

Chapter 2

Errors and Data Handling in Analytical Chemistry

Lecture 2

Lectured by Shouguo Wu

显著性检验Significance test

可能性Possibility:

- 1、测定结果平均值与标准值不同；
- 2、不同方法、不同实验室或不同人员对同一试样分析结果不同。

原因Reasons: 1、随机误差----统计学允许；
2、系统误差----显著性差异。

判别Estimate: 进行显著性检验

方法Methods: 1、 t 检验法；
2、 F 检验法；
3、 t — F 组合检验法

显著性检验 Significance test

1、平均值与标准值比较--- t 检验法； mean & true value

根据平均值和标准偏差计算出 t 值，再根据置信度要求查表得到 $t_{表}$ ，若 $t > t_{表}$ ，则存在显著性差异。

2、两组数据方差的比较--- F 检验法； variance comparison

为检验两组数据的精密度有无显著性差异，定义统计量 F 为两个方差的比值， $F = s_{大}^2 / s_{小}^2$ ，计算出 F 值，在查 F 值表，若 $F > F_{表}$ ，则存在显著性差异。

3、两组数据平均值的比较--- t 检验法或 t — F 组合检验法

使用总自由度及合并标准偏差。 **Combination of t - F test**

$$\sqrt{n} = \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad f = n_1 + n_2 - 2 \quad \bar{s} = \sqrt{\frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}{f_1 + f_2}}$$
$$= f_1 + f_2$$

异常值的取舍

Acceptance or rejection of doubtful values

可能性Possibility：1、一组测定数据中，个别数值比其他数据大很多或 小很多（称为异常值）。

2、不同方法、不同实验室或不同人员对同一试样分析结果不同。

原因Reasons：1、随机误差----精密度差，合理波动；
2、过失。

取舍判定Estimate：有根据地取舍----统计学方法检验

方法Methods：1、 $4d$ 检验法； 2、 Q 检验法； 3、 T 检验法

异常值的取舍

1、 $4\bar{d}$ 检验法 $4\bar{d}$ -test

$$\frac{|x_D - \bar{x}|}{\bar{d}} > 4 \quad \text{舍弃!}$$

2、 Q 检验法 Q -test

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad \text{或} \quad Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad Q > Q_{\text{表}} \text{ 舍弃!}$$

3、 T 检验法 (Grubbs法) T -test or Grubbs test

$$T = \frac{|x_D - \bar{x}|}{S} \quad T > T_{\text{表}} \text{ 舍弃!}$$

例：测定某溶液 c ,得结果：

0.1014, 0.1012, 0.1016, 0.1025,

问：0.1025是否应弃去?(置信度为90%)

$$Q_{\text{计算}} = \frac{0.1025 - 0.1016}{0.1025 - 0.1012} = 0.69 < Q_{0.90}(4) = 0.76$$

0.1025应该保留.

$$\bar{x} = 0.1017$$

$$\tilde{x} = 0.1015 \checkmark$$

提高分析结果准确度的方法

Methods to improve the accuracy of analysis

1. 选择合适的分析方法

Select an appropriate analytical method

滴定分析 **Titrimetric**: 滴定分析，重量分析灵敏度不高，高含量较合适。

仪器分析 **Instrumental**: 微量分析较合适。

2. 减小测量误差

Decrease the measurement errors

如何减少称样误差？

Weighting error

如何减少滴定分析法中的
读数误差？ **Reading error**

分析天平的称量误差在 ± 0.0001 克，如使测量时的相对误差在0.1%以下，试样至少应该称多少克？

解：

$$\text{相对误差 (E\%)} = \frac{\text{绝对误差 (E)}}{\text{试样重}} \times 100\%$$

$$\text{试样重} = \frac{E}{E\%} = \frac{0.0002\text{g}}{0.1\%} = 0.2\text{g}$$

样品称重必须在0.2g以上，才可使测量时相对误差在0.1%以下。

滴定管的读数误差在 ± 0.01 毫升，如使测量体积的相对误差在0.1%以下，消耗的滴定剂体积至少多少毫升？

解：

$$\text{相对误差 (E\%)} = \frac{\text{绝对误差 (E)}}{\text{滴定剂体积}} \times 100\%$$

$$\text{滴定液体积} = \frac{E}{E\%} = \frac{0.02\text{mL}}{0.1\%} = 20\text{mL}$$

消耗的滴定剂体积必须在20mL以上，才可使测量时相对误差在0.1%以下。

3. 增加平行测定的次数、减小偶然误差。

Increase parallel determination to decrease random error

4. 消除测量过程中的系统误差。

Eliminate system error

如何消除测量过程中的系统误差？

系统误差的检查方法

Check up system errors

1、标准样品对照试验法：

Check test using standard sample

选用其组成与试样相近的标准试样，或用纯物质配成的试液按同样的方法进行分析对照。如验证新的分析方法有无系统误差。若分析结果总是偏高或偏低，则表示方法有系统误差。 Using correction coefficient

$$\text{校正系数} = \frac{\text{标准试样组分的标准含量}}{\text{标准试样测得含量}}$$
$$\text{被测组分含量} = \text{测得含量} \times \text{校正系数}$$

系统误差的检查方法

Check up system errors

2、标准方法对照试验法：

Check test using standard method

选用国家规定的标准方法或公认的可靠分析方法对同一试样进行对照试验，如结果与所用的新方法结果比较一致，则新方法无系统误差。Using correction coefficient

$$\text{校正系数} = \frac{\text{标准方法测得的含量}}{\text{实验测得含量}}$$
$$\text{被测组分含量} = \text{测得含量} \times \text{校正系数}$$

系统误差的检查方法

Check up system errors

3、标准加入法（加入回收法）：

Recovery method using standard addition

取两份等量试样(x)，在其中一份中加入已知量(A)的待测组分并同时测定，由加入待测组分的量是否定量回收来判断有无系统误差。

Calculation of recovery:

$$\text{回收率 (\%)} = \frac{B - x}{A} \times 100$$

系统误差的检查方法

Check up system errors

4、内检和外检法：

Interior checking and exterior checking

“内检”：Self-checking

定期检查分析人员是否存在操作误差或主观误差，在试样分析时，将一些已经准确浓度的试样（内部管理样）重复安排在分析任务中进行对照分析，以检查分析人员有无操作误差。

“外检”：Exterior checking from other units

不同单位之间对照分析结果。

空白试验Blank test:

指不加试样，按分析规程在同样的操作条件进行的分析，得到的空白值。然后从试样中扣除此空白值就得到比较可靠的分析结果。

校正仪器Calibrating instrument:

分析天平、砝码、容量器皿要进行校正。

试剂提纯Purifying reagents:

干燥、重结晶等

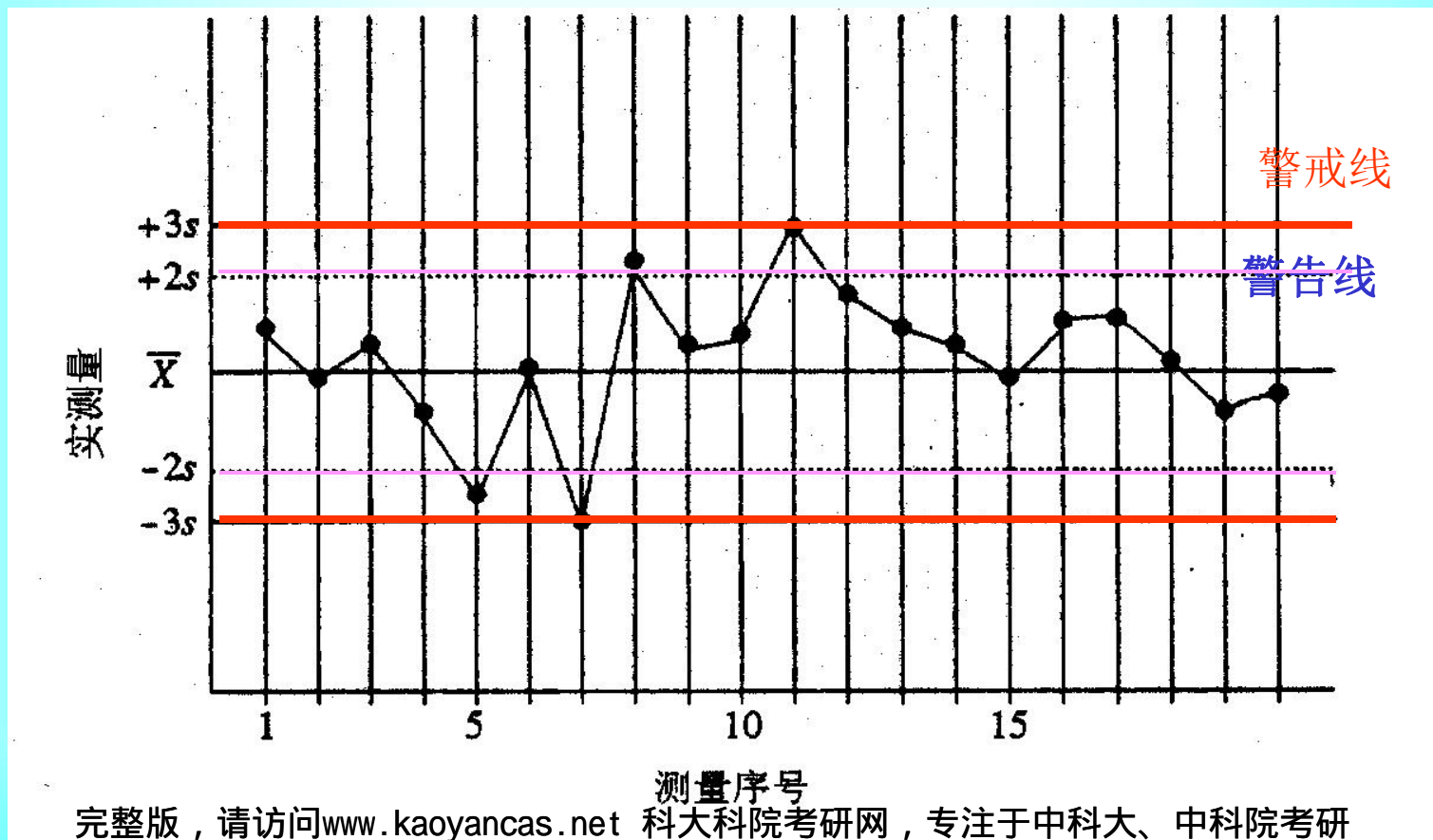
校正分析结果Correcting analytical results:

校正系数（与标准方法的比值）

分析结果 = 测量数据 × 校正系数

质量控制图 Quality control Chart

测定质量控制样品 (quality control sample):
基本组成和含量与实际样品接近，测定方法和操作步骤与实际样品完全一致。



有效数字

包括全部可靠数字及一位不确定数字在内

m ◆ 分析天平(称至0.1mg): 12.8218g(6), 0.2338g(4),
0.0500g(3)

◇ 千分之一天平(称至0.001g): 0.234g(3)

◇ 1%天平(称至0.01g): 4.03g(3), 0.23g(2)

◇ 台秤(称至0.1g): 4.0g(2), 0.2g(1)

✓ ★ 滴定管(量至0.01mL): 26.32mL(4), 3.97mL(3)

★ 容量瓶: 100.0mL(4), 250.0mL(4)

★ 移液管: 25.00mL(4);

☆ 量筒(量至1mL或0.1mL): 25mL(2), 4.0mL(2)

几项规定

Several regulations

1. 数字前0不计,数字后计入 : 0.02450
2. 数字后的0含义不清楚时,最好用指数形式表示 : 1000 (1.0×10^3 , 1.00×10^3 , 1.000×10^3)
3. 自然数可看成具有无限多位数(如倍数关系、分数关系); 常数 π , e 亦可看成具有无限多位数, 如

4. 数据的**第一位数大于等于8**的,可多计一位有效数字, 如 9.45×10^4 , 95.2% , 8.65
5. **对数与指数**的有效数字位数按尾数计, 如 $10^{-2.34}$; $\text{pH}=11.02$, 则 $[\text{H}^+]=9.5 \times 10^{-12}$
6. **误差**只需保留1~2位;
7. **化学平衡计算**中,结果一般为两位有效数字(由于 K 值一般为两位有效数字);
8. **常量分析法**一般为4位有效数字($E_r \approx 0.1\%$), 微量分析为2位。

有效数字运算中的修约规则

Amendment regulations of significant figure

四舍六入五成双

例如，要修约为四位有效数字时：

尾数 ≤ 4 时舍， $0.52664 \rightarrow 0.5266$

尾数 ≥ 6 时入， $0.36266 \rightarrow 0.3627$

尾数 $= 5$ 时，若后面数为0，舍5成双：

$10.2350 \rightarrow 10.24$ ， $250.650 \rightarrow 250.6$

若5后面还有不是0的任何数皆入：

$18.0850001 \rightarrow 18.09$

运算规则 Calculation regulations

1. 加减法 addition and subtraction:

结果的绝对误差应不小于各项中绝对误差最大的数。(与小数点后位数最少的数一致)

$\begin{array}{r} 50.1 \\ 1.46 \\ + 0.5812 \\ \hline 52.1412 \\ \hline 52.1 \end{array}$	$\begin{array}{r} \pm 0.1 \\ \pm 0.01 \\ \pm 0.0001 \end{array}$	$\begin{array}{r} 50.1 \\ 1.5 \\ + 0.6 \\ \hline 52.2 \end{array}$
--	--	--

2. 乘除法 **Multiplication and division:**

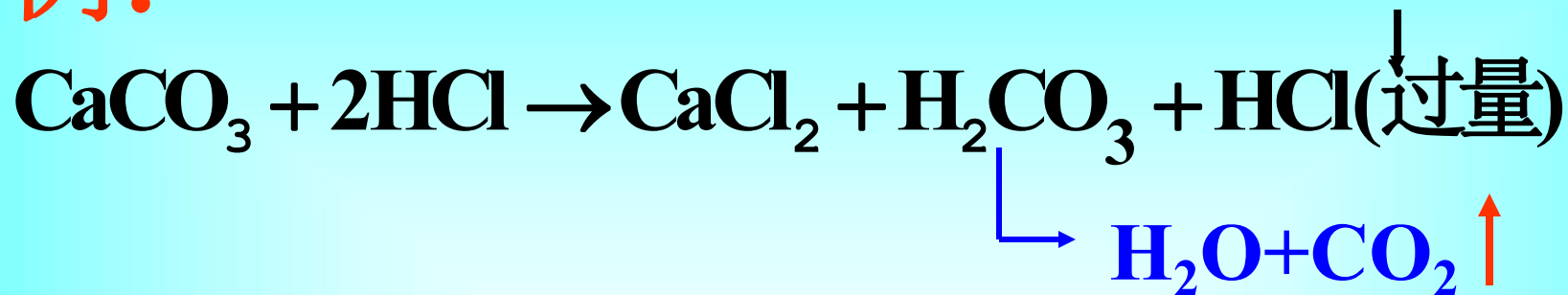
结果的相对误差应与各因数中相对误差最大的数相适应 (即与有效数字位数最少的一致)

例1 $0.0121 \times 25.66 \times 1.0578 = 0.328432$

$(\pm 0.8\%) \quad (\pm 0.04\%) \quad (\pm 0.01\%) \quad (\pm 0.3\%)$

例：

NaOH



$$w(\text{CaCO}_3) =$$

$$\frac{(0.1000 \times 25.00 - 0.1000 \times 24.10) M(\text{CaCO}_3)}{m_s \times 10^3}$$

$$= \frac{(0.1000 \times 25.00 - 0.1000 \times 24.10) \times 100.1 / 2}{0.2351 \times 10^3}$$

$$= 0.0191599 = ? \quad \mathbf{0.0192}$$

3. 复杂运算(对数、乘方、开方等)

Complex arithmetic (logarithm, power, evolution etc.)

例 $\text{pH}=5.02$, $[\text{H}^+]=?$

$$\text{pH}=5.01 \quad [\text{H}^+]=9.7724 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH}=5.02 \quad [\text{H}^+]=9.5499 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH}=5.03 \quad [\text{H}^+]=9.3325 \times 10^{-6}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 9.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

分析结果的有效数字

Significant figures of analytical results

以平均值 \bar{x} 表示结果时, 除了上述规则外, 必须将 \bar{x} 修约到 $S_{\bar{x}}$ 能影响到的那位数。

例: $\bar{x} = 19.62\%$ $n=4, p=95\%$ 时,

$$S_{\bar{x}} = 0.20\%$$

$$t_{0.05,3} = 3.18$$

$$19.62 \pm 3.18 \times 0.20 = 19.6 \pm 0.7(\%)$$

$$19.62 \pm 3.18 \times 0.20 = 19.62 \pm 0.64(\%)??$$

实际测定中, 质量百分数大于10%时, 四位有效数字;

1%~10%时, 三位有效数字; 小于1%时, 二位有效数字;

误差一般1、2位有效数字

分析方法的验证

分析方法的验证(validation of analytical method)

证明由分析方法误差而导致测量结果判断错误的概率是否在允许范围之内。分析方法的验证以验证参数表示。

验证参数(validation characteristics)

1 准确度/真度 (Accuracy/Trueness) :以测定值的总平均值与真值之间的差值来表示。

评价方法: 真值一般使用理论值，如果理论值不存在或即使存在但很难求出的情况下，可采用经过确证或认可的数值来代替。由推出的真值与室内(室间)再现精度的标准偏差即可计算出真值的95%置信区间，并可判断这个区间是否包括0点，或区间的上下限值是否在分析方法所要求的精度范围之内。

2 精密度(Precision) : 精密度是指从均匀样品中抽取的复数个试样进行重复分析测定时，所得到的一系列测定数据彼此之间的一致程度。测定值的误差以偏差、标准偏差、或相对标准偏差的形式表示。精度根据重复实验的条件不同以三个水平表示，分别称为：**重复性、室内重现性、室间重现性**

(1) 重复性(Repeatability/Intra-assay precision):

指实验室、实验者、实验日期、装置、器具以及试剂的批号等实验条件均未改变的情况下，从均匀样品中抽取的复数个试样在短时间内进行重复分析测定时(并行条件)的精度。

(2) 室内重现性(Intermediate precision):

指同一实验室内，实验者、实验日期、装置、器具以及试剂的批号等实验条件一部分或全部改变的情况下，从均匀样品中抽取的复数个试样进行重复分析测定时(室内再现条件)的精度。

(3) 室间重现性(Reproducibility):

指在不同实验室间，从均匀样品中抽取的多个试样进行重复分析测定时(相同的室间再现条件)的精度。

评价方法 **Evaluation method:**

首先，要保证精密度研究所用样品的数量和均匀性。溶液应为均匀性样品。如果同时做两个水平以上的精密度评价时，为了正确得出分析方法的精度，必须有

足够的实验次数 Enough experiments

分析条件的水平数 Levels of analytical conditions

实验室数 Enough laboratories

并且要对可预想到的致使分析发生变化的因素进行研究。

各水平的精密度以偏差、标准偏差、相对标准偏差、偏差的90%置信区间以及与其相对应的标准偏差的区间来表示。将其与分析方法所要求精度的标准值进行对照，以确定分析方法是否可行。通常是以室内(间)的重现性作为方法取舍的依据。

3 选择性/特异性(Selectivity/Specificity)

定义： Definition

选择性指分析样品中有共存物质的情况下，对被测物质进行正确测定的能力，即表示分析方法的识别能力。如果分析方法的选择性有个别缺陷，可以用其他方法加以补充。

评价方法： Evaluation method

确证分析方法确实能够对被测物质进行鉴别或定量。

分析方法的选择性可以通过比较(A)为仅含被测物质样品(阳性对照)；(B)为含有被测物质和其他共存物质（干扰成分）；(C)为不含被测物质，仅含共存物质(阴性对照)，根据A、B、C三种样品的分析结果进行评价。如果不纯物不易得到时，可以用含有不纯物的样品替代。

4 检出限(Detection Limit)

定义: Definition

检出限是指样品中所含的被测物质可被检出的最低量或浓度。在检出限内并不意味着一定就能够进行定量。

评价方法: Evaluation method

检出限可以通过空白样品或检出限附近的样品测定值的标准偏差以及检出限附近的标准曲线的斜率算出。例如，根据检出限附近的标准曲线的斜率以及空白样品测定值的标准偏差，由下式求出检出限。

$$DL=3.3\sigma/\text{slope}$$

DL: 检出限

σ : 空白样品测定值的标准偏差(可用 s 代替)

slope: 检出限附近标准曲线的斜率

5 定量限(Quantitation Limit)

定义: Definition

定量限是指样品中所含的被测物质可被进行定量的最小量或最低浓度。定量限所述样品测定值的精度，以相对标准偏差表示，一般为10%。

评价方法: Evaluation method

通常定量限可以通过空白样品或被测物定量限附近的样品测定值的标准偏差以及定量限附近的标准曲线的斜率算出。例如，根据定量限附近的标准曲线的斜率以及空白样品测定值的标准偏差，由下式求出定量限。

$$DL=10\sigma/\text{slope}$$

DL: 定量限

σ : 空白样品测定值的标准偏差(可用 s 代替)

slope: 定量限界附近标准曲线的斜率

6 线性关系(Linear relationship)

定义： Definition

线性关系是指分析方法能够得到与被测物质的量或浓度具有直线关系的测定值的能力(必要时，被测物质的量或浓度的测定值也可以是从数学公式中得到的变换值)。

评价方法： Evaluation method

准备一系列不同浓度(量)的被测样品，按照分析方法的操作步骤进行测定，用测定值拟合得到的回归方程及相关系数对线性关系进行评价。必要时，将测定值由回归方程算出的残差对被测物质的量(浓度)作图，不应具有某种特定的趋势。通常，采用5个不同量(浓度)的样品作线性关系的研究。

7 线性范围(Linear range)

定义： Definition

分析方法验证中所述范围是指具有一定精密度和准确度的被测物质上限及下限量(浓度)之间的范围。对于上述具有线性关系的分析方法则指：具有一定精密度和准确度，并且使线性关系成立的被测物质上下限量(浓度)之间的范围。

评价方法： Evaluation method

分析方法验证的范围一般为标准中规定值的 $\pm 20\%$ 左右，对范围的上下限值及范围中央值附近的样品进行精密度、准确度及线性的研究讨论。

8 适应性/牢固性(Robustness)

指故意将分析条件在小范围内变化时，测定值不受影响的能力。例如，反应的pH值、温度、室间及试剂的量等分析条件在适当的范围内改变时，对测定值的稳定性进行研究讨论。测定值对于分析条件不稳定时，应对方法加以改进。

适应性的研究结果在分析方法中以表示分析条件的**有效数字**或**注意事项**的形式得以体现。

Home works

Pages 57 and 58 in textbook

Questions: 12,14,16,19,20,22,26