

化学用数理统计手册

〔美〕 E.L. 鲍尔 著

-051

化学工业出版社

化学用数理统计手册

〔美〕 E.L. 鲍尔 著

王 铮 邓时俊 译

化学工业出版社

本书是以化学工作者为对象的数理统计手册，特点是简明扼要，很少涉及高深的数学理论，切合实用。

内容包括基本原理、平均值、实验设计和方差分析、两个平均值的比较、相关变数、抽样、控制图、常规分析的控制等。书中举出不少计算实例，步骤清楚，算法简单，易于掌握和应用。

本书可供从事化学、化工、医药等与化学有关的科研、生产、检验等人员使用，对高等学校有关专业的教师和学生亦有参考价值。

Edward L. Bauer
A STATISTICAL MANUAL FOR CHEMISTS

Second Edition
Academic Press, Inc. 1971

化学用数理统计手册

王 铮 邓时俊 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $5^{5/8}$ 字数121千字印数1-16,400

1983年1月北京第1版1983年1月北京第1次印刷

统一书号15063·3463定价0.60元

译 序

数理统计是一门发展很快的学科，广泛应用于各个领域。本书是数理统计在化学、化工、医药等方面应用的一本简明手册。由于国内还没有这方面的专著，所以我们翻译了这本书。

本书的特点是偏重介绍计算方法，不做过多的数学推导。通过一些简明的例子，使化学工作者易于掌握和应用，以便尽快地把数理统计方法用于实验工作中去。

由于作者在理论方面叙述很少，并有意识地省略了一些内容，所以书中有些叙述过简之处。我们对此仍忠于原书没有做过多的增补或修正，仅对个别问题及明显的笔误进行了更动。

译稿完成后，北京市中药研究所郑启栋总工程师、中央气象局研究院曹鸿兴、陈国范同志、中国科学院系统所统计数学室冯士雍同志均参加审校，在此深致谢意。

限于我们的水平，可能有错误和不当之处，敬请读者批评指正。

译者 1981年7月

第 一 版 序^①

本书是为从事实验、测定和处理数据的化学工作者写的。通过和我的同事们的交谈使我确信，只有极少的化学工作者能够借助统计学方法的帮助而做到：（1）实验工作最经济；（2）从测定数据中得到最多的结论；（3）实验结果最精密、最准确。不少人感到，统计学不是学起来太复杂就是使用起来太费时间。我的目的就是提供化学工作者一个既简单而又快速地分析数据的方法。

本书的目的是介绍一些统计学的基本内容和方法。它不是统计学方法的全集，而是化学工作者的一本手册。全书所用的快速计算方法只需加、减和使用计算尺即可。统计学理论的讨论保留很少，因为我相信很多化学工作者害怕积分的运算，就像很多数学工作者畏惧结构式一样。

为了手册的简明和初学者易于理解，有必要省略一些有用但又容易使人迷惑的方法。我希望这本手册成为统计学初学者入门的书，读者掌握了基本原理后，为了深造，可以逐步掌握一些较复杂的方法。在每一章后面，读者可以找到参考文献，其中有些是书中没有引用过的。这些文献可供进一步研究用。（下略）

① 第二版序已删去。

符 号 表

读者经常会遇到一些易于混淆的专业术语。在数理统计术语方面更是如此，不同的作者使用不同的符号。除了第六章使用的控制图符号外，下表列出了本书使用的符号和定义。

符号	定 义
a	回归线的截距
A	是一系数，用它乘以极差即得平均值的置信限
AD	平均偏差
α	造成第一类错误的风险
β	造成第二类错误的风险
b	回归线的斜率
c_1, c_2	把极差转化为标准差的无偏估计量的系数
CL	平均值的置信限
d	把平均极差变成标准差的系数
df	自由度
f	等价自由度
F	方差比检验的临界值
I	与极差相乘即可得到个别测量值的容许区间的系数
k	系列观测的组数
L	用极差代替单样本 t 检验的临界值
M	用极差代替双样本 t 检验的临界值
μ	总体均值 (真值)
n	样本大小或一组的观测值的个数

续表

符号	定 义
N	即 kn , 观测值的总数
p_1	可接受批的废品率
p_2	不能接受批的废品率
q	t 分布化极差的临界值
R	极差——一组观测值中最大值和最小值的差
$\overline{R}$	平均极差
s	样本标准差
s_d	差异的标准差
$s_{\bar{x}}$	平均值的标准差 $\left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)$
σ	总体标准差
σ^2	总体方差
Σ	总和
t	t 检验的临界值
V	样本方差
X	测量值 (观测值) 或回归中的自变数
$\overline{X}$	测量值 (观测值) 的平均值
$\overline{\overline{X}}$	总平均值
Y	回归中的因变数

目 录

译序

第一版序

符号表

第一章 基本原理	1
1.1 引言	1
1.2 实验误差	2
1.3 平均值	2
1.4 正态分布	3
1.5 t 分布	5
1.6 准确度和精密度	6
1.7 平均偏差	7
1.8 方差和标准差	8
1.9 极差	9
参考文献	11
第二章 平均值	12
2.1 重复	12
2.2 置信限	13
2.3 置信度	14
2.4 置信限的说明	14
2.5 置信限的计算	15
2.6 从极差计算大组数据的置信限	18
2.7 容许限	20
2.8 无效测量	20
2.9 推导和证明	21

参考文献	24
第三章 实验设计与方差分析	25
3.1 实验设计	25
3.2 实验设计术语——“处理”的意义	27
3.3 显著性检验	27
3.4 方差分析	29
3.5 区组设计：一种方式分组	29
3.6 区组设计：两种方式分组	33
3.7 方差分析模型	39
3.8 方差分量	40
3.9 期望均方（EMS）分量的计算步骤	41
3.10 拉丁方	43
3.11 析因实验	46
3.12 成套析因实验	52
第四章 两个平均值的比较	56
4.1 t 检验	56
4.2 t 检验的应用	57
4.3 代用 t 检验	61
4.4 代用 t 检验的应用	62
第五章 利用极差的方差分析	65
5.1 引言	65
5.2 区组设计：一种方式分组	66
5.3 区组设计：两种方式分组	68
5.4 交互作用	71
5.5 拉丁方设计	74
5.6 析因实验	77
参考文献	86
第六章 控制图	87
6.1 引言	87
6.2 专用术语	87

6.3	控制图的理论	87
6.4	控制限	89
6.5	平均值图	89
6.6	极差图 (或标准差图)	89
6.7	小组	89
6.8	控制限的计算	90
6.9	控制限的意义	91
6.10	游程	92
6.11	控制图表的制作	92
6.12	控制图的缺陷	96
	参考文献	98
第七章	相关变数	99
7.1	直线回归	99
7.2	回归的实验室应用	100
7.3	简化的方法	105
7.4	当 X_0 不等于 σX_1 时的简化法	108
7.5	比色分析	108
7.6	X 的置信限	114
7.7	非线性函数	115
	参考文献	118
第八章	抽样	119
8.1	样本和总体	119
8.2	抽样理论	121
8.3	样本大小	123
8.4	计数抽样	124
8.5	计量抽样	125
8.6	方差分量的应用	126
8.7	基于正态分布的计量抽样方案	129
	参考文献	132
第九章	常规分析的控制	133

9.1	常规分析的问题	133
9.2	离群数据的检验	134
9.3	分析的精密度	135
9.4	分析者间的差异	136
9.5	准确度	137
9.6	旋光测定的精密度	138
9.7	比色分析的精密度	139
9.8	减少样本大小	140
9.9	严守规格	143
9.10	分析实验室的控制图表	144
9.11	各实验室的研究结果比较	144
	参考文献	149
附录		150

第一章 基本原理

1.1 引言

我们运用数字有两种方式：一种是查点物体的件数，另一种是标明测量值的大小。如果我们数一下第一句话中的字数，就得出是三十三个字。无论谁去数，什么时候数，也不管怎样数，都可以准确地得到是三十三个字。这是用数字来查点物体件数的一个例子。它是不随时间或测量方法而改变的一个绝对数值。

通常化学工作者对计件数据不像对测量数据那么感兴趣。对他们来说，重要的资料不是来自查点物体的件数，而是来自称量、读滴定管、测量体积和记录仪器读数。所有这些操作都要进行测量，而所有的测量都包含着不可靠的部分。

例如，讨论一下分光光度分析中读取吸收度的情况。标准方法是在吸收度为0.43附近读数误差最小。在这一区域，常用的分光光度计的刻度间隔是0.01。分析者需要在0.43和0.44之间内插一个值，以便读到仪器最小刻度的十分之一，也就是0.001。这样就要在每一次的读数中引入一个可疑值。例如，一种溶液的真正吸收度是0.435，而他在仪器标度上读为0.436，这样就有0.23%的相对误差；如果他读的是0.433或0.437，那么相对误差就是0.46%。

1.2 实 验 误 差

在分析化学书中把误差分为确定误差和不确定误差两类^①。确定误差是一经发现就可以避免的误差。这种类型的误差是由于以下原因而引起的：

- (1) 玻璃仪器或其它仪器未校准或试剂标定不当；
- (2) 人为的误差，如分析者错误判断颜色变化的倾向；
- (3) 偏见；
- (4) 方法的恒定误差。

确定误差使测量有了偏差。例如，分析工作者站在刻度线的一侧读数时，就会因视差而使结果全都偏高或偏低。

不确定误差是不能消除的，它们必然存在于测量数据之中。比如，内插读数的微小误差是不确定误差。分析工作者并不知道它们的大小，也不知道是正的还是负的。这些不确定误差称之为“实验误差”。它影响所有化学测量的精密度，因此，我们力求把它限制在最小范围内。

为了减小实验误差，最普通的方法是对同一样品进行一系列的测量，并取其平均值。

1.3 平 均 值

平均值等于测量值的和除以测量值的个数：

$$\bar{X} = (X_1 + X_2 + X_3 + \cdots + X_n) / n \quad (1.1)$$

从上式可看出以下两点：

① 确定误差通常也称为系统误差，不确定误差即下文提到的实验误差，也称为随机误差。——译注

(1) 平均值是一种中心趋势的度量, 测量值距平均值的偏差之和是零;

(2) 由于它包括多次的测量, 因此它不是一个绝对不变的数值。

平均值的可靠性取决于所得数值的范围, 16是 0 和 32 的平均值, 它也是 15 和 17 的平均值。作为 0 和 32 的平均值, 我们不大相信或者根本不相信它的正确性; 作为 15 和 17 的平均值, 我们能肯定它是真值的一个较好的估计量。在这两种情况下, 我们都感到确定平均值的真实性, 不像确定本章第一句话有三十三个字那样肯定。

当化学工作者计算平均值时, 正是运用了数理统计方法。他是利用这样一个事实而直觉地应用了概率定律, 这就是使较小误差出现的机会多于较大误差, 其结果是正负误差彼此抵消, 使得平均值成为与真值较吻合的估计量。

在本书中给数学上的概率下一个使所有统计学家都满意的确切定义是很困难的。我们的目的仅在于说明它, 而不是要下定义。概率可以解释为“在一个长时期或长系列中的所期望的频率”。

对数理统计学家来说, “长时期或长系列”表示各种分布的大量数据。

1.4 正 态 分 布

假设一个分析工作者对同一溶液的吸光度进行多次测量(比如说 1000 次), 把测量值对其所出现的频数作图。将发现测量值是以铃形分布的, 大多数测量值在中心, 在中心两边以相等的递降频数分布。这样的数据分布就像图 1.1 的曲线 a。这就是高斯 (Gauss) 分布曲线, 或称正态分布曲线。

它是对同一样品进行大量观测所得的 频率 的 理论分布。因此，它是期望频率（概率）的描绘。

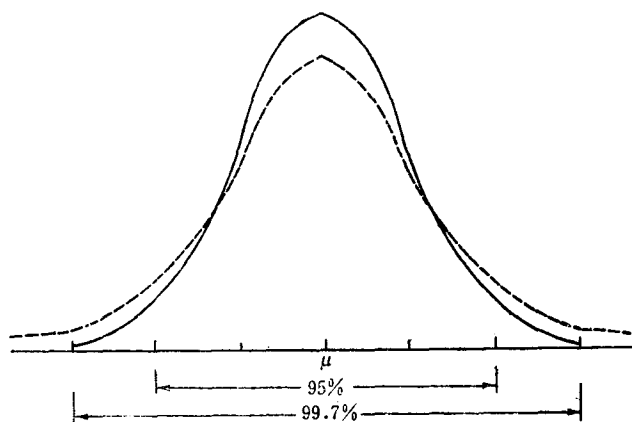


图 1.1 曲线a (实线): 正态分布曲线
曲线b (虚线): t分布曲线

这条曲线对数理统计工作很有价值，它有以下两个重要性质：

(1) 它完全可以用均值 (μ) 和标准差 (σ) 来描绘，均值确定了曲线中心在 x 轴上的位置，而标准差则表示曲线沿着 x 轴的散布。

$$\sigma = [\sum (X - \mu)^2 / n]^{1/2} \quad (1.2)$$

(2) 完全确定了数据的频数分布。例如，95%的测量值都在 $\mu - 1.96\sigma$ 和 $\mu + 1.96\sigma$ 之间，而在 $\mu \pm 3\sigma$ 的散布范围内将包括99.7%的测量值。

这表明分析工作者所测的1000个吸收度读数中，可以期望有50个在 $\mu \pm 1.96\sigma$ 的界限之外，而只有3个在 $\mu \pm 3\sigma$ 范围之外。

从实用观点来看,反过来用这一点是重要的。如果分析工作者测定一种溶液的吸收度是0.435,并已知 $\sigma = 0.005$ 。那么在0.425~0.445范围之外的读数每100次才可能出现5次,因此这样的读数是可疑的。这个观点就是显著性检验的基础。

1.5 t 分 布

正态分布的理论是从大量的数据中引出的,当然不适用于少量的观测数据。在实验室里,我们不可能进行大量的观测,这样,以正态分布为基础的统计检验会使实验工作者得出错误的结论。爱尔兰化学家戈塞特(W. S. Gosset)发现了这一事实。在1908年,他用“Student”的笔名发表了一篇文章,题目是“平均值的概率误差”⁽¹⁾。他一方面从理论考虑,另一方面抽取一些小的随机样本,导出了来自正态分布的小样本的平均值的理论分布。

如果不用大样本,就不能知道真正的标准差 σ 和真正的总体均值 μ 。但是我们可以用样本的标准差 s 来代替 σ 。当这样做的时候,必须使用一个不依赖于 σ 的新的分布。这就是戈塞特引入的称为“Student t”的概念。

$$t = (\bar{X} - \mu) / s_{\bar{x}} \quad (1.3)$$

Student证明了t的分布仅仅依赖于样本大小(n)。图1.1的曲线b(虚线)表明了t分布与正态分布的关系。

t分布曲线比正态分布曲线扁平,但是当样本大小增大时就接近正态分布曲线,当n接近无限大时,t分布曲线就变得和正态分布曲线相同了。实际上,当样本大小超过30时,我们通常使用正态分布。

了解t分布的概念是很必要的,因为它是所有对小样本

的两个平均值进行比较的这类显著性检验的基础。

1.6 准确度和精密度

准确度可以定义为测量的正确性。

如果 $\mu = \text{真值}$

$X = \text{实验值}$

$E = \text{误差}$

则 $\mu = X \pm E$

在化学工作中， μ 常常是未知的，因此，必须从 $X \pm E$ 来估量。如果 E 是零，那末 $\mu = X$ ，则测量是准确的。

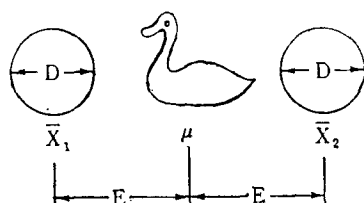


图 1.2

精密度是测量的重现性的量度。“精密度”和“准确度”这两个术语有时被混淆了。它们不是同义词，在图 1.2 中可以说明这一点。一个猎人用双筒猎枪打鸭子，结果如图

所示。双筒枪射击得很精密（命中点集中），但目标不准确，鸭子就飞走了。

真值是 μ ——鸭子。子弹爆炸的最大分布范围为 D ，其平均值为 $\bar{X}_1$ 和 $\bar{X}_2$ ，它们代表了射击的重现性，也就是精密度的量度。 $\bar{X}_1$ 或 $\bar{X}_2$ 到 μ 的距离为 E ，它是准确度的量度。只有当 E 相对于 D 而言很小时，就是既精密而又准确了。如果 D 是 10 英尺，猎人打在 $E - D/2 = 5$ 英尺处就打不中鸭子。如果 E 是 5 英尺，他就有一顿鸭子肉吃了。

很多数理统计方法都是测量精密度而不是准确度。但是数理统计方法对于准确度的测量是不可缺少的，因为在评估