

Chương 1: CÁC DẠNG SAI SỐ TRONG HÓA PHÂN TÍCH

1.1. Sai số và cách biểu diễn sai số

Sai số (*error*) là sự sai khác giữa các giá trị thực nghiệm thu được so với giá trị mong muốn. Tất cả các số liệu phân tích thu được từ thực nghiệm đều mắc sai số. Sai số phép đo dẫn đến độ không chắc chắn (độ không đảm bảo đo) của số liệu phân tích. Có hai loại sai số được biểu diễn chủ yếu trong Hóa phân tích là sai số tuyệt đối và sai số tương đối.

1.1.1. Sai số tuyệt đối (E_A) (*Absolute error*)

Là sự sai khác giữa giá trị đo được (x_i) với giá trị thật hay giá trị qui chiếu được chấp nhận (kí hiệu là μ).

$$E_A = x_i - \mu$$

Sai số tuyệt đối có giá trị âm hoặc dương, cùng thứ nguyên với đại lượng đo và không cho biết độ chính xác của phương pháp.

* Giá trị qui chiếu được chấp nhận: (*accepted reference value*): là giá trị được chấp nhận làm mốc để so sánh, nhận được từ:

- giá trị lý thuyết hoặc giá trị được thiết lập trên cơ sở các nguyên lý khoa học;
- giá trị được ấn định hoặc chứng nhận trên cơ sở thí nghiệm của một số tổ chức quốc gia hoặc quốc tế;
- giá trị thoả thuận hoặc được chứng nhận trên cơ sở thí nghiệm phối hợp dưới sự bảo trợ của một nhóm các nhà khoa học hoặc kỹ thuật;
- kỳ vọng của đại lượng (đo được), nghĩa là trung bình của một tập hợp nhất định các phép đo khi chưa có a), b) và c).

1.1.2. Sai số tương đối (E_R) (*Relative error*)

Là tỷ số giữa sai số tuyệt đối và giá trị thật hay giá trị đã biết trước, được chấp nhận.

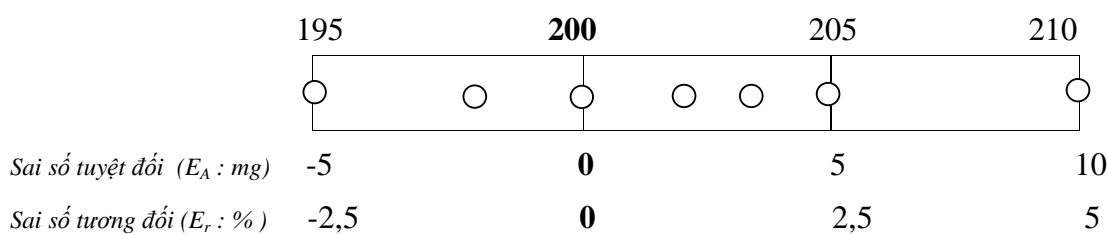
$$E_R = \frac{x_i - \mu}{\mu} \text{ hay } E_R \% = \frac{E_A}{\mu} \cdot 100\%$$

* Sai số tương đối cũng có thể biểu diễn dưới dạng phần nghìn (*parts per thousand-ppt*)

$$E_R = \frac{E_A}{\mu} \cdot 1000 \text{ (ppt)}$$

- Sai số tương đối cũng có giá trị âm hoặc dương và không có thứ nguyên, được dùng để biểu diễn độ chính xác của phương pháp phân tích.

Thí dụ 1.1: Kết quả xác định hàm lượng aspirin trong một mẫu chuẩn được biểu diễn ở hình 1.1. Hàm lượng đúng của aspirin trong mẫu chuẩn là 200 mg. Như vậy, phép đo mắc sai số tuyệt đối từ -4mg đến +10mg và sai số tương đối từ -2% đến +5% (hay 20ppt đến 50ppt).



Hình 1.1: Sai số tuyệt đối và sai số tương đối khi phân tích aspirin trong mẫu chuẩn.

1.2. Phân loại sai số

1.2.1. Sai số hệ thống hay sai số xác định (Systematic or determinate error):

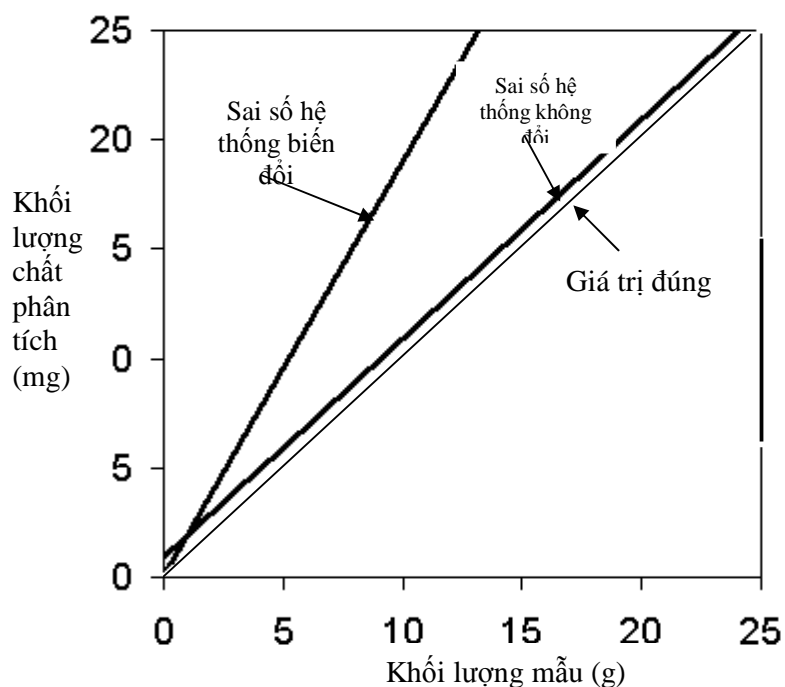
Là loại sai số do những nguyên nhân cố định gây ra, làm cho kết quả phân tích cao hơn giá trị thực (sai số hệ thống dương -*positive bias*) hoặc thấp hơn giá trị thật (sai số hệ thống âm -*negative bias*).

Sai số hệ thống gồm:

- Sai số hệ thống không đổi (*constant determinate error*): loại sai số này không phụ thuộc vào kích thước mẫu (lượng mẫu nhiều hay ít). Do đó, khi kích thước mẫu tăng thì ảnh hưởng của sai số này hầu như không đáng kể và được loại trừ bằng thí nghiệm với mẫu trắng (*blank sample*).

- Sai số hệ thống biến đổi (*proportional determinate error*): loại sai số này tỷ lệ với kích thước mẫu phân tích, khoảng cách giữa các trị đo luôn biến đổi theo hàm lượng (nồng độ), do đó rất khó phát hiện. Sai số hệ thống biến đổi rất khó phát hiện trừ khi biết rõ thành phần hoá học của mẫu và có cách loại trừ ion cản.

Sai số hệ thống không đổi và biến đổi được biểu diễn trên hình 1.2.



Hình 1.2: Biểu diễn sai số hệ thống không đổi và biến đổi

Sai số hệ thống phản ánh độ chính xác của phương pháp phân tích. Hầu hết các sai số hệ thống có thể nhận biết được và được loại trừ bằng số hiệu chỉnh nhờ phân tích mẫu chuẩn hay loại trừ nguyên nhân gây ra sai số.

Các nguyên nhân gây sai số hệ thống có thể gồm:

- Sai số do phương pháp hay quy trình phân tích như: Phản ứng hoá học không hoàn toàn, chỉ thị đổi màu chưa đến điểm tương đương, do ion cản trở phép xác định...
- Sai số do dụng cụ như: dụng cụ chưa được chuẩn hoá, thiết bị phân tích sai, môi trường phòng thí nghiệm không sạch....
- Sai số do người phân tích như: mắt nhìn không chính xác, cầu thả trong thực nghiệm, thiếu hiểu biết, sử dụng khoảng nồng độ phân tích không phù hợp, cách lấy mẫu phiến diện, dùng dung dịch chuẩn sai, hoá chất không tinh khiết, do định kiến cá nhân (như phân tích kết quả sau dựa trên kết quả trước) ...

* Cách loại trừ sai số hệ thống:

- Tiến hành thí nghiệm với mẫu trắng: Mẫu trắng là mẫu không có chất phân tích nhưng có thành phần nền giống như dung dịch mẫu phân tích.
- Phân tích theo phương pháp thêm chuẩn để loại trừ ảnh hưởng của các chất cản trở.
- Phân tích mẫu chuẩn (hay mẫu chuẩn được chứng nhận- mẫu CRM: Mẫu chuẩn là mẫu thực có hàm lượng chất cần phân tích đã biết trước, được dùng để đánh giá độ chính xác của phương pháp.

- Phân tích độc lập: khi không có mẫu chuẩn thì phải gửi mẫu phân tích đến phòng thí nghiệm (PTN) khác, tiến hành phân tích độc lập để loại những sai số do người phân tích và thiết bị phân tích, đôi khi cả phương pháp gây nên.

- Thay đổi kích thước mẫu: để phát hiện sai số hệ thống không đổi và biến đổi.

1.2.2. Sai số ngẫu nhiên hay sai số không xác định (*random error or indeterminate*):

Là những sai số gây nên bởi những nguyên nhân không cố định, không biết trước.

Sai số ngẫu nhiên thường gây ra do:

- Khách quan: nhiệt độ tăng đột ngột, thay đổi khí quyển, đại lượng đo có độ chính xác giới hạn...
- Chủ quan: thao tác thí nghiệm không chuẩn xác (có thể gây ra giá trị bất thường); thành phần chất nghiên cứu không đồng nhất...

Do sai số ngẫu nhiên không thể biết trước được nên để loại trừ nó cần phải làm nhiều thí nghiệm và tiến hành xử lý thống kê số liệu phân tích.

Sai số ngẫu nhiên làm cho kết quả phân tích không chắc chắn, còn sai số hệ thống làm cho kết quả phân tích sai.

1.2.3. Giá trị bất thường (*outliers*):

Giá trị bất thường là những giá trị thu được thường rất cao hoặc rất thấp so với giá trị trung bình. Giá trị bất thường dẫn đến những kết quả thu được sai khác nhiều so với tất cả các số liệu lặp lại của tập số liệu.

Giá trị bất thường do những nguyên nhân bất thường xảy ra trong quá trình phân tích gây nên. Do đó, trước khi xử lý số liệu cần phải loại trừ giá trị bất thường.

1.2.4. Sai số tích lũy (*accumulated error*):

Trong một phương pháp phân tích, sai số của số liệu phân tích thu được thường bao gồm sai số do các giai đoạn trong quá trình phân tích đóng góp nên. Để sai số chung là nhỏ thì khi phân tích cần phải tìm điều kiện tối ưu theo định luật lan truyền sai số.

Sai số tích lũy hay sự lan truyền sai số hệ thống được xử lý tương tự như sai số hệ thống. Vì sai số hệ thống có dấu (+) hay (-) nên sẽ dẫn đến sự triệt tiêu sai số và trong một số trường hợp sai số tích lũy có thể bằng không.

- Khi chỉ có kết hợp tuyến tính của phép đo ngẫu nhiên (kết quả cuối cùng của phép cộng và trừ) thì sai số xác định tuyệt đối E_T là tổng các sai số tuyệt đối của phép đo riêng rẽ.

Nếu $m = A + B + C$ thì $E_m = E_A + E_B + E_C$

- Khi biểu diễn nguyên nhân các kết quả (kết quả cuối cùng là phép nhân hoặc chia), người ta dùng sai số xác định tương đối E_{TR}

Nếu $m = A \cdot B / C$ thì $\frac{E_{Rm}}{m} = \frac{E_{RA}}{A} + \frac{E_{RB}}{B} + \frac{E_{RC}}{C}$

Thí dụ 1.2:

a) Khi cân mẫu trên cân phân tích có độ chính xác $\pm 0,0002$ gam được kết quả như sau:

$$m_{\text{chén + mẫu}} = (21,1184 \pm 0,0002) \text{ gam} ; m_{\text{chén}} = (15,8465 \pm 0,0002) \text{ gam}$$

vậy khối lượng mẫu sẽ là

$$m_{\text{mẫu}} = (21,1184 \pm 0,0002) - (15,8465 \pm 0,0002) = (5,2719 \pm 0,0004) \text{ gam}$$

b) Khối lượng dung dịch được tính theo công thức $m = V.d = (3,43 \pm 0,01). (5,66 \pm 0,01) = ?$

Ta có:

$$E_{RV} = 0,01/3,43 ; E_{Rd} = 0,01/5,66 ; E_{Rm} = (0,01/3,43) + (0,01/5,66)$$

$$\text{Do đó } m = (3,43.5,66) \pm [(0,01/3,43) + (0,01/5,66)]. (3,43.5,66) = 19,4138 \pm 0,0909$$

$$\text{Nên } m = (19,41 \pm 0,09)$$

1.3. Độ lặp lại, độ trùng, độ hội tụ, độ phân tán

* Độ lặp lại (*repeatability*): Trong phân tích, khi thực hiện các phép thử nghiệm thực hiện trên những vật liệu và trong những tình huống được xem là y hệt nhau thường không cho các kết quả giống nhau. Điều này do các sai số ngẫu nhiên không thể tránh được vốn có trong mỗi quy trình phân tích gây ra vì không thể kiểm soát được hoàn toàn tất cả các yếu tố ảnh hưởng đến đầu ra của một phép đo. Khi báo cáo các dữ liệu đo, cần xem xét đến nguyên nhân và kết quả sự thay đổi này.

Nhiều yếu tố khác nhau (không kể sự thay đổi giữa các mẫu thử được xem là giống nhau) có thể đóng góp vào sự thay đổi các kết quả của một phương pháp đo, bao gồm:

- a) người thao tác;
- b) thiết bị được sử dụng;
- c) việc hiệu chuẩn thiết bị;
- d) môi trường (nhiệt độ, độ ẩm, sự ô nhiễm của không khí ...);
- e) khoảng thời gian giữa các phép đo

Sự thay đổi giữa các phép đo do được thực hiện bởi những người thao tác khác nhau và/hoặc với các thiết bị khác nhau sẽ thường lớn hơn sự thay đổi giữa các phép đo do cùng một người thực hiện với các thiết bị như nhau trong khoảng thời gian ngắn.

* Độ trùng (*reproducibility*): đặc trưng cho mức độ gần nhau giữa giá trị riêng lẻ x_i của cùng một mẫu phân tích, được tiến hành bằng một phương pháp phân tích, trong điều kiện thí nghiệm khác nhau (khác người phân tích, trang thiết bị, phòng thí nghiệm, thời gian) (*between laboratory precision*) .

Với cùng một phương pháp phân tích, thường xét đến độ lặp lại hơn là độ trùng.

* Độ hội tụ (*convergence*): chỉ sự phân bố số liệu thực nghiệm xung quanh giá trị trung bình. Nếu độ lặp lại tốt thì độ hội tụ tốt.

* Độ phân tán (*dispersion*): chỉ mức độ phân tán của kết quả thí nghiệm sau nhiều lần đo lặp lại. Độ phân tán là nghịch đảo của độ lặp lại. Nếu kết quả có độ lặp lại cao tức là độ phân tán các giá trị xung quanh giá trị trung bình thấp.

1.4. Độ chụm và độ chính xác

* Độ chụm (*precision*): dùng để chỉ mức độ gần nhau của các giá trị riêng lẻ x_i của các phép đo lặp lại. Nói cách khác, độ chụm được dùng để chỉ sự sai khác giữa các giá trị x_i so với giá trị trung bình \bar{x} .

Ba khái niệm thống kê được dùng để mô tả độ chụm của một tập số liệu là *độ lệch chuẩn*, *phương sai* và *hệ số biến thiên* (sẽ xét sau). Tất cả các khái niệm này có liên quan đến độ lệch của số liệu phân tích khỏi giá trị trung bình: $d_i = |x_i - \bar{x}|$

* Độ đúng (*trueness*): chỉ mức độ gần nhau giữa giá trị trung bình của dãy lớn các kết quả thí nghiệm và giá trị qui chiếu được chấp nhận.

Do đó, thước đo độ đúng thường ký hiệu bằng độ chệch.

* Độ chính xác (*accuracy*): là mức độ gần nhau của giá trị phân tích (thường là giá trị trung bình \bar{x}) với giá trị thực hay giá trị đã được chấp nhận x_i hay μ .

Khi không có sai số hệ thống thì giá trị trung bình tiến tới giá trị thực nếu số phép đo rất lớn ($N \rightarrow \infty$). Vì vậy, có thể nói độ chính xác tùy thuộc vào số phép đo.

Độ chính xác được biểu diễn dưới dạng sai số tuyệt đối hoặc sai số tương đối.

Trong Hoá phân tích, để đánh giá độ chính xác người ta pha các mẫu tự tạo (*synthetic sample*) đã biết trước hàm lượng (tức là có giá trị biết trước μ) và làm thí nghiệm để tìm ra giá trị trung bình sau đó kiểm tra xem có sự sai khác có ý nghĩa thống kê giữa giá trị trung bình và giá trị thực hay không. Vấn đề này sẽ được xét ở chương 4.

Độ chụm và độ chính xác là những chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng của số liệu phân tích. Thông thường, cần đánh giá độ chụm trước vì nếu phương pháp phân tích mắc sai số hệ thống thì chỉ được dùng để định lượng khi sai số ngẫu nhiên nhỏ.

Chương 2

CÁC ĐẠI LƯỢNG THỐNG KÊ

(Descriptive statistics)

2.1. Các đại lượng trung bình

* Trung bình số học (\bar{x}) (*mean, arithmetic mean, average*) là đại lượng dùng để chỉ giá trị đạt được khi chia tổng các kết quả thí nghiệm lặp lại cho số thí nghiệm lặp lại.

Giả sử có tập số liệu thí nghiệm lặp lại x_1, x_2, \dots, x_N thì giá trị trung bình số học của tập số liệu gồm N thí nghiệm lặp lại là:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (2.1)$$

Giá trị trung bình có tính chất sau:

- Tổng độ lệch giữa các giá trị riêng rẽ và giá trị trung bình bằng không.

$$\sum (x_i - \bar{x}) = 0$$

- Tổng các bình phương độ lệch nhỏ hơn tổng bình phương của bất cứ độ lệch nào giữa giá trị đơn lẻ và giá trị a nào đó không phải giá trị trung bình.

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 < \sum (x_i - a)^2 \quad (\text{với } a \neq \bar{x})$$

* Trung bình bình phương (\bar{x}_{bp}): với tập số liệu gồm N số liệu lặp lại x_1, x_2, \dots, x_n ta có:

$$\bar{x}_{bp} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}{N}} \quad (2.2)$$

* Trung bình hình học hay trung bình nhân (*geometric average*) với các phép đo có hàm lượng cần tìm dưới dạng logarit thì:

$$\lg \bar{x}_{hh} = \frac{1}{N} (\lg x_1 + \lg x_2 + \dots + \lg x_n)$$

$$\text{Do đó } \bar{x}_{hh} = \sqrt[N]{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n} \quad (2.3)$$

* Trung vị (*median*): Nếu sắp xếp N giá trị lặp lại trong tập số liệu theo thứ tự tăng dần hoặc giảm dần từ x_1, x_2, \dots, x_N thì số nằm ở giữa tập số liệu được gọi là trung vị.

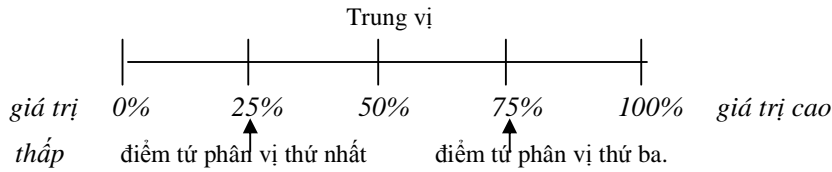
- Nếu N lẻ thì trung vị chính là số ở giữa dãy số.
- Nếu N chẵn thì trung vị là trung bình cộng của 2 giá trị nằm ở giữa dãy số.

Chú ý: Giá trị trung bình hay trung vị của tập số liệu được gọi là các giá trị trung tâm của tập số liệu. Các tập số liệu khác nhau có cùng giá trị trung bình có thể rất khác nhau về giá trị riêng lẻ và số thí nghiệm. Vì vậy, trung bình và trung vị không cho ta cái nhìn tổng quát về sự phân bố các số trong tập số liệu. Trong trường hợp đó cần xét đến độ phân tán (độ lệch khỏi giá trị trung bình).

* Điểm tứ phân vị (*quartile*): Nếu sắp xếp các số liệu trong tập số liệu từ nhỏ đến lớn thì mỗi tập số liệu có 3 điểm tứ phân vị: 25 % các số trong tập số liệu đã sắp xếp

có giá trị nhỏ hơn hoặc bằng điểm tứ phân vị thứ nhất, 75 % các số trong tập số liệu đã sắp xếp có giá trị nhỏ hơn hoặc bằng điểm tứ phân vị thứ ba, 50% các số trong tập số liệu đã sắp xếp có giá trị nhỏ hơn hoặc bằng trung vị (điểm tứ phân vị thứ hai). Khoảng giữa điểm tứ phân vị (*interquartile*) biểu thị sự khác nhau giữa điểm tứ phân vị thứ nhất và thứ ba.

Có thể hình dung điểm tứ phân vị theo sơ đồ sau:



* Số trôi (*mode*): là số có tần số xuất hiện là lớn nhất trong tập số liệu lặp lại.

Chú ý: Giá trị bất thường có ảnh hưởng đáng kể tới giá trị trung bình nhưng không ảnh hưởng đến số trung vị. Do vậy, với những tập số liệu rất nhỏ, (thường $N < 10$) như chỉ phân tích lặp 2 hoặc 3 lần thì nên sử dụng giá trị trung vị thay cho giá trị trung bình vì sẽ tránh được giá trị bất thường.

2.2. Các đại lượng đặc trưng cho độ lặp lại

* Khoảng biến thiên hay quy mô biến thiên R (*spread, range*): là hiệu số giữa giá trị lớn nhất và giá trị nhỏ nhất trong một tập số liệu.

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (2.4)$$

Độ lớn của R phụ thuộc vào kích thước mẫu. Với cùng sai số ngẫu nhiên, khi số phép đo tăng R sẽ tăng. Do đó, khoảng biến thiên được dùng để đặc trưng cho độ phân tán của tập số liệu khi số phép đo nhỏ.

* Phương sai (*variance*) (σ^2 và S^2): là giá trị trung bình của tổng bình phương sự sai khác giữa các giá trị riêng rẽ trong tập số liệu so với giá trị trung bình. Phương sai không cùng thứ nguyên với các đại lượng đo.

Nếu tập số liệu lớn thì

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}$$

Nếu tập số liệu nhỏ thì

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1} = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}{N} \right) \quad (2.5)$$

với $N-1=f$ là số bậc tự do.

Khi có m tập số liệu, mỗi tập số liệu làm k thí nghiệm lặp lại đối với cùng một mẫu như:

$$\begin{array}{c} X_{11}, X_{12}, X_{13}, \dots, X_{1k} \\ X_{21}, X_{22}, X_{23}, \dots, X_{2k} \\ \dots \dots \dots \\ X_{j1}, X_{j2}, X_{j3}, \dots, X_{jk} \\ X_{m1}, X_{m2}, X_{m3}, \dots, X_{mk} \end{array}$$

$$\text{thì } S^2 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^k (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{N - k} \quad (2.5)$$

với N là tổng tất cả các thí nghiệm $N=m.k$

(*Khái niệm này ít dùng trong hoá học*)

Nếu phương sai càng lớn thì độ tản mạn của các giá trị đo lặp lại càng lớn hay độ lặp kém.

* Độ lệch chuẩn (*Standard deviation*)

- **Mẫu thống kê và mẫu tổng thể** (*statistical sample and population*).

Trong thống kê, một số xác định các quan sát thực nghiệm (hay kết quả phép đo các mẫu phân tích riêng rẽ) được gọi là mẫu thống kê. Gộp tất cả những mẫu thống kê đó gọi là mẫu tổng thể. Như vậy có thể xem phân tích mẫu tổng thể là những phép đo có thể có và vô cùng lớn ($N \rightarrow \infty$).

Thí dụ: Cần điều tra mức độ thiếu iot trong học sinh tiểu học thành phố A. Tiến hành lấy mẫu nước tiểu ở học sinh một số trường tiểu học trong thành phố để phân tích hàm lượng iot. Như vậy nước tiểu của một số học sinh tiểu học ở mỗi trường được lấy mẫu là các mẫu thống kê. Mẫu tổng thể ở đây sẽ là mẫu nước tiểu của học sinh tiểu học thành phố A nói chung.

- **Trung bình mẫu \bar{x} và trung bình tổng thể μ .**

+ *Trung bình mẫu* (*sampling fluctuation*) (\bar{x}) là giá trị trung bình của một mẫu thống kê giới hạn được rút ra từ tập hợp các số liệu và được xác định theo công thức:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} .$$

+ *Trung bình tổng thể* (*population average*) (μ) là giá trị trung bình của tập hợp các số liệu, cũng được xác định theo phương trình (2.1) nhưng với N rất lớn, gần đạt tới ∞ . Khi không có sai số hệ thống thì trung bình tổng thể cũng là giá trị thật của phép đo.

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad \text{khi } N \rightarrow \infty. \quad \text{Thông thường khi } N > 30 \text{ có thể xem như } \bar{x} \cong \mu$$

- *Độ lệch chuẩn tổng thể* (*Population standard deviation*): (σ) đặc trưng cho độ phân tán các số liệu trong tập hợp với giá trị trung bình và được xác định theo phương trình:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad \text{hay } \sigma = \sqrt{S^2} \quad (2.6)$$

với N là số thí nghiệm lặp lại của tập hợp, thực tế thường xem các tập số liệu có $N > 30$ là tập hợp.

- *Độ lệch chuẩn mẫu ước đoán* (*Sample estimate standard deviation*): (S)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad \text{hay} \quad S = \sqrt{S^2} \quad (2.7)$$

với N là số thí nghiệm trong mẫu thống kê được rút ra từ tập hợp. Số bậc tự do trong trường hợp này là $f = N-1$.

(Bậc tự do có thể coi là số phép đo kiểm tra cần thiết để có thể xác định được kết quả trong một tập số liệu. Một cách khác bậc tự do được hiểu là số các quan sát trong một mẫu thống kê có thể tự do thay đổi do đó bằng tổng kích thước mẫu trừ đi 1 bậc tự do cho mỗi trung bình. Thuật ngữ bậc tự do còn được dùng để chỉ số độ lệch $(x_i - \bar{x})$ độc lập dùng trong phép tính độ lệch chuẩn)

Như vậy, khi $N \rightarrow \infty$ thì $\bar{x} \rightarrow \mu$ và $S \rightarrow \sigma$. Nói cách khác khi $N > 30$ có thể xem $S \equiv \sigma$.

So với phương sai, độ lệch chuẩn thường được dùng để đo độ lặp lại hơn do có cùng thứ nguyên với đại lượng đo.

Khi tính toán chú ý không làm tròn số liệu của độ lệch chuẩn cho đến khi kết thúc phép tính toán và chỉ ghi giá trị cuối cùng dưới dạng số có nghĩa.

Nếu trường hợp có m mẫu thống kê, mỗi mẫu làm n thí nghiệm song song thì:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x})^2}{m.n - m}}$$

bậc tự do $f = m(n-1)$ (giả thiết S_j khác nhau không đáng kể).

Đối với tập số liệu nhỏ ($N < 10$) thì độ lệch chuẩn thường được tính bằng cách nhân khoảng biến thiên với hệ số k (*k factor*).

$$S_R = R \cdot K_R$$

Giá trị K_R tùy thuộc vào số thí nghiệm lặp lại N, được tính theo bảng 2.1.

Bảng 2.1: Giá trị k (theo số thí nghiệm) dùng để tính nhanh độ lệch chuẩn.

N	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K	0,89	0,59	0,49	0,43	0,39	0,37	0,35	0,34	0,32

* Độ lệch chuẩn hợp nhất (hay độ lệch chuẩn gộp) (*Pooled standard deviaton*)

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_{2j} - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (x_{3k} - \bar{x}_3)^2}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_s}}$$

Với N_1 là số các số liệu trong tập số liệu thứ nhất, N_2 là số các số liệu trong tập số liệu thứ hai..., N_s là số các tập số liệu được hợp nhất.

* Độ sai chuẩn (độ lệch chuẩn trung bình) (*standard deviation of a mean ở standard error*):