

分析测试数据 的统计处理方法

邓 勃 编著

清华大学出版社

分析测试数据的统计处理方法

邓 勃 编著

清华大学出版社

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

数理统计方法在帮助分析工作者合理设计试验,高效率获取信息,科学地处理试验数据,充分利用信息方面有着重要的作用。本书结合分析测试工作的实际需要,比较详细地介绍了数理统计的理论基础,常用的一些数理统计方法,并结合典型实例剖析,分析了各种方法的特点、应用条件与适用范围。

全书共分 10 章,第 1 章绪论,第 2 章测试数据与误差的分布特性,第 3 章样本测定值的分布,第 4 章统计检验,第 5 章回归分析,第 6 章方差分析,第 7 章试验设计,第 8 章取样,第 9 章质量控制与控制图,第 10 章分析方法的评价与分析结果的表示。书后附有必要的各种统计用表与数据统计处理常用术语中英文对照表。

本书可供大专院校作为教材与教学参考书,亦可供广大从事分析试验研究与分析检验工作的人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

分析测试数据的统计处理方法 / 邓婉编著. — 北京:清华大学出版社,1994
ISBN 7-302-01722-0

I. 分… II. 邓… III. 测试-数据-数理统计-试验设计 IV. 0212.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 15547 号

出版者:清华大学出版社(北京清华大学校内,邮编 100084)

责任编辑:刘明华

印刷者:昌平环球印刷厂

发行者:新华书店总店北京科技发行所

开 本:787×1092 1/16 印张:23.75 字数:559 千字

版 次:1995 年 5 月第 1 版 1995 年 5 月第 1 次印刷

书 号:ISBN 7-302-01722-0/O·158

印 数:0001—3000

定 价:13.60 元

序 言

数理统计方法近年来在科研与生产实践中获得了广泛的应用。究其原因,依本人之浅见,至少原因有三,其一是人们对它的重要性认识有了提高,认识到它在高效率获取信息与充分利用信息方面的重要作用;其二是计算机技术的普及,为数理统计方法的广泛应用提供了有力的计算手段;其三是客观实际工作的要求,比方说,产品质量检验,协同试验质量保证,质量控制与管理等,都要用到数理统计方法,实际应用所带来的显著的效益,激发了更多的人对它的关注与兴趣。上述这些因素今后还将继续存在和起作用,因此,可以预计,数理统计方法今后将会得到更为广泛的应用。

在国内,近十几年来,为了适应数理统计方法在各个领域日益广泛应用的形势,出版了不少适合各专业领域需要的有关数理统计方法应用的专著,仅就分析化学学科而言,这方面的专著就有十几种之多,这些专著针对各自特定的应用场合与读者对象,各有特点。本人曾于1981年编著了《数理统计方法在化学分析中的应用》一书,这是国内最早公开发行的有关数理统计方法在分析测试方面应用的专著,1985年修订后再版发行。欣感自慰的是,该书的出版发行对在国内推广数理统计方法的应用做出了微薄的贡献。

近年来,随着数理统计方法的应用领域不断扩展,在应用它解决实际问题的过程中,取得了不少的新成果、新经验,也提出了一些新的问题。应用数理统计方法来指导实验研究工作,越来越为广大分析工作者所重视,人员队伍在不断地壮大,对有关数理统计方法应用方面的专著需求增多,而已出版的一些专著现已难予得手。为适应这种形势,编写一本适合于分析工作者使用的内容较系统的数理统计方法专著实有必要。此一设想,得到了一些同行、好友与科学出版社操时杰先生的认同与支持。

考虑到本书的读者对象主要是在学校、研究院、所和生产各部门从事教学、分析测试研究与应用的人员,文化层次跨度较大。他们当中有些人对数理统计有较深的或有所了解,而相当的一部分读者,可能是不甚了解而又对此颇感兴趣。根据这种情况,编者在编写本书时,刻意以介绍数理统计方法的应用为中心,将数理统计的理论基础与统计方法相结合,统计方法与应用实例相结合。在第2、3章比较详细地介绍了数理统计的理论基础,以利于读者比较深入地了解各种统计方法赖以建立的理论依据,在介绍各种统计方法时,注意对它们进行比较评述,以便于读者比较全面地了解各种统计方法的特点、应用条件与适用范围,在剖析典型实例应用时,注意从数理统计与分析测试专业两方面加以分析,以引导读者将统计方法与本身的实际工作联系起来,学以致用。

全书共分10章,第1章绪论,第2章测试数据与误差的分布特性,第3章样本测定值的分布,第4章统计检验,第5章回归分析,第6章方差分析,第7章试验设计,第8章取样,第9章质量控制与控制图,第10章分析方法的评价与分析结果的表示。书后附有数据统计处理常用术语中英文对照表。

在编写本书的过程中,得到了本单位领导的关心,同事们的热诚鼓励与帮助,家属

的大力支持，可以说，没有这些关心、鼓励、帮助与支持，本书是不可能同读者见面的，编者愿借此书出版的机会，向他们表示衷心的感谢！本人要特别感谢郑用熙教授、秦建候教授，他们在百忙中抽出宝贵的时间对本书全稿进行了认真仔细的审阅，并提出了许多宝贵的意见与建议。在本书的出版过程中，清华大学出版社的责任编辑刘明华同志付出了辛勤的劳动，在此向她表示衷心的感谢！

由于编者学识水平与实际经验有限，书中可能存在这样或那样的不足，甚至错误，亦在所难免，编者衷心希望和热诚欢迎各位专家与读者批评指正。

编著者

1993年12月28日于清华园

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 应用数理统计方法的重要性	1
1.2 分析测试中的误差	2
1.3 误差的表示方法	4
参考文献	6
第 2 章 测试数据与误差的分布特性	7
2.1 引言	7
2.2 频数分布曲线与频率分布曲线	8
2.3 正态分布	10
2.3.1 误差出现的随机性	10
2.3.2 正态分布的概率密度函数	10
2.3.3 标准正态分布	11
2.3.4 标准正态分布概率表的使用	12
2.3.5 正态分布的数字特征	14
2.3.6 方差和标准差的计算	19
2.3.7 估计值好坏的评选标准	23
2.3.8 标准差的精度	24
2.4 对数正态分布	24
参考文献	26
第 3 章 样本测定值的分布	27
3.1 引言	27
3.2 χ^2 分布	27
3.2.1 χ^2 分布的概率密度分布函数	27
3.2.2 χ^2 分布表的使用	29
3.2.3 χ^2 分布应用举例	29
3.3 t 分布	32
3.3.1 t 分布的概率密度函数	32
3.3.2 t 分布表的使用	33
3.3.3 t 分布应用举例	34
3.4 F 分布	37
3.4.1 F 分布的概率密度函数	37
3.4.2 F 分布表的使用	38
3.4.3 F 分布应用举例	38

参考文献	40
第4章 统计检验	41
4.1 引言	41
4.2 统计检验的理论依据与基本方法	42
4.3 异常值的判断与处理	43
4.3.1 判断异常值的原则	43
4.3.2 异常值的检验方法	44
4.3.3 异常值的处理	58
4.4 方差检验	59
4.4.1 方差检验的意义	59
4.4.2 一个总体方差的检验	60
4.4.3 两个总体方差的检验	61
4.4.4 多个总体方差的检验	65
4.4.5 方差检验的功效	70
4.5 平均值检验	72
4.5.1 平均值检验概说	72
4.5.2 平均值与给定值的比较	73
4.5.3 两个平均值的比较	75
4.5.4 成对测定值的比较	80
4.6 分布拟合检验	82
4.6.1 正态概率纸法	82
4.6.2 χ^2 检验法	84
4.6.3 夏皮罗-威尔克检验法	86
4.6.4 柯尔莫哥洛夫检验法	90
4.6.5 偏度-峰度检验法	92
4.6.6 维斯捷利乌斯置信带检验法	94
4.6.7 偏态分布正态化	96
4.7 非参数检验	98
4.7.1 符号检验	98
4.7.2 秩和检验法	100
参考文献	103
第5章 回归分析	105
5.1 引言	105
5.2 一元线性回归	106
5.2.1 一元线性回归方程的建立	106
5.2.2 回归方程的显著性检验	109
5.2.3 回归线的线性范围	113
5.2.4 回归方程的精度与置信区间	116

5.2.5	利用回归方程进行预报与控制	119
5.2.6	两条回归直线的比较	121
5.2.7	建立标准曲线应注意的问题	126
5.3	一元非线性回归	128
5.4	二元回归分析	132
5.4.1	二元线性回归方程的求法	132
5.4.2	二元线性回归方程的显著性检验	134
5.4.3	二元线性回归方程的精度	135
5.4.4	二元非线性回归	136
5.5	多元回归分析	137
5.5.1	多元线性回归方程的求法	137
5.5.2	最优回归方程的求法	142
5.6	正交多项式回归	144
5.6.1	多项式回归与正交多项式回归	144
5.6.2	等距点上的正交多项式回归	145
5.6.3	回归系数显著性检验与回归方程的精度	147
	参考文献	150
第6章	方差分析	152
6.1	概述	152
6.2	方差分析的原理	153
6.2.1	变差平方和的分解	153
6.2.2	自由度的加和性	154
6.2.3	方差分析的指导思想	154
6.2.4	变差平方和的计算方法	156
6.3	单因素方差分析	158
6.4	多因素试验数据的方差分析	163
6.4.1	多因素交叉分组全面试验数据的方差分析	163
6.4.2	多因素系统分组全面试验数据的方差分析	173
6.4.3	正交试验数据的方差分析	178
6.5	协方差分析	180
6.6	方差分析中的几个问题	183
6.6.1	数据变换	183
6.6.2	多重比较	183
6.6.3	缺落数据的弥补	186
	参考文献	188
第7章	试验设计	190
7.1	试验设计的重要性	190
7.2	试验设计概述	191

7.2.1	试验指标与因素	191
7.2.2	试验设计的基本原则	192
7.2.3	具体设计试验时的一般考虑	193
7.3	析因试验设计法	194
7.4	分割试验设计法	197
7.4.1	试验安排方法	197
7.4.2	试验数据的方差分析	199
7.5	正交试验设计法	203
7.5.1	正交试验设计法的特点	203
7.5.2	正交表	205
7.5.3	用正交试验设计法安排试验的原则	206
7.5.4	正交试验的结果分析	207
7.6	回归的正交设计法	212
7.6.1	一次回归的正交设计	212
7.6.2	正交试验数据的回归分析	213
7.6.3	回归系数的统计检验	215
7.7	均匀设计法	217
7.7.1	均匀设计表	218
7.7.2	试验安排	219
7.7.3	试验结果分析	220
7.8	单纯形优化法	225
7.8.1	单纯形优化法的原理	225
7.8.2	设计单纯形优化试验的一些考虑	226
7.8.3	双水平单纯形优化法	229
7.9	试验设计方法的综合应用	231
	参考文献	232
第8章	取样	234
8.1	引言	234
8.2	抽样方式	235
8.2.1	随机抽样	235
8.2.2	等距抽样	236
8.2.3	分层抽样	236
8.2.4	整群抽样	237
8.3	计数抽样检验	237
8.3.1	计数抽样检验的原理	237
8.3.2	计数抽样检验方法	240
8.4	计量抽样检验	247
8.4.1	计量抽样检验的原理	247

8.4.2	计量抽样检验方法	248
8.5	试验样本容量的估计	260
8.5.1	简单随机抽样试验	260
8.5.2	比例抽样试验	261
8.5.3	成对比较试验	263
8.5.4	成组比较试验	263
	参考文献	264
第9章	质量控制与控制图	265
9.1	质量保证与质量控制	265
9.2	质量控制图	265
9.2.1	质量控制图的原理	266
9.2.2	质量控制图的建立方法	267
9.2.3	质量控制图的识别与判断	284
9.4	质量控制图的应用	286
9.4.1	比较实验室间测定数据的一致性	286
9.4.2	考察环境中污染物浓度的变化趋势	287
9.4.3	评价分析测试工作的质量	288
	参考文献	290
第10章	分析方法的评价与分析结果的表示	291
10.1	分析方法与分析结果的评价参数	291
10.2	检出限、测定限与灵敏度	291
10.2.1	检出限	291
10.2.2	测定限	292
10.2.3	灵敏度	293
10.3	精密度、重复性与再现性	293
10.3.1	精密度	293
10.3.2	重复性与再现性	293
10.4	准确度与偏倚的校正	295
10.4.1	准确度	295
10.4.2	系统误差的检验方法	296
10.4.3	偏倚的校正方法	301
10.5	误差的综合评定	303
10.5.1	随机误差的综合评定	303
10.5.2	系统误差的综合评定	307
10.5.3	总的不确定度的估计	307
10.6	有效数字与修约规则	308
10.6.1	有效数字	308
10.6.2	“四舍六入五单双”修约准则	308

10.6.3 修约规则·····	309
10.7 分析结果的表示方法·····	310
参考文献·····	312
附录·····	313
表1 正态分布表·····	313
表2 χ^2 分布表·····	314
表3 t 分布表·····	316
表4 F 分布表·····	317
表5 正交多项式表·····	323
表6 $q_{\alpha(m, f_E)}$ 表·····	326
表7 阶乘的对数表·····	328
表8 样本大小字码表·····	336
表9 正常抽检的两次抽检方案(主表)·····	(插页1)
表10 加严抽检的两次抽检方案(主表)·····	(插页2)
表11 放宽抽检的两次抽检方案(主表)·····	(插页3)
表12 放宽抽检的限制数·····	337
表13 同时控制正态分布两尾的抽检方案的 k_1 (或 k_2) 值·····	338
表14 $WSD \sqrt{n/s^2}$ 表·····	339
表15 正交表·····	339
表16 均匀设计表·····	346
表17 随机数表·····	351
数据统计处理常用术语中英文对照·····	352

第1章 绪 论

1.1 应用数理统计方法的重要性

数理统计是研究和揭示随机现象统计规律性的一门数学学科。随机现象是指在个别试验中它有可能发生,也有可能不发生,呈现不确定性,而在大量重复试验中又呈现出统计规律性的一类现象。随机现象可以通过随机试验进行研究,随机试验得来的数据有两个特征:一是在同样条件下测得的数据参差不齐,具有波动性;一是在大量重复试验中得到的数据又具有统计规律性。人们在科学实践活动中,经常接触到大量的随机现象,因此,在科学研究中应用数理统计方法受到了人们普遍的重视。

分析测试可以看作是获取有关物质系统化学组成与结构信息的过程,数据处理则是提取与利用信息的过程。就获取信息而言,涉及到合理抽样,试验优化设计,质量控制,试验误差的消除与校正,分析方法的比较与评价等。就提取与充分利用信息而言,涉及数据可靠性的检验与评价,因素效应及其相关性研究,试验结果的正确表达等。上述这些问题的解决,都离不开数理统计方法的正确应用。

从研究工作方法论的观点看,人们总是从研究对象的局部着手,进行深入的考察、实验、分析、判断与推理,进而达到对研究对象总体的全面而深刻的认识。例如要了解河流中有害元素的浓度及其分布,以评价河水水质。由于河流水量大且不断流动,有害元素浓度随时间、空间而变化,要测定全部河水中有害元素的浓度,在客观上是不可能的,而只能采取抽样检验的方法。又如要检验一批出口罐头是否合格,并要求就此做出判断。这里涉及的是破坏性检验,不允许对全部罐头实施开罐检验,其道理非常明显。如果对全部罐头实施开罐检验,经过开罐检验之后,全部罐头也就都变成了不能再出售的废品了,这时不管对这一批被检验罐头的质量做出什么样的结论也都毫无意义了。在有些情况下,全面检验虽然在客观上是可能的,在技术上也是做得到的,但也未必这样去做。比方说要研究某工厂含汞废水对附近水库中鱼的污染,虽然从理论上讲,可以将水库中的鱼全部捕捞上来,逐条鱼逐条鱼进行鱼体内汞含量的测定,但在实际上,人们也绝不会这样去做,其原因很简单,因为逐条鱼逐条鱼进行汞含量测定,检验费用高,经济上不合理。更何况这样的检验也如前面提到的罐头质量检验一样,是一种破坏性检验,不允许进行全检,而只能从水库中随机地捕捞若干条鱼,测定鱼组织内的汞含量,从所测得的汞含量数据去推断水库中鱼受汞污染的程度。由于不同鱼组织内汞含量的差异和测试过程中的误差,使得汞测定值出现波动。这样就产生了一个疑问:由若干条鱼的汞测定值去推断水库中鱼总的受汞污染的程度,其结论可靠和可信吗?如果使用数理统计方法正确地去进行统计推断,其结论当然是可靠和可信的;否则,就无法保证推断的正确性。

从分析测试对象的特点来看,试样可以分为两类,一类是稳定性试样,测试数据的

波动性,主要是由于测试过程中误差引起的。另一类试样,其本身的不均匀性与变动性很大,如某些环境样品、生物样品、岩矿样品等,试样本身的变动性对测定结果的影响通常远大于试验误差的影响。试样本身的变动性导致测得的数据的离散性大,这常常为数据处理带来困难。例如研究北方城市在冬季采暖期间大气受燃煤污染的程度,需在不同的地点采样。由于各采样点附近地区供热锅炉与居民家用煤炉分布的不平衡性以及自然条件的影响,各采样点上空大气受污染的程度必然有差异,即使在同一采样点,不同时间采样,大气中污染物浓度也会有差异。污染物分布在时间、空间上的差异性,使得污染物浓度的测定值出现波动性,这种波动性有时甚至是很大的。又如区域环境质量评价、环境背景值调查研究,涉及的区域面积大,自然条件差异悬殊,因此,获得的测试数据很多,数据的离散性很大。面对这些大量的离散性很大的数据,如果不采用数理统计方法科学地进行处理,很可能不能从中得到任何有用的信息,至少是不可能充分地利用这些数据资料。即使对于稳定性试样,由于实际的分析测试工作不可避免地总要或多或少受到诸多不可控制因素的影响,使得所得到的测定值出现波动性,测试数据参差不齐。如果不用科学的方法处理这些数据,亦难于从中提取有用的信息和做出正确的结论。

由此可见,数理统计对于科学实践具有多么重要的作用!人们应该充分重视数理统计方法在分析测试中的应用。

1.2 分析测试中的误差

在分析测试中,由于各种不可控制的偶然因素的随机和综合的影响,使得测试结果有不同的值,在试验之前,人们不能预知它的测定值具体大小,但测定值落在某个范围的概率是确定的。这就是说,测定值是一个以概率取值的随机变量。随机变量有两个特征,一个特征是在相同条件下测得的数据总是在一定的范围内参差不齐,数据有波动性,这表明测试过程中出现误差的不可避免性;另一个特征是大量的测试数据遵从统计规律,这说明尽管测试数据表面上看起来参差不齐,但并不是杂乱无章的。数据处理的目的就是要从这些参差不齐的数据中发现寓于其中的统计规律性。

测试结果的波动性与偏倚都是误差造成的。误差按其性质可以分为三类:随机误差、系统误差和过失误差。

随机误差是由于测试过程中许多未能且也无法严格控制的因素随机作用而形成的具有相互抵偿性的误差,它是不可避免的。分析工作者可以设法将其大大减小,但不能完全消除它。随机误差具有统计规律性,在多次重复测定中,绝对值相同的正、负误差出现的机会大致相等,大误差出现的机会比小误差出现的机会小。由于随机误差中正、负误差相互抵偿的特性,因此多次测定平均值的随机误差要比单次测定值的随机误差小。随机误差使测试数据产生波动,决定了测定结果的精密度。由于随机误差相互抵偿的特性,多次测定误差的平均值趋向于零,因此它不影响测定结果的准确度。

系统误差是指在一定试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。系统误差按其出现的规律,可以分为 ①固定系统误差,如空白值,基体效应和副反应引起的测定值的增大或减小,它们对一组测定值的影响是相同的,使全部测定

值都增加或减小某个固定量值,与测定的样品量无关。②比例系统误差,它使一组测定中的每一个值都按同样的百分比增加或减小,随样品量增大而成比例地增大,但相对误差保持不变。例如,实际样品与标准工作曲线的斜率不同引起的系统误差,就属于比例系统误差。③服从其他规律的系统误差,例如周期性的系统误差;又如在连续自动分析中,前一个样品对后一个样品测定的影响所产生的误差,既不是恒定的,也不是与后一个被测定的样品浓度成比例关系,而是依赖于前一个样品的浓度。重复测定不能发现与减小系统误差,只有改变试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,是可以设法校正与避免的。系统误差使测试结果产生偏倚,决定了测定结果的准确度。固定的系统误差不会增加测试数据的波动性,因此,它不影响测定结果的精密度。

过失误差是指一种显然与客观事实不符的误差,没有一定的规律可循。严格地说,过失误差不能看作是科学意义上的误差,只能认为是分析人员的一种过失。不管造成分析人员过失的具体原因是什么,只要确知存在过失误差,就应该将含有过失误差的测定值从一组数据中剔除。严格地说,只要加强分析人员的工作责任心,过失误差是完全可以避免的。

随机误差与系统误差的性质、影响和产生的原因都是各不相同的,切不可混淆。随机误差与系统误差也不是一成不变的,是可以互相转化的。比如温度对测定结果的影响,在短时间内由于温度的波动而产生的误差是随机误差,然而当在一个比较长的时期内(比如经历了夏天和冬天),温度的影响则可能引起系统误差。分析工作者常常利用随机误差与系统误差互相转化的特性,采用随机化技术达到减小和消除系统误差的目的。比如在石墨炉原子吸收测定中,经过连续数小时的测定,往往发现测定值偏移,如果未予注意,就会在测定结果中引入系统误差。比方说制作标准曲线,由低浓度往高浓度顺序进行测定,如果是正偏移,导致标准曲线斜率偏大,反之,如果是负偏移,则导致标准曲线斜率偏小。如果将不同浓度的标样测定次序随机化,使系统偏移造成的影响均衡到各个浓度的测定值中,即将系统误差随机化,从而可以减小和消除系统误差的影响。

误差也可按其产生的原因来分类。从分析测试的角度来说,可将误差分为仪器误差、方法误差、操作误差和环境误差。

仪器误差可以由于以下各方面的原因产生:仪器未调整到最佳的工作状态,仪器的稳定性不好,仪器长期使用引起的精度下降,计量器皿、量具未经过严格的校正等。

方法误差产生的原因有:测试方法本身不完善,如反应不完全、有副反应、沉淀溶解、配合物解离等;使用近似的经验公式或实验条件不完全满足应用理论公式所要求的条件;基体与其他组分的干扰等。

操作误差常常是与操作人员直接相联系的。操作人员的生理缺陷(如眼睛的辨别能力差)、主观偏见以及不良的习惯(如不按规定的操作规程进行操作,不严格控制反应条件)等都会带来测定误差。

环境误差是由于环境不完全符合测定所要求的条件而引起的误差。例如环境温度变化引起测量仪器和器皿精度的改变;环境污染引入的空白值;振动引起的测量仪器不稳定;电源不稳定引起的读数波动等。

在实际的测定过程中,常常是多种因素同时起作用,情况要复杂得多。上面列举的

产生误差的可能原因，只是为分析误差来源提供一个线索，它不能代替我们针对具体场合寻找产生误差真实原因与寻求消除系统误差和最大限度减小随机误差所做的艰苦努力。

1.3 误差的表示方法

误差是测定值与真值之差。它被用来表征测定结果的准确度。当不知道真值时，就不能确定测定值的误差。因为任何测定都不可避免地带有误差，所以通过测定不能获得真值，只能获得近似真值。在分析测试中，通常以国际上公认的量值（如标准原子量值）、国家标准物质的保证值或纯净物质的组分含量当作真值使用，以衡量某一分析方法和测定结果的准确度。准确度是指在一定实验条件下多次测定的平均值与真值相符合的程度，以误差来表示它。在实际工作中，通常用标准样品或标准方法进行对照试验，或加入被测定组分的纯物质进行回收试验来估计与确定准确度。误差可用绝对误差 ϵ 和相对误差 RE 表示：

$$\epsilon = x - \mu \quad (1-1)$$

$$RE = \frac{\epsilon}{\mu} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中 x 是测定值， μ 是真值。绝对误差通常简称误差。

在误差较小时，多次平行测定的平均值 $\bar{x}$ 接近于真值 μ ，故在实际工作中常将 $\bar{x}$ 作为 μ 的估计值，以代替真值使用。测定值经过误差校正之后更接近于真值，但还不是真值，这是因为校正值本身也含有误差。

偏差是单次测定值与测定平均值之差，

$$d = x - \bar{x} \quad (1-3)$$

式中 d 是偏差， x 是单次测定值， $\bar{x}$ 是测定平均值。偏差反映了测定的精密度。精密度是指在同一条件下，对同一量进行多次重复测定时，各测定值之间彼此相符合的程度。精密度以算术平均差 AD 、极差 R 、标准差 s 或方差 V 来量度。

$$AD = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} \quad (1-4)$$

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (1-5)$$

$$S = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right]^{1/2} \quad (1-6)$$

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

标准差的平方即为方差。算术平均差不能准确地表示各次测定值之间彼此相符合的情况，例如在 A 组测定中偏差彼此接近，在 B 组测定中偏差有较大的同时又有较小的，而计算得到的两个算术平均差则可能是相同的，例如，甲、乙两人对某一土壤样品中的钠

进行测定,得到的测定值分别为:

甲: 1.90 1.90 2.00 2.10 2.10

乙: 1.80 2.00 2.00 2.00 2.20

计算的算术平均差均为 0.10,然而,事实上甲得到的各次测定值之间彼此相符合的程度显然优于乙得到的测定值。因此,用算术平均差来评价测定精密度并不是很合适的,现在已很少应用。

极差只指明了测定值的最大离散范围,而未能利用全部测定值的信息,不能细致地反映测定值彼此相符合的程度。极差是总体标准差的有偏估计值,乘以校正系数之后,可以作为总体标准差的无偏估计值。此外,它的优点是计算简单,故在数据统计处理中仍有着相当广泛的应用。

标准差和方差的特点是:① 能充分利用所得到的信息,全部测定值都参与标准差和方差的计算。② 对一组测定值中离散性大的值反应灵敏。当一组测定中出现离散性大的值时,标准差随即明显变大。上述甲乙两人测定土壤中钠的例子,用算术平均差无法判别两者测定值在精密度上的差别,而用方差和标准差却能清楚地加以判别,甲、乙测定的方差分别为 0.01 与 0.02,甲测定的精密度明显优于乙测定的精密度。以表 1.1 中分析人员 D 测定氨水中的氨含量为例,6 次测定值分别为 20.1, 19.9, 20.2, 19.9, 21.1, 20.0, 计算的方差为 0.208,若剔除测定值 21.1,则方差迅速下降为 0.017,由此可见,方差与标准差对测定中的异常情况反应是很灵敏的。③ 方差具有加和性,总的方差等于各个因素引起的方差之和,这一性质在数据统计处理中被广泛地应用。值得注意的是,标准差则不具有加和性。④ 样本方差、标准差是总体方差、标准差的无偏估计,用方差与标准差量度精密度是最有效的。因此,方差与标准差在数据统计处理中的应用是最广泛的。

标准差数值的大小,与被测量有关。为了避免测定量对标准差绝对值的影响,在数据统计处理中引入相对标准差 RSD 是合适的,

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

相对标准差在一些书中也称为变异系数,以 CV 表示之。

标准差分为室内标准差和室间标准差,前者是指在短时间内、用相同的方法在同一条件下重复测定同一试样所得到各测定值之间的一致程度,又称为重复性。后者是指用相同的方法在不同的条件(不同操作者、不同设备、不同实验室、不同的时间)下重复测定同一试样所得到各测定值之间的一致程度,又称为再现性。

准确度和精密度是性质不同的两个参量,前者与系统误差相联系,后者与随机误差相联系。测定精密度好,准确度不一定好,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,准确度偶而也可能好,但这只是偶然的巧合。测定精密度好是保证获得良好准确度的先决条件,一般说来,测定精密度不好,就不可能有良好的准确度。对于一个理想的分析方法与分析结果,既要求精密度好,又要求准确度高。今以四位分析人员测定氨浓度为 20.1% 的氨溶液的结果为例来说明测定精密度与准确度之间的关系,具体的测定数据见表 1.1,示意圆点图见图 1.1。

表 1.1 四位分析人员的测定值

分析者	氮含量测定值						平均值	标准差
A	20.2	19.9	20.1	20.4	20.2	20.4	20.20	0.190
B	19.9	20.2	19.5	20.4	20.6	19.4	20.00	0.489
C	20.6	20.5	20.7	20.6	20.8	21.0	20.70	0.179
D	20.1	19.9	20.2	19.9	21.1	20.0	20.20	0.456

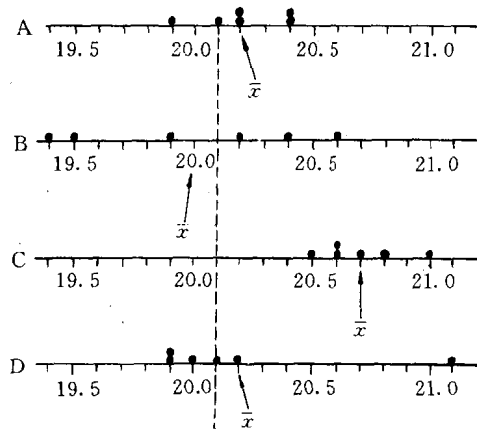


图 1.1 四位分析人员的重复测定值圆点图

由图 1.1 可见, 分析人员 A 的测定结果精密度和准确度都好。分析人员 B 的测定结果的精密度很差, 随机误差大, 准确度好, 这只是偶然的巧合。分析人员 C 的测定结果精密度好, 准确度差, 有较大的系统误差。分析人员 D 的测定结果准确度好, 精密度不好, 引起精密度不好的原因是测定中出现了一个离散性大的测定值, 使标准差增大。剔除这个离散性大的测定值 21.1 之后, 分析人员 D 的测定结果的精密度与准确度都是好的, 测定的平均值与标准差分别为 20.02 与 0.130。

参考文献

- [1] 罗旭. 化学统计学的发展和任务. 化学通报, (1981); (11): 1
- [2] 邓勃. 分析化学计量学. 分析试验室, (1991); 10(4): 143
- [3] Karel Eckschlager, Vladimir Stepanek. Information Theory as Applied to Chemical Analysis. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1979; chapter 1
- [4] 邓勃. 数理统计方法在分试测试中的应用. 北京: 化学工业出版社, 1984 年; 第 1—10 页
- [5] 罗旭. 化学统计学基础. 沈阳: 辽宁人民出版社, 1985 年; 第 2—17 页
- [6] 中华人民共和国国家标准 GB6379-86:《测试方法的精密度; 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性》
- [7] 潘秀荣. 分析化学准确度的保证和评价. 北京: 计量出版社, 1985 年; 第 43—47 页
- [8] R. Caulcutt and R. Boddy 著, 王克谦, 张华山译, 邓勃校. 分析化学工作者用统计学. 北京: 科学出版社, 1989 年; 第 20—25 页