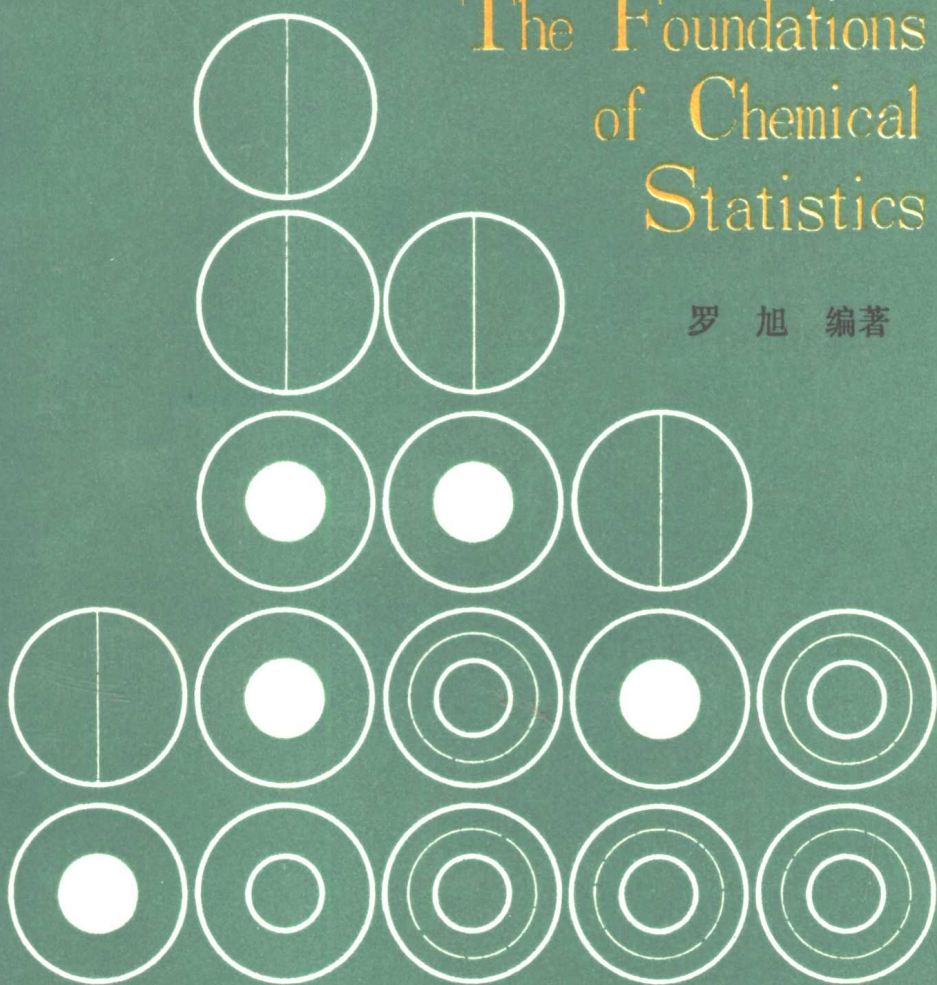


The Foundations of Chemical Statistics

罗 旭 编著



化学统计学基础

化学统计学基础

罗 旭 编著

辽 宁 人 民 出 版 社

1985年·沈阳

化学统计学基础
Huaxue Tongjixue jichu

罗 旭 编著

辽宁人民出版社出版 辽宁省新华书店发行
(沈阳市南京街6段1里2号) 七二一二厂印刷

字数: 340,000 开本: $850 \times 1168^{1/32}$
印张: $13 \frac{5}{8}$ 插页: 2 印数: 1—6,700
1985年6月第1版 1985年6月第1次印刷

责任编辑: 王常珠 封面设计: 赵多良

统一书号: 7090·284 定价: 2.55元

前 言

化学工作者和其他科学工作者一样，在生产和科学研究中经常遇到一类所谓随机现象，必须运用统计方法，才能揭露其中隐藏的规律性。然而，数理统计课从未纳入化学专业的教学计划，现有的数理统计书又很少从这个专业的实际出发。因此，迫切需要有一本适合化学工作者学习的应用数理统计的入门书。本书就是适应这个需要编写的。它系统地介绍了如何应用统计方法解决化学提出的各种有关问题，通过自修，读者可以打下良好的化学统计学基础。

全书共有十三章，大致可以分成三部分：第一部分（一至三章）主要介绍与概率分布有关的基本概念和标准模型；第二部分（四至十章）讨论如何从样本的特性推断总体的信息；第三部分（十一至十三章）主要是介绍方差分析和一些有关的统计方法。

要把统计方法正确地应用于化学实践，必须对化学提出的问题和统计方法所根据的数学原理都有足够的了解。因此，书中对许多基本公式的推导及其实际意义也作了详细的阐述，并以搜集的各种化学问题（主要是分析化学问题）说明其应用。为了节省篇幅，对一些比较特殊和复杂的公式论述从略，只在脚注中征引了针对性的文献，供有兴趣的读者参考。一般的参考书和综述文献、进行显著性检验所用的各种概率分布表以及一些其他统计用表，也一并列在书末。

FB82/24

本书在编写过程中得到许多同志的鼓励。夏侯宗熙同志审阅了初稿，提出宝贵意见；何春馥、王玺两同志校对了修改稿；邹善卿同志审阅了清稿，提出有益的意见。在此深表谢意。

限于水平，书中的缺点、错误是难免的，望批评指正。

罗 旭

1982年6月于沈阳药学院

目 录

第一章 几个有关的基本概念	1
§1.1 引言	1
§1.2 误差及其种类	2
§1.3 准确与精密、精度	6
§1.4 随机事件、频率和概率	8
§1.5 随机事件的频率分布与概率分布	9
§1.6 总体与样本	15
§1.7 统计特征数	17
§1.8 编码变换	28
第二章 观测误差对计算结果的影响	33
——误差叠加原理	
§2.1 可定误差的叠加	34
§2.2 不可定误差的叠加	35
2.2.1 极值误差法	35
2.2.2 标准差法	52
§2.3 有效数字与计算规则	57
2.3.1 有效数字	57
2.3.2 计算规则	58
第三章 几种常见的概率分布	66
§3.1 离散型随机变量	66

3.1.1 概率分布	66
3.1.2 二项分布	69
3.1.3 泊松分布	79
§3.2 连续型随机变量	86
3.2.1 概率积分	86
3.2.2 正态分布	90
3.2.3 正态分布与二项分布和泊松分布的关系	102
3.2.4 对数正态分布	105
第四章 均值的置信限	108
§4.1 样本均值的分布	109
§4.2 σ 已知时总体均值的置信限	114
§4.3 用样本方差估计总体方差	115
§4.4 σ 未知时总体均值的置信限	116
§4.5 t 分布与正态分布的关系	119
§4.6 计数观测值的置信限	121
第五章 显著性检验 I	123
—— u 检验与 t 检验	
§5.1 问题的提出	123
§5.2 σ 已知时原假设 $\mu = \mu_0$ 的检验	126
§5.3 σ 未知时原假设 $\mu = \mu_0$ 的检验	130
§5.4 成对观测的 t 检验	132
§5.5 σ 已知时两个样本均值的比较	134
§5.6 σ 未知时两个样本均值的比较	137
§5.7 均值差的置信限	142
§5.8 比率差的检验	143
5.8.1 观测比率与假设比率差的检验	143
5.8.2 两个观测比率差的检验	145
§5.9 第一类错误与第二类错误	147

§5.10 传统方法与贝叶斯方法	151
§5.11 关于选用哪一种显著性检验的问题	152
第六章 显著性检验 I	154
—— F 检验、 χ^2 检验和逸出值的检验	
§6.1 单侧检验与双侧检验	154
§6.2 方差比 F	157
§6.3 单侧 F 检验	162
§6.4 双侧 F 检验	164
§6.5 用方差比 F 推断发生严重偶然误差的观测环节	167
§6.6 用方差比 F 确定 σ^2 的置信限	171
§6.7 χ^2 分布	172
§6.8 χ^2 与 J^2 的样本分布	174
§6.9 用 χ^2 确定 σ^2 的置信限	176
§6.10 用 χ^2 检验 σ^2 的齐性	177
——Bartlett 检验法	
§6.11 拟合优度的 χ^2 检验	179
§6.12 列联表	187
§6.13 2×2 表	193
§6.14 逸出值的检验	195
6.14.1 Grubbs 准则	196
6.14.2 Chauvenet 准则	198
6.14.3 Q 检验	199
第七章 非参数 (不计分布) 检验	201
§7.1 符号检验	201
§7.2 匹配对的 Wilcoxon 添号秩次检验	204
§7.3 Mann-Wihtney 检验	208

§7.4 游程检验	214
§7.5 优缺点	216
第八章 质量控制	218
§8.1 控制图	218
§8.2 工艺能力指数	229
§8.3 平均连长	232
§8.4 累积表	233
§8.5 V形判定尺	236
第九章 方差分析	238
§9.1 单因素方差分析	238
9.1.1 变差平方和的加和性	238
9.1.2 分组因素及其效应的确定	242
9.1.3 显著差异所在均值的推断	248
§9.2 多因素方差分析	254
9.2.1 双因素交叉分组试验的方差分析	256
9.2.2 系统分组试验的方差分析	277
9.2.3 计算平方和、自由度和期望方差的规则	282
9.2.4 混合分组试验的方差分析	289
§9.3 几点补充	299
9.3.1 丢失数据的弥补	299
9.3.2 关于背离方差分析前提的问题	301
第十章 取 样	304
§10.1 计量取样	305
10.1.1 取样误差	305
10.1.2 取样误差与分析误差的方差分析	306
10.1.3 取样重量	312
10.1.4 取样方案	318
——分层取样与简单随机取样	

10·1·5	取样步骤	321
§10·2	计数抽样	323
10·2·1	工作特性曲线与一次抽样方案	323
10·2·2	两次抽样方案	327
10·2·3	序贯抽样方案	330
10·2·4	与显著性检验的类似性	332
第十一章 相关		334
§11·1	散布图	334
§11·2	相关系数	335
§11·3	计算相关系数的替换公式	340
§11·4	双变量频数表	341
§11·5	对相关系数的解释	344
§11·6	等级相关	348
第十二章 回 归		352
§12·1	回归直线	352
§12·2	假定与模型	367
§12·3	线性回归的方差分析	368
§12·4	回归直线的稳定性	373
12·4·1	斜率 b 的置信区间	373
12·4·2	截距 a 的置信区间	376
12·4·3	观测值 y 的置信区间	377
12·4·4	回归估计 x_0 的置信区间	379
§12·5	对回归直线的解释	382
§12·6	多元回归与曲线回归	384
§12·7	相关与回归的区别	389
§12·8	实验数据的标绘	390

第十三章 正交试验393

——分析方法的建立

§13·1 多因素试验393

——干扰物质的确定

§13·2 正交试验395

——分析条件的优选

13·2·1 正交表396

13·2·2 如何利用正交表安排多因素试验398

13·2·3 正交试验的方差分析405

§13·3 精密度和最小测定量的估计408

§13·4 系统误差的确定410

§13·5 在常规分析中的考验413

编 后 记415

参考文献416

附 录419

表1 正态概率积分419

表2 标准正态分布的百分数420

表3 t 分布的百分数421

表4 F 分布的百分数422

表5 χ^2 分布的百分数424

表6 相关系数425

表7 Duncan检验的临界值426

表8 随机数表428

第一章 几个有关的基本概念

§ 1.1 引言

十九世纪末和二十世纪初,在概率论的基础上,结合生物学和经济学研究的需要,发展起一门在生产和科学研究中有广泛应用的科学——数理统计。五十年代,数理统计在农业、医学、机械和仪器制造、化学工业以及冶金学等科学技术领域应用得已很广泛。以后,在化学领域里出现了数理统计在化学(主要是分析化学)中应用的许多专著^[1,2]。一些著者在化学分析教科书和工业化学大全书中,对数理统计在化学中的应用,也有很好的论述^[3,4]。

数理统计是一门研究广泛存在于自然界和人类社会的随机现象规律性的科学。正象生物统计学(Biometrics)和经济统计学(Econometrics)成为数理统计的分支一样,数理统计在应用于解决化学问题的过程中,也逐渐形成了一些特点,成为数理统计的一个新分支——化学统计学(Chemometrics)。它的任务是应用、发展统计方法和其他数学方法,以从化学测量中得到有用的化学信息^{*}。

然而为了得到可靠的化学信息,就必须进行准确的测量。测量是人们用仪器求出系统(所研究的对象)用数量表示的某种性质。在化学分析^{**}中,这些性质是指重量、体积、透光

* J. Chem. Infor. & Comp. Sci., 15, 201 (1975).

** 在本书中,化学分析是指对物质化学组成的分析,是按分析对象定义的,是分析化学的同义语,而不是指分析所用的方法是化学的,即以物质在化学反应中的计量关系为根据的。Sandell等认为化学分析与分析化学有一些区别^[20]。关于近代分析化学的目的和方法,可参阅Yurii A. Zolotov, Z. analyt. Chem., 300, 14 (1980).

率、溶液的 pH 值、记录纸上色谱峰的面积等。化学分析的误差来源于人、仪器和化学系统。它们对分析结果影响的大小，视分析方法、样品的组成和一些其他因素而异。分析方法的制定、选择和测量前的取样、分离，对化学分析的误差常有决定性的影响。

§ 1.2 误差及其种类

测量的数据经常受偶然因素的影响而变化。例如，一个化验员每日所化验的样品数、用盖革-弥勒计数器计数的某种放射性物质单位时间里放出的 α 质点数、紫外分光光度计所用氢灯的寿命、滴定等份酸溶液所消耗的标准碱溶液的体积，在重复测量时，结果往往不同。这种受偶然因素影响而变化的量，统计工作者称为随机变量。数据发生变化的原因，可以全部或部分地归于测量误差，有些则是由变量固有的性质所决定的。

仔细考虑上述四个例子就能发现，这四个变量属于两种类型。样品数和 α 质点数是离散型的，而氢灯的寿命和标准碱溶液的体积是连续型的。前者只能是整数，可以计数得绝对准确；而后者由于是连续型的，测量就会有误差。计数的数据和测量的数据统称为观测值。

误差是观测值与真值之差。观测值比真值大，误差为正；观测值比真值小，误差为负。严格地讲，不知道一个量的真值，就不能确定观测值的误差。但这个困难并非不能克服。我们可以把某一误差很小的观测值作为“真值”。例如，在定量化学分析中把标准样品（由最有经验的人，用最可靠的方法，准确地测定了组分含量的样品）或纯净物质的组分含量当作没有误差。在用纯净物质时，认为其中所含元素或基团的量与其化学式相当。这样，我们就可以把测得的组分含量与公认的“真值”之差，作为各该定量化学分析的误差，以衡量某一分

析方法的准确度、某一化验室的水平或某一化验员技术的优劣。

误差按其性质可分为系统误差和偶然误差两类。

1.2.1 系统误差

系统误差是由确定原因引起的误差，也称可定误差。在多数情况下，系统误差可由对分析方法有透彻理解的人加以纠正而消除，“可定”的意义就在于此。例如，容量分析中的副反应，重量分析中的共沉淀（也是一种副反应），砝码、滴定管未校准，pH 测定中基准物不纯，容量分析所用的基准物未在规定的温度烘干，都是造成系统误差的原因。

系统误差按其来源可分为方法误差、仪器和试剂误差、操作误差三种。方法误差来源于分析方法未能从数量上准确地反映化学系统的有关性质；仪器和试剂误差是由于它们不合规格；操作误差是由于分析工作者操作不正规。有时，某一误差的来源不能归于上述误差中的哪一种。例如，称量一种吸湿性较强的物质所发生的误差，就要涉及上述三种误差，而且也与环境有关。如果分析方法避免了对吸湿物质的称量，使用的天平自动化程度高、分析工作者操作熟练，因而称量需要的时间短，空气的湿度又小，就可以减免称量中的吸湿误差。

系统误差按其出现的规律可分为恒差、比例误差和服从其他函数规律的误差。恒差在多次观测的结果中保持不变，在化学分析中与样品的重量无关。由恒差造成的测定结果的相对误差，随着被测组分含量的增大而减小。例如，指示剂空白（即无被测组分时使指示剂变色所需的标准溶液的体积）是容量分析中的一种恒差。如果它是 0.05ml，则滴定被测组分消耗了 5ml 标准溶液，相对误差为 1%；消耗了 25ml 标准溶液，相对误差就只有 0.2%。另一种误差随着样品重量的增大而成比例地增大，但相对误差保持不变。这种误差称为比例误差。

有时误差虽随着样品重量的增大而增大，但不成比例。有人把这样的误差也叫“比例误差”，但要知道这样的误差与真正的比例误差是有区别的。文献* 中的实验给出两组数据（见表1.1），常被引来说明恒差和比例误差的区别。所述重量法测定明矾中铝含量的实验是这样进行的：将称出的明矾溶于水，加入一定量的氯化铵，滴加氨水使溶液对甲基红微呈碱性，然后将析出的氢氧化铝沉淀过滤，洗净，灼烧成氧化铝称量。第一组数据是用陈放氨水作沉淀剂得到的。这一组数据说明，测定的绝对误差（第四栏）几乎是恒定的。误差是由陈放氨水中的硅酸与氢氧化铝共沉淀造成的。由于在几次测定中所用氨水的体积相同，其中所含硅酸的量也相同，而硅酸又都是近于完全地被氢氧化铝共沉淀，所以发生了恒差。第二组数据是用新蒸馏的氨水作沉淀剂得到的。误差是由于灼烧后的氧化铝仍存在水分，沉淀的重量愈大，保留的水分愈多，但保留的水分相

表1.1 恒差与比例误差的区别

所取的 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (g)		实际得到的 Al_2O_3 (g)	应得到的 Al_2O_3 (g)	绝对误差 (g)	相对误差 (‰)
陈放氨水	1.0000	0.1288	0.1077	+0.0211	+196
	2.0000	0.2384	0.2154	+0.0230	+107
	3.0000	0.3489	0.3231	+0.0258	+80
	4.0000	0.4588	0.4308	+0.0280	+65
	空 白	0.0000	0.0000	0.0000	0
新鲜氨水	1.0000	0.1087	0.1077	+0.0010	+9
	2.0000	0.2178	0.2154	+0.0024	+11
	3.0000	0.3258	0.3231	+0.0027	+8
	4.0000	0.4352	0.4308	+0.0044	+10

对于氧化铝的重量是恒定的，约为千分之十。现在可以清楚地

* A. A. Beneditti-Pichlor, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8, 373 (1936).

看出，第一组数据的误差既包括恒差，也包括比例误差，而以前者为主。这是它们的绝对误差随着所取明矾重量的增大而略有增大的原因。

1.2.2 偶然误差

偶然误差也称不可定误差，是由不确定的原因所引起、服从统计规律、具有抵偿性的误差。对一个量进行次数不多的观测，则观测值的大、小、正、负不定，似乎没有什么规律。

“偶然”和“不可定”的意义就在于此。进行多次观测就能发现，这种误差还是有规律的。一般讲来，它的规律是绝对值相同的正负误差出现的概率相同；大误差出现的概率比小误差出现的概率小。偶然误差的上述特征，是由观测中存在的许多未能充分控制的随机因素决定的。这些因素中的每一个造成的误差都不大，而且时隐时现。在一次观测中产生正误差的诸因素同时出现的机会少，因而由它们叠加起来形成的大的正误差出现的概率小；在一次观测中产生负误差的诸因素同时出现叠加成大的负误差的概率也小；正、负误差同时出现，它们完全抵偿或部分抵偿的机会多，因而小的正、负误差出现的概率大。在观测中产生偶然误差的随机因素，包括温度或其他条件的起伏、仪器性能的变化、观测人感官或心理上的波动等。

不可定误差的名称，并不意味着这种误差的不可知和不可克服。以用分析天平进行称量为例，不可定误差的来源，包括几次称量同一物体时天平匣的温度和湿度的变化、大砝码在天平盘上的位置有较大的变动、天平刀刃和刀承的接触处不同、称量人对刻度标盘或光幕分度的十分之一估计不准、存在使台面震动的原因如室外有载重汽车通过，等等。对这些因素的进一步控制，称量的偶然误差就可大为降低。我们通常是采取对称量值取均值的方法，使几次称量的偶然误差在均值中部分抵偿而降低。由于偶然误差通常是较小的，所以在观测比较粗糙的

情况下，例如在一个托盘天平上把一个物体称准至 0.1g，它们对称量的影响就表现不出来，每次称量都能得到同一称量值。

§ 1.3 准确与精密、精度

准确是指观测值与真值接近。观测值与真值愈接近，观测值的误差愈小，观测值就愈准确。有几种试验可以估计或减免定量化学分析的误差。把标准样品或纯净物质作为样品，以所用的方法对它进行定量分析，通过比较分析结果与标准样品或纯净物质中被测组分的含量，就可以估计分析误差。这种分析称为对照分析，通常叫对照试验。用纯净物质作样品进行对照分析，不如用标准样品好，因为纯净物质中不存在样品中的非被测组分，情况和实际样品不同。在没有标准样品又不宜用纯净物质进行对照分析时，可以用独立方法（原理和操作截然不同的方法）对同一样品进行分析。如果用几个偶然误差相近的独立方法测定同一样品中的同一组分得到很接近（在显著性检验中称为“不存在显著差异”）的结果，则这几种方法就都是准确的。因为用原理和操作截然不同的方法分析同一样品发生符号和大小相同的系统误差，可能性是很小的。也可以往样品中加入含已知量被测组分的纯净物质，用同一方法进行分析，由分析结果中被测组分的增大值与加入量之比即回收率估计分析误差。这样的分析称为回收分析，通常叫回收试验。还可以用空白代替样品，用同一方法进行分析，把空白值从分析结果中减去以减小后者的误差。这样的分析称为空白分析，通常叫空白试验。

精密是指一组观测值彼此符合。观测值彼此愈符合，观测值的偏差愈小，观测就愈精密。但观测精密并不能说明观测值与真值的关系。精密的观测不一定是准确的，因为引起观测值远离真值的误差，会对一系列的观测发生相同的影响，因而无损于它们的精密。系统误差使观测不准确，但对它的精密是