delta x$$

---

[*] JIS Z 8101-2 では「精度，精密度，精密さ」、JIS Z 8402-1 では「精度」。

[†] JIS Z 8101-2 では「精確さ，総合精度」、JIS Z 8402-1 では「精確さ」。

[‡] 最尤値が平均値と一致するという立場から正規分布を導く流儀もある。そうした流儀では「誤差の三公理」（正負の誤差の起こる確率は等しく、絶対値の大きい誤差は現れにくく、ある程度以上大きな誤差は実質上起こらない）を重要視する。

[§] 「公算」は今はあまり使われないが確率のこと。現在でも「合格の公算が大きい」といった風に、日常語の中で使用されている。かつては確率論を公算論と呼んだ時代もある。

[**] 国際度量衡局の文書 “Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement” JCGM 100:2008。

偏差δxは次の関係を満たす正規分布に従うランダム変数であるとする。

$\langle \delta x \rangle = 0$、$\langle (\delta x)^2 \rangle = \langle\langle x^2 \rangle\rangle = \sigma^2$

またかたより$\mu - t$と偏差δxが測定値（あるいは真の値）に比して十分小さい

$|\mu - t| << |x|$、$|\delta x| << |x|$

ものとして考える。すると測定値 x についての比較的ゆっくり変化する関数 $f(x)$について、$f(x)$の導関数を $f'(x)$とすると次の関係が成り立つ

$f(x) = f(t) + f'(t)\ [(\mu - t) + \delta x]$

$\langle f(x) \rangle = \langle f(t) \rangle + f'(t)\ (\mu - t)$

$\langle\langle (f(x))^2 \rangle\rangle = f'(t)^2\ \sigma^2$

たとえば $f(x) = \ln x$ であれば

$\langle \ln x \rangle = \ln t + (\mu - t)/t$

$\langle\langle (\ln x)^2 \rangle\rangle = \sigma^2/t^2$

より、$\ln x$ のかたよりは、真の値 t に対する相対的なかたよりに、$\ln x$ の標準偏差は真の値 t に対する相対的な標準偏差$\sigma/|t|$に対応する。

★誤差の伝播則

いくつかの独立な測定値の関数としてある量 z が与えられ、測定値の不確かさが小さければ、z のかたより（バイアス）はそれぞれの測定値のかたよりの和、分散はそれぞれの測定値の分散の和の形で表現できる。簡単のため z が２変数 x と y の関数 $z(x, y)$である場合を考えよう。前節でも述べたように z のかたよりの平均は

$\langle z - t_z \rangle = (\partial z/\partial x)\ (\mu_x - t_x) + (\partial z/\partial y)\ (\mu_y - t_y)$

分散$\sigma_z^2 = \langle\langle z^2 \rangle\rangle$は次式のように$x$と$y$の分散の和の形で表わされる（$x$と$y$が独立なので共分散$\langle\langle xy \rangle\rangle$が 0 になる）：

$$
\begin{aligned}
\langle\langle z^2 \rangle\rangle &= \langle\langle (\langle z \rangle + \delta z)^2 \rangle\rangle = \langle\langle (\delta z)^2 \rangle\rangle \\
&= \langle\langle ((\partial z/\partial x)\ \delta x + (\partial z/\partial y)\ \delta y)^2 \rangle\rangle \\
&= (\partial z/\partial x)^2\ \langle\langle x^2 \rangle\rangle + 2(\partial z/\partial x)\ (\partial z/\partial y)\ \langle\langle xy \rangle\rangle + (\partial z/\partial y)^2\ \langle\langle y^2 \rangle\rangle \\
&= (\partial z/\partial x)^2\ \langle\langle x^2 \rangle\rangle + (\partial z/\partial y)^2\ \langle\langle y^2 \rangle\rangle
\end{aligned}
$$

多変数の場合にも容易に拡張でき、いくつかの独立な観測値 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ からある値 $z = f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ を求める時、z の分散は次式で与えられる

$$\langle\langle z^2 \rangle\rangle = \sum_i (\partial f/\partial x_i)^2\ \langle\langle x_i^2 \rangle\rangle$$

これを誤差の伝播則 law of error propagation と呼ぶ。

たとえば z が２つの物理量の積 $z = xy$ で表される場合には（分散をσ^2の形で表記）

$\sigma_z^2 = y^2\ \sigma_x^2 + x^2\ \sigma_y^2$

つまり

$$\frac{\sigma_z^2}{z^2} = \frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2}$$

が成立して、z の相対誤差$\delta z/z$ の分散は、x と y それぞれの相対誤差の分散の和になる。同様の関係は $z = x/y$ という除算についても成立し、有効数字の乗除計算の基礎となる。

★測定の際の注意点 —— 独立でかたよりのない測定の実現

測定値のばらつきについては統計的な取り扱いを用いて、あいまいさのない形で処理することが可能である。一方、かたより（バイアス。真の値と測定値の母平均の差$\mu - t$）については個々のケースについて慎重な検討が求められ、ややもすれば恣意的になってしまう。このため測定に当たっては、少々不確かさが大きくなっても、かたよりのない測定を目指すのが原則である。また統計的な取り扱いを実現する上で、個々の測定ができるだけ独立に行われることが望ましい。

例えば物差しでカードの幅を測る際、カードの一端を物差しの切りの良い目盛りに当てるのは好ましくない。最小目盛りの 1/10 まで読み取るわけだが、一般に目盛りの位置の視認にはかたよりが生じることが知られている。たとえば物差しの最小目盛りを 1 mm とすると、0.5 mm の読み取りにはほとんどかたよりが生じないが、人によっては、0.3 mm 付近の読み取りに–0.05 mm、0.7 mm 付近の読み取りに+0.05 mm のかたよりが生じることは十分ありうる。したがってカードの一端を切りの良い目盛りに合わせ、寸法を読み取ったとすると、全体として 0.5 mm 近傍の数値の出現頻度は下がるであろう。こうしたかたよりはそれ自体は小さいものだが、こうした測定をいくつものパーツについて積み重ね、大きな構造体を構成する段になると、無視できないかたよりとなり得る。したがって最初物差しをカードに当てる時、切りの良い位置に持っていこうなどと考えず、ある程度でたらめに物差しを当てて、カードの両端に対応する目盛りを 1/10 まで読み取って差を取る。こうすることで、測定値のばらつきは $\sqrt{2}$ 倍になるが、かたよりをなくす方が望ましいのである。

同様のことは滴定の際のビュレットの目盛りの読み取りにも言える。最初にビュレットの切りの良い目盛りにメニスカスを合わせて滴定を行った方が、読み取りの誤差を小さくできるように思えるし、それを推奨する流派さえ存在する。しかしそれは滴定値のばらつきを小さくすることには貢献しても、滴定値にかたよりをもたらすので推奨はできない。

★容量分析に見る誤差

実際の測定に当たっては、かたよりを避けることができない場合が多いが、それをできるだけ打ち消す努力が払われている。その端的な例として酸塩基滴定の実験を考えよう。話を具体的にするために 0.1 mol/L 塩酸の標定を、0.0498 mol/L のシュウ酸溶液を標準物質にして、BTB を指示薬に 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いて行なったとしよう。シュウ酸溶液、塩酸はそれぞれ同じ 10 mL のピペットを用いて精確に採取し、シュウ酸については 10.14 mL、塩酸については 9.78 mL の滴定値を得たとする。ここから得られる塩酸濃度の誤差を、ピペットの誤差と滴定の終点の判定にともなう誤差から考えてみる。

まずピペットの誤差として、ここでは典型的な値として、このピペットで採取する溶液の量のかたよりが–0.015 mL（採取する溶液量 9.985 mL）で標準偏差が 0.006 mL であったとしよう。

次に滴定操作における当量点の誤差を考える。かりに常に 1 滴 0.04 mL ずつ滴下していったものとしよう。指示薬の変色が十分鋭敏であれば、滴下後少しでも当量点 V_e を超えれば滴定終点 V_t として判定されることになる。したがってこの場合、実験的に求められる滴定終点と当量点の差 $V_t - V_e$ は、0 から 0.04 mL の間に均一に分布するランダム変数と考えることができ、その平均は 0.02 mL、分散は $0.02^2/3$ mL^2 である。つまり滴定値のかたよりは $V_t - V_e = 0.02$ mL、標準偏差は 0.012 mL である。もし 1 滴ずつではなく半滴ずつ滴下しておれば、かたより、標準偏差はこの半分になる。

さてこの標定実験では、塩酸の濃度 c_{HCl} は、水酸化ナトリウム溶液によるシュウ酸溶液の滴定値 v_{Ox} と塩酸の滴定値 v_{HCl} から次の式で求めることができる。

$$c_{\mathrm{HCl}} = \frac{2V_{\mathrm{ox}}}{V_{\mathrm{HCl}}} \frac{v_{\mathrm{HCl}}}{v_{\mathrm{ox}}} c_{\mathrm{ox}}$$

ここで V_{Ox}、V_{HCl} はそれぞれピペットで採取したシュウ酸、塩酸の体積、c_{ox} はシュウ酸溶液の濃度である。

まず両辺の対数を取って、それぞれの項のかたよりと分散を評価してみよう。まずかたよりは次のようになる（上つき°はそれぞれの値の真の値を表すものとする）:

$$\langle c_{\mathrm{HCl}} - c^\circ{}_{\mathrm{HCl}} \rangle / c^\circ{}_{\mathrm{HCl}} = \langle V_{\mathrm{ox}} - V^\circ{}_{\mathrm{ox}} \rangle / V^\circ{}_{\mathrm{ox}} - \langle V_{\mathrm{HCl}} - V^\circ{}_{\mathrm{HCl}} \rangle / V^\circ{}_{\mathrm{HCl}} + \langle v_{\mathrm{HCl}} - v^\circ{}_{\mathrm{HCl}} \rangle / v^\circ{}_{\mathrm{HCl}} - \langle v_{\mathrm{ox}} - v^\circ{}_{\mathrm{ox}} \rangle / v^\circ{}_{\mathrm{ox}}$$

同じピペットを使っているので $\langle V_{\mathrm{ox}} - V^\circ{}_{\mathrm{ox}} \rangle / V^\circ{}_{\mathrm{ox}} = \langle V_{\mathrm{HCl}} - V^\circ{}_{\mathrm{HCl}} \rangle / V^\circ{}_{\mathrm{HCl}}$ である。また塩酸とシュウ酸で終点の判定にともなうかたよりは等しい $\langle v_{\mathrm{HCl}} - v^\circ{}_{\mathrm{HCl}} \rangle = \langle v_{\mathrm{ox}} - v^\circ{}_{\mathrm{ox}} \rangle$ と考えられるから、得られる塩酸濃度のかたよりは

$$\langle c_{\mathrm{HCl}} - c^\circ{}_{\mathrm{HCl}} \rangle / c^\circ{}_{\mathrm{HCl}} = \langle v_{\mathrm{HCl}} - v^\circ{}_{\mathrm{HCl}} \rangle (1/v^\circ{}_{\mathrm{HCl}} - 1/v^\circ{}_{\mathrm{ox}})$$

ここで $v^\circ{}_{\mathrm{ox}} = 10.14\ \mathrm{mL} \approx 9.78\ \mathrm{mL} = v^\circ{}_{\mathrm{HCl}}$ なので、最終的に塩酸濃度のかたよりは

$$\langle c_{\mathrm{HCl}} - c^\circ{}_{\mathrm{HCl}} \rangle / c^\circ{}_{\mathrm{HCl}} \approx 0$$

である。分散は次式で評価される。

$$\langle\langle c_{\mathrm{HCl}}{}^2 \rangle\rangle / c^\circ{}_{\mathrm{HCl}}{}^2 = \langle\langle V_{\mathrm{ox}}{}^2 \rangle\rangle / V^\circ{}_{\mathrm{ox}}{}^2 + \langle\langle V_{\mathrm{HCl}}{}^2 \rangle\rangle / V^\circ{}_{\mathrm{HCl}}{}^2 + \langle\langle v_{\mathrm{HCl}}{}^2 \rangle\rangle / v^\circ{}_{\mathrm{HCl}}{}^2 + \langle\langle v_{\mathrm{ox}}{}^2 \rangle\rangle / v^\circ{}_{\mathrm{ox}}{}^2$$

$$\approx [(0.006\ \mathrm{mL})^2 + (0.006\ \mathrm{mL})^2 + (0.02^2/3)\ \mathrm{mL}^2 + (0.02^2/3)\ \mathrm{mL}^2]/(10\ \mathrm{mL})^2 = 3.4\times10^{-6}$$

したがって塩酸濃度は 0.0961 mol/L で標準偏差は $(0.0961\ \mathrm{mol/L})\times1.8\times10^{-3} = 0.0002\ \mathrm{mol/L}$ と評価される。

このかたよりと分散の評価から、ほぼ同じスケールの濃度・容量の実験を行うことで、かたよりが除かれていることが分かるだろう。標定操作を行わず、１回の滴定操作で濃度を決めるのは、ばらつきを小さくすることにはなっても、かたよりを生むので専門的にはあまり好まれないのである。

問題

学生番号＿＿＿＿＿＿＿＿　　氏名＿＿＿＿＿＿＿＿

☆JIS 規格に定められているホールピペットの許容誤差は、ピペットの容量が 10 mL であれば 0.02 mL、20 mL であれば 0.03 mL である（JIS R3505）。市販の 10 mL ピペットを２回用いて 20 mL 測り取るのと、20 mL のピペットを用い１回で測り取るのとでは、誤差はどちらが大きいだろうか。
