

高温における酸化物系の速度パラメータを 求める方法と近似式の適用性*

井上博文** 世良田勝彦***
徳田昌則** 大谷正康**

Hirobumi Inoue, Katsuhiko Serata, Masanori Tokuda and Masayasu Ohtani :
Determination of Kinetic Parameters for the Oxide Systems at High Temperature.

New analytical method for the study of electrochemical kinetics has been applied to the slag-metal system at high temperature.

By comparing with previous analytical methods for the electrode reaction, this method has shown that the phenomena in the electrode reaction at the slag-metal interface are more accurately and reasonably interpreted.

By analyzing current-time curves obtained by the potential step method, kinetic parameters were derived from an exact solution of the electrode kinetic equation using Deming's least squares method.

(Received September 14, 1974)

I. 緒 言

近年、高温における酸化物系に定電位パルスを与えて電流値の時間変化を観測し、反応機構や界面構造を解析する試みがなされている⁽¹⁾。解析にあたっては、特定の反応モデルについて解かれた厳密解を基礎に、測定条件を適当に選択して解析に便利な近似式を導きこれを採用している。したがって、解析の正当性は立脚した反応モデルが反応系の特性を十分反映しているかどうか、および測定条件が近似式の適用条件を満足しているかどうか依存している。ところが近似式の適用条件を検討する過程では、事実上未知の速度パラメータをあらかじめ推測しなければならないが、高温における酸化物系での速度論的研究は比較的新しく、近似式に含まれる速度パラメータの概略値を推測することは非常に困難である。本報告は近似式を用いることから生ずる制約あるいは危険性を避ける方法として厳密解を直接用いて解析する方法を開発し、従来の近似式を用いた解析法と比較検討を行い、あわせて近似条件が高温の酸化物系でどのような測定上の制約としてあらわれるか検討したものである。

II. 基礎的事項

電極反応が式(1)であらわされ、電荷移動過程と物質移動過程の混合律速で進行する時、過電圧 η と電流値 $i(t)$ と時間 t の関係は式(2)で示される⁽²⁾。

$$S_r \rightleftharpoons S_0 + ne \quad (1)$$

$$i(t) = i(0) \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{t}) \quad (2)$$

$$i(0) = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (2-a)$$

$$\lambda = \frac{i_0}{n F} \left\{ \frac{1}{C_r \sqrt{D_r}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) + \frac{1}{C_0 \sqrt{D_0}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (2-b)$$

ここで、 i_0 は交換電流密度、 α は遷移係数、 C_r 、 C_0 はそれぞれ S_r 、 S_0 の沖合濃度、 D_r 、 D_0 はそれぞれ S_r 、 S_0 の拡散係数であり、他は一般的表示に従った。

$i(0)$ は時間 $t \rightarrow 0$ に外挿した時の物質移動過程の影響を本質的に含まない電流値であり、一方 λ は物質移動過程の寄与の大きさを示すパラメータである。 $i(0)$ 、 λ のいずれも過電圧 η のみの関数で、 t に依存しないから定電位法を用いる時には $i(0)$ 、 λ は定数となる。

したがって非定常定電位法の測定では求めた $i(t)$ から $i(0)$ 、 λ を得、さらに $i(0)$ 、 λ と η の関係から反応と物質移動の速度パラメータを求める解析を行う。この解析にあたって従来は測定時間領域の速い時間帯と遅い時間帯のそれぞれについて以下の近似式が用いられてきた。

(i) 速い時間帯 ($\lambda \sqrt{t} \ll 1$ の時)

$$i(t) = i(0) \left\{ 1 - 2 \left(\frac{\lambda}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \right) \right\} \quad (3)$$

(ii) 遅い時間帯 ($\lambda \sqrt{t} \gg 1$ の時)

$$i(t) = \frac{i(0)}{\pi \lambda} \left(\frac{1}{\sqrt{t}} \right) \quad (4)$$

** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学選鉱製錬研究所、現在：東北金属工業株式会社 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai, Present address: Tohoku Metal Industries, Ltd., Sendai)

* 高温における酸化物系の電気化学的研究 (第1報)

III. 厳密解による解析法

式(2)の近似式である式(3), (4)を用いる解析には後述するような制約や危険性が考えられ, これを避けるために著者らは厳密解である式(2)を直接用いて解析する方法を開発した.

この方法は時間 t および電流 $i(t)$ のいずれの観測値にも誤差を伴う場合の観測値を式(2)であらわされる曲線にあてはめるために, 最小二乗法の原理に基づく Deming の方法⁽³⁾を採用したものであり, 以後 Deming's Least Squares Method の頭文字をとって DLS と呼称する.

いま時間および電流の n 組の観測値 (t_j, i_j) が与えられたとき, これらの観測値を最も良く満足するように, 式(2)のパラメータ $i(0)$ および λ を調整するためには, あらかじめ λ および $i(0)$ の近似値を与えることが必要である. しかしすでに述べたように $\lambda, i(0)$ を推測することは困難であるため, つぎのようにしてこれらのパラメータの近似値を求めた.

時間および電流の n 組の観測値 (t_j, i_j) を与えたとき, λ を適当な間隔で変化させ, その各々の λ における $i(0)_j$ を計算し, $i(0)_j$ の平均値を $\bar{i}(0)$ とする. λ の間隔と変化の範囲はそれぞれの系で最も適当な値が考えられるはずであるが, 計算の手数と測定値の誤差から著者らは試行錯誤的に λ の範囲を $0.1 \sim 100$ までとし, λ の間隔 $\Delta\lambda$ は 0.1 とした. このようにして求めた平均値 $\bar{i}(0)$ と, 各々の j における $i(0)_j$ との差が平均値の 10% 以内であるときの平均値 $\bar{i}(0)$ ならびにそのときの λ の値をそれぞれ $i(0)$ と λ の近似値とする. 以下付録に示した Deming の最小二乗法により調整し, 観測値を最も良く満足するような $\lambda, i(0)$

を求める. 以上のように厳密解である式(2)より直接パラメータを決定する DLS のフロートを Fig.1 に示す. 計算にはデジタル電子計算機 NEAC 2200 シリーズモデル 700(東北大学大型計算機センター)を使用した. 著者らは $i(0)$ および λ の近似値を決定するにあたって Fig.1 に示すように

$$|i(0)_j - \bar{i}(0)| \leq 0.1 \bar{i}(0) \tag{5}$$

の条件を満足する場合に λ と $\bar{i}(0)$ を近似値としたが, この条件をさらに厳密にすれば, 条件を満足する λ が存在するか否かにより観測値 (t_j, i_j) が本質的に式(2)であらわすことの出来る系であるか否かの検討が可能である.

しかし, この段階でその検討を行うためには λ の間隔 $\Delta\lambda$ が十分小さくなければならないため, ここでは比較的ゆるい条件として式(5)を選択した. 一般に, DLS はいかなる観測値に対しても曲線をあてはめることが原理的に可能であるため, 観測値の与え方いかんによっては, 本質的に式(2)で表わすことのできない系でもその観測値を式(2)にあてはめて $i(0)$ および λ を与える危険性がある.

したがって, DLS による解析の妥当性を検討するために式(2)に適当な $i(0)$ ($=163.0 \text{ mA/cm}^2$) および λ ($=5.54 \text{ sec}^{-1/2}$) を代入して算出した (t_j, i_j) より $i-t$ 曲線を描き, 時間間隔 Δt の異なった (t_j, i_j) を読み取り, DLS によって $i(0)$ および λ を求めた結果を Table 1 に示す. Table 1 より

Table 1 Kinetic parameters, $i(0)$ and λ , analyzed by DLS using calculated values, $(t_j, i_j)^*$, at $i(0) = 163.0 \text{ mA/cm}^2$ and $\lambda = 5.54 \text{ sec}^{-1/2}$.

Δt (m sec)**	$i(0)$ (mA/cm ²)	λ (sec ^{-1/2})
10	163.2	5.52
20	160.4	5.41
30	155.0	5.14
50	158.3	5.29
100	149.3	4.95

* $j=1, 2, \dots, 5$ ** $\Delta t = t_j - t_{j-1}$

$\Delta t = 10 \text{ msec}$ すなわち $0 \sim 50 \text{ msec}$ までの (t_j, i_j) を用いて解析した場合に最もよく $i(0)$ および λ が本来の与えた $i(0)$ および λ と合っている. このことから曲線の形状を忠実に再現するような観測値を与えて解析しなければならないことが分る. DLS による解析にもこのような観測時間帯の影響が出て来るが, この点は式(5)の条件をさらに厳しくし, $\Delta\lambda$ や Δt のきざみを小さくすることにより改善される. しかし, 実際の観測値の解析では測定上の制約や読み取り誤差が観測値に含まれているため, 式(5)の条件や Δt を際限なく厳しくすることは疑問である. Table 1 では $t=0 \sim 500 \text{ msec}$ の範囲のどの時間帯の観測値でも DLS を用いることにより, 約 10% 以内の精度で $i(0), \lambda$ を求めることが可能であることがわかる.

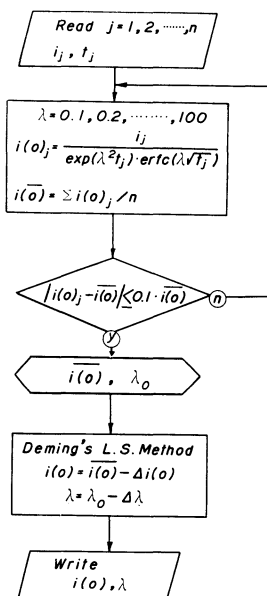


Fig.1 Determination of kinetic parameters by Deming's least squares method.

IV. 考 察

1. 近似式の適用例と問題点

(1) 速い時間帯

近似式(3)を用いて解析を行っている桜谷, 江見ら⁽⁴⁾の測定例を Fig.2 に示した. Fig.2 から明らかなように式(3)に従って \sqrt{t} に対して $i(t)$ が直線を示すのは測定範囲のきわめて狭い領域である. 桜谷らは 100 μ sec 前後の時間範囲の直線部分を外挿して $i(0)$ を求めている. また Fig.2 より \sqrt{t} に対して直線をあてはめた部分より遅い時間帯では近似式からずれることが, また一方速い時間帯でも電極-スラグ界面での電気二重層充電電流の影響のため近似式から大きくずれることがわかる. このように近似式

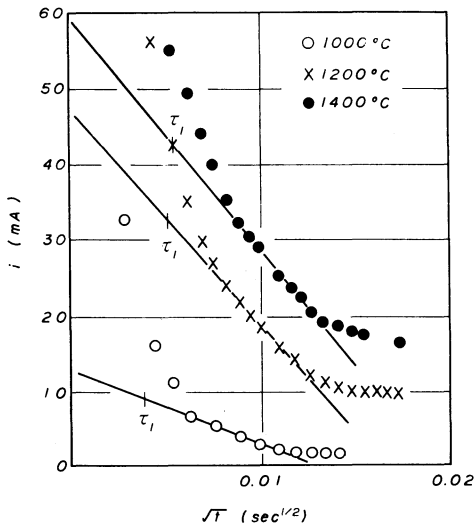


Fig.2 Plot of current density against the square root of time obtained by the potential step method in the molten $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ system; electrode Pt, atmosphere Ar (obtained by Sakuraya and Emi⁽⁴⁾).

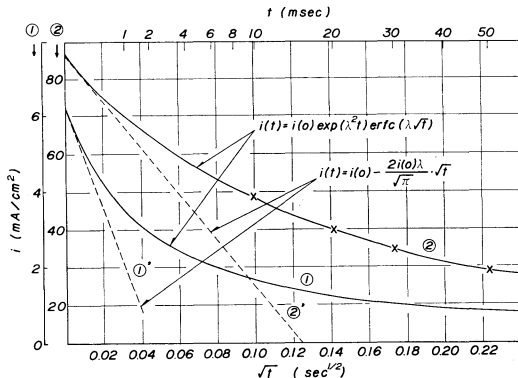


Fig.3 Current density-time curves for various λ and $i(0)$; x : experimental data, solid line ① : $i(0) = 6.3 \text{ mA/cm}^2$, $\lambda = 19.2 \text{ sec}^{-1/2}$, solid line ② : $i(0) = 86.42 \text{ mA/cm}^2$, $\lambda = 6.25 \text{ sec}^{-1/2}$.

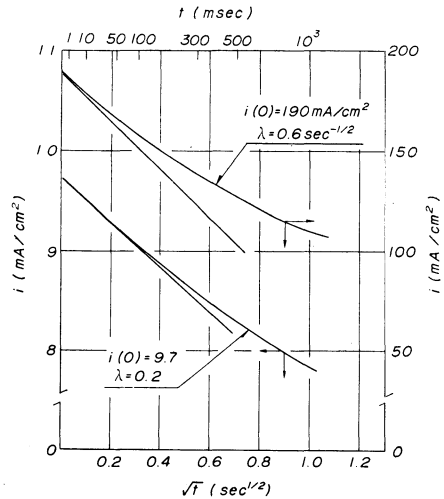


Fig.4 Current density-time curves for various λ and $i(0)$.

(3)と測定値が一致する範囲が制限される一つの理由として近似条件が考えられる. Fig.3, 4 に4組の $i(0)$, λ を用いて厳密解である式(2)とその近似式である式(3)をそれぞれ使って求めた電流値 $i(t)$ と時間 t の関係を示した.

Fig.3において $\lambda = 19.2 \text{ sec}^{-1/2}$ の組は桜谷らが近似式(3)を用いて求めた値であり, $\lambda = 6.25 \text{ sec}^{-1/2}$ の組は著者らが熔融スラグ系の測定値から DLS により求めたものである. また Fig.4 のパラメータはいずれも熔融金属-固体酸化物系の測定値より DLS で求めた値である. 式(3)の近似条件は $\lambda \sqrt{t} \ll 1$ であり, 式(3)の適用可能な範囲は λ の大きさで決まるために, 著者らの対象とする高温の酸化物系で予想される λ の値として Fig.3, Fig.4 に示した4つの値を選択した. いずれも曲線は式(2)を, 直線は近似式(3)を示しており, 曲線と直線の一致する範囲より, $\lambda = 19.2 \text{ sec}^{-1/2}$ の場合には, 近似式の適用範囲は約 100 μ sec であり, $\lambda = 0.2 \text{ sec}^{-1/2}$ の場合には, 約 100 msec までであることがわかる. したがって一般に近似式である式(3)を用いて解析するためには, 十分速い時間帯で測定値を得なければならない. しかし, すでに述べたように高温の酸化物系ではあらかじめ λ や $i(0)$ を予測することはむずかしく, 適当な時間領域がどのあたりまであるかを推定することは事実上困難である. また近似条件を満足するため観測時間を速くするには, 測定装置の応答速度が十分速くなければならないが, たとえ装置的には可能であっても, Fig.2 で示したようにある時間からは二重層容量の充電電流の影響が現われ解析を困難とする. とくに熔融酸化物と白金の界面電気二重層容量は数百 $\mu\text{F/cm}^2$ であり, 数百 μ sec の時間領域まで充電電流の影響が現われると考えられるが, この問題については別報⁽⁵⁾で詳述する.

(2) 遅い時間帯

遅い時間帯における測定結果の解析に用いられる近似式

(4)には $i(0)$ と λ が比の形ではいるために、 i_0, α が消えて反応速度に関するパラメータを含まない式となり、観測している過電圧が拡散過電圧のみからなるとした式に一致する。川上、後藤ら⁽⁶⁾は PbO-SiO₂ 系において定電位電解

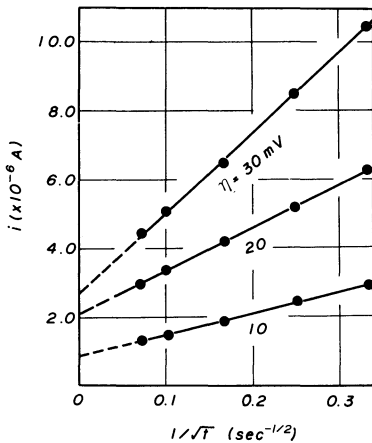


Fig. 5 Plot of current dependency against the reciprocal square root of time obtained by the potential step method in the PbO-SiO₂ system; electrode Pt, atmosphere Air, 960 °C (obtained by Kawakami and Goto⁽⁶⁾).

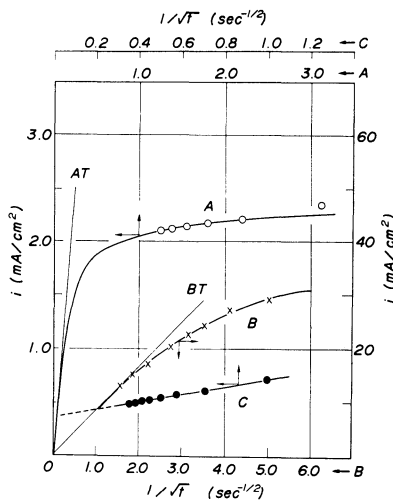
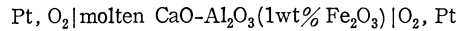
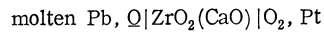


Fig. 6 Plot of current dependency against the reciprocal square root of time obtained by the potential step method in various oxide systems and calculated lines using kinetic parameters obtained by DLS.
 A : Pt, molten Pb/ZrO₂(CaO)/O₂, Pt, T=866°C, $\eta=350$ mV, $i(0)=2.32$ mA/cm², $\lambda=0.1$ sec^{-1/2}
 B : Pt/CaO-SiO₂-Al₂O₃(Fe₂O₃)/Pt, T=1450°C, $\eta=100$ mV, $i(0)=86.4$ mA/cm², $\lambda=6.25$ sec^{-1/2}
 C : Pt, molten Pb/ZrO₂(CaO)/O₂, Pt, T=865°C, $\eta=300$ mV
 ○, ×, ● : experimental data, solid line A and B : calculated by DLS, AT and BT : calculated by approximate equations.

を行ひ拡散支配を仮定して解析しているがその一例を Fig. 5 に示した。

また Fig. 6 には著者らの行った



のセルでの測定例を示した。Fig. 6 において曲線 A, B 上の各点は 0.04~0.6 sec の観測時間帯の測定値であり、実線 A, B は DLS により求めた $i(0), \lambda$ を式 (2) に代入して計算により求めたものである。また曲線 C 上の点は観測時間帯が 1~8 sec における値で、実線はこれらの点に直線をあてはめたものである。式 (4) の近似条件を満足するためには観測時間帯を出来る限り遅くまでとる必要がある。Fig. 6 において C の直線性は良いが原点を通らない点で式 (4) を満足していない。Fig. 5 に示した川上らの測定でも同様のことがいえる。一般に測定時間が長くなればなるほど、自然対流の影響を受けて非定常拡散の条件が乱されやすくなり、また線型拡散の条件からずれることが考えられる。後者についてはとくに高温の溶融酸化物系では耐蝕性の良い絶縁材料がないことなどにより、電極形状やセル構成に制約があり、この影響を受けやすい。これに関するより定量的検討は別報⁽⁵⁾で触れるのでここでは省略する。逆に測定時間が短い場合にはこれらの影響が少ないと考えられるが、式 (4) の近似条件である $\lambda\sqrt{t} \gg 1$ の条件を満足しなくなる危険性がある。すでに述べたように Fig. 6 の A, B の曲線は実測値から DLS により求めた $i(0), \lambda$ を式 (2) に代入して算出したものであるが、同じ $i(0), \lambda$ を用いて式 (4) を描くと直線 AT, BT となる。すなわち式 (4) を用いて本来の $i(0), \lambda$ が得られるためには、直線 AT, BT を与えるような実測値でなければならない。しかるに Fig. 6 から明らかなように AT, BT は曲線上の実測値からのずれが大きく、これらの実測値を近似式 (4) で解析することは困難であることが明らかである。遅い時間帯の場合も、速い時間帯の近似条件と同様に λ の大きさによって近似式の適用可能な範囲が異なり、 $\lambda=0.2$ sec^{-1/2} では約 25 sec 以降、 $\lambda=6.25$ sec^{-1/2} では約 450~500 m sec 以降の観測値に対してのみ近似式が適用できることを示している。

以上、速い時間帯と遅い時間帯の測定値を近似式で解析する場合の問題点をまとめると次のようになる。

(a) 速い時間帯 (1) 近似式 (3) の適用が可能な範囲はきわめて狭い。(2) 二重層充電電流の影響を考慮しなければならない。(3) 応答速度の十分速い測定装置が必要である。

(b) 遅い時間帯 (1) 近似式 (4) の適用が可能な範囲が限定される。(2) 自然対流の影響を受けやすく、非定常状態が乱される。(3) 線型拡散の条件を考慮する必要が出てくる。また (a), (b) の両者に共通する問題として測定した任意の限られた時間領域で測定精度の範囲内で直線関係が

† この点に関しては第 2 報⁽⁶⁾で詳しく述べる。

成立する場合に、そのことを唯一の根拠に、近似式を用いることが可能であるとみなして外挿を行う危険性がある。

2. DLS の適用

DLS により解析した結果の一例を Fig.7 に示した。●印は実測値であり、実線は 0~50 m sec の実測値から DLS により求めた $i(0)$, λ を式(2)に代入して算出したもので

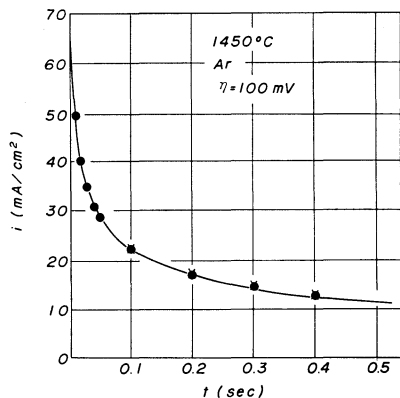


Fig.7 Relation between current density and time in the Pt/CaO-Al₂O₃(Fe₂O₃) system.

ある。計算によって求めた曲線は 100~400 m sec の実測値と比較的良好一致を示している。また 100~400 m sec の実測値から DLS により求めた $i(0)$, λ を用いて同様の計算を行ったものを ×印で示したが、これもまた 100~400 m sec の実測値を良く再現している。しかし本来ならば 0~50 m sec の実測値から求めた $i(0)$, λ と 100~400 m sec の実測値から求めた $i(0)$, λ は一致するはずであるが、 $i(0)$, λ は実測値の時間範囲によって異なり、この結果の一例を Table 2 に示した。すでに述べたように DLS による解析も時間帯による制約があるが、Table 1 に示したように 0~

Table 2 Kinetic parameters in Pt/CaO-Al₂O₃ system analyzed with DLS using data in different time regions.

η (mV)	$i(0)$ (mA/cm ²)	λ (sec ^{-1/2})	Time region (m sec)
100	86.4	6.25	50
	50.0	3.04	500
-200	183.4	3.82	50
	135.4	2.38	500

Pt/CaO-Al₂O₃(Fe₂O₃ 1 wt%)/Pt Ar, 1450°C

500 m sec の範囲では $i(0)$, λ の誤差は約 10% である。したがって Table 2 に示したような、実測値の時間帯によるパラメータの差は DLS による解析よりも、むしろ数百 m sec の領域では線形拡散からずれる可能性があることと、対流の影響のため、非定常拡散の条件が乱れやすいことが原因していると考えられる。また、遅い時間帯の測定では電流値の時間変化が少なくなるため、読み取り誤差が大き

くなることを考慮しなければならない。したがって実際の測定値の解析では DLS もまた実験条件に応じて最も適当な観測時間帯があるが、近似式を用いる場合に比べるとはるかに観測時間帯に対する制約が少ないといえる。さきに示した Fig.3 において、曲線②は図中の ×印で示した実測値から DLS によって求めた $i(0)$, λ を用いて算出したものであるが、近似式(3)を示す直線②'と比較するとこの実測範囲は近似式を適用できる範囲から大きくはずれていることがわかる。

このように定電位法の解析に DLS を用いることにより次の利点をもたらすことができた。

- (1) 観測時間帯により解析結果が影響されることが少ない。
- (2) 電気二重層容量の充電電流を無視しうる領域で、かつ非定常拡散条件の乱されない時間帯での測定値を解析できる。
- (3) 近似条件を含まないために、解析上の前提である電荷移動過程と物質移動過程の混合律速であらわせる系であるか否かの判断が可能である。

V. 結 言

高温における非定常定電位法の解析上の問題点を検討した。速い時間帯、遅い時間帯のそれぞれにおいて従来よく用いられて来た近似式と厳密解の関係を検討し、高温の酸化物系では近似条件の成立する範囲の狭いことを指摘した。また速い時間帯では二重層充電電流の影響があることを指摘し、これら障害を避ける一つの方法として厳密解を直接利用する新しい解析法である DLS を提案した。さらに DLS を検討し、測定や解析上の困難さを避けられるだけでなく、観測時間帯に解析結果が影響を受けることが少ないこと、さらに DLS の用い方によっては対象としている系が電荷移動過程と物質移動過程の混合律速であらわせる系か否かの判断が可能であることを示した。

文 献

- (1) 世良田勝彦, 徳田昌則, 大谷正康: 金属学会会報, **12**(1973), 701.
- (2) K.J.Vetter: *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, London, (1967), 363.
- (3) W.E.Deming: *Statistical Adjustment of Data*, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A., (1946).
(森口繁一訳, 推計学によるデータのまとめ方, 岩波書店, (1950))
- (4) 桜谷敏和, 江見俊彦: 鉄と鋼, **59**(1973), S 111, 第 4 回日ソシンポジウム(1973・6).
- (5) 高温における酸化物系の電気化学的研究(第 2 報), 定電流法適用の試みと反応モデルの検討; 金属学会投稿中.
- (6) 川上正博, 後藤和弘: 鉄と鋼, **59**(1973), 193.

付 録

観測値の曲線へのあてはめに関する Deming の方法

いま, $x(=\sqrt{t})$, $y(=i)$ のいずれの観測値にも誤差を伴う n 組の観測値 (X_i, Y_i) をあてはめべき曲線として式 (A-1)

$$y = a \exp(b^2 x^2) \operatorname{erfc}(b x) \quad (\text{A-1})$$

を考え,

$$F = y - a \exp(b^2 x^2) \operatorname{erfc}(b x) \quad (\text{A-2})$$

とおく.

式 (A-1) を近似的に満足するパラメータ $a(=i(0)), b(=\lambda)$ の (近似) 値が何らかの方法でそれぞれ $a_0(=i(\bar{0})), b_0(=\lambda_0)$ と与えられたとき式 (A-2) は式 (A-3) のごとく書かれる.

ここで, F_0 は

$$F_0 = Y_i - a_0 \exp(b_0^2 X_i^2) \operatorname{erfc}(b_0 X_i) \quad (\text{A-3})$$

観測値と近似曲線の差を与える.

式 (A-2) を変数 x, y およびパラメータ a, b で偏微分し, 右辺のそれぞれのパラメータには, 近似的に定めた a_0, b_0 ならびに変数には観測値 (X_i, Y_i) を用いると, 式 (A-4) ~ (A-7) が得られる.

$$F_x = \frac{\partial F}{\partial x} = 2 b_0 \left(\frac{a_0}{\sqrt{\pi}} - b_0 X_i Y_i \right) \quad (\text{A-4})$$

$$F_y = \frac{\partial F}{\partial y} = 1 \quad (\text{A-5})$$

$$F_a = \frac{\partial F}{\partial a} = -\exp(b_0^2 X_i^2) \operatorname{erfc}(b_0 X_i) \quad (\text{A-6})$$

$$\frac{Y_i}{a_0}$$

$$F_b = \frac{\partial F}{\partial b} = 2 x \left(\frac{a_0}{\sqrt{\pi}} - b_0 X_i Y_i \right) \quad (\text{A-7})$$

x および y の重みをそれぞれ w_x および w_y とすると, L 係数は式 (A-8) で定義され誤差の伝播をあらわす. またある特定の点における L 係数は観測値 (X_i, Y_i) を用いて求めた F の値の重み, W の逆数であらわされる.

$$L = \frac{F_x F_x}{w_x} + \frac{F_y F_y}{w_y} = \frac{1}{W} \quad (\text{A-8})$$

$w_x = w_y = 1$ のとき

$$L = 4 b_0^2 \left(\frac{a_0}{\sqrt{\pi}} - b_0 X_i Y_i \right)^2 + 1 \quad (\text{A-9})$$

これらの諸量より Deming の記述にしたがって, $[a a]$, $[a b]$, $[b b]$, $[a 0]$, および $[b 0]$ を求める.

$$\left. \begin{aligned} [a a] &= \sum_{i=1}^n \frac{F_x F_x}{L} & [a b] &= \sum_{i=1}^n \frac{F_x F_y}{L} \\ [b b] &= \sum_{i=1}^n \frac{F_y F_y}{L} & [a 0] &= \sum_{i=1}^n \frac{F_x F_0}{L} \\ [b 0] &= \sum_{i=1}^n \frac{F_y F_0}{L} & [0 0] &= \sum_{i=1}^n \frac{F_0 F_0}{L} \end{aligned} \right\} (\text{A-10})$$

したがってパラメータ a および b の残差をそれぞれ $A(= \Delta i(0))$ および $B(= \Delta \lambda)$ とすれば, つぎの曲線のあてはめのための正規方程式 (A-11)

$$\left. \begin{aligned} [a a] A + [a b] B &= [a 0] \\ [a b] A + [b b] B &= [b 0] \end{aligned} \right\} (\text{A-11})$$

より A, B が与えられ, 調整されたパラメータ a および b は

$$\left. \begin{aligned} a &= a_0 - A \\ b &= b_0 - B \end{aligned} \right\} (\text{A-12})$$

式 (A-12) より求められる.

また a および b の推定標準誤差は $[a a]$, $[a b]$ および $[b b]$ からつくられる式 (A-13)

$$\Delta = \begin{vmatrix} [a a] & [a b] \\ [a b] & [b b] \end{vmatrix} \quad (\text{A-13})$$

の逆行列を Δ^{-1} とすると

$$\Delta^{-1} = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{vmatrix} \quad (\text{A-14})$$

また残差の和 S は

$$S = \begin{vmatrix} [a a] & [a b] & [a 0] \\ [a b] & [b b] & [b 0] \\ [a 0] & [b 0] & [0 0] \end{vmatrix} / \Delta \quad (\text{A-15})$$

で与えられる.

したがって外部的一致による σ^2 の不偏推定値は,

$$\left. \begin{aligned} \sigma^2(\text{ext}) &= S/k \\ k &= n - p \end{aligned} \right\} (\text{A-16})$$

ここで k は自由度, n は点の数, p は調整可能なパラメータの数である.

以上より a および b の推定標準誤差は

$$(a \text{ の推定標準誤差})^2 = c_{11} \sigma^2(\text{ext})$$

$$(b \text{ の推定標準誤差})^2 = c_{22} \sigma^2(\text{ext})$$

で与えられる.