第二章

误差与分析数据的处理

目录

重点难点

掌握 误差的类型
准确度与精密度
有效数字的意义记录、修约及运算规则

熟悉 提高分析结果准确度的方法
有效数字在定量分析中的应用

了解 可疑值的取舍
分析结果的表示方法
显著性检验

第一节

定量分析误差

1. 误差的类型

（1）系统误差 由分析过程中某种确定的原因引起的误差。

- 方法误差
- 仪器误差
- 试剂误差
- 操作误差

特点： **重现性 单向性 可测性**

（2）偶然误差 由某些难以控制的偶然因素造成的误差。

特点：不可校正 无法避免 服从统计规律

减免方法：适当增加平行测定次数，取平均值表示分析结果。

2. 准确度与精密度

（1）准确度与误差 准确度是指测量值与真实值接近的程度，用误差来衡量。

绝对误差（E）

$$E = x - \mu$$

相对误差（RE）

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

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

案例分析

案例：某同学用同一台万分之一分析天平称两份某试样的质量，其质量分别为1.2651g和0.1266g。假定两份试样的真实质量各为1.2650g和0.1265g。试问哪一份试样的称量误差更小？

分析：

该同学两次称量的绝对误差分别计算如下：

$E_1 = 1.2651 - 1.2650 = 0.0001$（g）

$E_2 = 0.1266 - 0.1265 = 0.0001$（g）

该同学两次称量的相对误差分别计算如下：

$$RE_1 = \frac{0.0001}{1.2650} \times 100\% = 0.008\%$$

$$RE_2 = \frac{0.0001}{0.1265} \times 100\% = 0.08\%$$

从上述计算结果来看，该同学两份试样称量的绝对误差完全相等，但相对误差不同，即第二份的相对误差比第一份的相对误差大10倍，故第一份称量误差更小。

2. 准确度与精密度

（2）精密度与偏差 在相同条件下，多次测量的各测量值之间相互接近的程度，用偏差来衡量。

偏差（d）

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

平均偏差（$\bar{d}$）

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

相对平均偏差（$R\bar{d}$）

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

标准偏差 标准偏差有总体标准偏差和样本标准偏差。

总体标准偏差σ：

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

样本标准偏差S：

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

相对标准偏差（RSD）：

$$RSD = \frac{S}{\overline{x}} \times 100\%$$

例1 测定某溶液的浓度时，平行测定四次，测定结果分别为：0.2025 mol/L、0.2027 mol/L、0.2024 mol/L、0.2028 mol/L，计算平均值、相对平均偏差、标准偏差及相对标准偏差。

解：

$$\bar{x}=\frac{0.2025+0.2027+0.2024+0.2028}{4}=0.2026\ (\text{mol/L})$$

$$d_1=0.2025-0.2026=-0.0001\ (\text{mol/L}) \qquad d_2=0.2027-0.2026=0.0001\ (\text{mol/L})$$

$$d_3=0.2024-0.2026=-0.0002\ (\text{mol/L}) \qquad d_4=0.2028-0.2026=0.0002\ (\text{mol/L})$$

$$\bar{d}=\frac{|-0.0001|+|0.0001|+|-0.0002|+|0.0002|}{4}=0.00015\ (\text{mol/L})$$

$$R\bar{d}=\frac{0.00015}{0.2026}\times 100\%=0.07\%$$

$$S=\sqrt{\frac{(-0.0001)^2+(0.0001)^2+(-0.0002)^2+(0.0002)^2}{4-1}}=0.00018$$

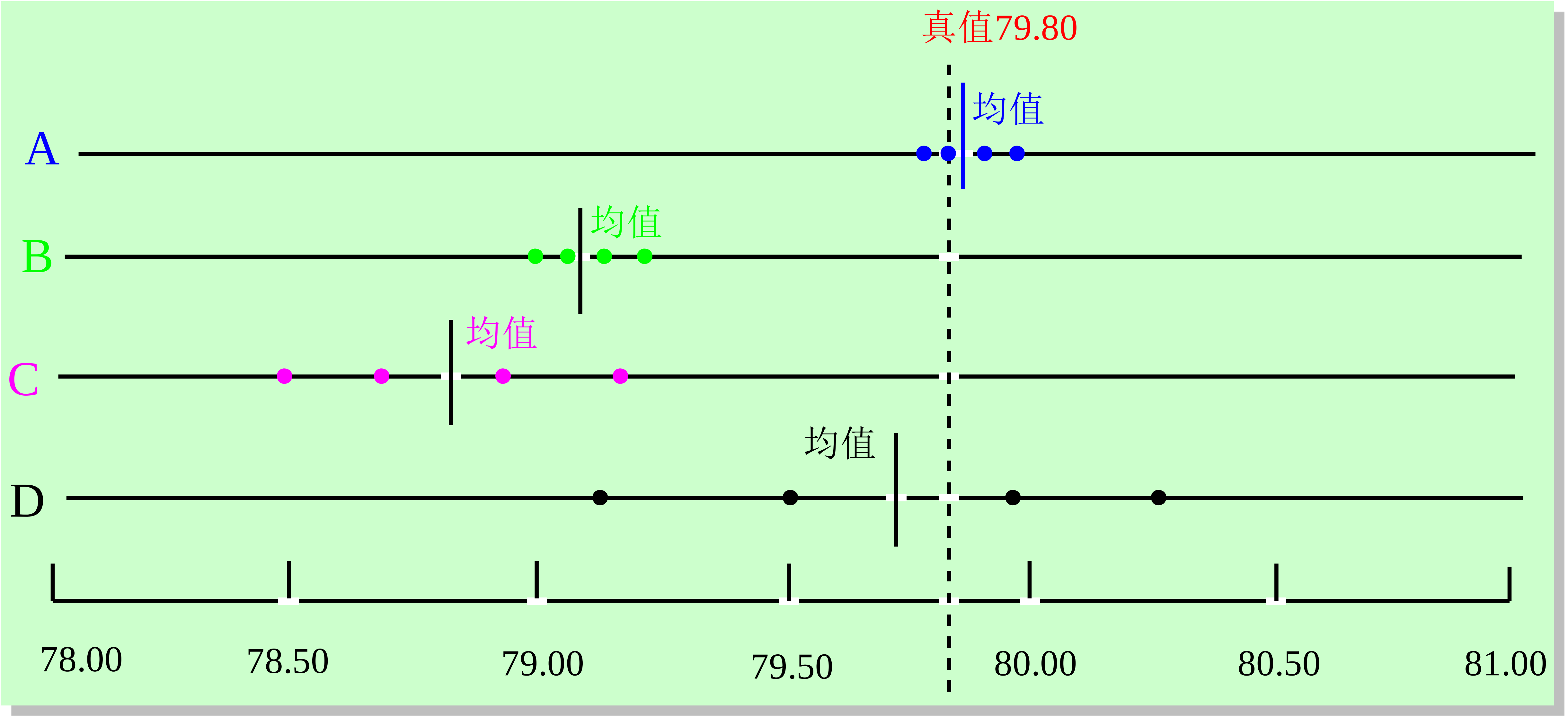
$$RSD=\frac{0.00018}{0.2026}\times 100\%=0.089\%$$

答：本实验结果平均值为0.2026 mol/L，相对平均偏差为0.07%，标准偏差为0.000 18，相对标准偏差为0.089%。

2. 准确度与精密度

(3) 准确度与精密度的关系

通过下面4位同学对同一试样分别测定的结果说明。



由图可以看出:

A：精密度、准确度都高，测量结果准确可靠。

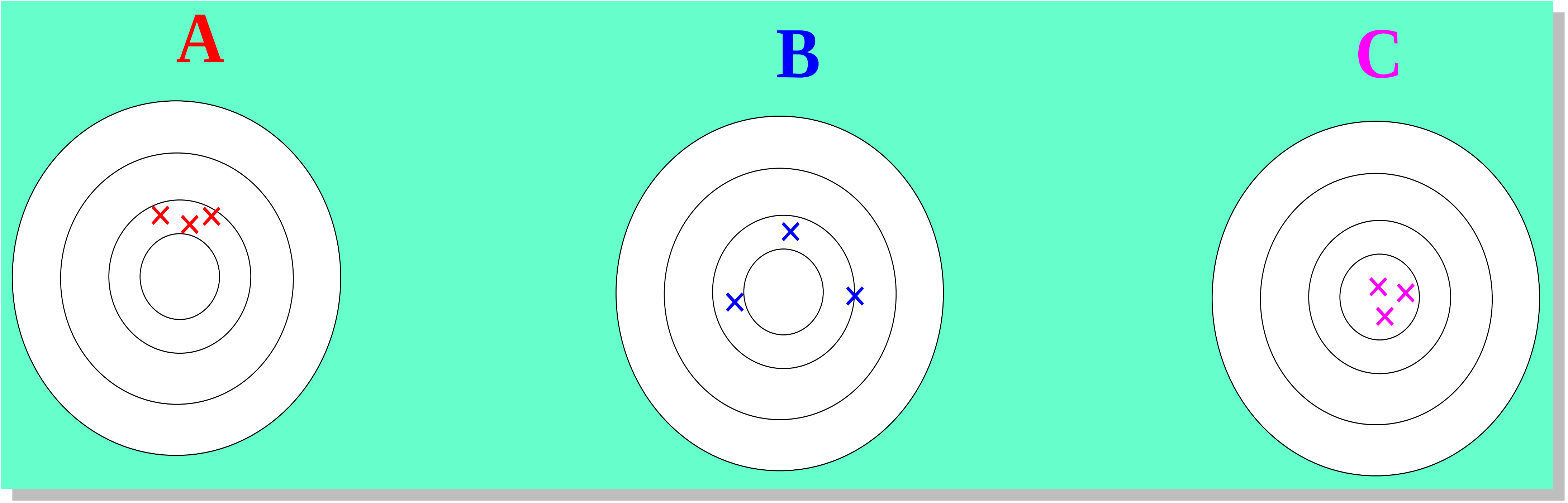
B：精密度高，但准确度低，测量结果不可靠。

C：准确度、精密度都较差，测量结果更不可靠。

D：精密度很差，其测量结果也不可靠。

结论：只有消除了系统误差，精密度高准确度才高。因此，精密度是保证准确度的先决条件，在评价分析结果时，既要有高的精密度，还要有高的准确度。

课堂练习：下面是3位同学练习射击后的射击靶图，请您用精密度或准确度的概念来评价这3位同学的射击成绩。



精密度高，
准确度不高

精密度不高，
准确度不高

精密度高，
准确度高

3. 提高分析结果准确度的方法

(1) 选择适当的分析方法

(2) 减小测量误差

(3) 减小测量中的系统误差

对照试验 分为标准品对照法和标准方法对照法。

空白试验 不加试样进行的分析试验称为空白试验。

校准仪器 用校准仪器来消除仪器误差。

回收试验 试样的组成不太清楚或无标准试样时采用回收试验。

(4) 减小测量中的偶然误差

适当增加平行测定次数取平均值。

课堂活动

您能解释在滴定分析中，为什么一般要求消耗滴定液（标准溶液）的体积在20~25ml为宜?

小结

1．系统误差与偶然误差的区别 系统误差来源于方法、试剂、仪器和操作误差，具有重现性，可以用对照试验等方法给予减小或消除；偶然误差由偶然因素引起，不具有重现性，但服从统计规律，可通过对试样平行测定多次，取平均值的方法给予减小。

2．准确度是指测量值与真实值接近的程度，用误差来衡量。

3．精密度是指在相同条件下，多次测量的各测量值之间相互接近的程度，用偏差来衡量。

4．准确度与精密度的关系 准确度高，精密度必然高；精密度高，则准确度不一定高，只有在消除系统误差后，才有精密度高，准确度也高的结论。

第二节

有效数字及其应用

1. 有效数字

在分析工作中实际上能测量到的数字。在记录测量数据时，只允许保留一位可疑数（欠准数），即只有末位数欠准。

有效数字不仅能表示数值的大小，还可反映测量的精确程度。

测量仪器	数据记录	误差
移液管	25.00ml	±0.01ml
电子天平	1.4582g	±0.0001g

有效数字位数的确定

① 位于数字（1~9）前的0不是有效数字，数字中间或小数中非0数字后面的“0”是有效数字。

② pH等对数值，有效数字的位数决定于小数点后数字的位数。例如：

pH=12.00，即$[H^+]=1.0\times10^{-12}$mol/L，有效数字只有两位。

③ 实际工作中，首位为8或9的数据，有效数字的位数可多记一位。

④ 误差和偏差，只取一位，最多两位有效数字。如 $R\bar{d}$ =0.04%。

课堂活动

请您想想在台秤和在分析天平上称得同一物质的质量，其有效数字位数表示是否相同？以此解释有效数字位数的意义。

2. 有效数字的记录、修约及运算规则

(1)有效数字的记录 记录数据只保留一位可疑数字。

(2)有效数字的修约规则

①采取“四舍六入五留双”的规则进行修约:

被修约的数字$\le$4时,舍;被修约的数字$\ge$6时,入;

被修约的数字=5时,若后面数为0,奇进偶舍;若5后面还有不是0的任何数皆入。

例:将下列测量值修约为四位有效数字:

测量值	修约过程	修约后
2.3084	第五位有效数字$\le$4,舍去	2.308
0.49626	第五位有效数字$\ge$6,进位	0.4963
1.74451	第五位有效数字是5,5后有数字,进位	1.745
0.38465	第五位有效数字是5,5后无数字,5前数字为偶数,舍去	0.3846
3.5315	第五位有效数字是5,5后无数字,5前数字为奇数,进位	3.532
4.35250	第五位有效数字是5,5后数字为0,5前数字为偶数,舍去	4.352

②修约数字时应一次修约到位，不能分次修约。

③运算时可多保留一位有效数字，运算后将再修约到应有位数。

④对相对平均偏差、相对标准偏差等进行修约时，要遵循准确度降低原则，只进不舍，以免人为地提高准确度和精密度。

例： *RSD* 计算值为0.123%，修约到一位有效数字为0.2%，修约到两位有效数字为0.13%。

（3）有效数字的计算规则

①加减法：应以小数点后位数最少（绝对误差最大）的数据为依据。

例如： 14.28 + 1.1527 + 0.0473=14.28 + 1.15 + 0.05=15.48

②乘除法：应以有效数字位数最少（相对误差最大）的数据为依据。

例如： 14.28×1.1527×0.0473 =14.3×1.15×0.0473=0.778

3. 有效数字在定量分析中的应用

（1）**正确选择测量仪器** 根据分析任务选择适当的测量仪器。

（2）**正确记录测量数据** 根据测量方法和所选用仪器的精度正确记录，数据只保留一位可疑数字。

（3）**正确表示分析结果** 在分析结果的报告中，结果中的有效数字保留的位数，必须与整个分析测量过程获取数据一致。

课堂活动

在某化工厂分析室，小李和小赵两人同时进行某试样中亚铁含量测定。用万分之一分析天平称取试样0.2800g，其分析结果报告分别为：小李38.20%、小赵38.199%，请分析小李和小赵的报告哪一份合理？为什么？

小结

1．有效数字是指在分析工作中实际上能测量到的数字。包括准确数字和一位可疑数字。

2．确定有效数字的位数时，从第一个不是“0”的数字开始。

3．有效数字的修约规则是“四舍六入五留双”。

4．几个数据相加减，有效数字位数的保留应以小数点后位数最少的数据为依据，先修约，后计算。

5．几个数据相乘除，有效数字位数的保留应以有效数字位数最少的数据为依据，先修约，后计算。

6．在定量分析中，有效数字用于正确选择测量仪器、正确记录测量数据、正确表示分析方法。

第三节

定量分析结果的处理

1. 可疑值的取舍

可疑值或逸出值：在一组平行测定数据中，与其他数据相差较大的个别数据。

（1）Q检验法

①将所有测量数据按从小到大顺序排列，算出测定值的极差。

②计算出可疑值与其邻近值之差的绝对值。

③计算舍弃商$Q_{计}$。

$$Q_{计}=\frac{\left|x_{疑}-x_{邻}\right|}{x_{最大}-x_{最小}}$$

④查Q值表，如果$Q_{计}>Q_{表}$，将可疑值舍去，否则应当保留。

1. 可疑值的取舍

（2） *G*检验法

①计算出包括可疑值在内的平均值及标准偏差。

②计算$G_{计}$值。

$$G_{计}=\frac{\left|x_{可疑}-\bar{x}\right|}{S}$$

③查G值表，如果$G_{计}>G_{表}$，将可疑值舍去，否则应当保留。

案例分析

案例：

某学生在测量某一含氯试样时，平行测定4次，其结果分别为：15.28%、15.25%、15.37%和15.26%。该同学发现平行测定数据中第3个测量值与其他几个测量值有一定差距，为此，他在结果表示时将第3个测量值舍去，用剩下的3个测量值计算平均值（15.26%），以此表示分析结果。该同学处理数据的方法是否符合固定要求?

分析：

该同学处理数据的方法不符合固定要求。理由是该同学在实验过程中未发现该数据在测量中存在明显过失，不能采用人为方法取舍数据。应采用*Q*检验法或*G*检验法检验后再决定数据的取舍。

1．用 Q 检验法检验 15.37%，是否应舍弃（置信度为 95%）？

按照 Q 检验法计算：$Q_{计}=\dfrac{|15.37\%-15.28\%|}{15.37\%-15.25\%}=0.75$

查表 2-2 得：$n=4$时，$Q_{表}=0.84$。因为 $Q_{计}<Q_{表}$，故 15.37%数据不能舍去。

2．若采用 G 检验法检验 15.37%，是否应舍弃？

按照 G 检验法计算：$\bar{x}=\dfrac{15.28\%+15.25\%+15.37\%+15.26\%}{4}=15.29\%$

$$S=\sqrt{\frac{(-0.01)^2+(-0.04)^2+(0.08)^2+(-0.03)^2}{4-1}}=0.055$$

$$G_{计}=\frac{|x_{可疑}-\bar{x}|}{S}=\frac{|15.37\%-15.29\%|}{0.055}=1.45$$

查表 2-3 得：$n=4$时，$G_{表}=1.48$，由于 $G_{计}<G_{表}$，故 15.37%数值不应舍弃。

因此本含氯试样的含量应采用4个平行测量值的平均值表示，即15.29%。

2. 分析结果的表示方法

（1）一般分析结果的表示

一般对于常规或验证性试验

①对试样平行测定3次

②计算相对平均偏差

③如果 $R\bar{d} \le 0.2\%$可认为符合要求，取平均值$\overline{X}$为测量结果，

否则，此次实验不符合要求，需重做。

例：测定某溶液的浓度，测定结果分别为0.1097mol/L、0.1101mol/L、0.1099mol/L。

计算得：

$$\bar{x} = \frac{0.1097 + 0.1101 + 0.1099}{3} = 0.1099(\text{mol/L})$$

$$R\bar{d} = \frac{0.0001}{0.1099} \times 100\% = 0.091\%$$

$R\bar{d} \le 0.2\%$，符合要求，可用0.1099 mol/L报告其分析结果。

（2）分析结果的统计处理方法

①偶然误差的正态分布

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

式中 y 表示概率密度，x 表示测量值，μ 表示总体平均值，σ 为总体标准偏差。

②平均值的精密度

平均值的精密度可用平均值的标准差（$S_{\bar{x}}$）表示，平均值的标准差与单次测量结果的标准偏差的关系为：

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}$$

对于无限次测量值，则表示为：

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$$

结论：过多增加测量次数并不能使精密度显著提高，在实际定量分析工作中，
一般分析平行测量3～4次；
较高要求分析时，可测量5～9次。

③平均值的置信区间

$$\mu = x \pm u\sigma$$

置信概率或置信度（*P*）：某一区间包含真值（总体平均值）的概率（可能性）。

置信限($u\sigma$)：在总体平均值的估计值x两边各定出的一个界限。

置信区间：一定置信度下，以测量结果为中心，包括总体均值的可信范围（即两个置信限之间的区间 $x \pm u\sigma$）。

置信区间与概率

置信限（$u\sigma$）	置信区间($\mu \pm u\sigma$)	概率(%)
1σ	$x = \mu \pm 1\sigma$	68.3%
1.96σ	$x = \mu \pm 1.96\sigma$	95.0%
2σ	$x = \mu \pm 2\sigma$	95.5%
2.58σ	$x = \mu \pm 2.58\sigma$	99.0%
3σ	$x = \mu \pm 3\sigma$	99.7%

由多次测量的样本平均值估计 μ 的置信区间:

$$\mu = \bar{x} \pm u \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

由有限次测定结果均值估计 μ 的置信区间

$$\mu = \bar{x} \pm t_{(P \cdot f)} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$$)

例2 用8-羟基喹啉法测定Al含量，9次测定的 $S=0.042\%$，$\bar{x}=10.79\%$，估计在95%和99%的置信度时平均值的置信区间。

解： 查 2-5 表： $P=95\%$， $f=9-1=8$ 时， $t_{(0.95,8)}=2.31$

$P=99\%$， $f=9-1=8$ 时， $t_{(0.99,8)}=3.36$

（1）95%置信度时的平均值的置信区间为：

$$\mu=\bar{x}\pm t_{(P,f)}\cdot\frac{S}{\sqrt{n}}=10.79\%\pm2.31\times\frac{0.042\%}{\sqrt{9}}=10.79\%\pm0.032\%$$

（2）99%置信度时的平均值的置信区间为：

$$\mu=10.79\%\pm3.36\times\frac{0.042\%}{\sqrt{9}}=10.79\%\pm0.047\%$$

答： 总体平均值在10.76%～10.82%间的概率为95%；总体平均值在10.74%～10.84%间的概率为99%。

3. 显著性检验

显著性检验是对分析结果的准确度或精密度是否存在显著性差异进行判断。常用*F* **检验法**和*t* **检验法**。

$$\left.\begin{array}{l} \bar{x} \neq \mu \\ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \neq 0 \end{array}\right\} \xrightarrow{\text{显著性检验}} \left\{\begin{array}{l} t\ \text{检验法} \longrightarrow \text{系统误差显著性差异} \\ F\ \text{检验法} \longrightarrow \text{偶然误差显著性检验} \end{array}\right.$$

（1） *F* 检验法　两组数据间偶然误差（精密度）检验。

步骤：

①计算两个样本的方差和，再按下式计算方差比($S_1 > S_2$)：

$$F_{计} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

②由*F*值表查95%置信度时不同*f*（自由度）的$F_{表}$，若$F_{计} < F_{表}$，则两组数据的精密度无显著性差异；反之，则有显著性差异。

例3 用两种方法测定某试样中Ca^{2+}的含量，第一种方法共测定6次，$S_1 = 0.048$；第二种方法共测定4次，$S_2 = 0.023$。试问这两种方法测定结果的精密度有无显著性差异?

解： $f_1 = 6 - 1 = 5$； $f_2 = 4 - 1 = 3$。查表 2-6 得 $F_{表} = 9.01$

$$F_{计} = \frac{(0.048)^2}{(0.023)^2} = 4.36$$

答： 因为 $F_{计} < F_{表}$，故 S_1和 S_2无显著性差异，即两种方法的精密度相当。

（2） *t* 检验法 分析方法或操作过程系统误差检验

a.平均值与标准值的比较

步骤：

①计算分析结果的平均值 $\overline{x}$和标准差S，计算$t_{计}$值：

$$t_{计} = \frac{\left|\overline{x} - \mu\right|}{S} \cdot \sqrt{n}$$

②查t值分布表，得值$t_{表}$。若$t_{计} \geq t_{表}$，则平均值与标准值之间存在显著性差异，表示该方法或该操作过程有系统误差；若$t_{计} < t_{表}$，则无显著性差异，虽然 $\overline{x}$ 与μ有差异，但这种差异不是由于系统误差引起的，而是偶然误差造成的。

例4 滴定分析法测定某药物的含量，已知该药物的真实含量为36.29%。平行测量药物6次，其结果分别为：36.59%、36.43%、36.35%、36.61%、36.44%、36.52%，通过计算说明该测量方法或操作过程是否存在系统误差（置信度为95%）？

解： $\bar{x} = 36.49\%$ $S = 0.10\%$ $n = 6$

$$t_{计} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \cdot \sqrt{n} = \frac{|36.49\% - 36.29\%|}{0.10\%}\sqrt{6} = 4.90$$

查表 2-5 得： $t_{(0.95,5)表} = 2.57$

答： 由于 $t_{计} > t_{表}$，故该测量方法或操作过程存在系统误差。

(2) *t* 检验法 分析方法或操作过程系统误差检验

b.两组平均值的比较

步骤:

①计算值$t_{计}$:

$$t_{计} = \frac{\left|\bar{x}_1 - \bar{x}_2\right|}{S_R}\sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

②计算S_R:

$$S_R = \sqrt{\frac{S_1^2(n_1 - 1) + S_2^2(n_2 - 1)}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}}$$

例5 由2名分析工作者分析某试样中$MgSO_4$的含量。所得分析结果为：

- 工作者一 $n_1 = 5$ $\overline{X}_1 = 98.48\%$ $S_1 = 0.047\%$；
- 工作者二 $n_2 = 4$ $\overline{X}_2 = 98.44\%$ $S_2 = 0.035\%$

试问此2名分析工作者分析结果之间是否存在显著性差异（置信度为95%）？

解： （1）F 检验

$$F_{计} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{(0.047\%)^2}{(0.035\%)^2} = 1.80$$

查表：$P = 95\%$，$f_1 = 5 - 1$，$f_2 = 4 - 1$，$F_{表} = 9.12$。故$F_{计} < F_{表}$，表明2人分析结果的精密度之间无显著性差异。可以求合并标准偏差S_R，进行t 检验。

（2）t 检验

$$S_R = \sqrt{\frac{(5-1)\times(0.047\%)^2 + (4-1)\times(0.035\%)^2}{(5-1)+(4-1)}} = 0.042\%$$

$$t_{计} = \frac{|98.48\% - 98.44\%|}{0.042\%}\sqrt{\frac{5\times4}{5+4}} = 1.42$$

因 f =5+4-2=7，查表2-5得： $t_{(0.95,7)表}$ =2.36。由于$t_{计} < t_{表}$，所以2名分析工作者的分析结果无显著性差异。

课堂活动

请您分析以下情况，用何种显著性检验说明其分析结果的差异。

1. 对同一试样，在相同条件下进行分析，两个分析人员得到两组不同的分析结果。

2. 用同一方法对两批相同样品进行分析，得到两组不同的分析结果。

小结

1. 可疑值的取舍 在对试样进行平行测量获得的一组数据中，若某个数据与其他数据相差较大，除能确定数据是过失造成可舍去外，必须用Q检验法或G检验法检验后确定取舍。
2. 分析结果的表示方法 在定量分析中，一般对于常规或验证性试验每种试样平行测定3次，若 $\leq 0.2\%$，则符合要求，用其平均值表示测定结果。对于涉及制定分析标准、开展科研工作等分析工作需要的精确数据，则需要对试样进行多次平行测定，用统计方法处理测定结果后方可报告结果。
3. 显著性检验 在比较两组测量数据中是否存在着显著性的偶然误差和系统误差，可采用F检验和t检验进行相应的显著性检验。

THANKS

谢谢观看