

# 食品分析 数理统计 与 质量控制

王叔淳 编著  
人民卫生出版社

# 食品分析数理统计与 质量控制

王 叔 淳 编著

人 民 卫 生 出 版 社

(京) 新登字081号

**食品分析数理统计与质量控制**

王叔淳 编著

人民卫生出版社出版  
(北京市崇文区天坛西里10号)

河北省遵化人民印刷厂印刷  
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米32开本 10 $\frac{1}{4}$ 印张 4插页 237千字  
1991年12月第1版 1991年12月第1版第1次印刷  
印数: 00 001—2 750

ISBN 7-117-01584-5/R·1585 定价: 9.00 元

[科技新书目250—198]

## 前 言

在食品质量监测中，数据的微小差异，将影响对食品质量的正确评价，甚至得出完全相反的结论。随着现代食品科学的进展，提供准确、可靠的分析数据，已成为维护国家、消费者和生产厂家利益的必要前提。《中华人民共和国计量法》规定：“为社会提供公证数据的产品质量检验机构，必须经省级以上人民政府计量行政部门对其检定、测试能力和可靠性考核合格”。在计量法实施细则中，把这项工作称为“产品质量检验机构的计量认证”。计量认证是保障质量检验机构具有高度科学性、权威性的重要法律程序。

为了适应这一形势，要求食品检验机构及每一位分析工作者，应具备一定的数理统计及实验室质量控制基础理论与实际应用技术。但至目前，专业书籍甚少。为此，作者结合多年食品分析中的经验和体会，参照国内外有关资料，并结合计量认证考核内容，编写成这本《食品分析数理统计与质量控制》。全书内容共分两部分，共十一章，对食品分析数理统计及实验室质量控制作了比较详尽的介绍。在编写时，力求通俗易懂、简明实用。对于数理统计公式简化了推导过程，而侧重在食品分析中的实际应用。这样对于无论从事食品检验工作或是从事科研、培训，以及不同技术水平的食品科技人员，均能从中获得比较系统的理论和实践知识，促进食品分析科学的发展。

本书编写过程中，承南开大学数理统计专家吴荣教授、北京医科大学宋圃菊教授、天津市技术监督局郎家宏工程师

给予技术指导。南开大学分析测试中心刘毅工程师核校了书中全部数据并承担了清样校对工作，南开大学数学系刘震同志计算了全部数据。在此谨向他们致以衷心的感谢！

由于作者的水平与时间条件限制，书中错误和不当之处在所难免，恳望广大读者批评指正。

王 叔 淳

一九九〇年五月

于天津市食品卫生监督检验所

# 目 录

## 第一部分 食品分析数理统计

|                        |    |
|------------------------|----|
| 第一章 食品理化检验中的误差 .....   | 1  |
| 1.1 误差的分类 .....        | 1  |
| 1.1.1 系统误差 .....       | 2  |
| 1.1.2 随机误差 .....       | 4  |
| 1.1.3 过失误差 .....       | 5  |
| 1.2 误差的表示方法 .....      | 6  |
| 1.2.1 准确度 .....        | 6  |
| 1.2.2 精密度 .....        | 8  |
| 1.2.3 误差的计算 .....      | 11 |
| 1.2.4 准确度与精密度的关系 ..... | 14 |
| 1.3 提高分析结果准确度的方法 ..... | 15 |
| 1.3.1 对照试验 .....       | 16 |
| 1.3.2 空白试验 .....       | 17 |
| 1.3.3 仪器的校正 .....      | 18 |
| 1.4 分析方法的评价指标 .....    | 18 |
| 1.4.1 检出限 .....        | 18 |
| 1.4.2 精密度 .....        | 22 |
| 1.4.3 准确度 .....        | 22 |
| 1.4.4 费用与效益 .....      | 23 |
| 第二章 食品检验结果的数据处理 .....  | 24 |
| 2.1 有效数字及整理原则 .....    | 24 |
| 2.1.1 有效数字的概念 .....    | 24 |
| 2.1.2 数字整理原则 .....     | 25 |

|       |                          |     |
|-------|--------------------------|-----|
| 2.1.3 | 数字修约规则 .....             | 26  |
| 2.2   | 分析数据的取舍 .....            | 28  |
| 2.2.1 | 可疑值、极端值和异常值 .....        | 28  |
| 2.2.2 | 舍弃异常值的依据 .....           | 29  |
| 2.2.3 | 可疑值检验的判别准则 .....         | 30  |
| 2.2.4 | 可疑值检验的方法和应用 .....        | 31  |
| 第三章   | 显著性检验法 .....             | 41  |
| 3.1   | $t$ 检验法 .....            | 41  |
| 3.1.1 | 用已知组成的标样评价分析方法 .....     | 42  |
| 3.1.2 | 两个平均值的比较 .....           | 43  |
| 3.1.3 | 配对比较试验数据 .....           | 46  |
| 3.2   | $F$ 检验法 .....            | 48  |
| 第四章   | 回归分析 .....               | 50  |
| 4.1   | 直线回归方程式的求法及标准曲线的绘制 ..... | 50  |
| 4.2   | 回归方程的检验——相关系数检验法 .....   | 51  |
| 4.3   | 回归直线的精密度与置信区间 .....      | 54  |
| 4.4   | 直线回归的计算 .....            | 57  |
| 4.5   | 两条回归直线的比较 .....          | 60  |
| 第五章   | 方差分析 .....               | 68  |
| 5.1   | 方差分析及其意义 .....           | 68  |
| 5.2   | 单因素试验的方差分析 .....         | 69  |
| 5.3   | 两因素交叉分组全面试验的方差分析 .....   | 75  |
| 5.4   | 两因素系统分组全面试验的方差分析 .....   | 88  |
| 5.5   | 回归方程的方差分析 .....          | 95  |
| 第六章   | 极差的应用 .....              | 101 |
| 6.1   | 引言 .....                 | 101 |
| 6.2   | 极差 .....                 | 101 |
| 6.3   | 估计标准差 .....              | 102 |
| 6.4   | 判断异常值 .....              | 104 |

|                |                 |     |
|----------------|-----------------|-----|
| 6.5            | 比较平均值 .....     | 106 |
| 6.6            | 检查方差的一致性 .....  | 112 |
| 6.7            | 进行方差分析 .....    | 117 |
| 第七章 试验设计 ..... |                 | 128 |
| 7.1            | 应用试验设计的意义 ..... | 128 |
| 7.2            | 正交试验法 .....     | 131 |
| 7.2.1          | 正交试验法及其特点 ..... | 131 |
| 7.2.2          | 正交表的使用 .....    | 133 |
| 7.2.3          | 正交试验的结果分析 ..... | 134 |
| 7.3            | 拟水平法 .....      | 144 |
| 7.4            | 均匀设计试验法 .....   | 145 |

## 第二部分 食品分析质量控制

|                        |                   |     |
|------------------------|-------------------|-----|
| 第八章 实验室工作条件的质量控制 ..... |                   | 150 |
| 8.1                    | 蒸馏水 .....         | 150 |
| 8.1.1                  | 概述 .....          | 150 |
| 8.1.2                  | 一次蒸馏水 .....       | 150 |
| 8.1.3                  | 去离子水 .....        | 151 |
| 8.1.4                  | 特殊要求的蒸馏水 .....    | 152 |
| 8.1.5                  | 蒸馏水的贮存及检验 .....   | 152 |
| 8.2                    | 化学试剂和试液 .....     | 153 |
| 8.2.1                  | 试剂的等级 .....       | 153 |
| 8.2.2                  | 试液 .....          | 153 |
| 8.2.3                  | 配制试剂的注意事项 .....   | 155 |
| 8.2.4                  | 化学试剂的保管 .....     | 157 |
| 8.3                    | 常用仪器 .....        | 164 |
| 8.3.1                  | 天平的检验 .....       | 164 |
| 8.3.2                  | 72型分光光度计的检验 ..... | 170 |
| 8.4                    | 玻璃仪器 .....        | 174 |



|                           |                                  |            |
|---------------------------|----------------------------------|------------|
| 8.4.1                     | 容器、量器的检验 .....                   | 174        |
| 8.4.2                     | 玻璃仪器的洗涤 .....                    | 180        |
| 8.4.3                     | 玻璃仪器的使用 .....                    | 182        |
| 8.5                       | 样品的采集与保存 .....                   | 182        |
| 8.5.1                     | 采样要求 .....                       | 182        |
| 8.5.2                     | 采样数量和方法 .....                    | 183        |
| 8.5.3                     | 样品的保存 .....                      | 183        |
| 8.6                       | 实验室安全管理 .....                    | 184        |
| 8.7                       | 实验室工作要求 .....                    | 185        |
| <b>第九章 实验室内质量控制 .....</b> |                                  | <b>187</b> |
| 9.1                       | 分析方法特征指标的测定 .....                | 187        |
| 9.1.1                     | 精密度 .....                        | 187        |
| 9.1.2                     | 准确度 .....                        | 191        |
| 9.1.3                     | 检出限 .....                        | 191        |
| 9.1.4                     | 标准分析质量控制实验 .....                 | 191        |
| 9.2                       | 标准物的管理及标准溶液的校正 .....             | 199        |
| 9.2.1                     | 意义 .....                         | 199        |
| 9.2.2                     | 标准物质的管理 .....                    | 200        |
| 9.2.3                     | 标准溶液的校正 .....                    | 201        |
| 9.3                       | 质量控制图 .....                      | 201        |
| 9.3.1                     | 概述 .....                         | 201        |
| 9.3.2                     | 平均值—极差 ( $\bar{X}-R$ ) 控制图 ..... | 203        |
| 9.3.3                     | 单值控制图 .....                      | 212        |
| 9.4                       | 分析实验全过程的质量控制 .....               | 214        |
| 9.4.1                     | 分析之前的质控问题 .....                  | 214        |
| 9.4.2                     | 分析中的质控问题 .....                   | 215        |
| 9.4.3                     | 分析后的质控问题 .....                   | 215        |
| 9.4.4                     | 报告结果时的质控问题 .....                 | 215        |
| <b>第十章 实验室间质量控制 .....</b> |                                  | <b>216</b> |

|         |                       |     |
|---------|-----------------------|-----|
| 10.1    | 数据的表示                 | 216 |
| 10.1.1  | 列点法                   | 216 |
| 10.1.2  | 双向列点法                 | 217 |
| 10.1.3  | 测定结果的判断               | 218 |
| 10.2    | 用标准偏差控制图评价            | 218 |
| 10.3    | 尤金氏控制图                | 221 |
| 10.4    | 用分析系数评价质控结果           | 226 |
| 第十一章    | 计量认证                  | 229 |
| 11.1    | 概述                    | 229 |
| 11.1.1  | 什么是计量认证               | 229 |
| 11.1.2  | 为什么要进行计量认证            | 230 |
| 11.1.3  | 计量认证的特点               | 231 |
| 11.1.4  | 计量认证的程序               | 233 |
| 11.1.5  | 向谁申请认证                | 233 |
| 11.1.6  | 申请计量认证要提供哪些文件         | 234 |
| 11.1.7  | 计量认证的初查               | 235 |
| 11.1.8  | 计量认证的预审               | 236 |
| 11.1.9  | 计量认证的正式评审             | 237 |
| 11.1.10 | 单项计量认证                | 237 |
| 11.1.11 | 认证后的监督                | 238 |
| 11.1.12 | 计量认证有效期的延长和重新认证       | 239 |
| 11.2    | 产品质量检验机构计量认证技术考核规范    | 239 |
| 11.3    | 关于在计量认证工作中实行法定计量单位的规定 | 295 |
| 附录表 1   | $t$ 分布表(双边)           | 297 |
| 附录表 2   | $F$ 分布表               | 298 |
| 附录表 3   | 标准正态分布表               | 304 |
| 附录表 4   | 正交表                   | 306 |
| 附录表 5   | 均匀设计表                 | 317 |
| 附录表 6   | 产品质量检验机构计量认证申请书       | 327 |

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 附录表 7 产品质量检验机构计量检测能力<br>情况表..... | 331 |
| 产品质量检验机构计量认证管理办法 .....           | 332 |
| 参考书目 .....                       | 336 |

# 第一部分 食品分析数理统计

## 第一章 食品理化检验中的误差

由于测定用的仪器及本身精度的限制，测试方法的不完善，测试环境的变化等客观因素的影响，也由于测试人员的技术水平、经验等主观因素的影响，当我们对同一试样进行多次重复测定时，测定结果总是不能完全一致，如果取已知含量的试样进行测定，所得结果也不一定与已知值相符合。说明误差是经常地存在的。误差常常会掩盖以至歪曲客观事物的本来面貌。如果对误差的属性及其产生的原因没有正确的认识，它就会妨碍我们正确地评价食品的客观质量，有时甚至会引导我们做出错误的结论。反之，如果分析工作者清楚地了解误差的属性及其产生的原因，掌握实验数据的科学处理方法，就能通过对大量的实验数据进行科学的处理，去伪存真，从中引出符合客观实际的正确结论。因此，对于分析工作者来说，熟悉有关误差的基本理论，掌握实验数据的科学处理方法是十分必要的。

本章主要讨论关于误差的分类、表示方法、提高分析结果准确度的方法及分析方法的评价指标等几个问题。

### 1.1 误差的分类

根据误差的性质，可将误差分为三类，即系统误差、随机误差和过失误差。

### 1.1.1 系统误差

在食品分析中，引起系统误差的原因是多方面的，对具体的分析方法和步骤的误差要作具体分析。但是，一般来说，系统误差来源于所使用的仪器和试剂、操作者个人的因素和方法本身的误差等三个方面：

**1.1.1.1 仪器和试剂引起的误差** 天平和砝码是最基本的设备，如果所用天平其两臂的臂长不等，称重就有误差。但通常天平的不等臂性通过出厂检验后是很少改变的，同时对成分测定的百分含量计算又可抵消这个误差，所以天平的不等臂性不是引起误差的主要原因。砝码的误差则是经常出现的，所以，进行砝码的校正是重要的。

在容量分析中，如果使用未经校正的仪器，如容量瓶、滴定管和移液管等，就会引入误差。

容器及器皿：使用不适当的容器和器皿，有可能因试剂的侵蚀而引入外来成分，也可能由于容器的吸附而损失被测定的成分。

试剂和蒸馏水：使用不纯的试剂和蒸馏水可能引入被测成分或干扰物质。

对于超纯物质的分析和痕量成分分析来说，选择适当器皿（例如用塑料、石英或铂制的器皿）及使用高纯度的试剂和蒸馏水，显得特别重要。

**1.1.1.2 个人操作引起的误差** 由于操作不当而引起的误差称为操作误差。例如，使用没有代表性的试样、试样消化不完全；在重量分析中，沉淀条件控制不当、沉淀的洗涤不完全或洗涤过分、沉淀的灼烧温度不合适，称重时未经彻底冷却，干燥器的干燥剂失效或称重时吸湿等；在容量分析中，

滴定条件不当、标准溶液的体积没有进行温度的校正等等。产生这类误差的原因主要是操作者对操作规程不够了解或者不严格执行。这类误差的性质大多是物理的而不是化学的，它们之间是互不相关的。这类误差其数值的大小因人而异，但对于同一分析者来说则往往是基本恒定不变的。

还有一类误差，不同于操作误差而称为个人误差。产生个人误差的原因，一是由于个人观察判断能力的缺陷或不良的习惯，例如，有个别的人在进行滴定时不能判断指示剂刚好变色的一点而总是稍超过终点；二是来源于个人的偏见或一种先入为主的成见，例如，当人们进行重复滴定时，总是想使第二份滴定与前一份的滴定结果相吻合，在判断终点和滴定管的读数时就不自觉地受这种先入为主的成见所支配，因而产生这种个人误差。

上述操作误差与个人误差，其数值可能因人而异，但对同一个操作者来说基本上是恒定的，因此，也可以统称为个人误差。

**1.1.1.3 方法误差** 方法误差是由分析方法本身固有特性所引起的，是由分析系统的化学或物理化学性质所决定的，无论分析者操作如何熟练和小心，这种误差总是难免的。有些化学分析方法误差是比较严重的，采取适当的操作技术可以减少方法误差，在一定的条件下，这种误差的数值保持一定。

方法误差的来源有：

- (1) 反应不能定量地完成或者有副反应；
- (2) 干扰成分的存在；
- (3) 在重量分析中，沉淀的溶解损失、共沉淀和后沉淀现象、灼烧沉淀时部分挥发损失或称量形式具有吸湿性等等；
- (4) 在容量分析中，滴定终点与等当点不相符。

方法误差从性质上来说不同于操作误差，前者属于方法本身的固有特性，而后者则属于操作者处理不当。例如，在重量分析中，沉淀的溶解损失属于方法误差，但洗涤不当引起误差则属于操作误差。从数值上来说，方法误差并不因人而异，但操作误差却因人而异。

前面已经叙述过系统误差的来源，现在我们进一步讨论系统误差的性质。系统误差的性质可以归纳为如下三点：

(1) 系统误差会在多次测定中重复出现。如果所用的仪器不准或试剂不纯，只要你仍使用同样的仪器和试剂，这种误差必然反复出现；方法误差和个人误差同样地反复出现。

(2) 系统误差具有单向性。就是说，如果测定有系统误差，则所有的测定或者都偏高，或者都偏低。

(3) 系统误差的数值基本是恒定不变的。如果误差是来源于某一个固定的原因，这个误差的数值自然是恒定的。

既然引起系统误差的原因是可以找到的，误差数值的大小又是可以检定出来的，所以，系统误差是可以校正的（关于系统误差的校正参见本章 1.3 节）。

### 1.1.2 随机误差

随机误差是由于在测定过程中，一系列的有关因素微小的随机波动而形成的具有相互抵偿性的误差。它决定了测定结果的精密度。在一次测定中，随机误差的大小及其符号是无法预知的，没有任何规律性，但在多次测定中，随机误差的出现还是有规律的，它具有统计规律性。由于随机误差有大有小，时正时负，随着测定次数的增加，正、负误差相互抵偿，误差平均值趋向于零。因此，多次测定平均值的随机误差比单次测定值的随机误差小。由于随机误差的形成取决

于测定过程中一系列随机因素，这些随机因素是实验者无法严格控制的，因此，随机误差一般是不可避免的，分析工作者可以设法将它大大减小，但不可能完全消除它。

随机误差，在过去的分析化学文献中常称之为“偶然误差”。“偶然误差”这一名词常给初学者以误会，以为“偶然误差”是偶然产生的误差。其实不然，随机误差并不是偶然产生的，而是必然产生的，只是各种大小误差的出现有着确定的概率罢了。因此，建议分析工作者不要再用偶然误差一词而使用随机误差这一术语。

系统误差是指在一定试验条件下，由某个或某些因素按照某一确定的规律起作用而形成的误差。它决定了测定结果的准确度。系统误差的大小及其符号在同一试验中是恒定的，或在试验条件改变时按照某一确定的规律变化，重复测定不能发现和减小系统误差，只有改变试验条件才能发现系统误差。一旦发现了系统误差产生的原因，是可以设法避免和校正的。例如，用零点未调整好的天平称量物体，称量结果会产生系统偏高或偏低，多次重复称量是无法发现称量结果偏高或偏低这一事实，只在重新将天平的零点调整好之后再称量，才能发现原先称量中的系统误差，才知道原先的称量结果究竟是偏高了还是偏低了，一旦知道了系统误差的大小及其符号，就可以对原先称量结果进行校正。

### 1.1.3 过失误差

过失误差是指一种显然与事实不符的误差，没有一定的规律。不管造成过失误差的具体原因如何，只要确知存在过失误差，就应将含有过失误差的测定值作为异常值从一组测定数据中舍弃之（关于分析数据的取舍参见第二章 2.2 部



分)。

根据前面所述的三种类型误差的性质，我们可以认为过失误差是应该而又能够避免的，系统误差是可以检定和校正的，随机误差是可以控制的。只有校正了系统误差和控制了随机误差，测定的数据才是可靠的。本章1·3节将讨论校正系统误差，以提高测定结果的准确度，第二章以后将主要讨论随机误差的规律性和应用数理统计方法去研究数据的评价等问题。

## 1·2 误差的表示方法

实验误差有两种表示方法，即反映系统误差的准确度统计量和表示随机误差的精密度统计量。

### 1·2·1 准确度

准确度是指在一定条件下多次测定的平均值与真值相符合的程度。准确度是反映系统误差大小的一个量，误差愈大，说明测定愈不准确，即准确度低；反之，误差愈小，测定愈准确，即准确度高。准确度可以以绝对误差（一般情况称为误差）和相对误差表示

$$\text{绝对误差} = \text{测定值} - \text{真值} \quad (1-1)$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\% \quad (1-2)$$

误差值有时是正值，有时是负值。真值虽然是客观存在的，但又是我们不能直接测定出来的。通常取一个试样进行若干次测定所得的数据总是参差不齐的，怎样从这些数据中选择最佳的数值呢？通常有两个数值可供选择，即平均值或