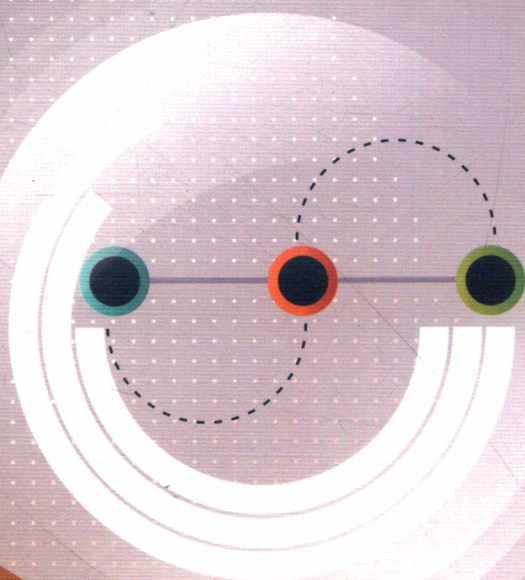


检验检测机构试验 数据处理方法

滕 葳 李 倩 柳 琪 等编著



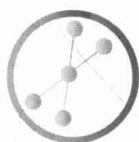
JIANYAN JIANCE JIGOU SHIYAN
SHUJU CHULI FANGFA



化学工业出版社

检验检测机构试验 数据处理方法

滕 葳 李 倩 柳 琪 等编著



JIANYAN JIANCE JIGOU SHIYAN
SHUJU CHULI FANGFA



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书以检验检测机构日常检验检测工作为主,通过对检测机构检测方法的确认评价、检测过程的数据处理、检测结果的质量控制过程中所涉及的数学方法的具体计算,略去数学公式的推导和论证,详细介绍了检测数据的有效位数合理性控制、可疑检测数据的取舍、多次平行测定结果的评定、两组检验检测数据平均值的评定、多组检测数据平均值的评定、两组及多组检测数据精度的评定、检验检测机构之间检测数据的单因素结果评定、两因素多水平的方差检测、检测标准曲线、检测质量控制图的绘制、各分析步骤的误差对分析结果的影响、标准检测方法的确认(验证)、检验检测机构自制分析方法、统计方法在不确定度与风险评估中的应用。

本书可供检验检测机构的技术人员,食品、农产品等监管人员参考使用,也可供大专院校作教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

检验检测机构试验数据处理方法/滕葳等编著.

北京:化学工业出版社, 2018.7

ISBN 978-7-122-32119-0

I. ①检… II. ①滕… III. ①质量检验机构-实验数据-数据处理 IV. ①N33

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第096821号

责任编辑:刘军 张艳

文字编辑:汲永臻

责任校对:边涛

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京京华铭诚工贸有限公司

装订:北京瑞隆隆泰达装订有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张20¼ 字数377千字 2018年9月北京第1版第1次印刷

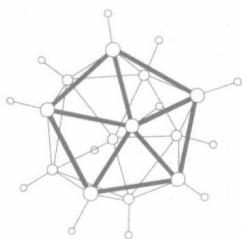
购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定价:88.00元

版权所有 违者必究



本书编著者名单

滕 葳 李 倩 柳 琪 刘建洋 甄爱华

前言

FOREWORD

检验检测过程中，由于检测方法和检测仪器不可能绝对准确，同时检验检测过程中，还存在着检测操作的差异、环境条件等因素的影响，使得检测结果总是带有误差。如何正确表达这种含有误差的检测结果，如何评定和比较检测结果，如何从有限的检测数据中获得更多有用的信息，是检测工作者非常关心的问题。特别是随着检验检测技术的迅速发展，检测数据的获得愈来愈快速，数量越来越多，对检验检测结果准确度的要求也愈来愈高，确保检测结果的准确、可靠是检验检测机构的最终质量目标。一种检测方法或检测测量系统的准确度是反映该方法或测量系统存在的系统误差和随机误差的综合指标，它决定着这个检测结果的可靠性。准确度用绝对误差或相对误差表示，给出的检测允许误差或精密度要确切。合理的准确度表示的应该是测定值与真值之间的差异。在不存在系统误差的条件下，对同一样品进行无限次检测的均值将接近于确切的测定值，实际工作中对样品只能用有限次测定所获的均值来估计测定值，所以反映准确度的误差是总误差，即准确度主要由系统误差和随机误差决定。因此，改善检测方法、提高检测仪器的精密度，减小随机误差和消除检测过程中的系统误差，是提高检测数据可靠性的重要措施。

目前，国内已出版了众多关于“数理统计方法”和“数理统计方法在分析化学中的应用”的学术书籍，对数理统计方法在分析化学中的应用，起到了很好的推广和促进作用。但这些数理统计和应用方面的学术书籍，大都是通过较系统地叙述和论证数理统计原理，推导数学公式，依据数理统计学的章节进行编排。本书以实用为主，依据检验检测机构认可和检验检测机构资质认定准则中涉及的检测机构使用的检测方法，确认、验证和评价检测过程的数据处理、检测结果的质量控制过程中所涉及的数学方法，略去数学公式的推导和论证，直接采用检测工作实例的计算评价，为从事检验检测的工作人员和管理人员

提供实际应用的参考。

山东省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、山东省标准化研究院、山东标准检测技术有限公司、农业部食品质量监督检验测试中心（济南）、山东省食品质量与安全检测技术重点检验检测机构和农业部农产品风险评估检验检测机构针对我国检验检测机构发展和日常应用的需要，编写了此书，借此希望能够对我国检验检测机构的数据处理与结果评价工作，起到一定的促进作用。本书可使读者初步了解和掌握检验检测机构数据处理与结果评价应用的基础知识和方法，为完善我国检验检测机构质量管理体系的有效运行和管理控制提供技术支持。书中所引用文献列举附后，在此对有关文献作者谨致谢忱。

本书作者滕葳、柳琪是山东省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、山东省食品质量与安全检测技术重点检验检测机构、农业部食品质量监督检验测试中心（济南）和农业部农产品风险评估检验检测机构的专职研究人员，负责研究确定本书编写思路和编写提纲，协调资料采集，组织编辑撰写、统稿校对等工作；李倩博士是山东省标准化研究院农业标准化研究中心的研究人员，具体负责本书提纲拟定、资料整理、撰写统稿工作；甄爱华、刘建洋是山东标准检测技术有限公司的技术人员，参加本书资料的收集和撰写工作。

本书可供检验检测机构的技术人员、管理人员、监管人员和对检验检测机构进行认可、资质认定的评审人员使用，也可供其他相关人员阅读。

由于作者水平有限，书中难免有不足之处，敬请各位专家和同仁批评指正。

编著者

2017年4月

第一节 检测数据有效位数的合理性 / 1

- 一、有效数字 / 1
- 二、有效位数与修约间隔 / 2
- 三、修约规则 / 4

第二节 运算法则 / 8

- 一、加法与减法的运算 / 8
- 二、乘法与除法的运算 / 8
- 三、乘方、开方以及对数、反对数的运算 / 9

第一章
Chapter 01

检测数据的有效
位数合理性
控制

001

第一节 可疑数据的处理原则 / 10

第二节 可疑数据的处理方法 / 11

- 一、偏大或偏小的可疑数据的处理方法 / 11
- 二、偏大和偏小的可疑数据同时出现的处理方法 / 20

第二章
Chapter 02

可疑检测数
据的取舍

010

第一节 检测结果的可信范围 / 29

- 一、双侧可信范围 / 29
- 二、单侧可信范围 / 37

第二节 检测结果的偏离及其评定 / 39

第三节 标准偏差的评定 / 43

第四节 测定次数的确定 / 45

- 一、使检测结果具有预定的准确度所需要的测定次数 / 45
- 二、使检测结果的单一测定值的标准偏差具有预定的精度所需要的测定次数 / 46

第三章
Chapter 03

多次平行测定
结果的评定

029

第一节 用选定的标准来评定一组检测数据平均值的准确度 / 50

- 一、一组测定次数为 n 的检测数据的平均值 $\bar{x}$ 与用作标准的平均值 $\bar{x}_0$ 之间是否有显著的差异 / 50
- 二、一组测定次数为 n 的检测数据的平均值 $\bar{x}$ 和用作标准的平均值 $\bar{x}_0$ 比较, $\bar{x}$ 比 $\bar{x}_0$ 要大, 或 $\bar{x}$ 比 $\bar{x}_0$ 要小 / 53

第二节 两组检测结果的评定 / 56

- 一、两组检测数据的总体标准偏差 σ_1 及 σ_2 均为未知时的检验 / 56
- 二、两组检测数据的总体标准偏差 σ_1 及 σ_2 均为已知时的检验 / 64

第三节 两组成对数据所得平均值 $\bar{x}_1$ 及 $\bar{x}_2$ 的评定 / 69

第四节 秩和检验法 / 71

- 一、两组检测数据个数不等时检测结果的检验 / 71
- 二、两组成对的检测数据所得的检测结果的检验 / 75

第五节 检测次数的选择 / 77

- 一、用标准 ($\bar{x}_0$) 来评定一组检测结果 ($\bar{x}$) 时, 检测次数的确定 / 77
- 二、评定两组检测结果 $\bar{x}_1$ 与 $\bar{x}_2$ 时检测次数的确定 / 82

第四章 4

两组检验检测数据平均值的评定

049

第一节 在多组检测数据中无对比组时的检验 / 88

第二节 在多组检测数据中有对比组时的检验 / 94

第三节 秩和检验法 / 96

第四节 多组检测数据平均值中可疑值的检验 / 99

第五章 5

多组检测数据平均值的评定

088

第一节 分析数据的精度表示法 / 103

第二节 一组分析数据精度的评定 / 106

- 一、一组分析数据的标准偏差与用作标准的总体标准偏差 σ_0 比较是否有显著差异 / 106

- 二、一组分析数据的标准偏差和用作标准的总体标准偏差 σ_0 比较是偏大, 或者是偏小 / 109

第三节 两组分析数据精度的评定 / 112

第四节 评定两组分析数据精度时测定次数的确定 / 112

第五节 多组分析数据精度的评定 / 114

- 一、各组分析次数不等时, 即

$$n_1 \neq n_2 \neq \cdots \neq n_k / 115$$

- 二、各组分析次数相等时, 即

$$n_1 = n_2 = \cdots = n_k = n / 116$$

第六章 Chapter 6

两组及多组检测数据精度的评定

103

第一节 检验检测机构之间用同一检测方法得到的检测结果的评定 / 122

- 一、检验检测机构之间和检验检测机构内部检测数据精度的评定 / 123

- 二、总平均值的可信范围 / 127

- 三、任一检验检测机构测得的平均值 $\bar{x}_i$ 的可信范围的评定 / 128

- 四、各个检验检测机构测得的平均值的可信范围的评定 / 129

第二节 重复性及重现性的表示法 / 135

- 一、重复性 (r) 的计算 / 135

- 二、重现性 (R) 的计算 / 136

第三节 个别检测数据缺落时的补救方法 / 137

第四节 用成对检测数据评定检验检测机构之间的分析结果 / 139

第七章 Chapter 7

检验检测机构之间检测数据的单因素结果评定

122

- 一、作图法 / 139
- 二、检测方法的重复性 (r) / 140
- 三、检测方法的重现性 (R) / 141
- 四、检验检测机构内部的估计方差 ($\hat{\sigma}_w^2$) / 141
- 五、检验检测机构之间的估计方差 ($\hat{\sigma}_b^2$) / 142
- 六、用算法求检测方法的允许误差 / 144
- 七、计算检验检测机构内部的估计方差 ($\hat{\sigma}_w^2$) / 145
- 八、计算检验检测机构之间的估计方差 ($\hat{\sigma}_b^2$) / 145

第五节 检测数据的单因素方差检测步骤 / 145

- 第一节 检验检测机构之间检测含量不等的试样时检测数据的评定 / 149
- 第二节 检验检测机构和试样含量的交互影响的评定 / 154
- 第三节 用两因素方差检测评定检测数据时的几点假设及验证 / 157
- 第四节 重复性和重现性的评定 / 161
- 第五节 两因素方差检测法的几个应用实例 / 163

- 第一节 标准曲线呈直线的评定 / 171
- 第二节 标准曲线的评定 / 178
- 第三节 标准曲线的斜率与截距的可信范围 / 181
- 第四节 根据标准曲线所求得的分析结果的可信范围 / 185
- 第五节 标准曲线的比较 / 189

第八章 两因素多水平的方差检测

149

第九章 检测标准曲线

171

第六节 标准曲线平移的检验 / 196

第七节 标准曲线的几种应用 / 198

一、检测限的估计 / 198

二、标准加入法 / 199

三、比较两种分析方法 / 201

第八节 分析结果的精度和欲测物含量有关时的标准曲线 / 205

第九节 不呈直线的标准曲线 / 212

一、 y -残差检验法 / 212

二、残差检验法 / 213

三、 t 检验法 / 215

第一节 检测结果控制图 / 218

第二节 根据检测数据的最大差值作分析结果控制图 / 220

第三节 检测精度控制图 / 223

第四节 检测结果范围控制图 / 224

第十章

检测质量控制图的绘制

218

第一节 系统误差的来源及特点 / 227

一、系统误差的来源 / 227

二、系统误差的特点 / 228

第二节 各操作步骤的系统误差对分析结果的影响 / 229

第三节 各分析步骤的随机误差对分析结果的影响 / 230

第四节 误差传播定律的应用实例 / 231

一、重量法 / 232

二、容量法 / 232

三、标准加入法 / 233

四、间接重量法 / 234

第十一章

各分析步骤的误差对分析结果的影响

227

- 五、气相色谱法 / 236
- 六、电位法 / 236
- 七、极谱法 / 237
- 八、光度法 / 238
- 九、分光光度法 / 240
- 十、示差分光光度法 / 240
- 十一、发射光谱法 / 241

第一节 方法确认（验证）的基本方法 / 243

- 一、样品的采集、运送、处理和保存 / 243
- 二、农药标准物质、校准溶液等 / 244
- 三、提取和浓缩 / 246
- 四、污染和干扰 / 246
- 五、分析校准、代表性分析物、基质效应、色谱积分 / 247
- 六、分析方法确认和实施准则 / 251
- 七、分析方法的可接受性——扩展方法验证 / 252
- 八、常规回收率分析性能的可接受性 / 254
- 九、能力验证和标准物质分析 / 254
- 十、结果确认 / 254
- 十一、结果报告 / 257

第二节 农药残留检测方法确认（验证）样品的基质选择 / 258

第三节 方法的验证程序概要 / 260

- 一、定量分析 / 260
- 二、扩大了方法的范围 / 261
- 三、持续的性能验证/核查 / 261

第四节 各类检测方法确认（验证）需要评价的参数 / 262

第一节 大蒜中大蒜素的测定 / 278

- 一、方法适用范围 / 278
- 二、方法原理 / 278
- 三、试剂和材料 / 278
- 四、仪器 / 279
- 五、试样的制备 / 279
- 六、分析步骤 / 279

第二节 测定 / 280

第三节 处理条件的选择 / 281

- 一、样品酶解与不酶解处理的比较 / 281
- 二、酶解条件的确定 / 283
- 三、提取条件的确定 / 285
- 四、恒温水浴振荡提取条件的确定 / 287
- 五、萃取溶剂的确定 / 289
- 六、蒜粉酶解条件的确定 / 289

第四节 检测方法试验评价 / 290

- 一、方法的精密度 / 290
- 二、方法的准确度 / 299
- 三、方法的检出限 / 300
- 四、标准工作曲线的线性范围及其稳定性 / 300
- 五、鲜蒜样品的稳定性 / 302

第一节 用于测量不确定度评定 / 304

- 一、理化不确定度的评定过程 / 304
- 二、测量不确定度的评定 / 305

第二节 统计技术在风险分析中的应用 / 311

- 一、不合格产品的控制 / 311
- 二、毒理学的风险评估 / 312

第一章 检测数据的有效位数 合理性控制

检验检测机构的主要产品是检测数据。检测数据应当做到准确、规范、明确。这就需要检验检测机构正确地掌握检验检测标准的要求。对标准的正确掌握，主要表现在所出具的检验检测数据的准确性和合理性。检验检测数据的准确性是核心。准确性是指检验检测过程中，测定的数据误差或偏差要小，给出的测定允许误差或精密度要确切。检验检测数据的合理性是指，数值有效位数的取舍要符合数值的修约规则，有效位数的多少要根据实际工作的需要及量具的精度来确定。

第一节 检测数据有效位数的合理性

数据的准确性一般也包括合理性的内容，但准确的数据不一定全合理，准确性是对误差而言，合理性是对符合实际要求和规定而言。

数据的合理性包括两方面的内容：一是数据有效位数的取舍要符合数字修约标准 GB/T 8170 的有关规定，运算过程要符合有效位数运算规则，正确取位；二是检测过程所得数据的有效位数，一定要与试验的仪器、定量玻璃器具的精度(或量具的精度)所能达到的有效位数一致，而且测出的数据能够满足实际需要。

一、有效数字

0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 这 10 个数码称为数字。

有效数字就是指在测量中所能得到的有实际意义的数字。即是指在一个近似数中，除最后一位是不确定的外，其他各位都是确定的。有效数字用于表示连续物理量的测定结果，指测量中实际能得到的数字，即表示数字的有效意义。有效数字一般是表示检测仪器所能测量到的数字。它不仅表明了数量的大

小,也反映了检测方法和检测仪器的准确程度。在检验检测过程中,通过直接测量获得的检测数据,需要记录其测量值;而通过间接测定获得的检测数据,需要对有关测量值进行计算,最后得到检验检测结果。对于检验检测过程中获得的数据,检测人员会遇到要用几位数字来表示这些测量值或检测结果的问题。对于检验检测数据记录的有效位数,必须依据标准的检验检测方法的规定,对使用的计量器具和检测仪器设备能够提供的有效位数等信息予以确定。

在记录数据和计算结果时,所保留的有效数字中,只有最后一位是可疑的数字。如 50mL 滴定管的最小刻度是 0.1mL,滴定后的体积, A 可能读 23.43mL, B 可能读 23.44mL, C 可能读 23.42mL。这四位数字中,前三位(有刻度)是准确的,第四位(没有刻度)是不准确的,所以第四位称为可疑数字。但它又不是主观臆造的,所以记录时应保留。在测量准确度的范围内,有效数字的位数越多,测量也越准确,但超过测量准确度的范围,再多的位数也是毫无意义的。

有效数字位数与量的使用单位无关。如称得某物的质量是 12g,两位有效数字。若以毫克(mg)为单位时,应记为 $1.2 \times 10^4 \text{mg}$,而不应记为 12000mg。若以千克(kg)为单位,可记为 0.012kg 或 $1.2 \times 10^{-2} \text{kg}$ 。

二、有效位数与修约间隔

1. 有效位数

有效位数即是指几位有效数字。

对没有小数位且以若干零结尾的数值,从非零数字最左一位向右数得到的位数减去无效零(即仅为定位用的零)的个数;对其他十进位数,从非零数字最左一位向右数而得到的位数,就是有效位数。

例 1-1 35000 若有两个无效零,非零数字最左一位“3”向右数共 5 位数减去 2 个无效零数得 3,则为三位有效位数,应写为 350×10^2 ;若有三个无效零,则为两位有效位数,应写为 35×10^3 。注意有效位数应在 10^n 之前全部写出。

例 1-2 32, 0.32, 0.032, 0.0032 都为十进位数,非零数字最左一位“3”向右数都是两位数,则它们均为两位有效位数。0.0320 从非零数字最左一位向右数是 3 位数,所以它为三位有效位数。

例 1-3 13.580 为十进位数,从最左非零数字“1”向右数为 5 位数,所以它是五位有效位数。同样 13.5800 为六位有效位数。

有效位数也可以这样来理解:如果数据极限误差大于某一位的半个单位,该位就是有效数字的末位,且该位到其左边的非零数字一共有 n 位, n 就是该数据的有效数字的位数。

例 1-4 某数据极限误差为 0.005。数据 0.234 的末位数应是 3，其有效数字位数(或有效位数)为 2 位。

例 1-5 某数据极限误差为 0.5，数据 8700.33 的末位数应是 0，其有效数字位数(或有效位数)为 4 位。

2. “0” 的不同位置，对有效数字位数的影响

(1) “0” 在数字前，仅起定位作用，而它本身不是有效数字。如 0.0382 前面两个“0”，均不是有效数字。因为这些“0”只与所取的单位有关，而与测量的精确度无关。若将单位缩小 100 倍，则变为 3.82，有效位数只有三位，前边的“0”就没有了。类似 123，12.3，0.123，0.0123，0.00123 等数的有效位数都是三位。

(2) “0” 在数字后面(带有小数位的)，则为有效数字。如：0.1000 中前边一个“0”不是有效数字，“1”后边三个“0”均为有效数字，故 0.1000 为四位有效位数；0.0040 为两位有效位数。

(3) 数字中间的“0”为有效数字。如 1.0008 为五位有效位数。

(4) 以“0”结尾的正整数，有效位数不确定。如 3600 这样的数字，有效位数不好定，可能是两位、三位甚至四位有效位数，应根据实际情况确定有效数字位数，写成 3.6×10^3 为两位有效位数；写成 3.60×10^3 为三位有效位数；写成 3.600×10^3 为四位有效位数。因为很大或很小的数字用“0”表示位数不方便，最好用 10 的乘方表示。即有效数字全部写出，后面用 10 的乘方表示。有效数字用小数表示，习惯上在小数点前留一位整数，如 0.00005300，可写为 5.300×10^{-5} ，表示四位有效位数。如 15600 表示为 1.56×10^4 ，即三位有效位数，若表示为 1.560×10^4 ，即表示为四位有效位数。因此应采用科学的记数法，避免用无效零。

根据上面的规则，我们可以判断下面各数有效数字的位数：

1.0008	43181	五位有效位数
0.1000	10.98%	四位有效位数
0.0382	1.98×10^{-5}	三位有效位数
54	0.00040	两位有效位数

3. 修约间隔

修约间隔系确定修约保留位数的一种方式。修约间隔的数值一经确定，修约值应为数值的整数倍。即拟将数据保留到那一位数。

例如，指定修约间隔为 0.1，修约值应在 0.1 的整数倍中选取，相当于将数值修约到一位小数。又如指定修约间隔为 100，修约值即应在 100 的整数倍中选取，相当于将数值修约到百数位。还有两种修约间隔，在日常检验中应用较少，但有时也会遇到，即 0.5 单位修约和 0.2 单位修约。

0.5 单位修约(半个单位修约)指修约间隔为指定数位的 0.5 单位,即修约到数位的 0.5 单位。

例如,将 60.28 修约到个数位的 0.5 单位,得 60.5。又如煤炭检验中的自由膨胀序数的测定的单位为 0.5,对不足 0.5 的结果,小数点后的数字以“2 舍 3 入”的办法(即 2 舍为 0,3 入为 5)修约到 0.5 报出。

0.2 单位修约指修约间隔为指定数位的 0.2 单位,即修约到指定数位的 0.2 单位。

例如,将 832 修约到“百”数位的 0.2 单位,得 840。

4. 修约位数的表达方式

(1) 指定数位 指定修约间隔为 10^{-n} (n 为正整数,下同)或指明将数值修约到 n 位小数。

指定修约间隔为 1,或指明将数值修约到个数位。

指定修约间隔为 10^n ,或指明将数值修约到 10^n 数位,或指明将数值修约到“十”“百”“千”等数位。

(2) 指定数值修约成 n 位有效位数 修约间隔这一概念,是从法国标准 NF×02-052-1979《数字修约规则》中借鉴来的,标准采用的最基本的修约间隔是 10^n ,考虑到与指定修约数位正好相等,而以前我国标准中的提法都是指定修约数位,而且现在仍然普遍采用。为使标准具有连续性,因此在 GB/T 8170《数值修约规则与极限数值的表示和判定》中既给出了修约间隔,又给出了与之等价的确定修约到某数位的提法,两者通用,互不矛盾。

三、修约规则

1. 数值修约进舍规则

(1) 拟舍弃数字的最左一位数字小于 5 时,则舍去,即保留的各位数字不变。例如:

将 13.2476 修约到一位小数,得 13.2;

将 13.2476 修约成两位有效位数,得 13。

(2) 拟舍弃数字的最左一位数字大于等于 5,而且其后跟有并非全部为“0”的数字时则进一,即保留的末位数字加 1。例如:

将 1167 修约到“百”数位,得 12×10^2 (特定时可写为 1200);

将 1167 修约成三位有效位数,得 117×10 (特定时可写为 1170);

将 10.502 修约到个数位,得 11。

(3) 拟舍弃数字的最左一位数字为 5,而其右面无数字或皆为 0 时,若所保留的末位数字为奇数(1, 3, 5, 7, 9)则进一,为偶数(2, 4, 6, 8, 0)则