

国家科技基础条件平台建设项目
“全国分析检测人员能力培训与考核体系”成果

全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)系列培训教材

成分分析中的数理统计及 不确定度评定概要

臧慕文 柯瑞华 编著



中国质检出版社
中国标准出版社



全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)系列培训教材

成分分析中的数理统计及 不确定度评定概要

臧慕文 柯瑞华 编著



中国质检出版社
中国标准出版社

北 京

图书在版编目(CIP)数据

成分分析中的数理统计及不确定度评定概要/臧慕文,柯瑞华编著. —北京:中国标准出版社,2012. 11

ISBN 978 - 7 - 5066 - 6898 - 9

I. ①成… II. ①臧… ②柯… III. ①成分分析—统计分析—研究 IV. ①0212.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 238728 号

内 容 提 要

本书系《全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)系列培训教材》之一。

本书简要介绍成分分析中的数理统计及不确定度评定。全书共分 6 个部分,内容包括“数理统计中的一些基本概念”,“分析测试数据的基本特性”,“分析测试数据的可靠性检验与分析方法的评价”,“回归分析”,“有效数字与数字修约规则”,“测量不确定度的评定与表示”等。

本书涵盖了从事成分分析技术工作的检测人员需要掌握的数理统计知识,包括测量结果不确定度评定的基本理论和实践。本书力求内容简明扼要、基础实用,可作为分析检测人员的培训教材。

本书可供企业、科研、质检、商检以及环境监测等部门分析检验人员参考和使用,也可供相关院校师生参考。

中国质检出版社
出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)

北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www. spc. net. cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 11.5 字数 276 千字

2012 年 11 月第一版 2012 年 11 月第一次印刷

*

定价 40.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68510107

全国分析检测人员能力培训委员会(NTC)

主 任 吴波尔

副主任 刘卓慧 吴学梯 张 泽

委 员 (按姓氏笔画排序)

马晋并 方 向 王海舟 乔 东 庄乾坤
许增德 宋桂兰 张渝英 李文龙 葛红梅

全国分析检测人员能力培训委员会(NTC) 系列培训教材编写审定委员会

总 编 审 张渝英

副总编审 王海舟 乔 东

常务编审 符 斌

编 审 (按姓氏笔画排序)

于世林	马振珠	马燕文	尹 明	王光辉	王春华
王 滨	王福生	王 蓬	邓志威	邓 勃	邓星临
冯先进	田 玲	白伟东	再帕尔	刘卫平	刘 正
刘丽东	刘国詮	刘 英	刘虎威	刘咸德	刘 挺
吕 杨	孙泽明	孙素琴	朱生慧	朱林茂	朱衍勇
朱跃进	朱 斌	朱锦艳	江超华	牟世芬	齐美玲
佟艳春	吴牟天	吴国平	吴淑琪	吴惠勤	张夕虎
张 中	张之果	张东生	张伟光	张 庄	张克顺
张学敏	张锦茂	张慧贤	李万春	李小佳	李丛笑
李 冰	李华昌	李红梅	李国会	李美玲	李重九
李继康	李寅彦	杨春晟	杨啸涛	汪正范	汪聪慧
沈学静	沈建忠	邹汉法	陈吉文	陈江韩	卓尚军
周志恒	周艳明	周巍松	屈文俊	林崇熙	罗立强
罗倩华	者冬梅	郑国经	侯红霞	柯以侃	柯晓涛
柯瑞华	胡净宇	胡国栋	胡洛翡	胡晓燕	赵 雷
徐友宣	徐本平	徐经纬	贾云海	郭永权	陶 琨
高介平	高宏斌	高怡斐	崔秋红	梁新帮	黄业茹
傅若农	蒋士强	蒋子江	蒋仁贵	谢孟峡	詹秀春
臧慕文	蔡文河	谭晓东	魏若奇		

序

分析测试技术作为科技创新的技术基础、国民经济发展和国际贸易的技术支撑,环境保护和人类健康的技术保障,正受到越来越多的关注,而分析测试体系的建设在科技进步和经济发展中正发挥着举足轻重的作用。国家科技部从1999年以来先后组织建设并形成了分析测试方法体系、全国检测资源共享平台,大型仪器共享平台,标准物质体系以及应急分析测试体系等分析测试相关的基础条件平台。2005年在科技基础条件平台建设中,又启动了《机制与人才队伍建设——全国分析测试人员分析测试技术能力考核确认与培训系统的建立与实施》的项目。从而形成了由“人员、方法、仪器、标准物质、资源”等组成的完整系统的分析测试平台体系。

为加强分析检测人员队伍的建设,确保分析检测人员技术能力的培训与考核工作的科学性、规范性、系统性和持续性,完成国家科技基础条件平台建设的相关任务,中华人民共和国科学技术部、国家认证认可监督管理委员会等部门共同推动成立了“全国分析检测人员能力培训委员会”(简称“NTC”),负责对分析检测人员技术能力的培训与考核工作。

NTC的宗旨是为提高我国分析检测人员整体的检测能力和水平,促进分析检测结果的准确性和可靠性,为国家科技进步、公共安全、经济社会又好又快发展服务。

NTC依据国家相关法律法规,按照分析检测的相关国际和国家标准、规范等开展培训工作,遵循客观公正、科学规范的工作原则开展考核工作。

NTC的分析检测技术的分类系以通用分析测试技术为基点,兼顾专用技术,根据相关学科分类标准及分析检测技术设备原理划分,

形成每项技术分别覆盖材料、环境资源、食品以及能源等领域化学成分和性能表征的分析测试技术能力分类系统,首批共纳入了 58 项技术。

每项分析检测技术由四个技术部分组成,即分析检测技术基础、仪器与操作技术、标准方法与应用以及数据处理。

通过相关技术四个部分考核的技术人员将由全国分析检测人员能力培训委员会颁发分析检测人员技术能力证书。证书是对分析检测人员具备相关分析检测技术(方法)或相关部分的技术能力的承认,可以胜任相关分析检测岗位的检测工作;该证书可作为计量认证、实验室认可、相关认证认可以及大型仪器共用共享的能力证明。

为规范各项技术考核基本要求,委员会正式发布了各项技术的考核培训大纲。为便于培训教师、分析检测人员进一步理解大纲的要求,在 NTC 的统一领导下,由 NTC 秘书处负责组织成立了 NTC 培训教材编写审定委员会,系统规划教材的系统设置方案、设计了教材的总体架构、与考核相结合规定了每项技术各部分内容的设置,并分别组织了各项技术分编委会,具体负责各项技术的培训教材的编写。NTC 拥有《NTC 系列培训教材》的著作权,并指定该套教材为由 NTC 组织的分析检测人员技术能力培训的唯一指定教材,并将其专有出版权授予中国质检出版社(中国标准出版社),由其出版发行,以服务于全国分析检测人员的技术培训与考核工作。

全国分析检测人员能力培训委员会

NTC 通用理化性能分析检测能力技术分类

1 ATC——化学分析测试技术

- ATC 001 电感耦合等离子体原子发射光谱分析技术
- ATC 002 火花源原子发射光谱分析技术
- ATC 003 X 射线荧光光谱分析技术
- ATC 004 辉光放电发射光谱分析技术
- ATC 005 原子荧光光谱分析技术
- ATC 006 原子吸收光谱分析技术
- ATC 007 紫外-可见吸收光谱分析技术
- ATC 008 分子荧光光谱分析技术
- ATC 009 红外光谱分析技术
- ATC 010 气相色谱分析技术
- ATC 011 液相色谱分析技术
- ATC 012 毛细管电泳分析技术
- ATC 013 固体无机材料中碳硫分析技术
- ATC 014 固体无机材料中气体成分(O、N、H)分析技术
- ATC 015 核磁共振分析技术
- ATC 016 质谱分析技术
- ATC 017 电感耦合等离子体质谱分析技术
- ATC 018 电化学分析技术
- ATC 019 物相分离分析技术
- ATC 020 重量分析法
- ATC 021 滴定分析法
- ATC 022 有机物中元素(C、S、O、N、H)分析技术
- ATC 023 酶标分析技术

2 ATP——物理检测技术

- ATP 001 金相低倍检验技术
- ATP 002 金相高倍检验技术
- ATP 003 扫描电镜和电子探针分析技术
- ATP 004 透射电镜分析技术
- ATP 005 多晶 X 射线衍射技术
- ATP 006 俄歇电子能谱分析技术
- ATP 007 X 射线光电子能谱分析技术



ATP 008 扫描探针显微分析技术

ATP 009 密度测量技术

ATP 010 热分析技术

ATP 011 导热系数测量技术

ATP 012 热辐射特性参数测量技术

ATP 013 热膨胀系数测量技术

ATP 014 热电效应特征参数测量技术

ATP 015 电阻性能参数测量技术

ATP 016 磁性参数测量技术

ATP 017 弹性系数测量技术

ATP 018 声学性能特征参数测量技术

ATP 019 内耗阻尼性能参数测量技术

ATP 020 粒度分析技术

ATP 021 比表面分析技术

ATP 022 热模拟试验技术

3 ATM——力学性能测试技术

ATM 001 拉伸试验技术

ATM 002 弯曲试验技术

ATM 003 扭转试验技术

ATM 004 延性试验技术

ATM 005 硬度试验技术

ATM 006 断裂韧度试验技术

ATM 007 冲击试验技术

ATM 008 疲劳试验技术

ATM 009 磨损试验技术

ATM 010 剪切试验技术

ATM 011 压缩试验技术

ATM 012 落锤、撕裂试验技术

ATM 013 高温持久、蠕变、松弛试验技术

前 言

成分分析是应用分析测试技术,获得物质组成及其相关信息的过程。无论哪种测试技术都由于成分分析的基本方式是“抽样检验”、测试一般是一个复杂的过程等,都需要运用数理统计方法,科学地对具有波动性的测量数据进行处理,以得到有关分析对象的最大限度的信息;并且运用数理统计方法以设计或选择最佳测量和实验方法,指导测试研究,延伸和深化测试过程。因此各种分析测试技术,不管是经典的还是现代的,都离不开数理统计方法,数理统计是分析测试过程中不可分割的组成部分。

一个测试结果的质量如何? 可用性怎样? 测量不确定度就是对测试结果质量的定量表征,测试结果的可用性很大程度上取决于其不确定度的大小。因此测试结果的表述欲更为科学、更为完整,需给出其不确定度。

为帮助应用分析测试技术从事成分分析的广大专业技术人员,掌握“成分分析中的数理统计方法及不确定度评定”的基本理论,开展本部门对测试结果测量不确定度评定的实践活动。为此,从培训分析检测人员能力的角度编写了本书。内容包括:“数理统计中的一些基本概念”,“分析测试数据的基本特性”,“分析测试数据的可靠性检验与分析方法的评价”,“回归分析”,“有效数字与数字修约规则”,“测量不确定度的评定与表示”6个部分。“测量不确定度的评定与表示”中介绍了不确定度评定的意义、有关术语、误差与不确定度的区别、不确定度评定的方法和步骤、不确定度评定实例。实例涉及称



量法、滴定法、紫外-可见分光光度法、火焰原子吸收光谱法、氢化物发生-原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、火花源发射光谱法、X-荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法、红外吸收法、气体容量法、高效液相色谱法等各种常用成分分析技术测试结果的不确定度评定,以及化学分析用和光谱分析用标准物质标准值的不确定度评定。

本书力求内容简明扼要、基础实用,可作为厂矿企业、科研院所、高等院校、检验检疫、环境监测等领域实验室的成分分析检测人员的培训教材。

本书系在全国分析检测人员能力培训委员会的指导下组织撰写,几易其稿而成。在编写过程中,清华大学邓勃教授具体指导,精心审阅初稿至终稿的每一稿,提出了宝贵的修改意见,为本书内容把关,在此,表示由衷的感谢。由于编者水平有限,书中存在不少疏漏、不足和错误,敬请专家、同仁、读者批评指正。

编 者

2012年10月

目 录

引 言	1
1 数理统计中的一些基本概念	3
1.1 总体 样本	3
1.2 测量误差 系统误差 随机误差 过失误差 偏差	3
1.3 总体方差 样本方差 差方和	4
1.4 总体标准偏差 样本标准偏差 自由度	5
1.5 精密度 准确度	5
1.6 正态分布 置信概率 置信区间	6
1.7 思考题	7
2 分析测试数据的基本特性	8
2.1 数据集中趋势的表征	8
2.1.1 算术平均值(arithmetic average) $\bar{x}$	8
2.1.2 加权平均值(weighted average) $\bar{x}_w$	8
2.1.3 中位值(median) $\tilde{x}$	8
2.2 数据离散性的表征	9
2.2.1 极差(range) R	9
2.2.2 平均偏差(average deviation) $\bar{d}$	9
2.2.3 标准偏差(standard deviation) s	9
2.2.4 标准化四分位距 (Norm IQR)	11
2.2.5 重复性限(repeatability limit) r	12
2.2.6 再现性限(reproducibility limit) R	13
2.2.7 [测量]不确定度(uncertainty[of measurement]) u	15
2.3 分析测试结果的正确表述	15
2.4 思考题	15
3 分析测试数据的可靠性检验与分析方法的评价	16
3.1 离群值的检验	16
3.1.1 格鲁布斯(Grubbs)检验法	16
3.1.2 狄克松(Dixon)检验法	17
3.2 精密度检验	19



3.2.1 一个方差的检验—— χ^2 检验	19
3.2.2 两个方差的检验—— F 检验	19
3.2.3 多个方差的检验——Cochran 检验	21
3.3 准确度检验	23
3.3.1 标准物质对照试验	24
3.3.2 标准方法比对试验	25
3.3.3 加标回收试验	26
3.3.4 多组数据平均值的比较——方差分析	26
3.4 分析方法的灵敏度、检出限、定量限	28
3.4.1 灵敏度	28
3.4.2 检出限	29
3.4.3 定量限(测定限)	30
3.5 思考题	30
4 回归分析	32
4.1 一元线性回归方程的建立	32
4.2 回归分析求得的回归直线的特点	34
4.3 按截距和斜率的方差作校准曲线的实验安排	34
4.4 相关系数	35
4.4.1 相关系数的计算式	35
4.4.2 相关系数的物理意义	35
4.4.3 不同置信度下的相关系数	35
4.5 思考题	36
5 有效数字与数值修约规则	37
5.1 有效数字	37
5.2 数值修约	38
5.2.1 修约间隔	38
5.2.2 进舍规则	38
5.2.3 不允许连续修约	39
5.3 极限数值的表示和评定	39
5.3.1 书写极限数值的一般原则	39
5.3.2 表示极限值的基本用语	40
5.3.3 测定值或其计算值与标准规定的极限数值作比较的方法	40
5.4 数据运算	41
5.5 思考题	42
6 测量不确定度的评定与表示	43
6.1 “测量不确定度”概念的来历、发展	43

6.2 测量不确定度评定的意义	44
6.3 测量不确定度评定有关的基本术语	45
6.3.1 [可测量的]量 测量 被测量 影响量 测量结果	45
6.3.2 [测量]不确定度 标准不确定度 [不确定度的]A类评定 [不确定度的] B类评定 相对标准不确定度 合成标准不确定度 扩展不确定度	45
6.3.3 包含因子 概率分布 包含区间 包含概率	46
6.3.4 测量模型 测量模型中的输入量 测量模型中的输出量	46
6.3.5 定义的不确定度 仪器的测量不确定度 零的测量不确定度 目标不确定度	47
6.4 测量误差与测量不确定度	47
6.5 GUM(不确定度评定通用方法)与 MCM(不确定度评定蒙特卡洛法)	49
6.6 成分分析结果测量不确定度的来源	49
6.7 测量不确定度的评定方法及步骤	50
6.7.1 测量不确定度评定程序	51
6.7.2 测量不确定度的 A 类评定	51
6.7.3 测量不确定度的 B 类评定	51
6.7.4 合成标准不确定度的评定	53
6.7.5 扩展不确定度的计算	54
6.7.6 测量不确定度的报告形式	54
6.7.7 测量不确定度评定中的几个具体问题	55
6.8 测量不确定度评定实例	65
6.8.1 称量法测定铁矿石中硅的测量不确定度评定	65
6.8.2 EDTA 络合滴定法测定钛合金中锆的测量不确定度评定	67
6.8.3 硫氰酸盐分光光度法测定钛合金中钼的测量不确定度评定	73
6.8.4 火焰原子吸收光谱法测定铜精矿中银的测量不确定度评定	78
6.8.5 氢化物发生-原子荧光光谱法测定高纯氧化镧中硒的测量不确定度评定	83
6.8.6 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中铁的测量不确定度评定	89
6.8.7 火花源发射光谱法测定牺牲阳极用铝合金中铜的测量不确定度评定	94
6.8.8 X-射线荧光光谱法测定高铝耐火材料中氧化铝的测量不确定度评定	98
6.8.9 高频感应加热-红外吸收法测定钛合金中碳的测量不确定度评定	102
6.8.10 电感耦合等离子体质谱法测定钼中硅的测量不确定度评定	104
6.8.11 高效液相色谱法测定辣椒油中苏丹红染料的测量不确定度评定	110
6.8.12 气体容量法测定钢中碳的测量不确定度评定	121
6.8.13 化学分析用铁矿石标准物质中磷的不确定度评定	124
6.8.14 光谱分析用高锰钢标准物质中铬的不确定度评定	127
6.8.15 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钨碳催化剂中钨的测量 不确定度评定	131
6.9 思考题	136



附录 1 用 Excel 求线性回归方程参数及在校准曲线拟合时引入的不确定度 计算中的应用.....	138
附录 2 常规分析的质量管理与控制图	144
附录 3 分析测试中的量和单位及其使用中的常见错误	153
参考文献	169

引言

分析测试技术多种多样，不论其方法原理、仪器设备抑或操作步骤相互间差别有多大，但都是应用实验。成分分析是通过实验测量以获取欲测物质的“有什么?”、“有多少?”以及更多更全面的信息。这些“信息”主要是通过“数据”来表述，从某种意义上而言，“数据”即是成分分析测试的“产品”。

欲进行成分分析测试的对象有时是“大量”的，可能多至数千吨，因而不可能对欲测物质进行整体检测；另一方面，大多数分析测试手段属于“破坏性”技术，即只能在消耗掉欲测物质的样品后才能获得检测结果的数据，从这个意义上而言，逐个检测并无意义。因此，成分分析测试的基本方式是“抽样检验”。对于“抽检”，应该解决三个基本问题：第一，抽样和取样方法要科学合理，使所抽取的样品有足够的代表性，并保证必要的抽样数量和最小取样量；第二，在整个测试过程中要实施严格的质量控制，使测定结果准确可靠；第三，要通过科学的推理方法，将获得的测试样品的信息，以一定的可靠性去推断和估计样品的全体。欲很好地解决这三个问题，都需要正确运用数理统计理论，是“数理统计”具有的“功能”。限于本书的任务，则主要讨论数据统计在解决第三个问题方面的应用。

成分分析测试工作一般是一个复杂的长过程。例如使用化学法分析时，通常要经过称量、分解试料、分离（富集）、测定等。由于实验方法和仪器设备的不完善，周围环境的影响以及人们认识能力所限，因此，每一步骤、每一处理都可能使分析数据有波动、有差异。对这些参差不齐的实验数据进行处理，判断最可能的值是多少？其可靠性如何？这正是用数理统计方法所要解决和能解决的问题。

在成分分析测试协同试验中，例如，标准物质研制中对制备的样品进行均匀性检验、稳定性检验、特别是定值分析；制定标准方法时重复性限和再现性限计算；实验室间比对、实验室能力验证时统计量的计算和结果判别，都有大量数据需要进行统计检验和处理。

评价和检验一个成分分析方法，有多项指标，如灵敏度、精密度、准确度、不确定度、检测能力（检出限、测定限、校准曲线的线性范围）；多元素测定能力以及抗干扰水平等。各项指标的计算、比对、校准曲线的制作等都涉及数理统计。

因此，各种分析测试技术，不管是经典的还是现代的，都离不开数理统计方法。“数理统计”充分地利用测试数据所提供的信息进行科学分析，指导测试研究，是整个分析测试过程中不可分割的组成部分，是测试过程的延伸和深化。

自 20 世纪 70 年代开始特别是 20 世纪 90 年代, 国际标准化组织 (ISO) 等七个国际组织于 1993 年发布了《Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement》First Edition, 及我国计量部门制定了技术规范 JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》以来, 分析测试结果的“测量不确定度”评定和应用的重要性和必要性, 越来越为分析检测机构、实验室、测试人员所关注和重视。欲完整且有意义地表述测试结果, 定量表征测试结果的质量, 使测试结果具有可比性和可靠性, 利于科技交流、贸易、量值比对、评判实验室的检测能力等, 就需评估并给出其不确定度。

本书就成分分析中的数据处理所需的基本而实用的数理统计知识, 包括“数理统计中的一些基本概念”, “分析测试数据的基本特性”, “分析测试数据的可靠性检验与分析方法的评价”, “回归分析”, “有效数字与数字修约规则”, “测量不确定度的评定与表示”等作了简明扼要的阐述。“测量不确定度的评定与表示”部分, 列举了各种常用成分分析技术测试结果的不确定度评定的实例, 具有实用性。

数理统计中的一些基本概念

1.1 总体 样本

(1) 总体 (population)

被研究对象的全体。构成总体的基本单位为个体。

(2) 样本 (sample)

从总体所包含的全部个体中随机抽取的一部分。

1.2 测量误差 系统误差 随机误差 过失误差 偏差

(1) 测量误差 (error of measurement)

测量值 x 与真值 μ_0 之间的差值, 用 ϵ 表示。

测量值 x 带有误差 ϵ , 测量值扣除误差后即等于真值 μ_0 。

$$x - \epsilon = \mu_0$$

亦即

$$\epsilon = x - \mu_0 \quad (1-1)$$

误差有正负号, 测量值大于真值时, 误差为正值, 反之为负值。误差还可用于相对误差 $R.E.$ 表示, 相对误差是误差在真值中所占的比例。

即

$$R.E. = \frac{x - \mu_0}{\mu_0} \times 100\% \quad (1-2)$$

真值通常是不知道的, 因此实际上也不可能求得真实误差, 误差是一个理想概念。

根据误差的来源和性质不同, 误差可分为 3 类: 系统误差、随机误差、过失误差。

(2) 系统误差 (systematic error)

在同一条件下多次测量同一量时, 误差的绝对值和符号保持恒定, 或在条件改变时, 按某一确定的规律变化。系统误差也称偏倚。

系统误差性质: 在多次测量中重复出现; 具有单向性, 正负、大小有一定的规律性, 即如果测量有系统误差, 则所有的测量值或者都偏高, 或者都偏低; 如果误差来源于某一个或某些固定的原因, 误差的数值是恒定的。

(3) 随机误差 (random error)

在实际测量条件下, 多次测量同一量时, 误差的绝对值和符号以不可预知方式变化。