

CANLIU NONGYAO FENXI HUANJING BIAOZHUN YANGPIN YANJIU



残留农药

分析环境标准样品研究

《残留农药分析环境标准样品研究》项目组 编

中国环境科学出版社

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

残留农药分析 环境标准样品研究

《残留农药分析环境标准样品研究》项目组 编

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

残留农药分析环境标准样品研究/《残留农药分析环境标准样品研究》项目组编. —北京: 中国环境科学出版社, 2012.12

ISBN 978-7-5111-0843-2

I. ①残… II. ①残… III. ①农药残留量分析—环境标准样品—研究 IV. ①X592.02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 279006 号

策划编辑 丁莞歆
责任编辑 黄 颖
责任校对 尹 芳
封面设计 金 喆

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67175507 (科技标准图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)
印装质量热线: 010-67113404

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2012 年 12 月第 1 版
印 次 2012 年 12 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 9.25
字 数 184 千字
定 价 27.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

《环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书》

编委会

顾 问：吴晓青

组 长：赵英民

副组长：刘志全

成 员：禹 军 陈 胜 刘海波

《残留农药分析环境标准样品研究》

项 目 组

项目负责人：田 文

主要参加人：刘海萍 房丽萍 邱赫男 封跃鹏 李 宁

马小爽 徐 敏 李春颖 狄一安 魏恩琪

邱 争 曹丹丹 袁 力 黄 文 等

总 序

我国作为一个发展中的人口大国，资源环境问题是长期制约经济社会可持续发展的重大问题。党中央、国务院高度重视环境保护工作，提出了建设生态文明、建设资源节约型与环境友好型社会、推进环境保护历史性转变、让江河湖泊休养生息、节能减排是转方式调结构的重要抓手、环境保护是重大民生问题、探索中国环保新道路等一系列新理念新举措。在科学发展观的指导下，“十一五”环境保护工作成效显著，在经济增长超过预期的情况下，主要污染物减排任务超额完成，环境质量持续改善。

随着当前经济的高速增长，资源环境约束进一步强化，环境保护正处于负重爬坡的艰难阶段。治污减排的压力有增无减，环境质量改善的压力不断加大，防范环境风险的压力持续增加，确保核与辐射安全的压力继续加大，应对全球环境问题的压力急剧加大。要破解发展经济与保护环境的难点，解决影响可持续发展和群众健康的突出环境问题，确保环保工作不断上台阶出亮点，必须充分依靠科技创新和科技进步，构建强大坚实的科技支撑体系。

2006年，我国发布了《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》（以下简称《规划纲要》），提出了建设创新型国家战略，科技事业进入了发展的快车道，环保科技也迎来了蓬勃发展的春天。为适应环境保护历史性转变和创新型国家建设的要求，原国家环境保护总局于2006年召开了第一次全国环保科技大会，出台了《关于增强环境科技创新能力的若干意见》，确立了科技兴环保战略，建设了环境科技创新体系、环境标准体系、环境技术管理体系三大工程。五年来，在广大环境科技工作者的努力下，水体污染控制与治理科技重大专项启动实施，科技投入持续增加，科技创新能力显著增强；发布了502项新标准，现行国家标准达1263项，环境标准体系建设实现了跨越式发展；完成了100余项环保技术文件的制修订工作，初步建成以重点行业污染防治技术政策、技术指南和工程技术规范为主要内容的国家环境技术管理体系。环境

科技为全面完成“十一五”环保规划的各项任务起到了重要的引领和支撑作用。

为优化中央财政科技投入结构，支持市场机制不能有效配置资源的社会公益研究活动，“十一五”期间国家设立了公益性行业科研专项经费。根据财政部、科技部的总体部署，环保公益性行业科研专项紧密围绕《规划纲要》和《国家环境保护“十一五”科技发展规划》确定的重点领域和优先主题，立足环境管理中的科技需求，积极开展应急性、培育性、基础性科学研究。“十一五”期间，环境保护部组织实施了公益性行业科研专项项目 234 项，涉及大气、水、生态、土壤、固废、核与辐射等领域，共有包括中央级科研院所、高等院校、地方环保科研单位和企业等几百家单位参与，逐步形成了优势互补、团结协作、良性竞争、共同发展的环保科技“统一战线”。目前，专项取得了重要研究成果，提出了一系列控制污染和改善环境质量技术方案，形成一批环境监测预警和监督管理技术体系，研发出一批与生态环境保护、国际履约、核与辐射安全相关的关键技术，提出了一系列环境标准、指南和技术规范建议，为解决我国环境保护和环境管理中急需的成套技术和政策制定提供了重要的科技支撑。

为广泛共享“十一五”期间环保公益性行业科研专项项目研究成果，及时总结项目组织管理经验，环境保护部科技标准司组织出版“十一五”环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书。该丛书汇集了一批专项研究的代表性成果，具有较强的学术性和实用性，可以说是环境领域不可多得资料文献。丛书的组织出版，在科技管理上也是一次很好的尝试，我们希望通过这一尝试，能够进一步活跃环保科技的学术氛围，促进科技成果的转化与应用，为探索中国环保新道路提供有力的科技支撑。

中华人民共和国环境保护部副部长

2011 年 10 月

前 言

2001 年在瑞典斯德哥尔摩签署的《关于持久性有机污染物 (POPs) 的斯德哥尔摩公约》(我国人大批准该公约, 于 2004 年 11 月 11 日在我国正式生效) 要求禁止或限制使用 12 种最具风险性的持久性有机污染物中, 有 9 种是有机氯农药, 如滴滴涕 (DDT)、氯丹、七氯、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、灭蚁灵、毒杀芬。随着履约工作的要求和环境保护重点向持久性有机污染物转移, 我国对有机氯农药的监测及污染控制已全面展开。在 2007 年度开展的全国土壤污染物状况调查工作中, 明确规定了土壤中残留有机氯农药的监测指标、检测方法和质量控制要求, 以实现监测结果的准确性和可比性。但是在实际调查监测工作中, 由于缺少相关标准样品以及其项目指标的局限性, 用于质量控制的有机氯农药标准样品多依赖进口。随着我国环保科研和监测管理工作的不断加强, 对环境基体中有机污染物标准样品的需求和要求也将不断提升, 残留农药监测标准样品作为我国环境标准样品体系建设的重要组成部分, 急需加强和完善。该类环境标准样品的研制, 不仅可以满足有机氯农药监测工作的需求, 而且为环境科研和监测管理工作提供更为有效的环境标准的技术支持。

本书编写过程中参考了国内外有关专家的论著, 在此谨表谢忱。由于时间和水平有限, 本书难免存在一些不足, 期待各位读者提出宝贵意见。

目 录

第 1 章 环境标准样品概论	1
1.1 环境标准样品绪论	1
1.2 标准样品均匀性研究	1
1.3 标准样品稳定性研究	4
1.4 标准样品定值	5
1.5 定值数据的统计处理	7
第 2 章 有机氯农药及分析方法概述	20
2.1 有机氯农药理化性质	20
2.2 样品前处理技术	25
2.3 样品分析	30
第 3 章 有机氯农药溶液标准样品的研制	33
3.1 概述	33
3.2 研制技术路线	33
3.3 研制分析方法	33
3.4 样品的制备	39
3.5 均匀性研究	42
3.6 稳定性研究	43
3.7 样品的量值评定	44
3.8 样品比对分析	49
第 4 章 土壤中残留有机氯农药成分标准样品的研制	50
4.1 概述	50
4.2 研制技术路线	52
4.3 土壤样品的分析方法	54
4.4 土壤样品的制备	60
4.5 土壤样品的水分测定	65
4.6 土壤样品均匀性研究	66
4.7 土壤样品稳定性研究	67
4.8 土壤样品定值分析	70

4.9 土壤样品的量值评定72

主要参考文献78

附 录82

第 1 章 环境标准样品概论

1.1 环境标准样品绪论

环境标准样品的研制和应用大约是从 20 世纪 60 年代开始的，以 1964 年英国的鲍恩 (H.J.M. Bowen) 用甘蓝粉为原料制备的生物材料标准样品为起点。20 世纪 70 年代初期，为了配合制定的环境保护法和环境标准，环境标准样品获得了新的发展。到目前为止，环境标准样品已自成体系，它的分类主要以环境要素和样品基体为基础，可分为 9 大类，即纯物质标准样品、空气和废气监测标准样品、空气颗粒物和粉尘监测标准样品、水和废水监测标准样品、沉积物监测标准样品、土壤监测标准样品、生物监测标准样品、固体废物监测标准样品和其他环境监测标准样品。环境标准样品的广泛应用，不仅成为环境监测中量值传递的基准，而且成为质量控制和质量保证的重要工具。

环境标准样品是环境标准体系的重要组成部分，属于实物标准。环境标准样品是具有一种或多种足够均匀和充分确定了特性量值、通过技术评审且附有使用证书的环境样品或材料，主要用于校准和检定环境监测分析仪器、评价和验证环境监测分析方法或确定其他环境样品的特性量值。通常将以纯化学试剂（包含纯气体）为原料制备的环境标准样品称为人工合成环境标准样品，如环境监测分析用标准溶液、标准气体、模拟水质标准样品等；将以实际环境样品为原料制备的环境标准样品称为天然基体环境标准样品，如土壤环境标准样品、空气颗粒物标准样品等。

环境标准样品是高度均匀、良好稳定和量值准确的测量标准，具有复现、保存和传递量值的功能，既是环境要素量值数据质量准确、公正、可靠的基础，也是定量计算的依据和用于比较的基准。在环境保护涉及的环境监测、环境污染状况调查和环境质量评价工作中，数据质量是至关重要的方面，而环境标准样品作为特殊的环境计量器具，是保证环境要素量值准确可靠的重要因素，主要用途有：校准环境监测分析测量系统；评价和确认环境监测新分析方法的准确度、可靠性和重现性；在一定的时间间隔内通过分析环境标准样品达到对日常环境监测活动的质量控制；建立环境监测结果的可溯源性。

1.2 标准样品均匀性研究

标准样品 (Reference Material, RM) 是指一种或多种规定特性足够均匀和稳定的材料，已被确定其符合测量过程的预期用途。它是以特性量值的稳定性、均匀性和准确性为其主要特征的。均匀性是物质的一种或几种特性具有相同组分或相同结构的状态。从理论

上讲,如果物质各部分之间的特性量值没有差异的话,那么该物质就这一给定的特性而言是完全均匀的。然而,物质各部分之间特性量值是否存在差异,必须用实验方法才能确定。因此,所谓均匀性指的是物质各部分之间特性量值的差异不能用实验方法检测出来。这样,均匀性的实际概念就包括物质本身的特性和所用的计量方法的某些参数,例如计量方法的精密度(标准偏差)和试样的大小(实验取样量)等。

影响均匀性的因素有:物质的物理性质(密度、粒度等)和物质成分的化学形态及结构状况。密度不同可能引起重力偏析(化学成分的不均匀现象称为偏析)。一般地说,固体颗粒物越细越容易出现重力偏析。此外,颗粒过细时,表面积增大,吸湿和污染的机会也增加。

在批定值项目中必须进行均匀性研究,以证明一批瓶(单元)是足够均匀的。不论制备过程中是否经过均匀性初验,凡成批制备并分装成最小包装单元的标准样品,必须进行均匀性检验。对应分级分装的标准样品,凡由大包装分装成最小包装单元时,都需要进行均匀性检验。

1.2.1 抽取单元数

大多数标准样品是按单元(例如瓶、小瓶或试片)成批制备的,许多标准样品制备的最后一步是将其分成可使用的单元。抽取单元数目对样品总体要有足够的代表性。抽取单元数取决于总体样品的单元数和对样品均匀程度的了解。按照抽样方案,从批单元中选取一个子集,通常由10到30个单元子样组成,进行均匀性研究。选取子集有许多不同的方法(例如,随机抽样、分层随机抽样或系统抽样),在实践中一般采用随机抽样或分层随机抽样方法。但当批不均匀性不能被检出时,可采用系统抽样方案。

1.2.2 取样方式

(1)在均匀性检验取样时,应从待定特性量值可能出现差异的部位抽取,取样点的分布对于总体样品应有足够的代表性。例如对分装物质应在不同部位取样;对圆棒状材料可在两端和棒长的1/4、1/2、3/4部位取样,在同一断面可沿直径取样。对溶液可在分装的初始、中间和终结阶段取样。当引起待定特性量值的差异原因未知或认为不存在差异时,则进行随机取样。

(2)对具有多种待定特性量值的标准样品,应选择有代表性的和不容易均匀的待测特性量值进行均匀性检验。

(3)选择不低于定值方法的精密度和具有足够灵敏度的测量方法,在重复性的实验条件下作均匀性检验。

(4)待定特性量值的均匀性与所用测量方法的取样量有关,均匀性检验时应注明该测量方法的最小取样量。当有多个待定特性量值时,以不易均匀待定特性量值的最小取样量表示标准样品的最小取样量或分别给出最小取样量。

(5)根据抽取样品的单元数,以及每个样品的重复测量次数,按选定的一种测量方法安排实验。推荐以随机次序进行测定以防止系统的时间变差。选择合适的统计模式进行统计检验。

1)检测单元内变差与测量方法的变差,并进行比较,确认在统计学上是否显著;检

测单元间变差与单元内变差, 并进行比较, 确认在统计学上是否显著。

2) 判断单元内变差以及单元间变差, 统计显著性是否适合于该标准样品的用途。相对于所用测量方法的测量随机误差或相对于该特性量值不确定度的预期目标而言, 待测特性量值的不均匀性误差可忽略不计, 此时认为该标准样品均匀性良好; 待测特性量值的不均匀性误差明显大于测量方法的随机误差, 并是该特性量值预期不确定度的主要来源, 此时认为该样品不均匀; 待定特性量值不均匀性误差与随机误差大小相近, 且与不确定度的预期目标相比较又不可忽略, 此时应将不均匀性误差计入总的不确定度内。

(6) 需要对每个单元样品单个定值且单元又是整体使用的标准样品则不存在均匀性检验。

1.2.3 均匀性评价方法——方差分析法

方差分析法是常用的一种均匀性评价方法。方差分析法是通过组间方差和组内方差的比较来判断各组测量值之间有无系统误差。如果二者的比小于统计检验的临界值则认为样品是均匀的。

为检验样品均匀性, 设抽取了 m 个样品, 用精密度高的实验方法, 在相同条件下得 m 组等精度测量数据如下:

$x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n_1}$, 平均值 $\bar{x}_1$;

$x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2n_2}$, 平均值 $\bar{x}_2$;

.....;

$x_{m1}, x_{m2}, \dots, x_{mn_m}$, 平均值 $\bar{x}_m$;

设

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{x}_i}{m}$$

$$N = \sum_{i=1}^m n_i$$

$$\text{组间平方和 } Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$$

$$\text{组内平方和 } Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

设 v_1 、 v_2 分别为组间和组内自由度:

$$v_1 = m - 1$$

$$v_2 = N - m$$

作统计量 F :

$$F = \frac{\frac{Q_1}{v_1}}{\frac{Q_2}{v_2}}$$

由此可知,该统计量是自由度为 (v_1, v_2) 的 F 分布变量。

根据自由度 (v_1, v_2) 及给定的显著性水平 α ,可由 F 表查得临界 F_α 值。若按公式计算的 F 值有 $F < F_\alpha$,则认为组内与组间无明显差异,样品是均匀的;若 $F \geq F_\alpha$,则怀疑各组间有系统误差,即样品之间存在差异。

1.3 标准样品稳定性研究

与均匀性研究一样,质量保证与确定不稳定性引起的不确定度估算同样重要。稳定性检验的目的是确定候选标准样品在制备后的不稳定性或材料的稳定性,即使“稳定的”材料也可能会有一个或多个特性值显示不稳定。稳定性分为长期稳定性和短期稳定性。长期稳定性是有关有证标准样品特性值在指定贮存条件下仍存在的不稳定性。因此,重要的是规定这些条件并研究在该条件下材料的稳定性。参考温度的选择应确保材料在该温度下是稳定的。尽管确定了最佳贮存条件,但许多生物和环境标准样品在某种程度上仍表现出不稳定性。同样应选择运输条件已使材料在运输中的不稳定性不超过其在生产者库房的不稳定性。因此,短期稳定性是在贮存条件之外指定运输条件(从生产者到使用者)下影响有证标准样品稳定性的一个不确定度分量。

短期稳定性研究通常在不同温度下进行,以研究不同温度条件对材料特性的影响。运输中样品温度可能在 $-50 \sim 70^\circ\text{C}$ 变化,这取决于包装类型和运输方式。根据观察到的影响,可以确定运输条件并拟定包装说明,以便有效地消除不希望出现的副作用。短期稳定性研究一般进行1~2个月,但同时要确定最佳贮存条件时,则可以延长。

稳定性研究需要相当多的瓶(单元)数。在每个时间点,应使用一瓶以上。由于大多数长期稳定性研究持续24~36个月,一般包括5~6个时间点,因此在每个温度下至少需要10~12瓶。当设计预定多个温度时,瓶数应相应增加。短期稳定性研究通常需要3~5个时间点,超过两周,按照与长期稳定性一样的推算,短期稳定性研究在每个温度下应需要6~10瓶。材料的不均匀性也将影响稳定性检验所需的单元数,如果材料是非均匀的,对多瓶进行单次测定比重复性测定较少几瓶更好。

标准样品应在规定的贮存或使用条件下,定期地进行特定特性量值的稳定性检验。稳定性检验的时间间隔可以按先密后疏的原则安排,在有效期内应有多个时间间隔的监测数据。当标准样品有多个特定特性量值时,应选择那些易变的和有代表性的特定特性量值进行稳定性检验。选择不低于定值方法精密度和具有足够灵敏度的测量方法进行稳定性检验,并注意操作及实验条件的一致。考察稳定性所用样品应从分装成最小包装单元的样品中随机抽取,抽取的样品数对于总体样品有足够的代表性。按时间顺序进行的测量结果在测量方法的随机不确定度范围内波动,则该特性量值在试验的时间间隔内是稳定的。该试验间隔可作为标准样品的有效期。在标准样品发放期间要不断积累稳定性数据,以延长有效期。

稳定性的评价方法推荐采用 GB/T 15000.3《标准样品工作导则（3） 标准样品定值的一般原则和统计方法》中有关的稳定性研究方法对检验数据进行评估，即标准样品特性值（ Y ）随时间（ X ）变化的线性方程为：

$$\bar{Y} = b_0 + b_1 \bar{X}$$

截距和斜率 b_0 、 b_1 ：

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}$$

斜率 b_1 的不确定度：

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n-2}$$

若 $|b_1| < t_{0.95, n-2} \times s(b_1)$ ，则表示标准样品的浓度对时间变量无明显差异，样品稳定性良好，否则，说明样品不稳定；其中： $t_{0.95, n-2}$ 为 $n-2$ 自由度，95%置信区间的 t 分布临界值。

1.4 标准样品定值

均匀性合格和稳定性检验符合要求的标准样品方可进行定值。定值的测量方法应在理论上和实践上经检验证明是准确可靠的方法。应先研究测量方法、测量过程和样品处理过程所固有的系统误差和随机误差，如溶解、分离、富集等过程中被测样品的沾污和损失，测量过程的基体效应等，对测量仪器要定期进行校准，选用具有可溯源的基准试剂，要有可行的质量保证体系，以保证测量结果的溯源性。

1.4.1 定值方法

标准样品定值方法主要有 3 种，具体如下：

(1) 用高准确度的绝对或权威测量方法定值

绝对（权威）测量方法的系统误差是可估计的，相对随机误差的水平可忽略不计。测量时，要求有两个或两个以上分析者独立进行操作，并尽可能使用不同的实验装置，有条件的要进行量值比对。

(2) 用两种以上不同原理的已知准确度的可靠方法定值

研究不同原理的测量方法的精密度，对方法的系统误差进行估计。采取必要的手段对方法的准确度进行验证。

(3) 多个实验室合作定值

参加合作的实验室应具有该标准样品定值的必备条件，并有一定的技术权威性。每个实验室可以采用统一的测量方法，也可以选该实验室确认为最好的方法，合作实验室的数目或独立定值组数应符合统计学的要求（当采用同一种方法时，独立定值组数一般不少于8个，当采用多种方法时，一般不少于6个）。定值负责单位必须对参加实验室进行质量控制和制订明确的指导原则。

1.4.2 定值数据统计处理

(1) 当使用标准或权威测量方法定值时的处理方法：

1) 对每个操作者的一组独立测量结果，在技术上说明可疑值的产生并予剔除后，可用格拉布斯法或狄克逊法从统计上再次剔除可疑值。当数据比较分散或可疑值比较多时，应认真检查测量方法、测量条件及操作过程。列出每个操作者测量结果，如原始数据、平均值、标准偏差和测量次数。

2) 对两个（或两个以上）操作者测定数据的平均值和标准偏差分别检验是否有显著性差异。

3) 若检验结果认为没有显著性差异，可将两组（或两组以上）数据合并给出总平均值和标准偏差；若检验结果认为有显著性差异，应检查测量方法、测量条件及操作过程，并重新进行测定。

(2) 当用两种以上不同原理的方法定值时的处理方法：

1) 对两个方法（或多个）的测量结果分别按（1）中1）的步骤进行处理。

2) 对两个（或多个）的平均值和标准偏差按（1）中2）的步骤进行处理。

3) 若检验结果认为没有显著性差异，可将两个（或多个）平均值求出总平均值，将两个（或多个）标准偏差的平方和除以方法个数，然后开方求出标准偏差；若检验结果有显著性差异，应检查测量方法、测量条件及操作过程或可考虑用不等精度加权方式处理。

(3) 当用多个实验室合作定值时的处理方法：

1) 对各个实验室的测量结果分别按（1）中1）的步骤进行处理。

2) 汇总全部原始数据，考察全部测量数据分布的正态性。

3) 在数据服从正态分布或近似正态分布的情况下，将每个实验室的所测数据的平均值视为单次测量值构成一组新的测量数据。用格拉布斯法或狄克逊法从统计上剔除可疑值；当数据比较分散或可疑值比较多时，应认真检查每个实验室所使用的测量方法、测量条件及操作过程。

4) 用科克伦法检查各组数据之间是否等精度。当数据是等精度时，计算出总平均值和标准偏差；当数据不等精度时可考虑用不等精度加权方式处理。

5) 当全部原始数据服从正态分布或近似正态分布情况下，也可视其全部为一组新的测量数据，按格拉布斯法或狄克逊法从统计上剔除可疑值，再计算全部原始数据的总平均值和标准偏差。

6) 当数据不服从正态分布时，应检查测量方法和找出各实验室可能存在的系统误差，对定值结果的处理持慎重态度。

1.5 定值数据的统计处理

1.5.1 正态分布

由测量得到的被测量值与被测量的真值之间的差叫做测量误差。由于被测量的真值一般来说是未知的，所以选择真值的最佳估计值以及确定该估计值的误差就是数据处理中的首要问题。

按照误差的性质和产生的原因，通常可将误差分为三类：偶然误差、系统误差和粗大误差。偶然误差是指在实际测量条件下，多次测量同一量时，误差的绝对值和符号以不可预定方式变化着的误差。当测量次数足够多时，出现数值相等、符号相反的偏差的概率近乎相等，各种大小偏差出现的概率遵循着统计分布规律。正态分布就是比较常见的一种统计分布方式。

正态分布的统计流程如下：将一个量的测量结果按由小到大的顺序排列，并按照一定间隔将其分成若干组时，则每一组中测量数据的数目称为该组的频数。若将测量值分为相等间隔大小的组，横坐标表示测量值的大小，纵坐标表示频数，画出一个一个矩形，这个图称为分布直方图。分布直方图见图 1-1。频数与总的测定次数之比称为相对频数。

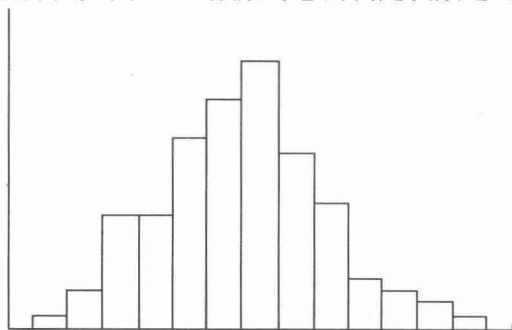


图 1-1 频数分布直方图

从图 1-1 可以看出，频数有明显中间集中的趋势，各测量值相对于平均值而言，左右两端相对对称，我们设想，如果观察例数逐渐增多，分组变多，组段变细，直方图顶端的连线就会逐渐形成一条高峰位于中央（均数所在处），两侧逐渐降低且左右对称，不与横轴相交的光滑曲线图。这条曲线称为正态分布曲线，该曲线的函数形式如下式。

如果用一个量 ζ 来描述试验的结果，由于 ζ 取什么值不能预先断言而是随试验结果的不同而变化的，则称 ζ 为随机变量。记 $P\{\zeta < x\}$ 为 ζ 小于 x 的事件的概率，而

$$y = F(x) = P\{\zeta < x\} = \int_{-\infty}^x f(x) dx$$

$F(x)$ 为随机变量的分布函数， $f(x)$ 为 ζ 的分布密度。

若随机变量 ζ 的分布函数可以表示为：