第十一章
定量分析中的误差与有效数字

分析化学是化学的一个重要分支学科

化学（一级学科）

无机化学（二级学科）

有机化学

物理化学

分析化学

高分子化学与物理

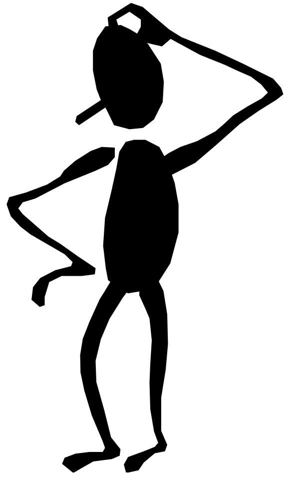
- 鉴定物质的化学组成——定性分析
- 测量各组分的含量——定量分析

第十一章
定量分析中的误差与有效数字

定量分析(Quantitative analysis)

误差是客观存在的，不可避免的。

有必要探讨误差产生的原因，如何减小误差。



第一节　误差及其产生的原因

误差(error)：分析结果与真实值之间的差值。

按照误差的来源和性质分类：

系统误差、随机误差。

一、系统误差(systematic error):

由某种固定原因引起的误差。

特点：

单向性：使测定结果系统偏高或偏低，大小也有一定规律。

重现性：重复测定，重复出现。

可测性：可以测定，可以消除。 可测误差

以砝码的磨损为例

一、系统误差(systematic error):

根据系统误差产生的具体原因，又可分为

1. 方法误差：由分析方法本身不完善造成。

如：滴定分析反应不完全、副反应、干扰离子、指示剂等

2. 仪器误差：由测量仪器不精确引起。

如：滴定管刻度不准、砝码磨损等

一、系统误差(systematic error):

3. 试剂误差：试剂、蒸馏水中有干扰杂质等。

4. 操作误差：由实验人员主观因素造成。

二、随机误差（偶然误差）random error

由某些无法控制和避免的偶然因素造成

如：环境温度、湿度和气压的微小波动，仪器性能的微小变化，天平称量和滴定管读数的不确定性等。

特点：大小和方向都不固定，无法测量，也不能校正

不可测误差 --增加平行测定次数来减少。

三、过失误差 gross error

由工作中的差错、粗心大意或不按操作规程进行操作而产生的误差。

如：读数有误、计算错误、加错试剂、试剂稀释/损失。

可避免，不在误差的讨论范围内。

第二节　误差的表示方法

一、准确度(accuracy) 与误差:

准确度: 测定值(x)与真实值(x_T)的接近程度。

准确度—常用误差的大小来衡量。

误差的绝对值越小，准确度越高。反之亦然

正误差—测定结果偏高，负误差—测定结果偏低。

误差

按误差的表示方法分类：绝对误差，相对误差

绝对误差：$\boxed{E = x - x_T}$

x： 测量值

x_T： 真实值（理论真值，相对真值或标准值）

标准值：不同实验室的许多经验丰富的分析人员，用多种可靠的分析方法，对同一样品经过大量重复测定而得到的平均值

如：相对原子质量，物理化学常数，国家标准局提供的标准样品的数据

误差

相对误差(E_r)

$$E_r = \frac{E}{x_T} \times 100\% = \frac{x - x_T}{x_T} \times 100\%$$

E_r反映绝对误差在真值中所占百分率，常用E_r的大小来衡量分析结果准确度的高低。

例1: 用分析天平称取Na_2SO_4两份，其质量分别为1.0900 g和0.1090 g，假如这两份的真实值分别是1.0901 g和0.1091 g，试计算它们的绝对误差和相对误差。

解：$E_1 = 1.0900 - 1.0901 = -0.0001$（g）

$E_2 = 0.1090 - 0.1091 = -0.0001$（g）

$$E_{r1} = \frac{-0.0001}{1.0901} \times 100\% = -0.009\%$$

$$E_{r2} = \frac{-0.0001}{0.1091} \times 100\% = -0.09\%$$

E_r 合理, $m\uparrow$ $E_r\downarrow$ 准确度↑。

二、精密度与偏差 (precision and deviation)

实际测定时，因分析物含量的真实值未知，无法求得分析结果的准确度。

常用**精密度**判断分析结果的可靠性。

精密度：相同条件下，几次平行测定结果互相接近的程度。

精密度的高低用**偏差**来衡量。

偏差越小，精密度越高。

精密度可用偏差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差来衡量，反映一组平行测定数据的分散程度。

1.偏差(d):

个别测定值x_i与**n**次测定的平均值 $\bar{x}$ 之差。

$$d = x_i - \bar{x} \qquad (i = 1, 2, ..., N)$$

偏差越大，精密度越低，结果的再现性越差。

2. 平均偏差 $$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + ... + |d_N|}{N}$$

3. 相对平均偏差 $$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

平均偏差或相对平均偏差越小，分析的精密度越高

4. 标准偏差

$$s=\sqrt{\frac{d_1^{\ 2}+d_2^{\ 2}+d_3^{\ 2}+\ldots\ldots d_n^{\ 2}}{N-1}}=\sqrt{\frac{\sum(\mathrm{x_i}-\bar{x})^2}{N-1}}$$

5. 相对标准偏差 (变异系数) $s_r=\frac{s}{\bar{x}}\times 100\%$

s和s_r能更灵敏地反映出数据的精密度

例如，对同一样本的两组测量值的比较（N = 10）

	第1组	第2组
测量值	10.3，9.8，9.6 10.2，10.1，10.4 10.0，9.7，10.2 9.7	10.0，10.1，9.5 10.2，9.9，9.8 10.5，9.7，10.4 9.9
平均值	10.0	10.0
平均偏差	0.24	0.24
相对平均偏差	2.4%	2.4%
标准偏差	0.28	0.31
相对标准偏差	2.8%	3.1%

三、准确度和精密度的关系

	表示方法		来源	
准确度——	绝对误差	——	系统误差——	正确性
	相对误差		随机误差	
精密度——	平均偏差	——	随机误差——	重现性
	标准偏差			

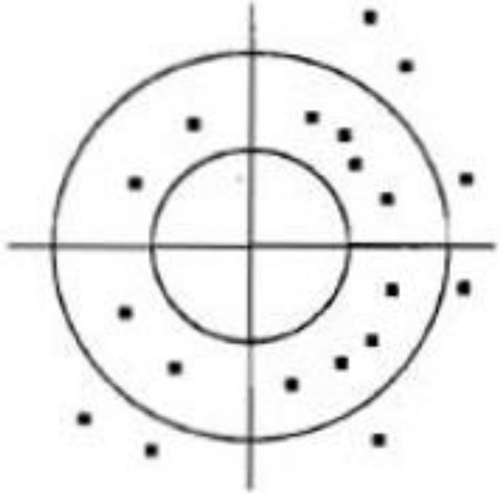
1. 准确度反映测定结果正确性，高低用误差的大小来衡量

   精密度反映测定结果可靠性，好坏用偏差的大小来衡量

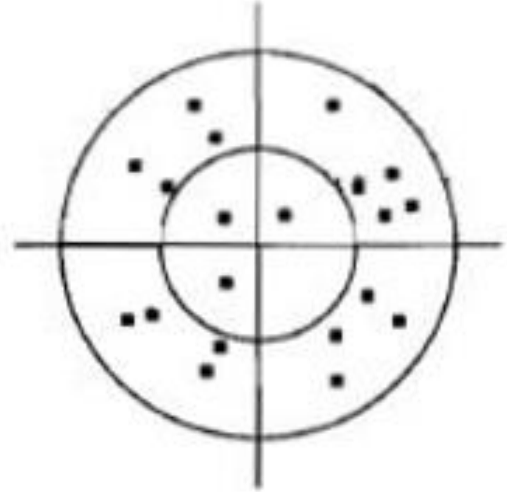
2. 精密度高，不一定准确度高。精密度不高，测定结果不可靠

3. 准确度高一定要精密度高。精密度是获得准确度的必要条件

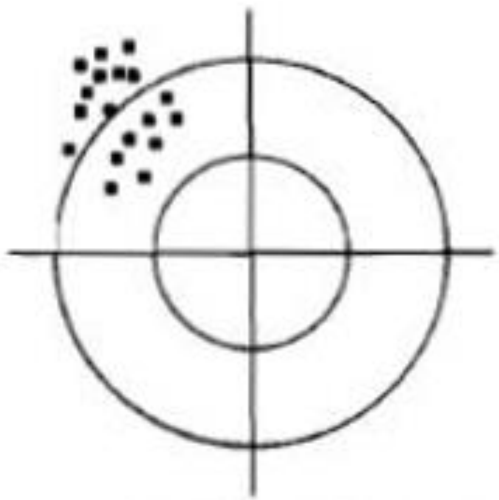
4. 精密度和准确度都高的分析结果才是可靠的。



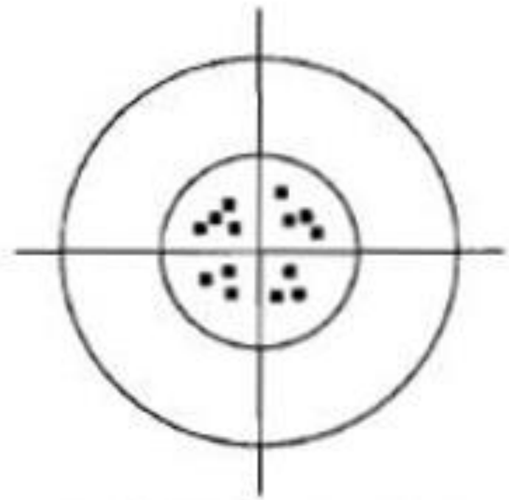
(a) 精密度差　准确度差



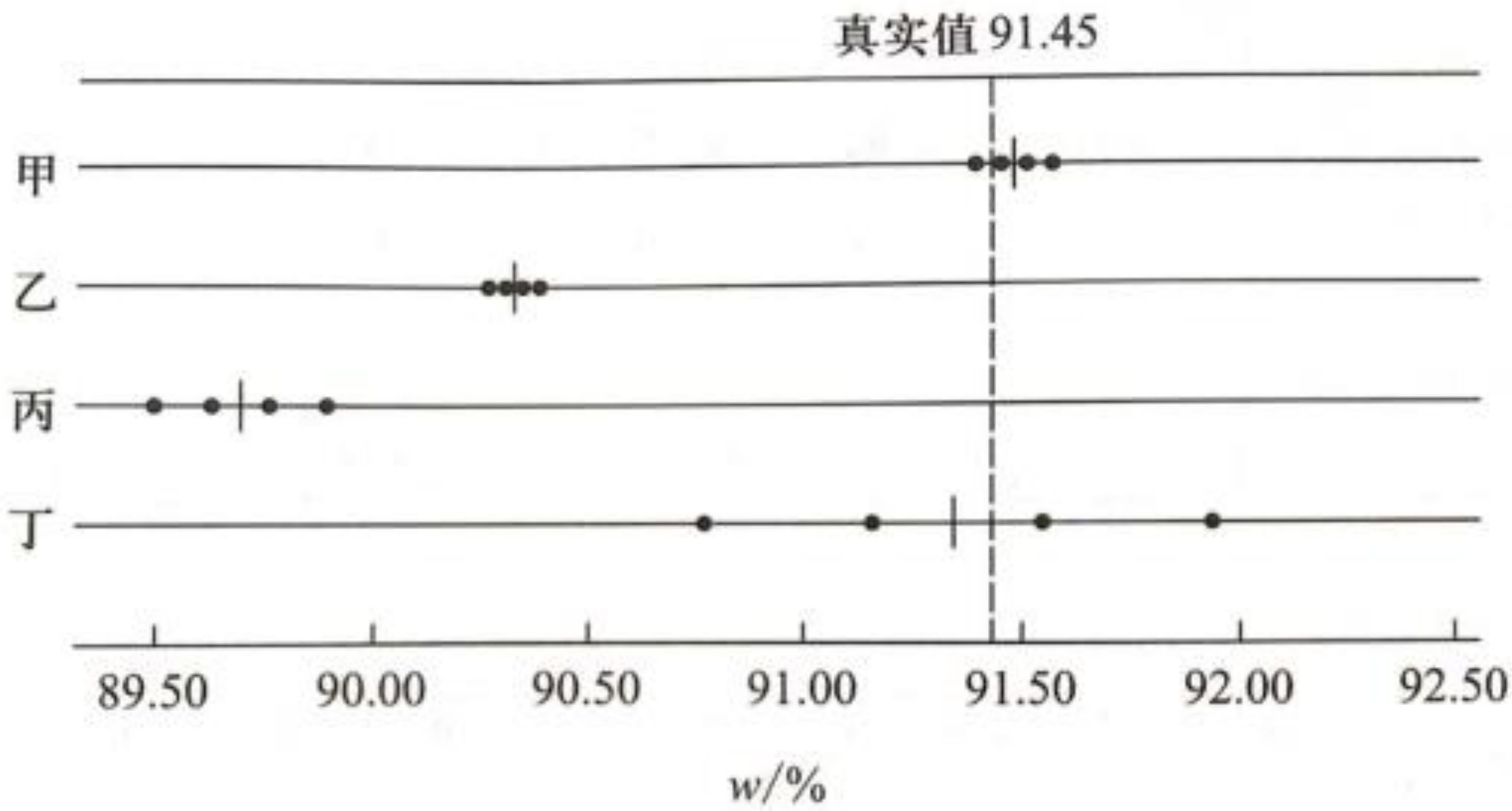
(b) 精密度差　准确度好



(c) 精密度好　准确度差



(d) 精密度好　准确度好



（· 表示单次测定值；| 表示平均值）

图 11-1 准确度与精密度的关系示意图

第三节　提高分析结果准确度的方法

一、选择合适的分析方法

化学分析法：　准确度高，灵敏度低
(滴定分析法)
适用于常量组分分析
（含量高于1%，E_r不超过±0.2%）

仪器分析法：　灵敏度高，准确度低
(吸光光度法)
适用于微量组分分析
（含量在0.01~1%，E_r在2% ~5% ）

对含铁量为20.00%的标准样品进行铁含量分析（常量组分分析）

采用化学分析法

测定相对误差为±0.1%

测得的铁含量范围为19.98 – 20.02%

采用仪器分析法

测定相对误差约为±2%

测得的铁含量范围是19.6 – 20.4%

准确度不满意

对含铁量为0.0200%的标准样品进行铁含量分析（微量组分分析）

采用化学分析法

灵敏度低，无法检测

采用仪器分析法

测定相对误差约为±2%

测得的铁含量范围是0.0196 – 0.0204%

准确度可以满足要求

二、减小测量误差

任何测量仪器的测量精确度（简称精度）都是有限度的.

由测量精度的限制而引起的误差又称为测量的不确定性，属于随机误差，是不可避免的.

为了保证分析结果的准确度，必须尽量较小测定误差。

例如，分析天平称量误差

分析天平的称量误差(测量不确定性) 为±0.1 mg

在称量过程中要获取一个质量值*m*(mg)需要两次称量值相减

按最不利的情况考虑，两次天平的称量误差相叠加，则所获取的质量值的称量误差为±0.2 mg

这个最大可能绝对误差的大小是固定的，是由分析天平本身的精度决定的，不可避免

可以设法控制称量质量本身的大小而使由它引起的相对误差在所要求的±0.1%之内

$$E_r = \frac{E}{m}$$

相对误差$E_r = \pm 0.1\%$，绝对误差$E = \pm 0.2$ mg

$$m = \frac{E}{E_r} = \frac{\pm 0.2}{\pm 0.1\%} = 200\ \text{mg} = 0.2\ \text{g}$$

故应控制称量样品的质量不小于0.2 g，就可以保证由天平称量的不确定性所造成的相对误差在±0.1%之内

又如，滴定管读数误差

滴定管的最小刻度为0.1 mL，要求测量精确到0.01 mL，最后一位数字只能估计

最后一位的读数误差在正负一个单位之内，即不确定性为±0.01 mL

在滴定过程中要获取一个体积值V（mL）需要两次读数相减

按最不利的情况考虑，两次滴定管的读数误差相叠加，则所获取的体积值的读数误差为±0.02 mL

这个最大可能绝对误差的大小是固定的，是由滴定管本身的精度决定的，无法避免

可以设法控制体积值本身的大小而使由它引起的相对误差在所要求的±0.1%之内

$$E_r = \frac{E}{V}$$

相对误差$E_r = \pm 0.1\%$

绝对误差$E = \pm 0.02$ mL

$$\boxed{V = \frac{E}{E_r} = \frac{\pm 0.02}{\pm 0.1\%} = 20 \ \ \text{mL}}$$

故应控制滴定时所消耗的滴定剂的总体积不小于**20 mL**，就可以保证由滴定管读数的不确定性所造成的相对误差在±0.1%之内

三、减小系统误差

系统误差是引起分析结果不准确的*主要原因*，根据它的来源，通过以下途径减小或消除系统误差。

（1）对照实验：（消除方法误差）

用新方法对*标准样品*进行测定，将测定结果与标准值相对照;

用标准方法或成熟可靠的方法与新方法分析同一样品，将两种测定方法的结果加以对照.

（2）空白实验（消除试剂误差）

通常用蒸馏水代替试样，而其余条件均与正常测定相同，得空白值 。

作用:　从试样的测定结果中扣除空白值可*消除试剂不纯、蒸馏水有杂质及实验器皿*引起的误差。

（3）仪器校准 （消除仪器误差）

用来消除仪器不准引起的系统误差。如砝码、滴定管、移液管、容量瓶等在精密分析前要校准。

（4） 方法校正

对某些分析方法本身所造成的系统误差，再通过适当的方法进行校正，称为方法校正。（重量分析中的沉淀）

四、减小随机误差

增加平行测定次数　3~5次

误差的概念、分类与减小方法

测量值(x) – 真实值(T)

误差(E)

改进方法
合格仪器
合格试剂
规范操作
对照试验
空白试验

系统误差

1.方法误差
2.仪器或试剂误差
3.操作误差

偶然误差

偶然因素

多次测定取平均值

第四节　有效数字及其运算规则

一、有效数字(significant figure)：

1. 定义：用量具实际能测量到的具有实际意义的数字。它包括所有准确数字和第一位可疑数字。可疑程度为±1。

有效数字是测量中实际能够测到的数字，是测量结果的大小及精度的真实记录;

用有效数字表示的测量结果，除最后一位的数字是不甚确定的以外，其余各位数字必须是确定无疑的；

对于有效数字的最后一位可疑数字，通常理解为它可能有正负1个单位的绝对误差。

万分之一分析天平准确称取了一点五克物质，应记为1.5000 g，5位有效数字。分析天平的精度为±0.0001 g;

如称出0.5678 g，0.567为准确数字，8为可疑数字，可疑程度为±0.0001 g。表示为0.5678 ±0.0001g。

普通托盘天平上称取了一点五克物质，应记为1.5g，2位有效数字。托盘天平的精度为±0.1 g;

滴定管读数26.52 mL;

有效数字反映了实际的测量精度及所使用的仪器

2. 规则：0~9中，1~9是有效数字，0较特殊。

0.2640	10.56%	4位有效数字
542	2.30×10^{-6}	3位有效数字
0.0050	2.2×10^{5}	2位有效数字

(1) 数字“0”是否为有效数字取决于它在整个数据中所起的作用和所处的位置。0作为普通数字时为有效数字

若只起定位作用，仅与所采用的单位有关，而与测量的精度无关，就不是有效数字。

有效数字的位数不会因为单位的改变而增减；

若表示测量精度所能达到的位数，则是有效数字。

例如

0.0086，0.23	0不是	只有两位有效数字
90.300	0是	五位有效数字
0.0670	前不是后是	三位有效数字

整数末尾的“0”，其意义往往不明确

例如96800，无法判断其有效数字的位数

在记录时应当根据测量精度将结果写成科学计数法的形式：

5位　9.6800×10^{4}

4位　9.680×10^{4}

3位　9.68×10^{4}

归纳为：

1)数字前的零，都不是有效数字，它仅起定位作用；

2)数字中间的零，都是有效数字；

3)小数点后面末尾的零，都是有效数字；

4) 96800等这类数字，根据测量仪器的精确程度确定有效数字。

(2) 非直接测量值的有效数字的位数可视计算需要而定

如：倍数或分数有效数位不限制,

$$M(\frac{1}{2}Na_2CO_3)=\frac{106.0}{2}$$，R=8.314, **π，** $\sqrt{2}$

(3) 分析化学中经常遇到**pH**、**pM**、**lgK**等对数值，它们的有效数字位数仅仅取决于其小数点后数字的位数.

pH 12.00

有效数字是2位而不是4位

它实际反映的是$[H^+] = 1.0\times10^{-12}$ mol/L, pH值整数部分的12只是起定位作用

pH 0.05

有效数字是2位而不是1位

其反映的是$[H^+] = 0.89$ mol/L

$pK_a=2.51$， 两位有效数字

$[H^+]=3.1\times10^{-13}$ 两位有效数字

例：下列数据中，只含两位有效数字的是（   ）

A. 0.0210　　B. pH=4.86　　C. 20　　D. 1.70×10^{-3}

有效数字

		有效数字位数
1. 自然数、倍率、分率、常数等数字，不受有效数字位数限制	1/5	无限
2. 非零数字前的零不属于有效数字	0.02040	4位
3. 对数的整数部分不属于有效数字	pH = 5.20	2位
4. 数值没有小数点，无法确定有效数字位数	4200 mL	未确定

二、有效数字修约方法

1. 数字修约：

将各测定值及计算值的有效数字位数确定后，把多余的数字舍弃的过程。

2. 修约规则：

四舍六入五成双

在要舍弃的那部分数字中，其左面第1个数字：

小于或等于4时则舍

大于或等于6时则入

为5时，则要看5后面的是什么数字

如果5后面没有其它数字或后面的数字恰都为0，则5前面的数字是偶数时则舍，5前面的数字是奇数时则入，使舍后或入后的数字都成为偶数

如果5后面还有不为0的任何数字时，则不论5前面是奇是偶都要入

有效数字修约

规则：四舍六入五成双

请将下列有效数字修约为四位

四舍	结果	六入	结果	五成双	结果
1.2334	1.233	1.2336	1.234	1.2335	1.234
1.23340	1.233	1.23360	1.234	1.23350	1.234
1.23341	1.233	1.23361	1.234	1.23351	1.234
1.2344	1.234	1.2346	1.235	1.2345	1.234
1.23440	1.234	1.23460	1.235	1.23450	1.234
1.23441	1.234	1.23461	1.235	1.23451	1.235

五成双是指五的后边没有数字或仅为零

例：将下面数据修约为4位有效数字

0.136249 → 0.1362

1.2056 → 1.206

11.155 → 11.16

100.4500 → 100.4

210.6502 → 210.7

在数字修约时，只能对原始数据一次修约到所需的位数，而不能对该数据进行连续修约

如：将17.46修约到两位有效数字

正确：17.46 → 17

错误：17.46 → 17.5 → 18

三、有效数字的运算规则:

原始数据的测量精度决定了计算结果的精度，计算处理本身无法提高结果的精度。

(一)有效数字的加减法

几个数据相加或相减时，其和或差的小数点后位数应与参加运算的数据中小数点后位数最少的那个数据相同。

$$\mathbf{333.2 + 2.56 + 4.578 = 340.3}$$

先修后算，或先算后修。

$$50.1+1.45+0.5812 \xrightarrow{\text{修约}} 50.1+1.4+0.6=52.1$$

有效数字运算→加减法

以小数点后位数最小的数为准

$$1.2 + 1.23 + 1.234 + 1.2345 = ?$$

$$\begin{array}{rl} & 1.2 \\ & 1.23 \\ & 1.234 \\ +) & 1.2345 \\ \hline & 4.8985 \end{array} \rightarrow 4.9$$

$$1.2 + 1.23 + 1.234 + 1.2345 = 4.9$$

先计算后修约，若先修约后计算

$$1.2 + 1.2 + 1.2 + 1.2 = 4.8$$

小数点后位数的多少反映了测量绝对误差的大小

小数点后有1位，绝对误差为±0.1

小数点后有2位，绝对误差为±0.01，等等

小数点后具有相同位数的数据，其绝对误差的大小也相同。

绝对误差的大小仅与小数点后的位数有关，而与有效数字的位数无关。

5.0，50.0，500.0，绝对误差大小相同，均为±0.1

在加减运算中，计算结果的绝对误差要受到绝对误差最大的那个原始数据的制约而与之处于同一水平上。故在加减运算中应以小数点后位数最少的那个原始数据为基准来表示计算结果 。

(二). 有效数字的乘除法

几个数据相乘或相除时，其积或商的有效数字位数应与参加运算的数据中有效数字位数最少的那个数据相同。先修后算，或先算后修。

$$3.001 \times 2.1 = 6.3$$

$$0.0121 \times 25.64 \times 1.0578 \xrightarrow{\text{修约}} 0.0121 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$$

有效数字运算→乘除法

以有效数字位数最小的数为准

$$1234.5 \times 0.00123 = ?$$

$$\begin{array}{rr} & 1234.5 \\ \times) & 0.00123 \\ \hline & 37035 \\ & 24690 \\ +) & 12345 \\ \hline & 1.518435 \end{array}$$

$$\rightarrow 1.52$$

$$1234.5 \times 0.00123 = 1.52$$

先计算后修约，若先修约后计算

$$1.23 \times 10^{3} \times 1.23 \times 10^{-3} = 1.51$$

在乘除运算中，计算结果的相对误差要受到相对误差最大的那个原始数据的制约而与它处于同一水平上，故在乘除运算中应以有效数字位数最少的那个原始数据为基准来表示计算结果

不论是加减还是乘除运算，都要遵循一个共同的原则：计算结果的精度取决于测量精度最差的那个原始数据的精度

加减法是从绝对误差出发，是以绝对误差最大，即小数点后位数最少的那个原始数据为基准来表示计算结果的精度的

乘除法是从相对误差出发，是以相对误差最大，即有效数字位数最少的那个原始数据为基准来表示计算结果的精度的

加减法和乘除法分别从不同的角度来考虑的原因，与误差传递的理论有关

(三) 用计算器处理数据时，不必每一步修约。可算到最后，根据题目中所给出的有效数字的位数来确定计算结果的有效数字的位数。

例．电子计算器算得 $\dfrac{2.23+0.17}{1.200\times0.51200}$ 的结果为**3.90625**。按有效数字运算规则应将计算结果修约为 <u>3.91</u> 。

2.50×2.00×1.52 计算器算得结果为7.6，修约为

7.60

- **作业：p314**

  5, 14, 15(1-3)