

特邀专家讲座(续上期)

分析误差与数据处理

臧慕文

(北京有色金属研究总院分析测试技术研究所, 北京 100088)

6 分析结果的正确表达

因为多次测定的数据有集中趋势和离散性两个特性, 因此分析结果正确的表达就应该把这两部分都包括在内。

6.1 第一种表达式是: $\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} \frac{s}{\sqrt{n}}$ 式中, μ - 真值的估计量; $\bar{x}$ - 多次测定结果的算术平均值; $t_{\alpha, f}$ - 置信因子, 与置信概率(confidence probability) α 和自由度(degrees of freedom) $f(n-1)$ 有关的系数; s - 标准偏差; n - 测定次数;

所谓置信概率(置信水平) α , 简单地说就是测定值落在 $\bar{x} \pm t_{\alpha, f} \frac{s}{\sqrt{n}}$ 这个范围内有多大机会、多大把握, 在分析测试中通常取 95% 的置信概率, 意思是有 95% 的把握, 测定值落在 $\bar{x} \pm t_{\alpha, f} \frac{s}{\sqrt{n}}$ 的范围内。当然, 分析测试中有时也采取 90%, 99% 等置信概率。根据置信概率 α 的要求和自由度 f 可查表得到 $t_{\alpha, f}$ 值。

6.2 第二种表达式: $\mu = \bar{x} \pm U$ 式中, μ - 真值的估计量; $\bar{x}$ - 多次测定结果的算术平均值; U - 展伸不确定度。这种表达式以“测量不确定度(uncertainty of measurement)”表征“离散性”。按照《测量不确定度表示指南》, 数据分散性是由许多成分组成的, 一些成分可以由测量列结果统计分布计算, 由实验标准偏差表征, 这类分量为 A 类不确定度; 另一些成分不是用统计方法算出, 而是基于经验或其他信息的概率分布估计的, 也用假设存在的类似于标准偏差的量表征, 这类分量为 B 类不确定度, 将 A 类和 B 类不确定度按平方和开方的方法叠加起来就给出合成标准不确定度, 将合成不确定度乘以包含因子得到展伸不确定度。关于不确定度的详细内容另文介绍。

7 离群值(outlier)的取舍

在一组分析测试数据中有时有个别数据与其他数据相差较大, 此数据称为离群值。对于离群值首先应从技术上寻找其出现的原因, 不能轻易地弃去。如找不到原因, 应进行离群值的统计检验, 以检验结果决定是否舍去。

离群值统计检验方法很多, 现就常用方法中选择三种, 作一简单介绍。

7.1 Grubbs 检验法

将数据从小到大排列: $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$ 。

x_1 为可疑值时, 统计量(statistic)计算式为: $G_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$; x_n 为可疑值时, 统计量计算式为

$$G_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s}$$

若 $G_1 > G$ 或 $G_n > G$ (G 为 Grubbs 检验法的临界值, 随置信概率和测定次数而改变, 可查表得到), 则相应的值可判定为离群值而舍去, 反之则保留。

7.2 Q 检验法

将数据从小到大排列: $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$ 。 x_1 或 x_n 为可疑值时, 计算可疑值与最邻近数据的差值, 除以该组数据的极差, 其商称为 Q 值, 即 $Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$ 或 $Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$ 。

再根据置信概率和测定次数查 Q 值表, 若 Q , 则舍去离群值, 反之则保留。为计算得到的 Q 值, 为查表得到的 Q 值。

7.3 Dixon 检验法

该法实际上是改进了的 Q 检验法, 它与 Q 法的不同之处主要是按不同的测定次数范围采用不同的统计量计算式, 因此较严密:

$n = 3 \sim 7$, 统计量计算式与 Q 法相同;

$n = 8 \sim 10$, 统计量计算式为 $Q_j = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$ (x_1 为可疑值时), $Q_j = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$ (x_n 为可疑值时);

$n = 11 \sim 13$, 统计量计算式为 $Q_j = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$ (x_1 为可疑值时), (x_n 为可疑值时)。

原则上 Dixon 检验法适用于仅有一个可疑值的场合。

8 显著性检验 (significance test)

在分析测试工作中会遇到这些情况: 使用标准物质与被测试样同时进行对照试验时, 标准物质的测定值与标准值不一致; 使用两种方法测定试样时, 两组测定数据的平均值不一致等。这“不一致”, 如是由随机误差引起的, 则属正常; 如由系统误差引起的, 则认为它们之间存在显著性差异。分析测试工作的显著性检验中重要的有 F 检验法和 t 检验法。

8.1 F 检验法 (F - test method)

标准偏差 s 的平方称为方差 S^2 。 F 法即比较两组数据的方差以检验它们之间是否存在显著性差异。统计量 F 即两个方差的比值: $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$, 式中总是固定方差值较大者为 S_1^2 , 作为分子; 值较小者为 S_2^2 , 作为分母。 F 临界值随显著性水平 α 和自由度 f 而变, 记作 F_{α, f_1, f_2} 。若 $F > F_{\alpha, f_1, f_2}$, 表示 S_1^2 显著地大于 S_2^2 , 两者有显著性差别, 若 $F \leq F_{\alpha, f_1, f_2}$, 表示两个方差没有显著性差别。

例: A、B 两位分析人员分析同一试样, 结果如下:

A W/% : 95.60, 94.93, 96.20, 95.12, 95.81, 96.34, 96.03;

B W/% : 93.33, 95.12, 94.14, 95.13, 95.63, 94.03;

$f_A = n - 1 = 6$, $\bar{x}_A = 95.72$, $S_A^2 = 0.29$; $f_B = n - 1 = 5$, $\bar{x}_B = 94.53$, $S_B^2 = 0.76$;

$F = \frac{S_B^2}{S_A^2} = \frac{0.76}{0.29} = 2.62$ 。查 F 临界值表, $F_{0.05, 5, 6} = 4.39$, 说明 A、B 两人分析结果没有显著

性差异。

8.2 t 检验法(t test method)

t 检验法统计量 t 的函数式如下:

$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}}$ 当 $t > t_{\alpha, f}$ 时, 表明数据间有显著性差异; $t \leq t_{\alpha, f}$ 时, 表明数据间无显著性差异。

8.2.1 用 t 检验法比较测定值与标准值有无显著性差异

例: 用一种新方法测定铜合金标准物质中 Ni 的质量分数 $W/\%$, 得 6 个数据: 30.30, 30.33, 30.26, 30.38, 30.38, 30.29。该标准物质中 Ni 标准值的质量分数为 30.33%, 考查该新方法有无系统误差。

$n = 6, f = n - 1 = 5$; 平均值 $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 30.32$; 标准偏差 $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = 0.049$;

置信因子 $t = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}} = \frac{30.32 - 30.33}{0.049/\sqrt{6}} = 0.50$; 查表, $t_{0.05, 5} = 2.57, t < t_{0.05, 5}$, 因此该新方法

不存在系统误差。

8.2.2 用 t 检验法检验两组数据的平均值有无显著性差异

检验两组数据的平均值一致性时, 统计量 t 应为 $t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}}$,

若两组数据的方差无显著性差异, 此时两者可求合并标准偏差 $\bar{s}$, 而统计量 t 变为: $t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}}$

$$\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}。$$

例: 同 8.1 中例子。

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} = \sqrt{\frac{6 \times 0.29 + 5 \times 0.76}{6 + 5}} = 0.71;$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}} = \frac{195.72 - 94.53}{0.71 \sqrt{\frac{7 \times 6}{7 + 6}}} = 0.93。查表 $t_{\alpha, n_1 + n_2 - 2} = t_{0.05, 11} = 2.20, t <$$$

$t_{0.05, 11}$ 因此, 同样说明 A、B 两人分析结果没有显著性差异。

9 有效数字(significant figures)及数字修约

有效数字是在测量中所能得到的只含一位欠准数字的有实际意义的数字。

例如, 三次称量某物质得到的结果是: m/g 4.0843, 4.0842, 4.0844, 前四位是“可靠数字”, 第五位是“欠准数字”。有效数字就是“可靠数字”和“欠准数字”的总称。

从 0 到 9 这十个数字中, 0 有双重意义。它可以用作有效数字, 也可以定位。例如, 0.06050 中 6 后面的两个 0 都是有效数字, 不能随便舍去或添加; 6 前面的两个 0 都不是, 它们只有定位的作用, 所以 0.06050 是四位有效数字。很大或很小的数字用 0 表示位数不方便, 有时还不准确, 可以用“10 的乘方”表示。0.06050 可以写成 6.050×10^{-2} ; 又如, 质量为 45.0mg, 是三位有效数字, 若以 μg 为单位, 则表示为 $2.50 \times 10^4 \mu g$, 若表示成 25000 μg , 就易误解为五位有效数字。

分析测试中有效数字的保留位数,应当根据分析方法和仪器准确度来决定。例如用分析天平称取 0.5g 时,应为 0.5000g,四位有效数字,其相对误差为 $\frac{\pm 0.0002}{0.5000} \times 100\% = \pm 0.04\%$;用台秤称量时,为 0.5g,,一位有效数字,其相对误差为 $\frac{\pm 0.2}{0.5} \times 100\% = \pm 40\%$ 。又如,把量取溶液的体积记作 24mL,就表示是用量筒量取的,而从滴定管中放出的体积则应写作 24.00mL。

分析实验中分析结果的有效数字应取决于实验中有有效数字最少的那一步骤,如作原子吸收分析或光度分析时,吸光度一般为三位有效数字,虽然称量是四位有效数字,但分析结果最多只能报告三位有效数字。在平行测定中各测定结果是同精度的,有效数字应一致,如 0.019%,0.020%,0.020%,0.021%。其中 0.020% 决不能记作 0.02%,后面的 0 不能舍。

一般,对于 XX.XX%

需要强调的是,通过计算,任意提高分析结果的准确度,显然是不合理的,采用计算器连续运算的过程中可能保留了过多的有效数字,但最后结果应修约成适当位数。

9.1 数字修约规则

采用“四舍六入五留双法”,它比过去的“四舍六入法”合理。因为它避免了在修约过程中进舍误差的不平衡,可使舍入误差成为随机误差而不成为系统误差。其取舍过程,可用一个框图来描述,如图 1 所示。

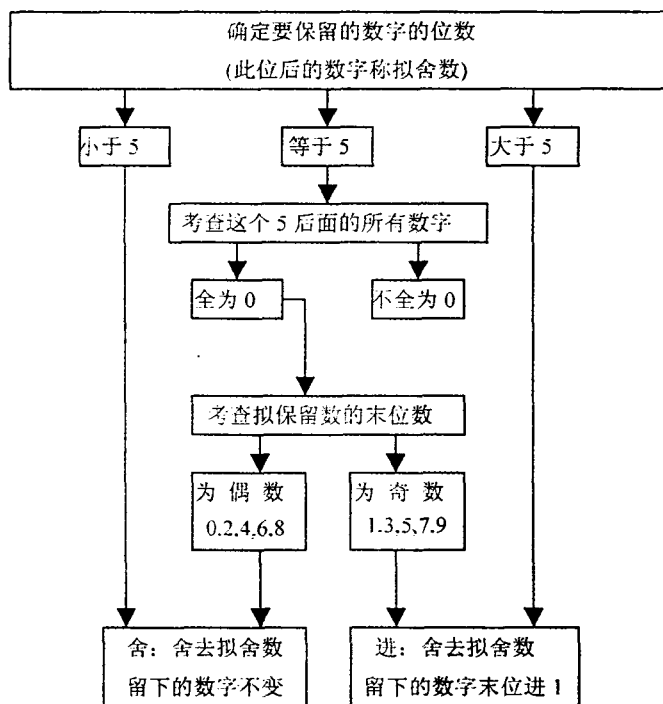


图 1 “四舍六入五留双法”的取舍过程

9.2 数据运算规则

9.2.1 几个数相加减时,保留有效数字的位数,决定于绝对误差最大的一个数据,即结果的绝对误差应与各数中绝对误差最大的那个数相适应。例如, $50.1 + 1.45 + 0.5812 = ?$

数据	绝对误差
50.1	± 0.1
1.45	± 0.01
0.5812	± 0.0001

三个数中以第一数绝对误差最大,它决定了总和的不确定性为。其它误差小的数不起作用,结果的绝对误差仍保持 ± 0.1 , 所以为 52.1。

9.2.2 几个数相乘除时,保留有效数字的位数,决定于相对误差最大的一个数据,即结果的相对误差应与各数中相对误差最大的那个数相适应。例如, $0.0121 \times 25.64 \times 1.05782 = ?$

数据	相对误差
0.0121	$\pm 1/121 \times 100\% = \pm 0.8\%$
25.64	$\pm 1/2564 \times 100\% = \pm 0.04\%$
1.05782	$\pm 1/105782 \times 100\% = \pm 0.00009\%$

三个数中以第一数(三位有效数字)相对误差最大,应以此数为标准,最后结果为三位有效数字。

(续 完)