第2章　误差及分析数据的统计处理

2.1有效数字及其运算规则

2.2定量分析中的误差

3.3分析结果的数据处理

2.1 有效数字及运算规则

2.1.1有效数字: 分析工作中实际能测量得到的数字，包括全部可靠数字及一位不确定数字在内

(1) 数字前0不计,数字后计入 : 0.03400 (4位有效数字）

(2)数字后的0含义不清楚时, 最好用指数形式表示 : 1000 (1.0×10^3, 1.00×10^3, 1.000×10^3) （分别是2位、3位、4位有效数字）

(3)自然数和常数可看成具有无限多位数(如倍数、分数关系)

(4)数据的第一位数大于等于8的,可多计一位有效数字，如 9.45×10^4, 95.2%, 8.65 （它们都是4位有效数字）

(5)对数与指数的有效数字位数按尾数计,如 pH=10.28, 则 $[H^+]=5.2\times10^{-11}$（2位有效数字）

(6)误差只需保留1～2位

m ◇分析天平(称至0.1mg):12.8228g(6)，
0.2348g(4)，　0.0600g(3)

◇千分之一天平(称至0.001g): 0.235g(3)

◇1%天平(称至0.01g): 4.03g(3), 0.23g(2)

◇台秤(称至0.1g): 4.0g(2), 0.2g(1)

V ☆滴定管(量至0.01mL):26.32mL(4), 3.97mL(3)

☆容量瓶:100.0mL(4),250.0mL (4)

☆移液管:25.00mL(4);

☆量筒(量至1mL或0.1mL):25mL(2), 4.0mL(2)

2.1.2 有效数字运算中的修约规则

2.1.2.1有效数字的修约　　　四舍六入五成双

例如, 要修约为四位有效数字时:

尾数≤4时舍，**0.52664 -------- 0.5266**

尾数≥6时入，**0.36266 -------- 0.3627**

尾数＝5时，若后面数为0, 舍5成双:

10.2350----10.24, 250.650----250.6

若5后面还有不是0的任何数皆入:

18.0850001----18.09

禁止连续多次修约

0.57

0.5749

0.575 → 0.58

运算时可多保留一位有效数字进行

2.1.2.2有效数字的计算规则

A加减法: 结果的绝对误差应不小于各项中绝对误差最大的数。(与小数点后位数最少的数一致)

$$
\begin{array}{rr}
 & 50.1 \\
 & 1.46 \\
+ & 0.5812 \\
\hline
 & 52.1412 \\
 & 52.1
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{rr}
 & 50.1 \\
 & 1.5 \\
+ & 0.6 \\
\hline
 & 52.2
\end{array}
$$

一般计算方法: 先计算，后修约.

B乘除法:

结果的相对误差应与各因数中相对误差最大的数相适应。**(即与有效数字位数最少的一致)**

例 **0.0121×25.66×1.0578＝0.328~~432~~**

＝0.328

注意：在表示分析结果时，组分含量大于10%时用四位有效数字，1%-10%用3位有效数字，表示误差大小时有效数字取一位，最多两位。

例

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2CO_3 + \underset{\uparrow\ \text{NaOH}}{HCl(过量)}$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

$$w(CaCO_3) = \frac{(0.1000 \times 25.00 - 0.1000 \times 24.10)\, M(\frac{1}{2}CaCO_3)}{m_s \times 10^3}$$

$$= \frac{(0.1000 \times 25.00 - 0.1000 \times 24.10) \times 100.1/2}{0.2351 \times 10^3}$$

$$= 0.0191599 = ?\ 0.0192$$

2.2 定量分析中的误差

2.2.1 误差与准确度

2.2.1.1误差

误差: 测定值X与真实值T之差，用来衡量分析结果的准确度。

误差

- **绝对误差:** 测量值与真值间的差值, 用 E表示

$$E = X - T$$

- **相对误差:** 绝对误差占真值的百分比,用RE表示

$$RE = \frac{E}{T} \times 100\%$$

相对误差代表误差在真实值中所占的比例，比绝对误差更加客观合理。

例1：

分析天平称量两物体的质量各为1.6380 g 和0.1637 g，假定两者的真实质量分别为1.6381 g 和0.1638 g，则两者称量的绝对误差分别为：

$$(1.6380-1.6381)\ g = -0.0001\ g$$

$$(0.1637-0.1638)\ g = -0.0001\ g$$

两者称量的相对误差分别为：

$$\frac{-0.0001}{1.6381}\times 100\% = -0.006\%$$

$$\frac{-0.0001}{0.1638}\times 100\% = -0.06\%$$

用相对误差表示测定结果的准确度更为确切

绝对误差相等，相对误差并不一定相同。

绝对误差和相对误差有正负之分,正误差表示分析结果偏高,负误差表示分析结果偏低。

在实际应用中一般用准确度来表示测定结果的可靠性，即平均值与真值接近的程度.

2.2.1.2准确度

准确度:测量值X与真实值Ｔ相接近的程度。用绝对误差或相对误差表示

测量值与真实值之间差别越小，则分析结果的准确度越高。

2.2.2 偏差与精密度

2.2.2.1偏差

偏差: 个别测定结果 与几次测定结果的平均值 之间的差别

（1）各次测量值的偏差：

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

（2）个别测量值的平均偏差：

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

（3）个别测量值的相对平均偏差：

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

2.2.2.2精密度

精密度: 平行测定结果相互接近的程度，用偏差衡量。

平行测定所得数据间差别越小，则分析结果的精密度越高，精密度不分正负。

精密度的高低还常用平行性、重复性、和再现性表示。

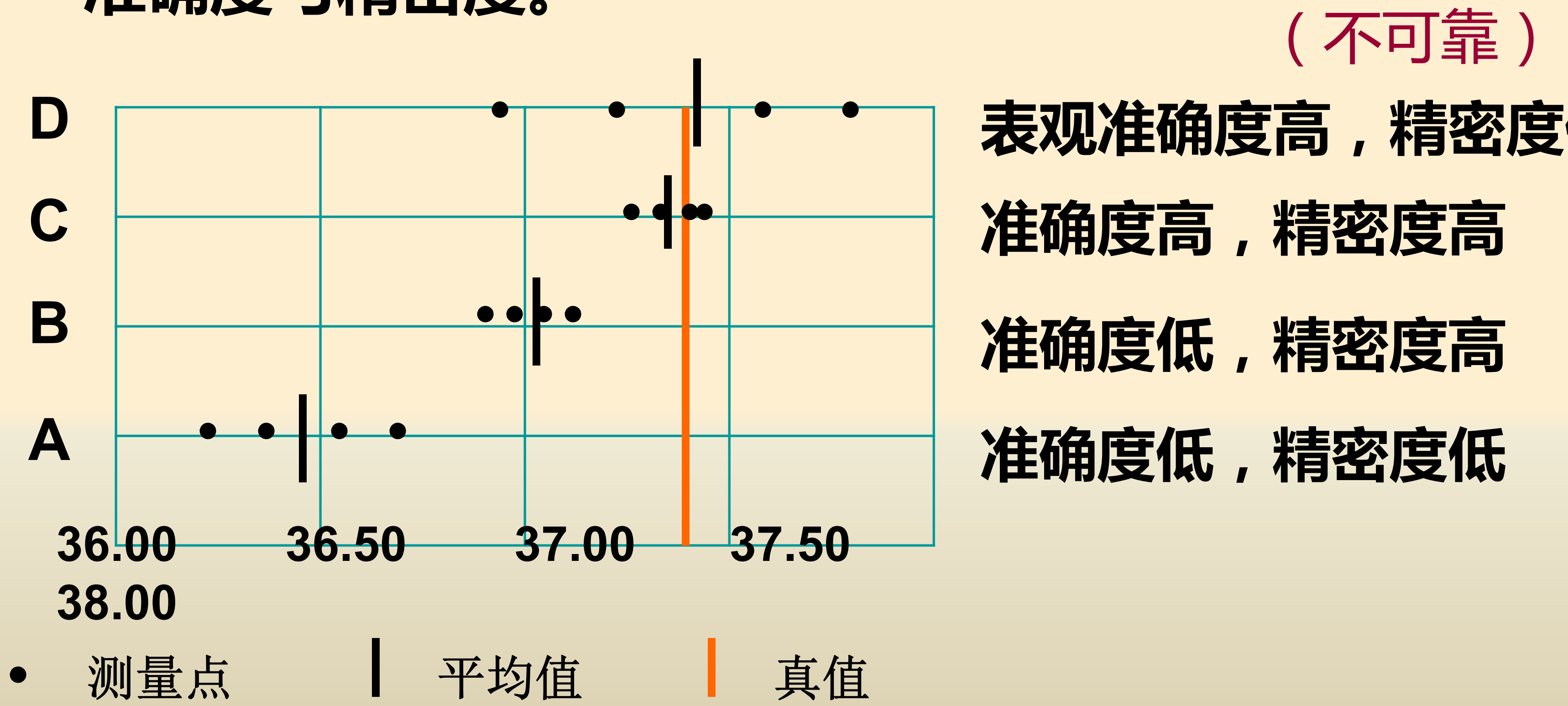
（**1**）平行性：同一实验室中，分析人员、分析设备和分析时间都相同时，用同一分析方法对同一样品进行双份或多份平行试样测定结果之间地符合程度。

（**2**）重复性：同一实验室中，分析人员、分析设备和分析时间中至少有一项不相同时，用同一分析方法对同一样品进行两次或两次以上独立测定结果之间地符合程度。

（**3**）再现性：指不同实验室用同一分析方法对同一样品进行多次测定结果之间地符合程度。

2.2.2.2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。



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

准确度和精密度的关系

（1)准确度和精密度定义不同，准确度是测量值和真实值相比较，精密度是测量值和平均结果相比较。

(2)准确度用误差表征，精密度用偏差表征。

(3)精密度高准确度不一定高，准确度高一定需要精密度高，精密度是衡量准确度的前提，分析测试工作首先考虑精密度。

(4)影响准确度和精密度的因素不一样，准确度主要由系统误差决定，精密度主要由偶然误差决定。

练习题：

1、下面论述中正确的是：

A.精密度高，准确度一定高
B.准确度高，一定要求精密度高
C.精密度高，系统误差一定小
D.分析中，首先要求准确度，其次才是精密度

答案：B

2.2.3误差的分类和减免误差的方法

2.2.3.1误差的分类

1. 误差的分类

- 系统误差（可测误差）
- 偶然误差（随机误差）
- 过失误差

A. 系统误差（可测误差）

a 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) 仪器误差——仪器本身的缺陷

例：　天平两臂不等，砝码未校正；

　　　滴定管，容量瓶未校正。

(3) 试剂误差——所用试剂有杂质

例：去离子水不合格；

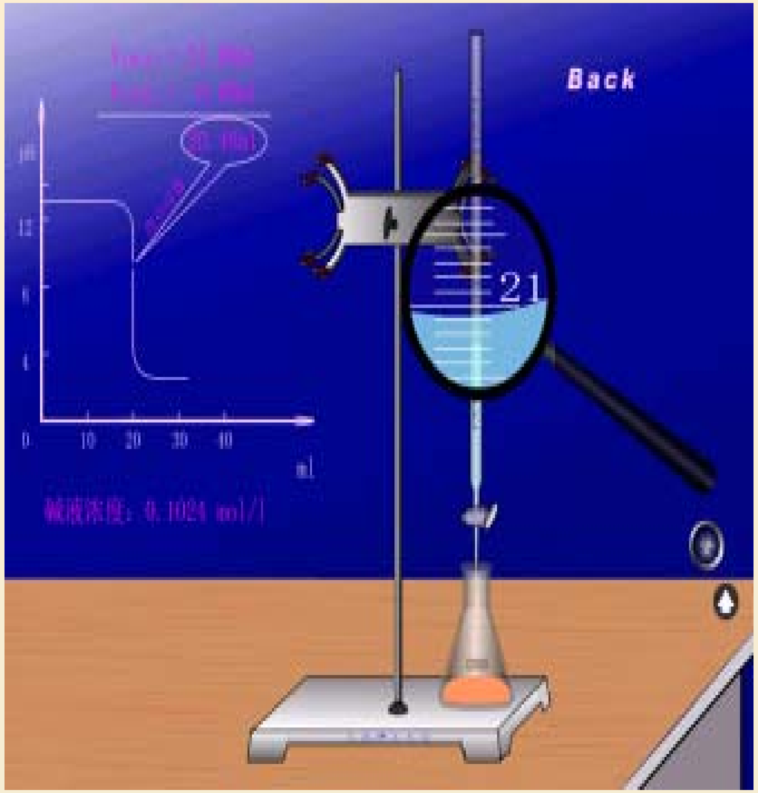
　　试剂纯度不够

　　（含待测组份或干扰离子）。

(4) 主观误差——操作人员主观因素造成

例：对指示剂颜色辨别偏深或偏浅；

　　滴定管读数不准。



b系统误差的性质：

(1)重现性：同一条件下，重复测定中，重复出现。

(2)单向性：测定结果系统偏高或偏低。

(3)可测性：通过检查，可查明误差产生的原因。

B 随机误差（偶然误差）

随机误差是由某些不确定的偶然的因素引起的误差，亦称偶然误差。

例如，测量时环境温度、湿度和气压的微小波动；仪器电源的微小波动；分析人员对各份试样处理的微小差别等。

随机误差的正负、大小都不可预见，也称不可测误差。随机误差的出现符合统计规律。随机误差的大小决定分析结果的精密度。

随机误差性质：

（1）单次测量，误差可大可小，可正可负，不衡定。

（2）多次测量，统计处理，遵从“正态分布”规律。即小误差出现的概率大，大误差出现的概率小。

（3）随机误差无法避免。根据“正态分布”规律，多次测量取平均值，可消除或减小随机误差。

C 过失误差

过失误差是由操作不正确，粗心大意造成的错误结果，必须舍去。

例如：读错刻度、加错试剂、溶液溅失、记录错误等。过失误差在工作中是完全可以避免的。

2.2.3.2减免误差的方法

（1）选择合适的分析方法

化学分析：滴定分析，重量分析灵敏度不高，用于常量分析。

仪器分析：用于微量分析。

（2）减小测量误差

例如：在重量分析中，测量步骤主要是称量，这时就应设法减少称量误差。

例2：天平的称量误差在±0.0002克，根据分析化学允许误差的要求，相对误差在0.1%以下，试样至少应该称多少克？

$$相对误差 = \frac{绝对误差}{试样重} \times 100\%（试样重即真实值）$$

$$试样重 = \frac{E}{RE} = \frac{0.0002}{0.1\%} = 0.2g$$

称量必须在0.2g以上，才可使测量时相对误差在0.1%以下。

（3）增加平行测定的次数、减小偶然误差。

一般要求在2～4次，一般为三次，既可以得到比较满意的结果。

（4）消除测量过程中的系统误差

①空白试验：指不加试样，按分析规程在同样的操作条件进行的分析，得到的空白值。然后从试样中扣除此空白值就得到比较可靠的分析结果。

②对照试验：用标准样品与试样一起进行平行测定。

$$\text{校正系数}=\frac{\text{标准试样组分的标准含量}}{\text{标准试样测得含量}}$$

被测组分含量＝测得值 × 校正系数

③校正仪器：分析天平、砝码、容量器皿要进行校正。

2.3分析结果的数据处理

2.3.1分析结果的判断

可疑值：在消除了系统误差后，所测得的数据出现显著的特大值或特小值，这样的数据是值得怀疑的。

对可疑值应做如下判断：

1.分析实验中，已然知道某测定值是操作中的过失所造成的，应立即将此数据弃去。

2.找不出可疑值出现的原因，不应随意弃去或保留，而应按照下面介绍的方法来取舍。

2.3.2分析结果数据的取舍

2.2.3.2 $4\bar{d}$法：也称“4乘平均偏差法”

例3：我们测得一组数据如下表示：

测得值 30.18 30.56 30.23 30.35 30.32

可知30.56为可疑值。

①求可疑值以外其余数据的平均值：

$$\bar{x} = \frac{30.18 + 30.23 + 30.35 + 30.32}{4} = 30.27$$

②求可疑值以外其余数据的平均偏差：

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + |d_4|}{n} = \frac{0.09 + 0.04 + 0.08 + 0.05}{4} = 0.065$$

③求**可疑值和平均值**之间的**差值**：

$$30.56 - 30.27 = 0.29$$

④将**平均偏差乘4**，再和求出的差值比较，若差值$\geq 4\bar{d}$则弃去，若小于$4\bar{d}$则保留。

$$4\bar{d} = 4\times 0.065 = 0.26 < 0.29$$

所以30.56值该弃去。

4d法适用于测定4到6个数据的测量实验中。

2.3.2.2 Q检验法

Q检验法的步骤如下：

①将测定数据按大小顺序排列，即x_1、x_2、……x_n

②计算可疑值与最邻近数据之差，除以最大值与最小值之差，所得商称为Q值。

可疑值出现在首项：

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}(\text{检验}x_1)$$

可疑值出现在末项：

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}(\text{检验}x_n)$$

查表2-1，一般取置信度为90%的Q表值,如果

Q计算 ≥Q表，弃去

Q计算＜Q表，保留

表2-1　Q 值表

测定次数，n		3	4	5	6	7	8	9	10
置信度	90%($Q_{0.90}$)	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
	96%($Q_{0.96}$)	0.98	0.85	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.48
	99%($Q_{0.99}$)	0.99	0.93	0.82	0.74	0.68	0.63	0.60	0.57

例4：标定NaOH标准溶液时测得4个数据，试用Q检验法确定0.1019数据是否应舍去？置信度90%。

解：排列 0.1012，0.1014 ，0.1016 ，0.1019

计算：

$$Q计算 = \frac{0.1019 - 0.1016}{0.1019 - 0.1012} = \frac{0.0003}{0.0007} = 0.43$$

查Q表：4次测定的Q值 = 0.76，0.43 ＜ 0.76，故数据0.1019不能弃去。

2.3.2.3 $4\bar{d}$法和Q检验法的比较

$4\bar{d}$法将可疑数据排除在外，方法简单只适合处理一些要求不高的实验数据。Q检验法准确性相对较高，方法也是简单易行。