

## 关于盐酸硫胺总氮检验的 误差分析及其总氮标准的有效数字问题

杭州民生药厂 唐占青

目前, 盐酸硫胺的各生产厂, 对总氮的标准应取几位有效数字存在不同的看法。BP1980年版及USP20版中盐酸硫胺的总氮标准为20.6—21.2%, 为三位有效数字; 而目前有关部门与各生产厂均订为四位有效数字。

应取几位有效数字比较合理? 只要分析一下盐酸硫胺总氮的检验误差, 就能作出正确的结论。

### 一、总氮检验中最大可能误差的估计

盐酸硫胺总氮含量计算式为:

$$\begin{aligned} \text{总氮}\% &= \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3} \cdot 35.45}{1000 \cdot W_{\text{样品 I}} \cdot (100 - \text{水分})\%} \times 100 \\ &= \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3} \cdot 35.45}{1000 \cdot W_{\text{样品 I}} \left( 100 - \frac{W_{\text{干燥前样品 I}} - W_{\text{干燥后样品 I}}}{W_{\text{干燥前样品 I}}} \times 100 \right)\%} \times 100 \\ &= \frac{N_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3} \cdot 35.45}{1000 \cdot W_{\text{样品 I}} \cdot \frac{W_{\text{干燥后样品 I}}}{W_{\text{干燥前样品 I}}}} \times 100 \end{aligned}$$

其中:  $V_{\text{AgNO}_3}$  为滴定中  $\text{AgNO}_3$  的消耗量 (ml)

$N_{\text{AgNO}_3}$  为  $\text{AgNO}_3$  滴定液的当量浓度;

$W_{\text{样品 I}}$  为滴定的盐酸硫胺样品重量 (g)

$W_{\text{样品 I}}$  为测水分的盐酸硫胺干燥前后的样品重量 (g)。

因前二式计算误差较大, 故推导至第三式再进行分析。此时, 总氮的相对误差为带来误差的各变量的相对误差之和<sup>[1]</sup>, 即:

$$\frac{\Delta \text{总氮}}{\text{总氮含量}} = \pm \frac{\Delta V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{AgNO}_3}} \pm \frac{\Delta N_{\text{AgNO}_3}}{N_{\text{AgNO}_3}}$$

$$\pm \frac{\Delta W_{\text{样品 I}}}{W_{\text{样品 I}}} \pm \frac{\Delta W_{\text{干燥后样品 I}}}{W_{\text{干燥前样品 I}}}$$

$$\pm \frac{\Delta W_{\text{干燥后样品 I}}}{W_{\text{干燥后样品 I}}}$$

在滴定或称重中, 每个数据都是两次观察值的差。对 50ml 或 25ml 滴定管, 每次观察值误差为  $\pm 0.02\text{ml}$ <sup>[2]</sup>, 则  $\Delta V_{\text{AgNO}_3} = \pm 0.04\text{ml}$ ,  $V_{\text{AgNO}_3}$  为 11ml 左右, 两者相除约为 0.004; 每次称量观察值的误差为  $\pm 0.0001\text{g}$ <sup>[2]</sup>, 则  $\Delta W = \pm 0.0002\text{g}$ , 一般样品应在 0.2000g 以上, 两者相除为 0.001;  $\text{AgNO}_3$  滴定液的标定, 一般规定相对误差为 0.002。

$$\therefore \frac{\Delta \text{总氮}}{\text{总氮含量}} = \pm 0.004 \pm 0.002$$

$$\pm 0.001 \pm 0.001 \pm 0.001$$

$$= \pm 0.009$$

即总氮检验的最大相对误差为千分之

九。

如总氮含量以 20.80% 计, 则

$\Delta \text{总氯} = \text{总氯含量} \times (\pm 0.009)$   
 $(\pm 0.009) \times 20.80\% \approx \pm 0.19\%$ , 因此总氯  
 检验的最大可能误差约为 $\pm 0.19\%$ 。

这里主要是指仪器精度引起的误差, 并不包括操作错误引起的差错。

当然, 最大可能误差不是每次检验都会达到的。每次检验达到最大误差的可能性是带来误差的变量个数的函数<sup>[1]</sup>:

可能性  $= \left(\frac{1}{2}\right)^{r-1}$ ,  $r$  为带来误差的变量的个数, 这里  $r=5$ , 即可能性  $\left(\frac{1}{2}\right)^{5-1} = \left(\frac{1}{2}\right)^4 \approx 6\%$

## 二、生产厂间一些总氯检验结果的分析比较

(一) 一九八三年七月, 四个甲厂样品请乙厂质检人员检验, 结果如下:

| 样 品 号 | 甲厂检验值(%) | 乙厂检验值(%) |
|-------|----------|----------|
| 1     | 20.75    | 20.95    |
| 2     | 20.86    | 21.03    |
| 3     | 20.73    | 20.84    |
| 4     | 20.84    | 20.96    |

计算: 
$$t = \frac{\bar{x}_Z - \bar{x}_M}{\sqrt{\frac{(n_M - 1)s_M^2 + (n_Z - 1)s_Z^2}{n_M + n_Z - 2}}} \sqrt{\frac{n_M + n_Z}{n_M \cdot n_Z}} = \frac{\bar{x}_Z - \bar{x}_M}{\sqrt{\frac{s_M^2 + s_Z^2}{2 \cdot 2}}}$$

$$= \frac{0.15}{\sqrt{\frac{0.004167 + 0.006167}{4}}} \approx 2.95$$

取信度  $\alpha = 0.05$ , 查自由度为  $n_M + n_Z - 2 = 6$  的  $t$  值为 2.447

现  $t = 2.95 > 2.447$   
 $\therefore$  以信度 0.05 否定原假设, 即  $\mu_Z > \mu_M$ , 说明乙厂与甲厂检验值间存在着系统误差。

(二) 一九八四年三月, 甲厂与丙厂质检人员同一天在乙厂用相同仪器及试剂进行总氯对照检验, 其数据如下:

仿前例, 设甲厂与丙厂质检值分别符合  $N(\mu_M, \sigma_M^2)$  与  $N(\mu_C, \sigma_C^2)$

设甲乙与乙厂检验值分别符合正态分布  $N(\mu_M, \sigma_M^2)$  与  $N(\mu_Z, \sigma_Z^2)$

平均值:  $\bar{x}_M = 20.80$      $\bar{x}_Z = 20.95$   
 标准差:  $s_M = 0.06455$      $s_Z = 0.07853$   
 $s_M^2 = 0.004167$      $s_Z^2 = 0.006167$   
 样品数:  $n_M = n_Z = 4$

1. 用 F 检验评定乙厂与甲厂检验值的标准差<sup>[3]</sup>

假设  $\sigma_M^2 = \sigma_Z^2$   
 计算  $F = \frac{s_Z^2}{s_M^2} = \frac{0.006167}{0.004167} \approx 1.480$   
 取信度  $\alpha = 0.05$ , 查  $F(3, 3)$  值为 9.28。  
 现  $F = 1.480 < 9.28$

$\therefore$  以信度 0.05 接受原假设  $\sigma_M^2 = \sigma_Z^2$ , 说明乙厂与甲厂检验值的标准差之间无显著差异。

2. 用  $t$  检验评定乙厂与甲厂检验值间是否存在系统误差, 即两均值之间是否存在显著差异: <sup>[3]</sup>

先假设  $\mu_Z = \mu_M$

| 样 品 号 | 甲厂质检值(%) | 丙厂质检值(%) |
|-------|----------|----------|
| 1     | 20.78    | 20.70    |
| 2     | 20.77    | 20.70    |
| 3     | 20.81    | 20.77    |
| 4     | 20.89    | 20.85    |

则  $\bar{x}_M = 20.81$      $\bar{x}_C = 20.76$   
 $s_M = 0.05439$      $s_C = 0.07141$   
 $s_M^2 = 0.002958$      $s_C^2 = 0.005100$   
 $n_M = n_C = 4$   
 经用 F 检验说明, 它们的标准差间没有

显著差异。

误差：

再用 t 检验评定两者之间是否存在系统

假设  $\mu_{\text{甲}} = \mu_{\text{丙}}$

计算：

$$t = \frac{\bar{x}_{\text{甲}} - \bar{x}_{\text{丙}}}{\sqrt{\frac{(n_{\text{甲}} - 1)S_{\text{甲}}^2 + (n_{\text{丙}} - 1)S_{\text{丙}}^2}{n_{\text{甲}} + n_{\text{丙}} - 2}}} \sqrt{\frac{n_{\text{甲}} + n_{\text{丙}}}{n_{\text{甲}} \cdot n_{\text{丙}}}} = \frac{\bar{x}_{\text{甲}} - \bar{x}_{\text{丙}}}{\sqrt{\frac{S_{\text{甲}}^2 + S_{\text{丙}}^2}{4}}}$$
$$= \frac{0.05}{\sqrt{\frac{0.002958 + 0.005100}{4}}} \approx 1.114$$

查自由度为  $n_{\text{甲}} + n_{\text{丙}} - 2 = 6$ ,  $\alpha = 0.05$  的  $t = 2.447$

现  $t = 1.114 < 2.447$

∴ 接受原假设  $\mu_{\text{甲}} = \mu_{\text{丙}}$ , 即两者之间不存在系统误差, 但检验的平均值却相差 0.05%, 说明用四位有效数字的总氯标准是行不通的。

### 三、同一人滴定的总氯检验值标准差的估计

一九八四年三月, 在乙厂进行盐酸硫胺总氯检验。AgNO<sub>3</sub> 滴定液的标定, 所有的称样及样品的水分测定都是由乙厂进行的。总氯的滴定由丙厂的一位老质检员操作。每只样品做二次平行检验, 要求两个结果相差  $\leq 0.05\%$ , 否则再做一次, 与哪个数据相近, 就按这二个数据计算, 另一个数据舍去。数

据如下(打“×”者为舍去值)：

我们用极差法来估计总氯检验的标准差<sup>[4]</sup>：

设总氯检验值遵从  $N(\mu, \sigma^2)$ , 极差  $R_2$  与  $\mu$  无关, 只与  $\sigma$  有关。

极差平均值

$$\mu_{R_2} = \frac{1}{15} \sum_{i=1}^{15} R_{2i} \approx 0.023(\%)$$

极差标准差

$$\sigma_{R_2} = \sqrt{\frac{1}{15-1} \sum_{i=1}^{15} (R_{2i} - \mu_{R_2})^2}$$
$$\approx 0.019\%$$

则它们与总氯检验值的标准差  $\sigma$  存在如下关系：

$$\mu_{R_2} = 1.12838\sigma \quad (1)$$

$$\sigma^2_{R_2} = 0.72676\sigma^2 \quad (2)$$

由(1)得：

$$\sigma = \frac{\mu_{R_2}}{1.12838} = \frac{0.023}{1.12838}$$
$$\approx 0.02(\%)$$

由(2)得：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sigma^2_{R_2}}{0.72676}} = \sqrt{\frac{0.019^2}{0.72676}}$$
$$\approx 0.02(\%)$$

即总氯检验值的标准差为 0.02%。

假如某样品总氯的真值  $\mu$  (注意：真值不是分析的平均值而是样品总体的均值) 为 20.80%，标准差为 0.02%，则

检验值在  $(\mu - 3\sigma, \mu + 3\sigma)$  即 20.74~

| 样品号 | 总氯检验结果 (%) |         |       |       | 极差 $R_2$<br>(%) |
|-----|------------|---------|-------|-------|-----------------|
|     | 一次         | 二次      | 三次    | 平均值   |                 |
| 1   | 20.87      | 20.82   |       | 20.85 | 0.05            |
| 2   | 20.72      | 20.69   |       | 20.71 | 0.03            |
| 3   | 20.87      | 20.87   |       | 20.87 | 0.00            |
| 4   | 20.75      | 20.77   |       | 20.76 | 0.02            |
| 5   | 20.78      | 20.80   |       | 20.79 | 0.02            |
| 6   | 20.87      | 20.83   |       | 20.85 | 0.04            |
| 7   | 20.77      | 20.79   |       | 20.78 | 0.02            |
| 8   | 20.71      | 20.71   |       | 20.71 | 0.00            |
| 9   | 20.84      | 20.75 × | 20.80 | 20.82 | 0.04(0.09)      |
| 10  | 20.83      | 20.79   |       | 20.81 | 0.04            |
| 11  | 20.82      | 20.76 × | 20.82 | 20.82 | 0.00            |
| 12  | 20.78      | 20.75   |       | 20.77 | 0.03            |
| 13  | 20.77      | 20.77   |       | 20.77 | 0.00            |
| 14  | 20.79      | 20.74   |       | 20.77 | 0.05            |
| 15  | 20.85      | 20.85   |       | 20.85 | 0.00            |

20.86%的概率为99.73%<sup>[5]</sup>。

查正态分布表可知,检验值在(20.74%, 20.795%)即 $(\mu - 3\sigma, \mu - \frac{\sigma}{4})$ 的概率为 $(40.13 - 0.13)\% = 40.00\%$ ,按20.80%为赶超标准,把真值为20.80%的样品判为不合格的概率高达40.00%,错判率相当高。把不合格赶超标准的样品判为符合的概率计算方法相仿。

实际上,上面计算的标准差已经缩小了。表中第9号样品的二次检验值是舍去的,如果我们用 $Q_{0.99}$ 值<sup>[6]</sup>检查,此值不该舍去,而应保留。该样品平均值应为20.80%,而不是20.82%。据计算,总氯检验值的标准差更大,因此,实际的偏差比前面计算的还要大。

#### 四、总氯两次平行检验的真值置信区间的计算

由数理统计<sup>[7]</sup>可知:当信度为 $\alpha$ ,真值 $\mu$ 的置信区间为 $(\bar{x} - t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}, \bar{x} + t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}})$ ,或写

$$\text{成 } \bar{x} \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

当 $n=2$ (即两次平行检验),取信度 $\alpha=0.05$ ,查 $t$ 值得 $t_{\alpha}=12.71$ , $S$ 以上的计算值0.02%代入,则真值 $\mu$ 的置信区间为
$$\bar{x} \pm \frac{12.71 \times 0.02}{\sqrt{2}} \% = \bar{x} \pm 0.18\%$$

因此,只做两次平行检验时,平均值与真值的距离有时是很大的,有时第三位有效数字也不能保证,更不用说第四位有效数字了。

这里计算的真值置信区间与前面计算的最大可能误差基本相符。

#### 五、结 论

通过以上分析可知:

(一) 总氯检验的最大可能误差约为 $\pm 0.19\%$ ,做二次平行检验时,总氯真值与平均值的差有时是很大的,必要时应增加检验次数,可用 $Q_{0.99}$ 值检查来决定数据的取舍。每次检验达到最大可能误差的概率约为6%。

(二) 从目前的检验水平看,总氯检验的误差是较大的。用四位有效数字的标准没有科学根据,它的错判概率相当高。

因此,盐酸硫胺总氯含量标准应以BP 1980年版及USP20版规定的20.6—21.2%为好,赶超标准应以总公司下达的20.8—21.2%为好,即应以三位数字为好。

#### 参 考 文 献

- [1] J. G. Dick, Anal Chem. P. 68—69, McGraw-Hill Inc. 1973
- [2] 同上 P. 37—38, P. 69—70
- [3] 邓勃:数理统计方法在化学分析中的应用 P. 48—49, P. 59—60, 化学工业出版社 1981
- [4] 何国伟:误差分析方法, P. 60—64, 国防出版社, 1978
- [5] 杨文士、邢文英、金广林:工业企业班组质量管理, P. 105, 企业管理出版社, 1983
- [6] 同[1], P. 62—63
- [7] 周怀梧:数理统计, P. 83, 山东教育出版社, 1984