

中等职业学校规划教材

WUCHA YU SHUJU CHULI

误差与数据处理

毛丹弘 主编

姜淑敏 主审



化学工业出版社

中等职业学校规划教材

误差与数据处理

[10] 毛丹弘 主 编 姜淑敏 主 审 1986.

[11] 邓毅. 分析测试数据的统计处理方法. 北京: 清华大学出版社, 1995.

[12] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理. 北京: 化学工业出版社, 2004.

图 书 在 册 编 目 (CIP)

误差与数据处理 / 毛丹弘主编. — 北京: 化学工业出版社, 2008.2.

中等职业学校规划教材

ISBN 978-7-122-05286-9

I. ① 误… II. 毛… III. ① 测量误差—专业学校—教材

② 测量数据处理—专业学校—教材 IV. ②41.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 026311 号

责任编辑: 李 文

责任编辑: 李 文

封面设计: 李 文

封面设计: 李 文

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 8M 字数 195 千字 2008 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

图书定价: 010-64218888 (传真: 010-64218686) 书店售书: 010-64218686



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书根据中等职业学校的培养目标,利用数理统计的原理,介绍误差的基本概念,分析误差的来源,讲解实验数据统计处理的理论基础以及分析结果的统计检验、方差分析和回归分析,并介绍了常用的试验设计方法。

本书在课程内容、设置、方法等方面做了有益的探索。每章前面设有“学习目标”,章后设有“本章小结”和习题及参考答案,有助于学生明确目标、归纳总结、学以致用,最终达到掌握知识的目的。全书内容深入浅出,通俗易懂,实用性强。

本书适合中等职业学校化学化工类以及相关专业学生使用,也可作为从事化学化工教学的教师及相关行业的分析检验人员参考使用。

误差与数据处理

主编 李姿娇 副主编 史利平

图书在版编目(CIP)数据

误差与数据处理/毛丹弘主编. —北京:化学工业出版社, 2008.5

中等职业学校规划教材

ISBN 978-7-122-02586-9

I. 误… II. 毛… III. ①测量误差-专业学校-教材
②测量-数据处理-专业学校-教材 IV. 0241.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 056911 号

责任编辑:陈有华

文字编辑:李姿娇

责任校对:凌亚男

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张8¼ 字数197千字 2008年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:15.00 元

版权所有 违者必究

前 言

误差与数据处理是利用数理统计的原理,分析误差的来源,正确评价和表达分析结果,并用正交设计试验的方法选择最佳实验条件,合理地设计实验方案,提高分析测试工作的质量和效率。

根据中等职业学校的培养目标,编者力图在课程内容、设置、方法等方面作一些有益的探索。每章前面的“学习目标”旨在使学生明确学习目标,发挥学生学习的主动性和积极性。每章后的“本章小结”总结本章的重点、难点及规律性的结论,帮助学生归纳总结,掌握知识。课本力求深入浅出,通俗易懂,并以应用为主,多举计算实例,便于学生掌握和巩固所学知识,提高分析问题和解决问题的能力。

本书为中等职业学校化学化工类专业教学用书,也可供从事工业分析与检验的人员参考使用。

本书由本溪市化学工业学校毛丹弘主编,姜淑敏主审。第一、二、三章由毛丹弘编写,第四、五章由本溪市化学工业学校孙淑华编写,第六章由陕西省石油化工学校王新庄编写,全书由毛丹弘统一修改定稿。

本溪市化学工业学校付云红、聂海艳在本书的编写、校对工作中给予了大力帮助,在此表示感谢。参编人员所在学校的有关领导和同事对本书的编写工作给予了大力支持,编者在此致以深切的谢意。

由于编者水平有限,时间仓促,书中难免有不妥之处,恳请同行及读者提出宝贵意见。

编者

2008年3月

目 录

绪论	1
第一章 误差的基本概念	2
第一节 误差及其分类	2
一、系统误差	2
二、随机误差	4
三、过失误差	4
第二节 误差与偏差	4
一、误差	4
二、偏差	5
第三节 准确度与精密度	7
一、准确度	7
二、精密度	7
三、准确度和精密度的关系	7
四、提高分析结果准确度的方法	8
第四节 有效数字及其运算规则	11
一、有效数字	11
二、有效数字的修约	13
三、有效数字的运算规则	13
四、有效数字的运算规则在分析化学实验中的应用	14
五、计算过程中误差的传递	15
本章小结	17
习题	18
第二章 实验数据统计处理的理论基础	21
第一节 统计处理中的基本概念	21
一、总体与样本	21
二、随机事件与随机变量	21
三、频率与概率	22
四、概率法则	22
第二节 随机误差的正态分布	23
一、频率分布	23
二、正态分布	25
三、标准正态分布	26

四、置信度与置信区间	28
第三节 正态分布的集中趋势	29
一、算术平均值	29
二、加权平均值	30
三、中位值	31
第四节 正态分布的离散特性	31
一、极差	31
二、算术平均偏差	31
三、标准差	32
四、分析结果的报告	33
第五节 有限次测定值的统计处理—— t 分布	34
第六节 几种误差表示方法的相互关系	35
一、或然误差与标准差的关系	35
二、平均偏差与标准差的关系	35
本章小结	36
习题	37
 第三章 分析结果的统计检验	40
第一节 概述	40
第二节 u 检验	41
第三节 t 检验及其应用	43
一、 t 检验原则	43
二、 t 检验法的应用	45
第四节 方差检验	50
一、一个总体的方差检验	51
二、两个总体的方差检验	52
第五节 离群值的检验	55
一、 $4\bar{d}$ 法	56
二、 Q 检验法	56
三、Dixon 检验法	57
四、 t 检验法	58
五、Grubbs 检验法	58
本章小结	60
习题	60
 第四章 方差分析	63
第一节 变差平方和的加和性	63
一、基本概念	63
二、变差平方和的加和性	64
第二节 方差分析的原理	66

一、方差分析的原理	66
二、方差分析的程序	67
第三节 单因素试验的方差分析	69
一、单因素试验方差分析的简化公式	69
二、单因素多水平试验方差分析表	69
三、单因素多水平试验方差分析的应用	70
第四节 多因素方差分析	72
一、双因素交叉分组全面试验的方差分析	73
二、双因素系统分组全面试验的方差分析	82
本章小结	84
习题	86
 第五章 回归分析	89
第一节 变量之间的关系	89
一、函数关系	89
二、相关关系	89
第二节 一元线性回归方程的建立	90
一、一元线性回归方程的一般形式	90
二、应用实例	92
第三节 回归方程的检验	93
一、相关系数及其显著性检验	93
二、回归方程的 F 检验	95
第四节 回归线的精密度与置信区间	97
一、回归线的精密度	97
二、回归线的置信区间	98
三、应用实例	99
本章小结	101
习题	102
 第六章 试验设计	106
第一节 试验设计的重要性	106
第二节 正交试验法	107
一、正交试验法及其特点	107
二、正交表及其特性	108
三、如何利用正交试验安排多因素试验	110
第三节 均匀设计试验法	118
本章小结	120
习题	121
 参考文献	123

绪论 第一章

对自然界所发生的量变现象的研究，常常需要借助于各式各样的实验与测量来完成，所测结果不可能绝对准确，而是总伴有一定的误差。即使采用最可靠的方法，使用最精密的仪器，由相对熟练的人员进行测定，也难以达到绝对准确的结果；而同一人对同一试样进行多次测定，结果也不尽相同。因此看来，误差是客观存在的。在一定条件下，测量结果只能无限接近真值，而不可能得到真值。因此，测量的任务，不仅要获得满意的测试数据，还必须对所获得的数据进行整理、归纳，予以合理取舍，正确表达。

同时，人们还需要从这些参差不齐甚至表面上看起来近乎“杂乱无章”的测定值中找出其规律性，进而利用这些规律性来指导以后的实践。要做到这一点，除了必须具备本专业必要的理论知识并有一定的实践经验之外，还需要正确地应用科学的实验数据处理方法。

误差与数据处理就是分析工作者利用化学统计学来合理设计和安排实验，准确、简练、明晰地表达分析测试的结果，恰当地估计分析测试结果的可信程度的一个很有用的数学工具，它可以帮助分析工作者提高工作质量和效率，使实验研究工作收到好的效果。

误差与数据处理就是分析工作者利用化学统计学来合理设计和安排实验，准确、简练、明晰地表达分析测试的结果，恰当地估计分析测试结果的可信程度的一个很有用的数学工具，它可以帮助分析工作者提高工作质量和效率，使实验研究工作收到好的效果。

误差的概念

误差是指测量值与真值之间的差异。误差分为系统误差和随机误差。系统误差是由于某些原因引起的，具有重复性、单向性和可测性。随机误差是由于某些原因引起的，具有偶然性、双向性和不可测性。

误差分为系统误差和随机误差。系统误差是由于某些原因引起的，具有重复性、单向性和可测性。随机误差是由于某些原因引起的，具有偶然性、双向性和不可测性。

误差的表示方法

误差的表示方法有绝对误差、相对误差和标准偏差。绝对误差是指测量值与真值之间的差异。相对误差是指绝对误差与真值的比值。标准偏差是指测量值的分散程度。

第一章 误差的基本概念

学习目标

1. 了解误差的基本概念及其分类。
2. 了解系统误差、随机误差、过失误差的产生原因及分类。并掌握系统误差和随机误差的区别与联系。
3. 掌握误差与偏差的几种表示方法及计算。
4. 掌握准确度和精密度在分析结果处理中的表示方法及两者之间的关系。
5. 掌握有效数字的修约原则和运算方法。

第一节 误差及其分类

定量分析的目的是准确测定被测组分的含量。要求测定的结果必须达到一定的准确程度，方能满足生产和科学研究的需要。然而绝对准确的测量是没有的，由于测定用的仪器和工具本身精密度的限制、测试方法的不完善、测试环境的变化等客观因素的影响，也由于测试人员的技术水平、经验等主观因素的影响，分析测试总是不可避免地或多或少带有误差。误差常常会掩盖以致歪曲客观事物的本来面貌。如果对误差的属性及其产生的原因没有正确的认识，它就会妨碍人们正确地认清事物的本来面貌，有时甚至会导致人们作出错误的结论。因此，人们在进行定量分析时，不仅要得到被测组分的含量，而且必须对分析结果进行评价，判断分析结果的可靠程度，检查产生误差的原因，以便采取相应的措施，最大限度地减免误差，把误差降低到最低，使分析结果尽量接近客观真实值。对于分析工作者来说，熟悉有关误差的基本理论，掌握实验数据的科学处理方法是十分必要的。

误差按其性质可以分为三类，即系统误差、随机误差和过失误差。

一、系统误差

系统误差又叫可定误差，它是指在一定实验条件下由某个或某些因素按照某一确定的规律起作用而形成的误差。它对测定结果的影响比较恒定。系统误差的大小及其符号在同一实验中是恒定的，或在实验条件改变时按照某一确定的规律变化，重复测定不能发现和减小系统误差，只有改变实验条件才能发现系统误差。一旦发现了系统误差产生的原因，系统误差是可以设法避免和校正的。

系统误差按其来源可分为以下五类。

1. 仪器和试剂误差

这类误差是由于仪器不够精确、器皿不耐腐蚀或试剂含有杂质等引起的。

(1) 天平与砝码 包括所用天平的臂长不等、灵敏度不够，砝码的真实质量与其名义

质量不符而未经校正等造成的误差。

(2) 容量器具 使用未经校正的玻璃量器。

(3) 容器和用具 由于侵蚀玻璃、陶瓷等引进异物，铂坩埚经灼烧而损失重量造成的误差。

(4) 试剂 存在与待测物相同的杂质或存在干扰物质。

2. 操作误差

这类误差实质上大多是物理误差，与分析的操作有关。它们与所用的仪器和容器基本上无关，与分析体系的化学性质也无关，其大小主要取决于分析工作者自身而非其他因素。如果分析工作者没有经验、粗心或缺乏思考，那么操作误差将占很大比重；但如果工作者仔细、熟练而又深思熟虑，这类误差就能降低到微不足道的地步。下面是一些操作误差的典型例子：容器放置时没有加盖，灰尘或其他异物掉进溶液中；由于冒泡或煮沸使物质损失；洗涤沉淀不足或过头；使用不合规格的容器；没有防止待称物吸湿；使用没有代表性试样等。某些操作中固有的误差是不能完全消除的，但通过恰当的操作程序，能降低到可不用考虑的程度。

3. 个人误差

(1) 人差 分析工作者的个人误差与操作误差有些不同，它们来源于个人体质上对一些正确观测的无能为力。例如，有些人滴定时不能正确判断颜色变化，比方说老是稍微滴定过终点。这类误差属于观测者的“人差”（即个人在观测上的误差），其大小可能是比较恒定的。

(2) 偏见 例如，操作者读取刻度十分之几时可能选取一个会使结果更接近前一次的读数；如果终点的正确位置有点难以判断，只要他知道滴定管该取什么读数才会得到一致的结果，他就倾向于在与前次滴定结果一致的读数上停止滴定。这类误差是由于偏见造成的，甚至工作认真的人也会不自觉地受到偏见的影响。

4. 方法误差

这类误差来源于分析体系的化学或物理化学性质。它们是分析中所遇到的最为严重的误差。前面讲的几类误差，由于它们大多数在实质上是具体的，因而能采取适当措施予以消除或缩小；而方法误差则是另一回事，它们为方法本身所固有，不管分析工作者操作得如何熟练和仔细，除非改变测定的条件，否则误差总是保持同样的大小。

方法误差的来源主要有：

① 在重量分析中，由于沉淀的溶解、共沉淀现象、灼烧时沉淀的分解或挥发等造成的误差；

② 在容量分析中，由于反应进行不完全、干扰离子影响、化学计量点与滴定终点不符合以及副反应的发生等造成的误差。

5. 环境误差

由于周围环境不完全符合要求而引起的误差。如温度、湿度、振动、照明及大气污染等因素，使测定结果不准确。

虽然系统误差可能随外界条件的变化而变化，例如，重量分析中沉淀灼烧后易吸水，称量误差不仅随沉淀重量的增加而增加，还与称量时间、空气的温度和湿度有关，但是在某具体条件下，它是比较恒定的，从而是可测的，是可以进行校正的。

二、随机误差

随机误差又叫不定误差,它是由于在测定过程中一些偶然和意外的原因产生的分析误差,也称偶然误差。例如,测定条件(环境温度、湿度和气压等)的瞬时、微小波动;仪器性能的微小变化;分析人员操作的微小差异等。它决定了测定结果的精密度。在一次测定中,随机误差的大小和符号是无法预言的,没有任何规律性,但在多次测定中,随机误差的出现还是有规律的,它具有统计规律性。由于随机误差有大有小,时正时负,随着测定次数的增加,正负误差相互抵偿,误差平均值趋于零,因此,多次测定平均值的随机误差比单次测定值的随机误差小。由于随机误差的形成取决于测定过程中的一系列随机因素,这些随机因素是实验者无法严格控制的,因此,随机误差是客观存在的,难以觉察,也难以控制,不能避免,分析工作者可以设法将它大大减小,但不可能完全消除它。必须注意,随机误差与系统误差并不是一成不变的,在一定条件下误差性质是可以转化的。例如,温度对测定的影响,在短时间内由于温度的波动而产生的误差完全可能是随机误差,然而当在一个长期时间内(比方说经历夏天和冬天)进行实验时,温度的影响则可能形成系统误差。当人们对某些误差产生的原因尚未认识时,往往将其作为偶然误差对待。另外,虽然二者在定义上不难区分,但在实际分析过程中除了较明显的情况外,常常将二者纠缠在一起,难以直观地区别、判断。例如,观察滴定终点颜色的改变,有人总是偏深,产生属于操作误差的系统误差;但在多次测定观察滴定终点的深浅程度时,又不可能完全一致,因而产生偶然误差。因此,在确定误差的性质时应该十分谨慎,做到具体问题具体分析。

三、过失误差

过失误差是指一种显然与事实不符的误差,主要是由于分析人员的粗枝大叶或操作不正确而造成的,没有一定的规律。如操作时不严格遵守操作规程,器皿不洁净,试液被玷污,溶液溅出,沉淀损失,甚至加错试剂、读数或计算错误等,都属于过失误差。不管造成过失误差的具体原因如何,只要确知存在过失误差,就应将含有过失误差的测定值作为异常值从一组测定数据中舍弃,以保证原始测量数据的可靠性。

这一类误差在工作中应该属于责任事故,是不允许存在的,它本来也不属于误差问题的讨论范畴,只是强调它的严重性。通常只要提高对工作的责任感,平常培养细致严谨的工作作风,做好原始记录,反复核对,这种错误是完全可以避免的。

第二节 误差与偏差

一、误差

误差是指测定值与真实值(又称真值)之差。测定值比真值大,误差为正;测定值比真值小,误差为负。误差是用来表征测定结果的准确度。误差越小,表示测定结果与真实值越接近,准确度越高。误差可以用绝对误差和相对误差表示。

$$\text{绝对误差}(E) = \text{测定值}(x \text{ 或 } \bar{x}) - \text{真值}(\mu) \quad (1-1)$$

式中, x 为单次测定值, 在一组平行测定中, 通常以算术平均值 $\bar{x}$ 作为测定值。

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

其中, n 代表测定次数。

μ 是指客观存在的真实值。事实上, 绝对真值是不可能知道的。因此, 人们通常所说的“真值”并不是指绝对的真值, 而是指相对意义上的真值。所谓相对意义上的真值, 是指国际会议和标准化组织或国际上公认的量值 (例如标准原子量值)。国家标准样品的标准值 (由很多经验丰富的分析人员, 采用多种可靠的分析方法, 多次重复测定得到的, 并经公认的权威机构确认的比较准确的结果) 和纯化学试剂 (基准物) 的理论含量等, 它们的准确度较高, 可视为相对真值。

当欲测组分在试样中的含量不同时, 为了更好地反映误差对测定结果的影响, 采用相对误差更为适宜。

$$\text{相对误差 (RE)} = \frac{\text{绝对误差 (E)}}{\text{真实值 } (\mu)} \times 100\% \quad (1-3)$$

以下实例可以说明采用相对误差的意义。

【例题 1-1】用沉淀滴定法测得某一样品中 Cl^- 的含量为 1.651%, 其标准值为 1.781%, 计算绝对误差和相对误差。

解 绝对误差 $E = 1.651\% - 1.781\% = -0.13\%$

相对误差 $RE = \frac{-0.13\%}{1.781\%} \times 100\% = -7.3\%$

【例题 1-2】用同方法测得纯 NaCl 中 Cl^- 的含量为 60.53%, 计算绝对误差和相对误差。

解 NaCl 中 Cl^- 的理论值为:

$$\frac{35.45}{35.45 + 22.99} \times 100\% = 60.66\%$$

绝对误差 $E = 60.53\% - 60.66\% = -0.13\%$

相对误差 $RE = \frac{-0.13\%}{60.66\%} \times 100\% = -0.2\%$

以上两例说明, 尽管它们的绝对误差相同, 但相对误差不同 (反映出两种测量的准确度不同, 这是因为 Cl^- 在样品中的含量不相等所致), 因此, 相对误差能更好地反映误差对测定结果的影响。严格来说, 由于真值 μ 未知, 绝对误差和相对误差无法计算, 准确度难以度量。但可以利用 μ 的某些属性, 近似地计算出绝对误差和相对误差, 以估计测量结果的准确度。

二、偏差

在不知道真值的情况下, 无法用准确度与误差来评价分析数据的可靠性, 而只能采用精密度与偏差。为了表示测定结果的优劣, 可以采用偏差来表示几次平行测定结果接近的程度。所谓偏差是指测定值与测定平均值之差。

$$\text{偏差 (d)} = \text{测定值 (x)} - \text{平均值 } (\bar{x}) \quad (1-4)$$

$$\text{相对偏差 (Rd)} = \frac{\text{偏差 } (d)}{\text{平均值 } (\bar{x})} \times 100\% \quad (1-5)$$

偏差反映了测定的精密度, 测定值越集中, 测定结果的精密度越高。

测定精密度常用算术平均偏差 ($\bar{d}$) 和标准差 (S) 来量度, 其中使用最广泛的是标准差。

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (1-6)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-7)$$

与算术平均偏差和标准差相对应的有相对平均偏差 ($R\bar{d}$) 和相对标准偏差 (又叫变异系数, RSD)。

$$R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-8)$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1-9)$$

【例题 1-3】用重量分析法测定某硅酸盐中 SiO_2 的含量, 甲、乙两分析人员各测定 5 次, 所得甲的分析结果为 37.40%、37.20%、37.32%、37.52%、37.34%, 乙的分析结果为 37.24%、37.28%、37.34%、37.44%、37.48%, 计算甲、乙分析结果的绝对平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

解 测定数据计算结果如下:

$$\text{平均值} \quad \bar{x}_{\text{甲}} = 37.36\% \quad \bar{x}_{\text{乙}} = 37.36\%$$

$$\text{绝对平均偏差} \quad \bar{d}_{\text{甲}} = \bar{d}_{\text{乙}} = \frac{\sum d_{\text{甲(乙)}}}{5} = \frac{0.42}{5} = 0.08$$

$$\text{相对平均偏差} \quad \frac{\bar{d}_{\text{甲}}}{\bar{x}_{\text{甲}}} \times 100\% = \frac{\bar{d}_{\text{乙}}}{\bar{x}_{\text{乙}}} \times 100\% = \frac{0.08}{37.36} \times 100\% = 0.21\%$$

$$\text{标准偏差} \quad S_{\text{甲}} = \sqrt{\frac{\sum d_{\text{甲}}^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0548}{4}} = 0.12$$

$$S_{\text{乙}} = \sqrt{\frac{\sum d_{\text{乙}}^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.0420}{4}} = 0.10$$

$$\text{相对标准偏差} \quad RSD_{\text{甲}} = \frac{S_{\text{甲}}}{\bar{x}_{\text{甲}}} \times 100\% = \frac{0.12}{37.36} \times 100\% = 0.32\%$$

$$RSD_{\text{乙}} = \frac{S_{\text{乙}}}{\bar{x}_{\text{乙}}} \times 100\% = \frac{0.10}{37.36} \times 100\% = 0.27\%$$

由计算结果可知, 甲、乙的绝对平均偏差和相对平均偏差相同。但对比乙组数据发现, 甲组中个别数据偏差较大, 这说明用标准偏差表示分析结果的精密度比用平均偏差更好一些, 因为单次测定值的偏差平方以后, 较大的偏差就能显著地反映出来, 能更好地说明数据的精密度。

应当指出, 误差与偏差具有不同含义。误差表示测量值与真实值之差, 偏差表示测定结果与测定平均值之差。前者以真值为标准, 后者以平均值为标准。严格地说, 人们只能

通过多次反复的测定,得到一个接近于真实值的平均结果,用这个平均值代替真实值来计算误差。显然,这样计算出来的误差还是有偏差。因此生产部门并不强调误差与偏差的区别,而用“公差”范围来表示允许误差的大小。

公差是生产部门对分析结果允许误差的一种限量,又称允许误差。如果分析结果超出允许的公差范围,称为“超差”。遇到这种情况,则该项分析应该重做。

第三节 准确度与精密度

一、准确度

准确度是指在一定条件下多次测定的平均值与真实值相符合的程度。准确度是与系统误差(δ)相对应的,因此

$$\delta = \bar{x} - \mu$$

说一个方法的准确度高,就意味着用该方法对同一试样进行多次分析时,测定平均值与其真值没有显著性差异,也可以说,准确度是对分析方法的系统误差而言的。

二、精密度

精密度是指在同一条件下对同一量进行多次重复测定时测定值的离散程度。精密度是与随机误差(ϵ)相对应的,因此

$$\epsilon = x - \bar{x}$$

根据误差定义

$$E = x - \mu$$

也可写作

$$E = x - \bar{x} + \bar{x} - \mu = \epsilon + \delta \quad (1-10)$$

即误差等于随机误差与系统误差之和。在消除系统误差的情况下,误差主要决定于随机误差($E = \epsilon$)。因为 $\delta = \bar{x} - \mu = 0$, 所以

$$\mu = \bar{x}$$

这代表极多次测定的平均值是真值(μ)的估计值。同时随机误差 $\epsilon = x - \mu$, 因此,在消除系统误差的前提下,方法的随机误差就表征了测定值围绕真值的波动幅度。

三、准确度和精密度的关系

在生产实际中,可以从精密度和准确度两方面评价分析结果。

精密度表示测定结果的重现性,准确度表示测定结果的正确性。精密度和准确度两者之间既有区别又有联系。例如,甲、乙、丙、丁四人分析同一铁矿中 Fe_2O_3 的含量,各分析 4 次,结果如下:

次数	甲	乙	丙	丁
1	60.12%	60.10%	60.32%	60.13%
2	60.11%	60.20%	60.30%	60.15%
3	60.17%	60.15%	60.31%	60.38%
4	60.16%	60.25%	60.28%	60.42%
平均值	60.14%	60.18%	60.30%	60.27%

若已知铁矿中 Fe_2O_3 的真实含量为 60.29%，从四人分析情况看，甲的分析结果的精密度较高，但平均值与已知含量相差较大，说明准确度低；乙的分析结果的精密度不高，准确度也不高；丙的分析结果的精密度和准确度都比较高；丁的平均值虽然接近真实值，但几个数据彼此相差甚远，而仅是由于正负误差相互抵消才凑巧使结果接近真实值，因而其结果也是不可靠的。

由此例可以看出，表征系统误差的准确度与表征随机误差的精密性是性质不同的两个量。精密度是保证准确度的基础，只有在精密度比较高的前提下，才能保证分析结果的可靠性。

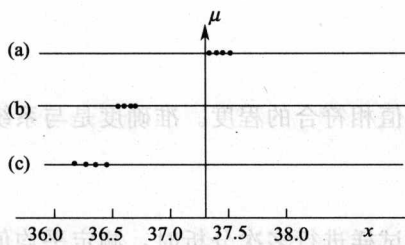


图 1-1 测定精密度与准确度的相互关系

(a) 精密度和准确度都好；(b) 精密度好，准确度不好；(c) 精密度和准确度都不好

但是测定结果精密度好的，准确度却不一定好，这种情况表明测定中随机误差小，但系统误差较大；测定精密度不好、准确度偶尔也可能好，但这只是偶然巧合。对于一个合乎要求的分析测定，应该是精密度好、准确度也好的分析结果。当不存在系统误差时，精密度和准确度是一致的。精密度与准确度的相互关系如图 1-1 所示。

对于一个理想的测定，既要求精密度高，又要求准确度高。在实际分析工作中，首先要求精密度高，才可能得到准确的结果。通常在进行分析工作时，必须在相同条件下多做几次平行测定，取得平均值。测定次数越多，平均值就越接近真值。

有些文献上用重现性和再现性描述分析过程的精密度。这两个概念虽然都是表示精密度，但是严格讲它们之间还有一定的差异性。重现性 (Repeatability) 是指同一人在相同条件下进行的多次独立测定之间能达到的符合程度，通常指室内标准差：

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1-11)$$

再现性 (Reproducibility) 是指在不同实验室由不同人在相同条件下所测结果之间能达到的符合程度，又叫室间标准差：

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{m(n-1)}} \quad (1-12)$$

式中 m ——实验室数；

n ——每个实验室重复测定的次数；

$\bar{x}_i$ ——第 i 个实验室 n 次测定的平均值；

x_{ij} ——单次测定值。

在测量工作中，人们自然希望发生的系统误差和随机误差都小，即综合误差小，从而得到精密度高的结果。精密度也称精度，它包括了精密度和准确度，反映了综合误差的大小。精度在数量上习惯用相对误差的倒数表示。例如测量的相对误差为 0.01%，则其精度为 $1:10^{-4}$ 。

四、提高分析结果准确度的方法

1. 容量分析的误差

容量分析中的误差可分为测量误差、滴定误差和浓度误差。

(1) 测量误差

① 称量误差。容量分析中也要称取样品,也会带来称量误差。试样称取量越大,称量的相对误差越小。为了减小称量误差,样品的称量应在 0.1g 以上。

② 读数误差。在容量分析中用滴定管、移液管和容量瓶测量溶液体积,如果严格遵守量器使用规则,可使误差不超过 0.2%。

(2) 滴定误差

滴定误差是指滴定过程中所发生的一系列误差。

① 滴定终点与反应化学计量点不吻合。这是由于指示剂不恰好在化学计量点变色造成的,所以指示剂必须选择适当。

② 指示剂消耗标准溶液。如中和法使用的指示剂,本身就是弱酸或弱碱,当其改变颜色时也消耗少量酸、碱标准溶液。因此,应尽量控制指示剂用量,也可以做空白试验。

③ 标准溶液用量的影响。滴定终点最后一滴溶液的体积应当尽量小,以免过量太多引起较大的误差。一般控制在半滴 (0.02mL) 以内,按 $\pm 0.1\%$ 的误差计算,此时消耗标准溶液的总体积应在 20mL 以上,即

$$\frac{\pm 0.02}{20} \times 100\% = \pm 0.1\%$$

所以,在滴定中通常规定消耗标准溶液的量为 20~40mL。

④ 杂质的影响。试液中含有消耗标准溶液的杂质存在时,应事先设法消除,以减少误差。

(3) 浓度误差

浓度误差是指由于标准溶液浓度变化而带来的影响。

① 标准溶液的浓度不能过浓或过稀。过浓时,相差一滴就对结果引起较大的误差;而过稀时,终点则不灵敏。因此一般规定以 0.1~0.2mol/L 为宜。

② 标定与使用标准溶液时温度不一致,会改变溶液的浓度。温度相差不超过 5℃ 时,水溶液浓度的改变可以忽略不计,若超出这一限度,可用水的膨胀系数校正;其他非水溶剂受温度影响较大,不可忽略,必须引起重视。例如, HClO_4 -冰醋酸溶液则应以其膨胀系数进行计算来校正溶液的浓度。

除以上所述外,由于操作的疏忽也会产生误差。例如,标准溶液标定不准确、保存不当或浓度有所改变,只是标准溶液的浓度有误差,这种误差必然会引入分析结果,所以标准溶液必须正确地配制与标定,并定期检查其浓度,以减小这种误差。

2. 提高分析结果准确度的方法

要得到精密而又可靠的分析结果,涉及许多因素。首先在操作、读数、记录及计算等各环节不发生差错,即绝对避免发生过失误差,尽可能减少系统误差和随机误差,才能提高分析结果的准确度。

(1) 选择合适的分析方法 各种分析方法的准确度和灵敏度是不同的,例如,在常量化学分析中,重量分析和滴定分析的灵敏度虽不高,但对于高含量组分的测定,能获得比较准确的结果,相对误差可达到 $\pm 0.1\%$;而对于低含量、微量或痕量组分的测定,用重量分析和滴定分析就不能测出,需用高灵敏的仪器分析方法测定,结果并不十分准确,但对微量或痕量组分的测定灵敏度较高,尽管相对误差较大,但因绝对误差不大,也能符合准确度的要求。

选择分析方法还要考虑与被测组分共存的其他物质的干扰问题。总之，必须综合考虑分析对象、样品情况及对分析结果要求等来选择合适的分析方法。

(2) 减小测量误差 为保证分析结果的准确度，必须尽量减小测量误差。例如，重量分析中天平称量误差为 $\pm 0.0002\text{g}$ ，为使测量相对误差在 $\pm 0.1\%$ 以下，试样质量不能小于 0.2g ；滴定分析中滴定管读数误差为 $\pm 0.02\text{mL}$ ，为使测量相对误差小于 $\pm 0.1\%$ ，消耗滴定剂的体积必须在 20mL 以上。

应该指出，不同的分析工作要求不同的准确度，对测量准确度的要求应与方法准确度的要求相适应。例如，对微量的比色测定，一般允许较大的相对误差，故对各测量步骤的准确度就没有重量法和滴定法那样高。假定用比色法测定某药物中的铁含量，设方法的相对误差为 2% ，则在称取 0.5g 试样时，试样的称量误差小于 $\frac{0.5 \times 2}{100} = 0.01\text{g}$ 即可，没有必要像重量法和滴定法那样强调称准至 $\pm 0.0001\text{g}$ 。但是，为使称量误差可以忽略不计，最好将称量的准确度提高约一个数量级。在本例中可称准至 $\pm 0.001\text{g}$ 。

(3) 增加测定次数，减小随机误差 在消除系统误差的前提下，测定次数越多，平均值越接近于“真实值”。因此，增加测定次数可以减小随机误差。但实际工作中测定次数不可能无限多，在一般化学分析中，要求平行测定 $2\sim 4$ 次。在标准溶液浓度的标定中，一般规定两人以上各做 4 次平行测定，即平行实验次数不少于 8 次。一些特殊测定要根据具体的实验要求加以具体考虑。

(4) 消除测量过程中的系统误差 系统误差主要来源于测定方法本身、仪器和试剂以及操作者本身。因此消除测量过程的系统误差应根据其产生的原因，采用不同的方法加以校正和检定。

① 进行对照分析。该法用于校正方法误差。取一已知准确组成的试样（例如标准试样或纯物质），已知试样的组成最好与未知试样相似，含量也相近。用测定试样的方法，在相同的条件下平行测定，得平均值 $\bar{c}_x$ 。

标准试样的已知含量常视为真值 μ ，用 t 检验法检验 $\bar{c}_x$ 与 μ 之间是否有显著性差异，即检验所采用的测定方法是否有系统误差。如果有系统误差，未知试样测定结果需加以校正。计算如下：

$$\frac{\bar{c}_s}{\mu} = \frac{\bar{c}_x}{c_x} \quad (1-13)$$

式中 $\bar{c}_x$ ——未知试样中待测组分测定值的平均值；

c_x ——未知试样中待测组分的准确含量。

则
$$c_x = \frac{\mu}{\bar{c}_s} \bar{c}_x \quad (1-14)$$

式中 $\frac{\mu}{\bar{c}_s}$ ——校正系数。

未知试样的测定值经校正后，即能消除测定中的系统误差。

已知准确组成的试样有下列几种：

a. 标准试样。是由国家有关部门组织生产并由权威机构发给证书的试样，如标准铜样、标准硅酸盐试样等。

b. 合成试样。根据分析试样的大致组成用纯化合物配制而成，含量是已知的。实验