



误差理论





测量仪器
测量方法
测量人员

总是未知的

真值：一个量在被观测时，它本身所具有的真实大小称为真值。

$$\text{测量值} - \text{真值} = \text{偏差}$$

误差理论，数据处理，解决实验
测量中仪器设备的选型等问题。

偏差服从什么规律呢？



$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ **Clapeyron equation, 由热力学导出, 是严格的。**

近似性: $V_m(g) \gg V_m(l)$; 气体设为理想气体

$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$ **Clausius-Clapeyron eq.**

假定 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 与温度无关

$$\ln(p/p^\ominus) = -\Delta_{\text{vap}} H_m / RT + C$$

式中, C 为积分常数。

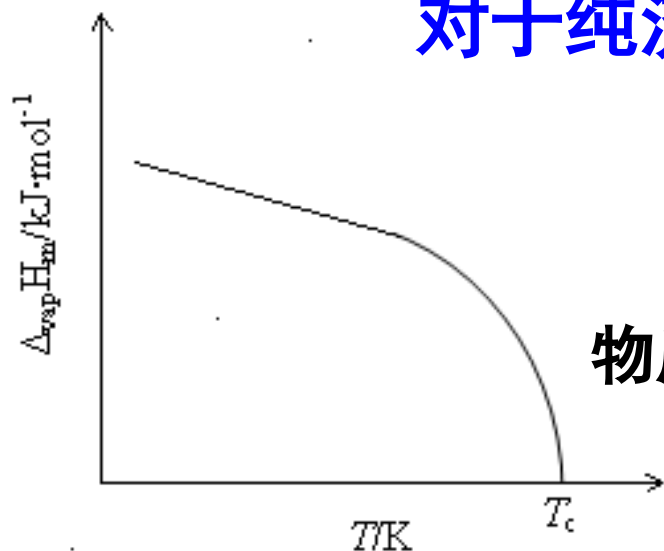




$$\Delta_{\text{vap}}H_m = -R \times \text{斜率}$$

事实上， $\Delta_{\text{vap}}H_m = f(T)$ ，即 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 是温度的函数，有

对于纯流体物质， $\Delta_{\text{vap}}H_m(T_c, p_c) = 0$ 。



物质的 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 数据也可以通过量热法测得。





📖 基本概念

❖ 量与单位

量 (quantity) 的定义： 现象、物理或物质的可以定性区别和可以定量确定的一种属性。量是物理量的简称，凡是可以用定量描述的物理现象都是物理量。

量有两个基本特征： 一是可定性区别；二是可定量确定。如几何量、力学量、电学量、热学量等，有物理属性的差别；定量确定是指确定具体的量的大小，要定量确定，就要在同一类量中选出某一特定的量作为一个，称之为单位 (unit) 的参考量，则在这同一类中的任何其他量，都可用一个数与这个单位的乘积表示，而这个数就称为该量的数值。由数值乘单位就称为某一量的量值。



量有标量和矢量之分。关于量的单位与数值，有

物理量均用斜体字母表示!!!

$$Q = \{Q\} \cdot [Q]$$

式中， Q 为某一物理量的符号， $[Q]$ 为物理量 Q 的某一单位的符号；而 $\{Q\}$ 则是以单位 $[Q]$ 表示量 Q 的数值。如体积 $V=10 \text{ m}^3$ ，即 $\{V\}=10$ ， $[V]=\text{m}^3$ 。单位用正体字母表示。

物理量的单位须一同参加数学运算，如将10mol某理想气体密封在一个 10 m^3 的容器中，则在300K时该容器内的压力为

$$p=10 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} / 10 \text{ m}^3 = 2494.2 \text{ Pa}$$

在对数和指数函数的表达式中，应将物理量的单位一并写入，如以 p 表示压力（Pa）， k 表示一级化学反应的速率常数（ s^{-1} ），则 $\ln(p/\text{Pa})$ 、 $\ln(k/\text{s}^{-1})$ 是正确的表示，而 $\ln p$ 、 $\ln k$ 的表示是错误的。

特别注意!!!



❖ 测量方法

➤ 直接测量

将被测量的量直接与同一类量进行比较的方法称为直接测量。

若被测的量直接由测量仪器的读数决定，仪器的刻度就是被测量的尺度，则称这种方法为直接读数法。

如用米尺测量某物体的长度，用温度计测量某体系的温度，用电压表测电压等，都可以直接读出数据。

若计量器具的示值是从对照曲线或表格中读出的，则这种测量仍被看作是直接测量。



► 间接测量

许多被测的量不能直接与标准的单位尺度进行比较，而是要根据其他量的测量结果，再引用一些原理、公式、图表等计算得出，这种测量就是间接测量。

如通过测定某化学反应在一定温度和压力等条件下达到平衡时反应物和生成物的浓度，就可得到其平衡常数 K_p^\ominus ，在相同压力和不同温度下测得反应的 K_p^\ominus ，就可得到一定温度范围内该反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。



► 组合测量

当测量的目的有多个时，则要通过直接测量的结果或间接测量的实验值建立方程组，再通过解联立方程组求得被测量的量值，这就是组合测量方法。

例如，实际气体的压缩因子 $Z(p, T)$ 可表示为

$$Z(p, T) = 1 + B(T)p + C(T)p^2 + D(T)p^3 + \dots$$

要确定上式中的第二、第三、第四...维里系数，就需要对所研究气体的 pVT 数据进行多次测量，实测的量为 p 、 V 和 T ，由实测的 pVT 数据拟合可得到 $B(T)$ 、 $C(T)$ 、 $D(T)$ ，...



► 测量与检定的区别

测量： 为确定被测对象的量值而进行的实验过程称为测量。

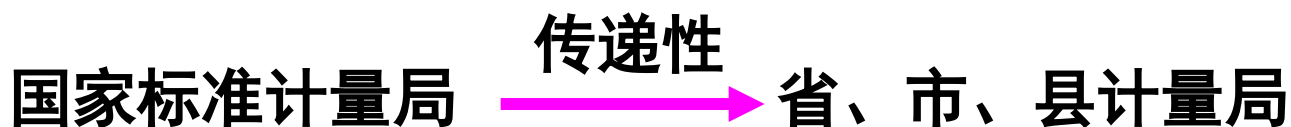
检定： 为评定计量器具的度量性能（准确度、稳定度、灵敏度等）并确定其是否合格所进行的全部工作称为检定。

测量与检定是两个不同的概念，但两者又有联系，因为检定时要对被检计量器具的各项技术指标进行测量，而其测量误差要比对被检指标的额定允许误差小得多。因此，从测量的观点看，检定是测量工作在计量工作中的一种应用，并且是精确度较高的测量。

只能用上一级精确度较高的仪器对下一级精确度较低的仪器进行检定，通过检定将量值从国家基准逐级传递给各级以至工作仪器，因此检定能达到量值传递的目的。对一台仪器进行检定，要确定该仪器各项技术指标是否达到规定的要求，从而确定该仪器合格或不合格。



只能用上一级精确度较高的仪器对下一级精确度较低的仪器进行检定，通过检定将量值从国家基准逐级传递给各级以至工作仪器，因此检定能达到量值传递的目的。对一台仪器进行检定，要确定该仪器各项技术指标是否达到规定的要求，从而确定该仪器合格或不合格。





任何测量都存在误差，因此对任意一个物理量 x 的测量，其结果应表示为

$$x = \bar{x} \pm \Delta x$$

\bar{x} 算术平均值。

如， $t = (25.0 \pm 0.2) ^\circ\text{C}$ ； $m = (1.2537 \pm 0.0005) \text{ g}$ ；

$c = (0.01264 \pm 0.0004) \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。

在实验室测量中，一个测量值的误差为 120%，这说明什么？

这一结果意味着计算或数据处理存在严重错误，或实验出现了大的差错。一般地，这种结果没有什么意义，在实际中是不能被应用的。



❖ 系统误差

这种误差是指在相同实验条件下，对同一物理量进行多次测量时，测量结果的平均值与被测量的真值之差。系统误差是由实验过程中某种固定原因造成的，并且具有单向性，即大小、正负都有一定的规律性。

➤ 系统误差的特点

- 系统误差是一个非随机变量，即系统误差的出现不服从统计规律而服从确定的函数规律
- 重复测量时，误差会重复出现
- 由于系统误差的重现性，因而决定了它具有可修整的特点



➤ 产生系统误差的原因

- **方法误差：**是指实验方法本身造成的误差，如引用了近似公式。
- **仪器误差：**由测量仪器的缺陷所引起，如气压计的真空度不够高，温度计未经校正，UV分光光计所用波长不准等造成的误差。这类误差可通过检定的方法来校正。
- **试剂误差：**由于试剂不纯或配制溶液用的蒸馏水不纯、试剂含有被测物或其他干扰物等引起的误差。
- **操作误差：**由于实验人员的操作不熟练，或个人的习惯和特点所引起的误差，如观察仪器刻度时视线偏高或偏低、偏左或偏右，记录某一物理量值的时间总是滞后。





➤ 系统误差的分类

- 固定系统误差。如用天平进行测量时，砝码所产生的误差为恒定常值，故为固定系统误差。
- 线性变化的系统误差，随着测量次数增加而成线性增加或减小的系统误差。如用尺量布，若此尺比规定的长度短1 mm（即 $\Delta=1\text{ mm}$ ），则在测量过程中每进行一次测量就产生一个绝对误差1 mm，这样被测的布愈长，测量的次数愈多，则产生的绝对误差愈大，成线性地增加。
- 周期性变化的系统误差。数值与符号作周期性改变的误差称为周期性变化的系统误差。这种误差的符号由正变到负，数值由大变到小至零再变大，这样重复地变化着。
- 变化规律复杂的系统误差。误差出现的规律无法用简单的数学解析式表示的系统误差称为变化规律复杂的系统误差。



➤ 消除或减小系统误差的途径

- 通过改进测量方法来消除或减小系统误差。如采用纯度高的试剂或进行空白实验，可校正试剂误差。
- 通过适当的数据处理来消除或减小系统误差。如半周期读数法就可以消除周期性变化的系统误差，由于误差的周期性变化，经过 180° 后误差就变号。
- 通过引入修正值减小系统误差。对固定的或变化很小的系统误差，可以引入修正值对系统误差进行修正，从而减小系统误差。但要注意，不是任何情况下得到的修正值都能提高测量精度，只有被修整的系统误差远大于其偶然误差时，才能通过使用修正值而提高精度。





一个仪器的系统误差，一般情况下比其偶然误差大，因此**如何发现存在系统误差与消除或减小系统误差**对提高仪器测量精度是很有意义的。

要发现和确定衡定的系统误差，**唯一的方法是用更高一级精确度的标准仪器对其进行检定**。检定方法是用标准仪器和被检仪器同测一个稳定的量。

报告的测量结果不应含有系统误差!!!



❖ 随机误差

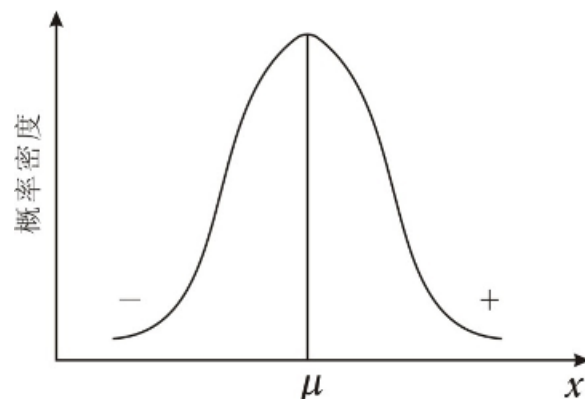
即使系统误差已被校正，但在相同条件下对同一物理量进行多次等精度测量时，仍会发现测定值之间存在微小偏差，偏差的大小与正负号都是不固定的，此类误差称为随机误差。

随机误差又称为偶然误差，它是由某些难以控制、无法避免的偶然因素造成的。如观察温度时呈现微小的起伏，室内气压的波动、湿度的变化、灰尘、机械或电的波动影响、对待测量的不准确理解或定义等环境条件改变都会引起测量结果的波动，操作人员感官分辨能力的限制会导致重复测量所得结果之间存在偏差。



随机误差服从正态分布规律，具有以下几点性质：

- 绝对值小的误差比绝对值大的误差出现的次数多；
- 绝对值相等的正误差与负误差出现的次数几乎相同；
- 在一定测量条件下，测量次数一定时，随机误差的绝对值不会超过一定界限；
- 同一量的等精度测量，其随机误差的算术平均值随着测量次数的增加而无限地趋向于零。



误差的正态分布曲线



为了减小随机误差，应重复多次平行实验并取结果的平均值，以提高测量的精密度和重现性。在消除了系统误差的前提下，多次测量结果的平均值更接近真值。

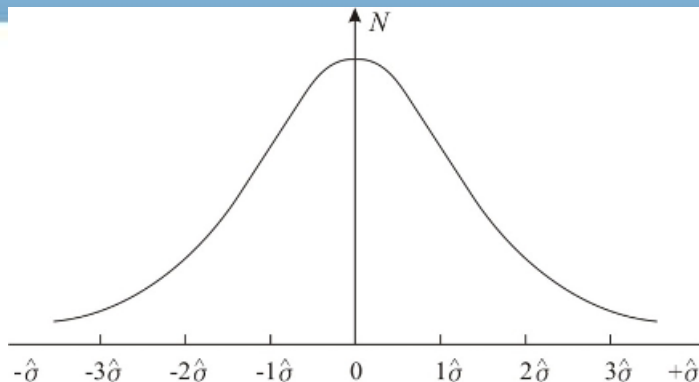
测量时

只要测量次数足够多，在消除了系统误差和过失误差的前提下，测量结果的算术平均值（ \bar{x} ）趋近于真值（ $x_{\text{真}}$ ），有

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} = x_{\text{真}}$$



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



正态分布曲线

若以误差出现次数 N 对标准偏差 $\hat{\sigma}$ 作图, 得到一条对称曲线。

统计结果表明, 测量结果的**偏差大于 $3\hat{\sigma}$ 的概率**不大于 **0.3%**。因此, 根据小概率定理, 凡误差大于 **$3\hat{\sigma}$ 的点**, 均可以作为过失误差导致的数据而剔除。



严格而言，只有在测量次数达到100次以上时方可如此处理，粗略地也可用于15次以上的测量，而测量次数为10~15次时可用 $2\hat{\sigma}$ ，若测量次数更少，应酌情递减。





❖ 过失误差

实验中，由于操作人员的**粗心大意**或**未按规程进行实验**所造成的误差，如用错试剂、读错或记错数据、计算错误等，这些都是不应该出现的现象，称之为**过失误差**。这类误差不属于测量误差的范畴，无规律可循，只要实验人员操作和处理数据时认真细心，是完全可以避免的。

过失误差是不允许的，不能接受的。

系统误差和过失误差是可以避免的，而偶然误差在实验中总是存在、不可完全避免的，但最佳实验结果应该只含有偶然（随机）误差。



❖ 准确度和精密度

➤ 准确度 (accuracy)

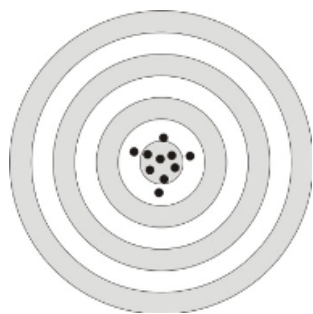
是指所测量的结果的准确性，即测量结果偏离量的真值的程度。量的真值是理想的概念，一般地是不可能确切地知道的。实际上，量子效应可排除唯一的真值。因此，这里的真值是指用已消除系统误差的实验方法和仪器进行多次测量所得算术平均值或文献手册中的公认值。准确度以误差大小来衡量，即误差小，准确度高，反之亦然。



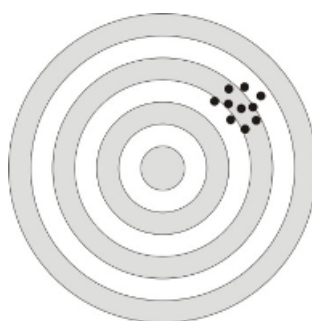
► 精密度 (precision)

简称为精度，是指在一定条件下进行多次测量时所得测量结果的可重复性和测量值有效数字的位数，即表示测量结果彼此之间符合的程度，用偏差表示，偏差越小，精密度越高。

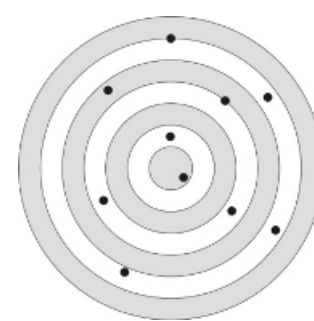
测量的精密度和准确度是有区别的，高的精密度不能保证有高的准确度，但高准确度必须有高精密度来保证。



A



B



C

精密度与准确度示意图



结论

A、B、C表示三种打靶实验结果。中心区是靶心，表示准确值，各点则为打靶实验值。A表示精密度和准确度都高；B表示精密度高但准确度不高；C表示精密度和准确度都不高。我们也可以这样说，A的偏差和误差都小，B的偏差小而误差大，C的偏差和误差都大。

由上可知，精密度是对平均值而言的，其大小用偏差这个概念表示。准确度是对真值而言的，其大小用误差这个概念表示。



📖 误差

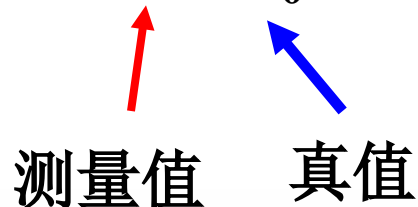
任何物理量的实验都不可能测得绝对准确的数值，测量值与真值之间存在一个差值，称为测量误差，它常用绝对误差和相对误差表示。

❖ 误差的表示方法

➤ 绝对误差

绝对误差 Δ 表示测量值与真值之差，有

$$\Delta = x - x_0$$


测量值 真值

Δ 与 x 具有相同的量纲



➤ 相对误差

$$\delta = \frac{\Delta}{x_0} = \frac{x - x_0}{x_0}$$

相对误差有以下特点：

相对误差是一个比值，其值大小与被测量所取的单位无关；能反映误差的大小与方向；能更确切地反映出测量工作的精细程度。这是由于相对误差不仅与绝对误差的大小有关，同时与被测量的数值大小有关。若被测量值越大，则相对误差就越小，因此用相对误差来表示测量结果的准确度更确切。



客观存在的真值难以准确获得，因而在实际工作中常用“标准值”、实际值或约定真值来代替真值。

“标准值”是采用多种可靠分析方法，由具有丰富经验的操作人员反复多次测量的准确结果，如国家标准物质给定值；满足规定准确度的、用来代替真值使用的量值称为实际值，如常用标准方法通过多次重复测量所得结果的算术平均值作为实际值；为了给定目的，可以代替真值的量值称为约定真值。一般说来，约定真值被认为是非常接近真值的，就给定目的而言，其差值可以忽略不计。



➤ 绝对偏差和相对偏差

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

$$\delta = \frac{\Delta}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{x - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n \quad \text{其中, 为 } n \text{ 次测量结果的算术平均值}$$

单次测量的结果

绝对偏差是指单次测量结果与平均值的偏差，相对偏差是指绝对偏差在平均值中所占的百分率，两者只能用来衡量单次测量结果对平均值的偏离程度。

注意!!!



➤ 平均偏差和相对平均偏差

$$\bar{\Delta} = \frac{\sum_{i=1}^n |\Delta_i|}{n}$$

$$\bar{\delta} = \frac{\bar{\Delta}}{x} \times 100\%$$

$\Delta_i = x_i - \bar{x}$ 其中， Δ_i 为第 i 次测量值与平均值的绝对偏差





▶ 极差和相对极差

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

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

x_{\max} 、 x_{\min} 分别为一组测量结果中的最大值和最小值。

极差 R 也称为全距。

用极差表示测量数据的精密度不够贴切，

但其计算简单，在食品分析中有时应用。



在许多实验中，误差达20%是允许的。若误差高于20%，说明存在错误（或许是计算有误）；若误差超过100%，说明存在严重错误：需重新检查计算，思考是什么原因导致如此大的误差。

在物理化学实验中，必须讨论误差。





➤ 标准偏差和相对标准偏差

对于相同实验条件下等精度的一组测量值，
 $x_i, i=1, 2, \dots, n$, 其标准偏差 $\hat{\sigma}$ 为

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

式中， $n-1$ 称为自由度。用 f 表示。标准偏差
又称标准误差或均方根误差。



$$R_S = \frac{\hat{\sigma}}{\bar{x}} \times 100\%$$

相对标准偏差 R_S 是指标准偏差在平均值 \bar{x} 中所占的百分数。

标准偏差 $\hat{\sigma}$ 是对有限测量次数而言的，表示各测量值与平均值 \bar{x} 的偏离。

对于无限次数测量，需用总体标准偏差 σ ，其计算式为

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





➤ 平均值的标准偏差

$$\hat{\sigma}(\bar{x}) = \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}}$$

测量次数 n 越多， $\hat{\sigma}(\bar{x})$ 就越小，即 \bar{x} 越可靠。

所以，增加测量次数可提高测量的精密度， $\hat{\sigma}(\bar{x})$ 与 $\hat{\sigma}$ 的比值随 n 的增加减少很快。但当 $n > 5$ 后， $\hat{\sigma}(\bar{x})$ 与 $\hat{\sigma}$ 的比值就变化缓慢了。实际工作中测

定次数无需过多，通常 4~6 次测定就可以了。



➤ 或然误差

在一组等精度测量中，若某一偶然误差具有这样的特性：绝对值比它大的误差个数与绝对值比它小的误差个数相同，那么这个误差 ρ 就称为或然误差，也就是说，全部误差按绝对值大小顺序排列，中间的那个误差就称为或然误差 ρ 。当偶然误差服从正态分布，且测量次数较多时，有

$$\rho = 0.6745\hat{\sigma} \approx \frac{2}{3}\hat{\sigma}$$





- 平均偏差的优点是计算简便，但用这种误差表示时，可能会把质量不高的测量值掩盖住。
- 标准偏差是应用最广的、可靠的精密度表示方式，它能精确地反映测量数据之间的离散特性，比平均偏差更灵敏地反映出测量结果中较大偏差的存在，又比极差更充分地反映了全部数据的信息。
- 或然误差在反映测量数据的离散性方面的效果最差。

因此，表示精密度的较好方法是采用标准偏差。



误差和偏差是两个不同的概念，**误差**是以**真值**做标准，**偏差**是以**多次测定值的平均值**做标准。然而，由于真值是无法准确知道的，故常以多次测定结果的平均值代替真值进行计算。显然，这样算出来的还是偏差。正因如此，人们就不再强调误差与偏差的区别，一般统称为误差。





一般用平均偏差和标准偏差表示测量结果的精密密度。测量结果用绝对偏差表示为

$$x = \bar{x} \pm \bar{\Delta} \quad \text{或} \quad x = \bar{x} \pm \hat{\sigma}$$

式中，平均偏差 $\bar{\Delta}$ 和标准偏差 $\hat{\sigma}$ 一般以一位数字（最多

两位）表示。相对偏差表示为 **平均相对偏差**

$$\pm \frac{\bar{\Delta}}{\bar{x}} \times 100\%$$

，
相对标准偏差 = $\pm \frac{\hat{\sigma}}{\bar{x}} \times 100\%$ 。





在讨论问题时，常笼统地只说“误差”，没指明是绝对误差或相对误差，相对误差是没有单位的，并且一般都是用“%”表示；如误差带有单位，则指的是绝对误差。

注意!!!



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/887045113133006166>