

分析化学手册

〔美〕 J.A.迪安 主编



科学出版社

www.sciencep.com

第 20 章 化学分析中的统计学

20.1 概述	20.2
20.1.1 定量分析中的误差	20.2
20.1.2 数据组的表达	20.2
20.2 测量值的正态分布	20.3
图 20.1 正态分布曲线	20.4
表 20.1a 正态分布曲线中与 z 值相应的纵坐标(Y)	20.5
表 20.1b 从 0 到 z 正态分布曲线下的面积	20.6
20.3 以标准偏差量度离中趋势	20.7
20.4 理论分布与显著性检验	20.8
20.4.1 学生氏分布与 t 检验	20.8
表 20.2 学生氏 t 分布的百分数	20.9
20.4.2 总体均值的假设检验	20.10
20.4.3 卡方(χ^2)分布	20.12
表 20.3 χ^2 分布的百分数	20.12
20.4.4 F 统计	20.14
表 20.4 F 分布	20.15
20.5 曲线拟合	20.17
20.5.1 最小二乘与最佳拟合曲线	20.17
20.5.2 最佳拟合曲线的斜率与截距的误差	20.19
20.6 控制图	20.21
参考书目	20.22
参考文献	20.22

20.1 概 述

任何科学研究中的观测均具有一定的不确定性,故往往不能测定分析物中某些特殊组分浓度的准确值.因此,假设准确值的存在是合理的,且评价此准确值可能存在的范围也是重要的.必须知道统计方法是与实验的设计和数据的评价有关.统计方法既不能检测也不能评价恒定误差(偏差),不确定度的检测与消除是分析问题.尽管如此,统计方法非常有助于决定是否存在不确定度,以及指出何时实验步骤的改进已经降低了此不确定度.

通过统计方法指导下的合理的实验设计,可以比经典方法更有效地了解实验变量的影响.经典方法只改变所有变量中的一个,保持其他变量恒定,依次系统研究每一个变量.研究数据的趋势,可追踪非随机误差的来源.

20.1.1 定量分析中的误差

误差可分为两类.第一类是可测误差,即系统误差,是由确定的或未确定的原因引起的.系统误差的特点在于不定向性,其数值在样品之间可以恒定,可以与样品量成比例,或以更复杂的方式变化.由于称量一种吸湿性样品引起的误差就是系统误差的实例.此误差总是正误差,其随样品量的增加而增大,且随称量所需要的时间、湿度及温度而变化.由于沉淀的溶解损失造成的误差是负系统误差.

第二类是不可测误差,即随机误差,是由不可控制的因素所造成的.随机误差使得测定结果偏高或偏低.小的随机误差比大的随机误差出现的可能性大得多.如果观测是粗略的,显示不出随机误差的存在,每次的观测可能得到同样的结果,但实际结果的精密度并不高.若干细致的观测,虽然带有随机误差,但其平均值具有更高的精密度.

再现性是指结果的精密度.准确度是结果与真值接近的程度.系统误差导致准确度的降低,它可以或不受精密度的影响,此精密度依赖于误差是恒定的还是变化的.随机误差导致再现性的下降,但通过足够多的观测可能克服在一定范围内的离散,使得随机误差不一定影响准确度.统计处理仅适用于随机误差.

20.1.2 数据组的表达

原始数据是采集到的未经整理的观测值.平均值是对数据组具有代表性的表达值.有几种平均值的定义.最常用的是算术平均值(或简称为平均值)、中位数、众数和几何平均值.

N 个数据($x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$)的平均值为 $\bar{X}$, 定义为

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_N}{N} \quad (20.1)$$

$\bar{X}$ 是对无限大总体的未知真值 μ 的估计值. 样本方差 s^2 定义如下:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} \quad (20.2)$$

$\bar{X}$ 和 s^2 的值随样本而变化. 因此, 随着 N 的增大, $\bar{X}$ 和 s^2 的值可以越来越稳定. 对于很大的 N , $\bar{X}$ 和 s^2 的极限值就是频率分布的数值特征, 分别称为总体均值和总体方差.

按照数据的大小顺序排列, 位于中间的数据或中间数据对的算术平均值就是中位数. 中位数不受异常值的影响, 允许包括数据组中的全部数据. 对于小的数据组用中位数比用平均值更好.

数据组中出现频率最大的值是众数(最公共的值). 众数可以不存在, 或者即使存在也可能不是惟一的. 对于不太对称的单峰频率曲线, 平均值、众数与中位数之间的经验关系是:

$$\text{平均值} - \text{众数} = 3(\text{平均值} - \text{中位数}) \quad (20.3)$$

对于含有 N 个数据的数据组, 几何平均值是 N 个数据的乘积开 N 次方:

$$\sqrt[N]{x_1 x_2 x_3 \cdots x_N} \quad (20.4)$$

均方根(RMS)即数据组的二次平均值, 定义为

$$RMS = \sqrt{\bar{x}^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i^2 / N} \quad (20.5)$$

20.2 测量值的正态分布

测量值的正态分布(即误差的正态规律)是数据分析的基本出发点. 当获得大量测量数据时, 并不是所有各个独立测量值都相同且等于认可值 μ (μ 是无限大总体即整体数据的平均值), 而是由于随机误差使得各测量值分布在 μ 附近. 如果以独立测量的数值为横坐标, 不同大小测量值出现的相关频率(即概率)为纵坐标, 通过这些点画出的圆滑曲线(图 20.1), 就是正态分布曲线, 又称高斯分布曲线(也称误差曲线或概率曲线). 如果研究在真值附近的误差 $(x - \mu)$ 的分布, 就产生了误差曲线.

曲线的宽度表示测量值的精密性, 并与标准偏差相关. 连续的且在无限大的范围内的正态曲线用下列方程表示:

$$Y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \mu}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (20.6)$$

式中, σ 是无限大总体的标准偏差. 总体均值 μ 表示测定量的大小. 在某种意义上, σ 量度了分布的宽度, 也表示分散度或重复分析结果的离中趋势. 用标准变量 z 代替 $(x - \mu)/\sigma$, 则

$$Y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-(1/2)z^2} \quad (20.7)$$

标准化变量 z 只要求指定概率水平. z 以标准偏差为单位表示了测量值与总体均值的偏差. 对于 μ 的最大概率值, Y 是 0.399. 对于一个样品的重复测定, 或对不同样品进行类似的测定, 在无其他信息的情况下, 均可假设遵循正态分布.

表 20.1a 列出了相应 z 值下的纵坐标 Y . 表 20.1b 列出了从 0 到 z 值正态分布曲线下的面积, 用占总面积 1.000 的分数表示. 由图 20.1, 可看到正态分布曲线下面积的 68.27% 是在以总体均值为中心的标准偏差为 ± 1 的范围之内. 因此 31.73% 的面积在此范围以外, 且每侧为 15.86%. 总面积的 95% (确切说是 95.45%) 在 ± 2 标准偏差范围之内. 99.73% 的面积落在 ± 3 标准偏差范围之内. 通常所用的后两个面积稍有不同, 即 $\pm 1.96\sigma$ (近似 $\pm 2\sigma$) 范围内的面积是 95%, 99% 的面积在接近 $\pm 2.5\sigma$ 范围内. 由于正态分布是对称的, 故平均值恰好落在 50% 的点上.

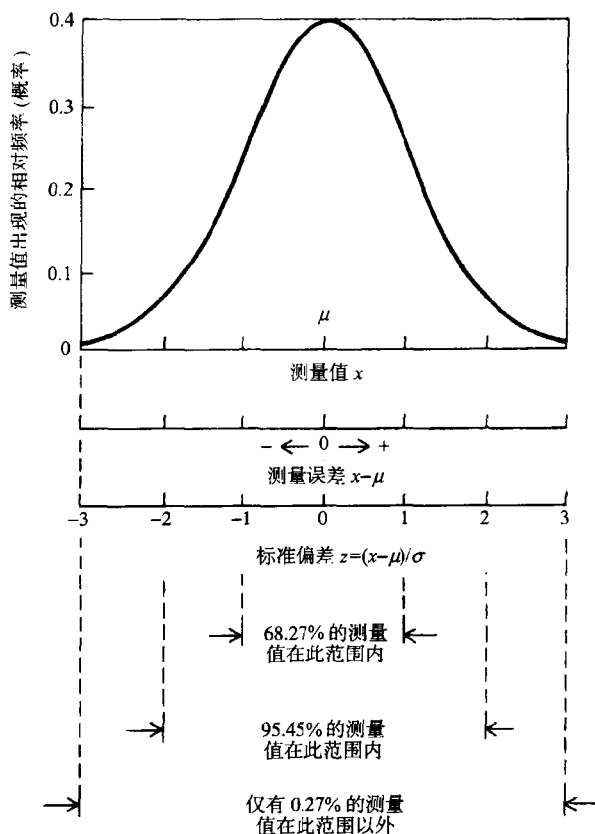


图 20.1 正态分布曲线

例 20.1 测定量的真值为 30.00, 测量方法的 σ 为 0.30. 计算与平均值的偏差为 0.45 的单次测定的概率. 即计算落在 30.00 ± 0.45 范围以外的测量结果的百分率.

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} = \frac{0.45}{0.30} = 1.5$$

由表 20.1a, 从 -1.5σ 到 $\pm 1.5\sigma$ 正态曲线下的面积是 0.866, 意味着测量值的 86.6% 将落在 30.00 ± 0.45 范围内, 测量值的 13.4% 在此范围之外. 测量值的 6.7% 将小于 29.55, 测量值的 6.7% 将大于 30.45. 实际上, 当 z 是 15 时, 其不确定性是 1. 因此 z 的值在 1.4 与 1.6 之间, 相应的曲线面积是在 84% 与 89% 之间.

例 20.2 如果 500 次测定的平均值是 151, $\sigma = 15$. 问有多少次测定的结果落在 120 与 155 之间(实际上, 指在 119.5 与 155.5 之间)?

$$z = \frac{119.5 - 151}{15} = -2.10 \quad \text{面积: } 0.482$$

$$z = \frac{155.5 - 151}{15} = 0.30 \quad \text{总面积: } \frac{0.118}{0.600}$$

$$500(0.600) = 300 \text{ 次}$$

表 20.1a 正态分布曲线中与 z 值相应的纵坐标(Y)

z	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.3989	0.3989	0.3989	0.3988	0.3986	0.3984	0.3982	0.3980	0.3977	0.3973
0.1	0.3970	0.3965	0.3961	0.3956	0.3951	0.3945	0.3939	0.3932	0.3925	0.3918
0.2	0.3910	0.3902	0.3894	0.3885	0.3876	0.3867	0.3857	0.3847	0.3836	0.3825
0.3	0.3814	0.3802	0.3790	0.3778	0.3765	0.3752	0.3739	0.3725	0.3712	0.3697
0.4	0.3683	0.3668	0.3653	0.3637	0.3621	0.3605	0.3589	0.3572	0.3555	0.3538
0.5	0.3521	0.3503	0.3485	0.3467	0.3448	0.3429	0.3410	0.3391	0.3372	0.3352
0.6	0.3332	0.3312	0.3292	0.3271	0.3251	0.3230	0.3209	0.3187	0.3166	0.3144
0.7	0.3123	0.3101	0.3079	0.3056	0.3034	0.3011	0.2989	0.2966	0.2943	0.2920
0.8	0.2897	0.2874	0.2850	0.2827	0.2803	0.2780	0.2756	0.2732	0.2709	0.2685
0.9	0.2661	0.2637	0.2613	0.2589	0.2565	0.2541	0.2516	0.2492	0.2468	0.2444
1.0	0.2420	0.2396	0.2371	0.2347	0.2323	0.2299	0.2275	0.2251	0.2227	0.2203
1.1	0.2179	0.2155	0.2131	0.2107	0.2083	0.2059	0.2036	0.2012	0.1989	0.1965
1.2	0.1942	0.1919	0.1895	0.1872	0.1849	0.1826	0.1804	0.1781	0.1758	0.1736
1.3	0.1714	0.1691	0.1669	0.1647	0.1626	0.1604	0.1582	0.1561	0.1539	0.1518
1.4	0.1497	0.1476	0.1456	0.1435	0.1415	0.1394	0.1374	0.1354	0.1334	0.1315
1.5	0.1295	0.1276	0.1257	0.1238	0.1219	0.1200	0.1182	0.1163	0.1145	0.1127
1.6	0.1109	0.1092	0.1074	0.1057	0.1040	0.1023	0.1006	0.0989	0.0973	0.0957
1.7	0.0940	0.0925	0.0909	0.0893	0.0878	0.0863	0.0848	0.0833	0.0818	0.0804
1.8	0.0790	0.0775	0.0761	0.0748	0.0734	0.0721	0.0707	0.0694	0.0681	0.0669
1.9	0.0656	0.0644	0.0632	0.0620	0.0608	0.0596	0.0584	0.0573	0.0562	0.0551
2.0	0.0540	0.0529	0.0519	0.0508	0.0498	0.0488	0.0478	0.0468	0.0459	0.0449
2.1	0.0440	0.0431	0.0422	0.0413	0.0404	0.0396	0.0387	0.0379	0.0371	0.0363

续表

z	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2.2	0.0355	0.0347	0.0339	0.0332	0.0325	0.0317	0.0310	0.0303	0.0297	0.0290
2.3	0.0283	0.0277	0.0270	0.0264	0.0258	0.0252	0.0246	0.0241	0.0235	0.0229
2.4	0.0224	0.0219	0.0213	0.0208	0.0203	0.0198	0.0194	0.0189	0.0184	0.0180
2.5	0.0175	0.0171	0.0167	0.0163	0.0158	0.0154	0.0151	0.0147	0.0143	0.0139
2.6	0.0136	0.0132	0.0129	0.0126	0.0122	0.0119	0.0116	0.0113	0.0110	0.0107
2.7	0.0104	0.0101	0.0099	0.0096	0.0093	0.0091	0.0088	0.0086	0.0084	0.0081
2.8	0.0079	0.0077	0.0075	0.0073	0.0071	0.0069	0.0067	0.0065	0.0063	0.0061
2.9	0.0060	0.0058	0.0056	0.0055	0.0053	0.0051	0.0050	0.0048	0.0047	0.0046
3.0	0.0044	0.0043	0.0042	0.0040	0.0039	0.0038	0.0037	0.0036	0.0035	0.0034
3.1	0.0033	0.0032	0.0031	0.0030	0.0029	0.0028	0.0027	0.0026	0.0025	0.0025
3.2	0.0024	0.0023	0.0022	0.0022	0.0021	0.0020	0.0020	0.0019	0.0018	0.0018
3.3	0.0017	0.0017	0.0016	0.0016	0.0015	0.0015	0.0014	0.0014	0.0013	0.0013
3.4	0.0012	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0010	0.0010	0.0010	0.0009	0.0009
3.5	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0006
3.6	0.0006	0.0006	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004
3.7	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
3.8	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
3.9	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001

表 20.1b 从 0 到 z 正态分布曲线下的面积

z	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0040	0.0080	0.0120	0.0160	0.0199	0.0239	0.0279	0.0319	0.0359
0.1	0.0398	0.0438	0.0478	0.0517	0.0557	0.0596	0.0636	0.0675	0.0714	0.0754
0.2	0.0793	0.0832	0.0871	0.0910	0.0948	0.0987	0.1026	0.1064	0.1103	0.1141
0.3	0.1179	0.1217	0.1255	0.1293	0.1331	0.1368	0.1406	0.1443	0.1480	0.1517
0.4	0.1554	0.1591	0.1628	0.1664	0.1700	0.1736	0.1772	0.1808	0.1844	0.1879
0.5	0.1915	0.1950	0.1985	0.2019	0.2054	0.2088	0.2123	0.2157	0.2190	0.2224
0.6	0.2258	0.2291	0.2324	0.2357	0.2389	0.2422	0.2454	0.2486	0.2518	0.2549
0.7	0.2580	0.2612	0.2642	0.2673	0.2704	0.2734	0.2764	0.2794	0.2823	0.2852
0.8	0.2881	0.2910	0.2939	0.2967	0.2996	0.3023	0.3051	0.3078	0.3106	0.3133
0.9	0.3159	0.3186	0.3212	0.3238	0.3264	0.3289	0.3315	0.3340	0.3365	0.3389
1.0	0.3413	0.3438	0.3461	0.3485	0.3508	0.3531	0.3554	0.3577	0.3599	0.3621
1.1	0.3643	0.3665	0.3686	0.3708	0.3729	0.3749	0.3770	0.3790	0.3810	0.3830
1.2	0.3849	0.3869	0.3888	0.3907	0.3925	0.3944	0.3962	0.3980	0.3997	0.4015
1.3	0.4032	0.4049	0.4066	0.4082	0.4099	0.4115	0.4131	0.4147	0.4162	0.4177
1.4	0.4192	0.4207	0.4222	0.4236	0.4251	0.4265	0.4279	0.4292	0.4306	0.4319
1.5	0.4332	0.4345	0.4357	0.4370	0.4382	0.4394	0.4406	0.4418	0.4429	0.4441
1.6	0.4452	0.4463	0.4474	0.4484	0.4495	0.4505	0.4515	0.4525	0.4535	0.4545
1.7	0.4554	0.4564	0.4573	0.4582	0.4591	0.4599	0.4608	0.4616	0.4625	0.4633
1.8	0.4641	0.4649	0.4656	0.4664	0.4671	0.4678	0.4686	0.4693	0.4699	0.4706
1.9	0.4713	0.4719	0.4726	0.4732	0.4738	0.4744	0.4750	0.4756	0.4761	0.4767
2.0	0.4772	0.4778	0.4783	0.4788	0.4793	0.4798	0.4803	0.4808	0.4812	0.4817
2.1	0.4821	0.4826	0.4830	0.4834	0.4838	0.4842	0.4846	0.4850	0.4854	0.4857

续表

z	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2.2	0.4861	0.4864	0.4868	0.4871	0.4875	0.4878	0.4881	0.4884	0.4887	0.4890
2.3	0.4893	0.4896	0.4898	0.4901	0.4904	0.4906	0.4909	0.4911	0.4913	0.4916
2.4	0.4918	0.4920	0.4922	0.4925	0.4927	0.4929	0.4931	0.4932	0.4934	0.4936
2.5	0.4938	0.4940	0.4941	0.4943	0.4945	0.4946	0.4948	0.4949	0.4951	0.4952
2.6	0.4953	0.4955	0.4956	0.4957	0.4959	0.4960	0.4961	0.4962	0.4963	0.4964
2.7	0.4965	0.4966	0.4967	0.4968	0.4969	0.4970	0.4971	0.4972	0.4973	0.4974
2.8	0.4974	0.4975	0.4976	0.4977	0.4977	0.4978	0.4979	0.4979	0.4980	0.4981
2.9	0.4981	0.4982	0.4982	0.4983	0.4984	0.4984	0.4985	0.4985	0.4986	0.4986
3.0	0.4987	0.4987	0.4987	0.4988	0.4988	0.4989	0.4989	0.4989	0.4990	0.4990
3.1	0.4990	0.4991	0.4991	0.4991	0.4992	0.4992	0.4992	0.4992	0.4993	0.4993
3.2	0.4993	0.4993	0.4994	0.4994	0.4994	0.4994	0.4994	0.4995	0.4995	0.4995
3.3	0.4995	0.4995	0.4995	0.4996	0.4996	0.4996	0.4996	0.4996	0.4996	0.4997
3.4	0.4997	0.4997	0.4997	0.4997	0.4997	0.4997	0.4997	0.4997	0.4997	0.4998
3.5	0.4998	0.4998	0.4998	0.4998	0.4998	0.4998	0.4998	0.4998	0.4998	0.4998
3.6	0.4998	0.4998	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999
3.7	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999
3.8	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999	0.4999
3.9	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000

20.3 以标准偏差量度离中趋势

可用几种方式表示原始数据的离散即离中趋势. 在一组观测中, 极差是最大值与最小值的差值. 而表征变化性最有效的量是标准偏差(也称为均方根).

标准偏差是各个独立观测值与总体均值之间差值的平方和, 然后取平均再开方:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad (20.8)$$

可以通过计算小样本数据组的标准偏差 s 来估计标准偏差 σ :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad \text{或} \quad s = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \cdots - [(x_1 + x_2 + \cdots)^2]/N}{N-1}} \quad (20.9)$$

式中, $x_i - \bar{x}$ 表示各个测量值与算术平均值的偏差. 根据测量数据可以求出 s 和 $\bar{x}$, 故还剩下 $N-1$ 个自由度(df), 即可以利用 $N-1$ 个独立的数据确定精密密度. 如果有相对大的样本数据($N>30$), 则该样本的平均值可用作 μ , 用 s 可代替 σ .

物理参数统计估计的概念是基本的. 统计学家使用希腊字母表示参数, 用拉丁字母表示估计量. 为了多种目的, 对于样本使用方差 s^2 , 对于总体使用 σ^2 . 有限样本的方差 s^2 是对 σ^2 的无偏估计, 而标准偏差 s 不是对 σ 的无偏估计.

对于整体,由于标准偏差 σ 是测量步骤的特性,所以不仅从一个相同大样本的重复分析中,而且通过研究同样类型的稍有不同的小样本,可以得到好的估计. 当将一系列的观测值逻辑地排列成 k 个小组,首先计算每个小组的偏差平方和,然后累加 k 个小组的和并除以 $N - k$,得到方差. 除以 $N - k$ 是由于每一个小组损失了一个自由度. 在不同小组里,重复分析的数据可以是不同的. 对于 N_A 和 N_B 两组观测值,标准偏差分别是 s_A 和 s_B ,方差是:

$$s^2 = \frac{(N_A - 1)s_A^2 + (N_B - 1)s_B^2}{N_A + N_B - 2} \quad (20.10)$$

变异系数是离中趋势的另一种表示. 变异系数用标准偏差占算术平均值的百分率表示,即 $s/\bar{X}$. 变异系数主要用于证明当测量值改变时,其相对或绝对分布是否是常数.

20.4 理论分布与显著性检验

若数据中仅包含随机(偶然)误差,则 $\bar{X}$ 和 s 的累计评估将逐渐趋近于其极限值 μ 和 σ . 结果的分布将是均值 μ 和标准偏差 σ 为特征的正态分布. 如果无限总体的真实均值是已知的,则是以 μ 为中心的对称型分布. 因此,均值的离中趋势的分布依赖于样本的大小.

20.4.1 学生氏分布与 t 检验

均值的标准偏差分布等于 $\sigma/N^{1/2}$. 由于通常 σ 是未知的,对于有限次测量的 σ 近似值可由 t 检验得到. t 是 μ 和 $\bar{X}$ 之间的误差量度. 学生氏分布(student's distribution)考虑了以期望方差 $\sigma^2/N^{1/2}$ 为基础的 μ 与 $\bar{X}$ 的可能偏差,以及用 s 代替 σ 的可靠性. 统计分布是:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{N}} \quad \text{或} \quad \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (20.11)$$

t 统计分布 $(\bar{x} - \mu)$ 是对于 0 对称的,且是自由度的函数. 与 μ 的距离有关的极限值叫做置信限. 置信水平是 μ 出现在此区间的概率. 显著水平即误差概率(100 - 置信度,即 $100 - \alpha$)是指 μ 出现在置信区间以外的百分比概率. 表 20.2 列出了在不同自由度和置信度下的 t 值.

经常使用已知组分的物质检验一个分析过程. 这些物质可以是纯物质、标准样品,或者是用其他更准确的方法分析过的物质. 对已知物质重复测定提供的数据可以用于精密度的估计,以及结果中恒定误差存在的检验. 标准偏差可以从方程(20.9)中得到(用已知组分代替 μ). 若根据方程(20.11)计算得到的 t 值超过表 20.2 的相应值,说明在给定的显著水平下存在恒定误差.

例 20.3 使用纯 FeO 为标准物质,核查分析铁的一种新方法,5 次重复测定的结果为(Fe%):76.95, 77.02, 76.90, 77.20, 77.50. 问是否存在系统误差?

由方程(20.1), $\bar{X} = 77.11$,

由方程(20.2), $s=0.24$ (自由度为 4). 由于 σ 未知, 用学生氏分布 $t_{0.975}=2.78$ (自由度为 4). 计算置信度为 95% 时的置信区间:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 77.11 \pm \frac{(2.78)(0.24)}{\sqrt{5}} = 77.11 \pm 0.30$$

用双尾检验, 已知纯 FeO 中铁的质量分数为 77.60%, 即 $\mu=77.60$, 置信区间内不包括此已知值. 由于 FeO 是标准物, 仅关心大于 77.60% 的随机值, 应该用单尾检验. $t_{-0.05}=2.13$, 置信区间为 77.11 ± 0.23 . 所以可认为存在系统误差.

表 20.2 学生氏 t 分布的百分数

df	$t_{0.995}$	$t_{0.99}$	$t_{0.975}$	$t_{0.95}$	$t_{0.90}$	$t_{0.80}$	$t_{0.75}$	$t_{0.70}$	$t_{0.60}$	$t_{0.55}$
1	63.66	31.82	12.71	6.31	3.08	1.376	1.000	0.727	0.325	0.158
2	9.92	6.96	4.30	2.92	1.89	1.061	0.816	0.617	0.289	0.142
3	5.84	4.54	3.18	2.35	1.64	0.978	0.765	0.584	0.277	0.137
4	4.60	3.75	2.78	2.13	1.53	0.941	0.741	0.569	0.271	0.134
5	4.03	3.36	2.57	2.02	1.48	0.920	0.727	0.559	0.267	0.132
6	3.71	3.14	2.45	1.94	1.44	0.906	0.718	0.553	0.265	0.131
7	3.50	3.00	2.36	1.90	1.42	0.896	0.711	0.549	0.263	0.130
8	3.36	2.90	2.31	1.86	1.40	0.889	0.706	0.546	0.262	0.130
9	3.25	2.82	2.26	1.83	1.38	0.883	0.703	0.543	0.261	0.129
10	3.17	2.76	2.23	1.81	1.37	0.879	0.700	0.542	0.260	0.129
11	3.11	2.72	2.20	1.80	1.36	0.876	0.697	0.540	0.260	0.129
12	3.06	2.68	2.18	1.78	1.36	0.873	0.695	0.539	0.259	0.128
13	3.01	2.65	2.16	1.77	1.35	0.870	0.694	0.538	0.259	0.128
14	2.98	2.62	2.14	1.76	1.34	0.868	0.692	0.537	0.258	0.128
15	2.95	2.60	2.13	1.75	1.34	0.866	0.691	0.536	0.258	0.128
16	2.92	2.58	2.12	1.75	1.34	0.865	0.690	0.535	0.258	0.128
17	2.90	2.57	2.11	1.74	1.33	0.863	0.689	0.534	0.257	0.128
18	2.88	2.55	2.10	1.73	1.33	0.862	0.688	0.534	0.257	0.127
19	2.86	2.54	2.09	1.73	1.33	0.861	0.688	0.533	0.257	0.127
20	2.84	2.53	2.09	1.72	1.32	0.860	0.687	0.533	0.257	0.127
21	2.83	2.52	2.08	1.72	1.32	0.859	0.686	0.532	0.257	0.127
22	2.82	2.51	2.07	1.72	1.32	0.858	0.686	0.532	0.256	0.127
23	2.81	2.50	2.07	1.71	1.32	0.858	0.685	0.532	0.256	0.127
24	2.80	2.49	2.06	1.71	1.32	0.857	0.685	0.531	0.256	0.127
25	2.79	2.48	2.06	1.71	1.32	0.856	0.684	0.531	0.256	0.127
26	2.78	2.48	2.06	1.71	1.32	0.856	0.684	0.531	0.256	0.127
27	2.77	2.47	2.05	1.70	1.31	0.855	0.684	0.531	0.256	0.127
28	2.76	2.47	2.05	1.70	1.31	0.855	0.683	0.530	0.256	0.127
29	2.76	2.46	2.04	1.70	1.31	0.854	0.683	0.530	0.256	0.127
30	2.75	2.46	2.04	1.70	1.31	0.854	0.683	0.530	0.256	0.127
40	2.70	2.42	2.02	1.68	1.30	0.851	0.681	0.529	0.255	0.126
60	2.66	2.39	2.00	1.67	1.30	0.848	0.679	0.527	0.254	0.126
120	2.62	2.36	2.98	1.66	1.29	0.845	0.677	0.526	0.254	0.126
∞	2.58	2.33	1.96	1.645	1.28	0.842	0.674	0.524	0.253	0.126

t 检验可用于判断成对观测结果的差异.或许一次只能比较一对数据,或者希望比较使用不同分析成分的样品的两种方法,而这两种方法必须具有相同的恒定标准偏差.通过计算所得的平均偏差 $\bar{d}$ 和来自于 $\bar{d}$ 的独立偏差,可以评价差值的方差.

例 20.4 由下列数据,判断两种方法给出的结果是否一致?

样品	方法 A	方法 B	偏差
1	33.27	33.04	$d_1 = 0.23$
2	51.34	50.96	$d_2 = 0.38$
3	23.91	23.77	$d_3 = 0.14$
4	47.04	46.79	$d_4 = 0.25$
			$\bar{d} = 0.25$

$$s_d \pm \frac{\sqrt{\sum (d - \bar{d})^2}}{N - 1} = 0.099$$

$$t = \frac{0.25}{0.099} \sqrt{4 - 1} = 4.30$$

从表 20.2 查得, $t_{0.975} = 3.18$ (置信度为 95%) 和 $t_{0.995} = 5.84$ (置信度为 99%). 两种方法的差异可能是显著的.

如果 t 值没有达到有效显著水平,并不能证明不存在系统误差.这可能是由于数据在精度上或数量上不充分,不足以用来评价系统误差的存在.尤其当计算的 t 值仅是稍小于表值时,可以增加一些数据以判断是否存在恒定误差.

如果多于一种已知物质,应考虑独立偏差的加权平均($\bar{X}$). s 值应该基于两种或多种物质的综合评价(或许以不同的最初标准作基础).当物质的组分显著不同时,应该绘制独立恒定误差对组分的关系曲线.如果恒定误差看起来随组分而定,就不能共用一个加权平均.

t 检验还可用于判断若干给定物质是否具有一种特性.如果正负方向都偏离已知值,应该采用双尾检验.如果偏离仅是在一个方向,那么 t 的 10% 的水平值相应于一个方向就是 5% 水平.类似地,2% 的水平与一个方向上 1% 的水平相当.以检验仅在一个方向上与已知值的差异,这些构成了单尾检验.下一节将更详细地讨论这方面的内容.

有时,对于组分相似的几种物质的每一种,仅有一种测定方法是合适的.对于一系列物质,通过两个步骤(或两个分析工作者)的每一个的独立测定,可用来检验两种方法之间的相对偏差,如例 20.4.当然,平均偏差并不能帮助判断哪个过程具有更大的恒定误差,仅是检验了两种过程是否一致.

20.4.2 总体均值的假设检验

有关数据的显著性的特定问题,经常用统计方法判断“显著”或“不显著”.当对实际数据进行假设检验时,不能给定一个绝对界限,使得正在检验的总体中的数据都位于此界限之内.但可以给出一个范围,在此范围以外,总体中数据出现的可能性很小.如果测量超出

此特定范围,则可以拒绝其偶然发生的概率,存在参考总体的随机性以外的其他因素.换言之,假设检验就是试图确定给定的测量统计是否来自于一些假设总体.

在作出结论前,有必要对涉及到的总体提出假设或猜测.如此假设可能是真实的或错误的,称为统计假设,通常认为是总体的概率分布.一般步骤是设定零假设 H_0 ,表示在两组数据间没有显著的差异,或者说一个变量没有发生显著的作用.任何不同于零假设的假设称为备择假设,以 H_1 表示.

置信度(或显著水平)表明结果的可靠程度.一般选 95% 和 99% 的置信度以表示结果正确的概率.也可以分别用显著水平 0.05 和 0.01 表示.在显著水平为 0.05 时,可以拒绝的假设,在显著水平 0.01 时则不一定被拒绝,可以说样本结果可能是显著的.而如果在显著水平 0.01 时假设也被拒绝,则结果是非常显著的.

下面的简表给出了在不同显著水平下的单尾和双尾检验的 z 的临界值.使用表 20.1 可以查出其他显著水平的 z 的临界值.对于小样本,可用表 20.2 中的 t 代替从简表和表 20.1 中查得的 z ,用 $[\sqrt{N/(N-1)}]s$ 代替 σ .能够决定是否接受或拒绝假设,或确定观测样本与期望结果差异是否显著的过程,称为假设检验,显著性检验或判定规则.例如在 0.05 显著水平,对于双尾检验,一组 z 值超出 -1.96 到 1.96 的范围,叫做临界区域或者假设的拒绝区域.而一组在 -1.96 到 1.96 范围内的 z 称为假设的接受区域.

显著水平 α	0.10	0.05	0.01	0.005	0.002
单尾检测的	-1.28	-1.645	-2.33	-2.58	-2.88
临界值 z	或 1.28	或 1.645	或 2.33	或 2.58	或 2.88
双尾检测的	-1.645	-1.96	-2.58	-2.81	-3.08
临界值 z	和 1.645	和 1.96	和 2.58	和 2.81	和 3.08

例 20.5 以前的测定方法给出 $\mu = 0.050\%$,新方法的一组 10 个数据给出 $\bar{X} = 0.053\%$, $s = 0.003\%$.问当显著水平分别为 0.05 和 0.01 时,新方法是否正确?

希望在下列两个假设中决定:

$H_0: \mu = 0.050\%$, 方法正确;

$H_1: \mu \neq 0.050\%$, 方法不正确.

利用双尾检验,即涉及分布曲线的两个尾部:

$$t = \frac{0.053 - 0.050}{0.003} \sqrt{10 - 1} = -3.00$$

由表 20.2,自由度为 9 时,查 $t_{0.975}$ 相应于显著水平 0.05,查 $t_{0.995}$ 相应于显著水平 0.01.在显著水平 0.05,若 t 位于 $-t_{0.975}$ 到 $t_{0.975}$ (即 -2.26 到 2.26) 之间,则接受 H_0 ,否则 H_0 被拒绝.由于 $t = -3.00$,故拒绝 H_0 .在显著水平 0.01,相应的区间是 -3.25 到 3.25 , t 位于此区间内,表明 H_0 被接受.由于在显著水平 0.05 拒绝 H_0 ,而在显著水平 0.01 接受 H_0 ,可以认为样本结果可能显著,方法可能是正确的.

什么情况下需要双尾检验?单尾检验意味着什么?“假设”测量可由图 20.1 的曲线

来描述. 如果这样, 那么, 取自特定总体的样本将有 95% 的可能落于指定的区域内, 而 5% 的可能位于此区域以外. 2.5% 的可能落在区域的高端外, 2.5% 的可能落在区域的低端外. 我们的假设意味着, 如果 μ 不等于假设值, 则 μ 高于假设值的概率与其低于假设值的概率相等.

对于双尾检验, 若上述的假设不正确, 就有一些问题. 或许有一些物理因素总是阻止 μ 小于假设值, 使得 μ 只能等于或大于假设值. 所以结果不会出现在小于置信区间的低端, 仅在大于置信区间的高端才有可能出现. 这样随机样本仅有 2.5% 的可能超过上边界, 而不是在双尾检验中给定的 5% 的可能. 于是, 在可能的值被限制的情况下, 在 95% 的置信度下的假设检验实际上是在 97.5% 的置信度下进行. 换言之, 总体数据的 95% 位于 $\mu + 1.65\sigma$ 以下的区间, 数据的 5% 超出此区间. 当然, 相反的情况也可能发生, 即仅是分布在较低端.

例 20.6 测得取自大量化学材料的 6 个样本, 有效成分的平均值为 77.50%, $s = 1.45\%$. 厂商标称其成分为 80.00%. 问厂商的标称正确吗?

因为“备择假设”表明总体参数显示等于或小于假设值, 所以应使用单尾检验,

$$t = \frac{77.50 - 80.00}{1.45} \sqrt{6 - 1} = 3.86$$

因为 $t_{0.95} = -2.01$, $t_{0.99} = -3.36$, 在显著水平 0.05 和 0.01 上假设均被拒绝. 厂商的标称值是不正确的.

20.4.3 卡方(χ^2)分布

χ^2 分布描述了变量的特点. 确切地讲, 不存在单一的 χ^2 分布, 而是一组 χ^2 分布. 每组分布依赖于该分布的自由度数目的(自由度有各种不同的表示: df, d. f. 和 f). 在表 20.3 中, 顶端一行代表概率, 最左边的一列代表自由度. 当向下和横向读表时, 表值是增加的. 尽管表 20.3 没有提供分布的中值, 但在每组分布 50% 点上, χ^2 的期望值等于自由度. 当仅基于几个自由度时, 方差的估计是不确定的. 在例 20.7 中, 用到了 10 个样本, 标准偏差在很大程度上纯粹由于随机概率而变化. 甚至使用了 31 个样本, 在 95% 置信度时, 标准偏差仍达到 2.6.

利用 χ^2 分布可以计算正态且独立分布的随机变量的期望值. 在最小二乘多元回归, 即在通常的校正工作中, 基本的假设是回归变量的误差是随机和正态分布的, 方差遵循 χ^2 分布.

表 20.3 χ^2 分布的百分数

df	$\chi^2_{0.995}$	$\chi^2_{0.99}$	$\chi^2_{0.975}$	$\chi^2_{0.95}$	$\chi^2_{0.90}$	$\chi^2_{0.75}$	$\chi^2_{0.50}$	$\chi^2_{0.25}$	$\chi^2_{0.10}$	$\chi^2_{0.05}$	$\chi^2_{0.025}$	$\chi^2_{0.01}$	$\chi^2_{0.005}$
1	7.88	6.63	5.02	3.84	2.71	1.32	0.455	0.102	0.0158	0.0039	0.0010	0.0002	0.0000
2	10.6	9.21	7.38	5.99	4.61	2.77	1.39	0.575	0.211	0.103	0.0506	0.0201	0.0100
3	12.8	11.3	9.35	7.81	6.25	4.11	2.37	1.21	0.584	0.352	0.216	0.115	0.072
4	14.9	13.3	11.1	9.49	7.78	5.39	3.36	1.92	1.06	0.711	0.484	0.297	0.207
5	16.7	15.1	12.8	11.1	9.24	6.63	4.35	2.67	1.61	1.15	0.831	0.554	0.412
6	18.5	16.8	14.4	12.6	10.6	7.84	5.35	3.45	2.20	1.64	1.24	0.872	0.676

续表

df	$\chi^2_{0.995}$	$\chi^2_{0.99}$	$\chi^2_{0.975}$	$\chi^2_{0.95}$	$\chi^2_{0.90}$	$\chi^2_{0.75}$	$\chi^2_{0.50}$	$\chi^2_{0.25}$	$\chi^2_{0.10}$	$\chi^2_{0.05}$	$\chi^2_{0.025}$	$\chi^2_{0.01}$	$\chi^2_{0.005}$
7	20.3	18.5	16.0	14.1	12.0	9.04	6.35	4.25	2.83	2.17	1.69	1.24	0.989
8	22.0	20.1	17.5	15.5	13.4	10.2	7.34	5.07	3.49	2.73	2.18	1.65	1.34
9	23.6	21.7	19.0	16.9	14.7	11.4	8.34	5.90	4.17	3.33	2.70	2.09	1.73
10	25.2	23.2	20.5	18.3	16.0	12.5	9.34	6.74	4.87	3.94	3.25	2.56	2.16
11	26.8	24.7	21.9	19.7	17.3	13.7	10.3	7.58	5.58	4.57	3.82	3.05	2.60
12	28.3	26.2	23.3	21.0	18.5	14.8	11.3	8.44	6.30	5.23	4.40	3.57	3.07
13	29.8	27.7	24.7	22.4	19.8	16.0	12.3	9.30	7.04	5.89	5.01	4.11	3.57
14	31.3	29.1	26.1	23.7	21.1	17.1	13.3	10.2	7.79	6.57	5.63	4.66	4.07
15	32.8	30.6	27.5	25.0	22.3	18.2	14.3	11.0	8.55	7.26	6.26	5.23	4.60
16	34.3	32.0	28.8	26.3	23.5	19.4	15.3	11.9	9.31	7.96	6.91	5.81	5.14
17	35.7	33.4	30.2	27.6	24.8	20.5	16.3	12.8	10.1	8.67	7.56	6.41	5.70
18	37.2	34.8	31.5	28.9	26.0	21.6	17.3	13.7	10.9	9.39	8.23	7.01	6.26
19	38.6	36.2	32.9	30.1	27.2	22.7	18.3	14.6	11.7	10.1	8.91	7.63	6.84
20	40.0	37.6	34.2	31.4	28.4	23.8	19.3	15.5	12.4	10.9	9.59	8.26	7.43
21	41.4	38.9	35.5	32.7	29.6	24.9	20.3	16.3	13.2	11.6	10.3	8.90	8.03
22	42.8	40.3	36.8	33.9	30.8	26.0	21.3	17.2	14.0	12.3	11.0	9.54	8.64
23	44.2	41.6	38.1	35.2	32.0	27.1	22.3	18.1	14.8	13.1	11.7	10.2	9.26
24	45.6	43.0	39.4	36.4	33.2	28.2	23.3	19.0	15.7	13.8	12.4	10.9	9.89
25	46.9	44.3	40.6	37.7	34.4	29.3	24.3	19.9	16.5	14.6	13.1	11.5	10.5
26	48.3	45.6	41.9	38.9	35.6	30.4	25.3	20.8	17.3	15.4	13.8	12.2	11.2
27	49.6	47.0	43.2	40.1	36.7	31.5	26.3	21.7	18.1	16.2	14.6	12.9	11.8
28	51.0	48.3	44.5	41.3	37.9	32.6	27.3	22.7	18.9	16.9	15.3	13.6	12.5
29	52.3	49.6	45.7	42.6	39.1	33.7	28.3	23.6	19.8	17.7	16.0	14.3	13.1
30	53.7	50.9	47.0	43.8	40.3	34.8	29.3	24.5	20.6	18.5	16.8	15.0	13.8
40	66.8	63.7	59.3	55.8	51.8	45.6	39.3	33.7	29.1	26.5	24.4	22.2	20.7
50	79.5	76.2	71.4	67.5	63.2	56.3	49.3	42.9	37.7	34.8	32.4	29.7	28.0
60	92.0	88.4	83.3	79.1	74.4	67.0	59.3	52.3	46.5	43.2	40.5	37.5	35.5
70	104.2	100.4	95.0	90.5	85.5	77.6	69.3	61.7	55.3	51.7	48.8	45.4	43.3
80	116.3	112.3	106.6	101.9	96.6	88.1	79.3	71.1	64.3	60.4	57.2	53.5	51.2
90	128.3	124.1	118.1	113.1	107.6	98.6	89.3	80.6	73.3	69.1	65.6	61.8	59.2
100	140.2	135.8	129.6	124.3	118.5	109.1	99.3	90.1	82.4	77.9	74.2	70.1	67.3

方差估计的置信限可按下面方法计算. 对每组样本可计算标准偏差. 对于 σ 的估计遵循 χ^2 分布:

$$\chi^2 = \frac{s^2}{\sigma^2/\text{df}} \quad (20.12)$$

用 $(N-1)s^2$ 分别除以从表 20.3 中查得的两个表值, 可以得到上、下置信限. 在 90% 置信限, 方差的估计使用在 N 自由度下的 $\chi^2_{0.05}$ 和 $\chi^2_{0.95}$ 表值(对应于 5% 和 95%).

例 20.7 从 10 个样本中得到的方差为 $(0.65)^2$, 已知 σ^2 为 $(0.75)^2$. 问是否可用 s^2 作为 σ^2 的可靠估计?

$$\frac{s^2(N-1)}{\chi_{0.975}^2} < \sigma^2 < \frac{s^2(N-1)}{\chi_{0.025}^2}$$

$$\frac{(0.65)^2(10-1)}{19.02} < \sigma^2 < \frac{(0.65)^2(10-1)}{2.70}$$

$$0.20 < \sigma^2 < 1.41$$

于是, $9s^2/\sigma^2$ 偶然小于 2.70 的可能性只有 1/40. 类似地, $9s^2/\sigma^2$ 大于 19.02 的可能性只有 1/40. 显然 s^2 不是 σ^2 的可靠估计.

可以用另外一种方式表述:

$$\text{上限: } \sigma^2 = 9s^2/2.7 = 3.3s^2$$

$$\text{下限: } \sigma^2 = 9s^2/19.02 = 0.48s^2$$

10 次测量给出的 σ^2 的估计值是真实方差的 3.3 倍或是真实方差的一半.

20.4.4 F 统计

一组基本的统计是由 F 统计与 z , t 和 χ^2 统计共同构成的, 其描述了存在于总体均值与标准偏差之间的所有关系. 为了进行 F 检验, 首先要证明误差的随机性和独立性. 如果 $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$, 则 s_1^2/s_2^2 的分布服从 F 统计. 如果计算得到的 F 值超出选择的 F 统计的置信区间, 则显然 $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$.

F 统计描述了两组样本的方差比的分布, 需要 3 个表参数: 概率水平和两个自由度. 由于 F 分布需要的三维表格难以表达, 故通常是由多组二维表格组成. 在表 20.4 的 F 分布中, 在最左端列出了不同分母的自由度, 在顶端两行列出的则是分子的自由度和概率水平. 在表 20.4 中, 仅给出两个概率水平的 5% ($F_{0.95}$) 和 1% 点 ($F_{0.99}$) 的上限. 范围更广的统计表列出了其他的概率水平, 需要时可查阅.

正如 F 检验指出的那样, 当两组相对小的观测数据组的方差被认为是相等时, 有可能比较它们的总体均值, 并研究涉及到真实方差估计的分布. 从第一组包括 N_1 个观测值求出的 s_1^2 和第二组包含 N_2 个观测值得到的 s_2^2 , 样本方差之比服从 F 统计:

$$F = \frac{s_1^2/\sigma_1^2}{s_2^2/\sigma_2^2} \quad (20.13)$$

较大的方差作为分子. 例如, F 检验可以判断在两组数据或两个分析者之间在精密度上是否存在显著性差异. 采用的假设是两个方差应当是相似的且是对于相同的 σ 的测量.

每个样本方差与它的总体方差有关, 这意味着并不要求用于计算的样本方差来自于同一个总体. 这点显著不同于在 z , t 和 χ^2 统计中的假设.

例 20.8 假设分析工作者 A 得到 5 个观测值, 标准偏差 $s_A = 0.06$; 而分析工作者 B 得到 6 个观测值, 标准偏差 $s_B = 0.03$. 实验的方差比为

$$F = \frac{(0.06)^2}{(0.03)^2} = 4.00$$

表 20.4 F 分布
作插值法时,使用的是自由度的倒数.

分母的自由度	5%点($F_{0.95}$)的上限																								
	分子的自由度																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞						
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254						
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5					
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53						
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63						
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.37						
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67						
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23						
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93						
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71						
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54						
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40						
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.81	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30						
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.29	2.25	2.21						
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13						
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07						
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01						
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96						
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92						
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88						
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84						
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81						
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78						
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76						
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73						
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71						
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62						
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51						
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39						
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25						
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00						

续表

分母的自由度	1%点($F_{0.99}$)的上限																			
	分子的自由度																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞	
1	4052	5000	5403	5625	5764	5859	5928	5982	6023	6056	6106	6157	6209	6235	6261	6287	6313	6339	6366	
2	98.5	99.0	99.2	99.2	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
3	34.1	30.8	29.5	28.7	28.2	27.9	27.7	27.5	27.3	27.2	27.1	26.9	26.7	26.6	26.5	26.4	26.3	26.2	26.1	26.1
4	21.2	18.0	16.7	16.0	15.5	15.2	15.0	14.8	14.7	14.5	14.4	14.2	14.0	13.9	13.8	13.7	13.6	13.5	13.5	13.5
5	16.3	13.3	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.89	9.72	9.55	9.47	9.38	9.29	9.20	9.11	9.02	9.02
6	13.7	10.9	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.72	7.56	7.40	7.31	7.23	7.14	7.06	6.97	6.88	6.88
7	12.2	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.47	6.31	6.16	6.07	5.99	5.91	5.82	5.74	5.65	5.65
8	11.3	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.67	5.52	5.36	5.28	5.20	5.12	5.03	4.95	4.86	4.86
9	10.6	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.11	4.96	4.81	4.73	4.65	4.57	4.48	4.40	4.31	4.31
10	10.0	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.71	4.56	4.41	4.33	4.25	4.17	4.08	4.00	3.91	3.91
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40	4.25	4.10	4.02	3.94	3.86	3.78	3.69	3.60	3.60
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16	4.01	3.86	3.78	3.70	3.62	3.54	3.45	3.36	3.36
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96	3.82	3.66	3.59	3.51	3.43	3.34	3.25	3.17	3.17
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.70	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80	3.66	3.51	3.43	3.35	3.27	3.18	3.09	3.00	3.00
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.67	3.52	3.37	3.29	3.21	3.13	3.05	2.96	2.87	2.87
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55	3.41	3.26	3.18	3.10	3.02	2.93	2.84	2.75	2.75
17	8.40	6.11	5.19	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46	3.31	3.16	3.08	3.00	2.92	2.83	2.75	2.65	2.65
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37	3.23	3.08	3.00	2.92	2.84	2.75	2.66	2.57	2.57
19	8.19	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30	3.15	3.00	2.92	2.84	2.76	2.67	2.58	2.49	2.49
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23	3.09	2.94	2.86	2.78	2.69	2.61	2.52	2.42	2.42
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17	3.03	2.88	2.80	2.72	2.64	2.55	2.46	2.36	2.36
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12	2.98	2.83	2.75	2.67	2.58	2.50	2.40	2.31	2.31
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07	2.93	2.78	2.70	2.62	2.54	2.45	2.35	2.26	2.26
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03	2.89	2.74	2.66	2.58	2.49	2.40	2.31	2.21	2.21
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.86	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99	2.85	2.70	2.62	2.53	2.45	2.36	2.27	2.17	2.17
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.84	2.70	2.55	2.47	2.39	2.30	2.21	2.11	2.01	2.01
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66	2.52	2.37	2.29	2.20	2.11	2.02	1.92	1.80	1.80
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.63	2.50	2.35	2.20	2.12	2.03	1.94	1.84	1.73	1.60	1.60
120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56	2.47	2.34	2.19	2.03	1.95	1.86	1.76	1.66	1.53	1.38	1.38
∞	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.18	2.04	1.88	1.79	1.70	1.59	1.47	1.32	1.00	1.00