

- (1) 円筒の直径と円周から、円周率を 3.1423 と求めた。円周率は 3.1416 である。絶対誤差および相対誤差を求めよ。

$$\text{絶対誤差 } |3.1423| - |3.1416| = 0.0007$$

$$\text{相対誤差 } (-0.001 / 3.1416) \times 100 = 0.02 \%$$

- (2) グルタミン酸センサーを用いて脳内のグルタミン酸の放出量を求め、(85, 88, 80, 93 $\mu\text{g/dl}$) の結果を得た。95 % 信頼限界を求めよ。

平均値 86 $\mu\text{g/dl}$ (末尾が 5 の時の四捨五入のルールを適用)

$$\text{標準偏差 } (x_i - \bar{x})^2 = 89 \text{ なので、} \sqrt{89/(4-1)} = \sqrt{29.7} \mu\text{g/dl} (= 5.5 \mu\text{g/dl})$$

t 値 自由度 $4-1=3$ の時の t 値は 3.18

$$95\% \text{信頼限界は } X = 86 \pm \frac{3.18 \times \sqrt{29.7}}{\sqrt{4}} = 86 \pm 1.6\sqrt{29.7} \mu\text{g/dl} (= 87 \pm 9 \mu\text{g/dl}) \text{ (有効数字に注意)}$$

- (3) 次の値の有効数字はそれぞれ何桁か解答せよ。(a) 9.274×10^{-24} , (b) 0.0097×10^{-21} , (c) 0.972×10^{-23}

(a) 4 桁 (b) 2 桁 (c) 3 桁

- (4) 以下の値をカッコ内の桁数の有効数字で、指数を用いて表せ。(後から配布した四捨五入の方法に注意)

(a) セルシウス温度 0 度 : 273.5 K (有効数字 3 桁), (b) 真空中の光速 : 299,792,458 m/s (有効数字 8 桁)

(a) 274 K (b) $2.9979246 \times 10^{10} \text{ m/s}$

(注 : (a) は元々、(a) セルシウス温度 0 度 : 273.15 K (有効数字 4 桁) のつもりでした。演習中の 0°C の定義は間違っています。また、(b) も元々有効数字 7 桁で $2.997924 \times 10^{10} \text{ m/s}$ を答えてもらうつもりでした。色々と問題の不備で申し訳ありません)

- (5) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の式量を、有効数字に注意して求めよ。ただし、各々の原子量は Fe: 55.8, O: 16.00, H: 1.008 とする。

式量 89.8 (足し算の有効数字を参照)

- (6) 以下の計算の答えを、有効数字が意味を持つ、最大の桁まで求めよ。

(a) $3.0 \times 10^{-3} \text{ M HCl}$ 溶液の pH, (b) 4.00 の常用対数値, (c) $\log x = -3.50$

(a) 2.52 (対数の有効数字を参照)

(b) $\log(4.00) = 0.602$ (3 桁)

$$(c) 10^{-3.50} = 10^{0.5} \times 10^{-3} = 3.16 \times 10^{-3} (= \sqrt{10} \times 10^{-3})$$

- (7) 水の溶存酸素濃度測定を行った結果、(5.05, 4.96, 5.41, 4.81 $\text{mg-O}_2/\text{L}$) の測定値が得られた。棄却可能な値があるかどうか検討し、手順も含めて解答せよ。

大きさの順に並べる 5.41, 5.05, 4.96, 4.81 $\rightarrow$ 5.41 が隣接値と最も離れている

$$Q \text{ 値を求める。 } Q = \frac{|5.41 - 5.05|}{|5.41 - 4.81|} = 0.600$$

$n=4$ の場合の極限值を求める。表からは 1.05 (元論文の極限值はこの値ではないようですが、使い方だけ押さえてもらえれば良いです)

Q 値が極限值より小さいので、この値は棄却しなくて良い。

(8) 誤差の伝播を考慮し、以下の計算結果として生じる標準偏差を求めよ。

(a) $(12.4 \pm 0.2) - (2.86 \pm 0.03)$,

分散は、 $0.2^2 + 0.03^2 = 0.0409$

標準偏差は 0.20 だが、 $12.4 - 2.86$ の有効数字は小数点以下一桁目に曖昧さが残るので、0.2

(b) $\frac{(560 \pm 2) \times (44 \pm 5)}{35 \pm 2}$,

相対的分散は、 $(2/560)^2 + (5/44)^2 + (2/35)^2 = 0.0162$

絶対的分散は、これに $(560 \times 44 / 35)^2$ をかけて 89.6

$560 \times 44 / 35 = 704 = 7.0 \times 10^2$ なので、結果として $(7.0 \pm 0.9) \times 10^2$

(c) 底面の半径 $r = 5.0 \pm 0.2$ cm, 高さ $h = 6.0 \pm 0.3$ cm の円錐の体積

かけ算の誤差の伝播を応用。

円錐の体積は $\frac{1}{3}\pi r^2 h$ なので、誤差の相対的分散は $(0.2/5.0)^2 + (0.2/5.0)^2 + (0.3/6.0)^2 = 0.0057$

体積部分は $\pi \times 5.0^2 \times 6.0 / 3 = 157.0\cdots = 1.6 \times 10^2$

絶対的分散は、 $0.0057 \times 157.0^2 = 140.6\cdots$

絶対的標準偏差はおおよそ 11.859...だが、有効数字に注意して、 $(1.6 \pm 0.1) \times 10^2$

(9) 標準試料中の Fe の保証値（標準なので、真の値としてよい）は 100.0 ppm である。この標準試料を用いて実験室の分析装置で測定したところ、5 回の分析に対して平均値 102.5 ppm, 標準偏差 1.7 ppm という結果が得られた。分析値は保証値と一致しているとしてよいか、95%水準における t 検定により判定せよ。

真の値がわかっている時の t 検定の式を利用。

$$t = (\bar{x} - X) \frac{\sqrt{N}}{s} = |(102.5 - 100.0)| \frac{\sqrt{5}}{1.7} = 2.94$$

自由度は $5 - 1 = 4$ なので、その場合の 95 %信頼水準の t_0 は 2.776（判定にどのような数値を使用したのかを明記すること）。よってこの測定値は、有意に保証値からずれている（つまり、装置に異常があったり、測定者が何らかのミスをしている可能性が高い）。

(10) 排水中の金属元素を 2 種類の方法で定量したところ、以下の結果を得た。

A 法：(20.3, 18.9, 21.4, 18.0, 19.2, 22.8 mg/L)

B 法：(22.0, 18.4, 17.0, 17.8, 16.8, 22.6 mg/L)

二つの方法の平均値間に有意な差はあるか検討せよ。

(プールド標準偏差がどの範囲にあるか概算で見積もり、 t が最大 or 最小でもどの程度になるかから、 t_0 との比較が可能)

まず F 検定を行い、 t 検定の前提条件である等分散が満たされているかどうか確認。

A 法の平均値 20.1 誤差の 2 乗和 15.68 分散 $15.68 / 5 = 3.136$ (標準偏差 ~ 1.8)

B 法の平均値 19.1 誤差の 2 乗和 38.54 分散 $38.54 / 5 = 7.708$ (標準偏差 ~ 2.8)

各々の分散から、 $F = 5.728 / 3.136 = 2.45$

各々自由度は 5 なので、95 %信頼水準の F_0 は 5.05 のため、この 2 つのデータ群の精密さには有意な差はない（ので、平均値間に有意な差があるかどうかの検討をすることに意味がある）。

プールド標準偏差を求めると、

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{(N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}} = \sqrt{\frac{5 \times 7.708 + 5 \times 3.136}{6 + 6 - 2}} \sim 2.3$$

よって t は

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sigma_p} \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}} = \frac{|19.1 - 20.1|}{2.3} \sqrt{\frac{6 \times 6}{6 + 6}} = 0.74 \dots$$

このときの自由度は $6 + 6 - 2 = 10$ なので、95 %信頼水準の t_0 は 2.228。よってこれらの測定法から得られる平均値には有意な差はない（どちらの方法を用いても同じように測定が可能である）。