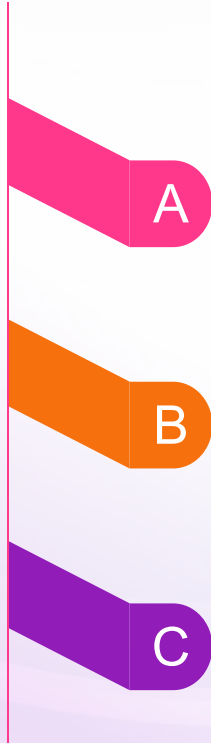


误差及数据处理

教学内容



A

误差

B

有效数字及其应用

C

分析数据的处理与分析结果的表示方法



误差

目 录



系统误差和偶然误差



误差的表示方法

提高分析结果准确度的方法

1

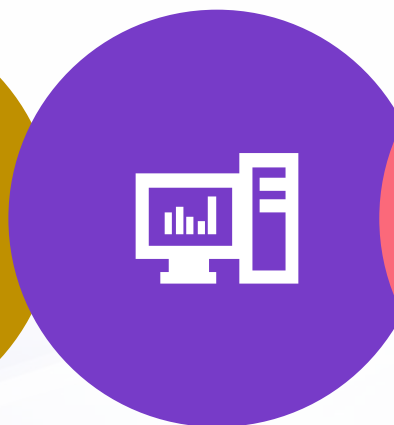
系统误差和偶然误差

一、系统误差和偶然误差



测量值与真实值之前的差值称为误差。

测量值 > 真实值，
正误差



误差可以分为系统
误差和偶然误差

测量值 < 真实值，
负误差

系统误差

System error



仪器误差



方法误差



试剂误差



操作误差

判断：下列属于系统误差的是？



01

天平砝码生锈
致使样品称量
不准。

02

滴定分析中不
慎将药品滴到
锥形瓶外。

03

由于空气温度和
湿度的不稳定导
致称量结果有差
异。

04

化学试剂不纯
造成分析结果
不准。

05

重量分析中由于
沉淀不完全使分
析结果偏低。

2.偶然误差

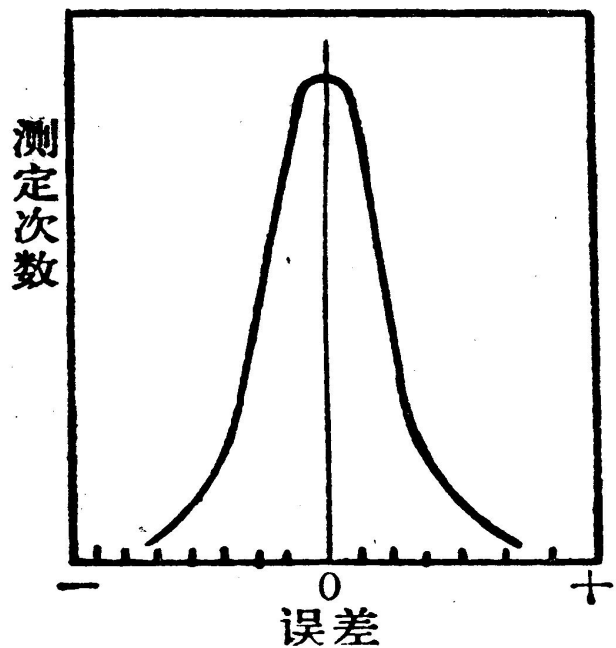
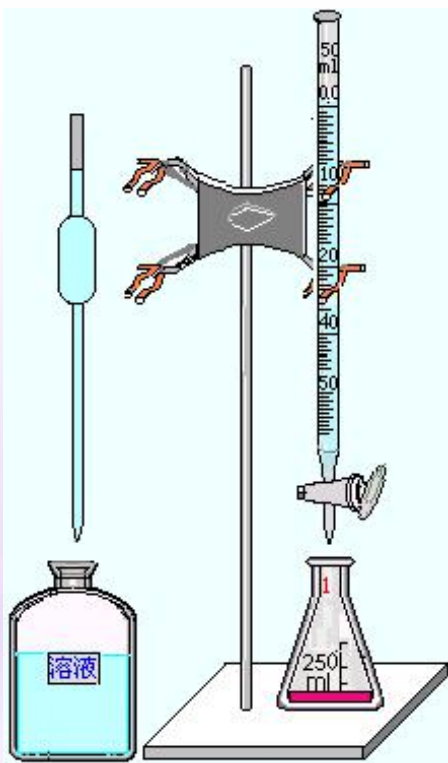


图 2-2 误差的正态分布曲线

由于在测量过程中，不固定的因素所造成的。又称不可测误差、随机误差。

3.过失误差

由操作不正确，粗心大意引起的误差。



舍去所得
结果。

2

误差的表示方法

(一) 准确度与误差

误差：分析结果与真实值之间的差值。

真实值：实际工作中人们常将用标准方法通过多次重复测定所求出的算术平均值作为真实值

。

该批次福丰达酒里的乙醇含量的误差为有多少？



50 . 20%

50 . 20%

50 . 18%

50 . 17%

平均值：50.19%

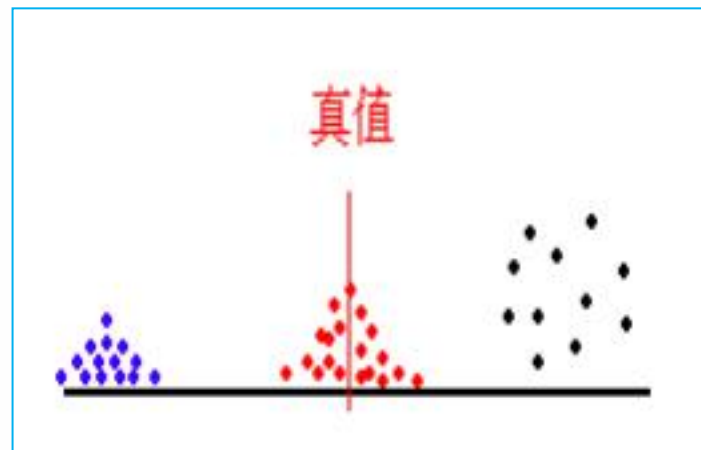
真实值：50.36%



误差的表示：

绝对误差：表示测定值与真实值之差。

相对误差：是指误差在真实值(结果)中所占百分率。



绝对误差 (E) = 测量值 (X) - 真实值 (T)

相对误差 (RE) = $\frac{\text{测量值 (} X \text{) - 真实值 (} T \text{)}}{\text{真实值 (} T \text{)}} \times 100 \%$

= $\frac{\text{绝对误差 (} E \text{)}}{\text{真实值 (} T \text{)}} \times 100 \%$

一、准确度与误差

② 准确度：实验值与真实值之间相符合的程度。

- 误差越小，准确度越高；
- 误差越大，准确度越低。

(二) 精密度与偏差



50.20% , 50.20% , 50.18% , 50.17%
平均 : 50.19%



50.40% , 50.30% , 50.25% , 50.23%
平均 : 50.30%



50.36% , 50.35% , 50.34% , 50.3%
平均 : 50.35%

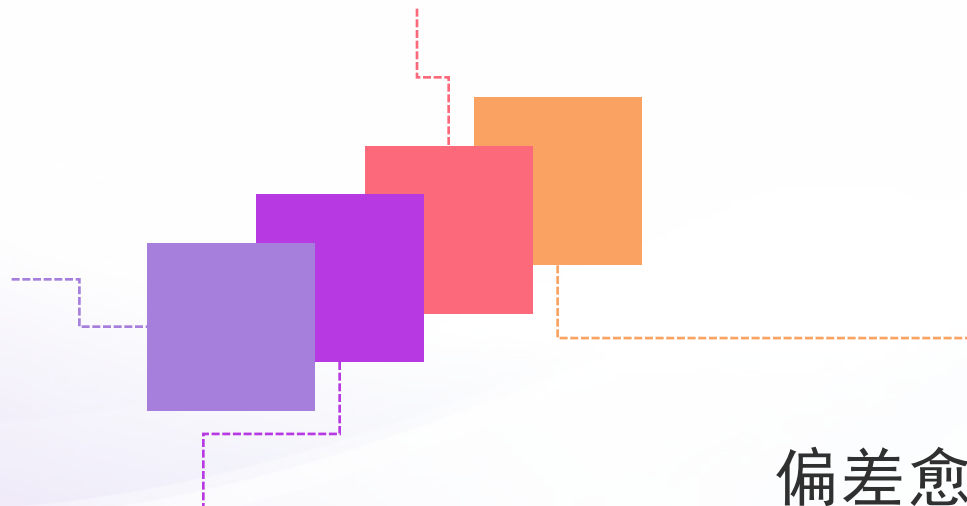
真实值: 50.36%

二、精密度与偏差



精密度大小由偏差表示。

偏差：表示几次平行测定结果相互接近的程度。



精密度：相同条件下几次重复测定结果彼此相符合的程度。

偏差愈小，精密度愈高。

1. 偏差

绝对偏差 $d = x - \bar{x}$

相对偏差 $\bar{d} = \frac{x - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100 \%$

绝对偏差：单项测定与平均值的差值。

相对偏差：绝对偏差在平均值所占百分率。

✧ 2. 平均偏差 (\bar{d}) : 各单个偏差绝对值的平均值

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

✧ 3. 相对平均偏差 ($R \bar{d}$) : 平均偏差占测量平均值的百分率。

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

例：55.51，55.50，55.46，55.49，55.51

求： \bar{x} ， \bar{d} ， $\bar{d}\%$

解： $\bar{X}=55.49$

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} = 0.016$$

$$\begin{aligned}\text{相对平均偏差 } (\bar{d}\%) &= (\bar{d} / \bar{x}) \times 100\% \\ &= 0.016/55.49 = 0.028\%\end{aligned}$$

4. 标准偏差

测定次数趋于无穷大时

总体标准偏差：

$$\sigma = \sqrt{\sum (X_i - \mu)^2 / n}$$

μ 为无限多次测定的平均值（总体平均值）；即当消除系统误差时， μ 即为真实值。

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{X} = \mu$$

有限测定次数

样本标准偏差：

$$S = \sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 / n - 1}$$

相对标准偏差：（变异系数） $CV\% = S / \bar{X} \times 100\%$

例：标定某溶液浓度，数据如下：

次数	1	2	3	4
C(mol/L)	0.2041	0.2049	0.2043	0.2039

计算平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差及相对标准偏差。

$$\bar{x} = \frac{0.2041 + 0.2049 + 0.2043 + 0.2039}{4} = 0.2043 (\text{mol/L})$$

$$d_1 = 0.2041 - 0.2043 = -0.0002$$

$$d_2 = 0.2049 - 0.2043 = 0.0006$$

$$d_3 = 0.2043 - 0.2043 = 0.0000$$

$$d_4 = 0.2039 - 0.2043 = -0.0004$$

$$\bar{d} = (|-0.0002| + |0.0006| + |0.0000| + |-0.0004|) \div 4 = 0.0003$$

$$R\bar{d} = \frac{0.0003}{0.2043} \times 100\% = 0.15\%$$

$$s = \sqrt{\frac{(-0.0002)^2 + (0.0006)^2 + (0.0000)^2 + (-0.0004)^2}{4-1}} = 0.0004$$

$$RSD = \frac{0.0004}{0.2043} \times 100\% = 0.2\%$$

注意事项

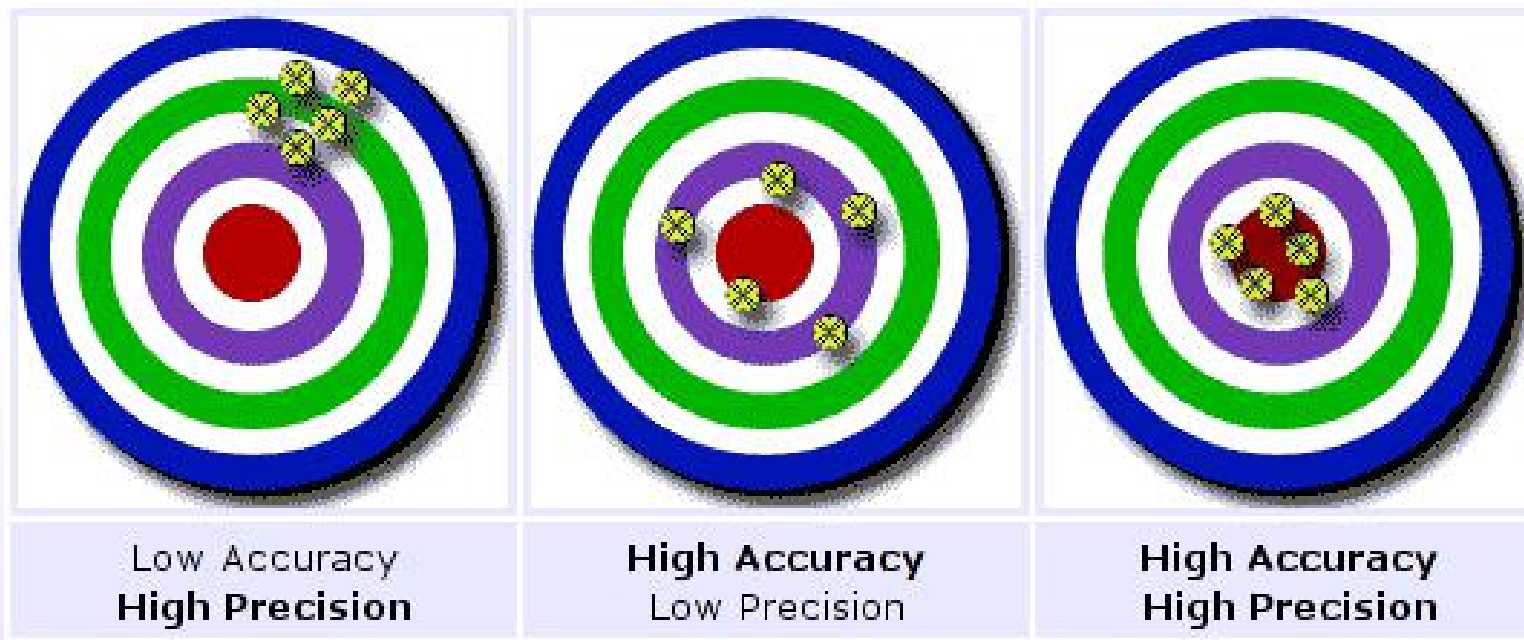


在一般分析中，通常多采用平均偏差来表示测量的精密度。

对于一种分析方法所能达到的精密度的考察，一批分析结果的分散程度的判断以及其它许多分析数据的处理等，最好采用相对标准偏差等理论和方法。

用标准偏差表示精密度，可将单项测量的较大偏差和测量次数对精密度的影响反映出来。

(三) 准确度和精密度的关系



准确度高必须精密度高

精密度高并不等于准确度高。

3

提高分析结果准确度的方法

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，
高含量较合适。

仪器分析：微量
分析较合适。

2. 减小测量误差

如何减少称样误差？

如何减少滴定分析法中的
读数误差？

例：分析天平的称量误差在 ± 0.0001 克，如使测量时的相对误差在0.1%以下，试样至少应该称多少克？

解：

$$\text{相对误差 (RE)} = \frac{\text{绝对误差 (E)}}{\text{试样重}} \times 100\%$$

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

样品称重必须在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。
4. 消除测量过程中的系统误差。

如何消除测量过程中的系统误差？

4. 消除测量过程中系统误差的方法

- ✧ 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。
- ✧ 对照试验：用标准品样品代替试样进行的平行测定。

□ 校正仪器：

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

$$\text{被测组分含量} = \text{测得含量} \times \text{校正系数}$$

- ✧ 分析实验中由于水不纯而引起的误差叫（ ）。
- ✧ 滴定时，不慎从锥形瓶中溅失少许试液，是属于（ ）。
- ✧ 增加测定次数可以减少（ ）。
- ✧ 要求滴定分析时的相对误差为0.2%，50mL滴定管的读数误差约为0.02mL，滴定时所用液体体积至少要（ ）mL。