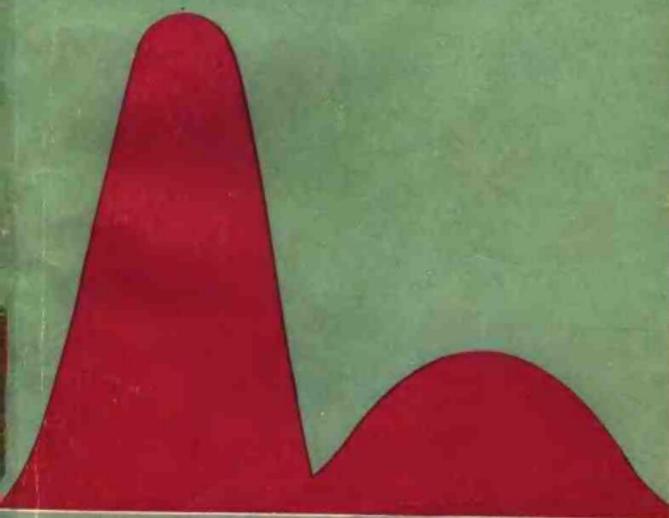


# 数理统计理论与方法 在痕量分析中的应用

[罗马尼亚] C. 利特安努 I. 里卡 著

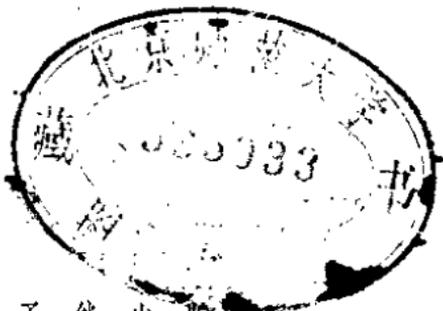


原子能出版社

# 数理统计理论与方法在 痕量分析中的应用

[罗马尼亚] C. 利特安努 著  
I. 里卡  
吴乾文 张朝平 译  
齐大勇 周天泽  
吴乾文 周天泽 校

2011/29/11



原子能出版社

## 内 容 简 介

本书全面系统地论述了分析化学中所应用的数理统计理论与方法,并介绍了与统计方法有关的信号检测理论和信息论。作者结合许多实际例子,讨论了痕量分析中用到的各种主要仪器分析方法的统计分析,详细地介绍了检测限、测定限、系统稳定性以及提高灵敏度的方法。

全书共九章,包括分析测量数据处理中用的统计元、结果的信息处理、分析系统的稳定性、信号与浓度的关系、分析信号检测、化学分析的检测限、痕量测定、提高分析化学中的信噪比等内容。

本书可供化学、化工、医学卫生、农业、原子能、环境、生物、海洋、地球化学等学科的科研、生产技术人员参考,也可供大专院校有关专业的师生参考。

### 数理统计理论与方法在 痕量分析中的应用

C. 利特安努 著  
[罗马尼亚] I. 里卡

吴乾文 张朝平 译  
齐大勇 周天泽  
吴乾文 周天泽 校

原子能出版社出版  
(北京2108信箱)

国防科工委印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $850 \times 1168$  1/32 · 印张 15.25 · 字数 409 千字  
1990年2月北京第一版·1990年2月北京第一次印刷  
印数1—1450

ISBN 7-5022-0092-4

O · 13 定价: 15.00元

# 序 言

近年来，低浓度检测在科学技术上的重要性骤然增加。与污染有关的问题更提高了这一重要性。

半导体材料、核材料、发光材料、特种合金、医药制品、食品以及标准物质，只是分析化学工作者所面临的控制和测定低浓度这样特殊问题的少数几种工业产品。

除了这些工业部门外，还有其它重要的科学技术领域，诸如生物学、医学、海洋学、地球化学、光化学、药效学以及污染，都需要对低浓度的检测和测定进行统计理论方面的处理工作。很显然，这一工作具有极其重要的实际意义。

本书除讨论专门的化学文献中的问题外，尚介绍了大量信号检测的统计理论和信息论方面的内容。本书不但列举了很多实际例子，而且还收集了我校分析教研室的科学与实验研究成果。

C. 利特安努

I. 里卡

于罗马尼亚Cluj-Napoca大学

## 译者的话

十七世纪末,法国数学家Pascal最早从事多种赌博概率的研究。十九世纪初,法国著名数学家Laplace发表了关于概率论的著作。从二十世纪初起,英国Fisher等人在概率论的基础上,结合农业实验,发展了数理统计。此后,数理统计成为一门发展很快的学科,数理统计理论与方法也获得广泛的应用,目前已几乎遍及所有科学技术领域、工农业生产和国民经济各部门。

近年来,痕量分析在科学技术和工农业生产中的重要性日趋突出,核材料、超纯材料、冶金产品、标准物质、药品、食品等工农业产品,临床化学、药理学、生物学、海洋学、地球化学以及环境科学等学科,都涉及到低浓度物质的测定与控制。在分析化学以及其它化学领域中,如何设计和控制某个化学过程,如何对实验数据进行处理,是广大化学工作者必须加以认真对待与解决的问题。八十年代,一门新兴的边缘科学——化学计量学,正引起越来越多的化学工作者的关注。

罗马尼亚化学家Candin Liteanu和Ion Rica编著的《数理统计理论与方法在痕量分析中的应用》(Statistical theory and methodology of trace analysis)一书,全面地论述了痕量分析中所应用的数理统计理论与方法,是迄今为止较系统地介绍数理统计在痕量分析中应用的一本专著。本书不仅介绍了分析检测和测定中用到的基本统计理论,而且阐述了与统计方法有关的信号检测理论和信息论,以及这些理论在化学分析(包括痕量分析)中的应用。作者结合许多实际例子以及自己的研究成果,讨论了痕量分析中所用到的各种主要仪器分析方法的统计分析,同时还详细地介绍了检测限、测定限、系统稳定性以及提高灵敏

度的方法等内容。本书取材新颖，立论系统而精辟，理论与实践相结合，不仅对分析化学工作者，而且对其他化学工作者和有关科技人员，在进行实验设计、数据处理和质量控制时，都有很好的参考价值。

本书作者之一，C·Liteanu 教授是罗马尼亚著名分析化学家，也是欧洲杰出的分析化学家之一，曾任《Talanta》杂志东欧地区顾问编委，有四十多年的科研与教学经验，已发表三百多篇科学论文（其中有七十余篇在国外发表），出版过有关滴定方法、定性分析与定量分析化学、液相色谱学等专著。本书是英国 Ellis Horwood 图书公司出版的分析化学丛书之一，由《Talanta》杂志主编 R.A.Chalmers 主持翻译成英文出版。

鉴于我国尚未出版一本系统而全面地阐述数理统计在痕量分析中应用的著作，同时考虑到本书不仅为从事科学研究和生产实践的化学工作者提供关于数理统计学方面的基本理论，而且提供了解决实际问题的各种方法，具有理论意义和实践意义，因此，我们翻译了这本书。为了便于读者参阅对照，我们编了一个与本书有关的英汉词汇表，附于书后。

由于水平所限，不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

译者

1985年4月

# 目 录

序言 .....	( I )
译者的话 .....	( I )
第一章 绪论 .....	( 1 )
1.1 痕量分析在现代的重要性 .....	( 1 )
1.2 痕量分析中的分析问题 .....	( 2 )
1.3 分析误差 .....	( 5 )
1.4 数理统计的应用 .....	( 8 )
第二章 应用于分析测量结果的数据处理的统计元 .....	( 13 )
2.1 随机变量的分布 .....	( 13 )
2.2 随机变量的正态分布 .....	( 15 )
2.3 其它分布 .....	( 17 )
2.3.1 $\chi^2$ 分布 .....	( 17 )
2.3.2 “学生” $t$ 分布 .....	( 19 )
2.3.3 $F$ 分布 .....	( 20 )
2.3.4 二项分布 .....	( 21 )
2.4 抽样与估计 .....	( 21 )
2.5 置信区间 .....	( 22 )
2.5.1 分布 $N(m, \sigma)$ 的平均值的置信区间 .....	( 23 )
2.5.2 样本方差的置信区间 .....	( 24 )
2.5.3 二项分布参数的置信区间 .....	( 25 )
2.6 检验统计假设 .....	( 27 )
2.6.1 极值的检验 .....	( 29 )
2.6.2 平均值的检验 .....	( 31 )
2.6.2.1 关于已知值平均值的检验 .....	( 31 )
2.6.2.2 两个平均值的检验 .....	( 32 )
2.6.3 样本方差的检验 .....	( 35 )

2.6.3.1	关于已知值的样本方差的检验	( 35 )
2.6.3.2	两个样本方差的检验 ( $F$ 检验)	( 36 )
2.6.3.3	几个样本方差的检验 (Bartlett 检验)	( 37 )
2.6.4	抽样概率的检验	( 37 )
2.6.4.1	关于已知值的抽样概率的检验	( 37 )
2.6.4.2	两个抽样概率的检验	( 39 )
2.6.5	检验关于分布函数类型的假设	( 40 )
2.6.5.1	$\chi^2$ 检验	( 40 )
2.6.5.2	Kolmogorov 检验	( 41 )
2.6.6	方差分析	( 43 )
2.6.6.1	单因素方差分析	( 44 )
2.6.6.2	双因素方差分析	( 46 )
2.6.7	序统计	( 52 )
2.6.7.1	Smirnov 检验	( 52 )
2.6.7.2	Wilcoxon 检验	( 52 )
2.6.7.3	Van der Waerden 检验	( 53 )
2.6.8	序列概率比检验	( 54 )
2.6.8.1	正态分布的序列概率比检验	( 55 )
2.6.8.2	二项分布的序列概率比检验	( 59 )
2.7	回归分析	( 61 )
2.7.1	单自变量的回归分析	( 62 )
2.7.1.1	线性回归	( 62 )
2.7.1.2	非线性回归	( 67 )
2.7.2	多重回归	( 68 )
2.8	相关	( 69 )
<b>第三章 结果的信息处理</b>		( 74 )
3.1	引言	( 74 )
3.2	信息传递系统和分析系统之间的相似性	( 74 )
3.3	熵——不定度的量度	( 77 )
3.4	信息	( 80 )
3.5	在检测和鉴定中得到的信息量	( 81 )
3.6	由测定得到的信息量	( 83 )

3.7 被分析物料的多余度	( 89 )
3.8 分析系统的信息特性	( 91 )
3.8.1 分析仪器的信息能力	( 91 )
3.8.2 分析系统的信息容量	( 93 )
3.8.3 分析系统的多余度	( 95 )
3.8.4 分析系统的信息流	( 95 )
3.8.5 分析系统的信息能力	( 95 )
参考文献	( 96 )
<b>第四章 分析系统的稳定性</b>	( 99 )
4.1 引言	( 99 )
4.2 分析系统的稳定性	(101)
4.2.1 无系统偏差的平稳稳定性	(102)
4.2.2 有固定系统偏差的平稳稳定性	(104)
4.2.3 有随机系统偏差的平稳稳定性	(105)
4.2.4 有间歇性过失误差的平稳稳定性	(105)
4.2.5 有依时系统偏差的非平稳稳定性	(106)
4.2.6 有依时方差的非平稳稳定性	(106)
4.3 评价稳定性的统计方法	(108)
4.3.1 回归分析	(108)
4.3.2 稳定性的统计假设	(110)
4.3.3 方差分析	(116)
4.4 分析系统的可靠性	(119)
4.5 分析系统的恶化和调整	(121)
4.6 稳定性的改善	(123)
4.7 运行中的分析系统的稳定性的统计控制	(124)
<b>第五章 信号与浓度的关系</b>	(127)
5.1 引言	(127)
5.2 干扰	(129)
5.3 本底	(133)
5.4 灵敏度	(134)
5.5 校准函数和解析函数	(135)
5.6 线性校准函数	(137)

5.7	统计假设和线性响应函数	(142)
5.8	线性校准函数 $\bar{y} = b'c$	(147)
5.9	多次标准加入法	(148)
5.10	二元线性回归的相交	(151)
5.11	非线性校准函数和解析计算函数	(157)
5.12	有几个变量的校准函数和解析计算函数	(160)
参考文献		(162)
第六章 分析信号的检测		(165)
6.1	引言	(165)
6.1.1	分析检测	(167)
6.1.2	分析测定	(169)
6.1.3	分析鉴定	(170)
6.2	有Gaussian 噪声时分析信号的检测	(171)
6.3	判定阈	(173)
6.4	利用似然准则来作出检测判定	(176)
6.4.1	Bayes 准则	(177)
6.4.2	极小化最大准则	(180)
6.4.3	理想观测者准则	(181)
6.4.4	最大似然准则	(181)
6.4.5	Neyman-Pearson 准则	(182)
6.5	判定阈的信息论定义	(185)
6.6	序列检验	(186)
6.7	非参数检测	(189)
6.8	最小二乘方均差准则	(189)
6.9	分析系统的检测特性	(193)
6.10	分析信号的分解	(198)
6.11	用于分析检测判定式的经典统计检验	(205)
6.11.1	判定阈	(205)
6.11.2	检测中的t 检验	(208)
6.11.3	检测中的非参数检验	(211)
6.11.4	检测中的序列概率比检验	(212)
6.12	模式识别法在分析上的应用	(216)

6.12.1	编目检索法 .....	(218)
6.12.2	学习机法 .....	(224)
6.12.3	其它的模式识别法 .....	(232)
参考文献 .....		(236)
<b>第七章 化学分析中的检测限 .....</b>		<b>(239)</b>
7.1	引言 .....	(239)
7.2	检测限的定义 .....	(241)
7.3	检测限的信息论定义 .....	(245)
7.4	关于检测限定义的结论 .....	(246)
7.5	检测限的估计 .....	(250)
7.5.1	引言 .....	(250)
7.5.2	由一组校准数据估计检测限 .....	(251)
7.5.3	对一组校准数据的判定阈和检测限的置信值的估计 .....	(259)
7.5.4	由分析误差的标准差来估计检测限 .....	(261)
7.5.5	信号的标准差随含量而变时, 检测限的估算 .....	(262)
7.5.6	估计检测限的计频法 .....	(264)
7.6	痕量分析方法 .....	(268)
7.6.1	光谱法 .....	(270)
7.6.1.1	发射光谱法 .....	(271)
7.6.1.2	发光光谱法 .....	(275)
7.6.1.3	吸收光谱法 .....	(281)
7.6.1.4	其它的光谱法 .....	(286)
7.6.2	放射分析法和放射化学法 .....	(288)
7.6.2.1	放射分析法 .....	(289)
7.6.2.2	放射化学法 .....	(291)
7.6.3	电化学方法 .....	(293)
7.6.4	色谱法 .....	(295)
参考文献 .....		(303)
<b>第八章 痕量测定 .....</b>		<b>(311)</b>
8.1	引言 .....	(311)
8.2	根据两个误差极限确定分析方法的可靠性 .....	(317)
8.3	方法的测定特性 .....	(321)

8.4 测定限	(325)
8.4.1 引言	(325)
8.4.2 用变异系数表示的测定限	(327)
8.4.3 用 $H[(\Delta c)\%]$ 表示的测定限	(328)
8.4.4 用 $p[(\Delta c)\%]$ 表示的测定限	(329)
8.4.5 测定限与检测限的关系	(333)
8.4.6 通过重复测定来降低测定限	(334)
8.4.7 关于测定限的结论	(336)
8.5 不均匀物料的分析	(338)
8.5.1 不均匀物料中一种组分平均含量的测定	(338)
8.5.2 估算某一物料组成不均匀性的实验设计	(341)
8.5.3 验收物料纯度的准则	(344)
参考文献	(348)
<b>第九章 提高分析化学中的信噪比</b>	(351)
9.1 分析条件的最优化	(351)
9.1.1 引言	(351)
9.1.2 响应面法——RSM	(358)
9.1.2.1 二水平全析因实验—— $2^k$ 实验设计	(363)
9.1.2.2 部分析因实验	(370)
9.1.2.3 三水平析因实验	(372)
9.1.3 Box-Wilson法	(378)
9.1.4 单形法	(383)
9.2 提高信噪比的信号测量技术	(388)
9.2.1 噪声源及其性质	(388)
9.2.2 噪声系数	(392)
9.2.3 信号调制与滤波	(393)
9.3 通过信号处理来提高 $S/N$ 比	(396)
9.3.1 求信号平均值	(396)
9.3.2 最小二乘方多项式修匀	(398)
9.3.3 信号的导数	(400)
9.3.4 用傅里叶变换处理数据	(402)
9.3.5 提高 $S/N$ 比的相关法	(405)

参考文献 .....	(407)
------------	-------

附录(一)

表 I 拉普拉斯函数 $\Phi(x)$ 的值 .....	(412)
表 II 函数 $F(x)$ 的值 .....	(413)
表 III $P=F(\chi^2)$ 时, 变量 $\chi^2$ 的值 .....	(414)
表 IV $P=F(t)$ 时, “学生” 变量 $t$ 的值 .....	(415)
表 V $P=F(F)=0.95$ 时, 变量 $F$ 的值 .....	(416)
表 VI $P=F(F)=0.99$ 时, 变量 $F$ 的值 .....	(418)
表 VII 变量 $R$ 的值 .....	(420)
表 VIII 变量 $Q$ 的值 .....	(420)
表 IX Kolmogorov 函数 $K(\lambda)$ 的值 .....	(421)
表 X Wilcoxon 检验值 .....	(422)
表 XI 变量 $X$ (Van der Waerden) 的值 .....	(424)
表 XII 当显著性水平 $\alpha=0.05$ 和 $0.01$ 时, 变量 $R$ 的值 .....	(425)
一般书目 .....	(426)

附录(二)

英汉名词对照表 .....	(428)
---------------	-------

# 第一章 绪 论

## 1.1 痕量分析在现代的重要性

近几年来，科学技术的发展，已经促使分析化学的重点转移到痕量元素的检测和测定上来，它已成为分析研究的一个主要领域。

尽管有时对“痕量元素”这个通用名称尚有争论，本书通篇还是用这一名称来专指那些在物质或材料中以极小浓度存在的元素；这里仍然保留这一名称，也是因为在分析化学中用惯了。所以，痕量分析就是指小浓度的检测和测定，或两者之一。现在，有大量需要痕量分析的实际领域，而且这个数目正在迅速增加。

研究结果表明，许多物质的性质受某些痕量成分影响，例如半导体、超导体和离子导体的电学性质与基体材料中的某些杂质有很大关系。为此，硅半导体和锗半导体必须纯化到所含杂质少于 $10^{-9}\%$ 。许多物质的光学性质，例如辐射线的吸收、光导性、发光和磷光，也受所存在的某些痕量元素影响很大。其它一些性质，譬如各种固体的辐射作用，金属和合金的磁性与机械性能，以及一些表面特性也是这样。

很明显，凡与高纯物质有关的实际领域，包括它们的研究、制造和利用，都需要痕量分析。而且，分析化学本身也要求有作试剂和标准用的高纯化学物质。对高纯物质需要量大的结果，大大促进了化学工艺学的发展。

此外，对原材料的需求量增加，而富矿又日趋采掘完，促使地质和地球化学勘探方法得到很大发展。痕量分析可为有用原材料的勘探提供得力的工具。例如，雨水、土壤或植物中含有的某

些痕量元素，可以作为原材料天然矿存在及位置的有效指示剂。同时，现在已经知道，在农业方面，土壤和粮食中存在某些象硼、钴、铜、锌这类痕量元素，对农作物和家畜的健康生长是不可少的。

当然，从根本上来说痕量分析还与航天化学有关，而研究检测和定量测定低浓度生化物的有效分析方法，是现代医学取得重大发展的必要条件。

在环境污染方面，当代污染问题的复杂性及其对人类和生态平衡的影响，也要求有鉴定和测定各种痕量物质的分析方法。众所周知，卫生标准要求空气中某些常见的有毒化学物质含量应很低，例如空气中汞和铅的含量应少于 $10^{-9}$ g/L。同样，饮用水或者灌溉用水，必须满足特别的纯度要求。

无疑，科学技术的进一步发展，将会对痕量分析提出更高的要求；这样就必须有新的分析方法。通过研究新的痕量分析方法和改善现有技术的状况，分析化学将会对现代科学技术的普遍进步作出很大的贡献。

## 1.2 痕量分析中的分析问题

在分析研究中有两个不同的问题，即对所研究物料中的一种或几种组分进行检测和测定，也就是定性分析和定量分析。

为了解决某个分析问题，要采用某种分析方法或手续，也就是说要有一套获取所需信息的操作规程。如果严格遵守这套操作规程就能获得最大信息量，在这个意义上，这套规程必须是完善的。

实际应用这些操作规程时，就会得到一个分析测量系统，这是一个产生信息的系统；而信息输出与被研究物料的定性和定量化学组成有关，很可能还与所存在的化合物的结构有关。

可将分析测量系统看作一种信息链；被研究的物料是其输入，分析报告是输出。一般可将分析系统看作四个不同单元的集合：取样、样品的物理化学处理、测量以及数据处理与计算（图

1.1)。

之所以必须取样，有两个原因：(a)当物料储量大或者昂贵时，如果将备有的全部物料进行分析，则既浪费又不经济；(b)如果处理的量很多，操作起来既很费事又很慢。只有当其量少而必须都用上以达到所需要的准确度时，才分析全部得到的物料。取样的方式必须使选用来分析的物料尽可能代表整体组成，这一点取决于物料的性质、分析系统的特性以及分析的目的。

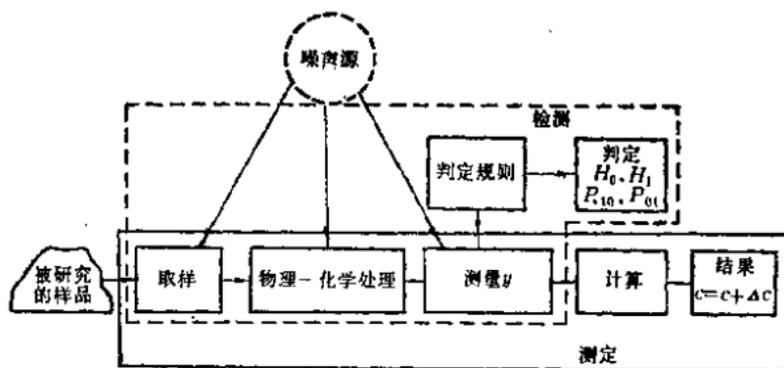


图1.1 具有检测和测定功能的分析系统的结构

$H_0, H_1$ ——判定用的假设； $P_{10}, P_{01}$ ——第一类错误和第二类错误； $y$ ——信号； $c$ ——真值； $c$ ——分析结果； $\Delta c$ ——误差。

物料最重要的性质是不均匀的程度。对待象溶液这样的均匀物质的正确取样，不必特别仔细，因为它的任何部分都能代表整体。然而，待分析的物料往往很不均匀，在这种情况下，正确取本身是一个极其复杂的问题。

当物料不均匀时，分析工作的任务不是估计一种或几种组分的平均含量，就是计算整个物料组成的变异性，由此获得其不均匀性的定量量度。

如果物料是不同个体单元的集合，那么我们也可以认为，估计各个单元组成的百分比这样的问题已超出规定的范围。有时物

料是很不稳定的，也就是说其组成随时间而变。这样我们就要考察物料在某一给定时间内的组成。对痕量分析来说，正确取样是一个极其复杂的问题。在这种情况下，除了要考虑一般的取样问题外，还须倍加小心以防止样品在提取或保存过程中被沾污，或者由于吸附或挥发而使有效成分损失。

信息链第二单元（物理-化学处理）的作用是使样品变成某种状态，在此状态下测量它的某些性质（电导率、电位、辐射线的吸收或发射等等）会得到有关被测组分含量的最大信息。通常要用几个连续的分析操作，例如溶解、挥发、氧化、还原、分离。在这种处理过程中，可能要进行各种辅助测量，例如测量质量、体积、pH、温度。在痕量分析中，这种处理可能非常复杂。必须多加小心，以避免任何可能的损失或沾污。

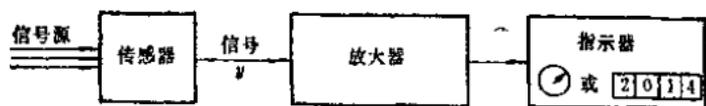


图1.2 分析系统测量单元的结构

分析系统的第三个单元，也就是测量本身，要使由测量得到的结果能最准确地反映被检测或被测定组分的特性。图1.2是测量单元的简单示意图。处理过的样品产生的一次信号在适配的传感器上得到某种测量信号，该信号可直接加以测量或将其放大后再测量。测量仪器可以是模拟式的，也可以是数字式的。通常可将测量结果 $y$ 分成两项：

$$y = f(c) + y_0 \quad (1.1)$$

式中，第一项 $f(c)$ 是要确定的浓度 $c$ 的已知函数。第二项 $y_0$ 是与分析过程中产生的各种扰动和误差有关的随机变量。要完成取样、物理-化学处理、测量这几个步骤，必须联系起来考虑，这样才能减小 $y_0/f(c)$ 的比值。

分析过程的最后一步是数据处理和计算。已越来越多地将电