

Part III-B: Analysis Chemistry

Lecture by 王敏

Note by THF

2024 年 9 月 16 日

目录

1 概论	1
2 误差和分析数据处理	2
2.1 准确度和精密度	2
2.1.1 准确度和误差	2
2.1.2 精密度和偏差	4
2.1.3 误差	5

1 概论

20 世纪 20-30 年代：分析化学出现四大反应平衡理论的建立

20 世纪 40-50 年代：光电色谱仪器设备出现

Notation. Bloch F and Purcell E M 建立核磁共振测定

Martin A J P and Synge R L M 建立气相色谱

Heyrovsky J 建立极谱分析法

20 世纪 70 年代以来：计算机参与自动化

Notation. 分析化学分析方法：3S+2A

3S: Sensitivity, Selectivity, Speediness

2A: Accuracy, Automatics

分析化学主要发展趋势:

{
在线分析
原位分析
实时分析
活体分析
...

Notation. 分析过程的步骤:

1. 分析方法选择
2. 取样 (Sampling, 具代表性的样本)
3. 制备试样 (适合与选定的分析方法, 消除可能的干扰)
4. 分析测定 (优化条件, 仪器校正, 方法验证)
5. 结果处理和表达 (统计学分析, 测量结果的可靠性分析, 书面报告)

Notation. 制备试样首先需要进行样品前处理

方法验证: 线性性, 灵敏性等

2 误差和分析数据处理

Notation. “挑数据”: 做标准曲线

标品浓度 (0,1,2,3,4,5,6,7)

吸光度 (0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.001,0.6,0.7)

对于可疑数据, 需要通过其他方法进行确认 (至少 3 次试验)

2.1 准确度和精密度

2.1.1 准确度和误差

Definition. 准确度 (Accuracy): 测量值和真值的接近程度, 准确度的高低用误差大小衡量

Definition. 误差 (error): 测量结果和真值的差值

误差具有客观性和普遍性

实验结果都有误差, 测量值只能尽可能接近真实值

Definition. 约定真值: 由国际计量大会定义的单位及我国的法定计量单位

Example. 国际单位制基本单位 “米”、“克” 等

Notation. 约定真值是有一个量的真值的近似值, 误差可以忽略不计

Definition. 标准值: 采用可靠的分析方法、在不同实验室、由不同的分析人员、对同一个试样反复多次测定后将大量数据用数理统计求得的测量值

误差的表示方法:

$$\delta = x - \mu.$$

Definition. 绝对误差: δ

测量值: x

真值: μ

相对误差: $RE\%$

绝对误差 (Absolute Error) 可正可负, 单位为测量值的单位

绝对误差的绝对值越小, 准确度越高

相对误差 (Relative Error, RE):

$$RE\% = \frac{\delta}{\mu} \times 100\%.$$

或:

$$RE\% = \frac{\delta}{x} \times 100\%.$$

相对误差无单位, 可正可负

Example. 有真实值为 0.0020g 和 0.5000g 的两个样品, 称量结果分别为 0.0021g 和 0.5001g, 计算相对误差和绝对误差

$$\delta_1 = 0.0021 - 0.0020 = 0.0001, \delta_2 = 0.5001 - 0.5000 = 0.0001 = \delta_1$$

$$RE_1\% = \frac{0.0001}{0.0020} \times 100\% = 5\%$$

$$RE_2\% = \frac{0.0001}{0.5000} \times 100\% = 0.02\%.$$

Notation. RE 要求：测高含量组分，RE 可小；测低含量组分，RE 可大
高含量组分对应化学分析法；低含量组分对应仪器分析法

2.1.2 精密度和偏差

Definition. 精密度：在规定的测定条件下，多次平行测定结果相互吻合的程度，精密度高低用偏差衡量

偏差：单个测量值和测量平均值的差距

Definition. 绝对偏差：d

相对偏差：d%

平均偏差： \bar{d}

标准偏差：SD

相对标准偏差：RSD

绝对偏差：

$$d = x_i - \bar{x}.$$

相对偏差：

$$d\% = \frac{d}{\bar{x}}.$$

平均偏差：

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}.$$

相对平均偏差：

$$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n \cdot \bar{x}} \times 100\%.$$

标准偏差：

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (n \leq 20).$$

$n - 1$ 称为自由度

相对标准偏差（RSD，变异系数）：

$$\text{RSD} = \frac{S_x}{\bar{x}} \times 100\%.$$

RSD 越小，数据越集中，精密度越高

Notation. 方法的精密度考察：

1. 重复性 (repeatability): 同一实验室, 较短时间间隔, 同一分析人员对同一试样测定所得结果的接近程度
2. 中间精密度 (intermediate precision): 改变某些试验条件对同一试样测定结果的接近程度
3. 重现性 (reproducibility): 不同实验室, 不同人员对同一试样测试结果的接近程度

Notation. 精密度和准确度的关系：

1. 精密度高是准确度高的前提
2. 精密度高, 准确度不一定高
3. 只有精密度和准确度都高的数据才可取

Notation. 准确度体现结果的正确性, 精密度体现结果的重现性

2.1.3 误差

Notation. 误差分类：系统误差、偶然误差（随机误差）

Definition. 系统误差（可定误差）：分析中由某些确定原因造成的误差

特点：

1. 重现性
2. 单向性
3. 可以校正消除
4. 影响准确度

Notation. 系统误差分类：

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{方法误差：方法不完善} \\ \text{仪器误差：仪器本身缺陷} \\ \text{试剂误差：试剂有杂质} \\ \text{操作误差、主观误差} \end{array} \right.$$

Definition. 偶然误差（随机误差）：由偶然因素影响

特点：

1. 无单向性（方向大小不确定）
2. 符合统计学规律（大误差出现的概率小，随机误差的正态分布）
3. 可以通过增加平行测定次数减小
4. 影响精密度

Definition. 过失：由分析工作者粗心大意造成，可以避免