

在水质分析中标准曲线的显著性检验*

裴钟源

(郑州工学院水环系)

摘 要: 本文通过 4-氨基安替比林 (4AAP) -氯仿萃取比色法测酚; 酚二磺酸比色法测 NO_3^- -N 和纳氏试剂比色法测 NH_3 -N 所获数据绘制标准曲线。比较了以图解法建立的直线方程和以最小二乘法所建立的直线回归方程并作显著性检验 (统计检验)。两者存在着显著性的差异。

关键词: 最小二乘法, 直线回归方程, 图解法, 显著性检验

笔者曾在[1]中提出了在水质分析中绘制标准曲线最好应用最小二乘法原理建立直线回归方程。本文将介绍用统计检验的方法, 进一步说明图解法建立的直线方程与最小二乘法建立的直线回归方程, 两者存在着显著性的差异。

通过对以 4-氨基安替比林 (4-APP) -氯仿萃取比色法测酚; 酚二磺酸比色法测 NO_3^- -N 和纳氏试剂比色法测 NH_3 -N 所获数据的处理, 比较了以习惯上凭视觉绘制标准曲线以图解法建立的直线方程和以最小二乘法所建立的直线回归方程, 在不同的吸光度下所计算的浓度值, 把两种计算方法作统计检验 (显著性检验), 发现即使直线的相关系数很好 (分别为 0.9956、0.9997、0.9975), 也存在着显著性的差异。

1 用 4-氨基安替比林 (4-APP) -氯仿萃取比色法测挥发酚

可得下表所列数据:

x (mg/l)	0.002	0.004	0.008	0.016	0.024	0.032	0.040	0.060
y (A)	0.008	0.061	0.078	0.149	0.244	0.388	0.486	0.766

按习惯, 凭视觉法绘制标准曲线, 设画出 A 和 B 二条直线 (如图 1)

用图解法并得出直线方程分别为: A: $y = 13.33x - 0.03$; B: $y = 12.33x + 0$, 同时用最小二乘法原理建立直线回归方程; $\hat{y} = 12.9x - 0.027$, 相关系数 $r = 0.9956$, 然后进行两种计算方法的显著性检验 (差数的标准差 S_d 判断此类配对数据, 有无显著性差别的方法)。

* 收稿日期: 1988.11.24

计算结果列表于下:

吸光度 (A)		0.75	0.65	0.50	0.40	0.25	0.15	0.10
浓度 mg/l	最小二乘法	0.060	0.052	0.041	0.033	0.021	0.014	0.010
	图解法	A	0.058	0.051	0.040	0.032	0.021	0.013
	B	0.061	0.053	0.040	0.032	0.020	0.012	0.008

最小二乘法与图解法 A 差数 x 的总和及差数 x 平方的总和分别为: $\sum x = 0.006$, $\sum x^2 = 0.000008$.

最小二乘法与图解法 B 差数 x 的总和及差数 x 平方的总和分别为: $\sum x = 0.005$, $\sum x^2 = 0.000013$.

对 A 法得:

$$\bar{x} = \frac{0.006}{7} = 0.00086$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n}{n - 1}}$$

$$= \sqrt{\frac{0.000008 - 0.000036 / 7}{6}} = 0.00069$$

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.00069}{\sqrt{7}} = 0.000261,$$

$$t = \frac{|\bar{x} - 0|}{S_{\bar{x}}} = \frac{0.00086}{0.000261} = 3.30$$

查表得: $t_{0.05(6)} = 2.45$

$$t = 3.30 > 2.45 = t_{0.05(6)}, \quad P < 0.05$$

差别有显著意义, 即两种计算方法不能相比。

对 B 法得:

$$\bar{x} = \frac{0.005}{7} = 0.00071$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n}{n - 1}}$$

$$= \sqrt{\frac{0.000013 - 0.000025 / 7}{6}} = 0.00125$$

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.00125}{\sqrt{7}} = 0.000472$$

$$t = \frac{|\bar{x} - 0|}{S_{\bar{x}}} = \frac{0.00071}{0.000472} = 1.50$$

查表得: $t_{0.05(6)} = 2.45$

$$t = 1.50 < 2.45 = t_{0.05(6)}, \quad P > 0.05$$

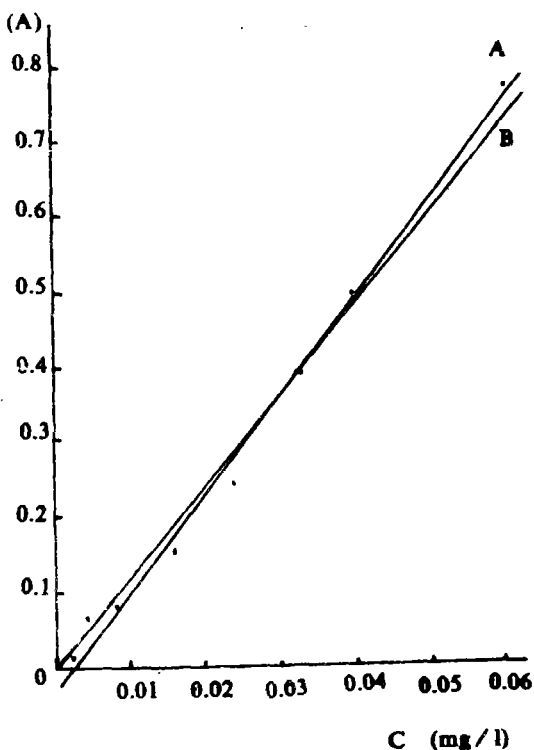


图1 酚浓度与吸光度关系

差别无显著意义, 即两种计算方法的可比性很好。

2 用酚二磺酸比色法测 NO₃-N 时

得下表所列数据:

x (mg/l)	0.02	0.06	0.10	0.20	1.20	2.00	3.00	4.00
y (A)	0.008	0.020	0.045	0.085	0.420	0.870	1.240	1.650

如前法绘制标准曲线, 设画出 A 和 B 二条直线 (如图 2)。

以图解法得直线方程: A: $y=0.425x+0$, B: $y=0.410x+0$; 以最小二乘法得直线回归方程: $\hat{y}=0.4145x+0.0044$, 相关系数 $r=0.9997$, 然后进行两种计算方法 (图解法与最小二乘法) 的显著性检验。计算结果列表如下:

吸光度 (A)		0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	1.30	1.50	1.70
浓度 mg/l	最小二乘法	0.23	0.71	1.20	1.68	2.40	3.12	3.61	4.09
	图解法	A	0.24	0.70	1.18	1.65	2.35	3.06	3.53
		B	0.24	0.73	1.22	1.71	2.44	3.17	3.66

最小二乘法与图解法 A 差数 x 的总和及差数 x 平方的总和分别为: $\sum x=0.33$, $\sum x^2=0.0221$ 。

最小二乘法与图解法 B 差数 x 的总和及差数 x 平方的总和分别为: $\sum x=-0.28$, $\sum x^2=0.012$ 。

对 A 法得: (公式同前)

$$\bar{x}=0.04125, \quad S=0.0348$$

$$S_{\bar{x}}=0.0123, \quad t=3.35$$

查表得: $t_{0.05(7)}=2.31$

则: $t=3.35>2.31=t_{0.05(7)}$, $P<0.05$

差别有显著意义, 即两种计算方法不能相比。

对B法得:

$$\bar{x}=-0.035, \quad S=0.0177$$

$$S_{\bar{x}}=0.00626, \quad t=5.59$$

则: $t=5.59>2.31=t_{0.05(7)}$, $P<0.05$

差别有显著意义, 即两种计算方法不能相比。

3 用纳氏试剂比色法测 NH₃-N 时

可得到下表所列数据:

x (mg/l)	0.1	0.2	0.4	0.6	1.0	1.4	2.0
y (A)	0.020	0.040	0.088	0.120	0.200	0.246	0.366

如前法绘制标准曲线, 设画出 A 和 B 二条直线 (如图 3)。

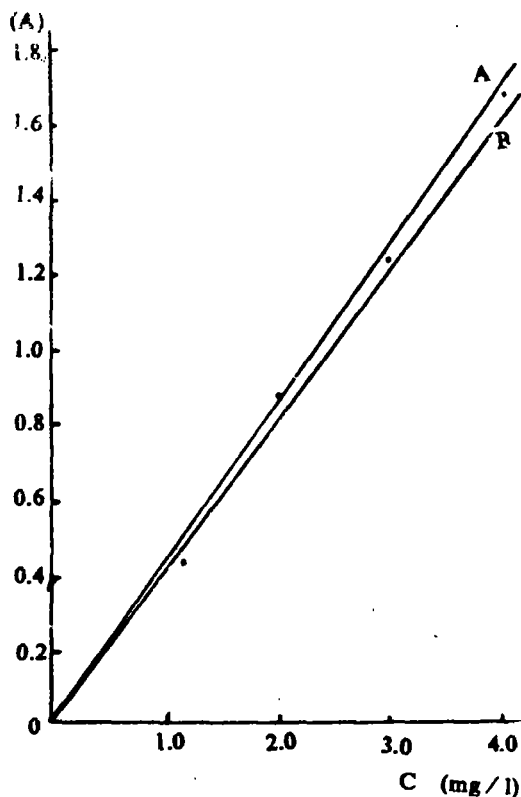


图 2 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度与吸光度关系

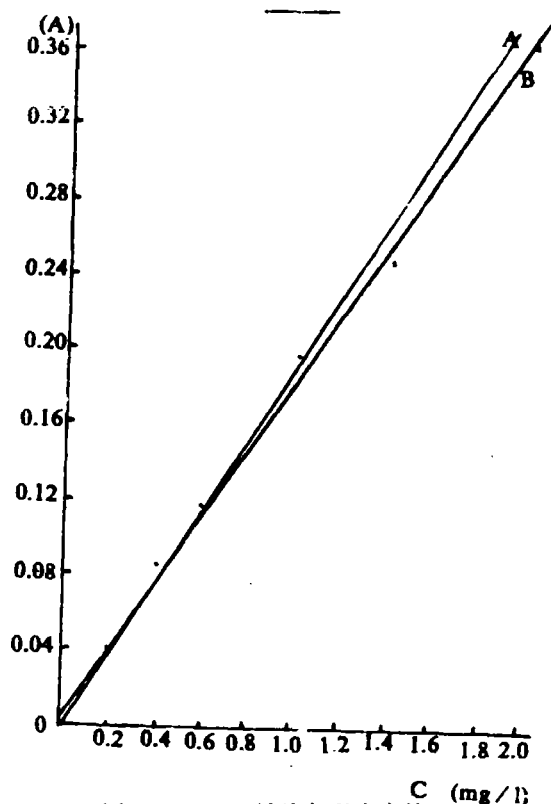


图 3 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度与吸光度关系

以图解法得直线方程: A: $y = 0.200x + 0$, B: $y = 0.183x + 0.006$; 以最小二乘法得直线回归方程: $\hat{y} = 0.178x + 0.009$, 相关系数 $r = 0.9975$, 然后进行两种计算方法 (图解法与最小二乘法) 的显著性检验。计算结果如下表:

吸光度 (A)		0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35
浓度 mg/l	最小二乘法	0.23	0.51	0.79	1.07	1.35	1.63	1.92
	图解法	A	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50
		B	0.25	0.52	0.79	1.06	1.34	1.61

最小二乘法与图解法 A 差数 x 的总和及差数 x 平方的总和分别为: $\sum x = 0.50$, $\sum x^2 = 0.0628$ 。

最小二乘法与图解法 B 差数 x 的总和及差数 x 平方的总和分别为: $\sum x = 0.05$, $\sum x^2 = 0.0027$ 。

对 A 法得:

$$\bar{x} = 0.0714, \quad S = 0.0672$$

$$S_{\bar{x}} = 0.0254, \quad t = 2.81$$

则: $t = 2.81 > 2.45 = t_{0.05(6)}$, $P < 0.05$

差别有显著意义, 即两种计算方法不能相比。

对B法得:

$$\bar{x} = 0.00714, \quad S = 0.0198$$

$$S_{\bar{x}} = 0.00748, \quad t = 0.95$$

$$\text{则: } t = 0.95 < 2.45 = t_{0.05(6)}, \quad P > 0.05$$

差别无显著意义, 即两种计算方法的可比性很好。

从以上三例可看出, 单凭主观视觉画一直线与最小二乘法原理建立的直线回归方程所绘制的标准曲线, 两者在一定程度上有显著性的差异。为了提高水质分析结果的精确度, 应避免单凭主观视觉画出标准曲线。

参 考 文 献

- (1) 裴钟源. 水质分析中绘制标准曲线应建立直线回归方程. 郑州工学院学报, 1989, 10(1): 63-68
- (2) 陈守建等. 水质分析质量控制. 人民卫生出版社, 1987年9月
- (3) 四川省环境科学学会. 环境监测常用数理统计方法. 四川科学技术出版社, 1983年
- (4) 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册. 环境水质监测质量保证手册. 化学工业出版社, 1984年12月
- (5) 奚旦立等. 环境监测. 高等教育出版社, 1987年5月
- (6) 冀天宝. 环保知识与工作问答. 化学工业出版社, 1987年6月

Distinctive Examination for Standard Curve in the Water Analysis

Pei Zhongyuan

(ZhengZhou Institute of Technology)

Abstract: In this article, by using the figures obtained through determining phenol with 4-amin-oantipyrine chloroform entraction colorimetric method, determining nitrogen (nitrate) with phenol disulfonic acid colorimetric method and determining nitrogen (Ammonia) with nesslerization colorimetric method we plotted a standard curve. And by distinctive examinations we compared the line equation built with illustrated method and the line regression equation built with the principle of least-square method and found there existed distinctive difference between them.

Keywords: least-squation method, line regression equation, illustrated method, distinctive examination