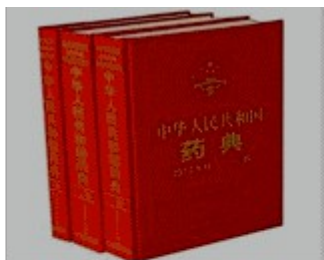


分析化学中的**误差是普遍存在的**



最可靠的方法

+

最精密的仪器

+

最有经验的分析人员

≠ 真实值

一、误差分类及产生原因

(一) 系统误差及其产生原因

(二) 偶然误差及其产生原因

(一) 系统误差(可定误差)由可定原因产生

1. 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

2. 分类:

(1) 按来源分

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

(2) 按数值变化规律分

a. 恒定误差

b. 比值误差

(二) 偶然误差(随机误差, 不可定误差)由不确定原因引起

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)

二、误差的表示方法

(一) 准确度与误差

(二) 精密度与偏差

(三) 准确度与精密度的关系

(一) 准确度与误差

准确度: 指测量结果与真实值的接近程度

误差:

(1) 绝对误差: 测量值与真实值之差

$$\delta = x - \mu$$

(2) 相对误差: 绝对误差占真实值的百分比

$$RE\% = \frac{\delta}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%$$

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

注: μ 未知, δ 已知, 可用 x 代替 μ

• 举例:

真实值为 0.20, 四次测量值分别为 0.19, 0.22, 0.23, 0.18。求: 每次测量的相对误差和绝对误差。

绝对误差: $0.19 - 0.20 = -0.01$

$0.22 - 0.20 = +0.02$

$0.23 - 0.20 = +0.03$

$0.18 - 0.20 = -0.02$

相对误差: $(-0.01) / 0.20 \times 100\% = -5\%$

$0.02 / 0.20 \times 100\% = +10\%$

$0.03 / 0.20 \times 100\% = +15\%$

$(-0.02) / 0.20 \times 100\% = -10\%$

• 误差的特点

误差有正负、大小之分, “+”表示测量值比真实值大, “-”表示测量值比真实值小

• 准确度与误差的关系

误差的绝对值越大, 测量的准确度越差

注: 1) 测高含量组分, RE 可小; 测低含量组分, RE 可大

2) 仪器分析法——测低含量组分, RE 大

化学分析法——测高含量组分, RE 小

真实值知道吗?

(1) 约定真值:

长度、质量、时间、电流强度、热力学温度、发光强度、物质的量

(2) 标准值:

采用可靠的分析方法, 在不同实验室, 由不同分析人员对同一试样反复测定, 将测定数据用数理统计方法处理求得的测量值

(二) 精密度与偏差

精密度: 平行测量的各测量值间的相互接近程度

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

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

(3) 平均偏差：各测量值绝对偏差的算术平均值

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

(4) 相对平均偏差：平均偏差占平均值的百分比

$$\frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n \cdot \bar{x}} \times 100\%$$

(5) 标准偏差：

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

(6) 相对标准偏差（变异系数）

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

平均偏差与标准偏差：

S 对单次测量偏差平方和不仅避免单次测量偏差相加时正负抵消，更重要的是大偏差能更显著地反映出来，能更好地说明数据的分散程度。

实际应用中更多使用标准偏差、相对标准偏差

(三) 准确度与精密度的关系

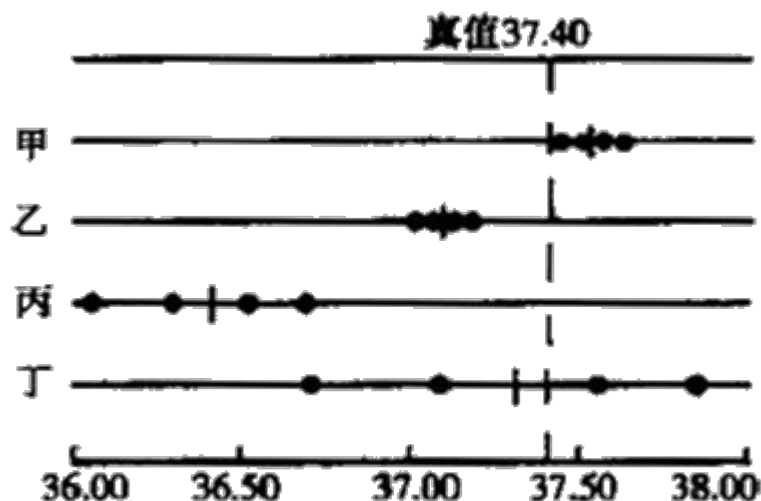


图 2-1 准确度和精密度关系示意图

准确度高的是：甲、丁

精密度高的是：甲、乙

哪个结果更可靠呢？

《中国药典》二部对药物质量标准分析方法的验证

准确度：一般用“回收率”来表示

数据要求：在规定范围内，至少用 9个测定结果 进行评价精密度

准确度与精密度的关系

准确度高，要求精密度一定高

但精密度好，准确度不一定高

三、提高分析结果准确度的方法

1. 选择合适的分析方法

例：测定 Fe 含量

K₂Cr₂O₇ 法 40.20% ± 0.2% × 40.20%

比色法 40.20% ± 2.0% × 40.20%

2. 减小测量误差

1) 称量

例：天平一次的称量误差为 0.0001g，两次的称量误差为 0.0002g，RE% 0.1%，计算最少称样量？

$$\therefore RE\% = \frac{2 \times 0.0001}{w} \times 100\% \leq 0.1\%$$

$$\Rightarrow w \geq 0.2000g$$

2) 滴定

例：滴定管一次的读数误差为 0.01mL，两次的读数误差为 0.02mL，RE% 0.1%，计算最少移液体积？

$$\therefore RE\% = \frac{2 \times 0.01}{V} \times 100\% \leq 0.1\%$$

$$\Rightarrow V \geq 20mL$$

3. 增加平行测定次数，一般测 3~4 次以减小偶然误差

4. 消除测量过程中的系统误差

1) 校准仪器：消除仪器的误差

2) 空白试验：消除试剂误差

3) 对照实验：消除方法误差

4) 回收实验：加样回收，以检验是否存在方法误差

四、有效数字及其运算规则

(一) 有效数字

(二) 有效数字的修约规则

(三) 有效数字的运算法则

(一) 有效数字：实际可以测得的数字

1. 有效数字位数包括所有准确数字和一位欠准数字

例：滴定读数 20.30mL，最多可以读准三位

第四位欠准（估计读数）

2. 在 0~9 中，只有 0 既是有效数字，又是无效数字

例：0.06050 四位有效数字

定位 有效位数

例：3600 $\rightarrow$ 3.6×10^3 两位
 $\rightarrow$ 3.60×10^3 三位

3. 单位变换不影响有效数字位数

例：10.00[mL] $\rightarrow$ 0.001000[L] 均为四位

4. pH, pM, pK, lgC, lgK 等对数值，其有效数字的位数取决于小数部分（尾数）数字的位数，整数部分只代表该数的方次

例：pH = 11.20 $\rightarrow$ $[H^+] = 6.3 \times 10^{-12}$ [mol/L]

两位

（二）有效数字的修约规则

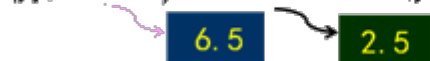
1. 四舍六入五留双

例：0.37456, 0.3745 均修约至三位有效数字

0.375 0.374

2. 只能对数字进行一次性修约

例：6.549, 2.451 一次修约至两位有效数字

6.5 2.5

3. 当对标准偏差修约时，修约后会使标准偏差结果变差，从而提高可信度

例：s = 0.136 $\rightarrow$ 修约至 0.14，可信度 $\uparrow$

（三）有效数字的运算法则

1. 加减法：以小数点后位数最少的数为准（即以绝对误差最大的数为准）

例：50.1 + 1.45 + 0.581 = 52.1

δ ± 0.1 ± 0.01 ± 0.0001 保留三位有效数字

2. 乘除法：以有效数字位数最少的数为准（即以相对误差最大的数为准）

例：0.0121 $\times$ 25.64 $\times$ 1.05782 = 0.328

δ ± 0.0001 ± 0.01 ± 0.00001

RE $\pm 0.8\%$ $\pm 0.4\%$ $\pm 0.009\%$

保留三位有效数字

按有效数字修约的规则，以下测量值中可修约为 2.01 的是（ ）

A. 2.005

B. 2.006

C. 2.015

D. 2.016

E. 2.0046

 [答疑编号 700837302101]

【正确答案】B

【解析】2.005 修约为 2.00，2.006 修约为 2.01，2.015 修约为 2.02，2.016 修约为 2.02，2.0046 修约为 2.00。