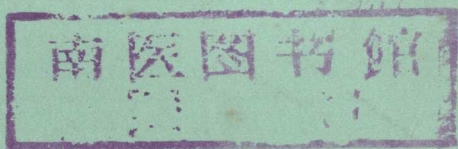


水分析质量控制手册



0146317

中国预防医学中心环境卫生监测站

一九八三年九月

0146317

前 言

本书译自英国水研究中心主持，由启士曼和威尔逊编写的《水分析质量控制手册》。本书比较全面地叙述了水质分析工作中的质量控制技术。内容比较简易明瞭，适合初学者学习。这对我国目前正在开展的饮用水水质调查中保证水质分析结果的质量有参考价值。

在水分析质量保证工作中需用合成水样，故在附篇中编入《分析质量控制中合成水样的配制方法》一文，此文节译自美国环境保护局编写的材料。

参加本书译校的有：

- I. 绪论.....张宏陶译
- II. 误差性质、简单的统计概念和方法...喻保能、徐幼云译
- III. 统计概念在常用重要分析项目中的应用.....鄂学礼译
- IV. 分析质量控制的推荐方法.....张宏陶译
- V. 分析要求的确定.....张宏陶译
- VI. 适宜的分析方法的选择.....汪 扬译
- VII. 实验室内部质量控制.....陈守建译
- VIII. 实验室间质量控制.....鄂学礼译
- 附篇 分析质量控制中合成水样的配制方法.....鄂学礼节译

全书由陈昌杰校审

本书由重庆卫生防疫站负责发行特此致谢。

由于译校者水平有限，并急于付印，译文中错误一定很多，敬请读者批评指正。

中国预防医学中心环境卫生监测站

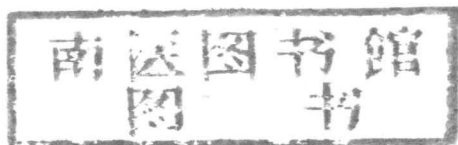
1983年9月



A0045687

目 录

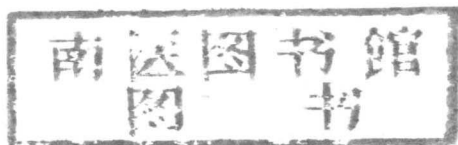
I. 绪论.....	(2)
II. 误差性质、简单的统计概念和方法.....	(7)
III. 统计概念在常用重要分析项目中的应用.....	(51)
IV. 分析质量控制的推荐方法.....	(73)
V. 分析要求的确定.....	(82)
VI. 适用的分析方法的选择.....	(95)
VII. 实验室内部分析质量控制.....	(113)
VIII. 实验室间分析质量控制.....	(152)
附篇 分析质量控制中合成水样的配制方法.....	(192)



0146317

目 录

I. 绪论.....	(2)
II. 误差性质、简单的统计概念和方法.....	(7)
III. 统计概念在常用重要分析项目中的应用.....	(51)
IV. 分析质量控制的推荐方法.....	(73)
V. 分析要求的确定.....	(82)
VI. 适用的分析方法的选择.....	(95)
VII. 实验室内部分析质量控制.....	(113)
VIII. 实验室间分析质量控制.....	(152)
附篇 分析质量控制中合成水样的配制方法.....	(192)



0146317

I、绪 论

- I. 1 分析质量控制的必要性..... (3)
- I. 2 本手册的目的与范围..... (4)
- I. 3 致谢..... (5)
- I. 4 参考文献..... (6)



1977.10

R 123.1
1237
C.1

I.1 分析质量控制的必要性

测量各种水体及污水中许多物质的浓度，分析质量控制这件工作的重要性正在增长。无论用何种手段来测量，所获得的结果常与真实浓度有差异，即这些数据受误差的支配。许多实验研究指出，这些误差常常很大（ $>50\%$ ）而且各实验室也不相同。不准确的分析结果限制了得出正确的结论，甚至会导致虚假的或错误的结论（见第V章）。例如（I）将两个或多个实验室间的误差进行相互比较，（II）利用结果以判断所监测的水质标准，就会发生共同性问题。

地方的、国家的及国际的各级都正在加强控制这些误差，要用最少的代价，获得最大量的可靠资料。要控制误差（在规定的限度内）必须测量它的大小程度。这里用“分析质量控制”一词是指包括误差*的测量与控制在内的各种活动。

水研究中心考虑到分析质量控制的重要性，推荐将它作为各实验室的正规分析程序中的重要部分。许多组织均认识到质量控制的必要性，如世界卫生组织①、环境部②、美国环境保护局③。水的官方机构及Scottish河治理委员会亦正在实施质量控制计划。

在常规分析中实施质量控制大约需要增加10—20%的工作量③④⑤。对质量控制是否必需问题常有争论，有认

*一些分析方法载有分析误差大小的资料。这决不是说所有实验室在用同一方法时都会有相同的误差。

为在常规实验室不宜增加过多的工作量，因此，质量控制是行不通的，但是，无论如何质量控制工作即使减少些，也比没有要好些。

通常宁愿少得10—20%的结果，而这些结果是已知道准确度的，而不愿意得到比较多的但不知道准确度的结果。另外的共同争论是，正规的分析质量控制（如本手册所推荐的）是不必要的，没有它，化验师对他的准确度也有适当的把握。但是实验室间的分析试验中经常会出现大的、料想不到的误差，所以这种推理也是不正确的。

I.2 本手册的目的与范围

水研究中心曾发表过许多分析质量控制各方面的报告与备忘录，我们设想，将这些报告合并到本手册中是有用的。籍此机会亦可修改与扩展本手册。

手册按下述目的分为八章

第 I 章 绪论

第 II 章 误差的性质及其量的基本统计概念。

第 III 章 统计概念在重要分析课题（如空白测定、干扰）中的应用。

第 IV 章 概述了实验室内及实验室间分析质量控制连续程序，各阶段内容于下列各章详述。

第 V 章 误差的允许程度（及分析结果的其它要求），强调以此作为选择合适分析方法的第一步。

第 VI 章 讨论第 V 章所规定的要求，包括选择合适分析方法在内的原则考虑。亦讨论了分析方法的性能-特征。

第Ⅶ章 同一实验室内误差大小的评价方法。

第Ⅷ章 许多实验室间误差大小的评价方法。

第Ⅱ章及第Ⅲ章是为第Ⅳ到第Ⅷ章提供了主要的基础知识。所以应强调指出，在阅读各章之前，应先读此二章。

一分析结果是不可能完全确信的。本手册的建议将有助于保证增进控制误差。但要强调，化验师自身是最重要的因素。如果对他所得的准确性没有连续的、严格的自我评价，则没有统计的或其它技术能保证得到预期的准确度。

分析方法的应用是如此广泛而情况又各不相同，即使最共同的问题这里亦不可能加以论述。因此只强调质量控制的重要原则。这些原则应当牢固地掌握以保证合理运用。

本手册主要是论述分析误差，其它过程，例如采样也可产生误差。各实验室间结果的可比性亦受报告结果时用不同单位或表示方法的影响。两方面都重要，但超出本手册范围。

根据作者的经验与发表的文章，本手册主要涉及水的分析。但质量控制的原则同样可用于污水与其它分析。

最后，对改进本手册的批评与建议，水研究中心表示欢迎。

I.3 致谢

第Ⅱ、Ⅲ两章系根据中央电力委员会研究与发展部《采样及分析方法》第一卷《蒸汽及水》，1966年8月。第Ⅳ章附录表1取自中央电力研究实验室出版的报告。对委员会同意引用这些资料，表示感谢。

第Ⅷ章表Ⅷ、3引自Owen L、Davies等《研究与生产的统计方法》，4版，1972，ICI。表示感谢。

[.4 参考文献

1. WHO Manual of analysis for water pollution control. To be published.
2. Price, D. H. A. The development of a harmonized monitoring programme for rivers in the United Kingdom. Progress in Water Technology, 1975, 7, 99-110.
3. United States EPA Handbook for AQC in water and wastewater laboratories. Environment Research Center, AQC Lab. Cincinnati, The Center, 1972.
4. Pickering, R. J. and Ficke, J. F. Design of nationwide water-quality monitoring networks. J. Amer. Wat. Wks. Ass., 1976, 68, 82-85.
5. Wilson, A. L. The design of long-term programmes for the measurement of river water quality, In: 'The design of environmental information systems', R. A. Deininger, (ed), Ann Arbor, Ann Arbor Science Publishers, 1972, 199-227.

II、误差性质、简单的统计概念和方法

目 录

II.1. 误差性质.....	(9)
II.1.1. 偶然误差.....	(10)
II.1.2. 系统误差.....	(11)
II.1.3. 总误差.....	(12)
II.2. 统计概念及方法.....	(12)
II.2.1. 偶然误差的分布.....	(13)
II.2.2. 总体和样本: 参数与评价.....	(16)
II.2.3. 置信界限与置信区间: 百分数和概率点.....	(17)
II.2.3.1. 置信界限和置信区间.....	(17)
II.2.3.2. 百分数和概率点.....	(18)
II.2.4. 标准差及平均值的估计.....	(18)
II.2.4.1. 标准差.....	(18)
II.2.4.2. 算术平均值.....	(20)
II.3. 显著性检验.....	(22)
II.3.1. 一般原理.....	(22)
II.3.2. 平均值比较- t 检验.....	(24)
II.3.2.1. 两组结果的相等标准差.....	(25)
II.3.2.2. 两组结果的不等标准差.....	(26)
II.3.2.3. 样品平均值与参考值的差异.....	(26)

II.3.3. 两标准差的比较.....	(26)
II.4. 其它统计方法.....	(27)
II.4.1. 方差的加成性.....	(27)
II.4.2. 试验的效能.....	(28)
II.4.2.1. 误差的种类.....	(28)
II.4.2.2. 效能概念的应用.....	(30)
II.4.3. 回归分析.....	(31)
II.4.3.1. $\sigma_0 = \text{常数}$	(32)
II.4.3.2. σ_0 取决于浓度.....	(34)
II.4.4. 随机变量函数的变异.....	(35)
II.4.5. 有关统计的教科书.....	(36)
II.5. 参考文献.....	(37)
A.II. 附录—统计计算的实例.....	(41)

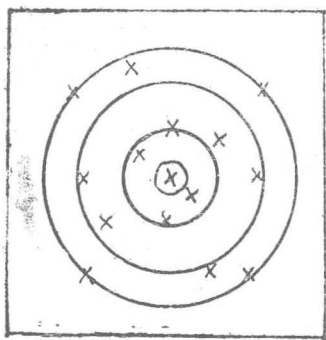
II.1 误差性质

许多教科书讨论了这个题目，下述讨论只考虑到本文所关注的那些方面，更详细的分析可以从参考文献中①②得到。

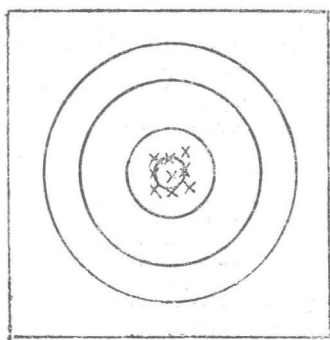
分析结果 R 的误差 E 的定义是：

$$E = R - \tau$$

式中 τ 为真值。误差可分为偶然误差和系统误差两类，它们的特性于图 II.1 中说明。分析者力图测量到真值，如同射手力图击中靶心一样。这两类误差叙述如下：



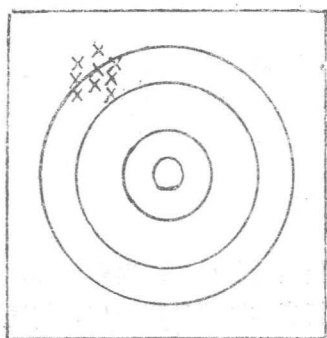
(a)



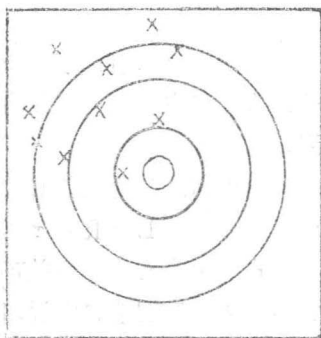
(b)

(a) 偶然误差大而无系统误差（结果分散度大但与真值相符）

(b) 偶然误差小而且无系统误差（结果分散度小并与真值相符）



(c)



(d)

(c) 偶然误差小但系统误差大 (分散度小但与真位不符)

(d) 偶然误差和系统误差都大 (分散度大并与真值不符)

图 II.1 偶然误差和系统误差

II.1.1 偶然误差

重复分析同一个均匀样品并不能得到一系列相同的结果*。结果本身之间有差异,但不同程度地分散在某一数值周围。这种分散乃是由于偶然误差造成的,因为任何特定结果的误差,其大小和符号都是偶然的,只是不可能正确预料的。因此,任何分析结果都具有一定程度的不可靠性,只能

*当分析系统分辨能力很差时,也许不是这样,但此时即使重复分析的结果完全一致也只是一种假象。因为对于不同浓度的样品它也能给出相同的结果。

把这些结果看作真实值的估计，这种估计值一般不同于真实值。

偶然误差系由能影响分析结果的许多因素未加控制或不可控制的偶然变化引起的。例如，加至样品中的试剂体积的变化，化学反应的时间变化，污染影响，仪器的波动等。

已有几个术语已经用来和曾经用来表示结果的这种分散性，如再现性、重现性、精密度，后者已被国际标准化组织^③推荐而广泛使用，所以在本手册也完全采用了。精密度变小是指结果间的分散度得到改善。

偶然误差总是存在于分析结果之中的，若从结果来校正对真值所产生的影响，通常需要用统计技术（见Ⅱ.2节）。

Ⅱ.1.2 系统误差

这些误差表明结果大于或小于真值的趋向。由于结果也受到偶然误差的影响，故正确判定系统误差时需要小心。

当结果的次数无限增加时，同一样品 n 次分析结果的平均值就接近于一确切值 μ ，当 μ 不同于真值 τ 时。结果就受到系统误差值 B 的影响，此处 $B = \mu - \tau$ 。术语“偏倚”被当作系统误差的同义词而为大多数作者和本手册所使用。样品中存在干扰物质时，分析结果中出现系统误差就是一个例子。

对于单个样品，不可能进行无限次的分析，因此 μ 的确切值一般是未知的。实际得到的值受偶然误差的影响，所以估计偏倚时也需要统计技术。

偶然误差和系统误差的一个重要区别是：原则上系统误差可以预测，因此可以进行校正以消除其影响。向标定用的标准溶液中加入与样品中含量相同的氟化物，以消除氟化物对吸收法测铝的影响，就是一个简单的例证。但是，一般说

来，完全消除系统误差就得要求对样品的性质和分析系统非常了解，因而这是不现实的，在任何的情况下，将导致偶然误差增加。于是，即使不完全如此，也是大多数情况下仍要求得无偏倚的结果，较好的途径是设计和使用系统误差可以忽略不计的分析系统。

II.1.3 总误差

本手册沿用术语“准确度”表示结果的总误差，亦即准确度代表结果的偶然误差和系统误差之和。这就是说，总误差得到改善，准确度就变小。但应注意，有些作者指的“准确度”仅表示系统误差。

II.2 统计概念及方法

统计方法在分析误差的测量中是必不可少的，然而许多分析师对此种方法的经验不足，故这节的目的在于阐明统计处理的简单而基本的概念，并论述讨论分析误差时通常需用到的特殊方法。对于一般分析操作中所用的将在第Ⅲ章中讨论，误差的估计于第Ⅶ和Ⅷ章讨论。

本节并不打算取代许多讨论统计方法的教科书，只不过打算以最简的方式介绍其基本方面。假如原来缺乏统计学方面的知识并认为适当时，则可运用某些近似的方法。更严谨、更详细的处理方法应参阅教科书，但若仅仅应用于本手册述及的范围，那么在起初也不一定需要去查阅教科书*。

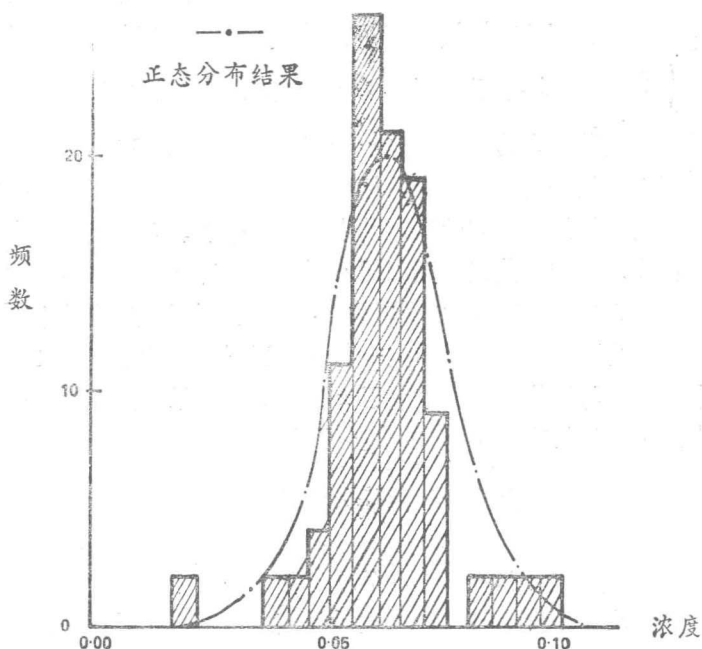
如分析者不熟悉统计方法，这节初读起来似乎难懂，但不应由于有此印象而忽视其重要性，因为这种基本的统计概

*其他多种统计学方法适用于多种目的，这些不包括在本手册中。

念实际上很简单，且在客观和定量方法上与分析者所采用的直观、普通感观方法相当。特别要细心阅读Ⅱ.2和Ⅱ.3节，计算例题显然会减少复杂性。

Ⅱ.2.1 偶然误差的分布

若以几份均匀样品的分析结果作直方图（图Ⅱ.2），通常会发现偏离平均值（全部结果的）的结果所占的比例会随着平均值的增大而减少，换言之在已知样品大小时得到偶然误差的概率随着误差的增加而减小。统计方法的基础是定量地估计不同大小的误差概率，以便判断某一特定的分析结果可能存在的偶然误差。



图Ⅱ.2 重复分析同一样品所得结果的直方图

若一个样品的分析次数无限增加，且用于制作直方图的间隔减小，最终将趋向于图Ⅱ.2.中所示的光滑曲线。此种极限曲线即结果的频数分布，结果的大小与获得此种数值的概率间有一定的相互关系。本手册中均假设分析结果遵循正态分布（高斯分布）*，并由下式表示：

$$P(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}, \text{ 式中}$$

μ = 概念上为无数次结果的平均值，

σ = 结果的标准差；

$P(x)$ = 根据注解解释的概率密度，值 a 和 b 间结果的概率为那些值间曲线下的面积。这种面积可由 $\int_b^a P(x) dx$ 得到，此积分能求出 $P(x)$ 方程的值。

这种分布的峰出现在 $x = \mu$ 处（见图Ⅱ、3），其宽度（表示结果的分散）仅由标准差 σ 决定。方程式可以确定需要计算的分布的性质，其中一些如图Ⅱ、3中所示。由图看出，例如，曲线下面积的95%（即全部结果的95%）被包括在 $\pm 1.96\sigma$ 范围内。这样的性质可以限制算出的单个分析结果的不可靠性，因为上一句话等于说：平均而言，100个结果中与平均值 μ 相差大于 $\pm 1.96\sigma$ 的结果不多于5个。因而结果 R 就带有限制，要求真实的平均值处于规定范围，例如：

*其它分布类型可能确实存在，例如当平均计数很小时，则计算出的测量结果，（细菌学、放射学）常常可能遵循泊松分布，但经常遵循的是正态分布，它是本文主要关注的。其它分布的讨论可在教科书（例如参考文献10~16）中找到。若疑为明显的偏态分布，则应查阅统计学指导。