第二章

分析化学中的误差和数据处理

Errors in Analytical Chemitry and Treatment of Analytical Data

§2－1 误差的分类及表示方法

Type and Expression of Errors

正负误差出现概率相等，大误差出现概率小而小误差出现概率大

一. 误差的分类: 系统误差和随机误差

系统误差Systematic Error（可测误差）

特点:
- 重复性
- 单向性
- 可测性

- a. 方法误差
- b. 仪器误差
  试剂误差
- c. 主观误差
- d. 操作误差

随机误差Random Error（偶然误差）

特点:
无规律性，
但有统计规律

过失误差
Gross Error

二. 误差的表征：准确度和精密度

准确度 (Accuracy)

分析结果与真实值之间的接近程度

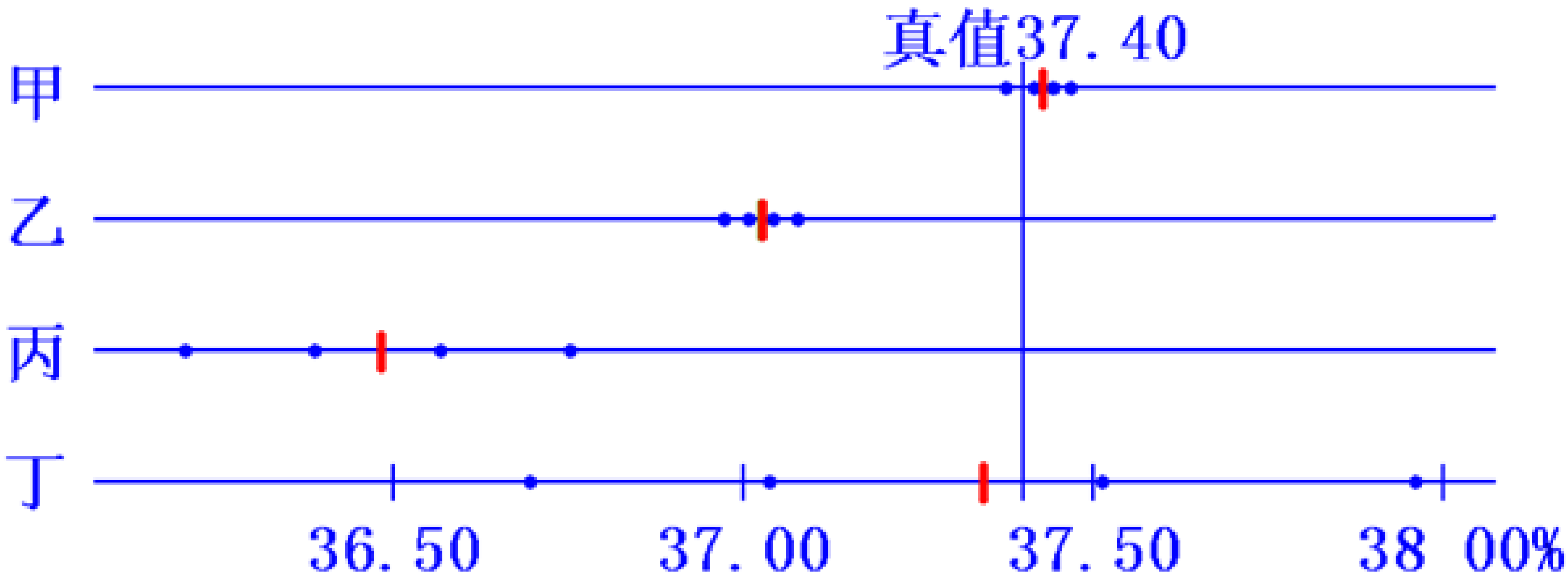
精密度 (Precision)（重复性，再现性）

各次分析结果相互接近的程度

真值 (True Value) (X_T)：理论真值；计量学约定真值；相对真值

准确度与精密度的关系：

甲、乙、丙、丁**4**人分析铁矿石结果：



精密度高 ⇏ 准确度高，是保障准确度的前提

准确度高必然精密度高。

三. 误差的表示：误差与偏差

1. 误差(Error)-- 衡量准确度高低的尺度

误差的定义：表示测定结果与真实值间的差异

表示形式(E)： 绝对误差E_a；相对误差E_r

绝对误差 $$E_a = x_i - x_T$$

相对误差 $$E_r = \frac{E_a}{x_T} \times 100\% = \frac{x_i - x_T}{x_T} \times 100\%$$

有"+"
"-"

2. 偏差(Deviation)-- 衡量精密度高低的尺度

偏差的定义： 测定值与平均值之间的差值

表示形式(d)： 绝对偏差；相对误差

单次测量值的：

绝对偏差 $d_i = x_i - \bar{x}$

相对偏差 $d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\%$

单次测量值有"+""—"

四. 数据的集中趋势和分散程度

1. 数据集中趋势的表示

- 平均值 (Mean) $\bar{x}$ $\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$

- 中位数 (Median) x_M

受离群值的影响较小，且当n很大时求中位数简单。

2. 数据分散程度的表示（即数据的精密度）

(1) 平均偏差 $\bar{d}$

$$\because \sum_{i=1}^{n} d_i = 0$$

$\therefore$ 平均偏差

(Mean Deviation)

$$\bar{d} = \frac{1}{n}(|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|d_i|$$

相对平均偏差 $$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\ \%$$

(Relative Mean Deviation)

无 “+”，“−”

A： +0. 3, −0. 2, −0. 4, +0. 2, +0. 1, +0. 4, 0. 0, −0. 3, +0. 2, −0. 3	$\bar{x} = 0$
B： 0. 0, +0. 1, −0. 7, +0. 2, −0. 1, −0. 2, +0. 5, −0. 2, +0. 3, +0. 1	$\bar{d} = 0.24$

(2) 标准偏差 (Standard Deviation, S)

- **统计上的几个术语:**

总体；样本

$$\lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i = \lim_{n\to\infty}\bar{x} = \mu$$

总体平均值： μ

总体平均偏差： δ

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^{n}|x_i - \mu|}{n}$$

样本容量： n　　　样本平均值： $\bar{x}$

不存在系统误差时，总体平均值μ就是真值x_T

标准偏差的数学表达式

总体标准偏差

Population Standard Deviation

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \mu)^2}{n}} \qquad n \to \infty$$

样本标准偏差

Sample Standard Deviation

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

有限次测量

n−1称为自由度f

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \mu)^2}{n} \qquad s \to \sigma$$

相对标准偏差 RSD (s_r)

（又称变异系数CV Coefficient of Variation）为:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

例1: 两组数据的平均值都为0，平均偏差均为0.24

A: +0. 3, −0. 2, −0. 4, +0. 2, +0. 1, +0. 4, 0. 0, −0. 3, +0. 2, −0. 3
S_1 =0. 28

B: 0. 0, +0. 1, −0. 7, +0. 2, −0. 1, −0. 2, +0. 5, −0. 2, +0. 3, +0. 1
S_2=0. 33

平方运算能将较大的偏差更显著地表现出来，因此s能更好地反映测量值的精密度。

σ与δ的关系

统计学证明：

$n \rightarrow \infty$

$$\delta = 0.7979\sigma \approx 0.80\,\sigma$$

(3) 极差 R （全距） (Range)

$$R = x_{max} - x_{min}$$

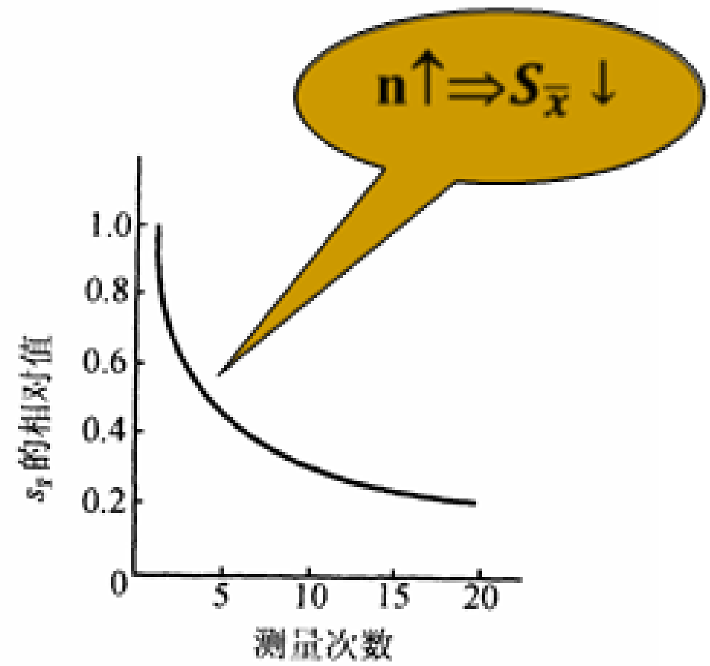
(4) 平均值的标准偏差

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

$$n \rightarrow \infty$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

有限次测定



平均值的标准偏差与测定次数的关系

(5) 平均值的平均偏差

$$\delta_{\bar{x}} = \frac{\delta}{\sqrt{n}} \qquad n \to \infty$$

$$\bar{d}_{\bar{x}} = \frac{\bar{d}}{\sqrt{n}} \qquad \text{有限次}$$

偏差

绝对偏差：$d_i = x_i - \bar{x}$　　相对偏差：$d_r = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\%$

平均偏差：$\bar{d} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|d_i|$　　相对平均偏差：$d_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$

总体平均偏差：$\delta = \frac{\sum_{i=1}^{n}|x_i - \mu|}{n}$

总体标准偏差：$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \mu)^2}{n}}$　　$n \to \infty$

样品标准偏差：$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$　　有限次测量

相对标准偏差：$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$

平均值的标准偏差：$\sigma_{\bar{x}} = \sigma/\sqrt{n}, n \to \infty; s_{\bar{x}} = s/\sqrt{n}, n$有限次

平均值的平均偏差：$\delta_{\bar{x}} = \delta/\sqrt{n}, n \to \infty; \bar{d}_{\bar{x}} = \bar{d}/\sqrt{n}$，$n$有限次

单选题 1分

以下论述正确的是

A 单次测定偏差的代数和为零

B 总体平均值就是真值

C 偏差用s表示

D 偶然误差有单向性

单选题 1分

表示一组数据离散特性的最好标志是

A 全距

B 偏差

C 平均偏差

D 标准偏差

单选题 1分

分析测定中偶然误差的特点是

- A 数值有一定范围
- B 数值无规律可循
- C 大小误差出现的概率相同
- D 正负误差出现的概率相同

单选题 1分

关于总体平均值的概念不正确的理解是

A 随机变量有向某个中心值集中的趋势

B 无限多次测定的平均值即为总体平均值

C 总体平均值就是真值

D

单选题 1分

可用下列何种方法减免分析测试中的系统误差

A 进行仪器校正

B 增加测定次数

C 认真细心操作

D 测定时保持环境温度一致

单选题 1分

以下情况产生的误差属于系统误差的是

A 指示剂变色点与计量点不一致

B 滴定管读数最后一位估测不准

C 称样时砝码数值记错

D 称量过程中天平零点稍有变动

多选题 1分

下面有关系统误差的表述中，正确的是

A 系统误差是由某种固定的原因造成的

B 具有单向性

C 当进行重复测定时会重复出现

D 其大小、正负都不固定

多选题 1分

下面有关随机误差的表述中正确的是

- A 大、小误差出现的概率相同
- B 正、负误差出现的概率相同
- C 大误差出现的概率小，小误差出现的概率大
- D 正误差出现的概率下，负误差出现的概率大

多选题 1分

在下列4个量中表征有限次测定数据集中趋势的是

A 算术平均值

B 中位数M

C 总体平均值μ

D 真值

填空题 1分

对于一组测定，平均偏差与标准偏差相比，更能灵活的反映较大偏差的是 [填空1]

例2.1 用光度法测定某试样中微量铜的含量，六次测定结果分别为0.21%, 0.23%, 0.24%, 0,25%, 0.24%, 0.25%，试计算单次测定的平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、相对标准偏差及极差。

解：

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.015\%}{0.24\%} \times 100\% = 6.2\%$$

$$R = x_{\max} - x_{\min} = 0.25\% - 0.21\% = 0.04\%$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} |d_i|}{n} = \frac{0.03\% + 0.01\% + 0.01\% + 0.01\%}{6} = 0.01\%$$

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.01\%}{0.24\%} \times 100\% = 4.2\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(0.03\%)^2 + (0.01\%)^2 + (0.01\%)^2 + (0.01\%)^2}{6-1}} = 0.015\%$$

§2－2 误差的传递
Error Propagation

一. 系统误差的传递

1. 加减法

加减法中，以各项绝对误差的代数和传递到分析结果中去，形成结果的绝对误差

设： $R = A + B - C$ ……… (1)

$(R+E_R), (A+E_A), (B+E_B), (C+E_C)$

$(R+E_R) = (A+E_A) + (B+E_B) - (C+E_C)$ ……… (2)

(2)-(1)得： $E_R = E_A + E_B - E_C$ ……… (3)

若为 $R = A + mB - C$

则同样有 $E_R = E_A + mE_B - E_C$ ……… (4)

2. 乘除法

若分析结果的计算公式为： $R = \frac{AB}{C}$

分析结果 测量值

上式取自然对数： **lnR = lnA + lnB - lnC**

微分： $$\frac{dR}{R} = \frac{\partial \ln R}{\partial A} dA + \frac{\partial \ln R}{\partial B} dB + \frac{\partial \ln R}{\partial C} dC$$

则误差的传递为： $$\frac{E_R}{R} = \frac{E_A}{A} + \frac{E_B}{B} - \frac{E_C}{C}$$

乘除法中，以各项相对误差的代数和传递到分析结果中去，乘法相加，除法相减，形成结果的相对误差

若： $$R = m\frac{AB}{C}$$

则同样有 $$\frac{E_R}{R} = \frac{E_A}{A} + \frac{E_B}{B} - \frac{E_C}{C}$$

3. 指数关系

设： $R = mA^{n}$

上式取自然对数： $\ln R = n\ln A + \ln m$

微分： $\frac{dR}{R} = n\frac{dA}{A} \longrightarrow \frac{E_R}{R} = n\frac{E_A}{A}$

4. 对数关系

设： $R = m\lg A$

上式换成自然对数： $R = 0.434m\ln A$

微分： $dR = 0.434m\frac{dA}{A} \longrightarrow E_R = 0.434m\frac{E_A}{A}$

二.随机误差的传递(Propagation of Random Errors)

设：　　$R= f(A,B,\ldots)$

经统计处理证明　$$S_R^2 = \left(\frac{\partial R}{\partial A}\right)^2 S_A^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial B}\right)^2 S_B^2 + \ldots \qquad (1)$$

1. 加减法

设：　　$R = A + B - C$

据(1)式得　　$S_R^2 = S_A^2 + S_B^2 + S_C^2$

若为　　$R = aA + bB - cC + \ldots$

则　　$S_R^2 = a^2S_A^2 + b^2S_B^2 + c^2S_C^2 + \cdots$

加减法中，以各项标准偏差平方和传递到分析结果中去，形成结果标准偏差的平方

2. 乘除法 $S_R^2 = (\frac{\partial R}{\partial A})^2 S_A^2 + (\frac{\partial R}{\partial B})^2 S_B^2 + \ldots$ (1)

设： $R = \frac{AB}{C}$ (2)

据(1)式得 $S_R^2 = (\frac{B}{C})^2 S_A^2 + (\frac{A}{C})^2 S_B^2 + (-\frac{AB}{C^2})^2 S_C^2$ (3)

$R^2 = \frac{A^2B^2}{C^2}$ (4)

将(3)式除以（4）得： $\frac{S_R^2}{R^2} = \frac{S_A^2}{A^2} + \frac{S_B^2}{B^2} + \frac{S_C^2}{C^2}$ (5)

对于 $R = m\frac{AB}{C}$

同样有 $\frac{S_R^2}{R^2} = \frac{S_A^2}{A^2} + \frac{S_B^2}{B^2} + \frac{S_C^2}{C^2}$

乘除法中，以各项相对标准偏差平方和传递到分析结果中去，形成结果的相对标准偏差的平方

3. 指数关系

设： $R = mA^n$

$$\frac{S_R^2}{R^2} = n^2 \frac{S_A^2}{A^2} \quad 或 \quad \frac{S_R}{R} = n \frac{S_A}{A}$$

4. 对数关系

设： $R = m \lg A$

$$S_R^2 = (0.434m)^2 \frac{S_A^2}{A^2} \quad 或 \quad S_R = 0.434\, m \frac{S_A}{A}$$

例2.2 用电位法直接测定某一价阴离子X⁻的浓度，其定量关系式为$E = E^{\circ\prime} - 0.059lgC_{X^-}$。今电位的测定值有+0.0010V的误差，求分析结果的相对误差。

解：

$$E_R = 0.434m\frac{E_A}{A}$$

$$\frac{E_C}{C} = -\frac{0.0010}{0.434 \times 0.059} = -3.9\%$$

例2.3 用0.1000 mol/L(c_2) HCl标准溶液标定20.00 mL (V_1) NaOH溶液的浓度，耗去HCl 25.00 mL(V_2)，已知用移液管量取溶液时的标准偏差为s_1=0.02 mL，每次读取滴定管读数时的标准偏差为s_2=0.01mL，假设HCl溶液的浓度是准确的，计算NaOH溶液的浓度范围。

$$\frac{S_R^2}{R^2}=\frac{S_A^2}{A^2}+\frac{S_B^2}{B^2}+\frac{S_C^2}{C^2} \qquad S_R^2=S_A^2+S_B^2+S_C^2$$

解：
$$c_{NaOH}=\frac{c_2V_2}{V_1}=\frac{0.1000\times 25.00}{20.00}=0.1250\,mol/L$$

滴定管体积的标准偏差：$s_2^2=0.01^2+0.01^2=2\times 0.01^2$

$$\frac{s_{c_{NaOH}}^2}{c_{NaOH}^2}=\frac{s_1^2}{V_1^2}+\frac{s_2^2}{V_2^2}=\frac{0.02^2}{20.00^2}+\frac{2\times 0.01^2}{25.00^2}=1.32\times 10^{-6}$$

$$s_{NaOH}=0.0001\,mol/L$$

$$c_{NaOH}=0.1250\pm 0.0001(mol/L)$$

三. 极值误差

若：$$\mathbf{R = A + B - C}$$

极值误差为：$$E_R = |E_A| + |E_B| + |E_C|$$

若：$$R = \frac{AB}{C}$$

极值相对误差为：$$\frac{E_R}{R} = \left|\frac{E_A}{A}\right| + \left|\frac{E_B}{B}\right| + \left|\frac{E_C}{C}\right|$$

单选题 1分

设天平称量时的标准偏差s=0.10mg，称取试样时的标准偏差s_m为

A 0.10mg

B 0.14mg

C 0.20mg

D 0.05mg

§2－3 有效数字及其运算规则
Significant Figures and Its Calculation Rules

一. 有效数字

- 定义　实际能测到的数字。反映了测量的精确程度，有效数字只有最后一位是可疑的。

例2

		E_a	E_r
分析天平	0. 5000g	±0. 0001g	$\pm\frac{0.0001}{0.5000}\times100\%=\pm0.02\%$
台秤	0. 5g	±0. 1g	$\pm\frac{0.1}{0.5}\times100\%=\pm20\%$
	0.50g	±0.01g	$\pm\frac{0.01}{0.50}\times100\%=\pm2.0\%$

几种特殊情况

- 纯数字：非测量所得数字，不是有效数字。

  如：　比例关系；倍数关系等 6；1/2；2倍

- “0”的意义：有时为有效数字，有时仅作定位用，不属有效数字.

  如：30.20mL，0.03020L；25.0g ,25000mg, 2.50×10^{4}mg

- pH, pM, lgK :有效数字位数取决于小数点后数字的位数

  如：pH=11.02 → $[H^{+}] = 9.6\times10^{-12}$ mol/L

二.有效数字的修约规则

(Rounding Rules of Significant Figures)

四舍六入五成双；　　不能分次修约，只能一次修约

≤4　≥6

舍　进

尾数为5：
- “5”后只有“0”，则前“奇”进，“偶”舍，“0”舍
- “5”后还有不为零的数，奇偶皆进

例3：

250.650 ⟶ 250.6

25.3050 ⟶ 25.30

7.866501 ⟶ 7.867

三. 有效数字的运算规则

(Operational Rules of Significant Figures)

1. 加减法 — 运算式中各数值的绝对误差传递到结果中去

例4 10.1+ 9.45 +0.5812=?

10.1	±0.1
9.45	±0.01
0.5812	±0.0001

修约后

10.1+ 9.4 +0.6 = 20.1

2. 乘除法 — 运算式中各数值的相对误差传递到结果中去

例5 0.0141× 23.76 ×3.08421=? 修约后

0.0141× 23.8 ×3.08＝ 1.03

0.0141 $\pm\frac{1}{141}\times 100\ \% = \pm 0.7\%$

23.76 $\pm\frac{1}{2376}\times 100\% = \pm 0.04\%$

3.08421 $\pm\frac{1}{308421}\times 100\% = 0.0003\%$

▶ 运算中遇到大于9的数字时，有效数字可多保留一位

如： 0.1000 × 9.76 × 374.26＝ 365.3

单选题 1分

已知某溶液的pH值为11.90，其氢离子浓度的正确值为

A 1×10^{-12}mol/L

B 1.3×10^{-12}mol/L

C 1.26×10^{-12}mol/L

D 1.258×10^{-12}mol/L

多选题 1分

下面四个数据中含有非有效数字的是

A 0.2081

B 0.02418

C 25.00

D 1.000

多选题 1分

下列四个数据中为四位有效数字的是

A 0.0056

B 0.5600

C 0.5006

D 0.0506

§2－4 随机误差的分布

Random Error Distribution

一.频数分布

频数(Frequency): 指每组内测量值出现的次数

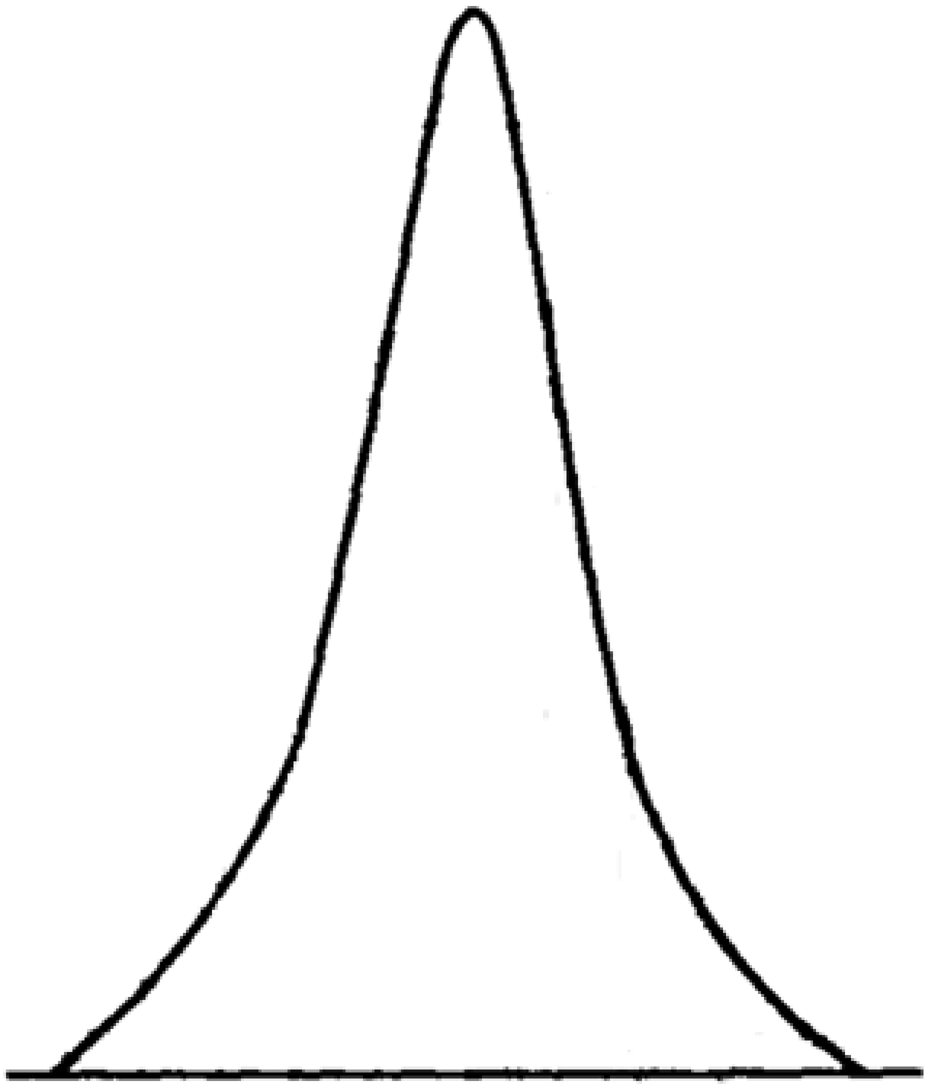
相对频数: 指频数在测量总数中占的比率

频数分布表

分组	频数	相对频数
1.265%～1.295%	1	0.01
1.295%～1.325%	4	0.04
1.325%～1.355%	7	0.07
1.355%～1.385%	17	0.17
1.385%～1.415%	24	0.24
1.415%～1.445%	24	0.24
1.445%～1.475%	15	0.15
1.475%～1.505%	6	0.06
1.505%～1.535%	1	0.01
1.535%～1.565%	1	0.01
Σ	100	1.00

随机误差出现的规律

- 单峰性（集中趋势）
- 对称性（离散特性）



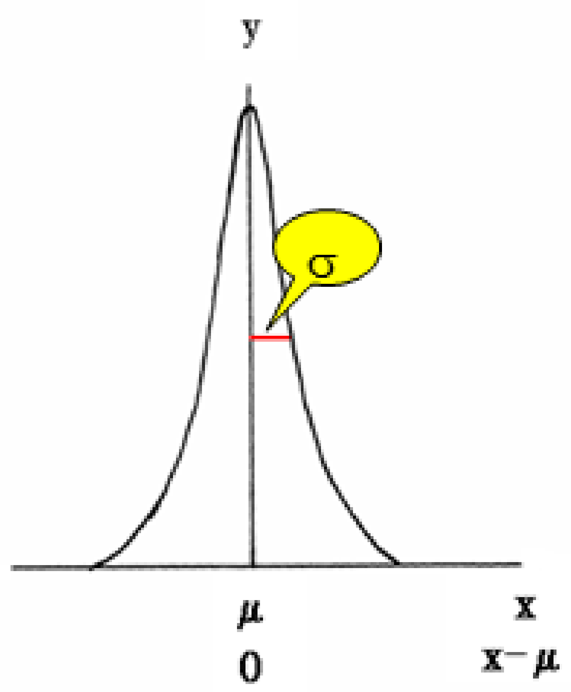
相对频数分布直方图

二. 正态分布
Normal distribution

记作：N(μ，σ²) 或 N（μ，σ)

1. 正态分布曲线的数学表达式—高斯方程（Gaussian equation)

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$



y— 概率密度(Frequency density)

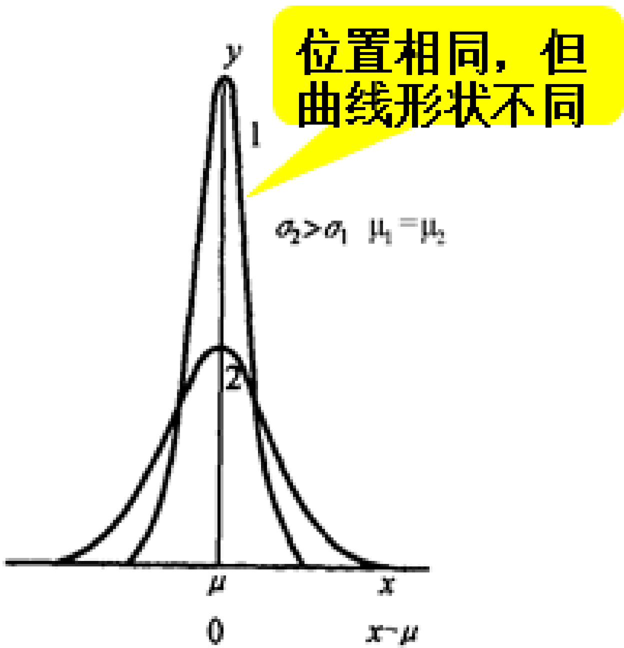
μ —总体平均值 ➡ x轴的位置

σ —总体标准偏差➡ 曲线形状

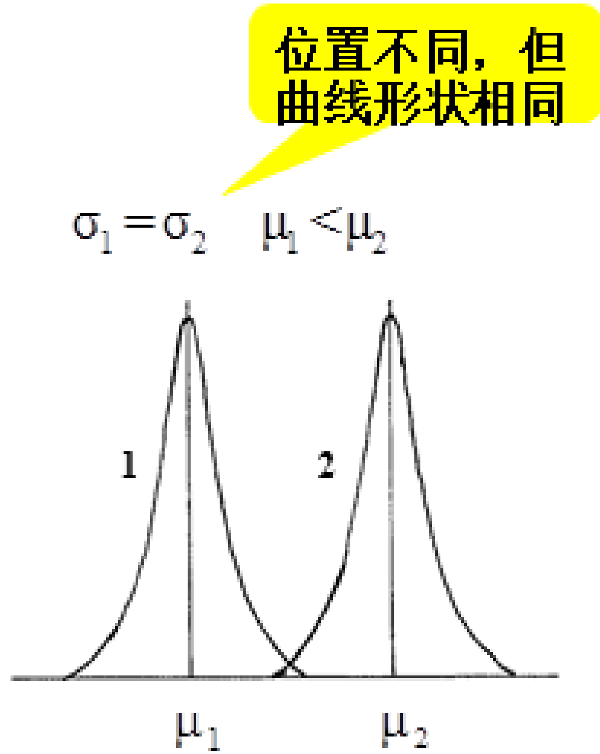
当x−μ=0, $y_{max} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$

此时曲线最高。即大多数测量集中在总体平均值附近

2. μ 与σ对正态分布的影响



两组精密度不同的测量值的正态分布曲线



μ:决定x轴的位置；

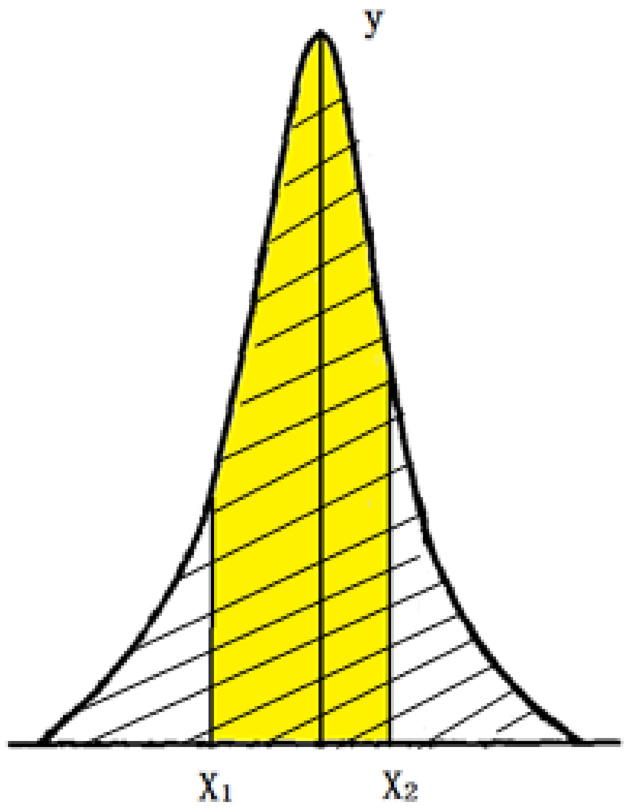
σ：曲线形状。σ↑大→曲线扁平，精密度差

σ↓小→曲线瘦高，精密度好

3. 利用正态分布求概率

➢ 随机误差的区间概率P——用一定区间的积分面积表示该范围内测量值出现的概率

$$p=\int_{x_1}^{x_2} y\cdot dx=\int_{x_1}^{x_2} f(x)\cdot dx$$



曲线与横坐标间所夹面积的总和代表所有测量值出现的概率，其值为1

单选题 1分

下述有关随机误差的正态分布曲线的论述中，错误的是：

A 横坐标x值等于总体平均值μ时，曲线出现极大值；

B 曲线与横坐标间所夹面积的总和代表所有出来之后出现的概率，其值为1；

C 纵坐标y值代表概率，它与标准偏差σ成正比，σ值越小，测量值越分散，曲线越平坦；

D 分布曲线以$x = \mu$点作纵坐标为其对称轴呈镜面对称．说明正负误差出现的概率相等

三．标准正态分布 Stan

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

1．标准正态分布的转换

注：u 是以σ为单位来表示随机误差 x -μ

令 $u = \dfrac{x-\mu}{\sigma}$ …………………（1）

应满足 $f(x)dx = f(u)du$

对（1）式求导 $du = \dfrac{1}{\sigma}dx \Rightarrow \sigma = \dfrac{dx}{du}$ ………（2）

将（1）式代入高斯方程 $f(x) = \dfrac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}}$ ………（3）

据（2）（3）式 $f(x)\,dx = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}} du$ ………（4）

$\therefore y = f(u) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}}$ 满足 $f(x)dx = f(u)du$

$$\therefore\ y = f(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}}$$

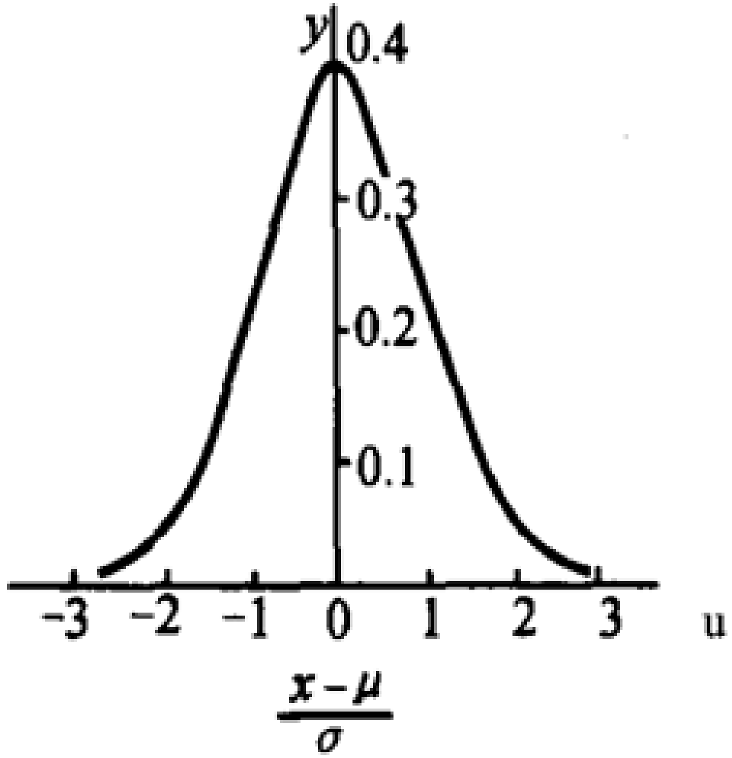
标准正态分布

记作：N(0,1)

横坐标：u

纵坐标：概率密度

曲线的形状与σ无关，即不论原来曲线如何，经变化后都得到一条相同的标准正态分布曲线。



标准正态分布曲线

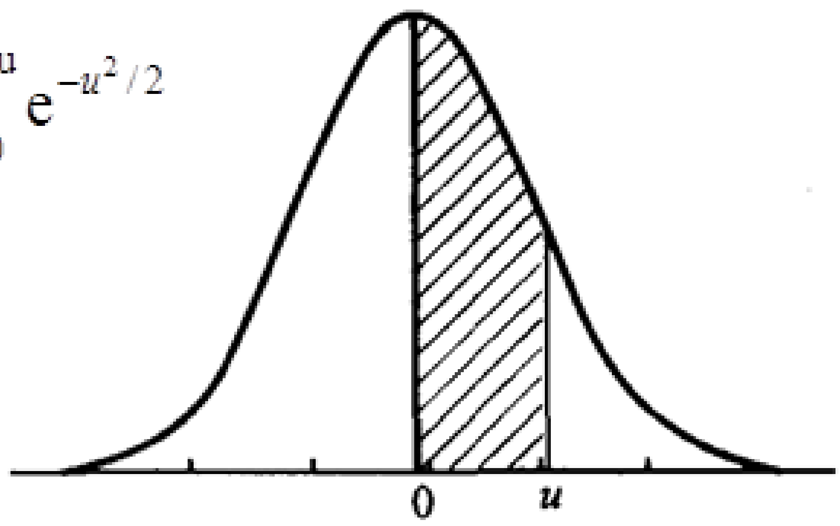
2. 利用标准正态分布求概率

$$p=\int_{-\infty}^{+\infty} f(u)\cdot du=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\cdot e^{-\frac{u^2}{2}}du=1$$

$$\text{概率}=\text{积分面积}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^u e^{-u^2/2}$$

$$|u|=\frac{|x-\mu|}{\sigma}$$

已知u值可以通过查表求出积分值（面积）



正态分布概率积分图

正态分布概率积分表

|u|	面积	|u|	面积	|u|	面积
0.0	0.000 0	1.0	0.341 3	2.0	0.477 3
0.1	0.039 8	1.1	0.364 3	2.1	0.482 1
0.2	0.079 3	1.2	0.384 9	2.2	0.486 1
0.3	0.117 9	1.3	0.403 2	2.3	0.489 3
0.4	0.155 4	1.4	0.419 2	2.4	0.491 8
0.5	0.191 5	1.5	0.433 2	2.5	0.493 8
0.6	0.225 8	1.6	0.445 2	2.6	0.495 3
0.7	0.258 0	1.7	0.455 4	2.7	0.496 5
0.8	0.288 1	1.8	0.464 1	2.8	0.497 4
0.9	0.315 9	1.9	0.471 3	3.0	0.498 7

随机误差出现的区间（以 σ 为单位）	测量值出现的区间	概率
$u = \pm 1$	$x = \mu \pm 1\sigma$	68.3%
$u = \pm 1.96$	$x = \mu \pm 1.96\sigma$	95.0%
$u = \pm 2$	$x = \mu \pm 2\sigma$	95.5%
$u = \pm 2.58$	$x = \mu \pm 2.58\sigma$	99.0%
$u = \pm 3$	$x = \mu \pm 3\sigma$	99.7%

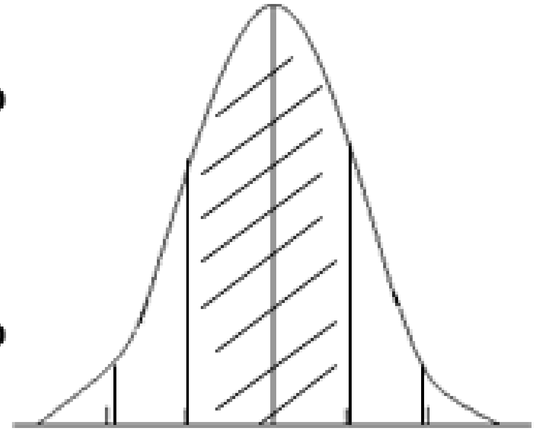
当 u= ±1时，

概率

$$u = \frac{x-\mu}{\sigma} = \pm 1 \qquad x = \mu \pm \sigma \qquad 68.3\%$$

$$u = \frac{x-\mu}{\sigma} = \pm 2 \qquad x = \mu \pm 2\sigma \qquad 95.5\%$$

$$u = \frac{x-\mu}{\sigma} = \pm 3 \qquad x = \mu \pm 3\sigma \qquad 99.7\%$$



可见，在一组测量值中，随机误差超过±σ的测量值出现的概率为31.7%，随机误差超过±2σ的测量值出现的概率为5%，而随机误差超过±3σ的测量值出现的概率为0.3%。

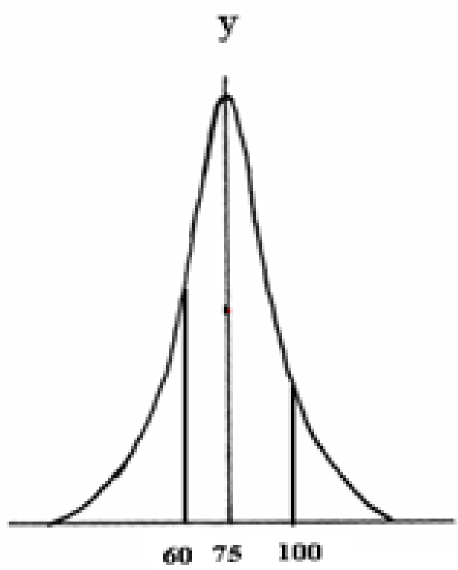
例2.4 某年参加全国高考学生的化学成绩总平均分μ=75分，σ=10分，总分为120分，计算高于100分的学生概率和低于60分的学生概率。

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

解： 本题属求单侧概率问题

$x_1 = 100$ 分 $\quad u_1 = \frac{100 - 75}{10} = 2.5$

$x_2 = 60$ 分 $\quad u_2 = \frac{60 - 75}{10} = -1.5$



查表 $\quad |u_1| = 2.5 \qquad P = 0.4938$

$|u_2| = 1.5 \qquad P = 0.4332$

∴

高于**100**分的学生的概率为 0.5000-0.4938=0.0062→0.62%

不及格的学生的概率为 0.5000-0.4332=0.0668 →6.68%

例2.5 已知某试样中含Co的标准值为1.75%，标准偏差σ=0.10%，设测量时无系统误差，求分析结构落在1.75%±0.15%范围内的概率。

解：本题属于双侧概率问题

$$u = \frac{x-\mu}{\sigma} = \frac{\pm 0.15\%}{0.10\%} = \pm 1.5$$

$$P = 0.4332$$

结果在1.75%±0.15%范围内的概率是2×0.4332=86.64%

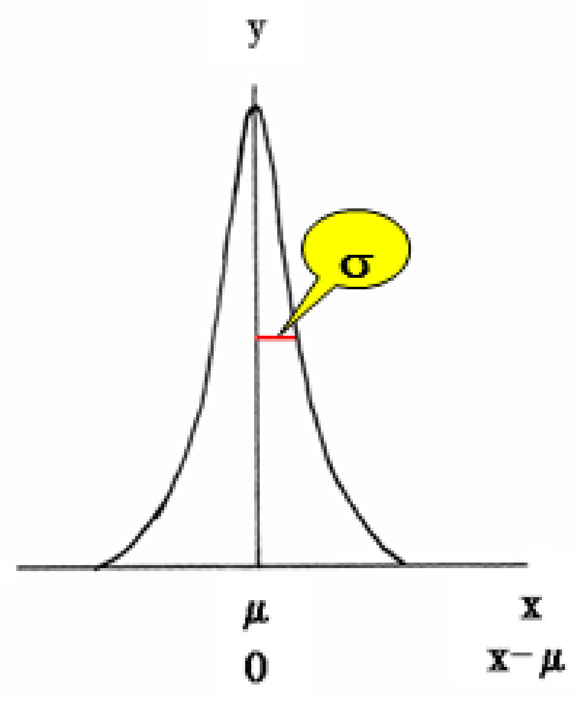
正态分布 Normal distribution

y— 概率密度 (Frequency density)

μ —总体平均值 ➡ x轴的位置

σ —总体标准偏差 ➡ 曲线形状

当x−μ=0， $y_{max} = \dfrac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$



此时曲线最高。即大多数测量集中在算术平均值附近

误差为零的测量值出现的几率最大。

绝对值相等的正、负误差出现的几率相等。

小误差出现的几率大，而大误差出现的几率小。

§2－5 少量数据的统计处理

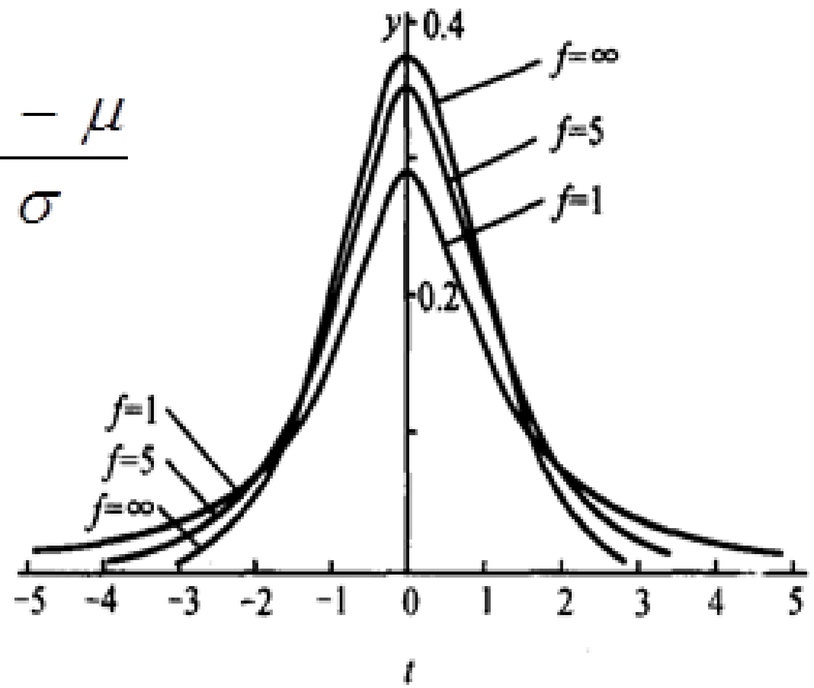
一.t分布曲线

(t Distribution)

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

1. t值的定义

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}} = (\bar{x} - \mu)\frac{\sqrt{n}}{s}$$



t 分布曲线 f = 1,5,∞

t分布与正态分布的比较

曲线受n影响（在f<10时与正态分布曲线差别大）

2. t值表：

P (概率)—置信度：作出某个判断的把握程度

Probability

α=1-P -- 显著性水准

例$t_{0.05,10}$ 表示置信度为95%，自由度为10

$t_{\alpha,f}$值表(双边)

f	置信度，显著性水准		
	$P=0.90$ $\alpha=0.10$	$P=0.95$ $\alpha=0.05$	$P=0.99$ $\alpha=0.01$
1	6.31	12.71	63.66
2	2.92	4.30	9.92
3	2.35	3.18	5.84
4	2.13	2.78	4.60
5	2.02	2.57	4.03
6	1.94	2.45	3.71
7	1.90	2.36	3.50
8	1.86	2.31	3.36
9	1.83	2.26	3.25
10	1.81	2.23	3.17
20	1.72	2.09	2.84
∞	1.64	1.96	2.58

单边检测：检测某组分平均值是否高于（或低于）、等于另一平均值。

双边检测：检测某组分平均值是否高于、等于或低于另一平均值。

显著性水平为单边检测时的2倍(2α)，此时置信度p=1-2α

二. 平均值的置信区间

Confidence interval of Mean

- **置信区间的定义：** 指在一定置信度下，包括总体平均值μ在内的范围.

- **单次测量值的置信区间**

$\mu = x \pm u\sigma$ 无限次

$\mu = x \pm t_{\alpha, f} s$ 有限次

- **平均值的置信区间**

$\mu = \bar{x} \pm u\sigma_{\bar{x}} = \bar{x} \pm \frac{u\sigma}{\sqrt{n}}$ 无限次

$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha,f} s_{\bar{x}} = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha,f} s}{\sqrt{n}}$ 有限次

在一定置信度下，以平均值$\bar{x}$为中心，包括总体平均值μ在内的可靠性范围。

例：μ=20.51%±0.10%(置信度为95%)

在20.51%±0.10%区间内包括总体平均值μ的把握为95%

例2.6：测定钢中含铬量，结果如下：$\bar{x}$ =1.13%，s=0.022，n=5，求P=90%和P=95%时平均值的置信区间。

解：　查表　$t_{0.10,4}=2.13$　　$t_{0.05,4}=2.78$

P=90%时　$\mu=\bar{x}\pm\frac{t_{\alpha,f}\cdot s}{\sqrt{n}}=1.13\pm\frac{2.13\times0.022}{\sqrt{5}}=(1.13\pm0.02)\%$

P=95%时　$\mu=1.13\pm\frac{2.78\times0.022}{\sqrt{5}}=(1.13\pm0.03)\%$

显然：在一定置信度下，测定的次数越多或测定的精密度越高，置信区间就越小，估计的精确性就越高；

置信度要求越高，置信区间越大，也即估计时的把握性要求越大，则估计的精确性就越差。

在同一置信区间下测量次数越多，$t_{\alpha,f}$越小，置信区间越小→精确度越高。

单选题 1分

下列有关置信区间的定义中，正确的是

A 以真值为中心的某一区间包括测定结果的平均值的几率；

B 在一定置信度时，以测量值的平均值为中心的包括总体平均值的范围；

C 真值落在某一可靠区间的几率

D 在一定置信度时，以真值为中心的可靠范围。

§2－6　显著性检验

Obvious Difference Test

据：$\mu = \bar{x} \pm \dfrac{t_{\alpha,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$

一．平均值与标准值比较— t检验(t Test)　($\bar{x}$与μ)

- $t_{计} = \dfrac{|\bar{x} - \mu|}{s_{\bar{x}}} = \dfrac{|\bar{x} - \mu|}{s}\sqrt{n}$　　计算t值
- 再据自由度f及所要求的置信度P查$t_{表}$值
- 比较　若 $t_{计} > t_{表}$　则$\bar{x}$与μ间有显著性差异

说明该分析方法存在系统误差。

例2.7：某化验室测定样品中CaO含量得如下结果：

$$\bar{x} = 30.51\% \qquad s=0.05,\ n=6$$

样品中CaO含量的标准值是30.43%。问此操作是否有系统误差（P=95%）？

解：

$$t_{计} = \frac{|\bar{x}-\mu|}{s}\sqrt{n} = \frac{|30.51 - 30.43|}{0.05}\sqrt{6} = 3.92$$

查表3-3，f=5, P=95%，$t_{表}$=2.57，$t_{计}>t_{表}$

说明此操作存在系统误差（P=95%）。

- 当无限次测量时则为u检验：

  与该置信度P下的$u_{表}$值比较

$$u_{计} = \frac{|\bar{x}-\mu|}{\sigma_{\bar{x}}} = \frac{|\bar{x}-\mu|}{\sigma}\sqrt{n}$$

二．两组数据平均值的比较

$$\begin{cases} \bar{x}_1, & s_1, & n_1 \\ \bar{x}_2, & s_2, & n_2 \end{cases}$$

— F检验（检验s_1与s_2 间是否有显著性差异）

— t检验（检验 $\bar{x}_1$ 与 $\bar{x}_2$ 间是否有显著性差异）

1．F检验法 (F Test)

$$F_{计} = \frac{s_{大}^2}{s_{小}^2}$$

$s_{大} > s_{小}$，所以$F_{计}$始终>1

- 再据自由度$f_{大}$，$f_{小}$及所要求的置信度P（一般95%）查$F_{表}$值
- 比较 若 $F_{计} < F_{表}$ 则 s_1与s_2间没有显著性差异

▶ 注意在进行F检验时，有单、双边检验之分

置信度 95% 时 F 值(单边)

$f_小$ \ $f_大$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	∞
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.36	19.37	19.38	19.39	19.50
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.88	8.84	8.81	8.78	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.78	4.74	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.67
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.63	3.23
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.34	2.93
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.13	2.71
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.97	2.54
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.00

$f_大$:大方差数据的自由度;$f_小$:小方差数据的自由度。

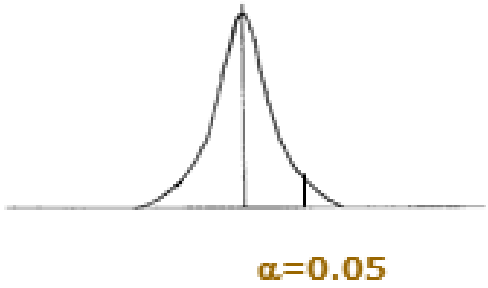
单边检测：检测某组分数据精密度是否优于、等于另一组数据的精密度。

双边检测：检测某组分数据的精密度是否优于、等于或劣于另一组数据。

显著性水平为单边检测时的2倍(2α)，此时置信度p=1-2α

例2.8 在吸光光度分析中，用一台旧仪器测定溶液的吸光度6次，得标准偏差$s_1=0.055$；再用一台性能稍好的新仪器测定4次，得标准偏差$s_2=0.022$。试问新仪器的精密度是否显著优于旧仪器的精密度？

解： 本题属于**单边检验**问题



$$F_{计} = \frac{s_{大}^2}{s_{小}^2} = \frac{0.055^2}{0.022^2} = 6.25$$

查表，$f_{大}=5$，$f_{小}=3$，$F_{表}=9.01$ $F_{计} < F_{表}$

说明s_1与s_2间不存在显著性差异，即不能得到新仪器的精密度明显优于旧仪器的精密度的结论，作出此判断的**置信度为95%**。

例2.9. 甲、乙两个实验室对同一材料各分析5次，测得结果如下：

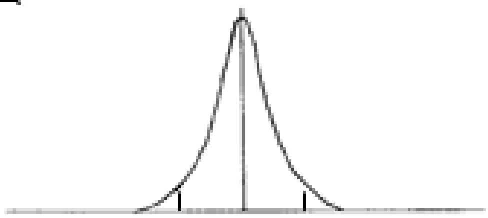
甲：　$\bar{x}_{甲} = 30.00\%, n_{甲} = 5, \sum d_{甲}^2 = 0.672, s_{甲}^2 = 0.168$

乙：　$\bar{x}_{乙} = 30.80\%, n_{乙} = 5, \sum d_{乙}^2 = 0.112, s_{乙}^2 = 0.028$

问在95%置信度下，这两组结果是否相符？

解：　首先应对数据精密度进行显著性检验

（1）F检验：本题属于双边检验问题



$$F_{计} = \frac{s_{甲}^2}{s_{乙}^2} = \frac{0.168}{0.028} = 6.0$$

查表，$f_{大}=f_{小}=4$，$F_{表}=6.39$　　$F_{计} < F_{表}$

所以甲、乙两个实验室所测得的数据精密度间无显著性差异，作出此判断的置信度为90%。

2. t检验法 （前提是两组数据精密度无显著性差异）

$$t_{计} = \frac{\left|\bar{x}_1 - \bar{x}_2\right|}{s_{合并}}\sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}} \qquad \left(t_{计} = \frac{\left|\bar{x} - \mu\right|}{s}\sqrt{n}\right)$$

$$s_{合并} = \sqrt{\frac{\sum(x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} = \sqrt{\frac{\sum d_1^2 + \sum d_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

- 据总自由度$f=n_1+n_2-2$及所要求的置信度P查$t_{表}$值
- 比较　若 $t_{计} > t_{表}$ 则两组结果间存在显著性差异

例2.9

解：经对两组数据精密度进行显著性检验无显著性差异。

（2）则对两组数据结果进行t检验

$$s_{合并} = \sqrt{\frac{\sum d_1^2 + \sum d_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{0.672 + 0.112}{5 + 5 - 2}} = 0.313$$

$$t_{计} = \frac{\left|\bar{x}_1 - \bar{x}_2\right|}{s_{合并}} \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{\left|30.00 - 30.80\right|}{0.313} \sqrt{\frac{5 \times 5}{5 + 5}} = 4.04$$

查表　当P=95%，f=5+5−2=8，$t_{0.05,8}=2.31$　　$t_{计} > t_{表}$

所以两平均值间有显著性差异，两组数据结果不相符（P=95%）。

§2－7 可疑值的取舍

一．$4\bar{d}$法

由偶然误差分布规律知，$x-\mu>3\sigma$的概率只有 P<0.3%，因此就以3σ为判断界限，又因 $3\sigma\approx4\delta$，有限次测量

以$\bar{d}$代δ　　故以 $4\bar{d}$为判断界限

步骤　（1）求　$\bar{x}_{n-1}$ 和 $\bar{d}_{n-1}$　（可疑值除外）

（2）判断　$\left|\text{可疑数据} - \bar{x}_{n-1}\right| > 4\bar{d}_{n-1}$　可疑值应舍

否则应保留

例2.10. **测定某药物中钼的含量(μg/g)，4次测定结果分别为1.25, 1.27, 1.31, 1.40。试问1.40这个数据是否应保留？**

解： 首先求出除1.40外的其余数据的平均值$\bar{x}$和平均偏差$\bar{d}$为：

$$\bar{x} = 1.28 \qquad \bar{d} = 0.023$$

可疑值与平均值之差的绝对值为:

$$|1.40 - 1.28| = 0.12 > 4\bar{d}(0.092)$$

故1.40这一数据应舍去。

二. 格鲁布斯(Grubbs)检验法

- 将数据由小到大排列： $x_1, x_2, x_3 \cdots x_n$
- 计算统计量T：

设x_1为可疑值： $T_{计} = \dfrac{\overline{x} - x_1}{s}$

设x_n为可疑值： $T_{计} = \dfrac{x_n - \overline{x}}{s}$

- 据测定次数及置信度要求查$T_{\alpha,n}$值
- 比较 若 $T_{计} > T_{表}$ 可疑值应舍
否则应保留

$T_{\alpha,n}$值表

n	显著性水准 α		
	0.05	0.025	0.01
3	1.15	1.15	1.15
4	1.46	1.48	1.49
5	1.67	1.71	1.75
6	1.82	1.89	1.94
7	1.94	2.02	2.10
8	2.03	2.13	2.22
9	2.11	2.21	2.32
10	2.18	2.29	2.41
11	2.23	2.36	2.48
12	2.29	2.41	2.55
13	2.33	2.46	2.61
14	2.37	2.51	2.63
15	2.41	2.55	2.71
20	2.56	2.71	2.88

例2.11 测定某药物中铬的含量(μg/g)，4次测定结果分别为1.25, 1.27, 1.31, 1.40。试问1.40这个数据是否应保留？(置信度95%)

解：$\bar{x} = 1.31$ $s = 0.066$

$$T = \frac{x_n - \bar{x}}{s} = \frac{1.40 - 1.31}{0.066} = 1.36$$

$T_{计}=1.36<T_{0.05,4}=1.46$，故1.40这一数据应保留。

当格鲁布斯检验法与4d检验法的判断结论不同时，一般取格鲁布斯的结论，因这种方法的可靠性较高。

三. Q检验法

- 将数据由小到大排列： $x_1, x_2, x_3 \cdots x_n$
- 计算舍弃商Q:

$$\begin{cases} \text{设}x_1\text{为可疑值：} & Q_{计} = \dfrac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \\ \text{设}x_n\text{为可疑值：} & Q_{计} = \dfrac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \end{cases}$$

- 据测定次数及置信度要求查$Q_{表}$值
- 比较 若 $Q_{计} > Q_{表}$ 可疑值应舍
  否则应保留

Q 值表

测定次数，n		3	4	5	6	7	8	9	10
置信度	90%($Q_{0.90}$)	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
	96%($Q_{0.96}$)	0.98	0.85	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.48
	99%($Q_{0.99}$)	0.99	0.93	0.82	0.74	0.68	0.63	0.60	0.57

例2.12 测定某药物中铬的含量(μg/g)，4次测定结果分别为1.25, 1.27, 1.31, 1.40。试问1.40这个数据是否应保留？(用Q检验法)

解：$$Q=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_1}=\frac{1.40-1.31}{1.40-1.25}=0.60$$

$Q_{计}=0.60<Q_{0.90}=0.76$，故1.40这一数据应保留。

单选题 1分

有一组测量值，其总体标准偏差σ为未知，要判断得到这组数据的分析方法是否可靠，应该使用

A $4\bar{d}$法则；

B 格鲁布斯法

C F检验法

D t检验法

单选题 1分

有两组分析数据，要比较它们的测量精密度有无显著性差别，应当用

A Q检验法

B t检验法

C F检验法

单选题 1分

有两位分析人员对同一试样用相同方法进行分析，得到两组分析数据，若欲判断两分析人员的分析结果之间是否存在显著性差异，应该用下列方法中的哪一种？

- A u检验法
- B F检验加t检验
- C F检验法
- D t检验法

单选题 1分

有一组平行测定得到的分析数据，要判断其中是否有异常值，应采用

A t检验

B 格鲁布斯法

C F检验

§2－8　提高分析结果准确度的方法

一. 选择适当的分析方法

二. 消除测定过程中的系统误差

1. 系统误差的检查和检验　——　对照试验

（1）选用组成与试样相近的标准试样作测定

（2）采用标准方法与所选方法同时测定

（3）采用加入回收法作对照试验

$$回收率 = \frac{测得总量 - 样品含量}{加入量} \times 100\%$$

2. 系统误差的消除

① 作空白试验

② 校准仪器

③ 引用其它方法进行校正

三. 根据准确度要求控制测量误差

$$w = \frac{0.0002}{0.1\%} = 0.2\ \text{g} \qquad v = \frac{0.02}{0.1\%} = 20\ \text{mL}$$

四. 增加平行测定次数减小偶然误差

§2-9 回归分析法

Regression Analysis

在分析化学中所使用的工作曲线，通常都是直线。

横坐标X叫自变量，大都是把可以精确测量或严格控制的变量（如标准溶液的浓度）作为自变量；

纵坐标y表示某种特征性质（如吸光度、波高等）的量，称因变量。

根据坐标纸上的这些散点（实验点）的走向，用直尺描出一条直线。这就是分析工作者习惯的制作工作曲线的方法。

一．一元线性回归

设回归直线方程为：　$y=a+bx$

对每个已知数据点(x_i,y_i)来说，其与这条回归直线的误差为

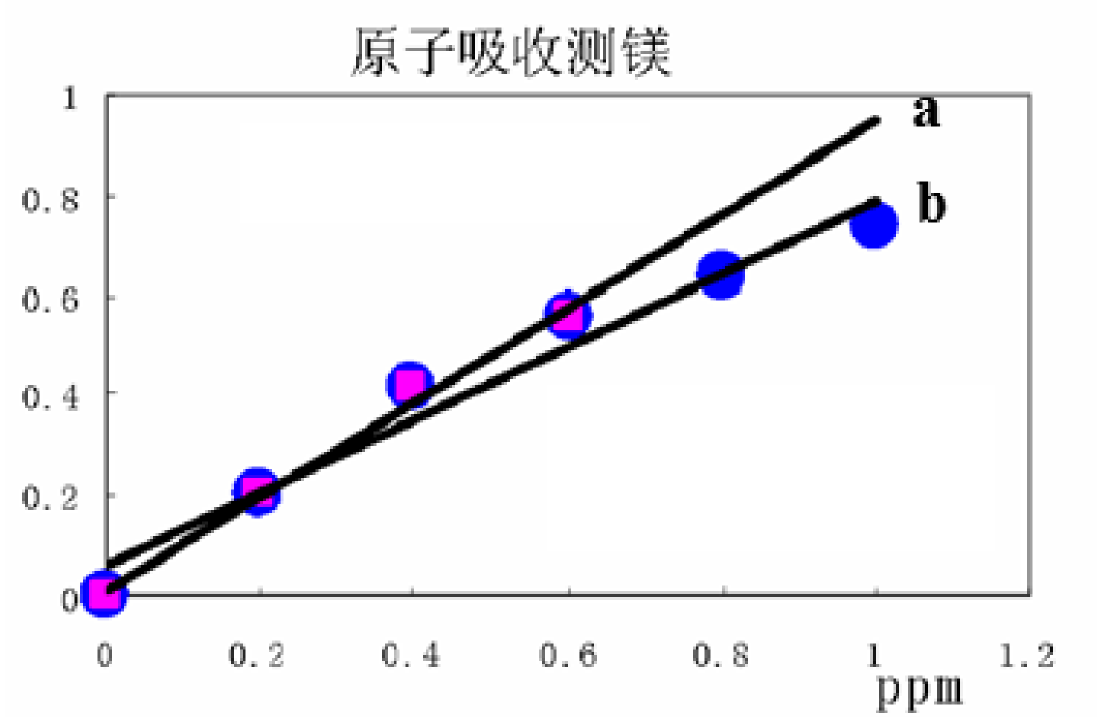
$$y_i - y = y_i - a - bx_i$$

令各数据点误差的平方和（差方和）为Q，则总误差Q是：

$$Q = \sum_{i=1}^{n}(y_i - y)^2 = \sum_{i=1}^{n}(y_i - a - bx_i)^2$$

例如，用火焰原子吸收法测定镁，得到下表数据

Mg(ppm)	0.0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
A	0.00	0.202	0.410	0.553	0.641	0.736



据最小二乘法原理：

回归直线就是在所有直线中，差方和Q最小的一条直线.

回归直线的系数b及常数项a，应使Q达到极小值.

要使Q达到极小值,只需将上式分别对a，b求偏微商,令它们等于0.

a，b应满足：

$$\frac{\partial Q}{\partial a}=2\sum_{i=1}^{n}(y_i-a-bx_i)\frac{\partial(y_i-a-bx_i)}{\partial a}$$

$$=-2\sum_{i=1}^{n}(y_i-a-bx_i)=0$$

$$a=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}y_i-b\cdot\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i$$

$$a=\overline{y}-b\overline{x}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b}=2\sum_{i=1}^{n}(y_i-a-bx_i)\frac{\partial(y_i-a-bx_i)}{\partial b}$$

$$=-2\sum_{i=1}^{n}(y_i-a-bx_i)x_i=0$$

$$b=\frac{\sum x_iy_i-\frac{1}{n}(\sum x_i)(\sum y_i)}{\sum x_i^2-\frac{1}{n}(\sum x_i)^2}=\frac{\sum(x_i-\overline{x})(y_i-\overline{y})}{\sum(x_i-\overline{x})^2}$$

当a，b值确定后，回归直线方程式便可确定如下：

$$y = a + bx$$

这种方法就称为最小二乘法，即也就是“最小差方和法”。

例2. 13，用吸光度法测定合金钢中Mn的含量，吸光度与Mn的含量间有下列关系：

Mn的质量m/μg	0	0. 02	0. 04	0. 06	0. 08	0. 10	0. 12	未知样
吸光度	0. 032	0. 133	0. 187	0. 268	0. 359	0. 435	0. 511	0. 242

试列出标准曲线的回归方程并计算未知样中Mn的含量。

解：

$$\bar{x} = \frac{0 + 0.02 + 0.04 + 0.06 + 0.08 + 0.10 + 0.12}{7} = 0.06$$

$$\bar{y} = \frac{0.032 + 0.133 + 0.187 + 0.268 + 0.359 + 0.435 + 0.511}{7} = 0.275$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{7}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^{7}(x_i - \bar{x})^2} = \frac{0.0442}{0.0112} = 3.95$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.275 - 3.95 \times 0.06 = 0.038$$

回归方程：$y=0.038+3.95x \Longrightarrow 0.242=0.038+3.95x$

试样中Mn的含量为：$x=0.052\mu g$

二. 相关系数 r

r---相关系数，在求回归方程时，用于判别y与x之间存在线性关系的相符程度

$$b=\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}$$

$$r=b\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}}=\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}}$$

简化 $$r=\frac{L_{xy}}{\sqrt{LxxLyy}}$$

- r的正负号由Lxy的符号决定，即与b同号；
- r的绝对值为小于1，大于0的无量纲统计量。

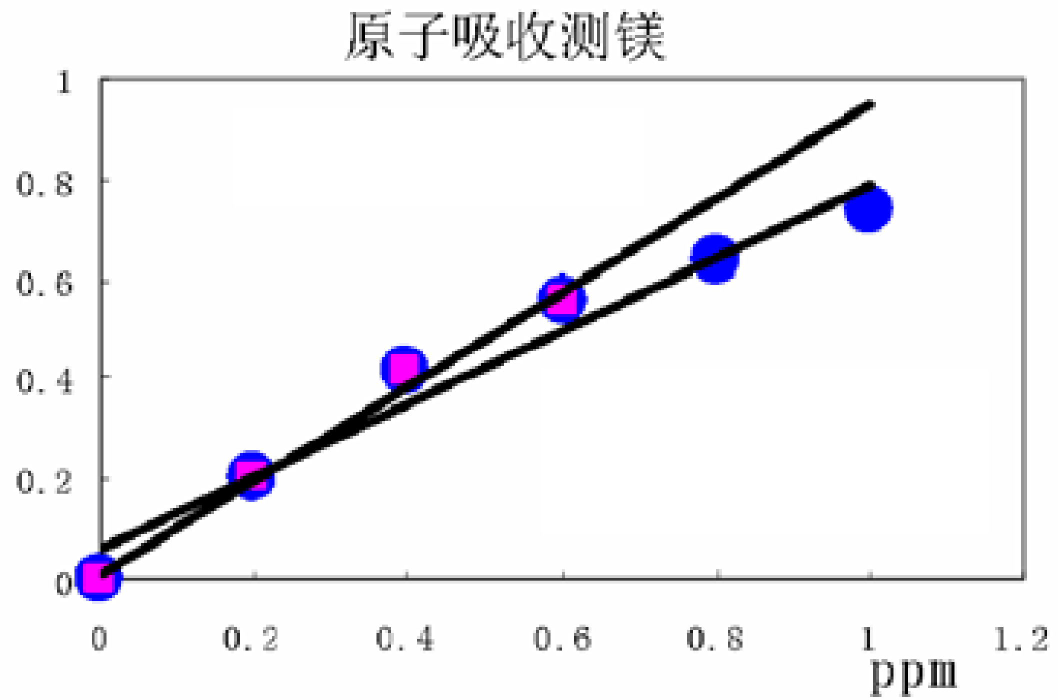
r 相关系数的意义：

- 当 $|r|=1$时，两个变量完全符合线性关系，所有点都在回归线上。
- 当$|r|≌1$时，表明y与x之间线性关系密切
- 当$|r|≌0$时，表明y与x之间无线性关系

通常使用r^2，具有更实际的意义

例如，用火焰原子吸收法测定镁，得到下表数据

Mg (ppm)	0.0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
A	0.00	0.202	0.410	0.553	0.641	0.736



$y = 0.9335x + 0.0112$ $R^2 = 0.9936$

$y = 0.7343x + 0.0565$ $R^2 = 0.9669$

三. 回归方程的类型

这里的“线性”，是对a，b而言，对y，x并不一定。只要通过适当变化，a，b仅为一次待确定参数，就可使用这种方法求出。

典型实例

1.双曲线 $\frac{1}{y}=a+b\frac{1}{x}$ (令) $y'=\frac{1}{y};x'=\frac{1}{x}$

2.抛物线 $y=b(x-c)^2+a$ $x'=(x-c)^2$

3.幂函数 $y=dx^b$ $[y'=\log y;x'=\log x,a=\log d]$

4.指数函数 $y=de^{bx}\ldots[y'=\ln y;a=\ln d]$

5.对数曲线 $y=a+b\log x\ldots\ldots[x'=\log x]$