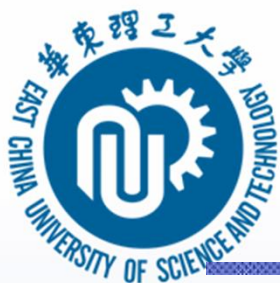


# 误差及分析数据的统计处理

华东理工大学分析化学教研组





## 第2章

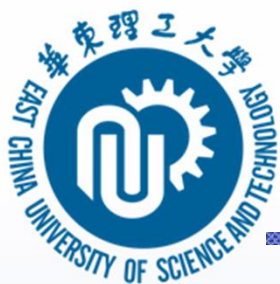
# 误差及分析数据的统计处理

§ 1 分析化学中的误差

§ 2 有效数字及其运算规则 ☺

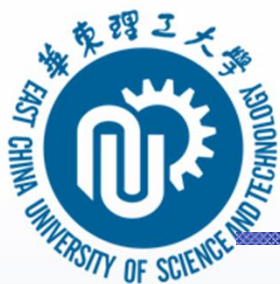
§ 3 分析结果的数据处理及评价 ☺

§ 4 回归分析法 ☺



# § 1 分析化学中的误差

- 一、误差的表示方法
- 二、准确度和精密度的关系
- 三、误差的分类及减免方法
- 四、误差的传递（自学）



# 一、误差的表示方法

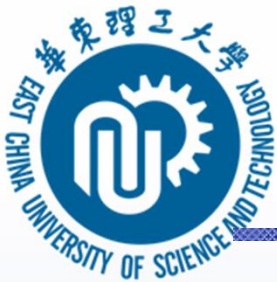
## 1、准确度和误差

**准确度：反映测量值与真实值的接近程度。**

**误差——分析结果与真实值之间的差值。**

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{绝对误差} = \text{个别测定值} - \text{真实值} \quad E = x_i - \mu \\ \text{相对误差 } E_r = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}} \times 100\% = \frac{E}{\mu} \times 100\% \end{array} \right.$$

**误差越小，准确度越高。**



## 一、误差的表示方法

例如：分析天平称量两物体的质量各为1.6380g和0.1637,假设两者的真实质量分别为1.6381g和0.1638g。

两者的绝对误差分别为

$$E=1.6380-1.6381=0.0001(\text{g})$$

$$E=0.1637-0.1638=0.0001(\text{g})$$

两者的相对误差分别为

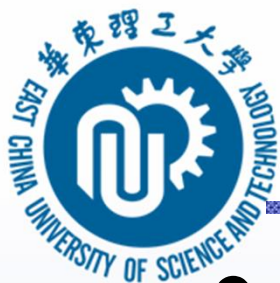
$$Er=-0.0001/1.6381=-0.006\%$$

$$Er=-0.0001/0.1638=-0.06\%$$

绝对误差相等，相对误差并不一定相同。同样的绝对误差，当被测量的量较大时，相对误差就比较小，测定的准确度就比较高。

∴ 常用相对误差衡量准确度





# 一、误差的表示方法

## 2. 精密度与偏差

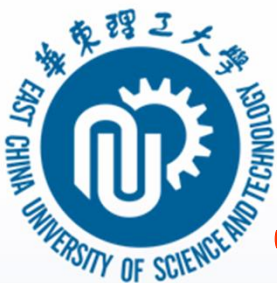
**精密度：测定数据间的接近程度。**

[**重现性** (同条件, 本人), **再现性** (他人, 各自条件)]

**偏差——测量值与平均值的差值。**

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{绝对偏差} = \text{个别测定值} - \text{测定的平均值} \\ d = x_i - \bar{x} \\ \text{相对偏差 } d_r = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% \end{array} \right.$$

**偏差越小，精密度越高**



➡ 绝对偏差：

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

➡ 相对偏差：

$$d_r = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\%$$

➡ 平均偏差：

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

➡ 标准偏差：

$n = \infty$

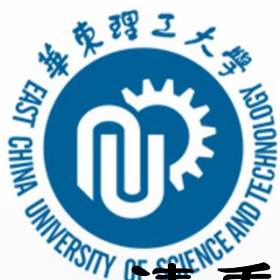
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}}$$

$n < 20$

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

➡ 相对标准偏差(变异系数)：

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$



## 一、误差的表示方法

请看下面两组测定值：

甲组：2.9 2.9 3.0 3.1 3.1

乙组：2.8 3.0 3.0 3.0 3.2

	甲组	乙组
平均值	3.0	3.0
平均偏差	0.08	0.08
标准偏差	0.08	0.14

∴ 平均偏差不能很好地反映测定的精密度

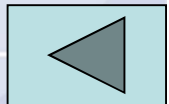


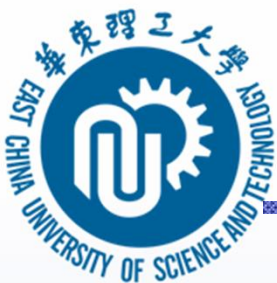


# 一、误差的表示方法

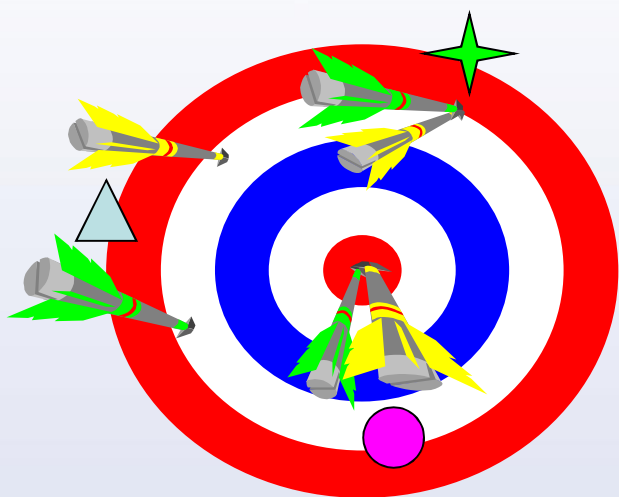
## 小结：

- 准确度常用误差来表示，误差越小，准确度越高，而且用相对误差更为确切。
- 精密度的大小常用偏差表示。在偏差的表示中，用标准偏差更合理，因为将单次测定值的偏差平方后，能将较大的偏差显著地表现出来。
- 在科研论文中，常用标准偏差表示精密度；在学生实验中，常用相对平均偏差或绝对偏差表示精密度。





## 二、准确度和精密度的关系



准确度

精密度



不好

不好



不好

好

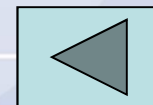


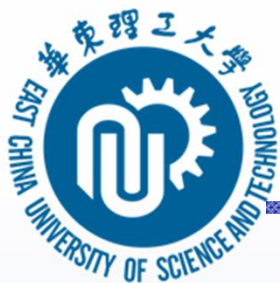
好

好

精密度高，准确度不一定高，  
∴ 精密度是保证准确度的必要条件。

测定结果从精密度、准确度两方面评价





### 三、误差的分类及减免方法

误差类型

**系统误差=可测误差**

**影响准确度**

单向性，重复性，可测性

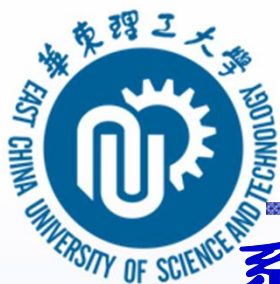
误差的大小和正负有规律

**随机误差=偶然误差**

**影响精密度**

不恒定，可变

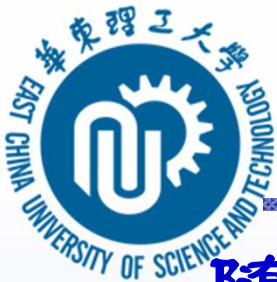
误差值的大小和正负无一定的规律



## 三、误差的分类及减免方法

### 系统误差产生原因

- 1.方法误差：** 方法不够完善而引入的误差。  
如：滴定分析中指示剂选择不当等。
- 2.仪器误差：** 使用了未经校正的仪器而造成的误差。
- 3.试剂误差：** 使用的试剂或蒸馏水，含有干扰测定的杂质而引起的误差。
- 4.操作者主观误差：** 如操作者对指示剂终点颜色判断的差异等因素引入的误差。



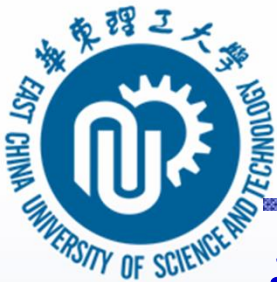
### 三、误差的分类及减免方法

#### 随机误差产生的原因：

- 无法控制的不确定因素所引起

如环境温度、湿度、电压、污染情况等的变化引起试样质量、组成、仪器性能等的微小变化，操作人员实验过程中操作上的微小差别，以及其他不确定因素等。时大时小，时正时负，难以找到具体的原因，更无法测量它的值。

实际工作中，随机误差与系统误差并无明显的界限，当对其产生的原因尚未知时，往往当作偶然误差对待，进行统计处理。



## 三、误差的分类及减免方法

### 减免误差的方法

#### 1) 系统误差的减免

**对照试验：**纠正方法误差

标准试样

测定试样

同条件下平行试验，找出校正值

**空白试验：**纠正试剂、器皿带入的系统误差

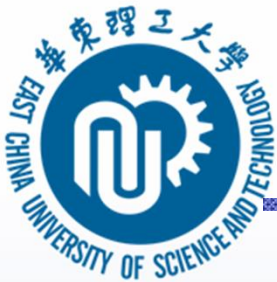
不加入试样

测定试样

同条件下试验，找出校正值

**仪器校正：**求出校正值



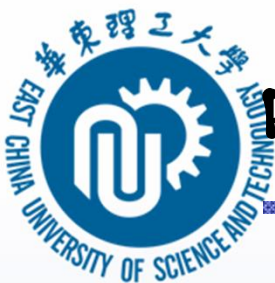


## 三、误差的分类及减免方法

### 2) 随机误差的减小

增加测定次数

一般测定**3~4次**，可使随机误差减小；  
高要求测定**6~10次**，随机误差已减至很小。



## 四、随机误差的分布服从正态分布

### 1. 服从的前提

测定次数无限多；

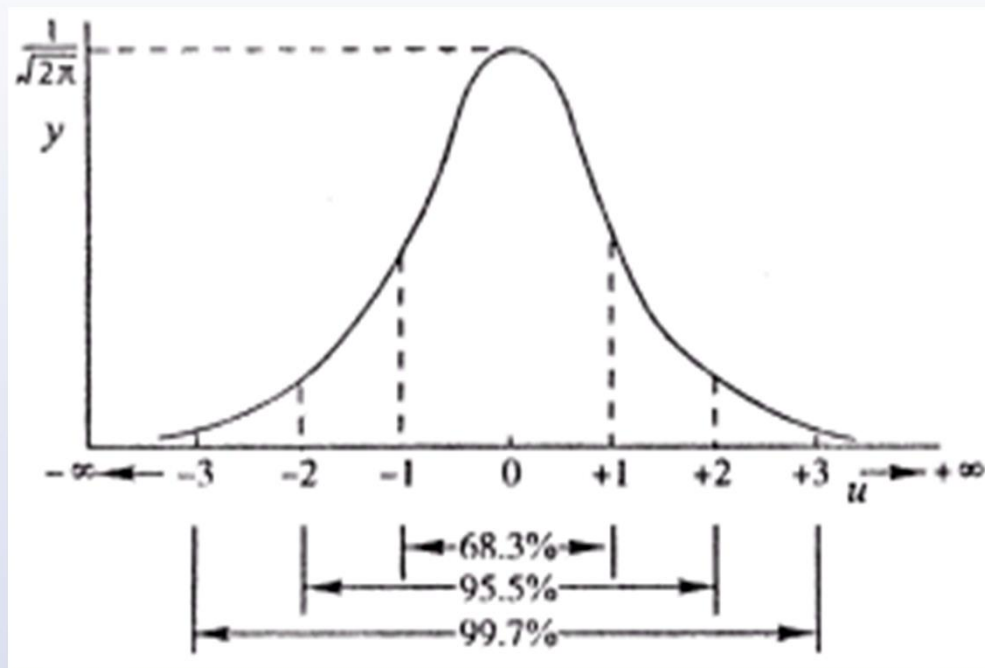
系统误差已经排除。

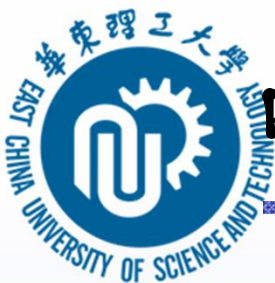
### 2. 定义

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

横坐标：偶然误差的值，

纵坐标：误差出现的概率大小。

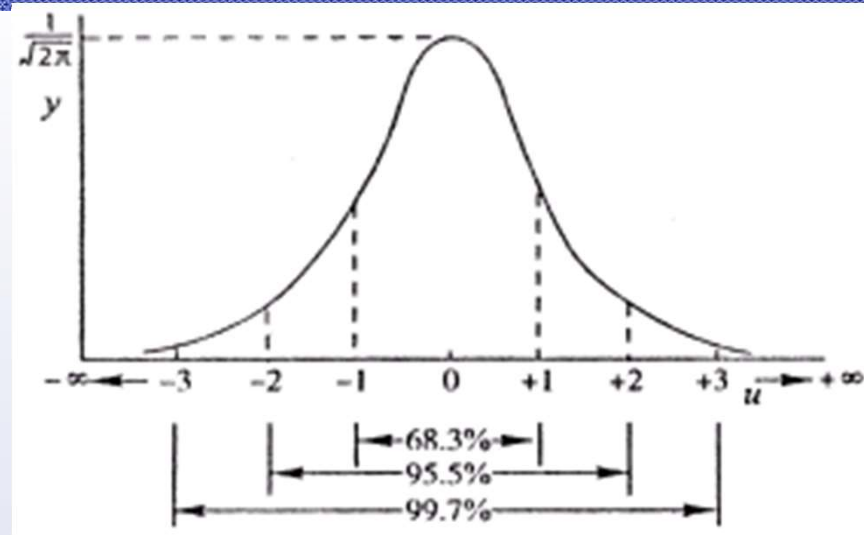




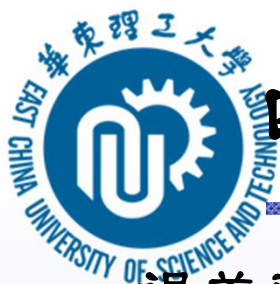
## 四、随机误差的分布服从正态分布

### 随机误差分布性质

- 1) 对称性    2) 单峰性
- 3) 有界性    4) 抵偿性



1. 大小接近的正误差和负误差出现的概率相等，误差分布曲线是对称的。
2. 小误差出现的概率大，大误差出现的概率小，很大误差出现的概率非常小。误差分布曲线只有一个峰值。误差有明显的集中趋势。
3. 仅仅由于偶然误差造成的误差不可能很大，即大误差出现的概率很小。如果发现误差很大的测定值出现，往往是由于其他过失误差造成，此时，对这种数据应作相应的处理。
4. 误差的算术平均值的极限为零。

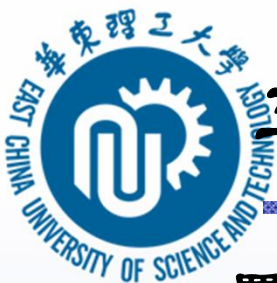


## 四、随机误差的分布服从正态分布

### 误差范围与出现概率的关系

$x-\mu$	$u$	概率
$[-\sigma, +\sigma]$	$[-1, +1]$	68.3%
$[-1.96\sigma, +1.96\sigma]$	$[-1.96, +1.96]$	95%
$[-2\sigma, +2\sigma]$	$[-2, +2]$	95.5%
$[-3\sigma, +3\sigma]$	$[-3, +3]$	99.7%

测定值或误差出现的概率称为置信度或置信水平(confidence level), 图 2-2 中 68.3%, 95.5%, 99.7% 即为置信度, 其意义可以理解为某一定范围的测定值(或误差值)出现的概率。 $\mu \pm \sigma$ 、 $\mu \pm 2\sigma$ 、 $\mu \pm 3\sigma$  等称为置信区间(confidence interval), 其意义为真实值在指定概率下, 分布在某一个区间。置信度选得高, 置信区间就宽。



## 五、有限次测定中随机误差的t分布

### 置信度与平均值的置信区间

在分析测试中，测定次数是有限的，一般平行测定3-5次，无法计算总体标准差 $\sigma$ 和总体平均值 $\mu$ ，而有限次测定的随机误差并不完全服从正态分布，而服从类似于正态分布的t分布，t分布是由英国统计学家与化学家 W. S. Gosset提出，以Student的笔名发表的。t的定义与u一致，只是用s代替 $\sigma$ ，即

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

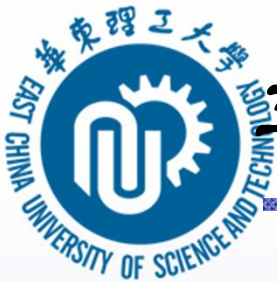
$$t = \frac{x - \mu}{s}$$

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \sqrt{n}$$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

在一定置信度下(如90%、95%)，真值(总体平均值)将在测定平均值附近的一个区间 $(\bar{x} - \frac{ts}{\sqrt{n}}, \bar{x} + \frac{ts}{\sqrt{n}})$ 存在，把握程度相应地为90%、95%。





## 五、有限次测定中随机误差的t分布

1) 若 $n \uparrow$ ，则 $t \downarrow$ ；于是，置信区间缩小，可信度 $\uparrow$

即，增加测定次数，有利于提高分析结果的可信度。但，当 $n > 20$ 时， $t$ 值减小无几，对提高分析结果的可信度已无实际意义。

(2) 若置信度 $P \uparrow$ ，则 $t \uparrow$ ；于是，置信区间扩大，可信度 $\downarrow$

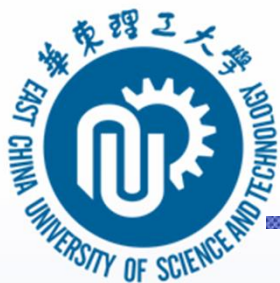
即，提高所选置信度，置信区间扩大，分析结果的可信度差。

(3) 若置信度 $P \downarrow$ ，则 $t \downarrow$ ；于是，置信区间缩小，可信度 $\uparrow$

即，降低所选置信度，置信区间变窄，分析结果的可信度可以提高，但此时估计的成功把握变小，也无实际意义。

因此，测定次数太多也无意义，一般为 $3 \sim 5$ 次；所选置信度不宜太大、也不宜太小，通常选95%或90%



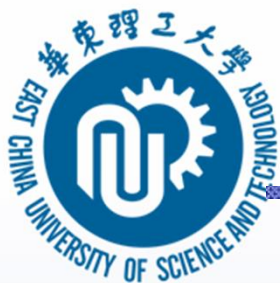


## § 2 分析结果的数据处理及评价

---

一、可疑数据的取舍

二、分析方法准确性的检验



# 一、可疑数据的取舍

可疑数据的取舍——判断过失误差

方法:

$Q$ 检验法

格鲁布斯(Grubbs)检验法

作用: 确定某个数据是否可用。



# 1、 $Q$ 检验法

**$Q$  检验法：**测定次数在10次以内

**步骤：**

(1) 数据排列  $x_1 \ x_2 \ \dots \ x_n$

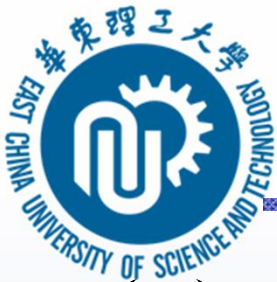
(2) 求极差  $x_n - x_1$

(3) 求可疑数据与相邻数据之差

$x_n - x_{n-1}$  或  $x_2 - x_1$

(4) 计算：

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad \text{或} \quad Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$



## 1、 $Q$ 检验法

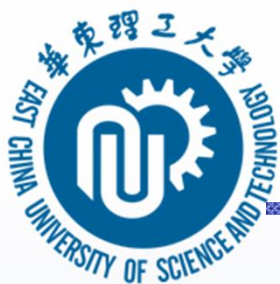
(5) 根据测定次数和要求的置信度(如90%)，  
查表2-4

(6) 将 $Q$ 与 $Q_{\text{表}}$  (如  $Q_{90}$ ) 相比，  
若 $Q > Q_{\text{表}}$  舍弃该数据，(过失误差造成)  
若 $Q < Q_{\text{表}}$  保留该数据，(偶然误差所致)

当数据较少时，舍去一个后，应补加一个数据。

如果测定次数在10次以内，使用 $Q$ 值法比较简便。

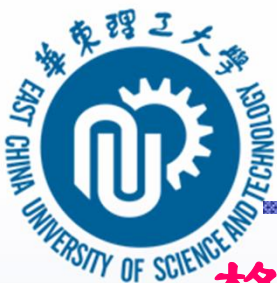
有可能保留离群较远的值，常选用 $P=90\%$ 。



# 1、 $Q$ 检验法

表 2-4  $Q$  值表

测定次数 $n$	$Q_{0.90}$	$Q_{0.95}$	$Q_{0.99}$
3	0.94	0.98	0.99
4	0.76	0.85	0.93
5	0.64	0.73	0.82
6	0.56	0.64	0.74
7	0.51	0.59	0.68
8	0.47	0.54	0.63
9	0.44	0.51	0.60
10	0.41	0.48	0.57



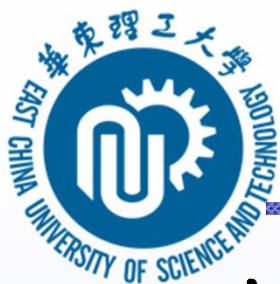
## 2、格鲁布斯(Grubbs)检验法

### 格鲁布斯(Grubbs)检验法

- (1) 由小到大排序： $x_1, x_2, x_3, x_4, \dots$
- (2) 求 $\bar{x}$ 和标准偏差 $s$
- (3) 计算 $G$ 值： $G_{\text{计算}} = \frac{x_n - \bar{x}}{s}$  或  $G_{\text{计算}} = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$
- (4) 由测定次数和置信度要求，查表得 $G$ 表
- (5) 若 $G_{\text{计算}} > G_{\text{表}}$ ，弃去可疑值，反之保留。

格鲁布斯(Grubbs)检验法引入了标准偏差，故准确性比 $Q$ 检验法高。

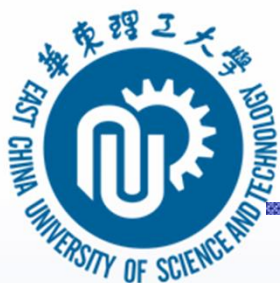




## 2、格鲁布斯(Grubbs)检验法

表 2-3  $G_{(p, n)}$  值表

$n$	置 信 度		
	95%	97.5%	99%
3	1.15	1.15	1.15
4	1.46	1.48	1.49
5	1.67	1.71	1.75
6	1.82	1.89	1.94
7	1.94	2.02	2.10
8	2.03	2.13	2.22
9	2.11	2.21	2.32
10	2.18	2.29	2.41
11	2.23	2.36	2.48
12	2.29	2.41	2.55
13	2.33	2.46	2.61
14	2.37	2.51	2.66
15	2.41	2.55	2.71
20	2.56	2.71	2.88



## 一、可疑数据的取舍

例：测定某药物中 $C_0$ 的含量 ( $10^{-4}$ ) 得到结果如下：

1.25, 1.27, 1.31, 1.40,

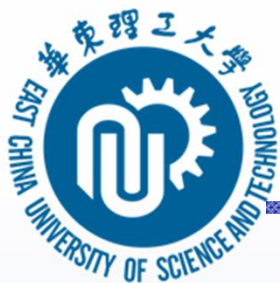
用Grubbs 法和  $Q$  值检验法判断 1.40 是否保留。

解：① 用 Grubbs 法：  $\bar{x} = 1.31$  ;  $s = 0.066$

$$G_{\text{计算}} = \frac{1.40 - 1.31}{0.066} = 1.36$$

查表 2-3, 置信度选 95%,  $n = 4$ ,  $G_{\text{表}} = 1.46$

$G_{\text{计算}} < G_{\text{表}}$  故 1.40 应保留。



## 一、可疑数据的取舍

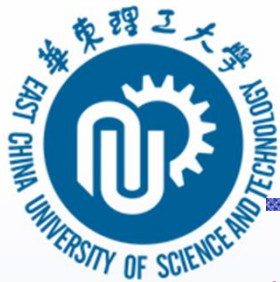
② 用  $Q$  值检验法：可疑值  $x_n$

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{1.40 - 1.31}{1.40 - 1.25} = 0.60$$

查表 2-4,  $n = 4$ ,  $Q_{0.90} = 0.76$

$$Q_{\text{计算}} < Q_{0.90}$$

故 1.40 应保留。

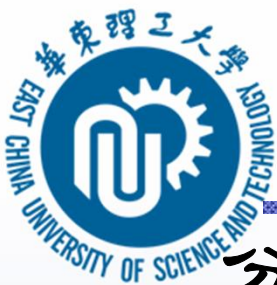


## 一、可疑数据的取舍

### 讨论：

- (1)  $Q$ 值法不必计算  $\bar{x}$  及  $s$ ，使用比较方便。
- (2)  $Q$ 值法在统计上有可能保留离群较远的值。
- (3) Grubbs 法引入  $s$ ，判断更准确。
- (4) 不能追求精密度而随意舍弃数据；必须进行检验。





## 二、分析方法准确性的检验

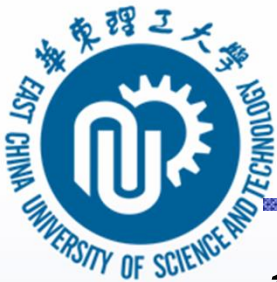
分析中经常遇到的**两种情况**：

$\bar{x}$  与  $\mu$  不一致，准确度判断

$\bar{x}_1$  与  $\bar{x}_2$  不一致，精密度判断

**判断方法**：利用统计学的  $t$  检验法和  $F$  检验法，检验是否存在显著性差异。

**作用**：判断分析方法的准确性，确定某种方法是否可用，判断实验室测定结果准确性。



# 1、 $t$ 检验法

## $t$ 检验法---系统误差的检测

### A) 平均值与标准值( $\mu$ )的比较

a. 计算 $t$  值

$$t_{\text{计算}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n}$$

b. 由要求的置信度和测定次数，查表得  $t_{\text{表}}$

c.  $t_{\text{计}} > t_{\text{表}}$ ，表示有显著性差异，存在系统误差，被检验方法需要改进。

$t_{\text{计}} \leq t_{\text{表}}$ ，表示无显著性差异，被检验方法可以采用。





## 1、 $t$ 检验法

**例：用一种新方法来测定试样含铜量，用含量为 11.7 mg/kg 的标准试样，进行五次测定，所得数据为：**

**10.9, 11.8, 10.9, 10.3, 10.0**

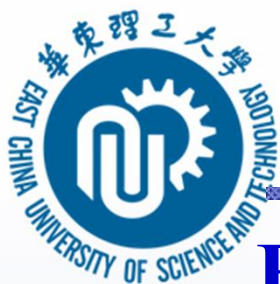
**判断该方法是否可行？（是否存在系统误差）。**

**解：计算平均值 = 10.8，标准偏差  $s = 0.7$**

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} = \frac{|10.8 - 11.7|}{0.7} \sqrt{5} = 2.87$$

**查  $t$  值表， $t_{(0.95, n=5)} = 2.78$ ， $t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$**

**说明该方法存在系统误差，结果偏低。**



# 1、 $t$ 检验法

## B) 两组数据的平均值比较

新方法--经典方法 (标准方法)  
两个人测定的两组数据  
两个实验室测定的两组数据

} 同一试样

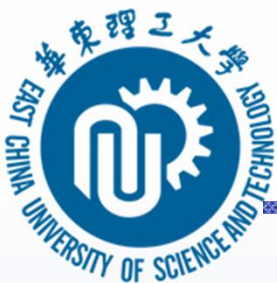
a. 求合并的标准偏差：
$$s_{\text{合}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

b. 计算  $t$  值：
$$t_{\text{合}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{合}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

c. 查表 (自由度  $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$ ) ,

比较： $t_{\text{计}} > t_{\text{表}}$ ，表示有显著性差异

$t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$ ，表示无显著性差异



## 2、 $F$ 检验法

### $F$ 检验法 — 两组数据间偶然误差的检测

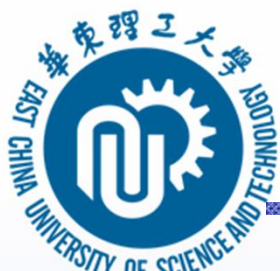
a. 计算  $F$  值: 
$$F_{\text{计算}} = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2}$$

b. 按照置信度和自由度查表2-5 ( $F_{\text{表}}$ ) 比较

若  $F_{\text{计算}} < F_{\text{表}}$ , 再继续用  $t$  检验判断与是  
否有显著性差异;

若  $F_{\text{计算}} > F_{\text{表}}$ , 被检验的分析方法存在较大  
的系统误差。

\*判断两个平均值是否有显著性差异时, 首先用 $F$ 检验判断这两个平均值的精密度没有大的差别, 先做 $F$ 检验, 然后 $t$ 检验

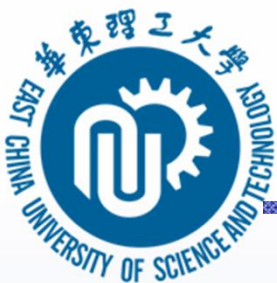


### 三、分析方法准确性的检验

表 2-5 置信度95%时  $F$  值

$f_{s大} \backslash f_{s小}$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\infty$
2	19.0	19.1	19.2	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.5
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.88	8.84	8.81	8.78	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.67
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.63	3.23
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.34	2.93
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.13	2.71
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.97	2.54
$\infty$	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.00

$f_{s大}$ : 方差大的数据的自由度;  $f_{s小}$ : 方差小的数据的自由度。 ( $f = n - 1$ )



### 三、分析方法准确性的检验

例：甲、乙二人对同一试样用不同方法进行测定,得两组测定值：

甲：1.26, 1.25, 1.22

乙：1.35, 1.31, 1.33, 1.34

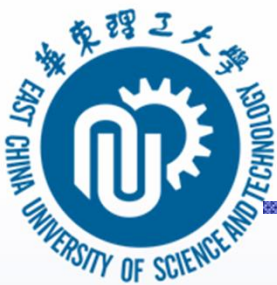
问两种方法间有无显著性差异？

$$\text{解： } n_{\text{甲}} = 3 \quad \bar{x}_{\text{甲}} = 1.24 \quad s_{\text{甲}} = 0.021$$

$$n_{\text{乙}} = 4 \quad \bar{x}_{\text{乙}} = 1.33 \quad s_{\text{乙}} = 0.017$$

$$F_{\text{计算}} = \frac{s_{\text{大}}^2}{s_{\text{小}}^2} = \frac{(0.021)^2}{(0.017)^2} = 1.53$$

查表2-5,  $F$  值为 9.55, 说明两组的方差无显著性差异  
进一步用  $t$  公式进行计算。



### 三、分析方法准确性的检验

再进行  $t$  检验：
$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{\text{合}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

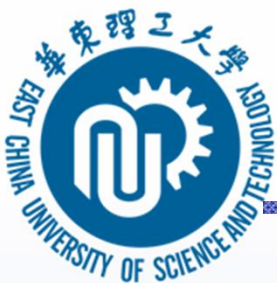
$$s_{\text{合}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$
$$= \sqrt{\frac{(3 - 1)(0.021)^2 + (4 - 1)(0.017)^2}{3 + 4 - 2}} \approx 0.020$$

$$t = \frac{|1.24 - 1.33|}{0.020} \sqrt{\frac{3 \times 4}{3 + 4}} = 5.90$$

查表 2-2  $t$  值表  $f = n_1 + n_2 - 2 = 3 + 4 - 2 = 5$ ，置信度 95%

$t_{\text{表}} = 2.57$ ， $t_{\text{计算}} > t_{\text{表}}$  甲乙二人采用的不同方法间存在显著性差异。



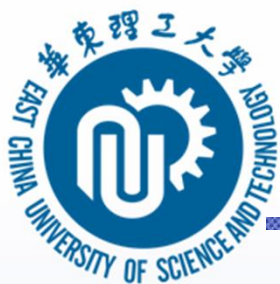


### 三、分析方法准确性的检验

#### 讨论：

- (1) 计算表明甲乙二人采用的不同方法间存在显著性差异；  
系统误差有多大？如何进一步查明哪种方法可行？
- (2) 分别与标准方法或使用标准样品进行对照试验，根据实验结果进行判断。
- (3) 本例中两种方法所得平均值的差为： $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = 0.09$   
其中包含了系统误差和偶然误差。
- (4) 根据  $t$  分布规律，偶然误差允许最大值为：
$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = t \times s \times \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \times n_2}} = 2.57 \times 0.02 \times \sqrt{\frac{3+4}{3 \times 4}} \approx 0.04$$
  
说明可能有0.05的值由系统误差产生。





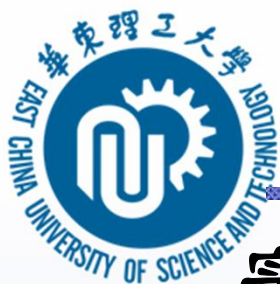
## § 3 有效数字及其运算规则

一、有效数字概念

二、有效数字位数

三、有效数字的修约规则

四、有效数字的运算规则



# 一、有效数字概念

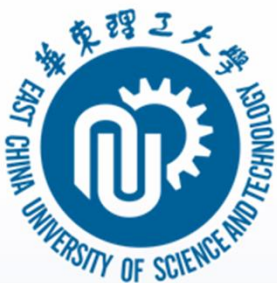
实验过程中常遇到**两类数字**：

(1) 测量值或计算值，数据的位数与测定的准确度有关。

(2) 表示数目(非测量值)，如测定次数；倍数；系数；分数

记录的数字不仅表示数量的大小，还要正确地反映测量的精确程度。

结果	绝对误差	相对误差	有效数字位数
0.50400	$\pm 0.00001$	$\pm 0.002\%$	5
0.5040	$\pm 0.0001$	$\pm 0.02\%$	4
0.504	$\pm 0.001$	$\pm 0.2\%$	3

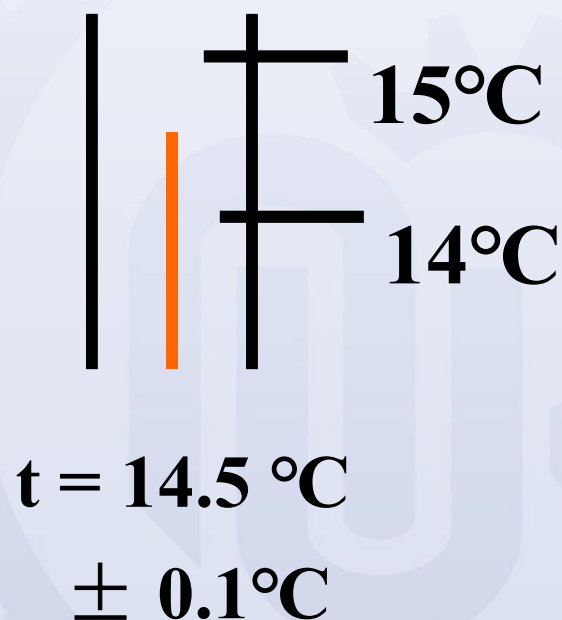
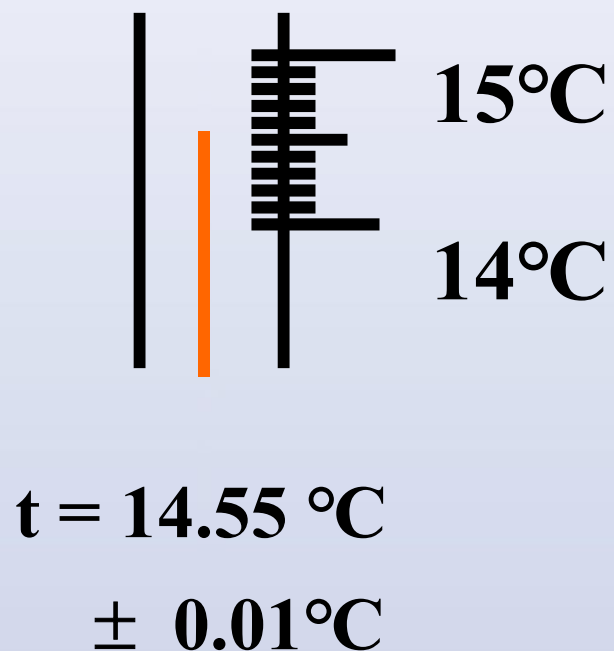


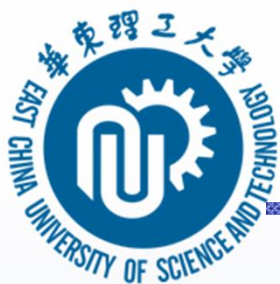
## § 3 有效数字及其运算规则

### 一、有效数字概念

**有效数字=全部确定的数字+一位可疑数字**

(正负一个单位的误差)

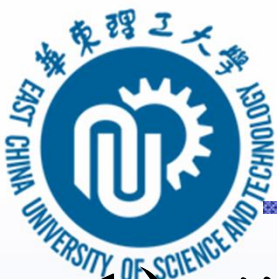




## 二、有效数字位数

有效数字的位数由测量中仪器的精度确定

仪器	精度	有效数字
如：分析天平	0.1mg	0.1012g
天平	0.1g	12.1g
滴定管	0.01mL	24.28mL
量筒	0.1mL	24.3mL



## 二、有效数字位数

1) 数字“0”在数据中具有双重作用：

☆若作为普通数字使用，是有效数字

如 3.180 4位有效数字

☆若只起定位作用，不是有效数字。

如 0.0318 3位有效数字  $3.18 \times 10^{-2}$

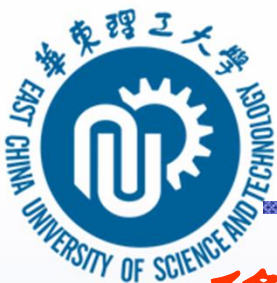
2) 指数表示时，“10”不包括在有效数字中

如：  $2.308 \times 10^{-8}$  四位有效数字

3) 对数表示时，有效数字位数由小数部分决定，首数（整数部分）只起定位作用。

如：  $\text{pH}=2.68$  则：  $[\text{H}^+]=2.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  2位有效数字





### 三、有效数字的修约规则

**修约规则：“四舍六入五留双”**

(1) 当多余尾数 $\leq 4$ 时舍去，尾数 $\geq 6$ 时进位。

(2) 尾数正好是5时分两种情况：

a. 若5后数字不为0，一律进位，0.1067**534**

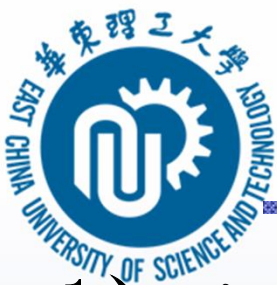
b. 5后无数或为0，5前是奇数则将5进位

“**奇进偶舍**” 5前是偶数则把5舍弃

如：15.01**50**  $\rightarrow$  15.02，15.02**5**  $\rightarrow$  15.02

注意：一次修约到位，不能连续多次的修约

~~2.3457  $\rightarrow$  2.346  $\rightarrow$  2.35  $\rightarrow$  2.4~~



## 四、有效数字的运算规则

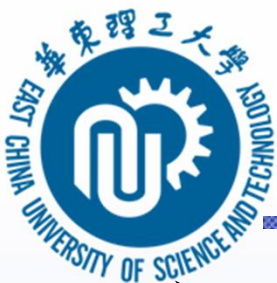
1) 在加减法运算中，以绝对误差最大的数为准，即以小数点后位数最少的数为准，确定有效数字中小数点后的位数。

例：  $12.27 + 7.2 + 1.134 = ?$

$0.01 \quad 0.1 \quad 0.001$

$$\begin{array}{r} 12.27 \\ 7.2 \\ + 1.134 \\ \hline 20.604 \end{array}$$

有效数字表达=20.6



## 四、有效数字的运算规则

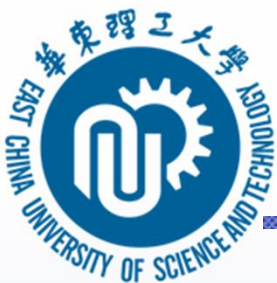
2) 乘除运算中，以有效数字位数最少的数，即相对误差最大的数为准，来确定结果的有效数字位数。

例：  $\frac{6.25 \times 0.21334}{1.200 \times 100}$  的结果

0.21334	
×	6.25
<hr/>	
106670	
42668	
128004	
<hr/>	
1.3333750	

计算器计算=0.011111458

有效数字表达 = 0.0111



## 四、有效数字的运算规则

### 4) 有些分数可视为足够有效

**例如：**250mL容量瓶中移取25mL溶液，取值为1/10，**10不影响有效数字的确定。**

### 5) 在**运算**中，数据首位 $\geq 8$ ，可多算一位有效数字。

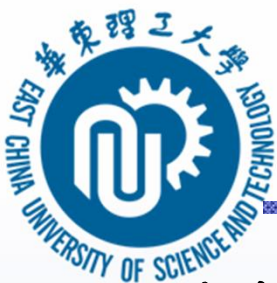
### 6) 误差、偏差一般取一、二位有效数字

7) 高含量 ( $>10\%$ )      四位有效数字

中等含量 ( $1\sim 10\%$ )      三位有效数字

低含量 ( $<1\%$ )      二位有效数字





## § 4 标准曲线的回归分析

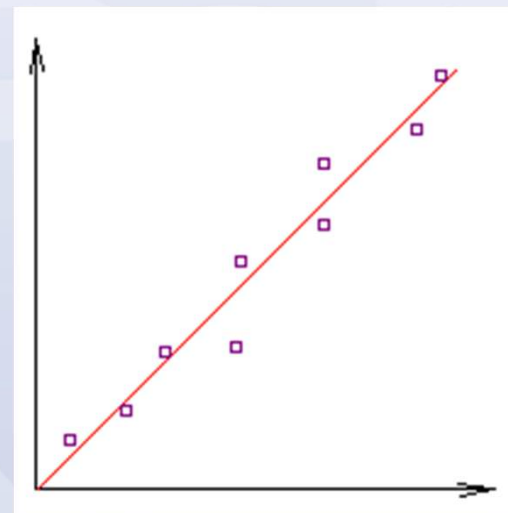
分析化学中经常使用标准曲线来获得试样中某组分的量。例如：

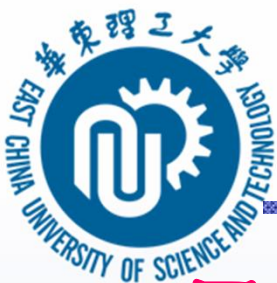
光度分析中的浓度-吸光度曲线；

电位法中的浓度-电位值曲线；

色谱法中的浓度-峰面积（或峰高）曲线。

**回归分析：**用数字统计方法找出各实验点误差最小的直线





## § 4 标准曲线的回归分析

### 回归分析法：

**作用：**得到用于定量分析的标准曲线

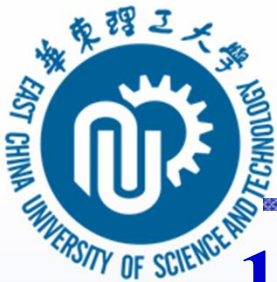
**方法：**线性方程的最小二乘法拟合

线性方程： $y = a + bx$

使各实验点到直线的距离最短(误差最小)。

利用最小二乘法计算系数 $a$ 和 $b$ ，得 $y$ 对 $x$ 的回归方程，相应的直线称为回归直线。





## § 4 标准曲线的回归分析

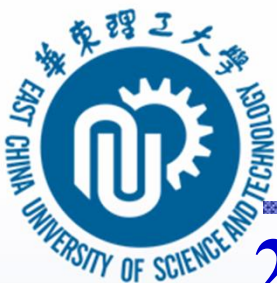
### 1、最小二乘法拟合线性方程

由最小二乘法关系，将实验数据代入，可求得线性方程中的截距 $a$ 、斜率 $b$ ；

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{或} \quad b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)/n}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2/n}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$\text{建立：} y = a + bx$$



## § 4 标准曲线的回归分析

### 2、相关系数 $r$

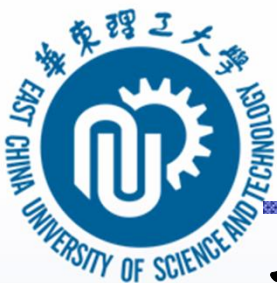
判断 $y$ 与 $x$ 之间的相关性好坏的尺度

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{或} \quad r = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{\left( \sum_{i=1}^n x_i^2 - n \bar{x}^2 \right) \left( \sum_{i=1}^n y_i^2 - n \bar{y}^2 \right)}}$$

$r = \pm 1$  ; 存在线性关系, 无实验误差;

$r = 0$  ; 无线性关系;

$0 < |r| < 1$  时,  $y$ 与 $x$ 有相关性,  $r$ 愈接近1, 相关性愈好



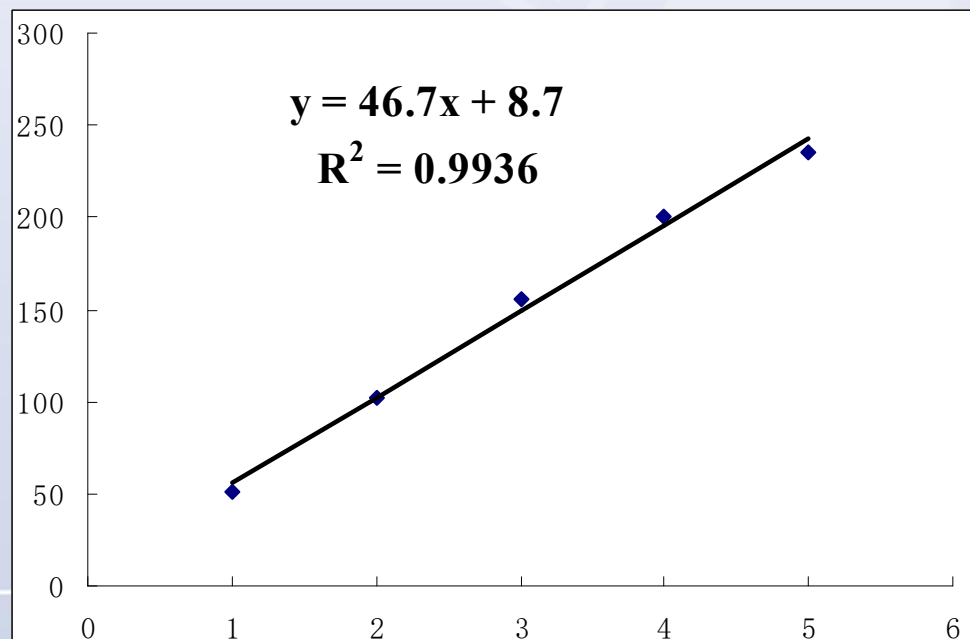
## § 4 标准曲线的回归分析

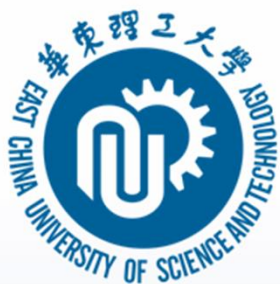
例：电位法测定测定氯离子的含量：

标准曲线实验数据：

氯含量 (pCl) $x$	1	2	3	4	5
电位值 (mV) $y$	51	102	155	201	235

氯离子标准曲线





**P29**

**●2、3、6、7、10、11**