

FENXI CESHIZHONG DE SHULI

蒋子刚 顾雪梅 编著

分析测试中的数理统计 与质量保证

华东化工学院出版社

TONGJI YU BAOZHENG

202 11
066

分析测试中的数理 统计和质量保证

蒋子刚 顾雪梅 编著

华东化工学院出版社

(沪)新登字200号

责任编辑 沈瑞祥

责任校对 潘乃琦 盛 红

· 分析测试中的数理统计和质量保证

Fenxi Ceshizhongde Shuli Tongji he

Zhiliang Baozheng

蒋子刚 顾雪梅 编著

华东化工学院出版社出版发行

(上海市梅陇路130号)

新华书店上海发行所发行经销

浙江上虞科技外文印刷厂排版

上海长鹰印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 15.875 字数 411 千字

1991年12月第1版 1991年12月第1次印刷

印数 1-3000册

ISBN 7-5628-0173-8/TQ·27 定价 13.75元

EV04/05

内 容 提 要

本书对分析测试中的数理统计和质量保证从理论和实践上作了详细阐述,重点介绍了国外从20世纪80年代开始全面推广的有效测量系统中的主要内容:标准方法、标准物质、长期的质量保证及有关取样的质量保证。本书把统计学作为一个简易工具用于分析测试的质量保证,全文内容丰富、新颖。编者曾在科研、环保、水利、轻工、分析测试中心及大专院校中开设专题讲座和课程,颇受好评。本书是分析测试工作者,尤其是环境监测、临床分析、工农业各部门中专业分析测试工作者,以及大专院校的分析化学专业的师生的有价值的参考资料。

序

随着科学技术的高度发展,分析测试技术在我国国民经济的各个领域得到了迅速发展。分析测试的目的是从样本的测试结果来判断研究对象的组成、含量和结构,以及如何有效地从大量的分析数据中提取有用的信息。现代的分析测试工作往往超越一个实验室的范围,有时需要多个实验室的协作,甚至扩大到区域性和国际间的协作。由于在实际分析测试过程中不可避免地要受到各种因素的影响,使测定结果不能一致。为了使分析测试的数据准确可靠,并具有可比性和溯源性,国际上从20世纪80年代起已全面推广有效的测量系统,该测量系统能产生准确的、避免系统误差的测量结果,从而达到统一量值的目的。

编者蒋子刚和顾雪梅同志在长期实际工作的基础上,利用工作之余,总结了自己多年来的研究成果,参考了大量文献资料,编写了“分析测试中的数理统计和质量保证”一书,敢于提出自己的观点,勇于创新,是难能可贵的。

该书详细介绍了有效测量系统,并重点介绍了标准方法、标准物质和长期质量保证等内容,另外,对取样和样本的质量保证亦作了较详细的论述。全书内容丰富、新颖、文字通顺,深入浅出。该书内容曾作为基础课多次在华东师范大学研究生院化学系分析化学硕士研究生中讲授,并为环保、轻工等部门开设过专题讲座,颇受好评。到目前为止,尚未见有同类专著出版,实为一本较好的教学参考书。相信这本书的出版,不但对广大分析工作者而且对高等学校、分析化学专业教师和学生都会有一定的启发和帮助,产生有益的影响和指导作用。期望今后能有更多的同志写出更多更好的著作,相互交流经验,以促进我国分析测试工作不断开拓进展。

方禹之

引 言

随着科学技术的高度发展,分析测试在国民经济各部门中的应用日益加强。机械制造工业进行成品生产,首先要分析测试原材料的化学成分,以验证是否符合指定的规格。冶金工业在冶炼过程中需要进行快速炉前分析以控制质量,使其达到预定的规格要求。贸易方面的准确测试显得特别重要,因为它是公平交易的基础,涉及到商品价格和关税,近来国内外在环境监测、临床分析、航天技术的高性能材料的测试、核能技术的核防护安全的测试等方面均有突飞猛进的发展。总之,分析测试已广泛用于生产和生活中的各个领域,分析测试已逐步发展为独立的一门学科。

分析测试的目的是从样本的分析测试结果来推断研究对象的某个特性。由于在实际的分析测试过程中不可避免地总要或多或少受到各种因素的影响,所以常常使得测定结果不能完全相同。分析人员如何从这些不同的分析结果中找出其规律性,除了必须具备本专业的知识之外,正确应用科学的数据处理方法是不可缺少的,而统计学正是分析人员完成这一任务的有力工具。

例如,数理统计方法可以帮助决定一组测定值中异常值的舍取问题。对常值的舍取在实际工作中会经常遇到,有些分析人员,尤其是一些经验不足的分析人员。对于一组测定值中偏离较大的测定值,不考虑其出现是否合理,就随意加以舍弃,这显然是不正确的。

又如,标准物质定值时,往往有多家实验室共同来验证其标准值,汇总的测定值总在几十个以上,分析方法又是多种多样的,通过数理统计方法来处理这些定值数据,就能得到标准值及其不确定

度。

数理统计是分析人员解决面临日益复杂任务的一个相当有用的工具,但仅仅是一个工具,它不能代替必要的严格试验工作,它不能提高试验的准确度和精密度,它只有在可靠的试验基础上,在质量得到保证的前提下才能发挥其应有的作用。

分析人员运用数理统计方法来处理数据仅仅是必须掌握的一个方面,另外必须掌握的更重要的一个方面是:在分析测试过程中怎样才能保证分析结果的可靠性和准确性,怎样才能保证各个实验室所得的分析结果的一致性和可比性,这就是分析测试中的质量保证。

为了保证分析测试的质量,应该建立一个有效的测量系统,该测量系统能产生准确的、专一的、避免系统误差的测试结果。该测量系统在 70 年代后期在美国逐渐得到推广,至今已得到国际上的公认。

有效测量系统由测量单位、标准方法、标准物质、方法范畴、长期的质量保证等五个方面所组成,标准方法、标准物质、质量保证是主要的三个方面。

将介绍标准方法的分类和如何来评价标准方法,方法的准确度、精密度、检测下限、基体效应,对环境因素的不灵敏性等是评价标准方法的主要内容。

本书将介绍标准物质的种类、用途和如何研制标准物质。在标准物质和标准方法的传递过程中,分析测试的准确度具有溯源性,因此分析测试的准确度的质量得到了保证。

在具备标准方法和标准物质的条件下,还要有合适的质量保证程序才能保证分析测试结果的可靠性。质量保证由质量控制和质量评定两个部分组成。实验室内部的质量评定是实验室外部质量评定的基础。质控图是实验室内部质量评定的主要方法。

在评价分析测试结果的质量时,样本是一个十分重要的方面。取样中的质量保证包括样本的取样和样本质量的评价,根据实验的

目的如何决定取样时的样本容量(样本数目)和最小取样量(称量)的估计。样本质量主要是样本的均匀性和样本的稳定性,同时,讨论了样本均匀性检验的方法和样本最长保存时间的估算方法。

目 录

引言

1 分析测试中的误差	1
1.1 误差的分类	1
1.1.1 系统误差	1
1.1.2 随机误差	2
1.1.3 过失误差	3
1.2 误差的相互转化	3
1.3 误差的合成	4
1.3.1 随机误差的合成	4
1.3.2 系统误差的合成	6
1.3.3 总的不确定度的合成	7
1.4 精密度、正确度和准确度	8
1.4.1 精密度	8
1.4.2 正确度	9
1.4.3 准确度	10
2 分析测试中数理统计的理论基础	14
2.1 随机变量的概率分布类型	14
2.2 正态分布	16
2.2.1 分析测试中随机误差的正态分布	16
2.2.2 正态分布的特性	23
2.2.3 分析测试数据的平均值计算	23
2.2.4 分析测试中标准偏差的计算	25

2.3 与正态分布有关的某些特殊分布	31
2.3.1 t 分布	31
2.3.2 F 分布	32
2.3.3 χ^2 分布	33
2.4 置信区间和统计容许限	34
2.4.1 测定值的置信区间	34
2.4.2 测定值的统计容许限	36
2.4.3 标准偏差的置信区间	39
3 统计检验	42
3.1 统计检验的一般讨论	42
3.2 平均值的统计检验	44
3.2.1 平均值与标准值的比较	44
3.2.2 两个平均值的比较	56
3.2.3 多个平均值的比较	71
3.3 方差的统计检验	73
3.3.1 测量所得的方差与已知标准方差的比较	73
3.3.2 两个方差的比较	78
3.3.3 多个方差的比较	80
3.4 置信区间和显著性检验之间的关系	85
3.5 用于正态分布小样本容量的某些简化检验	92
3.5.1 平均值与标准值的比较	92
3.5.2 两个平均值的比较	93
3.5.3 多个平均值的比较	95
3.5.4 两个方差的比较	97
3.6 离群值的检验	98
3.6.1 在例行实验中离群值的检验	99
3.6.2 在单次实验中组内离群值的检验	99
3.6.3 实验室间离群值的检验	107

4 方差分析	112
4.1 变差平方和的加和性.....	112
4.2 单因素试验的方差分析.....	115
4.3 两因素交叉分组全面试验的方差分析.....	118
4.4 两因素系统分组全面试验的方差分析.....	129
5 回归分析	138
5.1 一元线性回归.....	139
5.2 线性回归方程的检验.....	142
5.2.1 相关系数检验法.....	142
5.2.2 方差分析检验法.....	144
5.3 线性回归方程拟合好坏的检验.....	147
5.4 回归线的精密度和置信区间.....	152
5.5 两条回归直线的比较.....	156
5.6 一元非线性回归与变数变换.....	160
6 有效测量系统	162
6.1 分析测试过程中的质量保证.....	162
6.2 质量保证在分析测试中的意义.....	164
6.3 有效测量系统.....	166
7 标准方法	172
7.1 标准方法的现状和发展.....	172
7.2 标准方法的分类和方法级别的命名.....	174
7.3 方法的评定.....	177
7.3.1 方法的准确度.....	177
7.3.2 方法的精密度.....	194
7.3.3 方法的灵敏度.....	214
7.3.4 检测下限和分析空白.....	216
7.3.5 方法的适用范围.....	239
7.3.6 基体效应与测量方式.....	240

7.3.7	方法的耐变性试验	259
8	标准物质	266
8.1	概况	266
8.2	标准物质的用途	274
8.2.1	方法的研制和评价	274
8.2.2	建立测量的溯源性	283
8.2.3	测量可比性的保证	286
8.3	标准物质的研制	292
8.3.1	标准物质的生产原则	292
8.3.2	研制标准物质的一般程序	292
8.3.3	标准物质定值方式的选择	293
8.3.4	标准物质的均匀性检验	298
8.3.5	标准物质的稳定性试验	300
8.3.6	标准物质定值数据的统计处理	311
8.3.7	标准物质的证书	326
8.3.8	美国国家标准局标准物质的情报来源	332
9	分析测试中的质量保证	334
9.1	引言	334
9.2	质量控制技术	336
9.2.1	人员的技术能力	337
9.2.2	合适的仪器和设备	337
9.2.3	好的实验室操作(GLP)和好的测量操作(GMP)	338
9.2.4	标准操作步骤(SOP)	340
9.2.5	用于特殊目的的规约(PSP)	340
9.2.6	其他质量控制技术	342
9.3	质量评定技术	344
9.3.1	内部质量评定技术	344

9.3.2	外部质量评定技术	369
9.4	质量保证程序	384
9.4.1	质量保证程序的建立	385
9.4.2	质量保证手册	387
9.4.3	测量过程的质量保证	389
9.4.4	用于特殊目的的规约	391
9.4.5	监督程序的质量保证	394
9.4.6	参考实验室的作用	396
9.4.7	程序文件	400
10	取样的质量保证	414
10.1	取样的重要性	414
10.2	取样方式和样本类型	416
10.2.1	随机取样与随机样本	416
10.2.2	规则取样与规则样本	418
10.2.3	随机取样与规则取样的结合	419
10.2.4	代表样本	419
10.2.5	复合样本	420
10.2.6	子样	420
10.3	样本的质量评价	421
10.3.1	样本的均匀性检验	421
10.3.2	样本不均匀性方差的估计	423
10.3.3	样本最小取样量的估计	425
10.3.4	样本最长保存时间的估计	427
10.4	样本数(样本容量)的决定	428
10.4.1	样本数的一般考虑	428
10.4.2	最小取样数的估计	429
参考文献		439
附录		447

表 A-1	累计正态分布—— P 值	449
表 A-2	累计正态分布—— z_P 值	450
表 A-3	t 分布的分位点	451
表 A-4	F 分布的分位点	452
表 A-5	χ^2 分布的分位点	460
表 A-6	正态分布双侧容许限的因子	461
表 A-7	正态分布单侧容许限的因子	465
表 A-8	计算 σ 的双侧置信区间的因子	467
表 A-9	计算 σ 的单侧置信区间的因子	469
表 A-10	学生氏极差的分位点 q	470
表 A-11	$\phi = \frac{\bar{X} - m_0}{W}$ 的分位点	476
表 A-12	$\phi' = \frac{\bar{X}_A - \bar{X}_B}{\frac{1}{2}(W_A + W_B)}$ 的分位点	477
表 A-13	Link-Wallance 检验中 L 的临界值	478
表 A-14	$F' = \frac{W_A}{W_B}$ 的分位点	482
表 A-15	部分随机数表	484

1 分析测试中的误差

一个没有标明误差的测试结果，几乎会成为没有用处的数据。数据的质量通常是将它们的误差与最终使用的要求相比较来进行评价的。如果数据具有一致性而且它们的误差小于所要求的误差，就认为这些数据有合格的质量。反之，数据过分离散或者误差超出要求，就认为这些数据是低质量的或不合格的。因此，数据质量的评价实际上是相对的，对某种情况是高质量的数据而在另一种情况下可能是不能接受的。

尽管误差通常要比测试结果小得多，也可能在计算上很难，但人们对测试结果和误差的需要同样重视，这种需要完全来自实践和他们对科学水平不断提高的关切。

1.1 误差的分类

根据误差的特性，为便于处理误差，把误差分为系统误差，随机误差和过失误差。

1.1.1 系统误差

系统误差是指在一定试验条件下，由某个或某些恒定因素按照确定的一个方向起作用而引起的多次测定平均值与真值的偏离。系统误差的来源是多方面的，可来自仪器(例如砝码不准)和试剂(例如试剂不纯)，可来自操作不当(例如过滤洗涤不当)，可来自个人的主观因素(例如观察滴定终点或读取刻度的习惯)，也可来自方法本身的不完善(例如分离不完全)。系统误差决定着结果的正确度。系统

误差的特点是：引起误差的因素在一定条件下是恒定的，误差的符号偏向同一方向。因此可按照它的作用规律对它进行校正或设法消除，增加测定次数不能使系统误差减小。

按照变化规律来分类，系统误差又可分为：恒定系统误差，它包括恒定正系统误差和恒定负系统误差；可变系统误差，它包括线性系统误差、周期性系统误差和复杂规律系统误差。分析测试中经常遇到的是恒定系统误差和线性系统误差。倘若系统误差的大小与样本中欲测成分的浓度大小无关的话，称为恒定系统误差。反之，若系统误差的大小与样本中欲测成分的浓度大小有关，随着浓度的变化呈现线性变化，称为线性系统误差。对于两者的鉴别方法和校正将在以后章节中详细讨论。

按照掌握的程度来分类，系统误差又可分为已定系统误差和未定系统误差。已定系统误差为误差的方向已知，绝对值已知，该数值本身带有符号。未定系统误差为误差的方向未知，绝对值未知，通常可估计其界限。可见，能够修正的系统误差只有已定系统误差一种，其余的系统误差都不能修正，但有的可以在测试中加以消除。

1.1.2 随机误差

在实际测量条件下，多次测定同一量值时，误差的绝对值和符号的变化，时大时小，时正时负，以不可预定方式变化着的误差称为随机误差。随机误差是由于各种因素的偶然变动而引起的单次测定值对平均值的偏离。这些因素包括测量仪器、试剂、环境以及分析人员的操作等，这些因素中的许多细微变化综合起来对测定结果的影响就表现为随机误差。随机误差决定结果的精密度。随机误差的特点是：随机误差是具有统计规律的误差，当测定次数足够多时，出现各种大小偏差的概率遵循着统计分布规律。引起随机误差的因素是无法控制的，随机误差的变化不能预先确定，因此这类误差也不能修正，仅仅只能估计而已，但是可以通过增加测定次数的办法在某种程

度上将它减小。

1.1.3 过失误差

超出在规定条件下预期的误差称为过失误差。过失误差是一种显然与事实不符的误差,主要由于分析人员的粗心或疏忽而造成的,没有一定规律可循,只要分析人员加强工作责任心,这种误差是完全可以避免的。

含有过失误差的测定值会明显地歪曲客观现象,因此含有过失误差的测定值称为异常值。要采用的测定结果不应该包含过失误差,即所有的异常值都应当剔除不要。所以,在作误差分析时,要估计的误差通常只有系统误差和随机误差两类。

1.2 误差的相互转化

误差的性质在一定的条件下是可以相互转化的,即系统误差和随机误差在某种情况下是能相互转化的。

例如,尺子的分度误差,对于制造尺子来说是随机误差,但以后将它作为基准尺以检定成批尺子时,该分度误差使得成批测量结果始终长一些或短一些,此时就成为系统误差。随机误差来源的这类系统误差常称为系统性随机误差或前次随机误差。

又如,度盘某一分度线具有一个恒定系统误差,但所有分度线的误差却有大有小,有正有负,对整个度盘的分度线的误差来说具有随机性质。如果用度盘的固定位置测量定角,则误差恒定;如果用度盘的各个不同位置测量该角,则误差时大时小,时正时负,即随机化了。因此,测量平均值的误差能够得到减小,这种方法常称为随机化技术。

在实际测量中,人们常利用误差能转化这个特点,来减小实验结果的误差。例如,当实验条件稳定且系统误差可掌握时,就尽量保持