



第11章 环境监测质量保证 与质量控制

QA Analyst

11.1 概述

环境监测工作的成果就是**监测数据**

所面对的环境要素极为广泛，既有固态的土壤、废渣、废料，也有气态的空气和废气，还有液态的水和污水，更有物理的以及生物的诸多要素；污染情况，错综复杂

样品的种类、形态具有多样性；基体组成复杂，受物理、化学及生物等因素的影响，待测组分的浓度范围宽，而且具有极强的时间和空间特性。

大量数据

- 对离群较远的极值进行取舍
- 估计数据的可靠程度
- 对影响试验结果的因素进行分析
- 对误差进行计算
- 准确简练地表达分析结果

- 并藉由 误差的分析，让我们了解 所做的估算，可信度有多高！并探讨实验误差的可能来源。

统计学/概率论 → 通过**样本**分析 → **总体**的统计特性

→ 哪个更准确/值得信赖

→ 找出最靠近真实值的测定值

评价或衡量实验
测定结果的主要
指标是什么？



准确度：测定结果与真值接近的程度，用误差衡量

精密度：平行测定结果相互靠近的程度，用偏差衡量；总体变量之间的差异

11.2 监测数据的处理及表达

11.2.1 准确度 & 误差

准确度的衡量以**误差**表示

- 真值
- 误差
- 误差分类及表示方法

真值

在某一时刻、某一位置或状态下，某量的效应体现出的客观值或实际值称为真值。
真值包括理论真值、约定真值和相对真值。

- 约定真值
- 相对真值
- 平均值

- 对于大样本的**平均值**可以当作真实值

平均值

最可信赖的值，它的误差最小；

平均值说明了总体各单位变量值次数分布的集中趋势；

计算方法：

- 算术平均值（统一方法，同一条件下）
- 加权平均值：不同方法或不同条件下，对测定值的平均值

加权平均值

- 由于方法、条件的不同（比如不同的人、地点、气候条件等），那么数据的精密度与测定次数可能不一致，所以可靠程度也有差异
- 要把这些因素反应出来，就需要对不同的数据给以不同的“权”

“权”的实际意义

- 对一系列不同条件下得到的测定值，用**数学**的方法对其中好的测定值给予大的信任，在计算平均值的时，使好的测定值占有较大的比例；
- 权的大小与标准差**s**的平方成反比；

这一数学性质通常被称为最小平方原理（二乘方），它揭示了用算术平均数作为变量值一般水平的代表值，所反映的变量值的标志变异最小、最精确。统计标准差的确定正是基于这一数学性质。

误差及其分类

测量值和真实值之差称误差

误差存在于一切测量的全过程

误差的意义

- 误差是测量值与真实值的差距；
- 误差都是客观存在的；
- 但有时真实值是不知道的；
- 对于大样本的**平均值**可以当作真实值

任何一个**测量值**，都会因为测量的方法原理、仪器精度、试剂纯度、测量人员个人因素等局限性，而无不带有误差



分析结果

- **分析结果**是根据多个**测量值**按一定的公式计算而得的，因此也必然带有误差

误差表示方法

误差

绝对误差: 测量值与真值间的差值, 用 E_a 表示

$$E_a = x - x_T$$

相对误差: 绝对误差占真值的百分比, 用 E_r 表示

$$E_r = E/x_T = (x - x_T)/x_T \times 100\%$$

例：滴定的体积误差

V	E_a	E_r
20.00 mL	± 0.02 mL	$\pm 0.1\%$
2.00 mL	± 0.02 mL	$\pm 1.0\%$

例:测定含铁样品中 $w(\text{Fe})$, 比较结果的准确度

A. 铁矿中, $T=62.38\%$, $\bar{x} = 62.32\%$

$$E_a = \bar{x} - T = -0.06\%$$

B. Li_2CO_3 试样中, $T=0.042\%$, $\bar{x} = 0.044\%$

$$E_a = \bar{x} - T = 0.002\%$$

$$\text{A. } E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\% = -0.06/62.38 = -0.1\%$$

$$\text{B. } E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\% = 0.002/0.042 = 5\%$$

- 误差按其产生的原因和性质可分为系统误差、随机误差和过失误差。

系统误差又称可测误差

指测量值的总体均值与真值之差别；它是由测量过程中某些固定因素造成的，在一定条件下，具有重现性并不用增加测量次数而减少

具单向性、重现性、可校正特点

方法误差: 溶解损失、终点误差 – 用其他方法校正

仪器误差: 刻度不准、砝码磨损 – 校准(绝对、相对)

操作误差: 颜色观察

试剂误差: 不纯 – 空白实验

- 系统误差不会因为平行测定次数的增加而减小或消除，而只能通过改进**分析方法、校正仪器、提纯试剂、提高操作水平等**手段来减少或消除

随机误差：又称偶然误差

是由于一些无法控制的、不可避免的随机因素造成的；如在重复测定时，温度、压力、湿度、仪器的工作状态的微小变化；不可校正，无法避免，服从统计规律；

不存在系统误差的情况下，测定次数越多其平均值越接近真值。一般平行测定4-6次

随机误差的正态分布分析

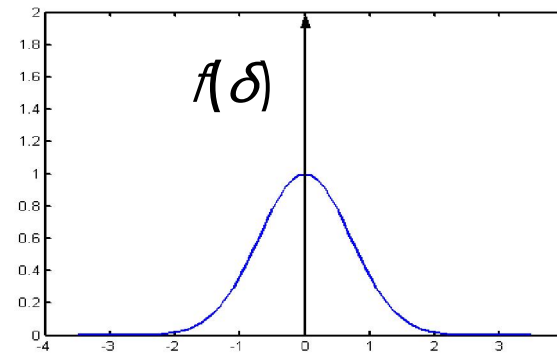
1. 正态分布

- 高斯于1809年推导出描述随机误差统计特性的解析方程式，称高斯分布规律。

$$f(\delta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{\delta^2}{2\sigma^2}}$$

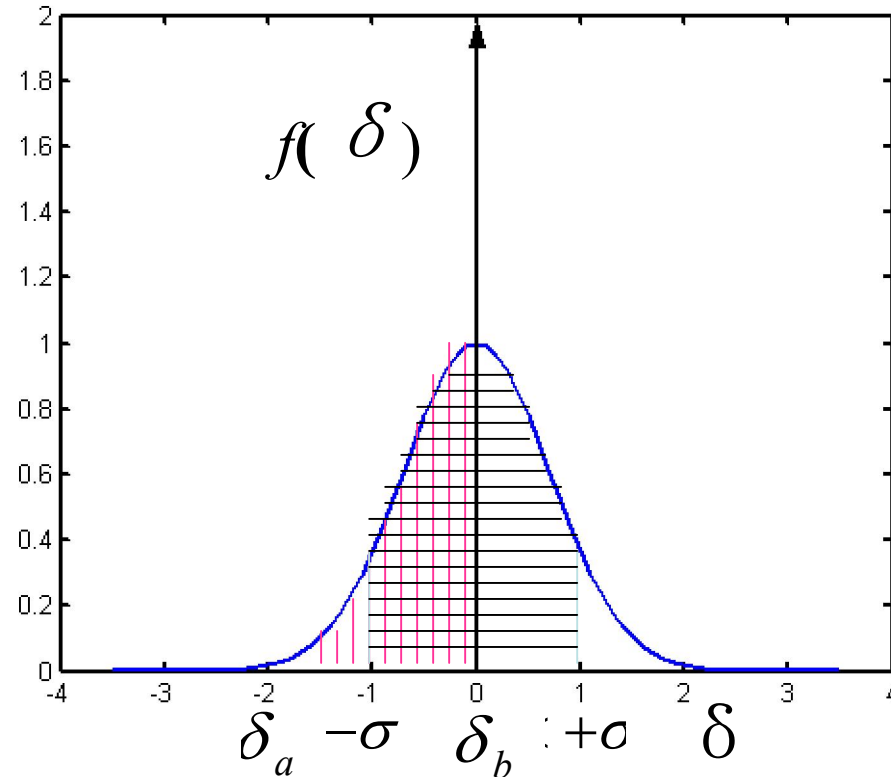
标准误差

随机误差



曲线下面的面积对应误差在不同区间出现的概率。

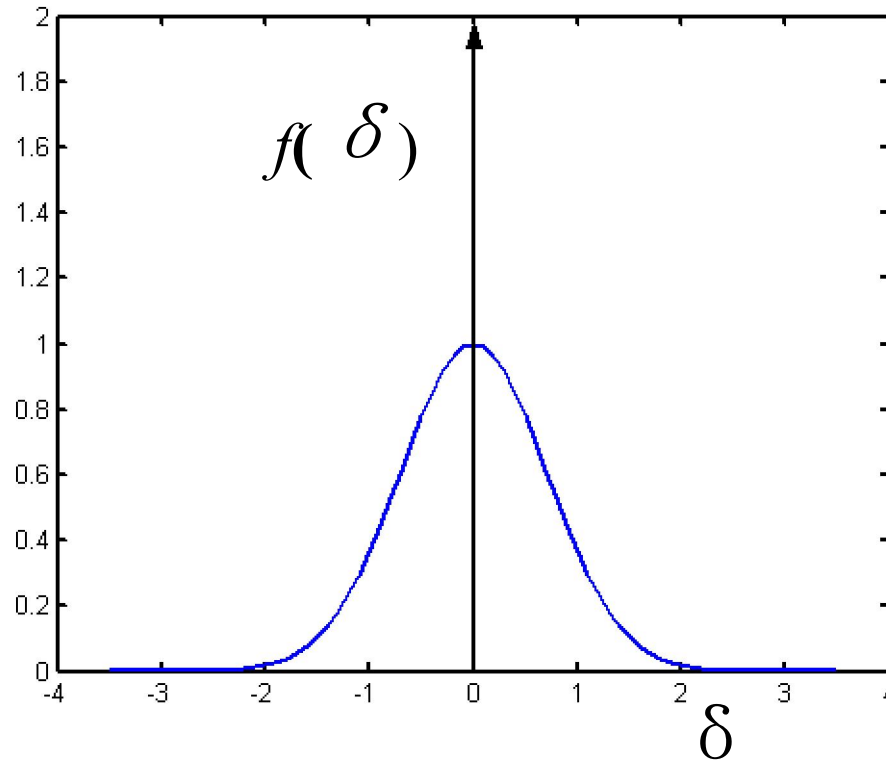
• 例如:



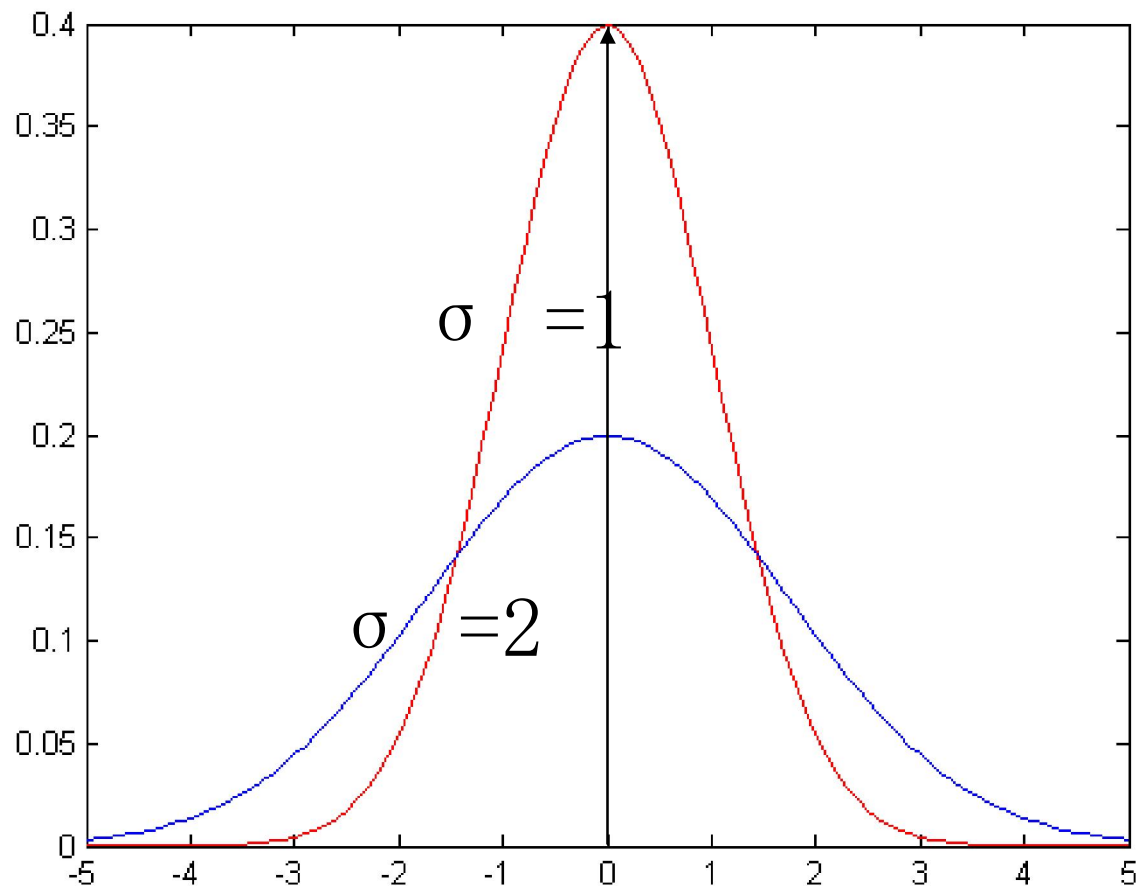
$$\int_{\delta_a}^{\delta_b} f(\delta) d\delta = p(\delta_a < \delta < \delta_b)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\delta) d\delta = p(-\infty < \delta < +\infty) = 1$$

$$\int_{-\sigma}^{+\sigma} f(\delta) d\delta = p(-\sigma < \delta < +\sigma) = 68.3\%$$



- 从正态分布曲线可看出：
- ① δ 绝对值越小， $f(\delta)$ 愈大，说明绝对值小的误差出现的概率大。
- ② 大小相等符号相反的误差出现的概率相等。



- ③ σ 愈小，正态分布曲线愈尖锐， σ 愈大，正态分布曲线愈平缓。说明 σ 反映了测量的精密度。

2. 极限误差 Δ $\Delta = 3\sigma$

$$\int_{-3\sigma}^{+3\sigma} f(\delta) d\delta = p(-3\sigma < \delta < +3\sigma) = 99.7\%$$

从上式可见，随机误差绝对值大于 3σ 的概率很小，只有0.3%，出现的可能性很小。因此定义：

$$\Delta = 3\sigma$$

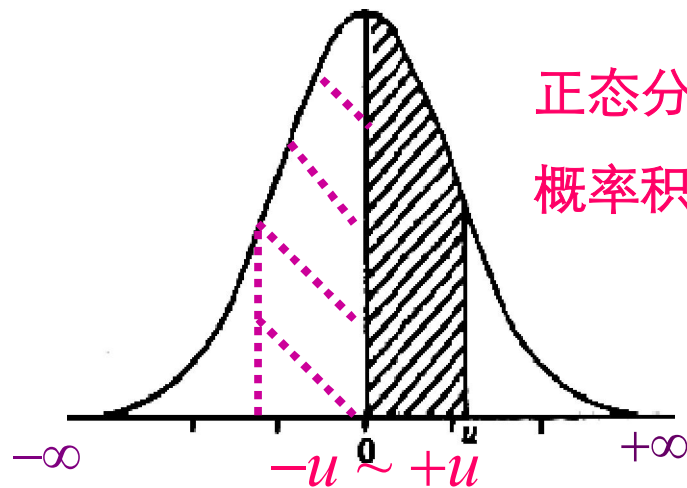
随机误差的特点

- **单峰性** 误差绝对值越小，出现密度越大，误差绝对值越大，出现密度越小
- **对称性** 绝对值相同，符号相反的误差出现的概率相等
- **抵偿性** 当测量次数 $n \rightarrow \infty$ 时，误差总和为零
- **有界性** 误差落 $[-3\sigma, 3\sigma]$ 的概率为**0.9973** 3σ 也称为极限误差或者误差限

偶然误差的区间概率

- 偶然误差的区间概率P——用一定区间的积分面积表示该范围内测量值出现的概率
- 从 $-\infty \sim +\infty$ ，所有测量值出现的总概率P为1，即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(u) \cdot du = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{u^2}{2}} = 1$$



正态分布
概率积分表

标准正态分布	区间概率%
$u = \pm 1, x = \mu \pm 1\sigma$	68.26%
$u = \pm 1.64, x = \mu \pm 1.64\sigma$	90%
$u = \pm 1.96, x = \mu \pm 1.96\sigma$	95%
$u = \pm 2, x = \mu \pm 2\sigma$	95.5%
$u = \pm 2.58, x = \mu \pm 2.58\sigma$	99.0%
$u = \pm 3, x = \mu \pm 3\sigma$	99.7%

- 将正态分布函数画成图形就能观察得更为清楚。从图中我们可以看到，出现大误差的概率是很小的，只有当样本落在 $\mu \pm 3\sigma$ 以外的点才是不可靠的。这也就是说，样本落在 $\mu \pm 3\sigma$ 以内的点都是可接受的。

从正态分布曲线说明下列问题

- (1) 小误差出现的概率大于大误差
- (2) 大小相等，符号相反的正负误差数目近相等
- (3) 算术均值是可靠的数据
- (4) 出现大误差的概率很小

三. 有限次测量下测量结果表达式

步骤:

- 1) 列出测量数据表;
- 2) 计算算术平均值 \bar{x} 、 v_i 、 v_i^2 ;
- 3) 计算 $\hat{\sigma}$ 和 $\hat{\sigma}_{\bar{x}}$;
- 4) 给出最终测量结果表达式:

$$\mu = \bar{x} \pm 3\hat{\sigma}_{\bar{x}}$$

置信概率0.9973

$$\mu = \bar{x} \pm 2\hat{\sigma}_{\bar{x}}$$

置信概率0.9545

$$\mu = \bar{x} \pm \hat{\sigma}_{\bar{x}}$$

置信概率0.6827

多种因素随机地交替出现→特点

- 不可避免，不能通过“校正” →减小或消除
- 随机因素决定的变量，或 ↑ ↓ 或 ±
- 总体，随机因素→测定结果 →相互叠加或彼此抵消；多次重复测定结果的平均值的随机误差小于单次测量值的随机误差

过失误差

由粗心大意引起（加错试剂、记错数据等）可以避免的

系统误差	随机误差
由确定原因引起	由偶然因数引起
具有倾向性	无倾向性
重复出现，有一定规律	随机出现，不固定
不对称性	对称性
不服从正态分布	测定次数足够多时符合正态分布
增加测量次数不能抵偿	抵偿性：误差的算术均值随测定次数的无限增加而趋于零

例题

测定食盐中氯的含量，得到两组试验数据，
结果为：

第一组为：

60.25; 60.20; 60.18; 60.24; 60.23;
60.25; 60.22; 60.19; 60.24; 60.20;

第二组为：

60.22; 60.23; 60.15; 60.24; 60.21;
60.20; 60.27; 60.20; 60.25; 60.23; 请
分别计算两组数据的平均偏差；标准偏差
和变异系数，来说明两组数据精密度的优
劣。

第一组数据中,

$$\bar{x} = 60.22 ; \bar{d} = 0.024 ; s = 0.026 ; C_v = 0.043$$

第二组数据中,

$$\bar{x} = 60.22 ; \bar{d} = 0.024 ; s = 0.033 ; C_v = 0.055$$

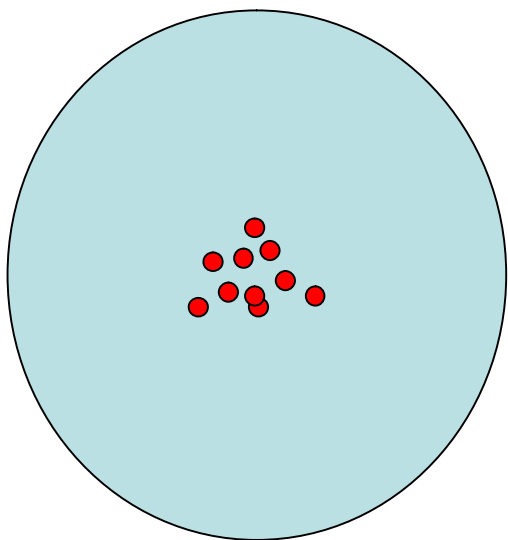
1. **标准差、方差、变异系数**，近似服从正态分布

2.标准差与方差比较，标准差最常用，方差仅在统计分析时使用（如方差分析，称均方）。

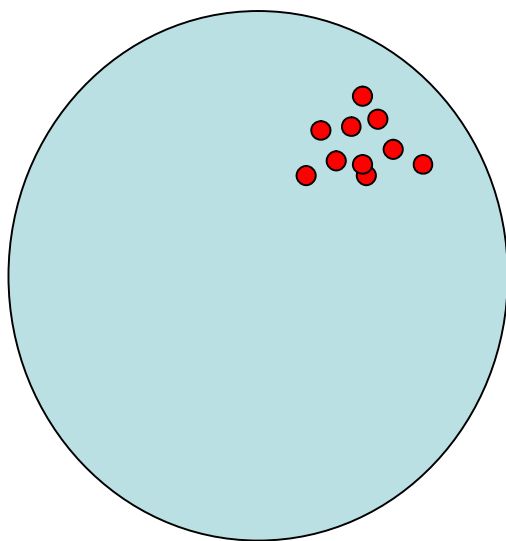
3.标准差与标准误比较，标准差反映在相同条件下试验的重现性好坏，即试验精密度的高低；样本均值的标准误反映在相同试验条件下样本均值与总体均值的接近程度，即试验的准确度的高低。

4.标准差与变异系数比较，当各组定量资料的单位不同时,当各组定量资料的算术平均值相差悬殊时,必须使用变异系数.

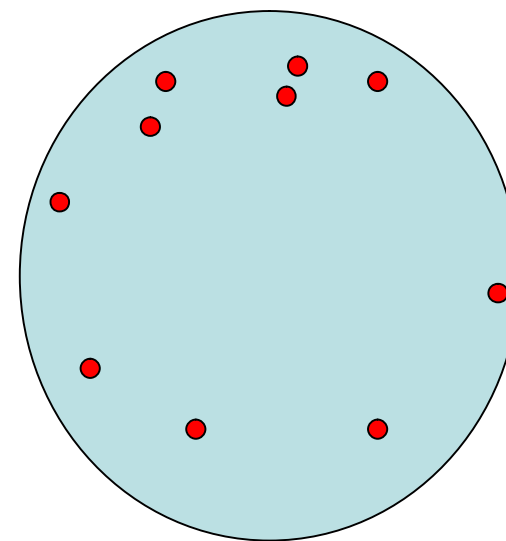
11.2.3 准确度&精密度



准确度高;精密度也高



精密度高;准确度低



准确度低;精密度也低

准确度与精密度的关系

- 1.精密度好是准确度好的前提;
- 2.精密度好不一定准确度高

系统误差!

准确度及精密度都高—**结果可靠**

数据的处理和结果表述

有效数字及运算规则

- 1 **有效数字**: 分析工作中实际能测得的数字, 包括全部可靠数字及一位不确定数字在内
 - a **数字前0不计, 数字后计入**: 0.03400
 - b **数字后的0含义不清楚时, 最好用指数形式**表示: 1000
(1.0×10^3 , 1.00×10^3 , 1.000×10^3)
 - c **自然数和常数**可看成具有无限多位数(如倍数、分数关系)
 - d **对数与指数**的有效数字位数按尾数计, 如 $\text{pH}=10.28$, 则
 $[\text{H}^+]=5.2 \times 10^{-11}$
 - e **误差**只需保留1~2位

- m* ◇分析天平(称至0.1mg):12.8228g(6),
0.2348g(4), 0.0600g(3)
- ◇千分之一天平(称至0.001g): 0.235g(3)
- ◇1%天平(称至0.01g): 4.03g(3), 0.23g(2)
- ◇台秤(称至0.1g): 4.0g(2), 0.2g(1)
- V* ☆滴定管(量至0.01mL):26.32mL(4), 3.97mL(3)
- ☆容量瓶:100.0mL(4),250.0mL(4)
- ☆移液管:25.00mL(4);
- ☆量筒(量至1mL或0.1mL):25mL(2), 4.0mL(2)






有效数字运算中的修约规则

四舍六入五成双

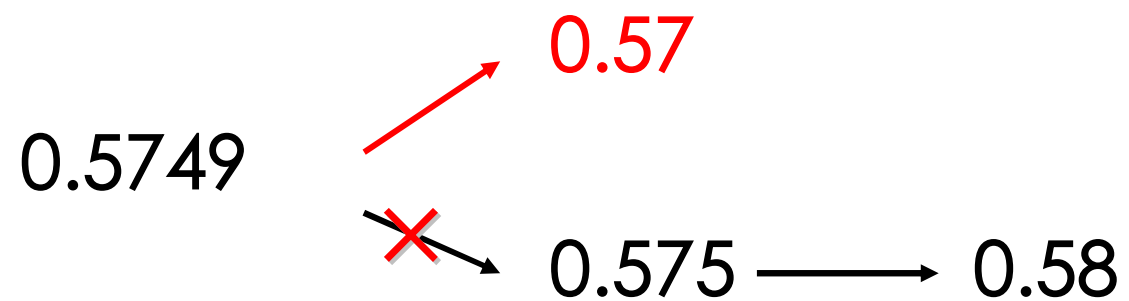
尾数 ≤ 4 时舍; 尾数 ≥ 6 时入

尾数 = 5 时, 若后面数为 0, 舍5成双; 若5后面还有不是0的任何数皆入

例 下列值修约为四位有效数字

0.324 74		0.324 7
0.324 75		0.324 8
0.324 76		0.324 8
0.324 85		0.324 8
0.324 851		0.324 9

禁止分次修约



运算时可多保留一位有效数字进行

运算规则

加减法:结果的绝对误差应不小于各项中绝对误差最大的数.

(与小数点后位数最少的数一致)

$$\begin{array}{r} 50.1 \\ + 1.46 \\ + 0.5812 \\ \hline 52.1412 \\ 52.1 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \pm 0.1 \\ \pm 0.01 \\ \pm 0.001 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 50.1 \\ + 1.5 \\ + 0.6 \\ \hline 52.2 \end{array}$$

乘除法:结果的相对误差应与各因数中
相对误差最大的数相适应

(即与有效数字位数最少的一致)

例1 $0.0121 \times 25.66 \times 1.0578 =$

0.328432

$(\pm 0.8\%) \quad (\pm 0.04\%) \quad (\pm 0.01\%)$

$(\pm 0.3\%)$

复杂运算(对数、乘方、开方等)

例pH=5.02, $[H^+] = ?$

$$\text{pH} = 5.01 \quad [H^+] = 9.7724 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5.02 \quad [H^+] = 9.5499 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 5.03 \quad [H^+] = 9.3325 \times 10^{-6}$$

$$\therefore [H^+] = 9.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

有限数据的统计处理和t分布

- 一、正态分布与t分布区别
- 二、平均值的精密度和平均值的置信区间
- 三、显著性检验

一、正态分布与 t 分布区别

1. 正态分布——描述无限次测量数据

t 分布——描述有限次测量数据

2. 正态分布——横坐标为 u ，t 分布——横坐标为 t

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

$$t = \frac{x - \mu}{s}$$

μ 为总体均值

σ 为总体标准差

s 为有限次测量值的标准差

3. 两者所包含面积均是一定范围内测量值出现的概率 P

正态分布: P 随 u 变化; u 一定, P 一定

t 分布: P 随 t 和 f 变化; t 一定, 概率 P 与 f 有关,

$$f = n - 1$$

注: $f \rightarrow \infty \Rightarrow t \rightarrow u$

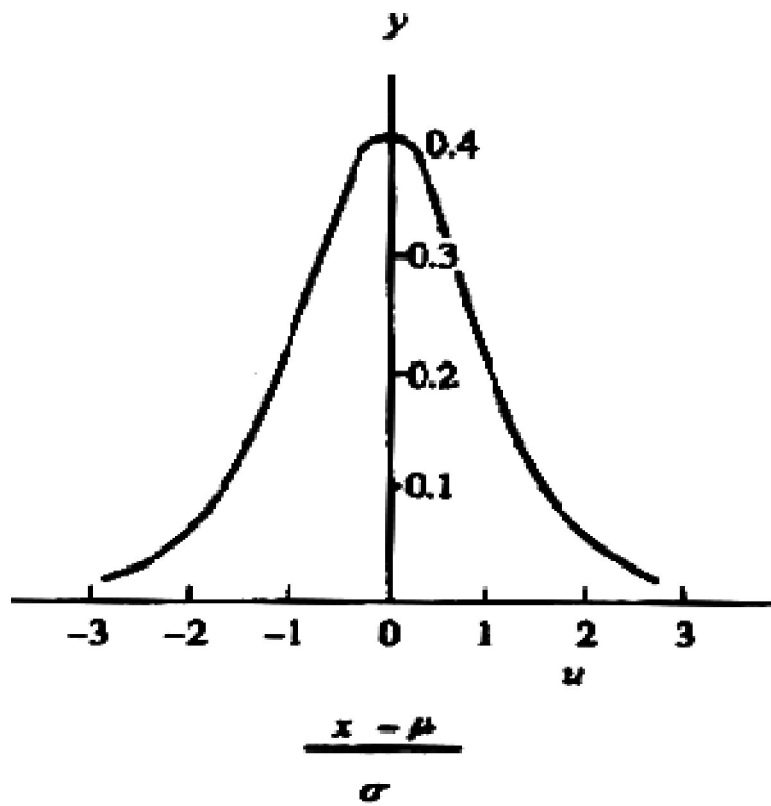


图 2-3 标准正态分布曲线

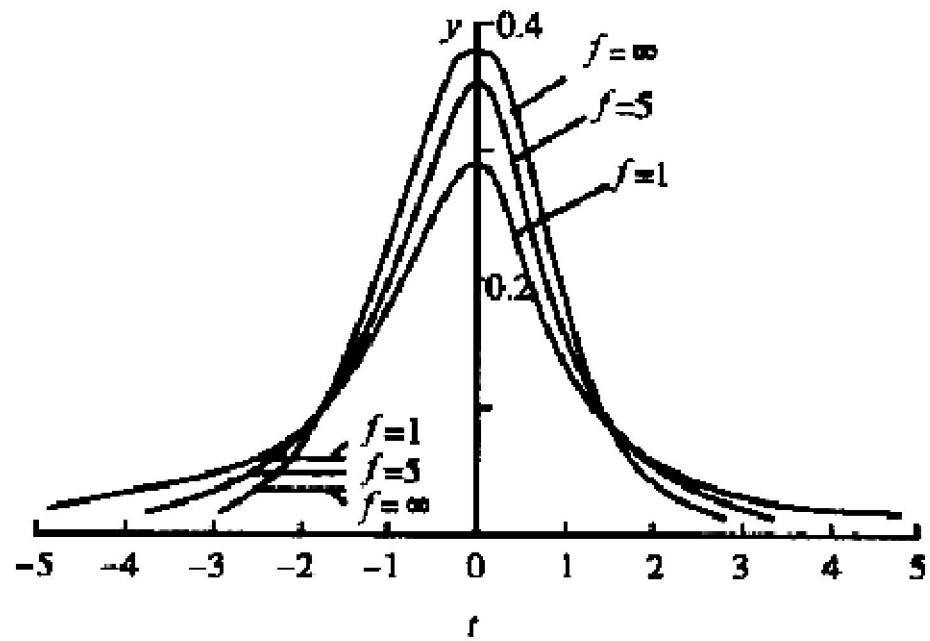


图 2-4 t 分布曲线 ($f = 1, 5, \infty$)

两个重要概念

- 置信度（置信水平） P ：某一 t 值时，测量值出现在 $\mu \pm t \cdot s$ 范围内的概率
- 显著性水平 α ：落在此范围之外的概率

$$\alpha = 1 - P$$

一定 P 下， $t \rightarrow t_{\alpha, f}$

$t_{0.05, 10}$ 表示置信度为95%，自由度为10的 t 值

$t_{0.01, 4}$ 表示置信度为99%，自由度为4的 t 值

二、平均值的精密度和平均值的置信区间

1. 平均值的精密度（平均值的标准偏差）

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

总体均值标准差与
单次测量值标准差
的关系

$$s_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\sqrt{n}}$$

有限次测量均值标准差
与单次测量值标准差的
关系

总体 \rightarrow 抽出样本 n $\mu \rightarrow \bar{x}$ $\Rightarrow n \uparrow, s_{\bar{x}} \downarrow$

例： $n = 4$ $s_{\bar{x}} = \frac{1}{2} s_x$ $n = 25$ $s_{\bar{x}} = \frac{1}{5} s_x$

注：通常3~4次或5~9次测定足够

2. 平均值的置信区间

$\mu \rightarrow$ 总体平均值

$\bar{x} \rightarrow$ 有限次测量均值

(1) 由单次测量结果估计 μ 的置信区间

$$\mu = x \pm u \cdot \sigma$$

(2) 由多次测量的样本平均值估计 μ 的置信区间

$$\mu = \bar{x} \pm u \cdot \sigma_{\bar{x}} = \bar{x} \pm u \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

(3) 由少量测定结果均值估计 μ 的置信区间

$$\mu = \bar{x} \pm t \cdot s_{\bar{x}} = \bar{x} \pm t \cdot \frac{s_x}{\sqrt{n}}$$

$$\mu = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} \cdot s_{\bar{x}} = \bar{x} \pm t_{\alpha, f} \cdot \frac{s_x}{\sqrt{n}}$$

- 置信区间：一定置信度下，以测量结果为中心，包括总体均值的可信范围
- 平均值的置信区间：一定置信度下，以测量结果的均值为中心，包括总体均值的可信范围

置信限： $\pm \sigma \cdot u$ $\pm \sigma_x \cdot u$ $\pm t \cdot s_x$

➤ 结论：

置信度越高，置信区间越大，估计区间包含真值的可能性 ↑

置信区间——反映估计的精密度

置信度——说明估计的把握程度

✓ 注意：

(1) 置信区间的概念： μ 为定值，无随机性

(2) 单侧检验和双侧检验

单侧——大于或者小于总体均值的范围

双侧——同时大于和小于总体均值的范围

练习

例1: 如何理解 $\mu = 47.50\% \pm 0.10\%$ (置信度 $P = 95\%$)

解:

理解为在 $47.50\% \pm 0.10\%$ 的区间内
包括总体均值 μ 在内的概率为 95%

练习

例2：对某未知试样中Cl的百分含量进行测定，4次结果为47.64%，47.69%，47.52%，47.55%，计算置信度为90%，95%和99%时的总体均值 μ 的置信区间

解：
$$\bar{x} = \frac{47.64\% + 47.69\% + 47.52\% + 47.55\%}{4} = 47.60\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.08\%$$

$$P = 90\% \Rightarrow t_{0.10,3} = 2.35 \quad \mu = 47.60\% \pm \frac{2.35 \times 0.08\%}{\sqrt{4}} = 47.60\% \pm 0.09\%$$

$$P = 95\% \Rightarrow t_{0.05,3} = 3.18 \quad \mu = 47.60\% \pm \frac{3.18 \times 0.08\%}{\sqrt{4}} = 47.60\% \pm 0.13\%$$

$$P = 99\% \Rightarrow t_{0.01,3} = 5.84 \quad \mu = 47.60\% \pm \frac{5.84 \times 0.08\%}{\sqrt{4}} = 47.60\% \pm 0.23\%$$

可疑值的取舍

- 离群数据
- 可疑数据

离群数据

在一组平行试验所测得的数据中，常常会有个别数据和其他数据相差很大，影响全组数据平均值的准确性，明显歪曲试验结果；当测定次数不太多时，影响更为显著。这种数据叫作“离群数据”。

可疑数据

可能会歪曲试验结果，但尚未经检验断定
其是离群数据的测量数据

然而，在多数情况下，很难看出哪些数据是离群数据，因为正常的数据也有一定的分散性，不能任意地剔除一些看似误差较大但可能并非离群的数据；在环境监测分析中，常用以下方法来对可疑数据进行取舍

1 Q检验法:

- 一组数据的一致性检验并剔除离群值
- 将数据由小到大排列; x_1, x_2, \dots, x_n , 找出可疑值 x_1 或者 x_n ;
- 求出最大值与最小值之差 $x_n - x_1$; 以及可疑数据与其相邻数据的差值;

$$Q_{\text{计算}} = \frac{\text{邻差}}{\text{极差}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$

- 若 $Q_{\text{计}} > Q_{\text{表}}$, 该可疑值应舍去

测定次数, n		3	4	5	6	7	8	9	10
置信度	90% ($Q_{0.90}$)	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
	96% ($Q_{0.96}$)	0.98	0.85	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.48
	99% ($Q_{0.99}$)	0.99	0.93	0.82	0.74	0.68	0.63	0.60	0.57

例题：

用 Na_2CO_3 标定 C_{HCl} 的结果为
0.5042, 0.5050, 0.5051,
0.5063, 0.5064, 0.5086(mol/L),
问0.5086是否是可疑值（可否参加平均值的计算）？

解： 1) 用 Q 检验法检验 0.5086 是否是可疑值：①排序
0.5042, 0.5050, 0.5051, 0.5063, 0.5064, 0.5086:
则 0.5086 是可疑值。

②计算：

$$Q_{\text{计算}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = \frac{0.5086 - 0.5064}{0.5086 - 0.5042} = 0.50$$

③比较： $\because Q_{\text{计算}} = 0.50 < Q_{90\%} = 0.56$

\therefore 0.5086 不是可疑值应保留。

2) 保留 0.5086 后报告分析结果

2 狄克逊检验 Dixon

适用于一组测量值的一致性检验和剔除离群值；本方法对最小可疑值和最大可疑值进行检验的公式因样本的容量 (n) 不同而异

- 将数据由小到大排列； x_1, x_2, \dots, x_n ; x_1, x_n 为可疑值

狄克逊检验统计量 Q 计算公式

n 值范围	可疑数据为最小值 x_1 时	可疑数据为最大值 x_n 时
3~7	$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$
8~10	$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$
11~13	$Q = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2}$
14~25	$Q = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$

- 根据给定的显著性水平 (α) 和样本容量 (n)，查得临界值 Q_α
- 若 $Q \leq Q_{0.05}$ 则可疑值为正常值
- 若 $Q_{0.05} < Q \leq Q_{0.01}$ 则可疑值为偏离值
- 若 $Q \geq Q_{0.01}$ 则可疑值为离群值

狄克逊检验临界值 (Q_α) 表

n	显著性水平 (α)		n	显著性水平 (α)	
	0.05	0.01		0.05	0.01
3	0.941	0.988	15	0.525	0.616
4	0.765	0.889	16	0.507	0.595
5	0.642	0.780	17	0.490	0.577
6	0.560	0.698	18	0.475	0.561
7	0.507	0.637	19	0.462	0.547
8	0.554	0.683	20	0.450	0.535
9	0.512	0.635	21	0.440	0.524
10	0.477	0.597	22	0.430	0.514
11	0.576	0.679	23	0.421	0.505
12	0.546	0.642	24	0.413	0.497
13	0.521	0.615	25	0.406	0.489
14	0.546	0.641			

一组测量值由小到大为

11.75, 11.84, 11.85, 11.86, 11.86, 11.87, 11.87, 11.89;

检验 11.75, 11.89 是否为离群值?

- $n=8$; $Q_{0.05}=0.554$; $Q_{0.01}=0.683$ 。检验最小值 x_1 的公式为

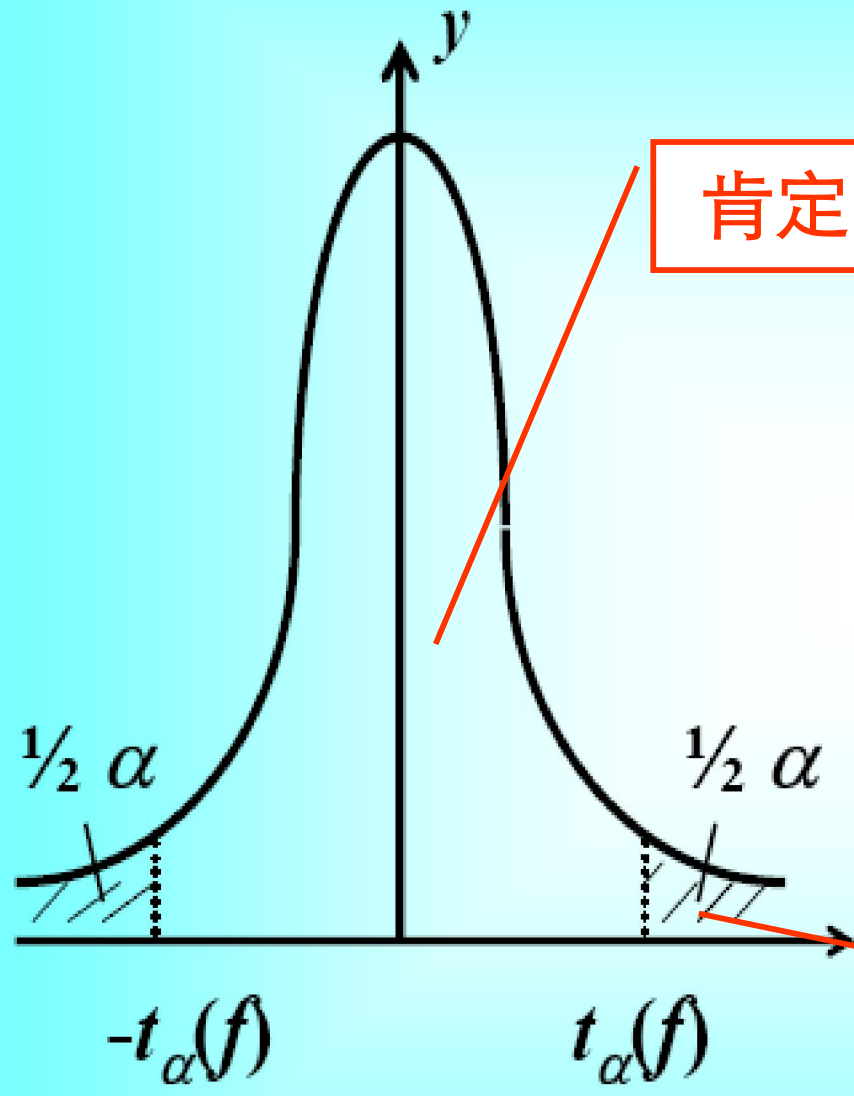
$$Q = \frac{(x_2 - x_1)}{x_{n-1} - x_1} = \frac{11.84 - 11.75}{11.87 - 11.75} = 0.75$$

- $Q_{0.01}=0.683$; $Q > Q_{0.01}$ 则11.75为离群值,舍去

- 检验最大值 x_8 的公式为

$$Q = \frac{(x_n - x_{n-1})}{x_{n-1} - x_1} = \frac{11.89 - 11.87}{11.87 - 11.75} = 0.4$$

- $Q < Q_{0.05}$ 则11.89为正常值



肯定区

α 称小概率
又称显著水平

$1 - \alpha = p$ (置信度)

否定区

3 格鲁勃斯 Grubbs

- 有 l 组测量值，每组有 n 个测定值，均值分别为 $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_i, \dots, \bar{x}_l$

将这些平均值作为一组新的数据进行检验。

其中最大均值记为 \bar{x}_{\max} 最小均值记为 \bar{x}_{\min}

- 由 l 个均值计算总均值和标准偏差

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

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{l-1} \sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{x})^2}$$

可疑值为 \bar{X}_{\max} 时，按下式计算统计量T:

$$T = \frac{\bar{X}_{\max} - \bar{X}}{S_{\bar{x}}}$$

可疑值为 \bar{X}_{\min} 时，按下式计算统计量T:

$$T = \frac{\bar{X} - \bar{X}_{\min}}{S_{\bar{x}}}$$

(4) 根据测定值组数 n 和给定的显著性水平 α , 从表11-6查得临界值 T_α ;

(5) 若 $T \leq T_{0.05}$, 则可疑值为正常均值;

若 $T_{0.05} < T \leq T_{0.01}$, 则可疑值为偏离均值;

若 $T > T_{0.01}$, 则可疑值为离群均值, 应剔除, 即剔除含有该均值的一组数据

格鲁布斯(Grubbs)检验法：适于多组测量值均值的一致性检验，也可用于一组测量值的检验

a. 将一组数据由小 到大排列

b. 计算 $\bar{\bar{X}}$ 、 $S_{\bar{X}}$ 和统计量T

$$T = \frac{\bar{\bar{X}} - \bar{X}_{\min}}{S_{\bar{X}}}$$

c. 根据给定的显著性水平和测定次数查T的临界值

d. 对照判断：若 $T \leq T_{0.05}$ 则可疑值为正常值；

若 $T > T_{0.01}$ 则可疑值为离群值。

格鲁勃斯检验临界值 (T_α) 表

l	显著性水平 (α)		l	显著性水平 (α)	
	0.05	0.01		0.05	0.01
3	1.153	1.155	15	2.409	2.705
4	1.463	1.492	16	2.443	2.747
5	1.672	1.749	17	2.475	2.785
6	1.822	1.944	18	2.504	2.821
7	1.938	2.097	19	2.532	2.854
8	2.032	2.221	20	2.557	2.884
9	2.110	2.323	21	2.580	2.912
10	2.176	2.410	22	2.603	2.939
11	2.234	2.485	23	2.624	2.963
12	2.285	2.550	24	2.644	2.987
13	2.331	2.607	25	2.663	3.009
14	2.371	2.659			

例 六个实验室测定同一标准样品，各实验室6次测定的均值分别为8.80、8.89、8.90、8.92、8.92和8.93。试用Grubbs法检验最小均值8.80是否为离群均值。

$$\bar{x} = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l \bar{x}_i = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \bar{x}_i = 8.89$$

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{l-1} \sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{1}{6-1} \sum_{i=1}^6 (\bar{x}_i - \bar{x})^2} = 0.0482$$

$$T = \frac{\bar{x} - \bar{x}_{\min}}{S_{\bar{x}}} = \frac{8.89 - 8.80}{0.0482} = 1.87$$

据 $l=6$ 查表得 $T_{0.05}=1.822$ ， $T_{0.01}=1.944$

可见 $T_{0.05} < T < T_{0.01}$ ，则可疑值为偏离均值但非
离群均值，可以保留。

例：10个实验室分析同一个样品，各实验室5次的平均值分别为4.41、4.49、4.50、4.51、4.64、4.75、4.81、4.95、5.01、5.39，检验5.39是否离群数据。

($T_{9,0.05}=2.110$; $T_{9,0.01}=2.332$; $T_{10,0.05}=2.176$;

$T_{10,0.01}=2.410$)

经计算： $T=2.11$ ，查表得临界值 $T_{0.05}=2.176$

$T=2.11 < T_{0.05}=2.176$ 故5.39应保留。

(三)监测结果的表述

1.算术平均值: (\bar{X})

2.算术平均值: $(\bar{X} \pm s)$

3.算术平均值: $(\bar{X} \pm s, CV)$

4.用置信区间 $\mu = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}}$ 来表示

- 对于要求准确度较高的分析工作，提交分析报告时，不仅要给出分析结果的平均值（**代替真值的可靠度如何？**），还要同时指出真值所在的范围（置信区间）以及真值落在此范围内的概率（置信概率），用以说明分析结果的可靠程度

任何样品只能测有限次而得到样本的 \bar{X} 和 S ，而我们想知道的是样品的真值即总体均值 μ ，只有当测定次数 $n \rightarrow \infty$ 时 $\bar{X} \rightarrow \mu, S \rightarrow \sigma$ 实际不可能。 \bar{X} 和 S 只能是 μ 和 σ 的估计值。根据统计学的推导，真值与样本均值 \bar{X} 的关系为

$$\mu = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}}$$

称为均值的置信区间。

t:置信系数: 与置信度 (90%或95%) 和测定次数n (样本容量) 有关, (自由度n' =n-1)

置信区间的物理意义是: 当规定置信度为95% (或90%) 时, 样品的真值有95%或90%的把握在

$\bar{X} - \frac{S}{\sqrt{n}}t < \mu < \bar{X} + \frac{S}{\sqrt{n}}t$ 范围内。若某一次的测定值在此范围内, 认为是合理的, 若在此界限以外, 应舍弃。

11.2.4 测量结果的统计检验

- 在分析工作中常常遇到的一个问题是如何评价测定结果的可靠性。在实际工作中，当我们对标准样品进行测定时，所得到的**平均值往往与标准值**不完全一致；或者采用两种不同分析方法或不同分析人员对同一试样进行分析时，两组分析结果的**平均值有一定差异**。这种差异是**由偶然误差引起**，还是由**系统误差**引起呢？

- 这类问题在统计学中属于“假设检验”。如果这种不一致是由随机误差引起的，这种差异必然很小，则可以认为测定结果及分析方法是可靠的。但如果这种不一致是由**系统误差**而引起的，这种差异必然很**显著**，则说明测定结果及分析方法不可靠。**可见问题的关键不在于与 μ 之间是否存在差异，而在于这种差异是否显著。**

显著性检验

(一) 样本均数与总体均数差别的显著性检验

系统误差的检测

方法为：①由测定结果得： \bar{X} 、 S 、 n 、及 μ

②计算统计量：
$$t = \frac{|(\bar{X} - \mu)|\sqrt{n}}{S}$$

③根据给定的置信度查 t 的临界值： $t_{\alpha, n}$

④比较： $t \leq t_{\alpha, n}$ ，无显著性差异测定正常，

可以用样本均值代表总体均值； $t > t_{\alpha, n}$ ，

有差异显著性测定不正常，测定值不能代表真值。

例：用标准值为1.060mg/L的标准溶液较准仪器，10次测定均值为1.054mg/L，标准偏差为0.009，试以95%置信度判断此仪器是否正常。

解： **$X=1.054$ 、 $S=0.009$ 、 $n=10$ 、及 $\mu=1.060$**

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu| \sqrt{n}}{S} = \frac{|1.054 - 1.060| \sqrt{10}}{0.009} = 2.11$$

查表得t的临界值： $t_{0.05,9}=2.26$

判断： $t=2.11 < t_{0.05,9}=2.26$

测定值1.054mg/L与标准值1.060mg/L无显著差异，说明仪器正常。

例：已知某地大气颗粒物中硫酸盐含量的平均水平为 $1.35\text{ug}/\text{m}^3$ ，现欲了解目前水平是否大于以往水平，在该地随机取大气颗粒物样品 20 个，测得 $\bar{X}=1.43\text{ ug}/\text{m}^3$ ， $s=0.26$ ，(选 $\alpha=0.05$)

解：判断平均水平 $1.35\text{ ug}/\text{m}^3$ 与测定结果 $1.43\text{ug}/\text{m}^3$ 是否有显著性差异

计算统计量：

$$t = \frac{(1.43 - 1.35)\sqrt{20}}{0.26} = 1.38$$

查临界值表： $t_{0.05,19}=2.09$

判断： $t=1.38 < t_{0.05,19}=2.09$ ，测定值 1.43 与平均水平 1.35 无显著性差异

说明：本次所测定的大气样品中硫酸盐含量与以往水平 $1.35\text{ug}/\text{m}^3$ 没有显著差异，即本次调查结果与以往水平相比差别不显著。不大于以往水平

(二) 两种测定方法的显著性检验

新方法--经典方法（标准方法）

两个分析人员测定的两组数据

两个实验室测定的两组数据

F检验法—两组数据间偶然误差的检测

a 计算 F 值:

$$F_{\text{计算}} = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2}$$

b 按照置信度和自由度查表 ($F_{\text{表}}$) ,

比较 $F_{\text{计算}}$ 和 $F_{\text{表}}$

F检验法

- 通过比较两组数据的方差 S^2 ，确定它们的精密密度是否有显著性差异。
- 假设两种测定的结果分别为 X_1 、 S_1 和 n_1 以及 X_2 、 S_2 和 n_2 。
- 首先比较 S_1 与 S_2 ，确定出 $S_{\text{大}}$ 与 $S_{\text{小}}$ ，然后按公式计算 $F_{\text{计}}$ 值；

$$F_{\text{计算}} = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2}$$

- 再查置信度95%时的 F 值表,由两组数据的自由度 $f_{\text{大}}$ 和 $f_{\text{小}}$ 查到相应的 $F_{\text{表}}$;
- 将 $F_{\text{计}}$ 与 $F_{\text{表}}$ 作比较,如果 $F_{\text{计}} > F_{\text{表}}$,说明 S_1 和 S_2 有显著性差异,于是可推断与也有显著性差异,因此不必继续检验已经说明新方法不够可靠。
- 如果 $F_{\text{计}} < F_{\text{表}}$,则说明 S_1 和 S_2 没有显著性差异,于是需进一步用t检验法来检验与之间是否存在显著性差异。

统计检验的正确顺序：

可疑数据取舍

```
graph TD; A[可疑数据取舍] --> B[F 检验]; B --> C[t 检验];
```

F 检验

t 检验

检验时要同时考虑两个均值的测定误差对统计检验的影响；因此，用合并标准偏差进行检验。方法是：

①求： \bar{X}_1 \bar{X}_2 S_1^2 S_2^2 $n'=n_1+n_2-2$

②求合并标准偏差S和统计量t $\rightarrow t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}}$

$$S = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

③查临界值： $t_{\alpha, n'}$

④ 比较： $t \leq t_{\alpha, n}$ ，两均值无显著性差异，

$t > t_{\alpha, n}$ ，两均值有差异显著性

例：甲乙两人用同一方法测定某样品中CO含量，结果为：

甲：14.7, 14.8, 15.2, 15.6

乙：14.6, 15.0, 15.2

求：甲乙两人测定结果有无显著性差异

解：甲： $\bar{X}_1=15.1$ $S_1=0.41$ $n_1=4$

乙： $\bar{X}_2=14.9$ $S_2=0.31$ $n_2=3$

$$S = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{(4 - 1)0.43^2 + (3 - 1)0.37^2}{4 + 3 - 2}} = 0.37$$

$$t = \frac{|\overline{X}_1 - \overline{X}_2|}{\sqrt{S^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} = 0.71$$

查表得临界值： $t_{0.05, 5} = 2.57$

比较判断： $t = 0.71 < t_{0.05, 5} = 2.57$
无显著性差异

两人测定结果

- 分别以 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （硼砂）作为基准物质标定 HCl 标准溶液，得到下列两组数据：

C_{HCl} (Na_2CO_3 法)	0.18079	0.18087	0.18087	0.18091	0.18082	0.18083	0.18085
C_{HCl} (硼砂法)	0.18081	0.18080	0.18081	0.18085	0.18085		

- (1) 试判断两组数据的精密度是否有显著性差异 ($P = 95\%$) ;
- (2) 两组数据的平均值是否有显著性差异 ($P = 95\%$) ?

- (1) 按照 F 检验法的程序, 首先经计算得出
Na₂CO₃法: $X_1=0.18085$, $n_1=7$, $S_1=0.000039$
硼砂法: $X_2=0.18082$, $n_2=5$, $S_2=0.000024$

$$F_{\text{计}} = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2} = \frac{(3.9 \times 10^{-5})^2}{(2.4 \times 10^{-5})^2} = 2.6$$

$P = 95\%$, $f_1=f_{\text{大}}=6$, $f_2=f_{\text{小}}=4$, 查表得 $F_{\text{表}}=6.16$
 $F_{\text{计}} < F_{\text{表}}$, 故两组数据精密度没有显著性差异。

- (2) 计算合并标准偏差:

$$\begin{aligned} S_{\text{合}} &= \sqrt{\frac{(n_1 - 1) S_1^2 + (n_2 - 1) S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \\ &= \sqrt{\frac{(7 - 1)(3.9 \times 10^{-5})^2 + (5 - 1)(2.4 \times 10^{-5})^2}{7 + 5 - 2}} \\ &= 3.4 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$t_{\text{计}} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S_{\text{合}}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{0.18085 - 0.18082}{3.4 \times 10^{-5}} \cdot \sqrt{\frac{7 \times 5}{7 + 5}} = 1.51$$

$P = 95\%$ 时，总自由度 $f = n_1 + n_2 - 2 = 7 + 5 - 2 = 10$ ，查表得 $t_{0.05, 10} = 2.23 > t_{\text{计}}$ ，因此，两组数据的平均值无显著性差异。

质量控制图

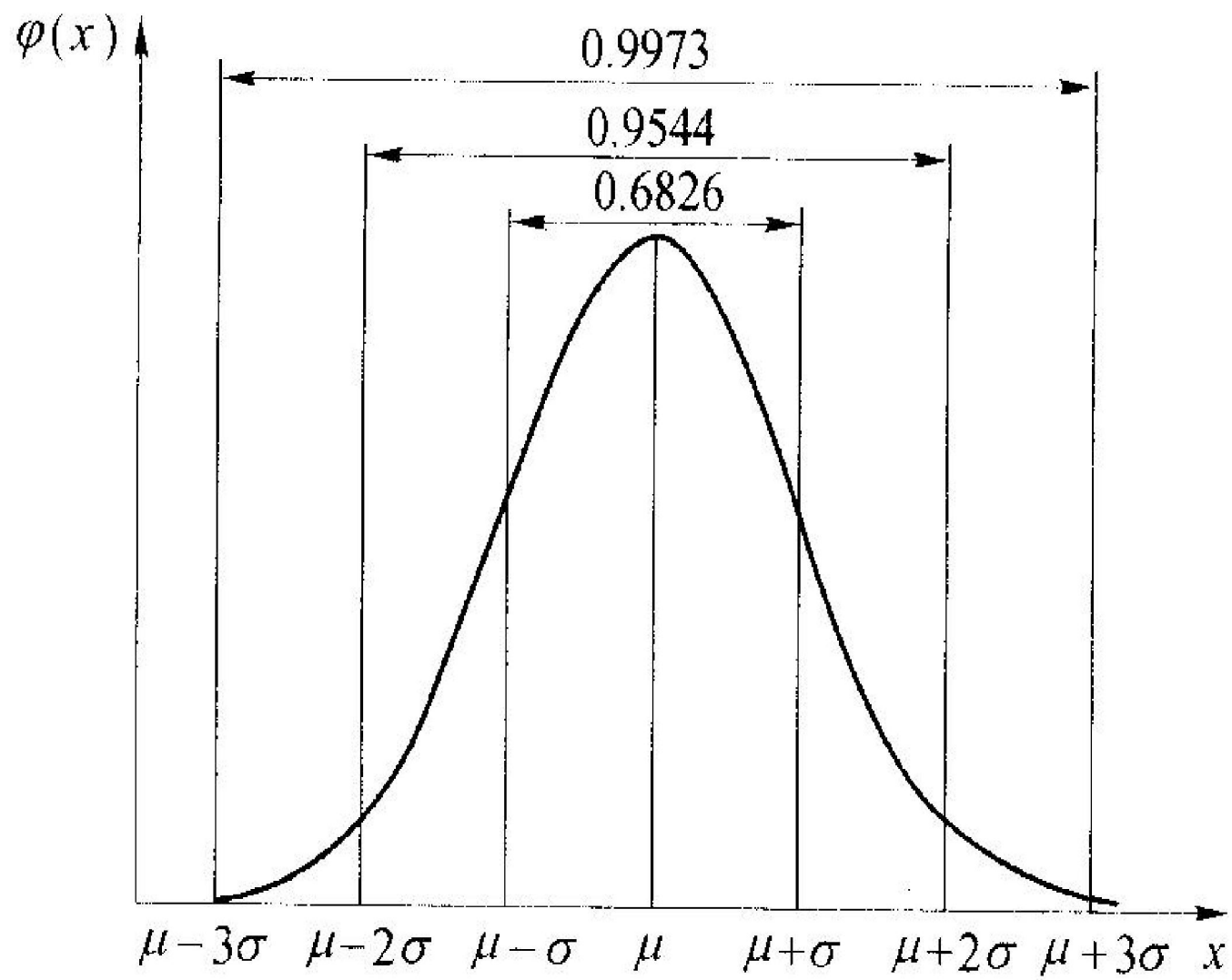


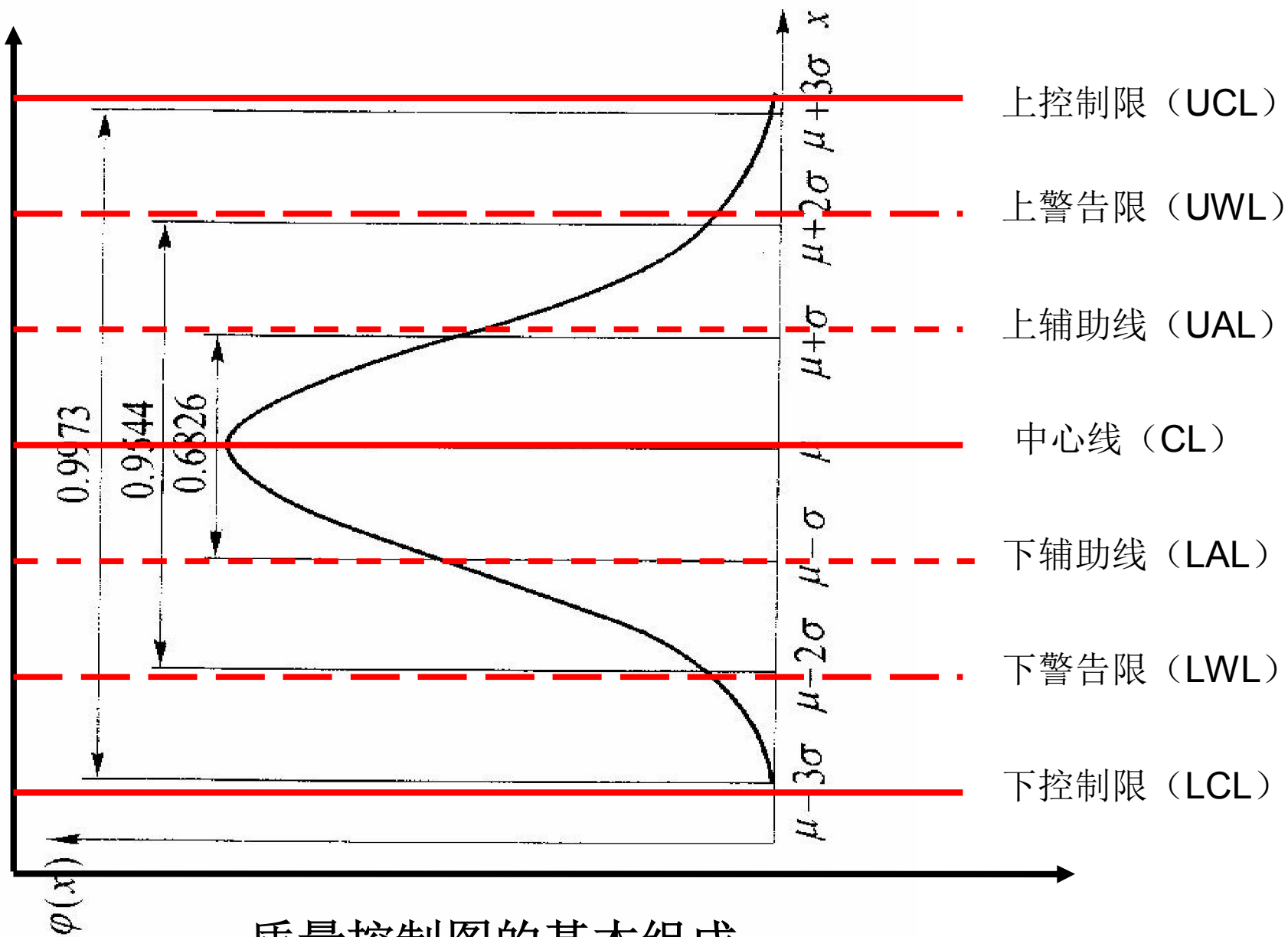
1. 质量控制图：

①原理：在消除系统误差的条件下，随机误差符合正态分布

②绘制：准备一份控制样品(与环境样品组成相似)；收集数据(一定时间对控制样测定20次以上)；选择并计算统计量(X、S、R、P等)；计算并画出各条控制线(中心线、上下辅助线、上下警告线、上下控制线)；

③使用：测定环境样品时，取两份控制样品与环境样品一起测定，用控制样品的测定结果在控制图中的位置，判断环境样品的分析是否处于受控状态判断方法





质量控制图的基本组成

- 某一铜的控制水样，累积测定**20**个平行样，结果如下表所示，试作均数控制图；

平行样号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
x (mg/L)	0.251	0.250	0.250	0.263	0.235	0.240	0.260	0.290	0.262	0.234
平行样号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
x (mg/L)	0.229	0.250	0.263	0.300	0.262	0.270	0.225	0.250	0.256	0.250

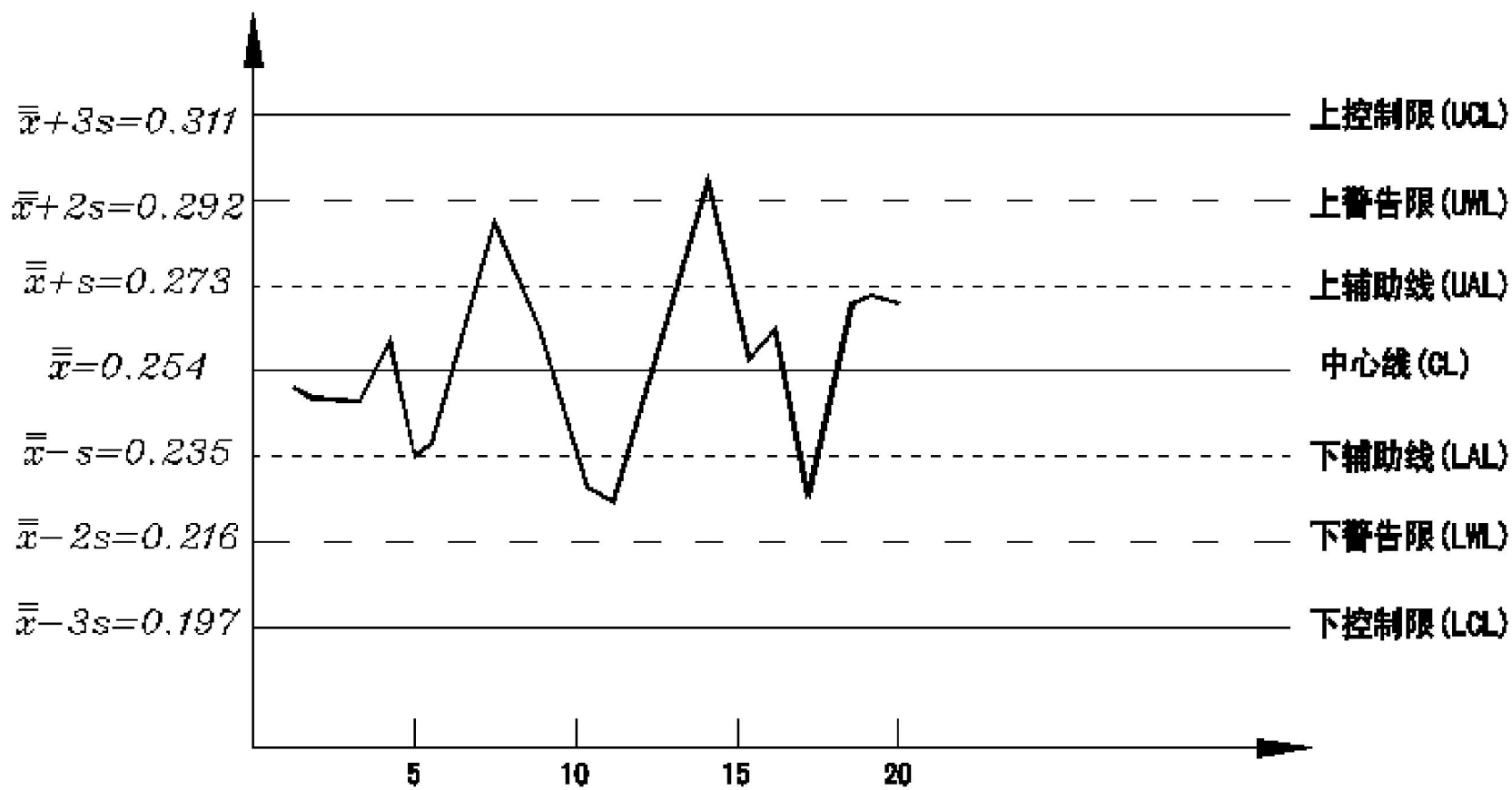
$$\bar{x} = \frac{\sum \bar{x}_i}{n} = 0.254(\text{mg} / L)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum \bar{x}_i^2 - \frac{(\sum \bar{x}_i)^2}{n}}{n-1}} = 0.019(\text{mg} / L)$$

上下辅助线 $\bar{x} + s = 0.273(\text{mg} / L);$ $\bar{x} - s = 0.235(\text{mg} / L)$

上下警告限 $\bar{x} + 2s = 0.292(\text{mg} / L);$ $\bar{x} - 2s = 0.216(\text{mg} / L)$

上下控制限 $\bar{x} + 3s = 0.311(\text{mg} / L);$ $\bar{x} - 3s = 0.197(\text{mg} / L)$



11.2.5 监测数据的回归分析与相关分析

- 两个变量 x 与 y 之间的关系可有三种情况。
- 第一种情况，两者之间不存在任何依赖关系；
- 第二种情况，两者之间存在着严格的函数关系， y 值随 x 值按照确定的规律变化；
- 第三种情况，变量之间既有关联，但又不确定，称之为相关关系。

相关分析和回归分析

- 研究变量与变量之间相互关系的统计方法称为相关分析(correlation)和回归(regression)分析。
- **相关分析**是用于研究事物或现象之间有无关系、关系的方向和密切程度，**回归分析**是研究事物或现象之间的数量依存关系

- **相关分析**可以借助相应的函数表达它们的规律性，这样的函数称回归函数或回归方程，如果回归方程是一个线性函数，则称变量间是线性相关的。
- **回归分析**主要是找出用于描述变量间关系的函数表达式，以便应用这种关系从一个变量的值去估测另一变量所取的值

相关与回归的异同点

- 以两个变数为例
- 相同：都是研究两个变数间关系的。

不同则为

相关	回归
研究两个变数间的相关变异（共同变化规律）	研究一个变数随另外一个变数的变化而变化的规律
平行关系	依存关系
两变数均含误差	依变数含误差，自变数不含或极少含误差
不具预测意义	具预测意义

相关和回归的类型

- 1.按研究变数的数目分为简单（一元）相关回归和多元相关回归。前者指研究两个变数的关系；后者指研究两个以上变数间的关系。
- 2.按变数间关系的图形可分为线形与非线性相关回归。

- 先判断线性相关如何→ r
- 再进行回归分析，求得回归方程

相关系数及相关检验

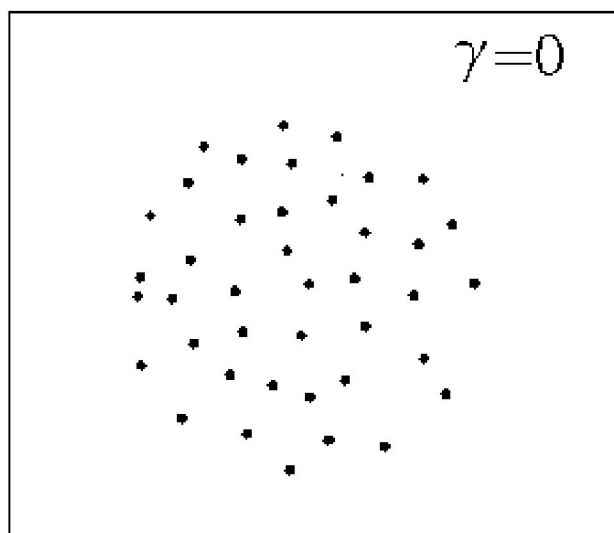
- 表示x和y两变数相关密切程度及其性质的统计数叫相关系数r

$$r = \frac{\Sigma(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sqrt{\Sigma(X - \bar{X})^2 \Sigma(Y - \bar{Y})^2}}$$

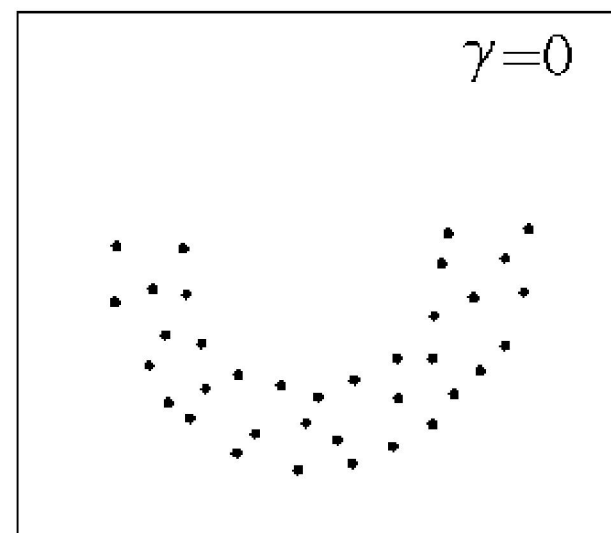
$$r = \frac{\Sigma xy - \frac{\Sigma x \Sigma y}{n}}{\sqrt{\left[\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n} \right] \left[\Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{n} \right]}}$$

相关系数r的取值在 $-1 \sim +1$ 之间

- 1. 当 $\gamma = 0$ 时, x 与 y 无线性相关关系。

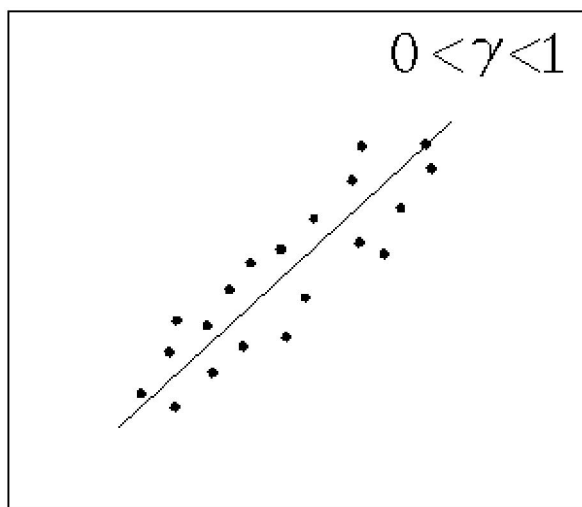


(a)

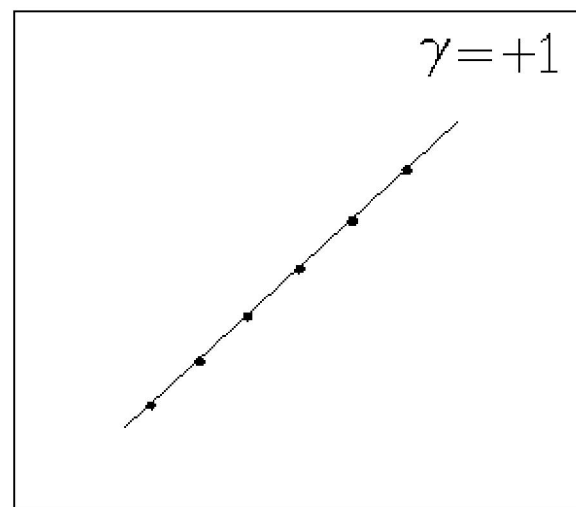


(b)

- 2.当 $0 < \gamma \leq +1$ 时， x 与 y 为正相关关系， y 随着 x 的增大而增大

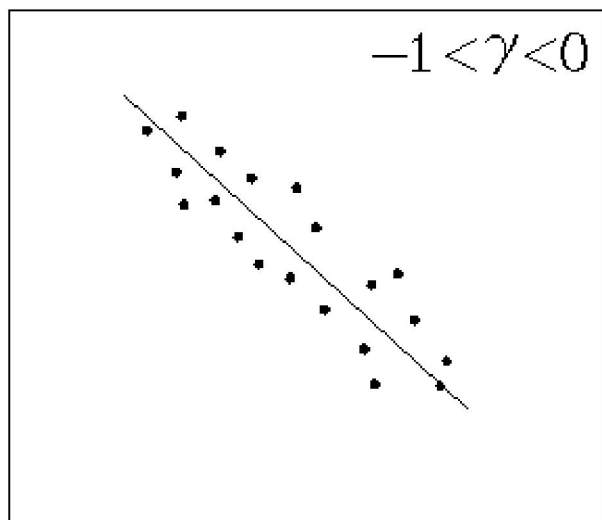


(a)

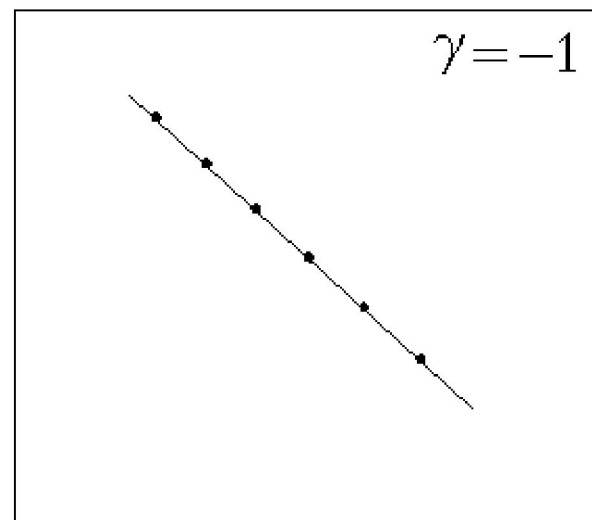


(b)

- 3.当 $-1 \leq \gamma < 0$ 时， x 与 y 为负相关关系， y 随着 x 的增大而减小



(a)



(b)

- $|r|$ 越接近1，两个变量的线性关系越好；
- 相关系数越接近0，线性关系越不好。
- 应力求相关系数 $|r| > 0.999$
- 分析中，用相关系数 r 的临界值 (r_{α}) 来判断相关关系；当 $|r| \geq r_{\alpha}$ 时，回归直线有意义，即两个变量之间呈线性相关关系；当 $|r| < r_{\alpha}$ 时，回归直线无意义，即两个变量之间无线性相关关系。

相关系数临界值 ($\gamma \alpha$)

n-2	置信度		n-2	置信度		n-2	置信度	
	95% ($\alpha=0.05$)	99% ($\alpha=0.01$)		95% ($\alpha=0.05$)	99% ($\alpha=0.01$)		95% ($\alpha=0.05$)	99% ($\alpha=0.01$)
1	0.997	1.000	14	0.497	0.623	27	0.367	0.470
2	0.950	0.990	15	0.482	0.606	28	0.361	0.463
3	0.878	0.959	16	0.468	0.590	29	0.355	0.456
4	0.811	0.917	17	0.456	0.575	30	0.349	0.449
5	0.754	0.874	18	0.444	0.561	35	0.325	0.418
6	0.707	0.834	19	0.433	0.549	40	0.304	0.393
7	0.666	0.798	20	0.423	0.537	50	0.273	0.354
8	0.632	0.765	21	0.413	0.526	60	0.250	0.325
9	0.602	0.735	22	0.404	0.515	70	0.232	0.302
10	0.576	0.708	23	0.396	0.505	80	0.217	0.283
11	0.553	0.684	24	0.388	0.496	90	0.205	0.267
12	0.532	0.661	25	0.381	0.487	100	0.195	0.254
13	0.514	0.641	26	0.374	0.478	200	0.138	0.181

例： 下表是10家百货商店，每人月平均销售额（百元）和利润率（%）计算两者相关系数

编号	人均销售额（百元）	利润率（%）
1	6	12.6
2	5	10.4
3	8	18.5
4	1	3.0
5	4	8.1
6	7	16.3
7	6	12.3
8	3	6.2
9	3	6.6
10	7	16.8

$$\sum x = 6 + 5 + 8 + 1 + 4 + 7 + 6 + 3 + 3 + 7 = 50$$

$$\sum y = 12.6 + 10.4 + 18.5 + 3.0 + 8.1 + 16.3 + 6.2 + 6.6 + 16.8 = 110.8$$

$$\sum x^2 = 6^2 + 5^2 + 8^2 + 1^2 + 4^2 + 7^2 + 6^2 + 3^2 + 3^2 + 7^2 = 294$$

$$\begin{aligned} \sum y^2 &= 12.6^2 + 10.4^2 + 18.5^2 + 3.0^2 + 8.1^2 + 16.3^2 \\ &+ 12.3^2 + 6.2^2 + 6.6^2 + 16.8^2 = 1465.00 \end{aligned}$$

$$\sum xy = 6 \times 12.6 + 5 \times 10.4 + 8 \times 18.5 + 1 \times 3.0 + 4 \times 8.1$$

$$+ 7 \times 16.3 + 6 \times 12.3 + 3 \times 6.2 + 3 \times 6.6 + 7 \times 16.8 = 654.9$$

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2][n \sum y^2 - (\sum y)^2]}} \\ &= \frac{10 \times 654.09 - 50 \times 110.8}{\sqrt{[10 \times 294 - 50^2][10 \times 1465 - 110.8^2]}} = 0.987 \end{aligned}$$

因为 $\gamma = +0.987 > 0.632$ 说明利润率和人均销售额之间存在着高度正相关

直线回归方程

- 设 x 为已知的自变量
- y 为实验中测得的因变量
- 因变量 y 有误差
- x 、 y 之间回归线的模型为：

$$y = a + bx + \varepsilon$$

- ε 为测定的偶然误差，服从正态分布

- 当x取值为 x_i 时，其对应的因变量 y_i 在回归线上的**估计值**为 Y_i ，其值如下：

$$Y_i = a + b x_i$$

- 则实测值 y_i 与估计值 Y_i 的绝对误差应为 ε ，即：

$$\varepsilon = y_i - Y_i = y_i - (a + b x_i)$$

- 根据**最小二乘法**原理，最佳的回归线应是各测定值 y_i 与相应的落在回归线上的估计值 Y_i 之差的平方和为最小，即通过选择合适的 a 、 b 值，使 $[y_i - (a + bx_i)]^2$ 达到最小。

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$a = \bar{y} - b \bar{x} = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

- 用离子选择电极测定某离子的浓度，其浓度的负对数与原电池的电动势 E 成正比。分别测定不同浓度的标准溶液的电动势，得到下列结果

$-\log C$	1.00	1.10	1.20	1.50	1.70	1.90	2.10	2.20	2.40	2.70	2.90
E/mV	106	115	121	139	153	158	174	182	187	211	220

试作出一元线性回归方程，并检验标准曲线的线性关系是否有意义。（ $P=95\%$ ）

- 设某离子的浓度的负对数为 x ，原电池的电动势 E 为 y 。 $n = 11$ 。

$$\sum x_i = 20.7$$

$$\sum y_i = 1766$$

$$\sum x_i^2 = 43.11$$

$$\sum x_i y_i = 3568.8$$

$$\bar{x} = 1.88$$

$$\bar{y} = 161$$

- 一元线性回归方程为 $Y = a + bx$

$$a = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{43.11 \times 1766 - 20.7 \times 3568.8}{11 \times 43.11 - 20.7^2} = 49.4$$

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{11 \times 3568.8 - 20.7 \times 1766}{11 \times 43.11 - 20.7^2} = 59.1$$

因此，可得回归方程为： $Y = 49.4 + 59.1x$

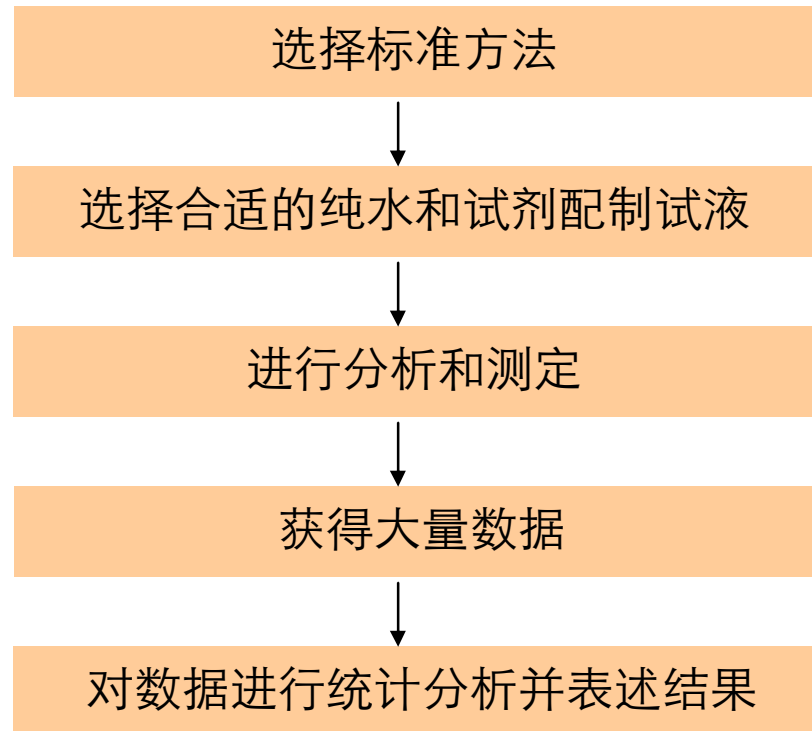
$$\gamma = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}} = b \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}} = 59.1 \times \sqrt{\frac{4.1564}{14565}} = 0.99837$$

- $f = n - 2 = 9$, $P = 95\%$, 查表得 $\gamma_\alpha = 0.602$
- 可见, 相关系数 γ 远大于 γ_α , 且接近于 1, 说明回归方程有意义, 该方法标准曲线的线性关系很好。

11.3 监测实验室内部质量控制

11.3.1 监测实验室基础

❖ 实验室分析程序



纯水分级表

级别	电阻率(25℃) /(MΩ·cm)	制水设备	用途
特	>16	混合床离子交换柱。0.45μm滤膜。亚沸蒸馏器	配制标准水样
1	10~16	混合床离子交换柱。石英蒸馏器	配制分析超痕量μg/L级物质用的试液
2	2~10	双级复合床或混合床离子交换柱	配制分析痕量(μg/L ~mg/L)级物质用的试液
3	0.5~2	单级复合床离子交换柱	配制分析mg/L级以上含量物质用的试液
4	<0.5	金属或玻璃蒸馏器	配制测定有机物如(COD、BOD ₅)等用的试液

❖特殊要求的水：在分析某些特定指标时，所用的纯水中应尽可能的去除该指标。

名称	制备方法	用途
无氯水	加入亚硫酸钠还原余氯，然后进行蒸馏	测水中余氯含量
无氨水	加 H_2SO_4 至pH<2，蒸馏	测氨氮含量
无 CO_2 水	将纯水煮沸10分钟以上或用惰气通入蒸馏水	测碱度
无铅（重金属）水	用氢型强酸性阳离子交换树脂处理原水	测 Pb^{2+} (重金属)
无砷水	用石英蒸馏器	进行痕量砷的分析
无酚水	加碱蒸馏法或活性炭吸附法	测酚类物质
不含有机物的蒸馏水	加少量高锰酸钾溶液，使水呈粉红色，进行蒸馏	测水体中各种有机物的含量

二、试剂与试液

- 根据实际需要
- 妥善保存
- 注意保存时间
- 按规定注明配制日期及配制人员
- 试剂的规格：一级、二级、三级
- 纯度：“9”

化学试剂的规格

级别	名称	代号	标志颜色	某些国家通用 等级和符号	俄罗斯的等级和符号
一级品	保证试剂、优级纯	G·R	绿色	G·R	分析纯 Ч·Д·А
二级品	分析试剂、分析纯	A·R	红色	A·R	化学纯 Х·Ч
三级品	化学纯	C·P	蓝色	C·P	纯 Ч

三、实验室的环境条件

空气清洁度的分类

清洁度分类	工作面上最大污染颗粒数 / (颗粒·m ⁻²)	颗粒直径 / μm
100	100	≥0.5
	0	≥5.0
10 000	10 000	≥0.5
	65	≥5.0
100 000	100 000	≥0.5
	700	≥5.0

- 没有超净实验室条件的可采用相应措施。例如，样品的预处理、蒸干、消化等操作最好在专门的毒气柜内进行，并与一般实验室、仪器室分开。几种分析同时进行时应注意防止交叉污染。
- 实验的环境清洁也可采用一些简易装置来达到目的。

四、实验室的管理及岗位责任制

- ◇对监测分析人员的要求：持证上岗
- ◇对监测质量保证人员的要求
- ◇实验室安全制度
- ◇药品使用管理制度
- ◇仪器使用管理制度
- ◇样品管理制度

实验室质量保证

- 准确度: 特定分析方法所获得的分析结果与真值的符合程度
- 精密度: 各次测定结果相互接近的程度
- 灵敏度
- 空白试验
- 标准曲线
- 检测限
- 测定限

环境标准物质

基体和基体效应

基体：环境样品中各种污染物质的含量一般很低，而大量存在的其它物质称为基体

基体效应：由于环境样品与标准样品的基体不同而给测定结果带来的误差

- 相对分析方法
- 将标准样品在相同条件下与环境样品比较测定的方法，因此，如果仅用**纯试剂**配制标准样品，那么，配制的标准样品与实际样品的基本组成不同，理化性质也存在差异，这势必给测定结果带来误差。这种由标准样品与环境样品的基体不同而带来的测定误差，叫**基体效应**。

- 例如将采到的污水样分发到3个不同的实验室，同时发放了无干扰组分的COD标准样品进行质量控制，结果发现3个实验室对标准样品的测定值都在合格范围内，标准样品的标准值为 119 ± 6 mg/L，3家实验室的测定值分别为118，117，124mg/L。标准偏差仅为4mg/L。而3个实验室对同一污水的测定值却分别为425，157，274mg/L，标准偏差高达134mg/L。由此可见，虽然采用了标准样品进行质量控制，但仍然无法评判究竟哪个实验室的数据是可信的。原因在于标准样品的基体纯净，而实际水样却含有大量干扰物质影响待测组分的准确测定。即基体相差很大，存在着严重的**基体效应**。

- 因而仅仅使用基体纯净的标准样品去考核或评价实验室或监测人员的技术水平是很不够的。应使用**环境标准物质**，其基本组成与实际样品相一致，这样才可以克服由于基体效应所带来的误差。

环境标准物质——控制准确度

1.定义： 按规定的准确度和精密度确定了某些物理特性值或组分含量值，在相当长时间内具有可被接受的**均匀性**和**稳定性**，并且在组成和性质上接近于**环境样品**的物质

- **良好的基体代表性。** 是直接用环境样品和模拟环境样品配制成的混合物，其基体组成与环境样品的基体组成相似。
- **有高度均匀性；**
- **很好的稳定性；**
- **含量准确；** 用两种以上相互独立且准确度已知的可靠方法，由二个以上的分析人员独立分析而确定的。

- (1) 用绝对测量法或两种以上不同原理的准确、可靠的测量方法进行定值；亦可在多个实验室中分别使用准确可靠的方法进行协作定值；
- (2) 定值的准确度应具有国内最高水平；
- (3) 具有国家统一编号的标准物质证书；
- (4) 稳定时间应在一年以上；
- (5) 保证其均匀度在定值的精密度范围内；
- (6) 具有规定的合格的包装形式。

环境标准物质应具备的条件多两点：

- 1、由环境样品直接制备或人工模拟环境样品制备的混合物；
- 2、具有良好的**环境基体代表性**。

分类和分级：RM (ISO) 、SRM (NBS) 、BW (我国)

Reference Material; Standard Reference
Material

我国分两级：一级：国家(有证书)；

二级：部门(报国家备案)

元素	煤飘尘 SRM1633 含量 ppm		分析方法	果叶 SRM1571 含量 ppm		分析方法
	确定值	不确定值		确定值	不确定值	
Fe				300	± 20	A、D、F、I
Mn	493	± 7	A、F、L	91	± 24	A、F
Na				82	± 6	B、F
Pb	20	± 4	C、I	45	± 3	D、G、I
Sr				37	± 1	C
B				33	± 3	C、H、N
Zn	210	± 20	A、F	25	± 3	A、D、F、N
Cu	128	± 5	A、D、M	12	± 1	B、F、N
Rb				12	± 1	R、C、F
As	61	± 6	F、G	10	± 2	A、F、I、K
Sb				2.9	± 0.3	F、I
Cr	131	± 2	A、C、F、I	2.6	± 0.3	C、F
Ni	98	± 3	A、C、I	1.3	± 0.2	D、F、I
Mo				0.3	± 0.1	C、F
Hg	0.14	± 0.01	A、F	0.155	± 0.015	A、D、F
Cd	14.5	± 0.06	A、D、I、F	0.11	± 0.01	A、F、I
Se	9.4	± 0.5	D、F	0.08	± 0.01	D、F
Th				0.064	± 0.006	C
U	11.6	± 0.2	F、H	0.09	± 0.005	C、F、H
Be				0.027	± 0.010	A、J

3.环境标准物质的作用

- (1) 评价监测分析方法的准确度和精密度，研究和验证标准方法，发展新的监测方法；
- (2) 校正并标定监测分析仪器，发展新的监测技术；
- (3) 在协作实验中用于评价实验室的管理效能和监测人员的技术水平，从而提高实验室提供准确、可靠数据的能力；
- (4) 把标准物质当做工作标准和监控标准使用；

- (5) 通过标准物质的准确度传递系统和追溯系统，可以实现国际同行间、国内同行间以及实验室间数据的可比性和时间上的一致性；
- (6) 作为相对真值，标准物质可以用作环境监测的技术仲裁依据；
- (7) 以一级标准物质作为真值，控制二级标准物质和质量控制样品的制备和定值，也可以为新类型的标准物质的研制与生产提供保证。

4 环境标准物质的选择

在环境监测质量保证中应根据分析方法和被测样品的具体情况选用适当的环境标准物质。选择标准物质应考虑以下原则：

- (1) 对标准物质基体组成的选择：标准物质的基体组成与被测样品的组成越接近越好，这样可以消除二者基体差异引入的系统误差；
- (2) 标准物质准确度水平的选择：标准物质的准确度应比被测样品预期达到的准确度高3~10倍；
- (3) 标准物质浓度水平的选择：分析方法的精密度是被测样品浓度的函数，所以要选择浓度水平适当的标准物质；
- (4) 取样量的考虑：取样量不得小于标准物质证书中规定的最小取样量。

5 环境监测的质量控制样品

- 标准物质研制的周期长、难度高、工作量大
 - 基体变化大→浓度、基体和结构状态
 - 在很多情况下也难以找到与实际样品在浓度、基体和结构状态上都很相近的标准物质
 - 实验室的精密度没有经过测定
- 监测实验室应该在已经处于质量控制状态下再使用标准物质。

质量控制样品对每个实验室的质量控制能够起到**质量保证**的作用。

质量控制样品可以检查校准曲线、技术方法、仪器、分析人员等方面的工作。

质量控制样品的每个测量参数都应该有准确已知的浓度；

多数是人工合成，“真值”经过精确计算得到（但一般要委托一些实验室检验，不能用实测结果修正），可单组分也可多组分，均匀稳定1年以上。

质量控制样品多为浓包装，使用时再稀释

合成标准物质的定值是根据**实际测定**的结果，由统计处理完成的。而质量控制样品在制备后要委托一些实验室检验样品制备的准确性，如果实测结果与制备值的允许误差范围不能吻合，必须舍弃这批样品，检验真值所采取的方法与常规监测实际样品测定的方法是一致的。

因此，在质量控制样品的使用说明中都指明该**样品适用的方法**。这一点也是与标准物质不同的。这就决定了质量控制样品主要是用于控制精密度的，而传递和控制监测准确度则应以标准物质为基准。

环境质量图

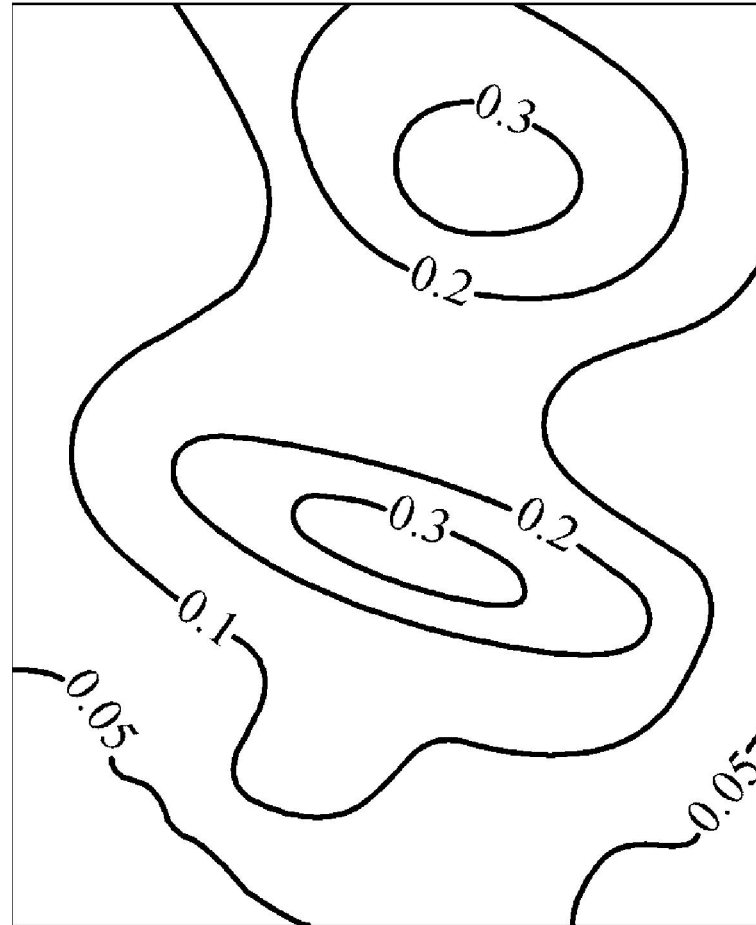
- **定义：**用不同的符号、线条或颜色来表示各种环境要素的质量或各种环境单元的综合质量的分布特征和变化规律的图称为环境质量图。
- **优点：**可以节省大量的文字说明，直观、可以量度和对比，有助于了解环境质量在空间上的分布原因和在时间上的发展趋势。

- 按所表示的环境质量评价项目：单项环境质量图、单要素环境质量图和综合环境质量图等；
- 按区域：城市环境质量图、工矿区环境质量图、农业区域环境质量图、旅游区域环境质量图和自然区域环境质量图；
- 按时间：历史环境质量图、现状环境质量图和环境质量变化趋势图等；
- 按编制环境质量图的方法：定位图、等值线图、分级统计图和网格图等。

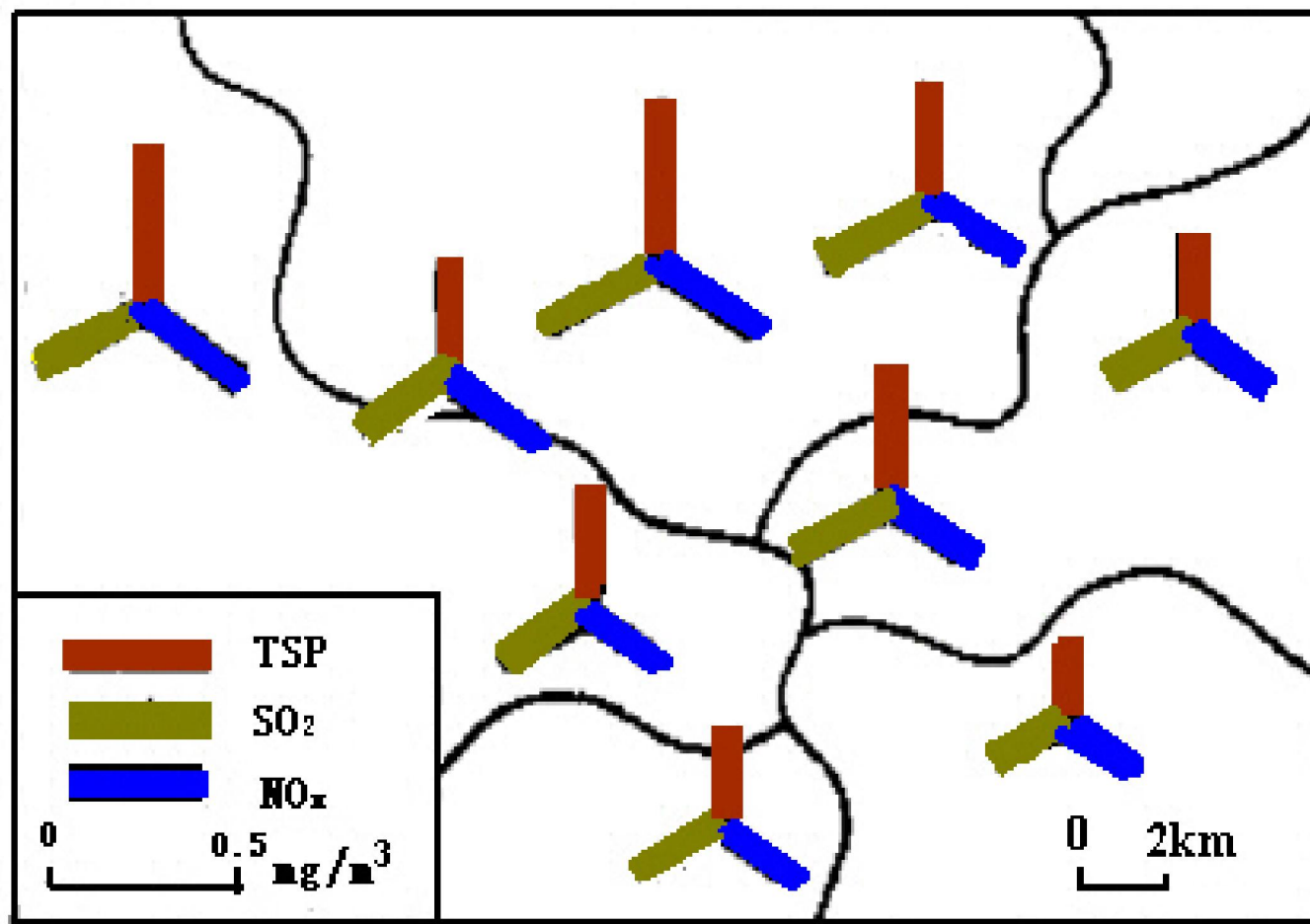
表 环境质量图的不同方法

名称	定义
等值线图	一个区域内, 根据一定密度测点的测定资料, 用内插法画出等值 图1
点的环境质量表示	确定的测点上, 用不同形状或不同颜色的符号表示各种环境要素及与之有关的事物 图2
区域的环境质量表示法	将规定的范围某种环境要素质量、综合质量, 以及可以反映环境质量的综合等级, 用各种不同的符号、线条或颜色表示出来。 图3
时间变化图	用图来表示各种污染物含量在时间上变化(如日变化、季节变化等) 图4
相对频率图	污染物浓度变化较大, 以相对频率表示某一种浓度出现机会的多少 图5
累积图	污染物在不同生物体内的累积量。在同一生物体内各部位累积量可以毒物累积图表示 图6
过程线图	环境调查中, 常需研究污染物的自净过程。如污染物从排出口随着水域距离增加的浓度变化规律 图7
相关图	相关图有很多种, 如污染物含量与人体健康相关图; 污染物浓度变化与环境要素间的相关图; 污染物不同形态相关图 图8 图9 图10 图11
类型分区法	又称底质法。在一个区域范围内, 按环境特征分区, 并用不同的晕线或颜色将各分区的环境质量特征显示出来 图12
网格表示法	把被评价的区域分成许多正方形(或矩形)网格, 用不同晕线或颜色将各种环境要素按评定级别在每个网格中算出, 或在网格中注明数值 图13

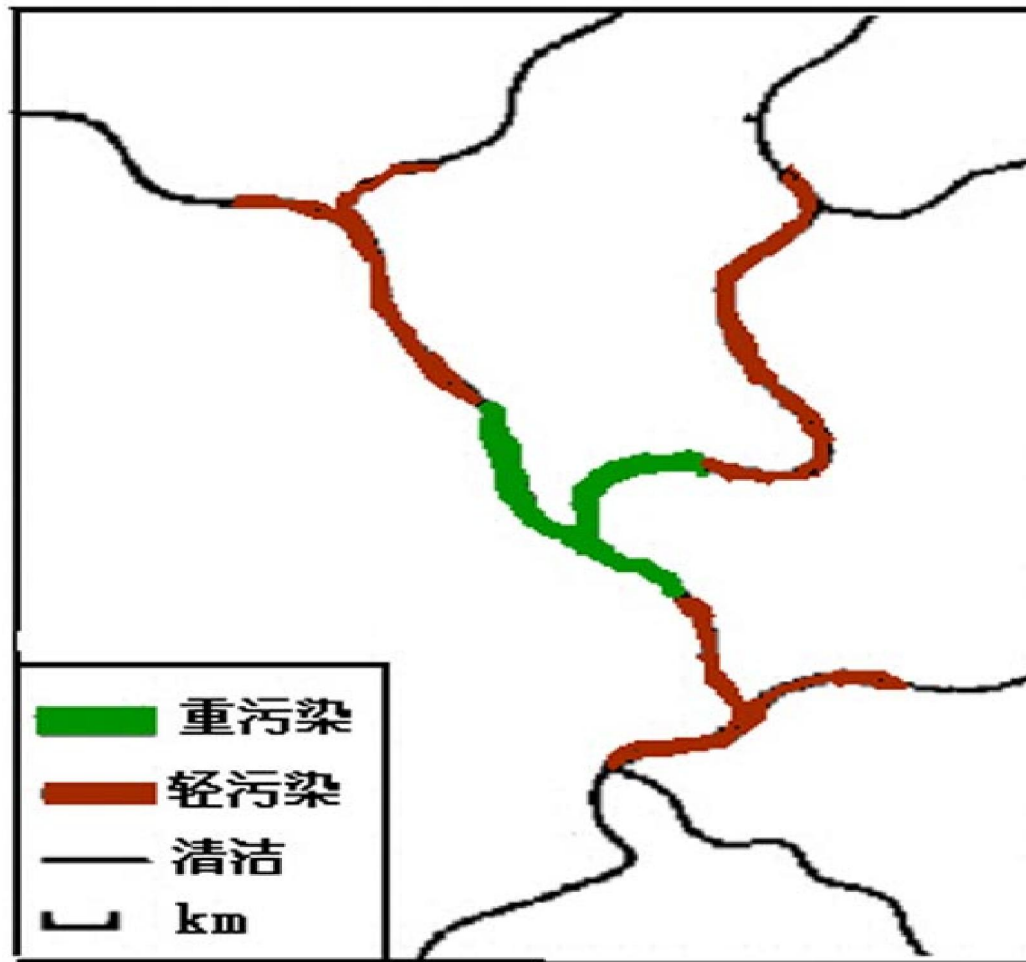
SO₂污染的等浓度表示法



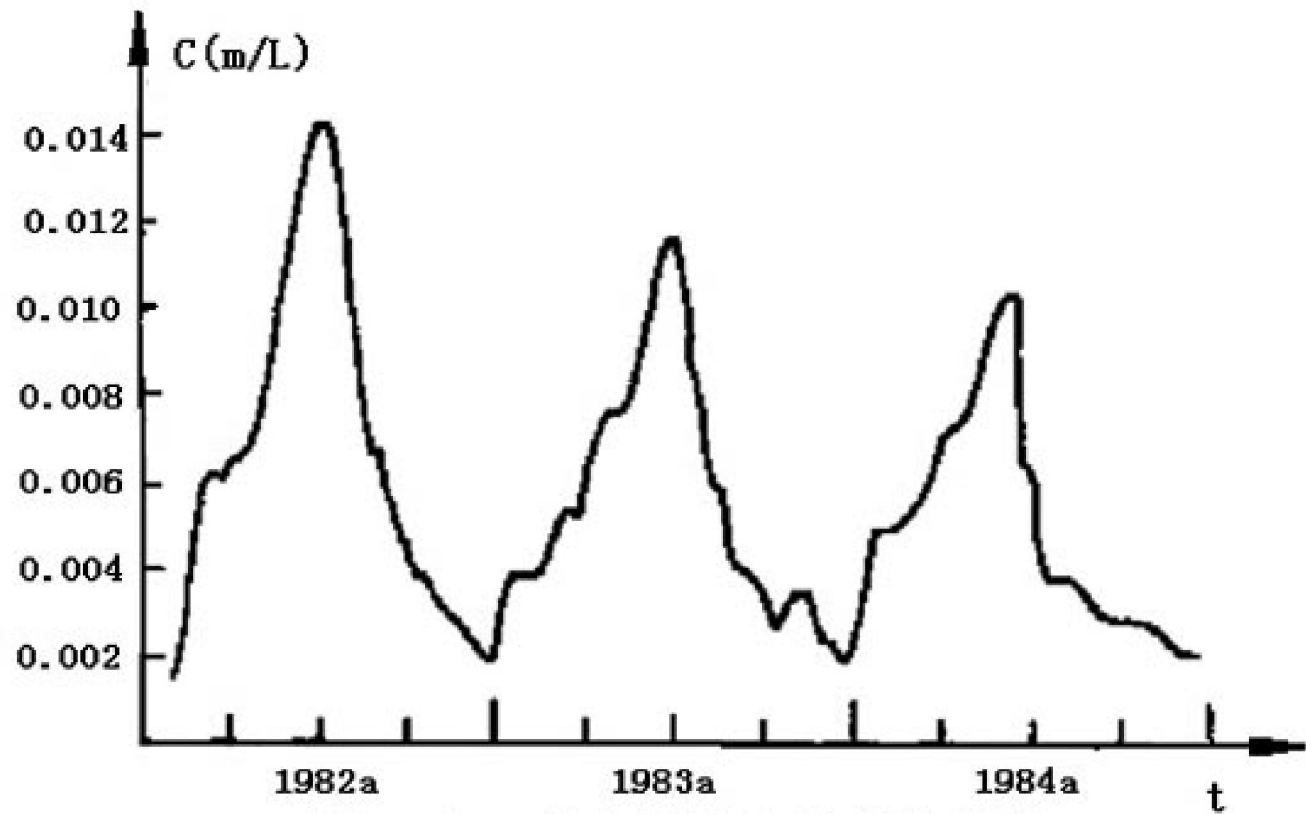
环境监测点的大气污染表示法



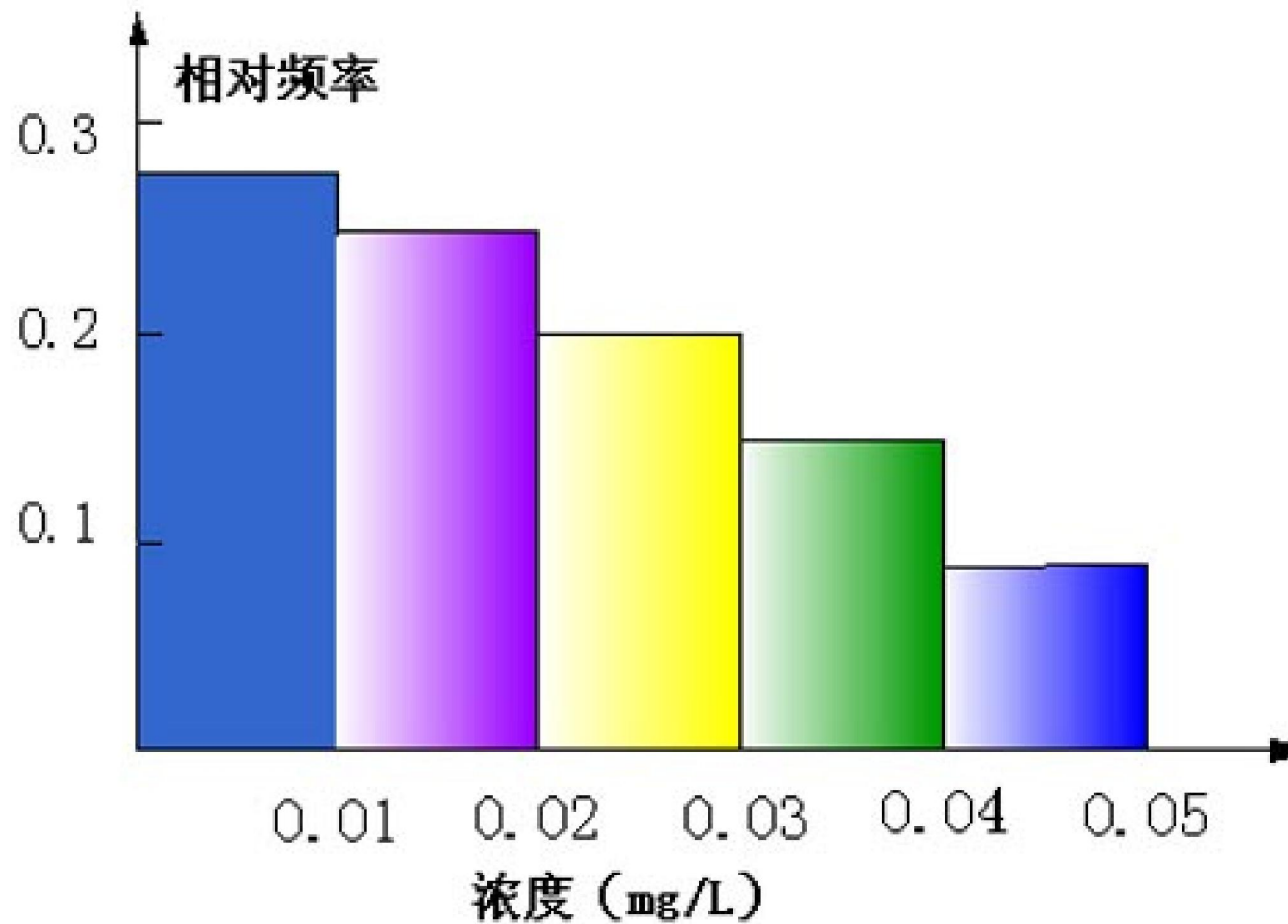
河流水质污染表示法图



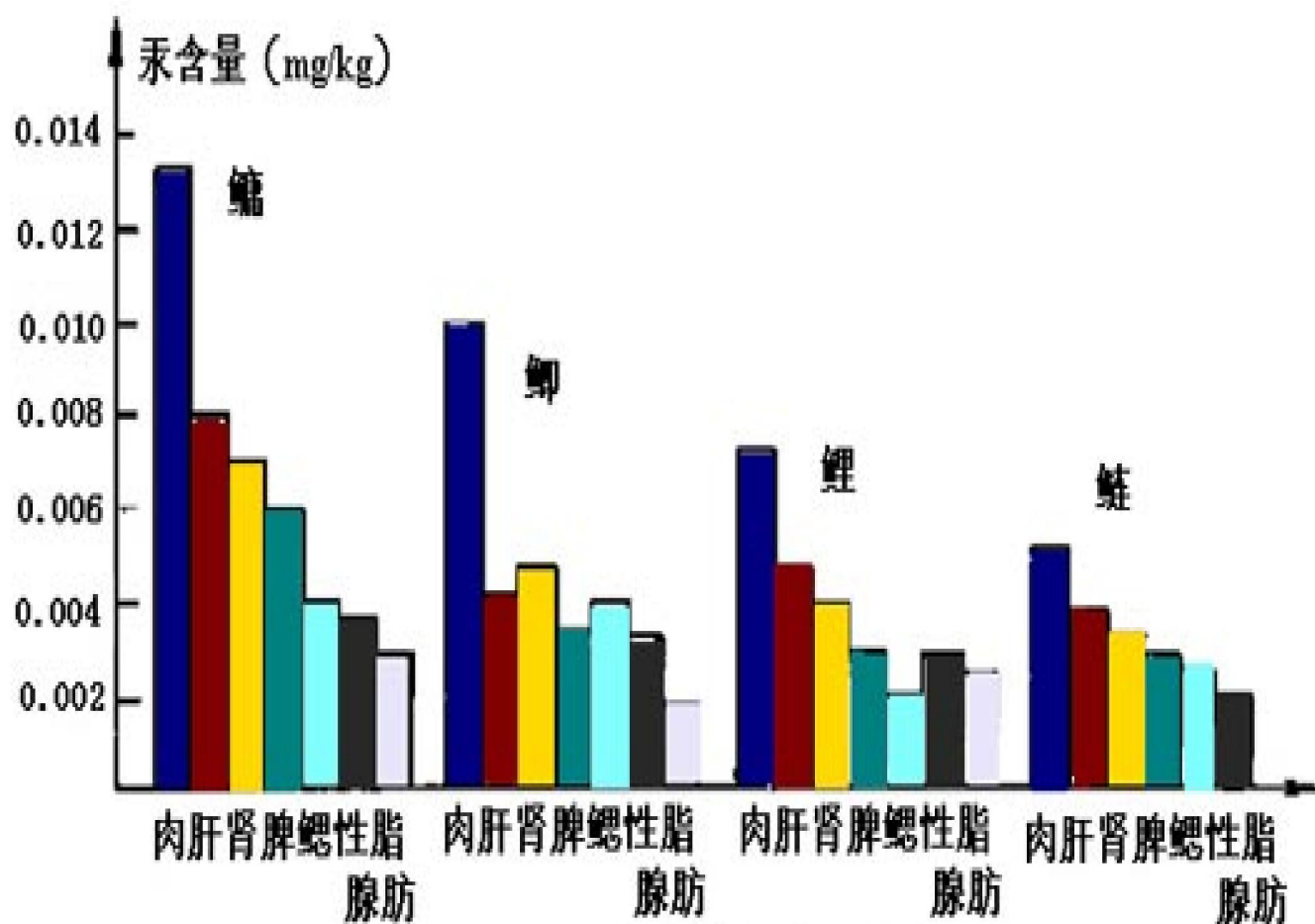
某水域酚浓度变化表示曲线



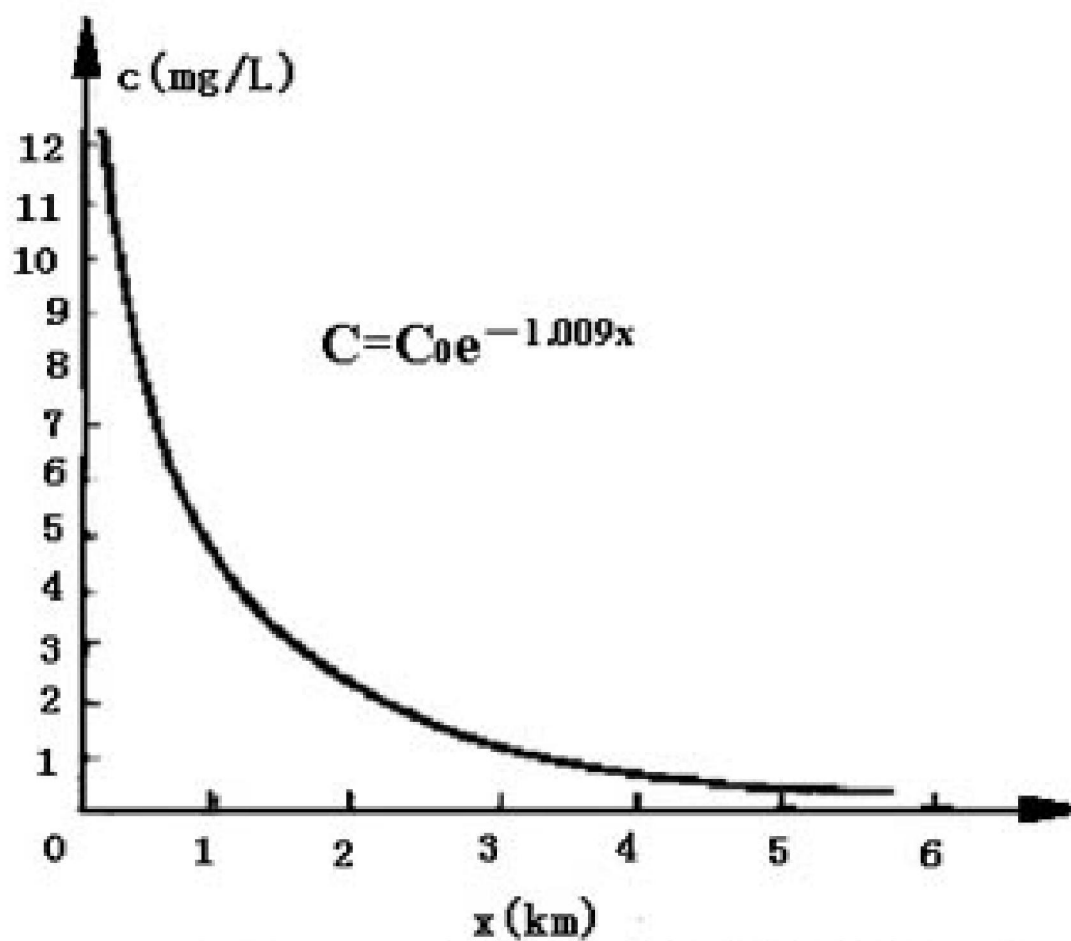
某些污染物的相对频率



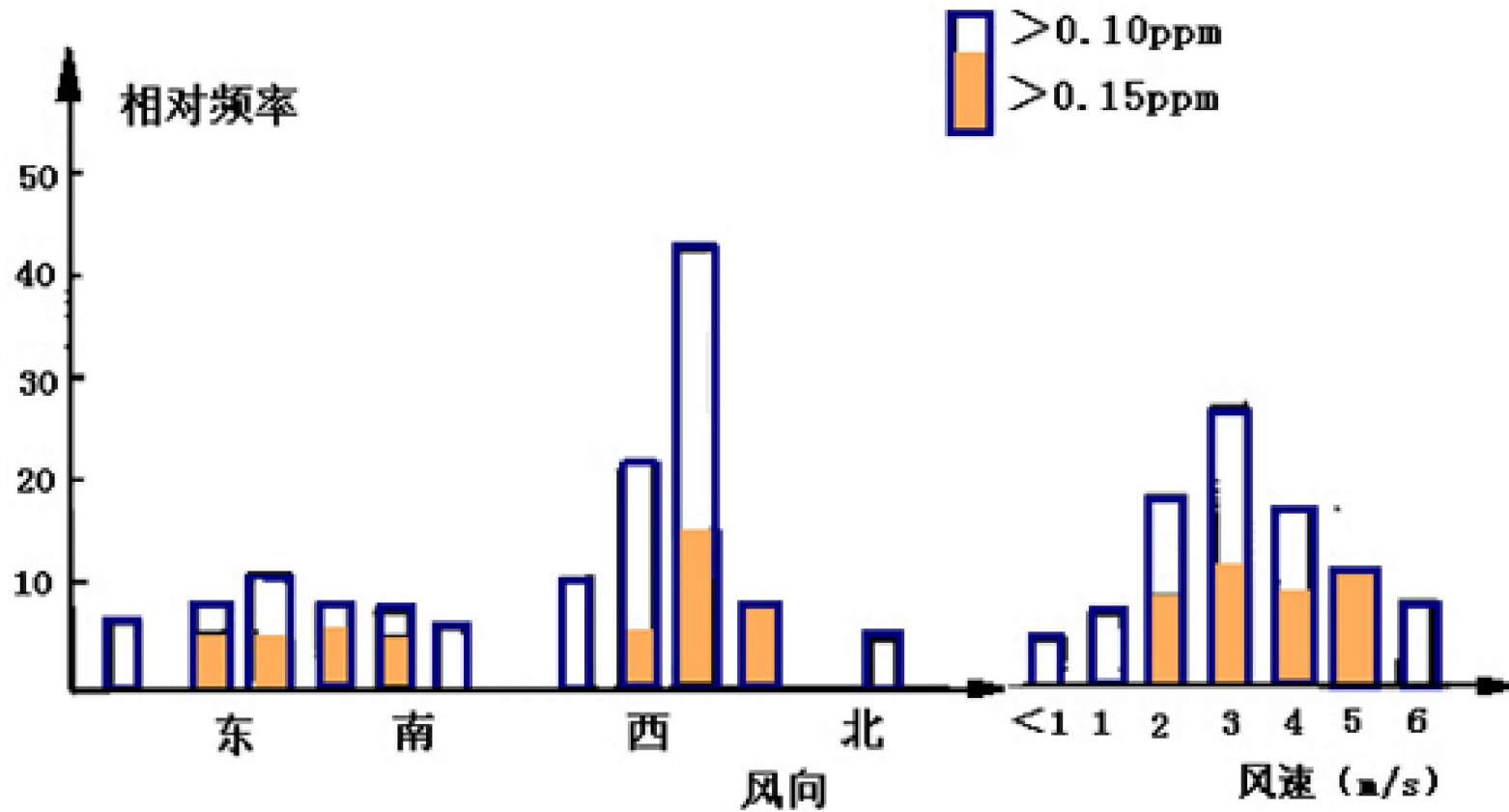
汞在各种鱼类中的含量



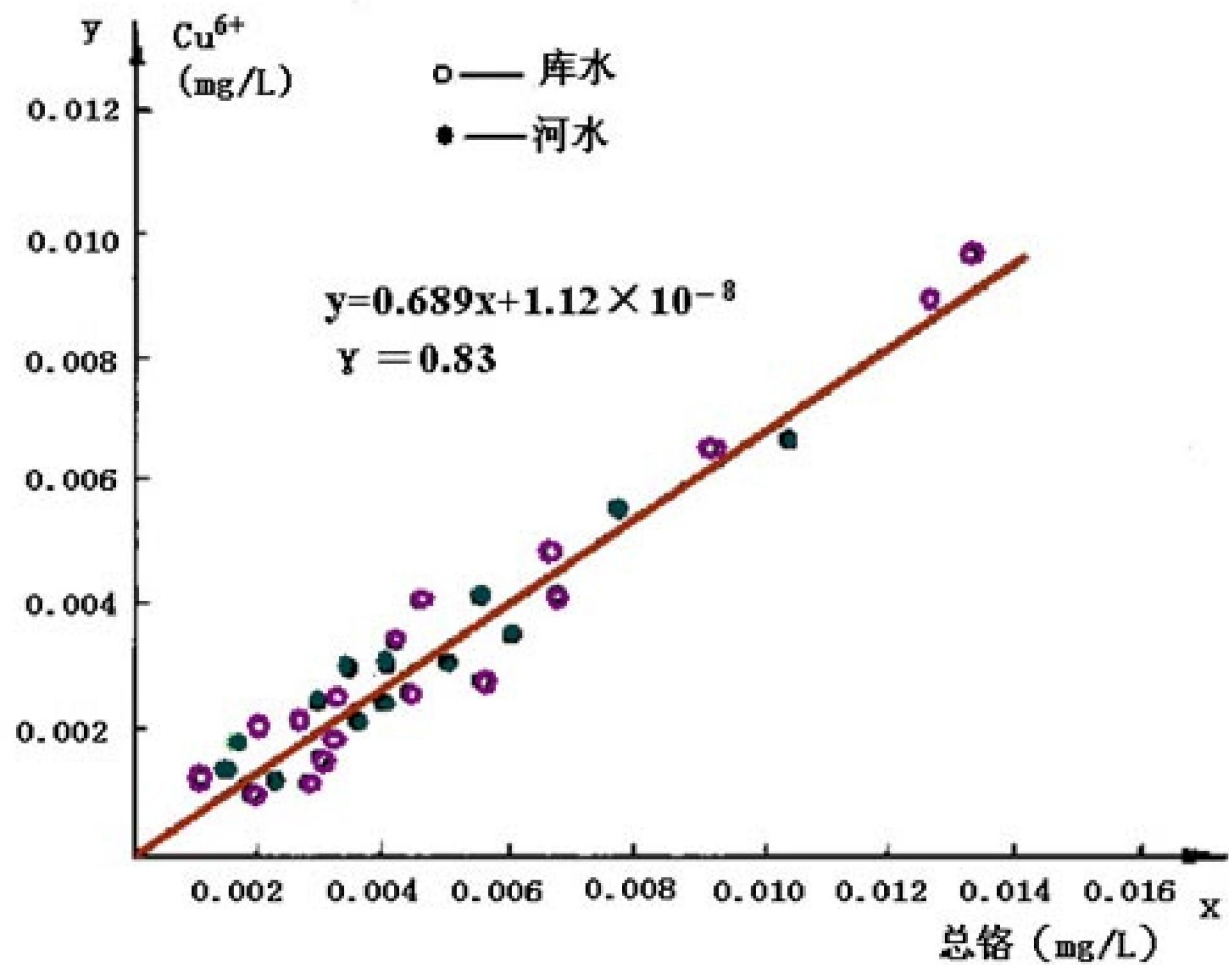
水域中某污染物浓度变化图



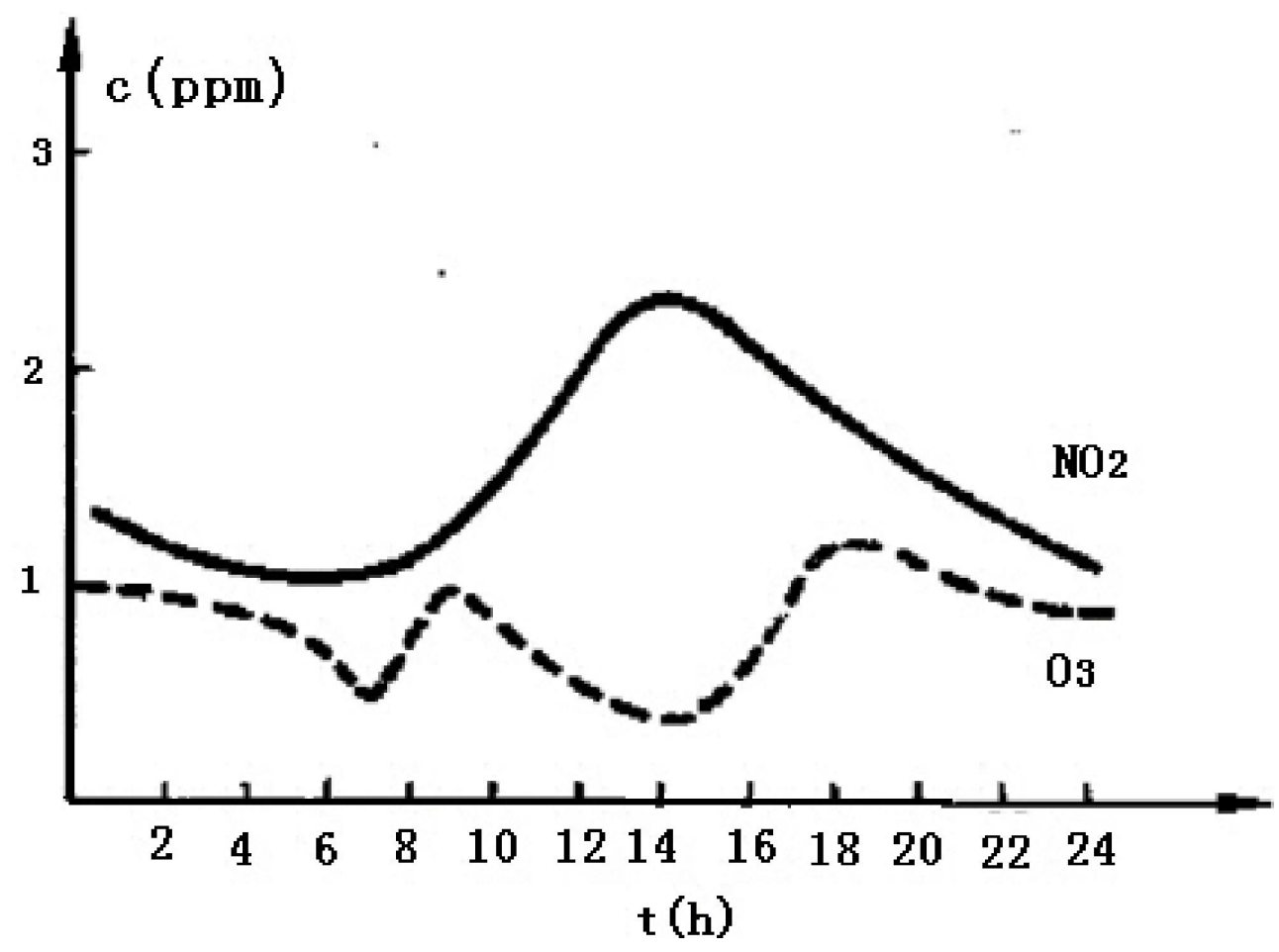
氧化剂高浓度出现频率与风向、风速之间的关系



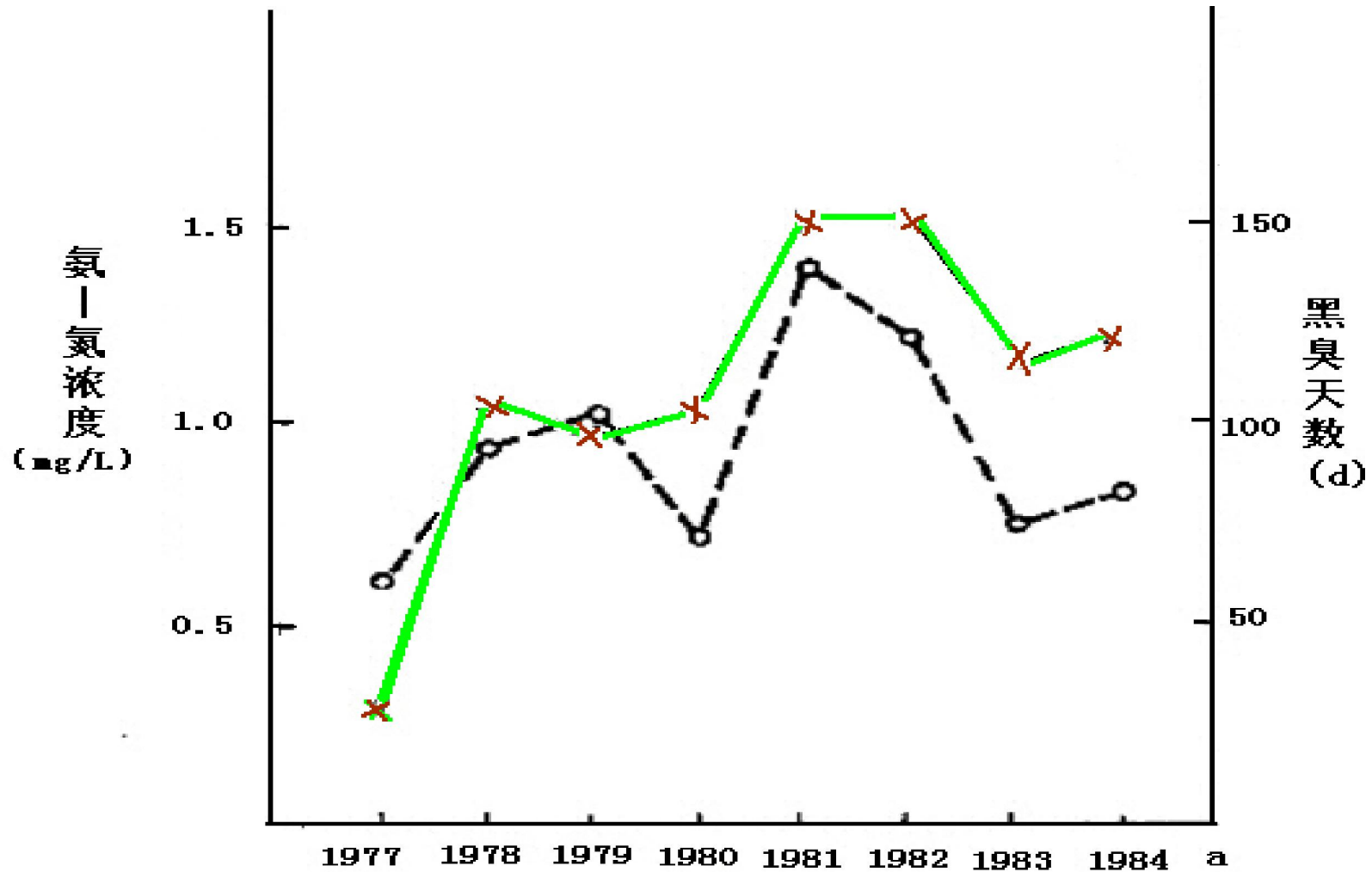
某水域中六价铬与总铬含量之间的关系



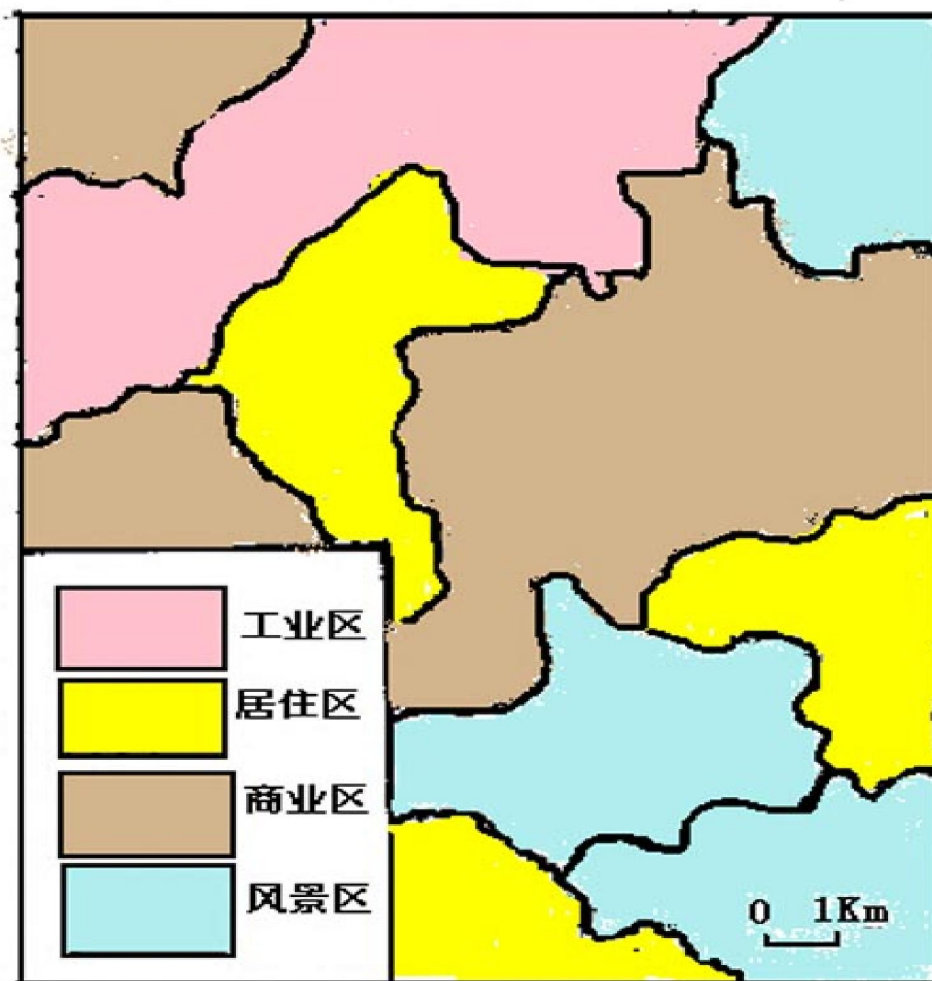
臭氧与二氧化碳消长图



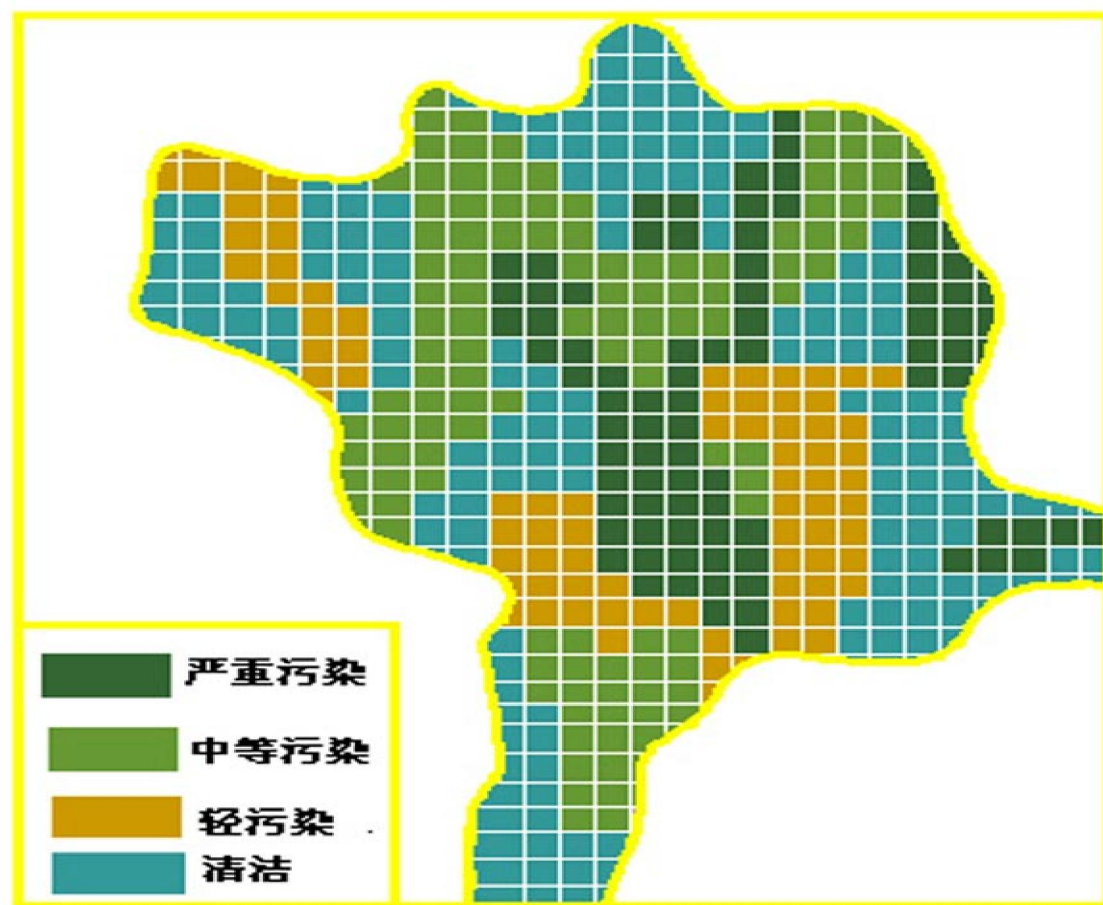
某河流氨-氮浓度与一年中河水黑臭天数的关系



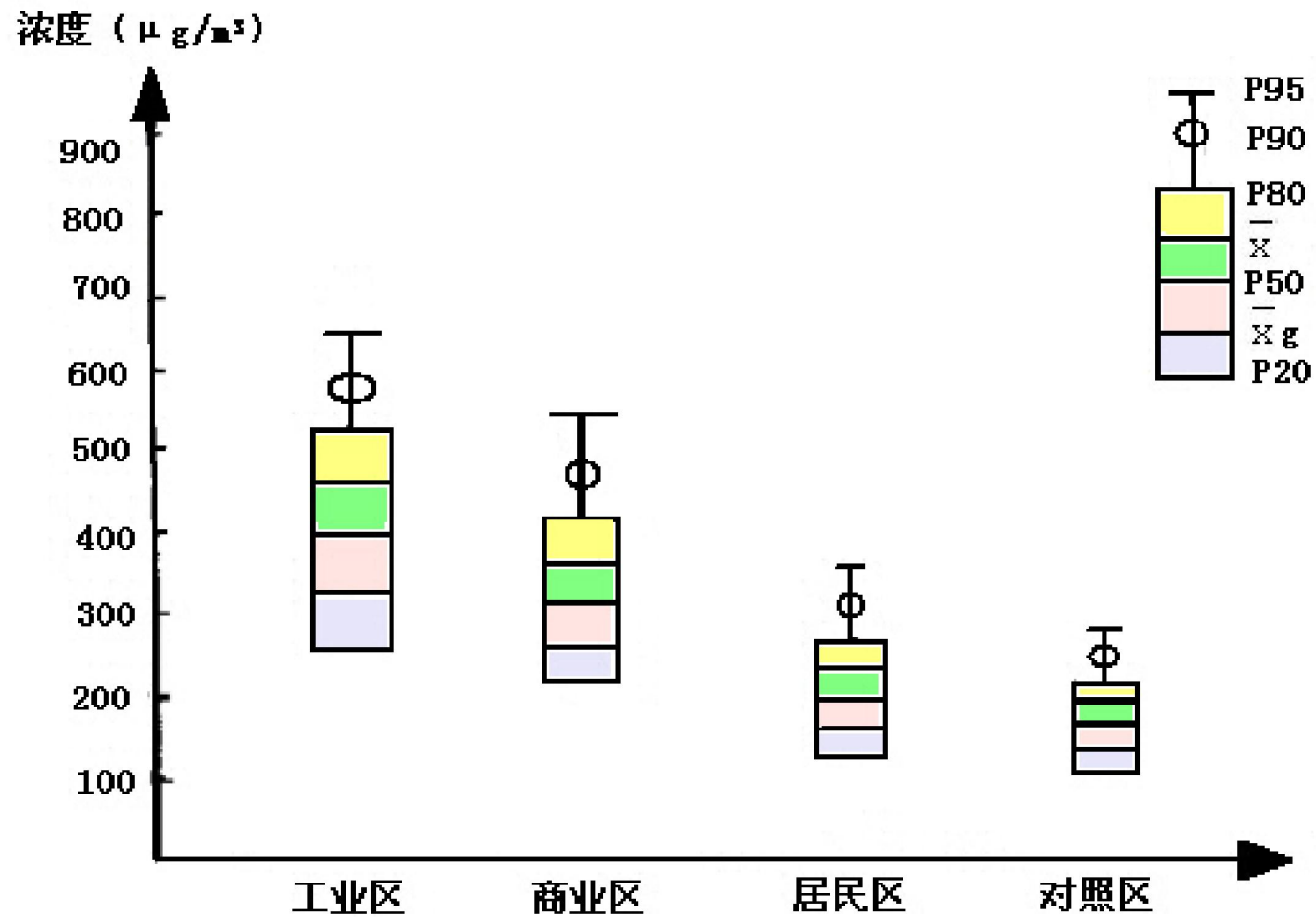
城市环境功能分区表示法




城市环境质量网格表示法

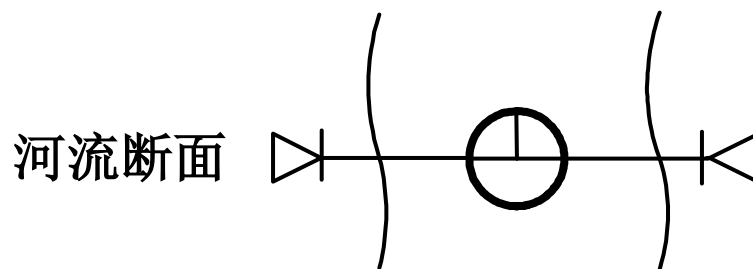



某城市悬浮颗粒浓度图




编图图式

水库、湖、海区 




地下水采样点 

底泥采样点 

大气采样点 

土壤采样点 



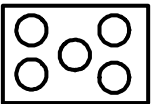
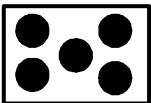
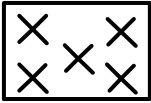


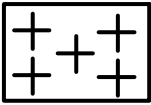











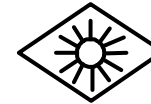



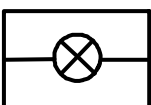
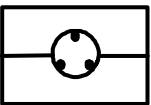
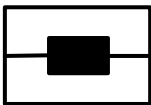
农作物采样点 

水生生物采样点 

人体健康调查点 

其他监测点 

噪声监测点 

镉		铜		飘尘		降尘	
二氧化硫		氮氧化物		氟化物		酚	
硫化物		氯化物		氰化物		石油类	
滴滴涕		六六六		有机磷		热	
硝基苯类		苯胺类		环境噪声			
交通噪声		电磁辐射		放射性			
工业废气		工业废水		工业废渣			
生活废水		生活垃圾		生活燃煤			

检测限

- 检测限是一种限度检验效能指标，它既反映方法与仪器的灵敏度和噪音的大小，也表明样品经处理后空白(本底)值的高低。

- **测定方法：**当用仪器分析方法时，可用已知浓度的样品与空白试验对照，记录测得的被测药物信号强度 S 与噪音(或背景信号)强度 N ，以能达到 $S / N = 2$ 或 $S / N = 3$ 时的样品最低药浓为LOD；也可通过多次空白试验，求得其背景响应的标准差，将三倍空白标准差(即 $3 \delta_{\text{空}}$ 或 $3S_{\text{空}}$)作为检测限的估计值。为使计算得到的LOD值与实际测得的LOD值一致，可应用校正系数来校正，然后依之制备相应检测限浓度的样品，反复测试来确定LOD。

- 检出限是指产生一个能可靠地被检出的分析信号所需要的某元素的最小浓度或含量
- 检出限一般有仪器检出限、分析方法检出限之分。
仪器检出限是指分析仪器能检出与噪音相区别的小信号的能力，而**方法检出限**不但与仪器噪音有关，而且还决定于方法全部流程的各个环节，如取样，分离富集，测定条件优化等，即分析者、环境、样品性质等对检出限也均有影响，实际工作中应说明获得检出限的具体条件。

测定限

- 测定限是定量分析方法实际可能测定的某组分的下限。与检出限不同，测定限不仅受到测定噪声限制，而且还受到空白背景绝对水平的限制，只有当分析信号比噪声和空白背景大到一定程度时才能可靠地分辨与检测出来。噪声和空白背景越高，实际能测定的浓度就越高，说明高的噪声和空白背景值会使测定限变坏。

- **测定限**则是指定量分析实际可以达到的极限。因为当元素在试样中的含量相当于方法的检出限时，虽然能可靠地检测其分析信号，证明该元素在试样中确实存在，但定量测定的误差可能非常大，测量的结果仅具有定性分析的价值。**测定限在数值上总应高于检出限。**
- **检测限**是指试样中被测物能够被检测出的最低量，是一种限度试验的参数，用以表示测量方法在所述条件下对样品中被测物的最低检出浓度，无需定量测定，只需指出高于或低于该规定浓度即可。**一般以三倍的标准偏差来表示。**

- 美国EPASW-846中规定4MDL为定量下限（RQL），即4倍检测限浓度作为测定下限，其测定值的相对标准偏差约为10%。日本JIS规定定量下限为10倍的MDL。
- 检测限一般是3倍或2倍信噪比；
- 测定限为可靠定量分析的浓度，一般为10信噪比。

- 简单的说，检测限就是相当于只能定性，无法对样品定量；而测定限则是能够定量是的最小浓度。

◇准确度

准确度是用一个特定的分析程序所获得的分析结果（单次测定值和重复测定值的均值）与假定的或公认的真值之间符合程度的度量。它是反映分析方法或测量系统存在的**系统误差**和**随机误差**两者的综合指标，并决定其分析结果的可靠性。准确度用**绝对误差**和**相对误差**表示。

$$\text{回收率} = \frac{\text{加标样品测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$



◇精密度

精密度是指用一特定的分析程序在受控条件下重复分析均一样品所得测定值的一致程度，它反映分析方法或测量系统所存在随机误差的大小。极差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差都可用来表示精密度大小，较常用的是标准偏差。

①平行性 ②重复性 ③再现性



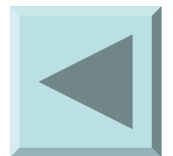
◇灵敏度

分析方法的灵敏度是指该方法对单位浓度或单位量的待测物质的变化所引起的响应量变化的程度，它可以用仪器的响应量或其他指示量与对应的待测物质的浓度或量之比来描述，因此常用标准曲线的斜率来度量灵敏度。灵敏度因实验条件而变。



◇空白试验

空白试验又叫空白测定,是指用蒸馏水代替试样的测定。其所加试剂和操作步骤与试验测定完全相同。空白试验应与试样测定同时进行,试样分析时仪器的响应值(如吸光度、峰高等)不仅是试样中待测物质的分析响应值,还包括所有其他因素,如试剂中杂质、环境及操作进程的沾污等的响应值,这些因素是经常变化的,为了了解它们对试样测定的综合影响,在每次测定时,均进行空白试验,空白试验所得的响应值称为空白试验值。



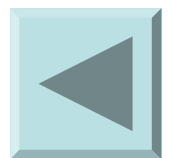
◇校准曲线

校准曲线是用于描述待测物质的浓度或量与相应的测量仪器的响应量或其他指示量之间定量关系的曲线。校准曲线包括“工作曲线”（绘制校准曲线的标准溶液的分析步骤与样品分析步骤完全相同）和标准曲线（绘制校准曲线的标准溶液的分析步骤与样品分析步骤相比有所省略，如省略样品的前处理）。



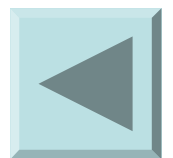
◇检测限

某一分析方法在给定的可靠程度内可以从样品中检测出的待测物质的最小浓度或最小量。所谓检测是指定性检测，即断定样品中确定存在浓度高于空白值的待测物质。



◇测定限

测定限分测定下限和测定上限。测定下限是指在测定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最小浓度或量；测定上限是指在测定定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最大浓度或量。



- (1) 若此点位于上、下警告限之间的区域内，则分析过程处于控制状态，环境样品的分析结果有效。
- (2) 若此点超出上、下警告限之间的区域，但仍处于上、下控制限的范围内，则表明分析质量变劣，存在失控的倾向，应进行初步地检查并采取相应的校正措施，此时环境样品的分析结果属于可接受范围，仍然有效。
- (3) 若此点落在上、下控制限之外，说明分析过程已经失控，必须立即查明原因并予以纠正，该批环境样品的分析结果全部无效，必须待方法校正以后重新测定。
- (4) 如果遇到7点连续下降或上升时，则表明分析过程有失控倾向，需立即查明原因并予以纠正。
- (5) 即使“过程处于控制状态”，也可根据相邻几点的分布趋势来推测分析质量可能发生的问题。例如，单向性变化可能是系统误差引起的，而分散度变大则很可能起因于实验参数的失控和其他人为因素的影响。

- **代表性：**是指在具有代表性的时间、地点，并按规定的采样要求采集的有效样品特性，所采集的样品必须能反映总体的真实状况。
- **完整性：**则强调工作总体规划的切实完成，即保证按预期计划取得有系统性和连续性的有效样品，而且无缺漏地获得这些样品的监测结果及有关信息。

- **可比性：**不仅要求各实验室之间对同一样品的监测结果应相互可比，也要求每个实验室对同一样品的监测结果应该达到相关项目之间的数据可比，相同项目在没有特殊情况时，历年同期的数据也是可比的。在此基础上，还应通过标准物质的量值传递与追溯，以实现国际间、行业间的数据一致、可比。

- **精密性：**数据的精密性是指测定结果具有良好的重复性和再现性。
- **准确性：**数据的准确性是指测定值与真值的符合程度；
- 环境监测分析的结果只有达到这"五性"，我们才能说监测结果是真正正确可靠的，也才能真正地具有权威性。



标准分析方法和分析方法标准化

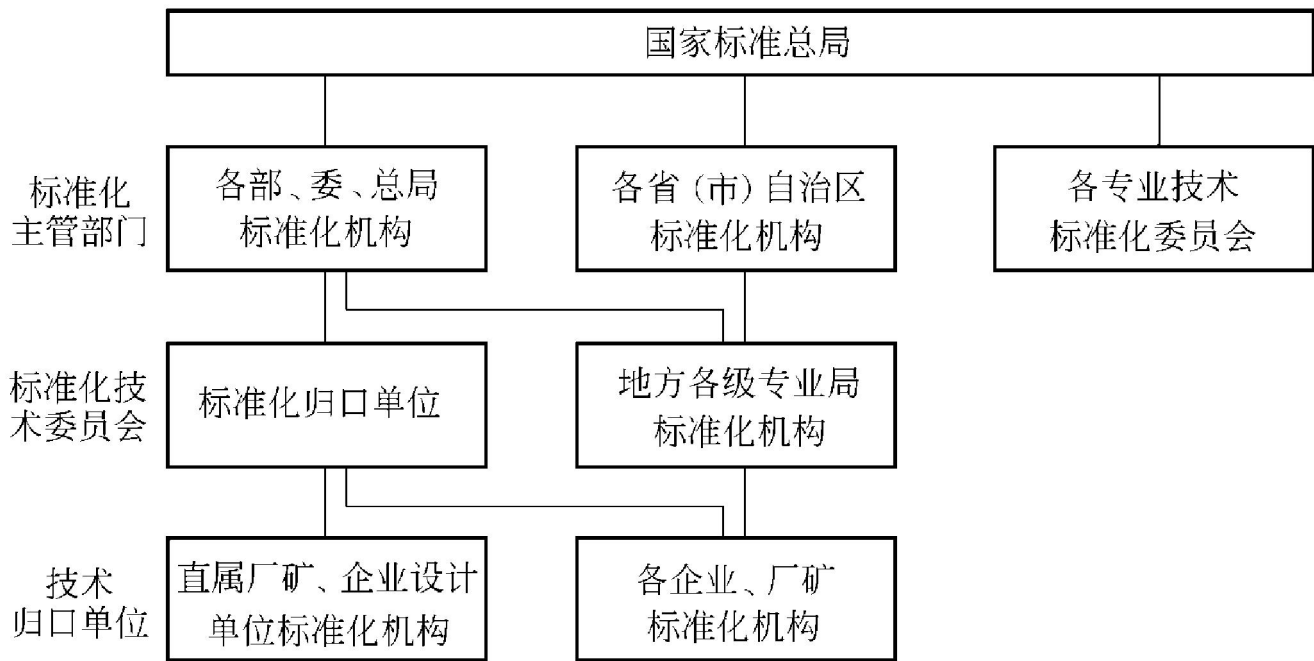
一、标准分析方法

标准分析方法又称分析方法标准，是技术标准中的一种，它是一项文件，是权威机构对某项分析所作的统一规定的技术准则和各方面共同遵守的技术依据，它必须满足以下条件：

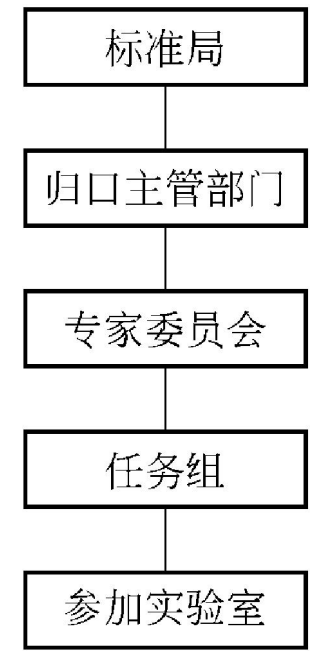
- (1) 按照规定的程序编制。
- (2) 按照规定的格式编写。
- (3) 方法的成熟性得到公认。通过协作试验，确定了方法的误差范围。
- (4) 由权威机构审批和发布。

二、分析方法标准化

标准是标准化活动的结果，标准化工作是一项具有高度政策性、经济性、技术性、严密性和连续性的工作，开展这项工作必须建立严密的组织机构。由于这些机构所从事工作的特殊性，要求它们的职能和权限必须受到标准化条例的约束。



我国标准化工作的组织管理系统图



国外标准化组织机构

11.2.2 精密度 & 偏差

- 平均值

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

对于一组数据，我们可能不知道真值，我们用有限次平均值代表“真值”。谁来检验，谁来负责？仅反映总体的一般水平，却没表达出总体变量之间的差异；用离散程度分析可以弥补这方面的不足。

同一总体中不同个体间存在的差异就是变异；

统计学就是研究变异的科学

举例

平均值相同，但离散程度有时却相差很大，如：

第一组：23, 25, 27, 29, 31

第二组：1, 8, 27, 43, 56

算术均值均为27，标准差分别为3.162和23.098

偏差：测量值与平均值的差值，用 d 表示

绝对偏差：

$$d = x - \bar{x}$$

$$\text{相对偏差} = d_r = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\%$$

- 绝对偏差和相对偏差只能表示相应的单次测量值与平均值的偏离程度，不能表示一组测量值（整个样本）中各测量值间的分散程度，**即不能表示精密度**

→度量测定结果的精密度，将各测量值的绝对偏差的绝对值进行算术平均，得平均值 \bar{d} 称作**平均偏差**

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

平均偏差是以算术平均值的方式“统计”了各测量值的偏差，它在一定程度上可以反映一组测量值的精密度

相对平均偏差： 平均偏差与测量平均值的比值

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n\bar{x}} \times 100\%$$

标准偏差

- 在一定条件下（无系统误差），对同一试样做 n 次（ $n \rightarrow \infty$ ）测定得 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ 组成一个总体，总体中所有个体的算术平均值叫做总体平均值 μ ，*可视为真值*

$$\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

- 那么单次测量值的偏差可视为误差

$$\varepsilon_i = x_i - \mu$$

方差

表示一组数据的平均离散情况

总体方差

- 将各次测量的误差经平方后求得平均值，称为**方差**

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n} (n \rightarrow \infty) = \frac{\sum \varepsilon_i^2}{n}$$

由于 σ^2 是无数次测量的方差，也叫**总体方差**

样本方差

- 当对于有限次测量的则叫样本方差

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n-1} (n < 20)$$

方差表示不便之处：量纲不合理，为平方，引入标准差。

标准差

标准差（standard deviation）即方差的正平方根；其单位与原变量 X 的单位相同。

自由度 $f=n-1$ ，指独立偏差的个数

总体标准差 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n}}$

当均数确定时 n 个 x 中能自由变动的 x 的个数

$$\text{样本标准差 } S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum X^2 - (\sum X)^2 / n}{n-1}}$$

n 很多时:

$$n \rightarrow n-1, \quad \bar{x} \rightarrow \mu \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum (x_i - \mu)^2}{n} \quad S \rightarrow \sigma$$

标准偏差

总体标准偏差

- 总体方差开方并取正根，叫作**总体标准偏差**（**标准误差**，对真值而言），用 σ 表示

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \mu)^2}{n}} (n \rightarrow \infty)$$

样本标准偏差

- 样本方差开方并取正根称为样本标准偏差也叫**标准偏差**：对平均值而言

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{X})^2}{n-1}} (n < 20) = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i)^2 - (\Sigma x_i)^2 / n}{n-1}}$$

n次测量与单次测量

$$S_x = \frac{1}{\sqrt{n}} S_x$$

n次测量平均值的标准偏差是单次测量值标准偏差的

$$\frac{1}{\sqrt{n}} \text{ 倍}$$

标准差的计算

盘编号	甲	乙	丙	甲 ²	乙 ²	丙 ²
1	440	480	490	193600	230400	240100
2	460	490	495	211600	240100	245025
3	500	500	500	250000	250000	250000
4	540	510	505	291600	260100	255025
5	560	520	510	313600	270400	260100
合计	2500	2500	2500	1260400	1251000	1250250
标准差	50.99	15.81	7.91			

$$\text{甲的标准差 } S = \sqrt{\frac{\sum X^2 - (\sum X)^2 / n}{n-1}} = \sqrt{\frac{1260400 - 2500^2 / 5}{5-1}} = 50.99$$

标准差的意义：

反映一组变量值变异程度，**组间单位相同**时， S 越小，表示数据的变异程度越小。

- 方差标准差适用于正态分布或接近于正态分布的数据，常把均值和标准差结合起来表示数据的特征。

相对标准偏差：***RSD, Cv***

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

变异系数RSD

变异系数(coefficient of variation), CV

适用条件: ①观察指标单位不同时变异程度的比较。如身高、体重
②同单位资料, 但均数相差较大时变异程度的比较。

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

身高与体重变异程度相似?

	均值	标准差	变异系数
身高, cm	170	6	3.5%
体重, kg	60	7	11.7%

意义: CV越大, 表示数据变异越大。挑选指标时变异系数越小, 指标越好。常用于衡量方法、仪器的精密程度。

标准误差与标准偏差的特点

1. 标准误差相对**真值**而言，测定次数为
 $n \rightarrow \infty$
2. 标准偏差相对**平均值**而言，计算公式中的 $n-1$ 称为自由度（通俗的理解可为：做了 n 次实验，有 $n-1$ 次可以做对比）。

3. 衡量数据分散度：

标准偏差比平均偏差合理

4. 标准偏差与平均偏差的关系

$$d = 0.7979\sigma$$

误差与偏差

- 2条性质说明
- 以任意不为平均值的数值为中心计算的差平方和总大于以平均值为中心计算的差平方和，因此，算术平均值是误差最小的总体代表值
- 那么怎么来反应不同组值间的“误差最小”那我们就用这个“差平方和”来衡量来反应

- 差平方和能够反应每个测量值的误差/偏差大小，能从整体上反应一组值的集中趋势

标准偏差的意义

偏差：测定值与**平均值**之差，反映数据之间的离散程度（如果样品数很大，那平均值=真值，偏差在某种程度上就叫误差）；

标准偏差：整体上每个测定值的**偏差的**一个加权反应，反映出整组数据的一个偏离度，或叫“误差度”

- 平均值反应整组数据的集中趋势，还要反应下整组数据离散或者差异性程度；