

误差和分析数据处理

1. 概 述
2. 测量误差
3. 有效数字及运算法则
4. 有限次实验数据的统计处理
5. 小 结

1. 概 述



误 差（error）：衡量测量值不准确性的尺度。

必要性 — 定量分析的特点和要求：

(1) 误差客观存在，不可避免；

(2) 任何测量不可能绝对准确；

(3) 一定条件下，测量结果只能无限接近真实值；

(4) 了解误差，可根据对结果准确度的要求，合理安排实验。

2. 测量误差

2.1 绝对误差和相对误差

分类

（按真值和误差的关系）

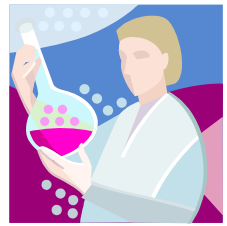
绝对误差
(absolute error)

$$\delta = x - \mu$$

相对误差
(relative error)

$$\frac{\delta}{\mu} \times 100\%$$

2. 测量误差



2.1 绝对误差和相对误差

2.1.1 绝对误差（absolute error）

定义：测量值（ x ）与真实值（ μ ）之差。

$$\delta = x - \mu$$

特点：以测量值的单位为单位，可正可负。

2.1.2 相对误差（relative error）

定义：绝对误差占真实值的比例（δ / μ）。

$$\frac{\delta}{\mu} = \frac{x-\mu}{\mu}$$

若不知道真值，但知道测量的绝对误差，则也可表示为

$$\text{相对误差} = \frac{\delta}{x} \times 100\%$$

特点：以真实值（μ）为基础，以 %、‰、ppm 表示

例：测定纯 NaCl 中 氯的质量分数为 60.52%，而其真实含量（理论值）应为 60.66% 。计算其绝对误差和相对误差。

解：　　绝对误差＝ 60.52% - 60.66% ＝- 0.14%

$$\text{相对误差}=\frac{60.52\% - 60.66\%}{60.66\%}\times 1000\text{‰} = -2.3\text{‰}$$

例：用分析天平称量两个样品，一个是0.0021g，另一个是0.5432g。

	样品一	样品二
绝对误差	0.0001g	0.0001g
相对误差(%)	4.76	0.018

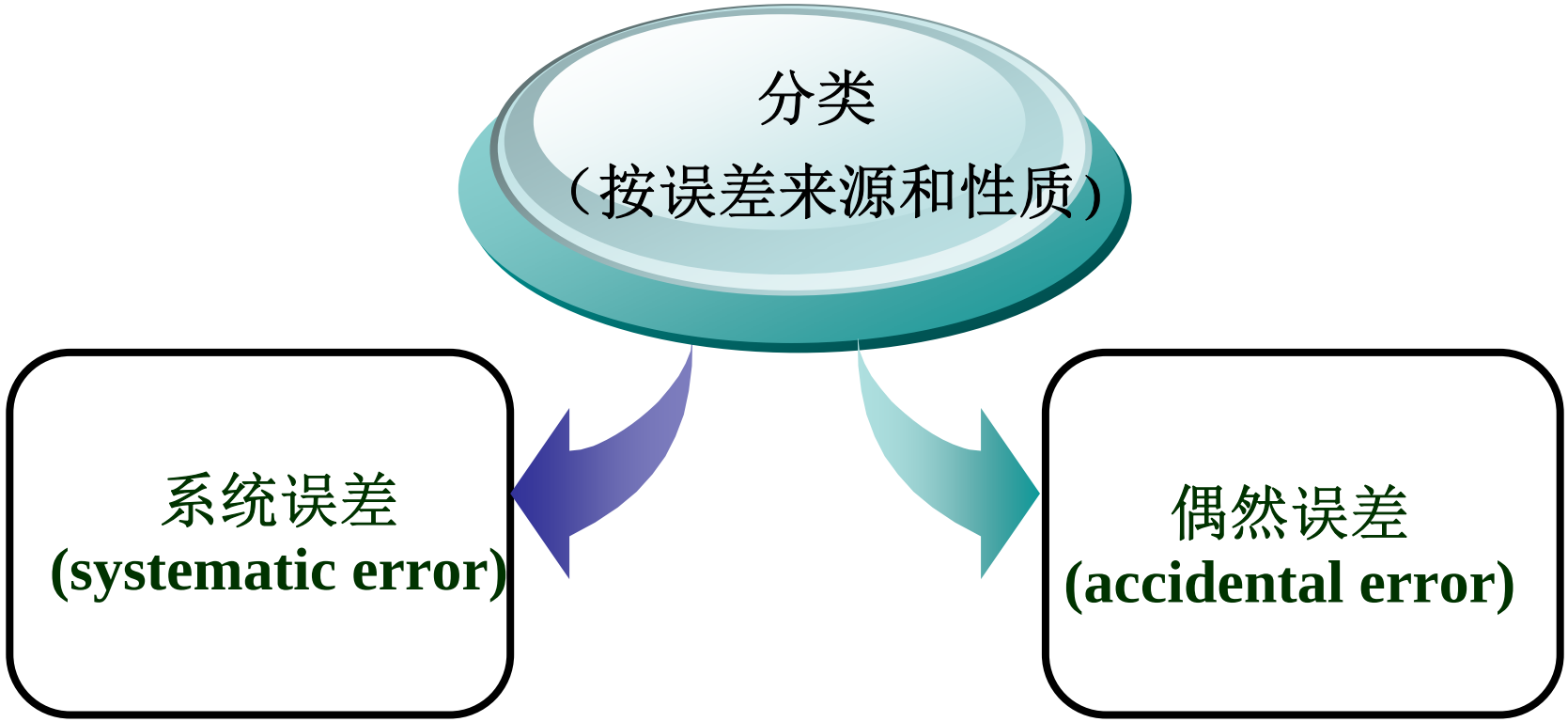
在实际工作中，相对误差能更准确地表达分析结果的准确度，并能提供正确选择分析方法的依据。

真值与标准参考物质

- **理论真值**　如三角形的内角和为180°等。
- **约定真值**　相对原子质量表　物理常数　通用计量单位

  国际单位制的基本单位：长度、质量、时间、电流强度、热力学温度、发光强度及物质的量
- **相对真值**　常用标准参考物质的证书上所给出的含量作为相对真值
- **标准参考物质**　通常称为标准试样、标样、标准品或对照品

2.2 系统误差和偶然误差

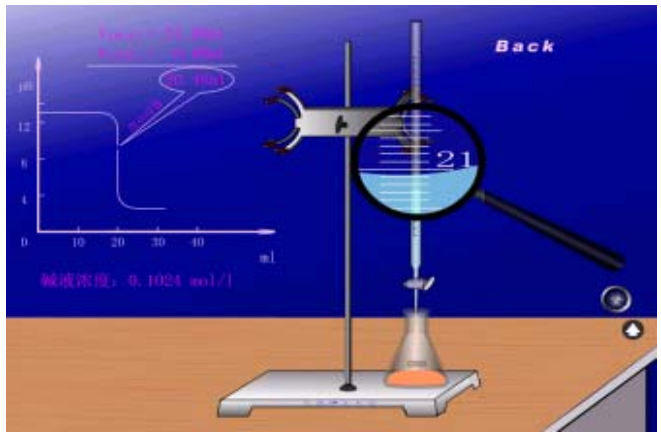


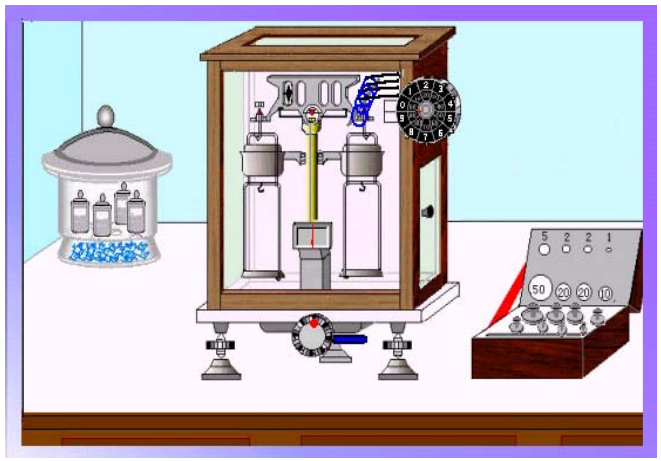
2.2.1 系统误差

又称可定误差 (determinate error) 或偏倚 (bias)

(1) 系统误差的特点：

- 有固定大小和方向，对分析结果的影响比较恒定；
- 在同一条件下，重复测定， 重复出现。





（2）系统误差的分类-产生的原因：



① 方法误差——选择的方法不够完善

例：重量分析中沉淀的溶解损失；滴定分析中指示剂选择不当

② 仪器和试剂误差——仪器本身的缺陷；所用试剂有杂质等

例：天平两臂不等，砝码未校正

滴定管，容量瓶未校正

去离子水不合格

试剂纯度不够（含待测组分或干扰离子）

③ 操作误差——操作人员主观因素造成

例：对指示剂颜色辨别偏深或偏浅

滴定管读数方式不正确

2.2.2 偶然误差

又称随机误差 **(accidental error)**

或不可定误差 **(indeterminate error)**

（1）特点：

无固定大小和方向；服从正态分布； 难以校正

（2）产生的原因

偶然因素

如：滴定管读数的最后一位估计不准

2.3 准确度和精密度——分析结果的衡量指标

2.3.1准确度 (accuracy)与误差

定义：分析结果与真实值的接近程度。

- 准确度的高低用误差的大小来衡量，误差绝对值越大，表明准确度越低，反之，准确度越高。
- 评价一个分析方法的准确度，常用回收率（相对误差）的大小来表示：

$$\text{回收率（\%）} = \text{测得量/加入量} \times 100\%$$

2.3.2 精密度 (precision) 和偏差

定义：测量的各实验值之间互相接近的程度。

精密度的高低用偏差的大小来衡量。

(1) 偏差 (deviation)　$d = x_i - \bar{x}$

(2) 平均偏差　$\bar{d} = \dfrac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$

(3) 相对平均偏差　$\mathrm{RAD} = \dfrac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \dfrac{(\sum |x_i - \bar{x}|)/n}{\bar{x}} \times 100\%$

优点：简单；　缺点：大偏差得不到应有反映

当测量次数较多时($n \geqslant 4$)

(4) 标准偏差 (standard deviation; *S*)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

(5) 相对标准偏差 (relative standard deviation; RSD)

或称变异系数

$$\mathrm{RSD}\% = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \times 100$$

实际工作中，经常需要对多次测量的数据计算RSD，考察分析方法或结果的精密度。

- 三种不同意义的精密度：

➢在相同条件下，由一个分析人员测定所得结果的精密度称为**重复性**（repeatability）；

➢在同一个实验室，不同时间、由不同分析人员、用不同设备测定结果之间的精密度，称为**中间精密度**（intermediate precision）；

➢在不同实验室由不同分析人员测定结果之间的精密度，称为**重现性**（reproducibility）。

例： 5次标定某溶液的浓度，结果为0.2041、0.2049、0.2043、0.2039和0.2043。计算测定结果的平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差及相对标准偏差。

解：

$$\bar{x}=(0.2041+0.2049+0.0.2043+0.2039+0.2043)/5=0.2043\text{mol/L}$$

$$\bar{d}=(0.0002+0.0006+0.0000+0.0004+0.0000)/5=0.0002\text{mol/L}$$

$$\text{RAD}=\bar{d}/\bar{x}=(0.0002/0.2043)\times 1000‰=0.9‰$$

$$S=\sqrt{\frac{(0.0002)^2+(0.0006)^2+(0.0000)^2+(0.0004)^2+(0.0000)^2}{5-1}}=0.0004$$

$$\text{RSD}=(0.0004/0.2043)\times 100\%=0.2\%$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：https://d.book118.com/218037066000006036