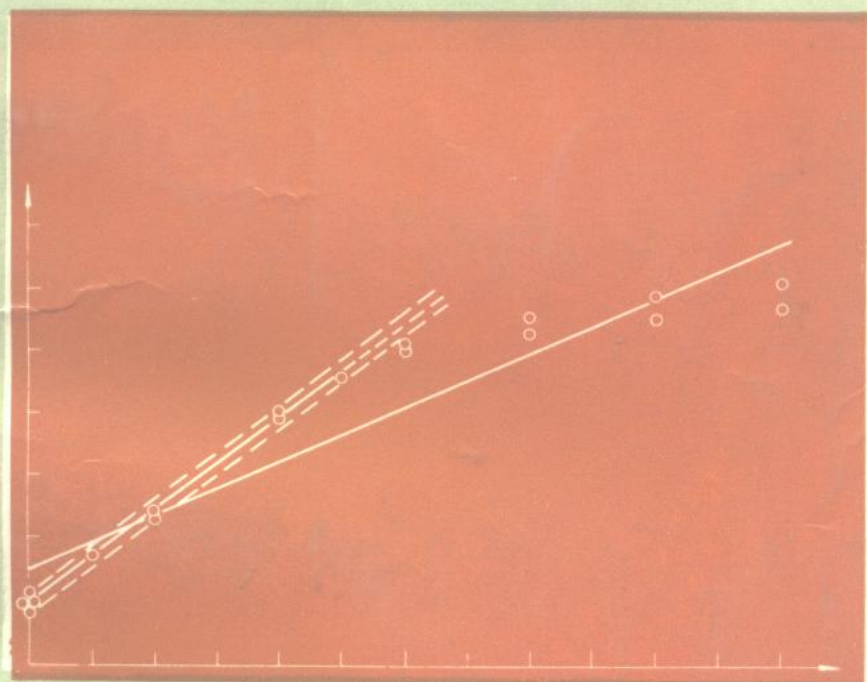


分析化学丛书

第一卷 第七册

分析化学中的 数理统计方法

郑用熙 编著



科学出版社

54.692
322
C.4

分析化学丛书

第一卷 第七册

分析化学中的数理统计方法

郑用熙 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍分析化学中常用的数理统计方法。全书共分九章，内容包括数据整理，分析数据统计处理的理论基础，参数估计和分析结果的表达，统计假设检验，方差分析，实验设计，回归分析，分析方法的允许差和常规分析的质量管理等。书末附有必要的附表。

本书可供从事分析化学工作的技术人员和大专院校分析化学专业的师生参考。

2-1130/65

分 析 化 学 丛 书

第一卷 第七册

分析化学中的数理统计方法

郑用熙 编著

责任编辑 操时杰

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年10月第一版 开本：850×1168 1/32

1991年4月第二次印刷 印张：11 1/8

印数：3401—6400 字数：289000

ISBN 7-03-002051-0/O 387

定价：5.90元

《分析化学丛书》

编委会

顾 问	裘家奎	梁树权		
主 编	高小霞			
副主编	曾云鹄	周同惠	高 鸿	
编 委	梁晓天	史慧明	余仲建	赵藻藩
	陈永兆	邓家祺	陈耀祖	罗文宗
	黄贤智	童沈阳	操时杰	

《分析化学丛书》总目

第 一 卷

- 第一册 化学分析原理
- 第二册 分析化学中的离子平衡
- 第三册 分析化学中的多元络合物
- 第四册 分析化学中的溶剂萃取
- 第五册 络合滴定
- 第六册 无机痕量分析
- 第七册 分析化学中的数理统计方法

第 二 卷

- 第一册 近代有机定性分析
- 第二册 近代有机定量分析

第 三 卷

- 第一册 色谱理论基础
- 第二册 气相色谱法
- 第三册 高效液相色谱法
- 第四册 无机色谱
- 第五册 纸色谱和薄层色谱

第 四 卷

- 第一册 分光光度分析
- 第二册 光度分析中的有机试剂
- 第三册 原子吸收及原子荧光光谱
- 第四册 现代发射光谱分析

第 五 卷

- 第一册 电分析化学导论
- 第二册 离子选择性电极
- 第三册 电解与库仑分析
- 第四册 极谱电流理论
- 第五册 极谱催化波
- 第六册 方波和脉冲极谱
- 第七册 溶出伏安法

第 六 卷

- 第一册 放射化学分析
- 第二册 热量分析
- 第三册 金属中的气体分析
- 第四册 分析化学中的电子技术

前 言

随着科学技术的迅速发展,分析化学得到了日益广泛的应用。新方法、新技术层出不穷,日新月异。为了更好地适应我国生产、教学和科学研究工作的需要,充分发挥分析化学界从事编著的积极性,科学出版社于1979年4年在北京召开了《分析化学丛书》筹备会议,酝酿编辑、出版一套比较系统、完整的《分析化学丛书》,并成立了编委会。同年10月在武昌召开了编委扩大会议,确定了编写这套丛书的方针和任务。内容分化学分析、有机分析、色谱分析、光学分析、电化学分析等六卷共二十九册,由有关高等院校和科学研究单位从事分析化学工作的同志分头编写,由科学出版社陆续出版。

本丛书着重阐述分析方法的基本原理,评述这些方法的应用及国内外的最新研究成果和发展趋向,力求做到立论严谨,叙述深入浅出,使在教学、科研和生产岗位上从事分析化学工作的广大读者,都能从中获得比较系统的理论和实践知识,对工作有所帮助,进而推动我国分析化学的进一步发展。

由于作者水平所限,经验不足,本丛书中难免会有缺点和错误,诚恳欢迎读者批评指正。

《分析化学丛书》

编委会

序 言

最近二、三十年,分析化学发展很快,各种新方法、新手段不断涌现,致使整个分析化学面貌发生了很大的变化。然而,就分析化学的共同特点来说,不管在它的各个分支之间,从方法到原理,相互差别多么大,但都是通过实验,以获取有关物质系统的信息,都要求运用数理统计方法,设计或选择最佳测量和实验方法,通过解析实验数据以提供有关分析对象的最大限度的化学信息。所以数理统计方法现在是分析化学各领域的基本工具之一。

本书是在 1978 年编写的讲义的基础上,经过几次补充修订而成的。很多老师和同学在本书形成过程中提出过宝贵意见,又承蒙北京师范大学陈维杰同志和北京大学张锡瑜同志细心审阅原稿,谨在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,欢迎读者对书中的缺点和错误提出批评指正。

作者

符 号 表

Σ	加和符号
$P(A)$	事件 A 出现的概率
$x, y, \dots$	随机变量
$f(x)$	随机变量的概率密度函数
$F(x)$	随机变量的累积分布函数
$\bar{x}$	样本平均值
$\tilde{x}$	中位数
μ	总体均值
μ_0	真值
$\hat{\mu}$	总体均值的估计量
ε	真误差, 即测量值和真值的差
$\bar{\varepsilon}$	误差, 即测量值和总体均值的差
d	偏差, 即测量值和样本平均值的差
s^2	样本方差
s	样本标准偏差
s_r	相对标准偏差, $s_r = \frac{s}{\bar{x}}$
σ^2	总体方差
σ	总体标准差
$\hat{\sigma}$	总体标准差的估计量
$N(\mu, \sigma^2)$	均值为 μ , 方差为 σ^2 的正态分布
$N(0, 1)$	均值为 0, 方差及标准偏差均为 1 的正态分布, 即标准正态分布
δ	平均偏差
n	样本容量, 或称样本大小
f	自由度
ϕ	当量自由度
Q	差方和, 即偏差的平方的加和(在第五章中, $Q_{\alpha, n}$ 代表舍弃商的临界值)
R	极差
$\langle x \rangle$	随机变量 x 的期望值, 亦可写作 $E(x)$
$\sigma^2(x)$	随机变量 x 的方差, 亦可写作 $V_{st}(x)$
u	标准正态变量
t	置信因子
$\chi^2(f)$	自由度为 f 的卡方分布
α	犯第 I 类错误的危险率
β	犯第 II 类错误的危险率
ρ	随机变量 x 和 y 的相关系数

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 一些基本概念.....	1
§ 1.2 真值, 基本单位和标准参考物质.....	7
§ 1.2.1 国际单位制 (SI) 的基本单位	7
§ 1.2.2 标准参考物质.....	9
§ 1.3 有效数字及其计算规则.....	11
§ 1.4 加和号的运算.....	12
§ 1.5 期望值的运算.....	15
§ 1.6 舍入误差的期望值.....	17
第二章 数据的特性及其分布	20
§ 2.1 数据的特性和随机变量的频数分布.....	20
§ 2.2 累积频数图及累积相对频数图.....	25
§ 2.3 正态分布.....	26
§ 2.3.1 测量值的分布 (x 分布).....	27
§ 2.3.2 随机误差的分布 (ξ 分布).....	28
§ 2.3.3 u 分布——标准正态分布.....	30
§ 2.4 正态分布表的查法和使用.....	31
第三章 统计量和参数估计	39
§ 3.1 统计量.....	39
§ 3.2 平均值 $\bar{x}$, 极差 R , 差方和 Q , 方差 s^2 , 标准偏差 s 的计算方法.....	40
§ 3.3 参数 μ 的点估计——最小二乘法原理与算术平均 值 $\bar{x}$	47
§ 3.4 参数 μ 的点估计——中位值 $\tilde{x}$	49
§ 3.5 总体方差 σ^2 及总体标准差 σ 的估计	50
§ 3.5.1 标准偏差的标准差.....	50
§ 3.5.2 用极差估算标准差.....	51

§ 3.5.3 用平均偏差估算标准差·····	54
§ 3.5.4 用对中位值的偏差估算标准差·····	54
§ 3.5.5 用最大误差估算标准差·····	55
§ 3.6 样本平均值的标准差 $s_{\bar{x}}$ ·····	56
§ 3.7 样本平均值的期望值和方差·····	58
§ 3.8 自由度与样本方差·····	59
§ 3.9 估计量的好坏标准·····	63
§ 3.9.1 无偏性·····	64
§ 3.9.2 有效性·····	64
§ 3.9.3 一致性·····	65
§ 3.9.4 充分性·····	66
第四章 区间估计和分析化学结果的表达·····	67
§ 4.1 预测分析数据和置信度·····	67
§ 4.1.1 预测分析数据·····	67
§ 4.1.2 置信度的含义·····	68
§ 4.1.3 预测平均值·····	69
§ 4.1.4 “值表”·····	69
§ 4.2 总体平均值 μ 的区间估计·····	70
§ 4.2.1 由样本值 x 估计总体均值 μ ·····	71
§ 4.2.2 由样本平均值 $\bar{x}$ 估计总体均值 μ ·····	72
§ 4.3 覆盖域和个别测量值的容许区间·····	75
§ 4.4 测量结果的不确定度和分析结果的表达·····	79
§ 4.5 表达分析结果时,有效数字的合理取舍·····	83
§ 4.6 误差传递的一般公式·····	84
§ 4.6.1 系统误差传递的一般公式·····	85
§ 4.6.2 随机误差传递的一般公式·····	88
§ 4.7 误差传递公式在若干分析方法中的应用举例·····	93
§ 4.7.1 重量法·····	93
§ 4.7.2 滴定法·····	93
§ 4.7.3 标准加入法·····	94
第五章 分析数据的统计检验·····	97
§ 5.1 统计检验概况·····	97

§ 5.2	小概率事件原则和犯第 I 类错误(α)和犯第 II 类错误(β)的危险率	100
§ 5.3	u 检验	103
§ 5.4	t 检验法	106
§ 5.4.1	样本平均值与标准值的比较	107
§ 5.4.2	比较不同分析人员的测定平均值	109
§ 5.4.3	对子分析——比较在不同实验条件下的实验结果	113
§ 5.4.4	在痕量分析时,检验分析结果的真实性	115
§ 5.4.5	估计分析方法的检出下限	116
§ 5.5	方差的比较	118
§ 5.5.1	χ^2 检验	119
§ 5.5.2	F 检验——两个方差的比较	120
§ 5.5.3	多个方差的比较——Cochran 法	122
§ 5.6	符号检验	124
§ 5.7	秩和检验	126
§ 5.8	异常值的取舍规则	127
§ 5.8.1	只有一个可疑值时的检验方法	128
§ 5.8.2	最大值和最小值都为可疑时的方法, Pearson, Stephens 方法	132
第六章	方差分析	135
§ 6.1	差方和的加和性与方差分析;单因素试验的方差分析	135
§ 6.2	单因素试验方差分析的数学模型	143
§ 6.2.1	参数估计	143
§ 6.2.2	统计检验	148
§ 6.3	多重比较, t 化极差 q 法	150
§ 6.4	极差在方差分析中的运用	155
§ 6.5	丢失数据的弥补	159
§ 6.6	两种因素分组的方差分析和交叉分组	161
§ 6.7	有交互作用的双因素试验	168
§ 6.8	数据的变换	176

第七章 实验设计	180
§ 7.1 实验为什么要设计	180
§ 7.2 正交拉丁方	182
§ 7.3 正交表与正交试验法	185
§ 7.4 正交表的结果分析	195
§ 7.5 正交试验的特点及其方差分析	199
§ 7.5.1 正交试验方差分析的数学模型	200
§ 7.5.2 参数估计	201
§ 7.5.3 统计检验	203
§ 7.5.4 正交表方差分析的特点	206
§ 7.6 考虑交互作用的正交试验设计与结果分析	208
§ 7.7 混合水平的正交设计	211
§ 7.8 拟水平和活动水平	218
第八章 回归分析	220
§ 8.1 工作曲线的绘制和一元线性回归	220
§ 8.2 一元线性回归方程的求法和配线过程	221
§ 8.3 回归线的精度与置信区间	228
§ 8.4 从回归系数的方差看工作曲线的实验安排	232
§ 8.5 由因变量反估自变量的值	236
§ 8.6 相关系数和相关关系显著性的检验	238
§ 8.7 回归直线和相关系数的简便求法	244
§ 8.8 一元非线性回归与变数变换	246
§ 8.9 回归方程拟合好坏的检验	250
§ 8.10 两条回归线的比较	258
第九章 质量管理	265
§ 9.1 商定误差和允许差	265
§ 9.2 常规分析的质量管理与控制图	274
主要参考文献	284
附录	285
索引	341

第一章 绪 论

定量分析是根据物质的性质对物质的量进行测量,因此和其他测量方法一样,不可能绝对准确。即使用最好的方法和仪器,由很熟练的人,用最大的细心来分析,在他多次分析所得数据中,彼此之间仍有或大或小的差别。这就是说,在分析过程中,误差是客观存在的,事实上,人们在实际的分析中并不能得到确切无误的真值,而只能对它作出相对准确的估计。所以,任何一种定量分析的结果,都必然带有不确定度,我们需要对自己实验所得的数据进行处理,判断其最可能的值是多少,其可靠性(或置信度)又如何。数理统计方法就是处理数据的一种科学的方法。

在实验工作中,很多因素都会影响实验的结果。如何安排这些多因素的实验,以求用较少的实验次数,获得比较多的信息和正确的结论?统计方法可以帮助我们合理地设计和安排实验。

在仪器分析中,我们测量的是仪器所显示的信号(电讯号,光讯号,频率信号等),而我们欲求的则是物质的含量或浓度,在这些讯号和含量之间,应当用怎样的数学关系式或图形把它们的关系表达出来?回归分析和相关分析就是研究随机现象中变量之间关系的数理统计方法。

但是,应该强调的是:数理统计方法虽然是一种良好的数学工具,它可以指导科学实验,但它不能代替严格、严密的科学实验。只有在可靠的实验基础上,它才能发挥作用。因此,那种认为只要对数据进行统计处理,实验本身就可以马马虎虎的想法是完全错误的。

§ 1.1 一些基本概念

1. 准确度——实验值和真值之间相符的程度。

2. 精密性(或称精度)——各实验值彼此之间相符的程度。

精密性是保证准确度的先决条件,没有好的精密性就不可能有好的准确度。但良好的精密性并不一定有好的准确度。故实质上,准确度是在一定精度下多次测量的平均值与真值相符的程度。

重复性——由一个分析者,在一个给定的实验室中,用一套给定的仪器,在短时期内,对某物理量进行反复定量测量所得的结果。我国习惯上把重复性称为室内精密性。

再现性——由不同实验室的不同分析者和仪器,共同对一个物理量进行定量测量的结果。我国习惯上称之为室间精密性。

3. 误差——测量值和真值的差数

测量值 x 带有误差 ε , 测量值扣除误差后就等于真值 μ_0 。

$$x - \varepsilon = \mu_0 \quad (1.1)$$

故

绝对误差 = 测量值 - 真值

$$\varepsilon = x - \mu_0 \quad (1.1.1)$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{测量值} - \text{真值}}{\text{真值}} \times 100\%$$

$$R.E. = \frac{x - \mu_0}{\mu_0} \times 100\% \quad (1.2)$$

当真值未知,而绝对误差又较小时,可以用多次平行测定结果的算术平均值 $\bar{x}$ 作为真值的估计量,代替真值,于是

$$R.E. = \frac{x - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1.3)$$

测量值经过校正,加上一个校正值 c , 便等于真值,故校正值的定义是误差 ε 乘以 (-1) ,

$$c = -\varepsilon = \mu_0 - x \quad (1.4)$$

误差与校正值的绝对值相同,而符号相反。

4. 偏差(又叫离差或变差)

个别测量值和平均值 $\bar{x}$ 的差数。

偏差 = 测量值 - 平均值

$$d = x - \bar{x} \quad (1.5)$$

因此,当用平均值 $\bar{x}$ 作为真值 μ_0 的估计量,用偏差 $(x - \bar{x})$ 作为真误差 $(x - \mu_0)$ 的估计量,代入(1.2)式,即得(1.3)式。

5. 偏倚——系统误差

偏倚是一种误差,它总是存在于一系列同样的或相似的测量中,因此它是不能用任何取平均值的办法消除的。

偏倚是由于某些比较确定的原因所引起的,它对分析结果的影响比较固定,即误差的正或负,通常是固定的,其大小也有一定的规律性。重复测量多次,不能消除偏倚。当测量存在偏倚时,多次测量的结果,精密度可能很好,但准确度却可能并不好。只有找出产生偏倚的原因,测定它的大小,然后加以校正,才能消除偏倚对测量准确度的影响。

6. 随机误差——偶然误差。

随机误差是由于无法控制的因素所造成的,随机误差是随机变量,它的值或大或小,它的符号有正有负,所以单个地看,随机误差是没有规律的。但实践表明,当人们对一个量进行极多次测量,然后把所得结果进行统计,就可找出最可能的值,使随机误差在一定限度内不再影响测量的准确度。这就是说,从整体看,众多随机误差在统计加和时,有可能彼此抵偿,使多次测量的平均值的随机误差比单次测量值的随机误差为小。象随机误差这样一类随机变量是服从统计规律的,因此可以用数理统计的方法处理它们。

由以上可见,系统误差和随机误差性质不同,处理方法也不同,但经常同时存在,有时也难以分清,而且两者还可以互相转化。我们的目的在于尽量减少误差。随着人们对误差来源及其变化规律的认识加深,往往有可能把以往认识不到而归为随机误差的某项误差予以澄清而明确为偏倚,并加以技术上或实验上的适当处理,避免产生偏倚,或测定偏倚的大小,予以校正。例如人们过去并没有认识到玻璃容器对某些离子有吸附作用,在不太稀的溶液中,这种吸附作用也很难觉察,因此它所引起的误差过去都归入随机误差之内。后来人们在痕量分析中才注意到这种吸附作用,对

浓度极稀的被测组分来说,往往有很显著的影响,是系统误差来源之一。于是改用聚乙烯、聚四氟乙烯等塑料容器,或在玻璃瓶内衬以涂层,装盛标准溶液或待测水样(例如在环境分析中),借以避免由玻璃引起的这一系统误差。

反之,当认识不足,或即使有所认识却又无法控制时,也常有意的把引起偏倚的各实验条件随机化,使偏倚转为随机误差,并在数据上进行统计处理,以便获得抵偿,减少偏倚对分析结果的影响。例如滴定管刻度误差,对给定的一支滴定管来说,是系统误差,通过实验求出校正值,可加以校正。但在常规分析中,通常因刻度误差较小,一般不加校正,而作为随机误差处理。

7. 总体和样本

我们所研究的对象的某特性值的全体,叫做总体,又叫母体;其中的每个单元叫做个体。对分析化学来说,在指定条件下,作无限次测量所得的无限多的数据的集合,就叫作总体;其中每个数据就是一个个体。

自总体中随机抽出的一组测量值,称为样本,又叫子样。样本中所含个体(测量值)的数目 n ,叫做样本容量,即样本的大小。

在分析化学中,样本的英文“sample”一词,按其原意,既可指被分析的实物,例如水样、气样、矿石试样、合金试样等,而在讨论分析数据处理时,“sample”又是指一组数据,是指“自总体中随机抽出的一组测量值”,而不是指被分析的实物对象。所以在分析化学中,最好用两个不同的中文名词,一个叫试样(指实物),一个叫样本(指数据)。

8. 平均值——算术平均值

样本平均值用 $\bar{x}$ 表示:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + \cdots + x_n) \quad (1.6)$$

总体平均值(简称总体均值)用 μ 表示:

$$\mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (n \rightarrow \infty) \quad (1.7)$$

以后,我们把测量值和真值的差,称为真误差, $\varepsilon = x - \mu_0$; 把测量值和总体均值的差,称为误差, $\xi = x - \mu$; 则

$$\varepsilon = x - \mu_0 = (\mu - \mu_0) + (x - \mu) = B + \xi$$

$$\text{真误差} = \text{系统误差} + \text{随机误差} \quad (1.8)$$

前面说过,准确度是在一定精度下多次测量的平均值与真值相符的程度,故准确度和系统误差有关。在排除了系统误差的前提下,作无限次测量求得的总体均值 μ , 就是被测之量的真值 μ_0 。而统计处理,则主要是处理随机误差。

我们把测量值和样本平均值的差数,称为偏差, $d = x - \bar{x}$ 。很明显, ε , ξ , d 三者之间的含义,以及 μ_0 , μ 和 $\bar{x}$ 三者之间的含义是有一定差别的。

在测量中,真值 μ_0 实际上是得不到的;另一方面,任何测量,实际上也不可能进行无限多次,所以总体均值 μ 也不是实际测量出来的,但在统计中,可以对 μ 作估计,称为总体均值的估计量,记作 $\hat{\mu}$ 。样本平均值 $\bar{x}$ 通常是总体均值 μ 的最佳估计量。然后再用实验的方法,测量并判断偏倚(系统误差)的大小,进行校正,才能对真值 μ_0 作出估计。

9. 中位数 $\tilde{x}$

把一组数据按从小到大排列后,当样本容量 n 为奇数时,排在正中间的那个测量值是中位数;若 n 为偶数,中位数是中间两个测量值的平均数。中位数(与平均值相比)受极端值的影响较小。

10. 差方和 Q

测量值对平均值的偏差的平方的加和,叫差方和,

$$Q = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (1.9)$$

也有把 Q 称为离差平方和,或平方和的。

11. 自由度 f

差方和中独立项的数目,叫自由度 f 。

当量自由度则是指与自由度相当的一个数值,记作 ϕ 。

12. 方差