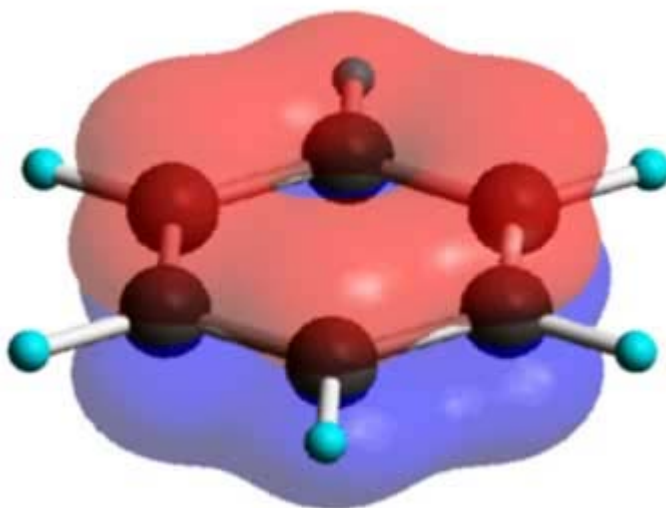




TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM TP. HỒ CHÍ MINH
KHOA HÓA



ThS. NGUYỄN HIỀN HOÀNG



HÓA HỌC PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

LƯU HÀNH NỘI BỘ - 2006

Chương MỞ ĐẦU

ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

I. ĐỐI TƯỢNG – NHIỆM VỤ – CHỨC NĂNG CỦA PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Phân tích định lượng là một mặt của công tác phân tích, có nhiệm vụ xác định thành phần, khối lượng các cấu tử có trong đối tượng phân tích. Cấu tử đó có thể là nguyên tố, các gốc hoặc các nhóm chức, các đơn chất hoặc hợp chất (ở thể rắn, khí hoặc tan trong dung dịch).

Phân tích định lượng đi liền sau phân tích định tính, đóng vai trò hết sức quan trọng trong sự phát triển khoa học kỹ thuật và sản xuất, đặc biệt trong việc kiểm tra sản xuất trong công nghiệp hóa chất, trong việc điều tra cơ bản tài nguyên (quặng, nước, đất...), ngành luyện kim, ngành sinh vật, cho đến các ngành chế biến thực phẩm v.v... đều vận dụng đến phương pháp phân tích định lượng.

Phân tích định lượng bao gồm cả định lượng chất vô cơ và hữu cơ, đều dựa trên một cơ sở lý thuyết như nhau, góp phần vào việc tìm ra chất mới và tổng hợp nhiều chất mà thiên nhiên có rất ít. Bởi vậy cho nên đối với bất cứ một nhà nghiên cứu hóa học nào, việc phân tích định lượng cũng cần cho công tác của mình.

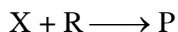
Với tầm quan trọng và phổ biến như vậy, nó trở thành một ngành khoa học phong phú và luôn luôn phát triển không ngừng. Khoa học ngày càng phát triển thì ngành phân tích được trang bị nhiều phương pháp định lượng tinh vi giúp cho ta giải quyết được các nhiệm vụ khó khăn trong phân tích, tìm ra được nhiều điều bí mật trong thiên nhiên, sử dụng nó hợp lý trong việc phục vụ đời sống con người.

II. NGUYÊN TẮC CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Các phương pháp phân tích định lượng đều dựa trên cơ sở các phản ứng hóa học, lợi dụng sự xuất hiện các hiện tượng của phản ứng tùy theo khối lượng của chất đem thử, nồng độ của nó trong dung dịch hoặc thể tích của nó ở thể khí v.v...

Phương pháp phân tích định lượng tiến hành dựa trên các định luật hóa học, như định luật thành phần không đổi, định luật về hóa trị trong các phản ứng trao đổi và oxi hóa-khử, khối lượng nguyên tử v.v... Ví dụ BaCO_3 luôn luôn có thành phần 1Ba, 1C và 3O; phản ứng tạo thành BaSO_4 là do 1 phân tử BaCl_2 tác dụng với 1 phân tử H_2SO_4 , nhờ đó mà có cơ sở để tính toán tìm ra số lượng chính xác.

Trong các phản ứng hóa học ta thường có phương trình:



– Ta có thể xác định X bằng cách định lượng P:

- Nếu là phản ứng tạo ra kết tủa, ta có thể cô lập kết tủa, đem cân rồi căn cứ vào thành phần không đổi của P mà tính ra X. Ví dụ từ dung dịch muối Al^{3+} , ta có thể thực hiện kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ bằng dung dịch NH_3 , lọc kết tủa rồi nung đến khối lượng không đổi thành Al_2O_3 , cân và từ đó tính ra khối lượng Al, đó là nguyên tắc của phương pháp khối lượng.

- Nếu phản ứng tạo nên phức chất có màu, ta có thể dùng màu của nó mà so sánh với màu của một mẫu cũng chứa phức chất đó nhưng đã biết nồng độ. Ví dụ như trong trường hợp định

lượng Cu, ion Cu^{2+} chuyển thành phức chất: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Phức chất có màu xanh, tùy theo nồng độ của Cu^{2+} mà có màu xanh đậm hay nhạt, rồi so sánh với dãy dung dịch màu chuẩn.

- Nếu là phản ứng tạo nên khí, ta có thể dùng nhiều cách để biết thể tích của khí: như cho hấp thụ khí này vào một chất rồi định lượng chất ấy để tính. Ví dụ muốn định lượng CaCO_3 trong một mẫu CaCO_3 có lẫn $\text{Ca}(\text{OH})_2$ thì dùng axit mạnh để đẩy CO_2 lên, hấp thụ bằng dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Sau khi định lượng $\text{Ba}(\text{OH})_2$ còn thừa, sẽ biết được lượng $\text{Ba}(\text{OH})_2$ đã phản ứng và có thể tính được lượng CaCO_3 trong mẫu.

– Ta có thể không định lượng P mà định lượng ngay R để tính ra X. Ta biết rằng phản ứng giữa X và R có tỉ lệ phân tử nhất định, dùng chỉ thị màu nào đó để biết đã dùng bao nhiêu R thì đủ để phản ứng vừa hết với X, dựa theo tỉ lệ phân tử phản ứng ta có thể tính X.

Ví dụ: $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Khi phản ứng kết thúc, chỉ thị phenolphthalein sẽ đổi màu.

Căn cứ vào nguyên tắc trên, người ta áp dụng nhiều phương pháp định lượng tùy theo sự thuận tiện, sự chính xác của từng phương pháp và yêu cầu của từng phản ứng hóa học.

III. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Cho đến nay có rất nhiều phương pháp hóa học và vật lý để tiến hành định lượng. Có thể chia các phương pháp đó thành các loại sau:

1. Phương pháp hóa học: Các phương pháp này có từ lâu, căn bản là đơn giản và dễ làm, nhưng phần lớn phụ thuộc vào các phản ứng hóa học mà sự chính xác chỉ đạt tới một mức độ nhất định, ví dụ các phản ứng trung hòa thì không định lượng chính xác dưới mg được. Các phương pháp hóa học gồm:

a) *Phân tích khối lượng:* Phương pháp này dựa vào phản ứng tạo kết tủa của chất cần định lượng với thuốc thử. Kết tủa được tách ra khỏi dung dịch, rửa sạch rồi nung, hoặc sấy khô trong bình hút ẩm, sau đó đem cân. Từ khối lượng kết tủa, ta xác định được khối lượng của chất cần định lượng.

Phương pháp định lượng bằng cân áp dụng cho những chất tạo kết tủa với các ion Ba^{2+} , Ag^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} ... mà các cách định lượng khác bằng thể tích không cho kết quả chính xác hoặc khó định lượng. Phương pháp này mất nhiều thời gian và trong một số trường hợp không được chính xác lắm...

b) *Phương pháp thể tích:* Phương pháp này căn cứ vào thể tích thuốc thử đã tác dụng với chất cần định lượng mà tính ra lượng chất cần xác định. Phương pháp này phổ biến, áp dụng các phản ứng trung hòa, tạo phức, kết tủa và oxi hóa-khử. Phương pháp này có thể áp dụng trong định lượng vi phân tích. Trên cơ sở đó người ta định lượng được các axit, kiềm, đa số các muối kim loại và các anion...

Đặc điểm các phương pháp phân tích hóa học:

- Nếu hàm lượng cấu tử phân tích không quá bé thì nó rất chính xác.
- Cho trực tiếp kết quả phân tích, không dùng mẫu chuẩn.
- Dụng cụ rẻ tiền, đơn giản, dễ trang bị.

2. Phương pháp hóa lý: Trong những năm gần đây, những phương pháp vật lý và hóa lý đã có một tầm quan trọng đáng kể và không ngừng phát triển.

Phương pháp này dựa trên việc đo một tính chất nào đó của đối tượng phân tích (ví dụ đo độ

hấp thu ánh sáng, điện thế, độ dẫn điện...) mà tính chất này là hàm của khối lượng (hay nồng độ) của cấu tử trong chất phân tích. Căn cứ vào kết quả đo, ta có thể suy ra thành phần khối lượng của cấu tử cần xác định. Quan trọng nhất là *phương pháp trắc quang* (đo độ hấp thu ánh sáng), *phương pháp điện thế* (đo sức điện động của pin tạo thành trong hệ có chất phân tích), *phương pháp cực phổ* (đo sự phụ thuộc giữa dòng và thế), *phương pháp đo độ dẫn điện*...

Những phương pháp phân tích hóa lý có những ưu điểm sau đây:

- Máy móc sử dụng hoàn chỉnh, cho phép những phương pháp này có độ chính xác cao, đồng thời cũng giảm bớt thời gian xác định.
- Một vài phương pháp có độ nhạy rất cao mà phương pháp hóa học không đạt tới được.
- Thuận tiện cho việc phân tích hàng loạt.
- Trong phân tích hữu cơ có thể cho kết quả nhanh, trong khi dùng phương pháp khác gặp nhiều khó khăn.

Chương 1

SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG XỬ LÝ KẾT QUẢ PHÂN TÍCH THEO PHƯƠNG PHÁP THỐNG KÊ

Trong phân tích định lượng, dù việc phân tích cẩn thận đến mức độ nào đi nữa thì kết quả thu được vẫn hơi khác so với giá trị thật, nghĩa là luôn luôn có sai số. Sai số là một yếu tố quan trọng để đánh giá kết quả. Nếu trong phân tích định tính, sai đúng là tuyệt đối, thì trong phân tích định lượng vấn đề đó có mức độ tương đối.

Ta biết rằng do các sai sót trong quá trình cân, đong, lọc rửa, sấy nung, do ảnh hưởng nhiệt độ, thời gian, do những nhận xét chủ quan của người làm phân tích..., kết quả tìm ra sẽ khác ít nhiều so với giá trị thật. Vì thế người phân tích phải nắm được các yếu tố đó để định được một sai số thích hợp cho từng kết quả và từ đó mới sử dụng kết quả được đúng đắn.

I. SAI SỐ – ĐỘ LỆCH * TÍNH ĐÚNG–TÍNH CHÍNH XÁC

a) Sai số tuyệt đối: Khi định lượng một chất, ta gặp một trong hai trường hợp:

– Lượng thật sự của chất đó là μ , sau khi tiến hành định lượng ta có kết quả là x_i :

Hiệu số $\varepsilon = x_i - \mu$ gọi là sai số tuyệt đối, biểu thị tính đúng của kết quả tìm ra. ε có thể dương hay âm

Đại lượng đo	x_i	μ	ε
Khối lượng A	0,0458 g	0,0452 g	+ 0,0006 g
Khối lượng B	0,2148 g	0,2154 g	– 0,0006 g
Thể tích	24,97 ml	25,00 ml	– 0,03 ml

– Tuy nhiên trong thực tế, người ta không biết giá trị thực của đại lượng cần đo μ . Trong trường hợp đó muốn chắc chắn ta phải định lượng nhiều lần rồi lấy các kết quả trung bình cộng các lần đo \bar{x} . Mỗi kết quả riêng biệt x_i đem so sánh với \bar{x} ta có:

Hiệu số $d = x_i - \bar{x}$ gọi là độ lệch tuyệt đối biểu thị tính chính xác các kết quả tìm ra.

Ví dụ : TN1: Định lượng nhiều lần một mẫu hóa chất ta được kết quả sau (tính theo %):

5,24; 5,33; 5,38; 5,28; 5,37. Ta có $\bar{x} = \frac{26,6}{5} = 5,32$

So sánh với \bar{x} thì giá trị d mỗi lần đo : – 0,08; + 0,01; +0,06; – 0,04; + 0,05

Giá trị trung bình của d là (không kể dấu):

$$\bar{d} = \frac{0,08 + 0,01 + 0,06 + 0,04 + 0,05}{5} = 0,05$$

TN 2: Định lượng cũng mẫu nói trên, nhưng bằng phương pháp khác, ta được kết quả sau (tính theo %): 5,25; 5,41; 5,49; 5,28; 5,48.

Cũng theo cách tính trên, $\bar{x} = 5,36$ và $\bar{d} = 0,11$. So sánh 2 giá trị trung bình của d ta thấy

phương pháp thứ nhất tốt hơn vì \bar{d} bé hơn.

b) Sai số tương đối:

Sai số tuyệt đối không nói lên một khái niệm tổng quát, nhưng có khi lại dẫn tới những cách đánh giá sai lệch đáng tiếc, do đó người ta thường thay bằng cách biểu thị *sai số tương đối*. *Sai số tương đối* là tỉ số giữa sai số tuyệt đối và kết quả thực hoặc tỉ số giữa độ lệch tuyệt đối với kết quả trung bình:

$$S = \frac{\varepsilon}{\mu} \quad \text{hoặc} \quad S = \frac{d}{\bar{x}}$$

Ví dụ 1: Khi định lượng ta cần lấy 25 ml thuốc thử nhưng do ống đong khắc ngần không đúng, ta chỉ đong được 24 ml. Sai số tuyệt đối là 1 ml, sai số tương đối là $(1:25) \times 100\% = 4\%$. Sai số này vượt quá sai số cho phép thông thường.

Ví dụ 2: Khi phân tích khối lượng đáng lẽ cần lấy một lượng thuốc thử là 0,0024 gam, ta lại cân được 0,0026 gam, sai số tuyệt đối là 0,0002 gam, khá nhỏ, nhưng nếu tính sai số tương đối ta có :

$$\frac{0,0002}{0,0024} \times 100\% = 8\%$$

Sai số này rất cao so với sai số cho phép của phép phân tích khối lượng là 0,01%. Do vậy ta không dùng phương pháp này để định lượng

c) Sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên: Tùy theo nguyên nhân gây sai số, ta có thể chia sai số thành 2 loại chính:

– **Sai số ngẫu nhiên:** Do một nguyên nhân không biết trước, không tránh được, bao gồm các yếu tố bất thường có thể thay đổi bất thường qua mỗi lần định lượng. Ví dụ sai số do thời tiết thay đổi, do sự theo dõi không thống nhất của người định lượng, do giảm hoặc tăng khối lượng khi nung rửa...

Muốn hạn chế các sai số ngẫu nhiên, ta cần chú ý tới các điều kiện có thể khắc phục: làm nhiều lần phân tích, lấy kết quả trung bình, nếu có sai lệch quá đáng thì bỏ đi. Ngoài ra ta cũng cần xử lý các kết quả đo bằng phương pháp thống kê.

– **Sai số hệ thống:** Do một nguyên nhân xác định, biến thiên một chiều (luôn luôn > 0 hoặc luôn luôn < 0), nghĩa là giá trị thí nghiệm luôn luôn lớn hơn hoặc bé hơn giá trị thực.

VD: cân mẫu CaCl_2 với chén cân không đầy nắp: lần 1: 1,62 mg; lần 2: 1,63 mg; lần 3: 1,64 mg

Sai số hệ thống có thể xuất phát từ :

* *Bản thân phương pháp phân tích:* ví dụ do phản ứng chuẩn độ không hoàn toàn, làm kết tủa với chất có độ tan S hơi lớn, do kết tủa bị phân hủy hoặc bay hơi khi nung, do kết tủa bị hút ẩm sau khi nung, có phản ứng phụ cùng xảy ra với phản ứng chính, tính chất của chỉ thị (chuyển màu khác điểm tương đương), màu khó quan sát, do chất bẩn bám vào kết tủa...

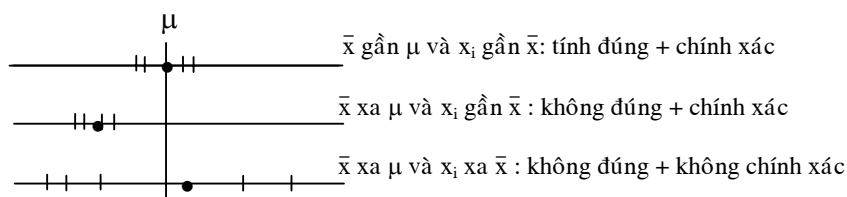
* *Do dụng cụ phân tích kém chính xác:* dụng cụ đo thể tích không kiểm tra lại, quả cân kém chính xác, chuẩn độ với một buret không sạch, máy móc sử dụng không đúng điện áp... Các dụng cụ phân tích thường có ghi sai số loại này: ví dụ trên cân phân tích thì sai số là $\pm 0,0001$ gam, dùng pipet có vạch 5 ml thì sai số là $\pm 0,001$ ml...

* *Do thuốc thử*: hóa chất kém tinh khiết, nồng độ không đúng...

* *Do cá nhân người phân tích*: thiếu kinh nghiệm, thao tác kém chính xác, nung kết tủa chưa đầy đủ hoặc nung quá lâu, rửa kết tủa quá lâu (bị tan bớt) mà không hạn chế sự hòa tan kết tủa (bằng dung môi thích hợp). Cũng có thể do khuyết tật của người phân tích: mắt kém, loạn thị hay do tâm lý muốn điều chỉnh kết quả sao cho phù hợp với kết quả cho trước hoặc gần với giá trị của bạn... Sai số hệ thống có thể phát hiện và loại trừ được.

– Sai số hệ thống có liên quan đến độ đúng của phép đo, tức là sự sai lệch giữa \bar{x} và μ (hay x_i và μ)

– Sai số ngẫu nhiên liên quan đến độ chính xác, tức độ lặp lại hay sự sai lệch giữa giá trị đo x_i và \bar{x}



II. CÁCH TÍNH SAI SỐ

Trong phân tích định lượng, kết quả cuối cùng thường không phải là những đại lượng đọc được trên các dụng cụ mà là những kết quả do tính toán bằng những công thức. Mỗi một đại lượng này mắc một sai số. Do đó cần phải tính sai số tổng quát của kết quả bằng công thức:

$$S = nxy \quad \text{Sai số: } \Delta S = \Delta x + \Delta y$$

$$S = x^m \quad \text{Sai số: } \Delta S = m \cdot \Delta x$$

$$S = n \frac{x}{y} \quad \text{Sai số: } \Delta S = \Delta x - \Delta y$$

$$S = n(x \pm y) \quad \text{Sai số: } \Delta S = \frac{n}{s}(x \cdot \Delta x + y \cdot \Delta y)$$

$$S = nx^a \cdot y^b \quad \text{Sai số: } a \cdot \Delta x + b \cdot \Delta y$$

Δx và Δy là sai số tương đối so với x và y . n là hằng số không có sai số.

Ví dụ: Ta tính sai số trong phép định lượng sau đây:

Dùng phương pháp phân tích khối lượng để xác định tỉ lệ lưu huỳnh trong một mẫu, ta tìm được 50,1%. Khi định lượng, ta chuyển S thành SO_4^{2-} rồi kết tủa bằng muối BaSO_4 và tính kết quả theo:

$$\%S = \frac{\text{khối lượng kết tủa}}{\text{lượng cân mẫu}} \times \frac{S}{\text{BaSO}_4} \times 100$$

Ta đặt x : khối lượng kết tủa, y : lượng cân mẫu

Áp dụng công thức tính sai số: $\Delta S = \Delta x - \Delta y$

Khi nung kết tủa bị mất 0,2% khối lượng và khi cân mắc sai số $\pm 0,1\%$

Do đó: $\Delta x = -0,2 \pm 0,1 = -0,3$ và $-0,1$

Đầu tiên khi cân mẫu cũng mắc sai số $\pm 0,1\%$ nên

$$\Delta y = \pm 0,1\%$$

Vậy $\Delta S = \Delta x - \Delta y = -0,3 \pm 0,1 = -0,4$ hay $-0,2$

(với $\Delta x = -0,3$)

hay $\Delta S = -0,1 \pm 0,1 = -0,2$ hay 0 (với $\Delta x = -0,1$)

Tóm lại: $-0,4\% < \Delta S < 0\% \Rightarrow$ Kết quả tìm ra là $50,1\%$, mất $-0,4\%$ tức là $\frac{(-0,4 \times 50,1)}{100} = -0,2$

Vậy kết quả nằm trong khoảng $50,1 - (-0,2) = 50,3\%$ và $50,1 - 0 = 50,1\%$

III. CÁCH BIỂU THỊ CÁC SỐ VỚI CÁC CHỮ SỐ CÓ NGHĨA

Một trị số nhận được đo lường được hay tính được từ các kết quả đo lường phải được biểu thị bằng một chữ số có nghĩa nhất định, nhiều hay ít phải tùy thuộc vào tính chính xác của phương pháp, của dụng cụ cân đo, ta không thể viết tùy tiện thế nào cũng được. Ta phải viết sao cho chữ số cuối cùng là chưa chắc đúng và có ý nghĩa đại diện cho sai số của kết quả.

Ví dụ nếu ta đo vào ống đong 25 ml với sai số là 1 ml, nếu ta ghi kết quả là 25,0 ml là sai; nếu dùng pipet có chia độ với sai số 0,01 ml, ta lấy dung dịch rồi viết 5,2 ml là sai mà phải viết 5,20 ml. Nếu lấy 2 lần khác nhau là 5,45 ml và 5,48 ml thì kết quả trung bình phải viết 5,47 ml chứ không phải viết là 5,465 ml; nếu cân một vật trên cân phân tích với sai số $\pm 0,0001$ g thì phải viết 0,1234 g; nếu cân một vật trên cân kỹ thuật với sai số $\pm 0,1$ g ta phải viết 1,2 g chứ không được viết là 1,20 g.

Như vậy không phải cứ lấy nhiều số lẻ là có kết quả chính xác.

Khi tính kết quả cuối cùng, tính chính xác của nó phụ thuộc vào tính chính xác của số trung gian nào ít chính xác nhất.

Ví dụ 1: Ta có khối lượng nguyên tử $Au = 197,0$ của $Cl = 35,453$ g/mol

Vậy khối lượng phân tử của $AuCl_3 = 197,0 + (35,453 \cdot 3) = 303,359$ g/mol

Cách viết giá trị như trên không đúng, vì khối lượng nguyên tử Au kém chính xác nhất (trong số 2 giá trị khối lượng nguyên tử), trong đó số lẻ thứ nhất là không chắc đúng, như vậy tất nhiên khối lượng phân tử của $AuCl_3$ với số lẻ thứ nhất cũng không chắc đúng và ta phải viết: $M = 303,4$ g/mol

Ví dụ 2: % Cl trong mẫu NaCl và Cl^- được làm kết tủa ở dạng $AgCl$:

Khối lượng mẫu: 0,0536 g $AgCl = 143,32$ g/mol

Khối lượng $AgCl$: 0,1290 g $Cl = 35,453$ g/mol

$$\% Cl = \frac{35,453 \times 0,1290 \times 100\%}{143,32 \times 0,0536} = 59,5348 \%$$

Trong phép tính trên, số 0,0536 kém chính xác nhất, chỉ có 3 chữ số có nghĩa, do đó các số khác cũng như kết quả cuối cùng chỉ cần lấy 3 chữ số có nghĩa, kết quả được ghi 59,5%.

Trong định lượng bằng cân, khi lượng mẫu lấy khoảng 1g thì sai số sẽ là $\pm 0,0001$ g tức là $\pm 0,01\%$ và kết quả tính ra thường biểu thị bằng 4 chữ số có nghĩa, ví dụ 75,32%, với 2 số lẻ sau dấu phẩy, nếu lượng cân ít hơn, sai số càng nhiều hơn.

Trong phân tích thể tích, khi dùng buret 10 – 30 ml, sai số tuyệt đối là 0,01 – 0,03 ml, sai số tương đối $\pm 0,1\%$, bởi vậy kết quả % thường được biểu thị bằng 3 chữ số có nghĩa, ví dụ 73,7% với 1 số lẻ sau dấu phẩy.

Ghi chú: a) *Chữ số có nghĩa* là tất cả những chữ số đã cho (trước và sau dấu phẩy), không kể những con số "không" bên trái. Ví dụ những con số 10,1; 1,01; 0,101; 0,0101 đều có 3 chữ số có nghĩa, còn 1,010 và 0,01010 có 4 chữ số có nghĩa. Chú ý không được bỏ qua những con số "không" bên phải.

- b) Trong phép tính cộng hoặc trừ, con số kém chính xác nhất là con số có ít chữ số thập phân nhất (ít số lẻ nhất).
- c) Trong phép nhân và chia, phần lớn các trường hợp, con số kém chính xác nhất là con số có ít chữ số có nghĩa nhất.

IV. CÁC ĐẠI LƯỢNG THỐNG KÊ VÀ TRUNG BÌNH

1. Trị trung bình cộng \bar{x} : Nếu sau n lần phân tích, ta được các kết quả $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$ thì trị trung bình cộng được tính:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Giá trị \bar{x} có độ lặp lại cao nhất và tương đối gần với giá trị thật nhất.

2. Độ lệch trung bình \bar{d} : cách đo đơn giản nhất của độ phân tán nhưng ít được dùng

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

Kí hiệu trị tuyệt đối trong công thức cho biết không cần để ý đến dấu đại số.

Ví dụ: Đo pH được các số liệu: 5,42 5,45 5,46 5,40 5,46. Ta tính \bar{d} như sau:

$$\bar{x} = \frac{27,19}{5} = 5,44 \Rightarrow \bar{d} = \frac{0,02 + 0,01 + 0,02 + 0,04 + 0,02}{5} = 0,02$$

Độ lệch trung bình không có ý nghĩa về thống kê, người ta thường dùng phương sai hoặc độ lệch chuẩn.

3. Phương sai: Là trung bình cộng của các bình phương những hiệu giữa các giá trị riêng lẻ và trị trung bình.

$$s^2 = \frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Với $(n - 1)$ là bậc tự do, xem như số đo kiểm tra.

4. Độ lệch chuẩn: là căn bậc hai của phương sai:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \text{ (có đơn vị giống } x_i \text{)}$$

– Phương sai càng giảm, sự phân tán các kết quả đo càng nhỏ, phép đo càng chính xác

– Độ lệch chuẩn đặc trưng cho sự phân tán của các kết quả so với \bar{x} , nghĩa là độ chính xác được thống kê một cách định lượng cho biết mức độ sai số ngẫu nhiên.

5. Độ lệch chuẩn và phương sai của giá trị trung bình: Bởi vì đại lượng trung bình cộng \bar{x} thu được bằng cách tính từ các kết quả đo cũng có sai số, và phương sai của \bar{x} được tính:

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s^2}{n} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n - 1)} \text{ và độ lệch chuẩn của } \bar{x}:$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Ví dụ về cách tính phương sai và độ lệch chuẩn: Tính \bar{x} , s^2 và s của phép xác định Ni trong thép theo số liệu sau:

Ni%	$(x_i - \bar{x}).10^3$	$(x_i - \bar{x})^2.10^6$
$x_1 = 0,152$	+1	1
$x_2 = 0,150$	-1	1
$x_3 = 0,148$	-3	9
$x_4 = 0,153$	+2	4
$x_5 = 0,149$	-2	4
$x_6 = 0,155$	+4	16
$\bar{x} = 0,151$		$\Sigma(x_i - \bar{x})^2 = 35.10^{-6}$

$$s^2 = \frac{35 \times 10^{-6}}{5} = 7.10^{-6} \Rightarrow s = \sqrt{7.10^{-6}} = 2,6.10^{-3}$$

V. BIÊN GIỚI TIN CẬY

Khi đo một đại lượng nào ta có \bar{x} , thay đổi tùy người đo, số lần đo. Nhưng vấn đề ta quan tâm là từ \bar{x} , cho phép ta đánh giá được khoảng giá trị của μ :

$$\bar{x} - \varepsilon \leq \mu \leq \bar{x} + \varepsilon \text{ hay } \underbrace{\quad \quad \quad}_{\text{Khu vực chứa } \mu}$$

- $\pm \varepsilon$ được gọi là biên giới tin cậy
- Ta không thể chỉ dựa vào $s_{\bar{x}}$ để tính ε vì nó chỉ là một điểm đánh giá sai lệch giữa \bar{x} với μ mà ta cần xác định 1 khoảng giá trị trong đó có μ . Nhà phân tích Gosset (bí danh Student) năm 1908 đề nghị dùng chuẩn t để xác định ε :

$$\varepsilon = t. s_{\bar{x}} = \frac{t.s}{\sqrt{n}}$$

Giá trị t phụ thuộc số lần đo và xác suất tin cậy (ví dụ $P = 95\%$ hay $P = 0,95$ nghĩa là 100 lần thí nghiệm có 95 lần kết quả rơi vào khu vực tin cậy) được ghi sẵn vào một bảng:

Bảng 1.1: Giá trị t ứng với độ tin cậy P và số bậc tự do $k = n - 1$

k	P		
	0,90	0,95	0,99
1	6,31	12,7	63,7
2	2,92	4,30	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,01	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,89	2,36	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
15	1,75	2,13	2,95
20	1,73	2,09	2,85
25	1,71	2,06	2,79

Nhìn vào bảng ta thấy khi k tăng, $(n - 1)$ tăng, thì t giảm $\Rightarrow t.s_{\bar{x}}$ càng nhỏ, phép đo càng chính xác. Nhưng càng về sau, khi k tăng thì t giảm chậm, nghĩa là đến một lúc nào đó không thể giải