分析化学

第三章

分析化学中的误差及数据处理

第三章　分析化学中的误差与数据处理

3.1 定量分析中的误差

3.1.1 误差与准确度

3.1.2 偏差与精密度

3.1.3 精密度与准确度的关系

3.1.4 误差的分类及减免误差的方法

3.2 分析结果的数据处理

3.3.1 随机误差的分布规律

3.3.2 可疑值的取舍

3.3.3 检验系统误差的方法

3.3 有效数字

3.2.1 有效数字

3.2.2 修约规则

3.2.3 运算规则

3.1.1 误差与准确度

准确度表征测量值与真实值的符合程度。准确度用误差表示。

误差
- **绝对误差:** 测量值与真值间的差值, 用 E表示

$$E = x - x_T$$

- **相对误差:** 绝对误差占真值的百分比,用E_r表示

$$E_r = E/T = (x - x_T) / x_T \times 100\%$$

●准确度与误差的关系

误差越小，准确度越高。

ᔓ真值 x_T (True value)

某一物理量本身具有的客观存在的真实值。真值是未知的、客观存在的量。在特定情况下*认为*是已知的：

1、理论真值（如化合物的理论组成）**(如，NaCl中Cl的含量)**

2、计量学约定真值（如国际计量大会确定的长度、质量、物质的量单位等等）

3、相对真值（如高一级精度的测量值相对于低一级精度的测量值）**（例如，标准样品的标准值）**

例： 滴定的体积误差

滴定剂体积应为20～30mL

V	E_a	E_r
20.00 mL	±0.02 mL	±0.1%
2.00 mL	±0.02 mL	±1%

称量误差

称样质量应大于0.2g

m	E_a	E_r
0.2000 g	±0.2 mg	±0.1%
0.0200 g	±0.2 mg	±1%

3.1.2 偏差与精密度

●精密度 Accuracy

精密度表示平行测定的结果互相靠近的程度（离散程度），一般用偏差表示

重复性：

再现性：

●精密度与偏差的关系

偏差越小，精密度越高。

- 偏差（deviation）:

  指个别测定结果与几次测定结果的平均值之差。

偏差的表示有：

绝对偏差、相对偏差

单次测定平均偏差、单次测定的相对平均偏差

标准偏差、变异系数

具体计算公式在后面给出

偏差

（1）绝对偏差：单次测量值与平均值之差

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

（2）相对偏差：绝对偏差占平均值的百分比

$$\frac{d}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\%$$

（3）平均偏差：各测量值绝对偏差的算术平均值

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

（4）相对平均偏差：平均偏差占平均值的百分比

（5）标准偏差：

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \mu)^2}{n}}$$ μ 已知

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

（6）相对标准偏差（变异系数）

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

例1 有两组测定值

甲组 2.9 2.9 3.0 3.1 3.1

乙组 2.8 3.0 3.0 3.0 3.2

计算两组数据单次测定平均偏差、单次测定的相对平均偏差、标准偏差和变异系数

解：

$$\bar{x}_{甲} = 3.0$$

$$\bar{x}_{乙} = 3.0$$

单次测定平均偏差

$$\bar{d} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|d_i| = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|x_i - \bar{x}|$$

$$\bar{d}_{甲} = \frac{1}{n}\begin{pmatrix} |2.9-3.0| + |2.9-3.0| + \\ |3.0-3.0| + |3.1-3.0| + |3.1-3.0| \end{pmatrix} = 0.08$$

$$\bar{d}_{乙} = 0.08$$

单次测定相对平均偏差

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

标准偏差

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

$$s_{甲}=\sqrt{\frac{(2.9^2+2.9^2+3.0^2+3.1^2+3.1^2)-15^2/n}{5-1}}=0.10$$

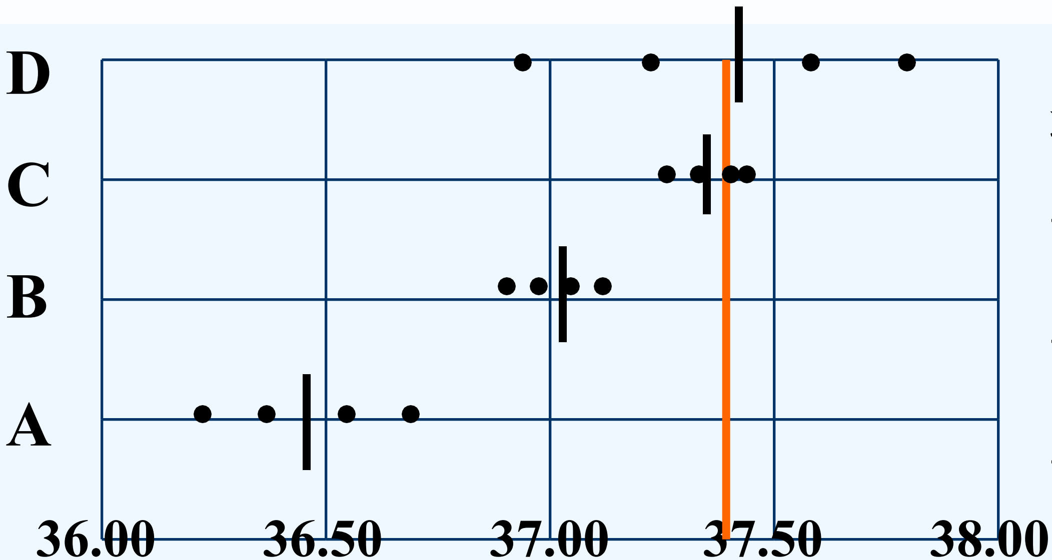
$$s_{乙}=0.14$$

变异系数（相对标准偏差） $s_r=\dfrac{s}{\bar{x}}\times 100\%$

3.1.3 准确度与精密度的关系

例：A、B、C、D 四个分析工作者对同一铁标样（W_{Fe}= 37.40%) 中的铁含量进行测量，得结果如图示，比较其准确度与精密度。

（不可靠）



表观准确度高，精密度低

准确度高，精密度高

准确度低，精密度高

准确度低，精密度低

• 测量点　　| 平均值　　| 真值

准确度与精密度的关系

- **结论：**

1、精密度是保证准确度的前提。

2、精密度高，不一定准确度就高。

3、准确度高，精密度一定高。

3.1.4 误差的分类及减免误差的方法

- 系统误差—某种固定的因素造成的误差

  方法误差、仪器误差、试剂误差、操作误差

- 随机误差—不定的因素造成的误差

  仪器误差、操作误差

- 过失误差

（1）过失误差（gross error）

是由于观察者的错误造成的误差。比如观察者有意或无意的记录错误，计算错误，加错溶剂，溅失溶液，甚至故意修改数据导致的错误。

$\boxed{\text{过失误差}} \longrightarrow \boxed{\text{重做！}}$

（2）系统误差 (systematic error)

定义：是由于某些已知的或未知的因素造成，而且具有一定变化规律的误差称为系统误差，又称偏倚（bias）

系统误差的来源：

a．方法误差：方法不恰当产生

b．仪器与试剂误差：

仪器不精确和试剂中含被测组分或不纯组分产生

c．操作误差： 操作方法不当引起

特点：具单向性（大小、正负一定 ）

可消除（原因固定）

重复测定重复出现

系统误差的检验和消除

- 检验：对照实验+加标回收
- 消除方法：空白试验
  校准仪器
  分析结果的校正

如何判断是否存在系统误差？

（3）随机误差 (random error)

定义：是由于实验对象个体的变异及一些无法控制的因素波动而产生的误差。

是排除过失误差、系统误差之后尚存在的误差。

特点：

1)不具单向性（大小、正负不定）

2)不可消除（原因不定）

但可减小（测定次数↑）

3) 分布服从统计学规律（正态分布）

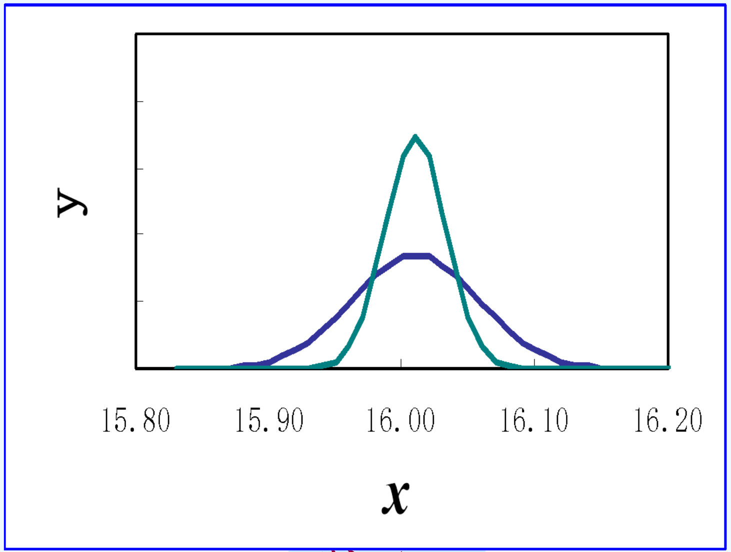
随机误差 ——→ 多次测量取平均值

系统误差与随机误差的比较

项目	系统误差	随机误差
产生原因	固定因素，有时不存在	不定因素，总是存在
分类	方法误差、仪器与试剂误差、操作误差	环境的变化因素、主观的变化因素等
性质	重现性、单向性（或周期性）、可测性	服从概率统计规律、不可测性
影响	准确度	精密度
消除或减小的方法	校正	增加测定的次数

3.2.1 随机误差的分布规律

1. 测定次数无限多时



正态分布

性质： 对称性　单峰性　有界性　抵偿性

原因： 仪器误差、环境误差、操作误差

减小： 多次测定取平均值

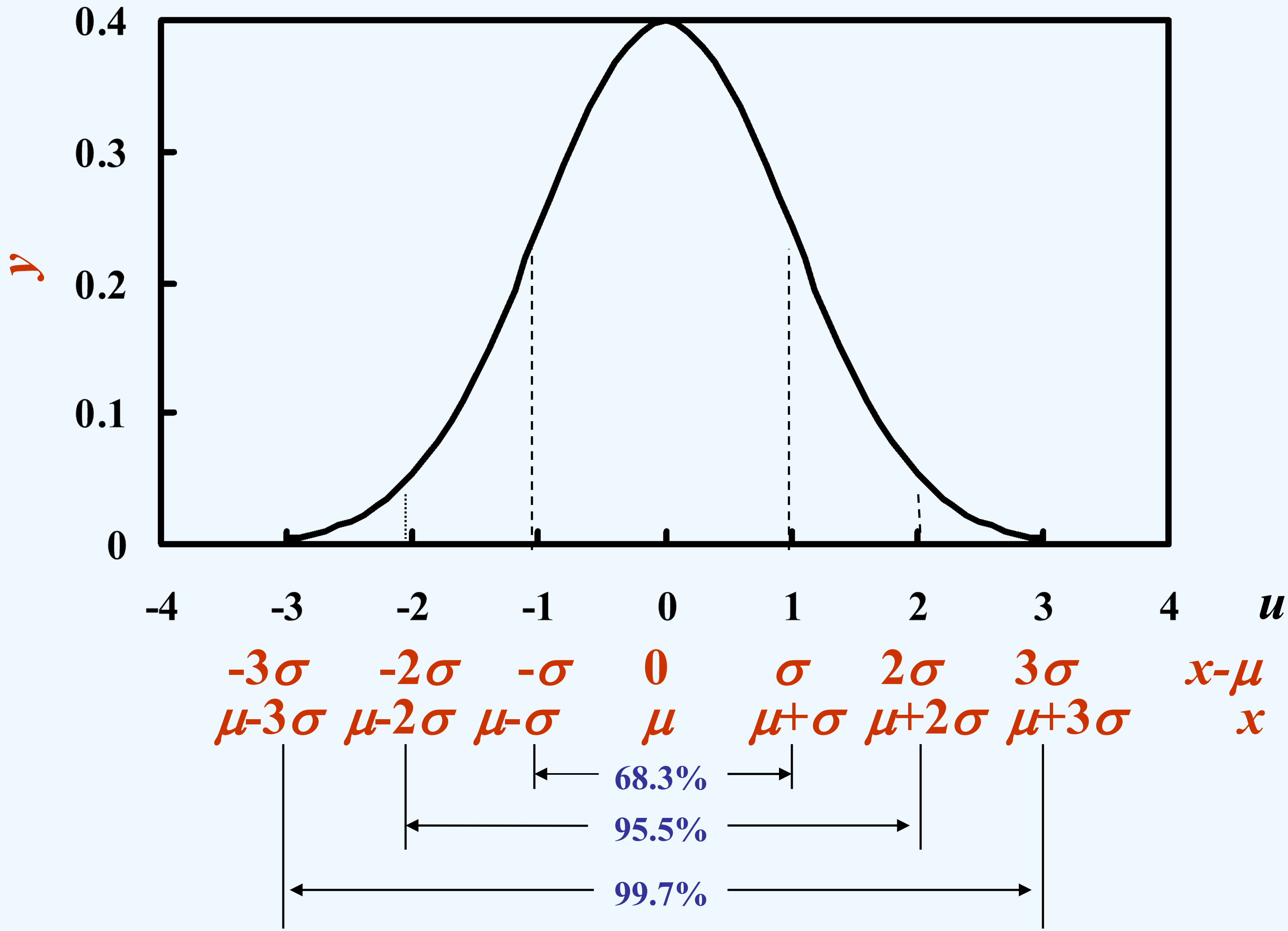
绝对值相等的正负误差出现的次数相等

绝对值小的误差比绝对值大的误差出现的次

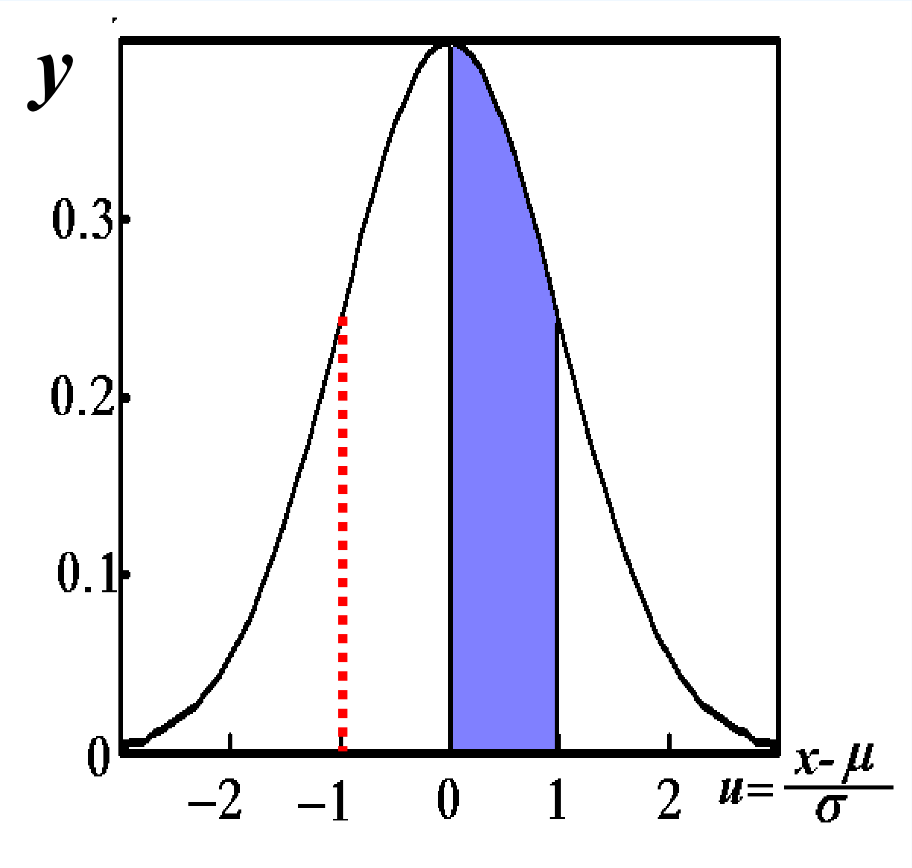
偶然误差绝对值不会超过一定程度

当测量次数足够多时，偶然误差算术平均值趋于0

标准正态分布曲线 $N(0,1)$



曲线下面积 $s=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^u e^{\frac{-u^2}{2}}du$ 当 $u=1$ 时， $s=0.341$



正态分布概率积分表

| u |	s	2s
0.674	0.2500	
1.000	0.3413	0.683
1.645	0.4500	
1.960	0.4750	0.950
2.000	0.4773	
2.576	0.4987	0.990
3.000	0.4987	0.997
∞	0.500	1.000

例题

一样品，标准值为1.75%，测得σ = 0.10, 求结果落在（1）1.75 ±0.15% 概率；（2）测量值大于2 %的概率。

（1）解

$$u = \pm\frac{x-\mu}{\sigma} = \pm\frac{0.15}{0.10} = \pm 1.5$$

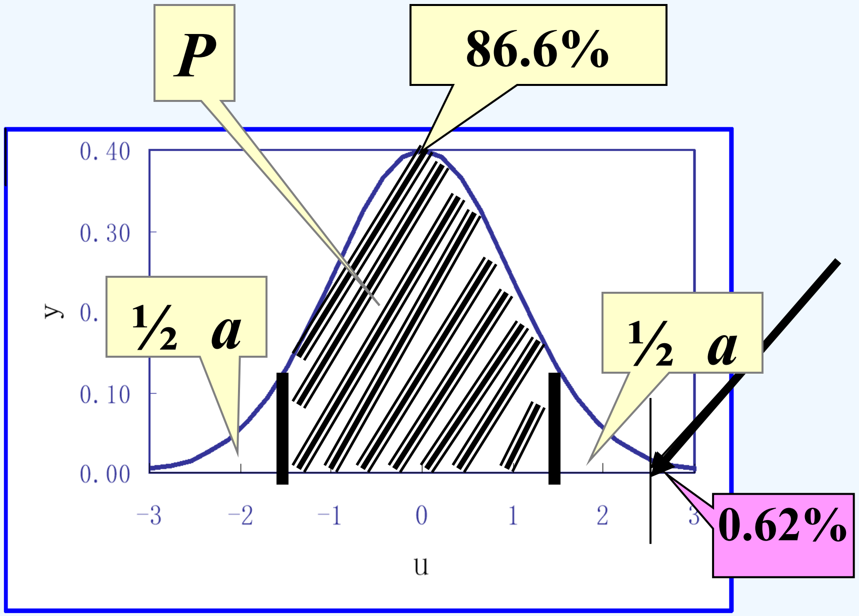
查表：u= ±1.5 时，概率为：2 × 0.4332 = 0.866 = 86.6 %

（2）解

$$u = \frac{2-1.75}{0.10} = 2.5$$

查表：u >2.5 时，概率为：

0.5 – 0.4938 = 0.0062 =0.62%



$p + a = 1$

a 显著水平

P 置信度