第二章

定量分析中的误差与数据处理

章节目录

2.1 准确度和精密度

2.2 误差的种类和来源

2.3 提高分析结果准确度的方法

2.4 分析数据的统计处理

2.5 有效数字及其运算规则

定量分析中的误差



测定某物质的含量分别为：

20.65%、 20.64%、 20.66%、20.63%，

为什么各测定结果不能重合？

（误差是客观存在的）

误差是指**测定值**与**真值**之差，用来表征测定结果偏离真值的程度。

一个没有标明误差的测定结果，几乎是没有用处的数据



- 理论真值：化合物的理论组成
- 计量学约定真值：国际计量大会上确定的长度、质量等
- 相对真值：标准值、多次测定结果的平均值

准确度和误差

误差大小： 用绝对误差E_a和相对误差E_r来表示。

绝对误差： $E_a = x - x_T$

相对误差： $E_r = \dfrac{x - x_T}{x_T} \times 100\%$

用什么误差表示测定结果的准确度更准确



准确度与误差

准确度

分析结果与真实值之间相互接近的程度，

两者差值越小，则分析结果的准确度越高

准确度的高低用误差的大小来衡量

例如，用分析天平称量两物体的质量分别为：

物体	真实值	测定值	绝对误差	相对误差
A	1.6380 g	1.6381 g		
B	0.1637 g	0.1638 g		

绝对误差相同，相对误差不一定相同

称量时，m质量越大，相对误差越小

用相对误差表示测定结果的准确度更为确切！！！

精密度和偏差

精密度——多次平行测定结果相互接近的程度（平行测定结果越接近则其精密度越高）

偏差——个别测定值与平均值之间的差值

精密度的高低用偏差来衡量，偏差小表示各测定值之间比较接近，精密度高。

绝对偏差：$d_i = x_i - \bar{x}$

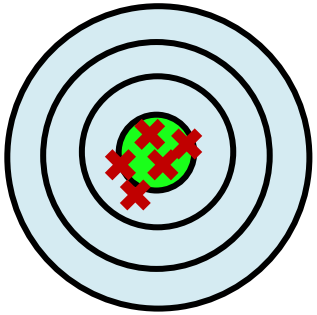
相对偏差：$d_r = \dfrac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\%$

误差是来衡量准确度，偏差是来衡量精密度

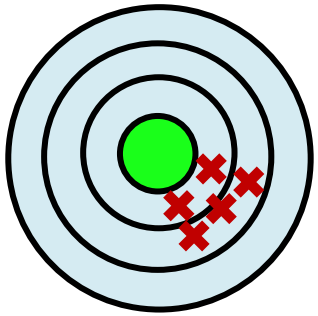
准确度与精密度的关系

区别

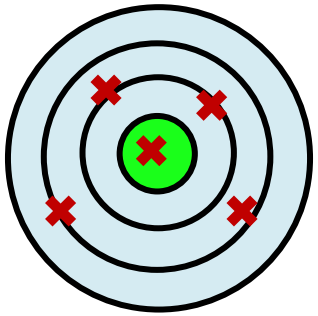
- **准确度：** 分析结果与真实值之间相互接近的程度
- **精密度：** 多次平行测定结果相互接近的程度



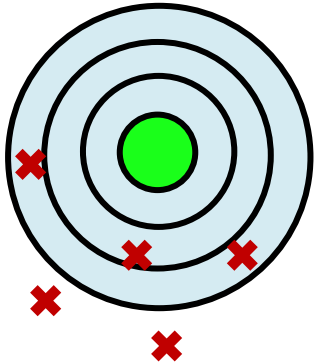
准确且精密



不准确但精密



精密度差



不准确且不精密

结论

- 精密度是保证准确度的前提
- 准确度高，精密度一定高
- 精密度高，准确度不一定高

填空题 6分

设置

1.准确度： [填空1] 和 [填空2] 之间的接近程度，用 [填空3] 来衡量。

2. 精密度： [填空4] 和 [填空5] 之间的接近程度，用 [填空6] 来衡量。

作答

秋记与你分享

偏差的基本计算

绝对偏差和相对偏差只能衡量单个测量值与平均值的偏离程度。

1. 平均偏差和相对平均偏差

平均偏差又称算术平均偏差：

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

相对平均偏差：

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

平均偏差或相对平均偏差越小，测量值的精密度越高

偏差的基本计算

标准偏差用s 表示：

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

(n-1) 表示 n 个测定值中具有独立偏差的数目，又称为自由度（f）

当测定次数趋于无限多时，称为总体标准偏差，用 σ 表示：

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

相对标准偏差（s_r）简写为，亦称变异系数（CV）

$$s_r=\frac{s}{\bar{x}}\times 100\%$$

偏差的基本计算

极差又称全距，指一组平行测定值中最大值x_{max}与最小值x_{min}之差

$$R = x_{max} - x_{min}$$

极差对一组平行测定值中的大偏差反应更为灵敏。

相差（D）和相对相差（D_r）

$$D = x_1 - x_2 \qquad D_r = \frac{|x_1 - x_2|}{\bar{x}} \times 100\%$$

中位数x_m

一组测量数据按大小顺序排列，**中间那个数据**即为中位数。当测量的个数为偶数时，中位数为**中间相邻两个测量值的平均值**。

设置

分析铁矿中铁含量，得如下数据：

37.45%， 37.20%， 37.50%，37.30%， 37.25%

计算此结果的平均值、平均偏差、标准偏差、相对标准偏差。

$$\bar{x} = \frac{37.45\% + 37.20\% + 37.50\% + 37.30\% + 37.25\%}{5} = 37.34\%$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} |d_i|}{n} = \left(\frac{0.11 + 0.14 + 0.16 + 0.04 + 0.09}{5} \right)\% = 0.11\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.11)^2 + (0.14)^2 + (0.16)^2 + (0.04)^2 + (0.09)^2}{4}} \times 100\% = 0.13\%$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{0.13}{37.34} \times 100\% = 0.35\%$$

作答

【例】 比较二者测定结果精密度的优劣。

A组测定值： 0.11， -0.73， 0.24， 0.51， -0.14， 0.00， 0.30, -0.21

B组测定值：0.18，0.26，-0.25，-0.37，0.32 ， -0.28， 0.31，-0.27

解：

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

$\bar{d}_A = 0.28$ = $\bar{d}_B = 0.28$

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

$s_A = 0.38$ > $s_B = 0.29$

用平均偏差d来衡量精密度，二者的精密度相同。但实际上A的数据较为分散，而B的数据较为集中，标准偏差更能正确反映两者数据的优劣。

用标准偏差比用平均偏差衡量精密度更科学更准确

3.误差的分类及其特点

按误差产生的原因：**系统误差、偶然误差、过失**

（1）系统误差：分析测试过程中某些经常的且较固定的原因造成的误差

特点

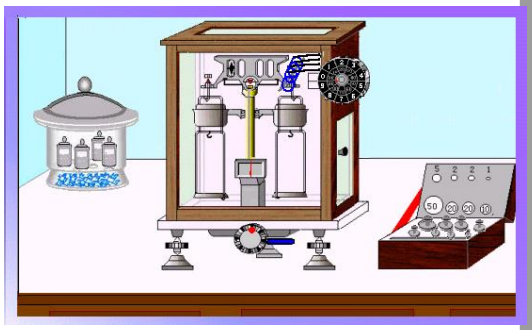
重复性：平行测定时，重复出现

单向性：对分析结果的影响比较固定，及测定结果偏高或偏低固定

可测性：其大小可以测定，可对结果进行校正。

（它决定测定结果的准确度）

系统误差产生的原因



(1) **方法误差**—分析方法不够本身所造成的

重量分析中沉淀的溶解损失，滴定分析中指示剂选择不当。

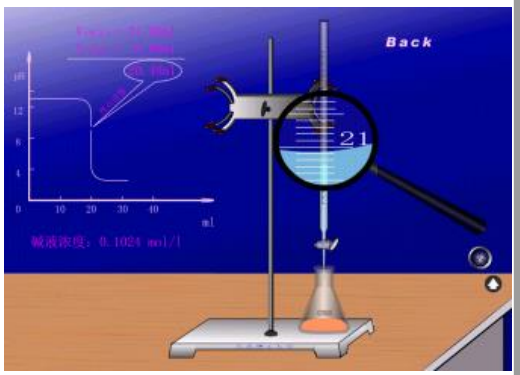
(2) **仪器误差**——仪器本身的缺陷

天平两臂不等，砝码未校准或磨损；滴定管，容量瓶未校正



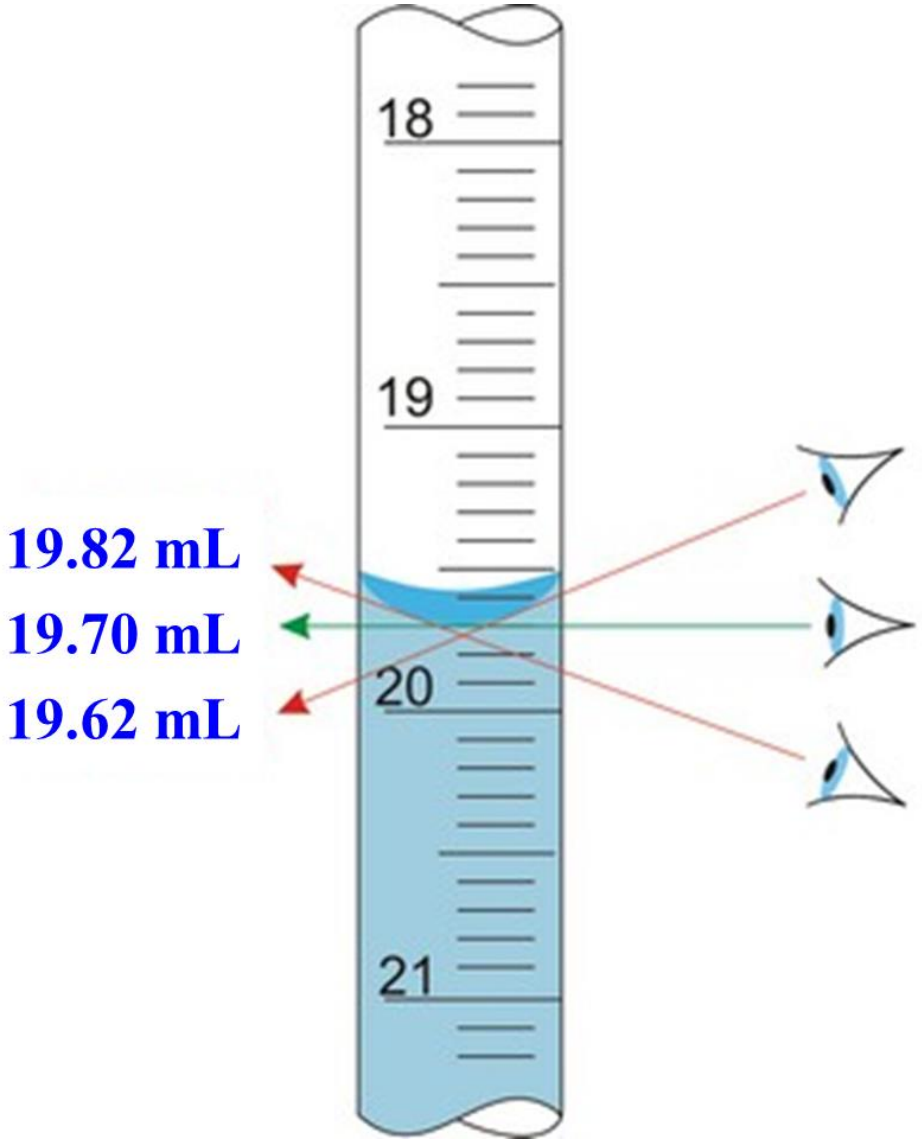
(3) **试剂误差**——所用试剂有杂质

试剂纯度不够,去离子水不合格。



(4) **操作误差**——操作人员主观因素造成

对指示剂颜色辨别偏深或偏浅，滴定管读数不准。


18
19
20
21
19.82 mL
19.70 mL
19.62 mL

检验系统误差

检验方法 ： 做对照试验

1.与标准试样进行对照；

2.与标准方法进行对照；

选择一种标准方法与所用方法作对比或选择与试样组成接近的标准试样作试验，找出校正值加以校正。

消除系统误差

空白试验

- 空白试验是指在不加入待测试样的情况下，按照试样分析相同条件和步骤进行的试验，所得的结果为空白值，从试样分析结果中扣除空白值，就可得到较可靠的分析结果。
- 由蒸馏水、试剂和器皿等带进杂质所造成的系统误差，可以通过做空白试验加以扣除。

校准仪器（消除仪器误差）

- 校准砝码，滴定管移液管刻度。

随机误差（偶然误差）

测量过程中一些随机因数造成的误差。

- 环境温度、气压、湿度的微小波动
- 仪器性能的微小变化
- 操作中的微小差异

特点

不确定性：有时大，有时小，有时正，有时负。

操作人员无法控制。

不可消除，但可减小（增加测定次数）

（它决定测定结果的精密度）

过失误差

由于工作上粗枝大叶，不遵守操作规程等造成的，指工作中的差错。

例如
- 加错试剂
- 试样丢损
- 器皿洗涤不干净
- 记录及计算错误

重做！！！！

单选题 1分

设置

下列情况属于随机误差的是

A 天平零点稍有变动

B 天平两臂不等长

C 砝码稍有腐蚀

D 称量时记错读数

提交

单选题 1分

设置

一分析工作者获得三次重复测定结果极相近，由此可得出的结论是（ ）

A 所用试剂纯

B 系统误差小

C 随机误差小

D 平均值准确

提交

单选题 1分

设置

下列表述中，正确的是

A 随机误差小，准确度一定高

B 精密度高，随机误差和系统误差一定小

C 系统误差小，随机误差也一定小

D 精密度高，不一定能保证准确度高

提交

偶然误差的分布规律及其数理统计

表 2-1　60个测定数据的频数分布表

分　组	频数	相对频数	分　组	频数	相对频数
54.0～54.9	1	0.017	61.0～61.9	9	0.150
55.0～55.9	1	0.017	62.0～62.9	7	0.117
56.0～56.9	4	0.067	63.0～63.9	3	0.050
57.0～57.9	4	0.067	64.0～64.9	3	0.050
58.0～58.9	6	0.100	65.0～65.9	1	0.017
59.0～59.9	8	0.183	66.0～66.9	1	0.017
60.0～60.9	12	0.200	总 和 Σ	60	1.000

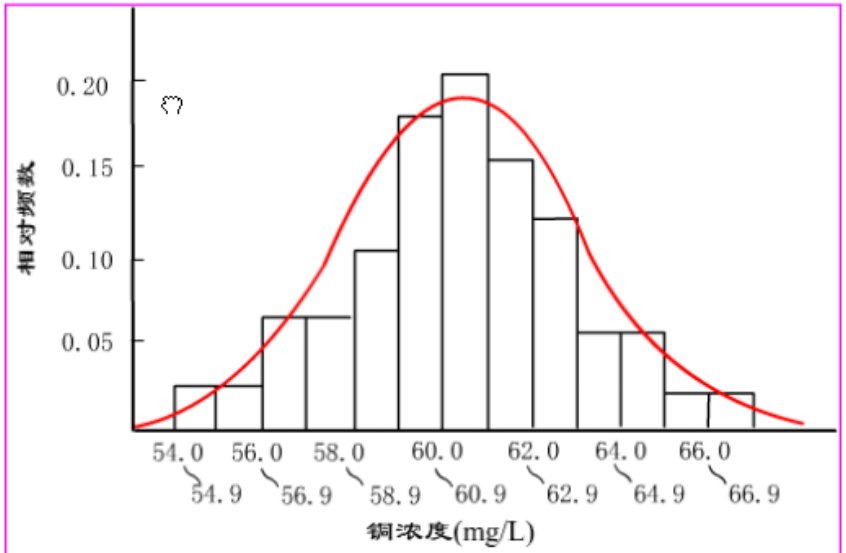


图2-2　直方图和正态分布曲线

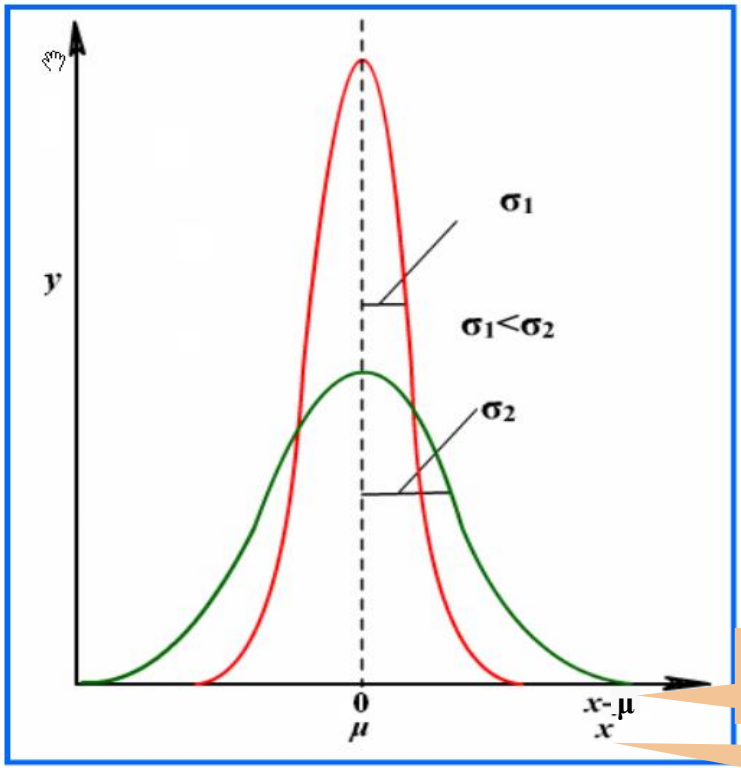
当消除了系统误差且平行测定次数足够多时，测定值的大小呈正态分布的数理统计规律。

正态分布函数

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

μ 总体平均值，表示无限次测量值平均值。

σ 总体标准偏差，表示无限次测量分散的程度。



y 概率密度

x 个别测量值

x-μ 随机误差

随机误差的正态分布

测量值的正态分布

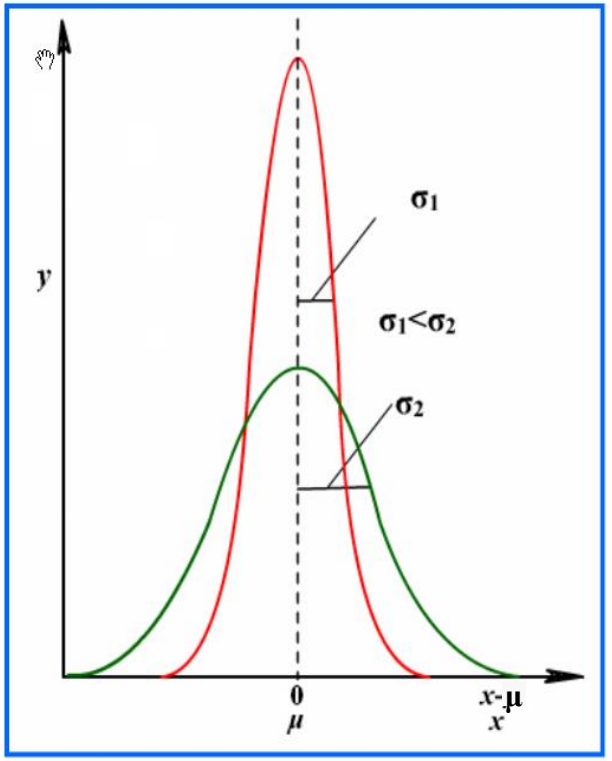
随机误差分布具有以下性质：

1.个别随机误差而言是随机出现的；

2.小误差出现的几率大，大误差出现的几率小，极大误差出现的几率极小；

3. 绝对值相等的正负误差出现的几率相等。

4.无限次平行测定随机误差的代数和趋于0.



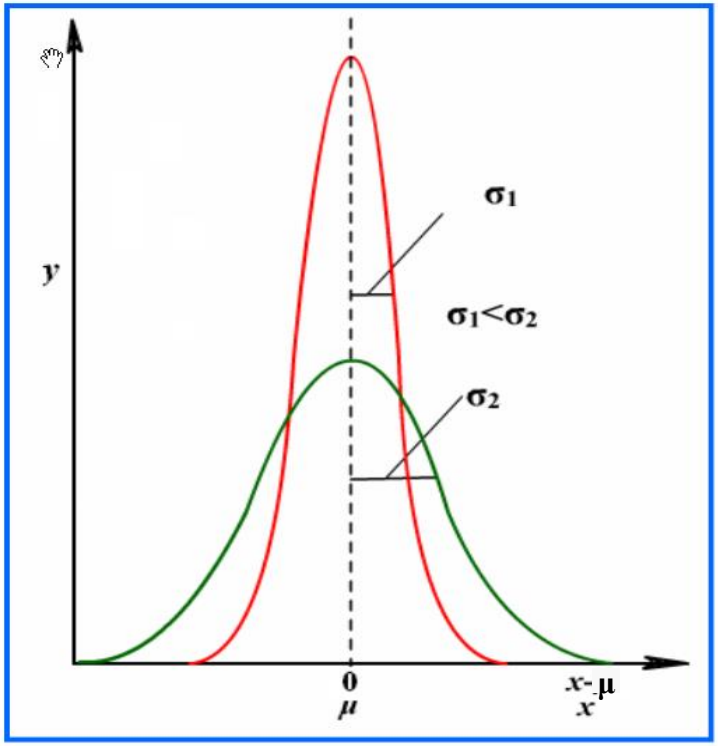
讨论：

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

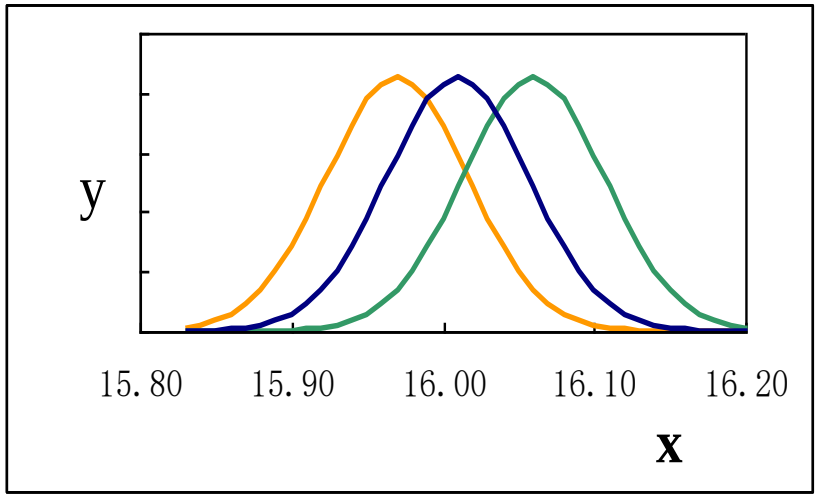
2. 正态分布的形状由参数σ和μ决定

σ越小，曲线即窄又高，表明数据越集中，精密度就越好

σ越大，曲线即宽又低，表明数据越分散，精密度就越差。



σ决定曲线的形状，表征数据的分散程度；μ决定曲线的位置，表示数据的集中趋势。

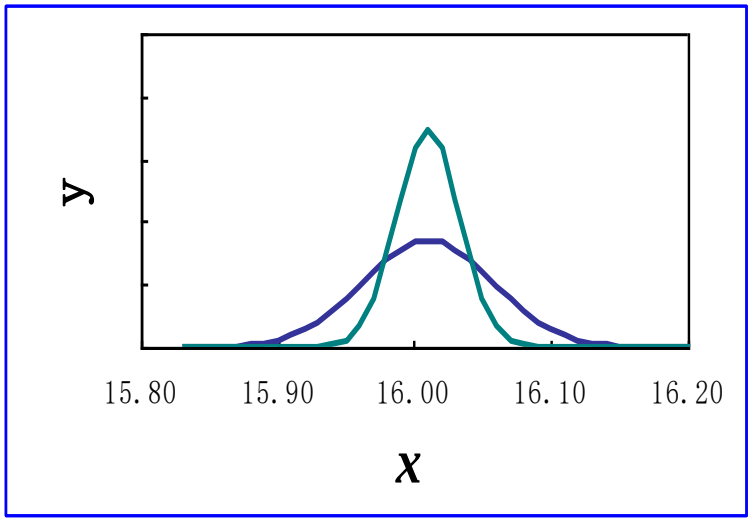


总体标准偏差σ 相同，总体平均值μ不同

原因：

1、总体不同

2、同一总体，存在系统误差



总体平均值μ相同，总体标准偏差σ不同

原因：

同一总体，精密度不同

设置

3. 采用下列何种方法可减少随机误差

A 校正仪器

B 增加平行测定次数

C 空白试验

D 对照试验

提交

多选题 1分

设置

分析结果中的随机误差，就其规律来讲

A 数值固定不变

B 数字随机可变

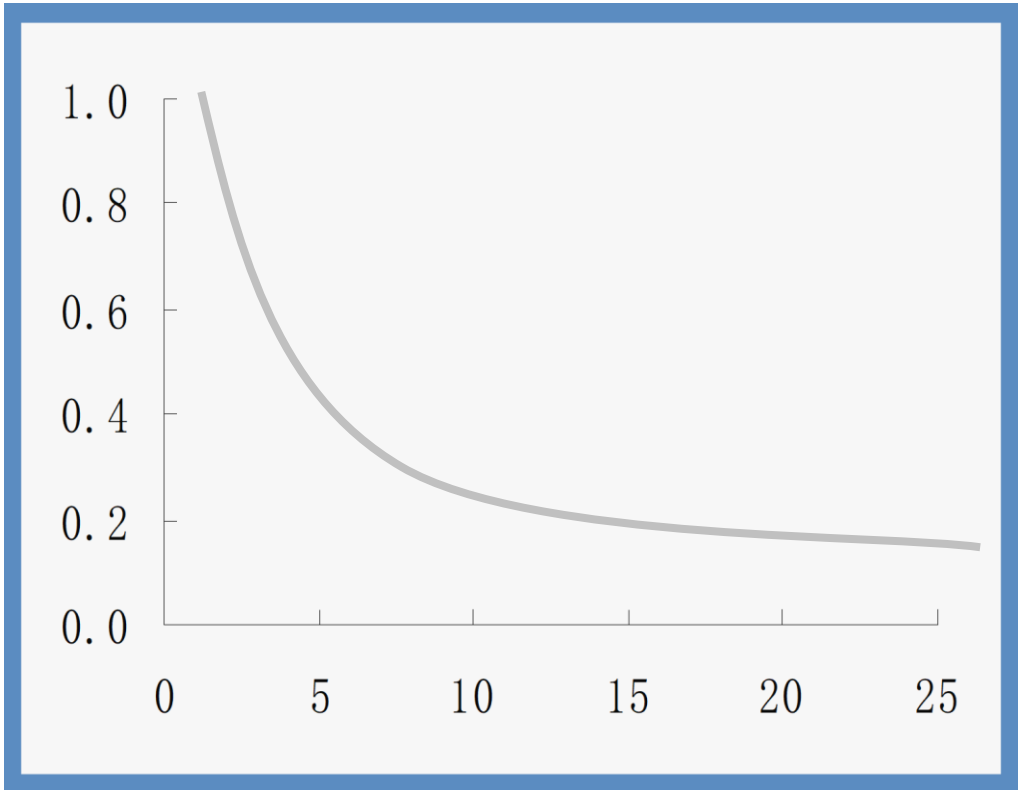
C 大误差出现的几率大，小误差出现的几率小

D 正误差出现的几率大，负误差出现的几率小

E 绝对值相等的正负误差出现的几率相同

提交

随机误差



测量次数

唯一措施：增加平行测定次数

有限次实验数据的统计处理

目的：

在无真值的情况下，如何评价测定结果的可靠性？希望估计出在测量值附近真实值可能出现的范围以及在此范围内的概率，由此引出置信区间和置信概率。

置信度与置信区间

对于有限次测定，平均值与总体平均值关系为：

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

置信区间：以平均值为中心，包含总体平均值μ的范围。

置信度：置信区间包含真值的几率。

μ= 57.50% ± 0.10% (置信度为95%)

*t*与测量次数和置信度有关

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

*t*值表P20

测量次数*n*	置信度			
	50%	90%	95%	99%
2	1.00	6.31	12.71	63.66
3	0.82	2.92	4.30	9.93
5	0.74	2.13	2.78	4.60
7	0.72	1.94	2.45	4.03
8	0.71	1.90	2.37	3.71
10	0.70	1.83	2.26	3.25
21	0.69	1.73	2.09	2.85
∞	0.67	1.65	1.96	2.58

讨论：

1. 置信度不变时:*n*↑，*t*↓，置信区间↓。

2. *n*不变时：置信度↑，*t*↑，置信区间↑。

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/978126043021006057