ICS 07.060
A 45

# 中华人民共和国国家标准

GB 17378.2—2007
代替 GB 17378.2—1998

# 海洋监测规范
# 第2部分：数据处理与分析质量控制

**The specification for marine monitoring—**
**Part 2: Data processing and quality control of analysis**

2007-10-18 发布　　2008-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

# 目　次

前言 …… Ⅲ
1　范围 …… 1
2　规范性引用文件 …… 1
3　术语和定义 …… 1
4　一般规定 …… 3
5　数据处理 …… 4
5.1　有效数字和数值修约 …… 4
5.2　异常值的统计检验 …… 7
5.3　两组数据差异的显著性检验 …… 11
6　实验室内部分析质量控制 …… 17
6.1　分析方法验证 …… 17
6.2　内控样的配制与应用 …… 23
6.3　分析质量控制图 …… 23
附录A(资料性附录)　海水分析空白上限、检出限、测定下限的估算 …… 31
A.1　校准曲线估算法 …… 31
A.2　空白标准差测定法 …… 32

图1　校准曲线 …… 21
图2　控制图的基本组成 …… 24
图3　均数控制($\overline{X}$)图基本组成 …… 24
图4　均数控制($\overline{X}$)图实例 …… 25
图5　均数-极差控制($\overline{X}$-$R$)图基本组成 …… 27
图6　均数-极差控制($\overline{X}$-R)图实例 …… 27
图7　回收率控制图 …… 29

表1　海水平行双样相对偏差表 …… 4
表2　回收率容许值表 …… 4
表3　一等无分度移液管准确容量的表示 …… 6
表4　一等量入式量瓶准确容量的表示 …… 6
表5　Dixon检验统计量($Q$)计算公式 …… 8
表6　Dixon检验临界值($Q_n$)表 …… 8
表7　Grubbs检验临界值($T_n$)值 …… 10
表8　Cochran最大方差检验临界值($C_n$)表 …… 11
表9　各计算公式适用领域 …… 13
表10　新法与原法测定结果 …… 13
表11　两组测定值 …… 14
表12　B法测定结果 …… 15
表13　回收率测定结果 …… 16

表 14　汞浓度测定值 …… 17
表 15　$F$ 值(显著性水平 $P=0.05$) …… 18
表 16　$F$ 值(显著性水平 $P=0.01$) …… 18
表 17　校准曲线记录、统计表 …… 21
表 18　精密度、准确度验证记录 …… 22
表 19　测定结果 …… 25
表 20　控制图系数表(每次测 $n$ 个平行样) …… 26
表 21　活性磷酸盐测定数据表 …… 29
表 22　$t$ 值表 …… 30

# 前　言

**本部分的全部技术内容为强制性。**

GB 17378《海洋监测规范》分为七个部分：

——第 1 部分：总则；

——第 2 部分：数据处理与分析质量控制；

——第 3 部分：样品采集、贮存与运输；

——第 4 部分：海水分析；

——第 5 部分：沉积物分析；

——第 6 部分：生物体分析；

——第 7 部分：近海污染生态调查和生物监测。

本部分为 GB 17378 的第 2 部分，代替 GB 17378.2—1998《海洋监测规范　第 2 部分：数据处理与分析质量控制》。

本部分与 GB 17378.2—1998 相比主要变化如下：

——有关规定修改为一般规定(1998 年版的第 4 章；本版的第 4 章)；

——修订和完善了标准空白的定义(1998 年版的 3.6；本版的 3.4)；

——重新给出了方法灵敏度的定义(1998 年版的 3.11；本版的 3.9)；

——修订了检出限、测定下限的概念，更明确了这两个概念的概率意义(1998 年版的 3.12，1.13；本版的 3.10，3.11)；

——在精密度的定义中，补充说明了其常用的度量方式(1998 年版的 3.17；本版的 3.13)；

——给出了系统误差和随机误差更确切的定义(1998 年版的 3.29，3.30；本版的 3.25，3.26)；

——增加了“量值”的定义，对不准确的有效数字定义进行了修订(1998 年版的 5.1.1；本版的 5.1.1)；

——统一规定了含有多个只起定位作用“0”的有效数字的指数形式表示(见 5.1.1)；

——近似计算规则改为有效数字运算规则(1998 年版的 5.1.3；本版的 5.1.3)；

——明确了异常值和可疑数据之间的关系(1998 年版的 5.2；本版的 5.2)；

——修改了 $t$ 检验法判定准则中，原双侧检验适用条件的笔误(1998 年版的 5.3.1.1；本版的 5.3.1.1)；

——修改了检出限的估算方法，增加了空白标准差测定法(见 A.2)。

本部分的附录 A 为资料性附录。

本部分由国家海洋局提出。

本部分由全国海洋标准技术委员会(SAC/TC 283)归口。

本部分起草单位：国家海洋环境监测中心。

本部分主要起草人：于涛、张春明、马永安、徐恒振、韩庚辰、关道明、王健国、陈邦龙、李乃兰、徐维龙。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB 17378.2—1998。

# 海洋监测规范
# 第2部分:数据处理与分析质量控制

## 1 范围

GB 17378的本部分规定了海洋监测数据处理常用术语及符号,离群数据的统计检验,两均数差异的显著性检验,分析方法验证,内控样的配制与应用,分析质量控制图绘制等。

本部分适用于海洋环境监测中海水分析、沉积物分析、生物体分析、近海污染生态调查和生物监测的数据处理及实验室内部分析质量控制。海洋大气、污染物入海通量调查、海洋倾废和疏浚物调查等也可参照使用。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过GB 17378的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB 8170 数值修约规则

GB 17378.5—2007 海洋监测规范 第5部分:沉积物分析

GB 17378.6—2007 海洋监测规范 第6部分:生物体分析

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于GB 17378的本部分。

3.1

**原始样 raw sample**

现场采集的初始样品。

3.2

**分析样 analytical sample**

需要经过预处理,才能进行测定的样品。

3.3

**平行样 parallel sample**

独立取自同一个样本的两个以上的样品。

3.4

**标准空白 standard blank**

对应标准系列中零浓度的分析信号响应值。

3.5

**分析空白 analysis blank**

在与样品分析全程一致的条件下,空白样品的测定结果。

3.6

**校准曲线 calibration curve**

样品中待测项目的量值($X$)与分析仪器给出的信号值($Y$)之间的相关曲线。校准曲线分为标准曲

线和工作曲线。

3.7

**工作曲线 working curve**

标准系列的测定步骤与样品分析过程完全相同条件下测定得到的校准曲线。

3.8

**标准曲线 standard curve**

标准系列的测定步骤比样品分析过程有所简化的条件下测定得到的校准曲线。

3.9

**方法灵敏度 method sensibility**

某一测定方法的灵敏度，在量值上等于响应信号的指示量与产生该信号的待测物质的浓度或质量的比值。它反映了待测物质单位浓度或单位质量变化所导致的响应信号指示量的变化程度。

3.10

**检出限($X_N$)detection limit**

通过一次测量，就能以95%的置信概率定性判定待测物质存在所需要的最小浓度或量。

3.11

**测定下限($X_B$) limit of determination**

置信概率为95%时，可以被定量测定的被测物的最低浓度或最低量。

3.12

**未检出 undetection**

低于检出限 $X_N$ 的测定结果。

3.13

**精密度 precision**

在规定条件下，相互独立的测试结果之间的一致程度。常用标准偏差来度量。

注：精密度仅依赖于随机误差，而与被测量的真值或其他约定值无关。

3.14

**极差($R$) range**

测定结果样本中最大值与最小值之差。

3.15

**偏差($D$) deviation**

各个单次测定值与平均值之差。

3.16

**相对偏差($RD$) relative deviation**

单次测定值与平均值之差再与平均值之比。

3.17

**标准偏差 standard deviation**

样本分量与样本均值之差的平方和除以样本容量减1的平方根，见式(1)：

$$S=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(X_i-\overline{X})^2} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

$S$——标准偏差；

$X_i$——各次测定值；

$X$——平均值；

$n$——重复测定次数；

当 $n \geqslant 20$ 时：$S = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}$ 。

3.18

**相对标准偏差(*RSD*)　relative standard deviation**

样本标准偏差与样本均值之比。

3.19

**重复性　repeatability**

在重复性条件下，相互独立的测试结果之间的一致程度。

3.20

**重复性条件　repeatability condition**

在同一实验室，由同一操作者使用相同的设备，按相同的测试方法，并在短时间内从同一被测对象取得相互独立测试结果的条件。

3.21

**再现性　reproducibility**

在再现性条件下，测试结果之间的一致程度。

3.22

**再现性条件　reproducibility conditions**

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，从同一被测对象取得测试结果的条件。

[GB/T 20001.4—2001，定义 3.14]

3.23

**准确度　accuracy**

测试结果与被测量真值或约定真值间的一致程度。

3.24

**测试误差　error of a test**

测试结果与被测量的真值(或约定真值)之差。测试误差包括系统误差和随机误差。

3.25

**系统误差　systematic error**

由一种或多种确定原因引起的测量误差。

注：无论引起系统误差的原因是已知的还是未知的，理论上应采用适当的方法予以纠正。

3.26

**随机误差　random error**

由不确定原因引起、服从统计规律、具有抵偿性的测量误差。

注：应通过多次测量求平均值的方法降低随机误差对测量结果的影响。

## 4　一般规定

4.1　现场原始工作记录在指定的表格上用硬质铅笔书写、字迹端正，不应涂抹。需要改正错记时，在错的数字上划一横线，将正确数字补写在其上方。

4.2　按 5.1 给出的方法记录与修约有效数字的位数。

4.3　表示测试结果的量纲及其有效数字位数，应按照该分析方法中具体规定填报。若无此规定时，一般性原则是一个数据中只准许末尾一个数字是估计(可疑)值，其他各数字都是有效(可信)的，依此决定整数及小数的位数。因量纲的变化不作小数取位的硬性规定，有关计算方法的细节见第 5 章。

4.4　低于检出限 $X_N$ 的测试结果，应报“未检出”，但在区域性监测检出率占样品频数的 1/2 以上(包括

1/2)或不足 1/2 时,未检出部分可分别取 $X_N$ 的 1/2 和 1/4 量参加统计运算。

4.5 未执行业务主管部门规定的质量控制程序所产生的数据,视为可疑数据。可疑数据不得用于海洋环境质量及海洋环境影响评价。

4.6 平行样品测试是分析质量控制的方法之一。原则规定,不与内控样同步测定的项目,一律测试双平行分析样。溶解氧、水中油类等须测原始样双平行(此类不必测分析样双平行)。若分析方法未对海水双样的相对偏差允许值进行规定,则按表 1 执行。

4.7 沉积物和生物体双样相对偏差表见 GB 17378.5 和 GB 17378.6。

4.8 天然样品加标回收率,不得越出方法给出范围值。若无此规定,按表 2 执行。

4.9 海洋监测中,若采用本规范以外的分析方法,必须按规定做方法对比验证工作,报请业务主管部门批准备案。

**表 1 海水平行双样相对偏差表**

| 分析结果所在数量级 | $10^{-4}$ | $10^{-5}$ | $10^{-6}$ | $10^{-7}$ | $10^{-8}$ | $10^{-9}$ | $10^{-10}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 相对偏差容许限/% | 1.0 | 2.5 | 5 | 10 | 20 | 30 | 50 | 计算 $\frac{\lvert A-B\rvert}{A+B}\times 100$ |

**表 2 回收率容许值表**

| 浓度或含量范围/(μg/L) | 回收率/% |
|---|---|
| <100 | 60~110 |
| >100 | 80~110 |
| >1 000 | 90~110 |
| 容量及重量法 | 95~105 |

## 5 数据处理

### 5.1 有效数字和数值修约

#### 5.1.1 有效数字

5.1.1.1 任何特定量的测量(定)结果,都是通过测量(定)得到的赋予被测量的值,也称为量值。量值一般由一个数字乘以测量单位来表示特定量的大小。由于不能人为地实现完善的测量(定)过程,所以测量(定)结果不可避免地含有误差。为了表达测量(定)结果的准确程度,用有效数字表示特定量测量(定)结果的数字部分。

5.1.1.2 有效数字由一位或多位"可靠数字"和一位"末位欠准数字"组成。有效数字的有效位数是"可靠数字"和"末位欠准数字"的位数之和。由于不同的具体测量(定)条件下,"末位欠准数字"的欠准程度不同,所以原则上本标准不对修约间隔进行具体规定。但在通常情况下,分析领域的修约间隔为"末位欠准数字"的 1 个单位。

5.1.1.3 有效数字的有效位数的多少,除了反映量值的大小之外,在分析领域中还反映该数值的准确程度。例如 0.670 5 g 草酸钠,这一数值的可信数字截取在千分位上的 0,在万分位的数字 5 是可疑的,其真值处于 0.670 4 g~0.670 6 g 之间。

5.1.1.4 有效数字中的"0"是否计算为有效数字的有效位数,要根据"0"的位置及其前后的数字状况而定。常见的有以下四种情况:

——位于非“0”数字之间的“0”，如 2.005，1.025 这两个有效数字中的三个“0”都应计算为有效数字的有效位数(简称有效位数)。

——位于非“0”数字后面的一切“0”都应计算为有效位数(全整数尾部“0”除外)。如 2.250 0，1.025 0。

——前面不具非零数字的“0”，如 0.002 5 中的三个“0”都不应计算为有效位数，只起定位作用。一般可表示为 $2.5\times10^{-3}$。

——整数中后面的“0”，很难判断是否有效数字。例如 1.5 g 也可表示成 1 500 mg，从表观上看，同一个量值的有效数字位数却不同。为了避免误解，统一用指数形式表示，上例可记为 $1.5\times10^{3}$ mg，表明是两位有效数字。

### 5.1.2 数据的原始记录

为确保数据应有的准确度，应从正确地记录原始数据开始，对任何一个有计算意义的数据都要审慎地估量，正确地记载量值的有效位数。例如 50 mL 滴定管的最小分度值为 0.1 mL，又因为允许增加一位估计数字，可以记录到两位小数，如 12.34 mL。这一量值表明十分位上的 3 是刻度指示值，确切可信；百分位上的 4 则是估计判读的，是可疑数字，并知其波动范围为 0.02 mL，其相对误差为(0.02/12.34)×100%=0.16%。若在原始记录中仅记为 12.3 mL，则表示可能产生 1.6%的相对误差。由于原始记录不合理致使数据的准确度下降一个数量级。但也不可任意增加有效数字的位数。如前例记成 12.340 则是明显失真，因为不可能估计出两位数字。原始记录的有效数字位数既不可少，也不可多。记取的原则是根据仪器、仪表指示的最小分度值如实记录并允许增记一位估计数字。

实验室通用的计量器具可记取的位数如下：

——万分之一天平：小数点后第四位即万分位。

——上皿天平：小数点后第二位即百分位。

——分光光度计：吸光值记到小数点后第三位即千分位。

——玻璃量器：记取的有效数字位数须根据量器的允许误差和读数误差决定。

常见的一等量器准确容量的记录按表 3 和表 4 的格式进行记录。

### 5.1.3 有效数字运算规则

为了确保最终结果中只包含有效数字(定位“0”例外)，有效数字运算要遵守下列规则：

——加减运算：最终计算结果中保留的小数位数，应与参加运算的有效数字中小数位数最少者相同。

——乘除运算：运算结果经修约后，保留的有效数字位数应与参加运算的几个有效数字中有效位数最少者相同。

——对数运算：对数的有效数字位数应和原数(真数)的相同。

——平方、立方、开方运算：计算结果的有效数字位数应和原数的相同。

——$\pi$、e 和$\sqrt{2}$、$\sqrt{3}$、$\frac{1}{3}$等的有效位数，须参照与之相关的数据决定保留的位数。

——来自一个正态总体的一组数据，多于 4 个时，其平均值的有效数字位数可比原数的增加一位。

——用于表示方法或分析结果精密度的标准差，其有效数字的位数一般只取一位；当测定次数较多时可取两位，且最多只能取两位。

——报告分析结果有效数字位数，应根据分析方法的精密度即标准差的大小决定。通常可取四分之一个标准差的首数所在数位，定为分析结果的尾数。例如某一测定结果为 25.352，标准差为 1.4，四分之一标准差为 0.35，其首位数字所在数位是十分位，即定为该结果的末位，可报为 25.4。

表 3　一等无分度移液管准确容量的表示　　单位为毫升

| 容量示值 | 允许差 | 准确容量 |
|---|---|---|
| 2 | ±0.006 | 2.00 |
| 3 | ±0.006 | 3.00 |
| 5 | ±0.01 | 5.00 |
| 10 | ±0.02 | 10.00 |
| 15 | ±0.03 | 15.00 |
| 20 | ±0.03 | 20.00 |
| 25 | ±0.04 | 25.00 |
| 50 | ±0.05 | 50.00 |
| 100 | ±0.08 | 100.0 |

表 4　一等量入式量瓶准确容量的表示　　单位为毫升

| 容量示值 | 允许差 | 准确容量 |
|---|---|---|
| 10 | ±0.02 | 10.00 |
| 25 | ±0.03 | 25.00 |
| 50 | ±0.05 | 50.00 |
| 100 | ±0.10 | 100.0 |
| 200 | ±0.10 | 200.0 |
| 250 | ±0.10 | 250.0 |
| 500 | ±0.15 | 500.0 |
| 1 000 | ±0.30 | 1 000.0 |
| 2 000 | ±0.50 | 2 000.0 |

5.1.4　数值修约

数值修约应遵守以下规则(详见 GB 8170 有关规定)：

——在拟舍弃的数字中，若左边第一个数字小于 5(不包括 5)时则舍去，即拟保留的末位数字不变。

示例 1：

将 14.243 2 修约到保留一位小数：

| 修约前 | 修约后 |
|---|---|
| 14.243 2 | 14.2 |

——在拟舍弃的数字中，若左边第一个数字大于 5(不包括 5)时，则进一，即所拟保留的末位数字加一。

示例 2：

将 26.484 3 修约到只保留一位小数：

| 修约前 | 修约后 |
|---|---|
| 26.484 3 | 26.5 |

——在拟舍弃的数字中，若左边第一个数字等于 5，其右边的数字并非全部为“0”，则进一；若 5 的右边皆为“0”，拟保留的末位数字若为奇数则进一，若为偶数(包括“0”)则不进。

示例3：

将下列数值修约到只保留一位小数：

| 修约前 | 修约后 |
|---|---|
| 0.350 0 | 0.4 |
| 0.450 0 | 0.4 |
| 1.050 0 | 1.0 |

——所拟舍弃的数字，若为两位以上数字时，不得连续进行多次修约，应根据所拟舍弃数字中左边第一个数字的大小，按上述规定一次修约出结果。

示例4：

将15.454 6修约成整数。

正确的做法是：

| 修约前 | 修约后 |
|---|---|
| 15.454 6 | 15 |

不正确的做法：

| 修约前 | 一次修约 | 二次修约 |
|---|---|---|
| 15.454 6 | 15.455 | 15.46 |
| 三次修约 | 四次修约(结果) | |
| 15.5 | 16 | |

在修约计算过程中对中间结果不必修约，将最终结果修约到预期位数。

## 5.2 异常值的统计检验

一组(群)正常的测定数据，应来自具有一定分布的同一总体；若分析条件发生显著变化，或在实验操作中出现过失，将产生与正常数据有显著性差别的数据，此类数据称为离群数据或异常值。离群数据或异常值须经过检验加以判定。表观差异较大的分析数据，但未经过检验判定为离群数据或异常值时，称为可疑数据。

### 5.2.1 可疑数据的检验

剔除离群数据，会使测定结果更客观；但不应随意删去一些表观差异较大而并非离群的可疑数据。对可疑数据的取舍，应参照下述原则处理。

——仔细回顾和复查产生可疑数据的试验过程，如果是过失误差，则舍弃。

——如果未发现过失，则要按统计程序检验，决定是否作为离群数据或异常值予以舍弃。

### 5.2.2 离群数据的判别准则

离群数据的判别应遵循以下准则：

——统计量的计算值不大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 时的临界值，则可疑数据为正常数据，应保留。

——统计量的计算值大于 $\alpha=0.05$ 时的临界值但又不大于 $\alpha=0.01$ 时的临界值，此可疑数据为偏离数据，可以保留，取中位数代替平均数值。

——统计量的计算值大于 $\alpha=0.01$ 时的临界值，此可疑值为异常值，应予剔除，并对剩余数据继续检验，直到数据中无异常值为止。

### 5.2.3 异常值的检验方法

#### 5.2.3.1 Dixon检验法

用于一组测定数据的一致性检验和剔除异常值检验，步骤如下：

——将重复 $n$ 次的测定值从小到大排列为 $X_1, X_2, X_3, \cdots\cdots, X_n$；

——按表5列公式，求算 $Q$ 值；

——根据选定的显著水平 $\alpha$ 和重复测定次数 $n$，查表6得临界值 $Q_\alpha$；

——按5.2.2条的判别准则，决定取舍。若 $Q>Q_{0.01}$，则可疑值为异常值，舍弃：

1) 若 $Q_{0.05}<Q\leqslant Q_{0.01}$，则可疑值为偏离值，可以保留，取中位数代替平均数值。

2) 若 $Q\leqslant Q_{0.05}$，则可疑值为正常值，保留。

示例5：

一组测定值按从小到大的顺序排列为14.56、14.90、14.90、14.92、14.95、14.96、15.00、15.00、15.01、15.02。

检验最小值14.56是否为异常值。

可疑值为最小值 $X_1$ 时，按式(2)计算统计量 $Q$：

$$Q=\frac{X_2-X_1}{X_{n-1}-X_1}=\frac{14.90-14.56}{15.01-14.56}=0.755 \quad \cdots\cdots (2)$$

当 $n=10$，显著水平 $\alpha=0.01$，查表6临界值为0.597，因0.755>0.597 即 $Q>Q_{0.01}$，则判定最小值 $X_1$ 为异常，应予剔除。

**表5 Dixon检验统计量($Q$)计算公式**

| $n$值范围 | 可疑数值为最小值 $X_1$ 时 | 可疑数值为最大值 $X_n$ 时 |
|---|---|---|
| 3～7 | $Q_{10}=\frac{X_2-X_1}{X_n-X_1}$ | $Q_{10}=\frac{X_n-X_{n-1}}{X_n-X_1}$ |
| 8～10 | $Q_{11}=\frac{X_2-X_1}{X_{n-1}-X_1}$ | $Q_{11}=\frac{X_n-X_{n-1}}{X_n-X_2}$ |
| 11～13 | $Q_{21}=\frac{X_3-X_1}{X_{n-1}-X_1}$ | $Q_{21}=\frac{X_n-X_{n-2}}{X_n-X_2}$ |
| 14～25 | $Q_{22}=\frac{X_3-X_1}{X_{n-2}-X_1}$ | $Q_{22}=\frac{X_n-X_{n-2}}{X_n-X_3}$ |

**表6 Dixon检验临界值($Q_n$)表**

| $n$ | 显著性水平($\alpha$) | | | $n$ | 显著性水平($\alpha$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0.10 | 0.05 | 0.01 | | 0.10 | 0.05 | 0.01 |
| 3 | 0.886 | 0.941 | 0.988 | 15 | 0.472 | 0.525 | 0.616 |
| 4 | 0.679 | 0.765 | 0.899 | 16 | 0.454 | 0.507 | 0.595 |
| 5 | 0.557 | 0.642 | 0.780 | 17 | 0.438 | 0.490 | 0.577 |
| 6 | 0.482 | 0.560 | 0.698 | 18 | 0.424 | 0.475 | 0.561 |
| 7 | 0.434 | 0.507 | 0.637 | 19 | 0.412 | 0.462 | 0.547 |
| 8 | 0.479 | 0.554 | 0.683 | 20 | 0.401 | 0.450 | 0.535 |
| 9 | 0.441 | 0.512 | 0.635 | 21 | 0.391 | 0.440 | 0.524 |
| 10 | 0.409 | 0.477 | 0.597 | 22 | 0.382 | 0.430 | 0.514 |
| 11 | 0.517 | 0.576 | 0.679 | 23 | 0.374 | 0.421 | 0.505 |
| 12 | 0.490 | 0.546 | 0.642 | 24 | 0.367 | 0.413 | 0.497 |
| 13 | 0.467 | 0.521 | 0.615 | 25 | 0.360 | 0.406 | 0.489 |
| 14 | 0.492 | 0.546 | 0.641 | | | | |

#### 5.2.3.2 Grubbs检验法

用于多组测定均值的一致性检验和剔除离群值的检验。也适用于实验室内一系列单个测定值的一致性检验。步骤如下：

——设有 $L$ 组数据，各组平均值分别为 $\overline{X}_1,\overline{X}_2,\cdots\cdots\overline{X}_L$。

——将 $L$ 个均值按大小顺序排列，最大均值记为 $\overline{X}_{max}$，最小均值记为 $\overline{X}_{min}$；

——由 $L$ 个均值($\overline{X}_i$)计算总均值 $\overline{\overline{X}}$ 和标准偏差 $S$：

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{i=1}^{L}\overline{X}_i}{L} \quad \cdots\cdots (3)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L}(\overline{X}_i - \overline{\overline{X}})^2}{L-1}} \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：

$S$——标准偏差；

$\overline{X}_i$——代表各组测定的平均值。

——根据可疑值 $\overline{X}_{max}$ 或 $\overline{X}_{min}$ 分别按式(5)和式(6)计算统计量 $t_1$ 或 $t_2$；

$$t_1 = \frac{\overline{X}_{max} - \overline{\overline{X}}}{S} \quad \cdots\cdots (5)$$

$$t_2 = \frac{\overline{\overline{X}} - \overline{X}_{min}}{S} \quad \cdots\cdots (6)$$

——根据给定的显著性水平 $\alpha$ 和组数 $L$ 查表 7 得临界值；

——按 5.2.2 条的判别准则，决定取舍；

——若本法用于实验室内一组数据检验时，将组数 $L$ 改为测定次数 $n$，将各组平均值 $\overline{X}_i$ 改为单次测定值 $X_i$。

示例 6：

有 10 个实验室分析同一样品，其平均值分别为 4.41，4.49，4.30，4.51，4.64，4.75，4.81，4.95，5.01，5.39，检验最大值 5.39 是否为离群值。

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{i=1}^{10}\overline{X}_i}{10} = 4.746 = 4.75 \quad \cdots\cdots (7)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10}(\overline{X}_i - \overline{\overline{X}})^2}{10-1}} = 0.305\,1 = 0.31 \quad \cdots\cdots (8)$$

$$t_1 = \frac{\overline{X}_{max} - \overline{\overline{X}}}{S} = \frac{5.39 - 4.75}{0.31} = 2.11 \quad \cdots\cdots (9)$$

当 $L=10$，$\alpha=0.05$，查表 7 临界值($T_a$)应该为 2.18；判定：$2.11<2.18$，$t_1<T_a$，最大值 5.39 为正常值。

#### 5.2.3.3 Cochran 最大方差检验法

用于多组测定值的方差一致性检验和剔除离群方差检验。步骤如下：

——设有 $L$ 组数据，每组测定 $n$ 次，标准差分别为 $S_1$，$S_2$，$S_3$，……$S_L$；

——将 $L$ 个标准差($S_i$)按大小顺序排列，最大者记为 $S_{max}$；

——按式(10)计算统计量 $C$；

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i-1}^{L}S_i^2} \quad \cdots\cdots (10)$$

若 $n=2$，即每组只有两次测定时，各组内差值分别为 $R_1$，$R_2$，$R_3$，……$R_L$，则按式(11)计算统计量 $C$：

$$C=\frac{R_{\max}^2}{\sum_{i=1}^{L}R_i^2} \quad \cdots\cdots (11)$$

——根据选定的显著性水平 $\alpha$，组数 $L$，测定次数 $n$ 查表 8 得临界值 $C_\alpha$；

——按 5.2.2 条异常值的判别准则，决定取舍。

表 7　Grubbs 检验临界值($T_\alpha$)值

| 显著性水平($\alpha$) | | | | | 显著性水平($\alpha$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $L$ | 0.05 | 0.025 | 0.01 | 0.005 | $L$ | 0.05 | 0.025 | 0.01 | 0.005 |
| 3 | 1.153 | 1.155 | 1.155 | 1.155 | 30 | 2.745 | 2.908 | 3.103 | 3.236 |
| 4 | 1.463 | 1.481 | 1.492 | 1.496 | 31 | 2.759 | 2.924 | 3.119 | 3.253 |
| 5 | 1.672 | 1.715 | 1.749 | 1.764 | 32 | 2.773 | 2.938 | 3.135 | 3.270 |
| 6 | 1.822 | 1.887 | 1.944 | 1.973 | 33 | 2.786 | 2.952 | 3.150 | 3.286 |
| 7 | 1.938 | 2.020 | 2.097 | 2.139 | 34 | 2.799 | 2.965 | 3.164 | 3.301 |
| 8 | 2.032 | 2.126 | 2.221 | 2.274 | 35 | 2.811 | 2.979 | 3.178 | 3.316 |
| 9 | 2.110 | 2.215 | 2.323 | 2.387 | 36 | 2.823 | 2.991 | 3.191 | 3.330 |
| 10 | 2.176 | 2.290 | 2.410 | 2.482 | 37 | 2.835 | 3.003 | 3.204 | 3.343 |
| 11 | 2.234 | 2.355 | 2.485 | 2.564 | 38 | 2.846 | 3.014 | 3.216 | 3.356 |
| 12 | 2.285 | 2.412 | 2.550 | 2.636 | 39 | 2.857 | 3.025 | 3.228 | 3.369 |
| 13 | 2.331 | 2.462 | 2.607 | 2.699 | 40 | 2.866 | 3.036 | 3.240 | 3.381 |
| 14 | 2.371 | 2.507 | 2.659 | 2.755 | 41 | 2.877 | 3.046 | 3.251 | 3.393 |
| 15 | 2.409 | 2.549 | 2.705 | 2.806 | 42 | 2.887 | 3.057 | 3.261 | 3.404 |
| 16 | 2.443 | 2.585 | 2.747 | 2.852 | 43 | 2.896 | 3.067 | 3.271 | 3.415 |
| 17 | 2.475 | 2.620 | 2.785 | 2.895 | 44 | 2.905 | 3.075 | 3.282 | 3.425 |
| 18 | 2.504 | 2.651 | 2.821 | 2.932 | 45 | 2.914 | 3.085 | 3.292 | 3.435 |
| 19 | 2.532 | 2.681 | 2.854 | 2.968 | 46 | 2.923 | 3.094 | 3.302 | 3.445 |
| 20 | 2.557 | 2.709 | 2.881 | 3.001 | 47 | 2.931 | 3.103 | 3.310 | 3.455 |
| 21 | 2.580 | 2.733 | 2.912 | 3.031 | 48 | 2.940 | 3.111 | 3.319 | 3.464 |
| 22 | 2.603 | 2.758 | 2.939 | 3.060 | 49 | 2.948 | 3.120 | 3.329 | 3.474 |
| 23 | 2.624 | 2.781 | 2.963 | 3.087 | 50 | 2.956 | 3.128 | 3.336 | 3.483 |
| 24 | 2.644 | 2.082 | 2.987 | 3.112 | 60 | 3.025 | 3.199 | 3.411 | 3.560 |
| 25 | 2.663 | 2.822 | 3.009 | 3.135 | 70 | 3.082 | 3.257 | 3.471 | 3.622 |
| 26 | 2.681 | 2.841 | 3.029 | 3.157 | 80 | 3.130 | 3.305 | 3.521 | 3.673 |
| 27 | 2.698 | 2.859 | 3.049 | 3.178 | 90 | 3.171 | 3.347 | 3.563 | 3.716 |
| 28 | 2.714 | 2.876 | 3.068 | 3.199 | 100 | 3.207 | 3.383 | 3.600 | 3.754 |
| 29 | 2.730 | 2.893 | 3.085 | 3.218 | | | | | |

示例 7：

6 个实验室分析同一样品，各实验室 5 次测定的标准差分别为 0.84，1.30，1.48，1.67，1.79，2.17。检验 6 个实验室是否为等精度。

其中：$S_{max}=2.17$

$$C=\frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^{L}S_i^2}=\frac{2.17^2}{0.84^2+1.30^2+\cdots\cdots+2.17^2}=0.308 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (12)$$

根据选定水平 $\alpha=0.05$，$L=6$，$n=5$，查表 8 得临界 $C_\alpha$ 为 0.480；

判定：$0.308<0.480$，$C<C_{0.05}$。6 个实验室的测定数据为等精度，$2.17^2$ 为正常方差，应予保留。

示例 8：

7 个实验室分析同一样品，各实验室两次测定的差分别为 0.0，0.1，0.1，0.2，0.2，0.2，0.9。检验极差 0.9 的实验室与其他实验室的测定是否为等精度。

$$C=\frac{R_{max}^2}{\sum_{i=1}^{L}R_i^2}=\frac{0.9^2}{0.0^2+0.1^2+0.1^2\cdots\cdots+0.9^2}=0.850 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (13)$$

选定显著性水平 $\alpha=0.01$，$L=7$，$n=2$，查表 8 得临界值 $C_\alpha$ 为 0.838。

判定：$0.850>0.838$，$C>C_{0.01}$。$0.9^2$ 属于离群方差，0.9 与其他实验室的测定精度不等，应予剔除。

### 5.3 两组数据差异的显著性检验

#### 5.3.1 t 检验法

$t$ 检验法适用于样本容量较小、样本方差没有显著性差异的两组数据的比较检验。$t$ 检验法可有三种计算公式选择，分别满足不同目的和不同类型的统计检验，见表 9。

##### 5.3.1.1 t 检验法的判定准则

$t$ 检验法的判定准则如下：

a) $t<t_{\alpha(0.05)}$，差别不显著；

b) $t_{\alpha(0.05)}<t<t_{\alpha(0.01)}$，差别较显著；

c) $t>t_{\alpha(0.01)}$，差别很显著；

d) 对于 $H_0:\mu=\mu_0$，$H_1:\mu\neq\mu_0$ 的检验：双侧检验；查 $t$ 值表(表 22)中 $P(2)$。

e) 对于 $H_0:\mu=\mu_0$，$H_1:\mu<\mu_0$(或 $\mu>\mu_0$)的检验：单侧检验；查 $t$ 值表 $P(1)$。

##### 5.3.1.2 成对数据的比较

###### 5.3.1.2.1 应用本法的条件

应用本法的条件如下：

a) 两组测定数据随机配对，不得人为地选择匹配。如果是实验设计中所预期配对比较，则应先配对后测定。

b) 测定过程中除对比的因素不同外，其他一切因素都是相同的。

c) 两组重复测定次数($n$)相等。

示例 9：

选用新的分析方法和原方法同时测定同一均匀样品，各重复测定 9 次，结果见表 10，问新方法较原方法有无显著性差异。

表 8 Cochran 最大方差检验临界值($C_\alpha$)表

| $L$ | $n=2$ | | $n=3$ | | $n=4$ | | $n=5$ | | $n=6$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\alpha=0.01$ | $\alpha=0.05$ | $\alpha=0.01$ | $\alpha=0.05$ | $\alpha=0.01$ | $\alpha=0.05$ | $\alpha=0.01$ | $\alpha=0.05$ | $\alpha=0.01$ | $\alpha=0.05$ |
| 2 | | | 0.995 | 0.975 | 0.979 | 0.939 | 0.959 | 0.906 | 0.937 | 0.877 |
| 3 | 0.993 | 0.967 | 0.942 | 0.871 | 0.883 | 0.798 | 0.834 | 0.746 | 0.793 | 0.707 |
| 4 | 0.968 | 0.906 | 0.864 | 0.768 | 0.781 | 0.684 | 0.721 | 0.629 | 0.676 | 0.590 |
| 5 | 0.928 | 0.841 | 0.788 | 0.684 | 0.696 | 0.598 | 0.633 | 0.544 | 0.588 | 0.506 |
| 6 | 0.883 | 0.781 | 0.722 | 0.616 | 0.626 | 0.532 | 0.564 | 0.480 | 0.520 | 0.445 |

表 8(续)

| $L$ | $n=2$ | | $n=3$ | | $n=4$ | | $n=5$ | | $n=6$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\alpha=0.01$ | $\alpha=0.05$ | $\alpha=0.01$ | $\alpha=0.05$ | $\alpha=0.01$ | $\alpha=0.05$ | $\alpha=0.01$ | $\alpha=0.05$ | $\alpha=0.01$ | $\alpha=0.05$ |
| 7 | 0.838 | 0.727 | 0.664 | 0.561 | 0.568 | 0.480 | 0.508 | 0.431 | 0.466 | 0.397 |
| 8 | 0.794 | 0.680 | 0.615 | 0.516 | 0.521 | 0.438 | 0.463 | 0.391 | 0.423 | 0.360 |
| 9 | 0.754 | 0.638 | 0.573 | 0.478 | 0.481 | 0.403 | 0.425 | 0.358 | 0.387 | 0.329 |
| 10 | 0.718 | 0.602 | 0.536 | 0.445 | 0.447 | 0.373 | 0.393 | 0.331 | 0.357 | 0.303 |
| 11 | 0.684 | 0.570 | 0.504 | 0.417 | 0.418 | 0.348 | 0.366 | 0.308 | 0.332 | 0.281 |
| 12 | 0.653 | 0.541 | 0.475 | 0.392 | 0.392 | 0.326 | 0.343 | 0.288 | 0.310 | 0.262 |
| 13 | 0.624 | 0.515 | 0.450 | 0.371 | 0.369 | 0.307 | 0.322 | 0.271 | 0.291 | 0.246 |
| 14 | 0.599 | 0.492 | 0.427 | 0.352 | 0.349 | 0.291 | 0.304 | 0.255 | 0.274 | 0.232 |
| 15 | 0.575 | 0.471 | 0.407 | 0.335 | 0.332 | 0.276 | 0.288 | 0.242 | 0.259 | 0.220 |
| 16 | 0.553 | 0.452 | 0.388 | 0.319 | 0.316 | 0.262 | 0.274 | 0.230 | 0.246 | 0.208 |
| 17 | 0.532 | 0.434 | 0.372 | 0.305 | 0.301 | 0.250 | 0.261 | 0.219 | 0.234 | 0.198 |
| 18 | 0.514 | 0.418 | 0.356 | 0.293 | 0.288 | 0.240 | 0.249 | 0.209 | 0.223 | 0.189 |
| 19 | 0.496 | 0.403 | 0.343 | 0.281 | 0.276 | 0.230 | 0.238 | 0.200 | 0.214 | 0.181 |
| 20 | 0.480 | 0.389 | 0.330 | 0.270 | 0.265 | 0.220 | 0.229 | 0.192 | 0.205 | 0.174 |
| 21 | 0.465 | 0.377 | 0.318 | 0.261 | 0.255 | 0.212 | 0.220 | 0.185 | 0.197 | 0.167 |
| 22 | 0.450 | 0.365 | 0.307 | 0.252 | 0.246 | 0.204 | 0.212 | 0.178 | 0.189 | 0.160 |
| 23 | 0.437 | 0.354 | 0.297 | 0.243 | 0.238 | 0.197 | 0.204 | 0.172 | 0.182 | 0.155 |
| 24 | 0.425 | 0.343 | 0.287 | 0.235 | 0.230 | 0.191 | 0.197 | 0.166 | 0.176 | 0.149 |
| 25 | 0.413 | 0.334 | 0.278 | 0.228 | 0.222 | 0.185 | 0.190 | 0.160 | 0.170 | 0.144 |
| 26 | 0.402 | 0.325 | 0.270 | 0.221 | 0.215 | 0.179 | 0.184 | 0.155 | 0.164 | 0.140 |
| 27 | 0.391 | 0.316 | 0.262 | 0.215 | 0.209 | 0.173 | 0.179 | 0.150 | 0.159 | 0.135 |
| 28 | 0.382 | 0.308 | 0.255 | 0.209 | 0.202 | 0.168 | 0.173 | 0.146 | 0.154 | 0.131 |
| 29 | 0.372 | 0.300 | 0.248 | 0.203 | 0.196 | 0.164 | 0.168 | 0.142 | 0.150 | 0.127 |
| 30 | 0.363 | 0.293 | 0.241 | 0.198 | 0.191 | 0.159 | 0.164 | 0.138 | 0.145 | 0.124 |
| 31 | 0.355 | 0.286 | 0.235 | 0.193 | 0.186 | 0.155 | 0.159 | 0.134 | 0.141 | 0.120 |
| 32 | 0.347 | 0.280 | 0.229 | 0.188 | 0.181 | 0.151 | 0.155 | 0.131 | 0.138 | 0.117 |
| 33 | 0.339 | 0.273 | 0.224 | 0.184 | 0.177 | 0.147 | 0.151 | 0.127 | 0.134 | 0.114 |
| 34 | 0.332 | 0.267 | 0.218 | 0.179 | 0.172 | 0.144 | 0.147 | 0.124 | 0.131 | 0.111 |
| 35 | 0.325 | 0.262 | 0.213 | 0.175 | 0.168 | 0.140 | 0.144 | 0.121 | 0.127 | 0.108 |
| 36 | 0.318 | 0.256 | 0.208 | 0.172 | 0.165 | 0.137 | 0.140 | 0.118 | 0.124 | 0.106 |
| 37 | 0.312 | 0.251 | 0.204 | 0.168 | 0.161 | 0.134 | 0.137 | 0.116 | 0.121 | 0.103 |
| 38 | 0.306 | 0.246 | 0.200 | 0.164 | 0.157 | 0.131 | 0.134 | 0.113 | 0.119 | 0.101 |
| 39 | 0.300 | 0.242 | 0.196 | 0.161 | 0.154 | 0.129 | 0.131 | 0.111 | 0.116 | 0.099 |
| 40 | 0.294 | 0.237 | 0.192 | 0.158 | 0.151 | 0.128 | 0.128 | 0.108 | 0.114 | 0.097 |

5.3.1.2.2 检验步骤

按以下步骤进行检验：

a) 检验假设：新法与原法无显著性差别($\mu=\mu_0$)

b) 随机配对，排序列表。见表10。

表9 各计算公式适用领域

| 名　　称 | 公　　式 | 适用领域 |
|---|---|---|
| 成对数据的比较(见5.3.1.2) | $t=\frac{\lvert\overline{d}-0\rvert}{S/\sqrt{n}}$ | 两个实验室、检测人员、分析方法间的分析结果比对 |
| 两样本均值比较(见5.3.1.3) | $t=\frac{\lvert\overline{X}_1-\overline{X}_2\rvert-d}{S_{\overline{X}_1-\overline{X}_2}}$ | 同一方法不同样品，或同一样品不同方法比对；贮存条件等的对比 |
| 样本均值与总体均值比较(见5.3.1.4) | $t=\frac{\lvert\overline{X}-\mu_0\rvert}{S/\sqrt{n}}$ | 方法、仪器准确度检验，回收率检验 |

表10 新法与原法测定结果

| 序　号 | 原　法 $w_m/10^{-6}$ | 新　法 $w_m/10^{-6}$ | $d$ | $d^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 4.43 | 4.50 | −0.07 | 0.004 9 |
| 2 | 4.02 | 4.27 | −0.25 | 0.062 5 |
| 3 | 4.63 | 4.53 | 0.10 | 0.010 0 |
| 4 | 4.58 | 4.30 | 0.28 | 0.078 4 |
| 5 | 4.11 | 4.21 | −0.10 | 0.010 0 |
| 6 | 4.21 | 4.10 | 0.11 | 0.012 1 |
| 7 | 4.50 | 4.31 | 0.19 | 0.036 1 |
| 8 | 4.30 | 4.52 | −0.22 | 0.048 4 |
| 9 | 4.57 | 4.12 | 0.45 | 0.202 5 |
| $n=9$ | | | $\Sigma d=0.49$ | $\Sigma d^2=0.465$ |

c) 按式(14)、式(15)和式(16)计算统计量

$$\overline{d}=\frac{\Sigma d}{n}=\frac{0.49}{9}=0.054\ 4 \quad \cdots\cdots (14)$$

$$S=\sqrt{\frac{\Sigma d^2-\frac{(\Sigma d)^2}{n}}{n-1}}=\sqrt{\frac{0.465-\frac{(0.49)^2}{9}}{8}}=0.234 \quad \cdots\cdots (15)$$

$$t=\frac{\lvert\overline{d}\rvert}{S/\sqrt{n}}=\frac{0.054\ 4}{0.078\ 0}=0.697 \quad \cdots\cdots (16)$$

d) 自由度$\gamma=n-1=8$，查$t$值表(表22)$P(2)$，$t(0.05,8)=2.31$。

e) 判定：$0.697<2.31$，$t<t_\alpha$，两个方法差异不显著，接受检验假设($\mu=\mu_0$)。

5.3.1.3 两样本均值的比较

两个样本的测定次数($n$)可以不相同。

5.3.1.3.1 计算公式：

按式(17)、式(18)和式(19)计算如下：

a) 合并标准差$S$

$$S=\sqrt{\frac{\Sigma X_1^2-\frac{(\Sigma X_1)^2}{n_1}+\Sigma X_2^2-\frac{(\Sigma X_2)^2}{n_2}}{n_1+n_2-2}} \quad \cdots\cdots (17)$$

b) 两样本均值标准误差 $S_{\overline{X}_1-\overline{X}_2}$

$$S_{\overline{X}_1-\overline{X}_2}=\frac{S}{\sqrt{\frac{n_1n_2}{n_1+n_2}}} \quad \cdots\cdots (18)$$

c) 计算统计量 $t$

$$t=\frac{|\overline{X}_1-\overline{X}_2|}{S_{\overline{X}_1-\overline{X}_2}} \quad \cdots\cdots (19)$$

示例 10：

同一样品采用甲，乙两种消解方法，甲法测定 8 次($n_1$)，乙法测定 6 次($n_2$)，分别测得两组均值如表 11。问两种消解方法，有无显著性差别。

5.3.1.3.2 步骤：

比较步骤如下：

a) 检验假设：差异不显著($\mu=\mu_0$)；

b) 分别按式(20)、式(21)和式(22)计算统计量 $S$、$S_{\overline{X}_1\ \overline{X}_2}$ 和 $t$；

合并标准差

$$S=\sqrt{\frac{\Sigma X_1^2-\frac{(\Sigma X_1)^2}{n_1}+\Sigma X_2^2-\frac{(\Sigma X_2)^2}{n_2}}{n_1+n_2-2}} \quad \cdots\cdots (20)$$

$$S=\sqrt{\frac{144.96-\frac{33.58^2}{8}+35.79-\frac{14.39^2}{6}}{8+6-2}}=0.66$$

标准误差

$$S_{\overline{X}_1-\overline{X}_2}=\frac{S}{\sqrt{\frac{n_1n_2}{n_1+n_2}}}=\frac{0.66}{\sqrt{\frac{8\times6}{8+6}}}=0.36 \quad \cdots\cdots (21)$$

$$t=\frac{|\overline{X}_1-\overline{X}_2|}{S_{\overline{X}_1-\overline{X}_2}}=\frac{4.20-2.40}{0.36}=5.00 \quad \cdots\cdots (22)$$

c) 查 $t$ 值表 $P(2)$(表 22)，得自由度 $\gamma=n_1+n_2-2=12$；$t_{\alpha(0.05,12)}=2.18$；$t_{\alpha(0.01,12)}=3.06$

d) 判定：$5.00>3.06$，$t>t_{\alpha(0.01)}$，两者差异显著，拒绝接受检验假设。

**表 11 两组测定值**

单位为毫克每升

| $X_1$ | $X_1^2$ | $X_2$ | $X_2^2$ |
|---|---|---|---|
| 4.30 | 18.490 0 | 2.32 | 5.382 4 |
| 4.37 | 19.096 9 | 2.34 | 5.475 6 |
| 3.69 | 13.616 1 | 1.97 | 3.880 9 |
| 3.01 | 9.060 1 | 1.79 | 3.204 1 |
| 4.01 | 16.080 1 | 2.87 | 8.236 9 |
| 4.81 | 23.136 1 | 3.10 | 9.610 0 |
| 3.86 | 14.899 6 | | |
| 5.53 | 30.580 9 | | |
| $\Sigma X_1=33.58$<br>$\overline{X}_1=4.20$<br>$n_1=8$ | $\Sigma X_1^2=144.96$ | $\Sigma X_2=14.39$<br>$\overline{X}_2=2.40$<br>$n_2=6$ | $\Sigma X_2^2=35.79$ |

#### 5.3.1.4 样本均值与总体均值比较

本方法适用于测定总体均值为已知的标准物质，用以验证分析方法等。按式(23)计算统计量标准差 $S$，按式(24)计算标准误差 $S_{\bar{X}}$，按式(25)计算 $t$ 值。

$$S=\sqrt{\frac{\Sigma(X_i-\bar{X})^2}{n-1}} \quad \cdots\cdots (23)$$

$$S_{\bar{X}}=\frac{S}{\sqrt{n}} \quad \cdots\cdots (24)$$

$$t=\frac{\bar{X}-\mu_0}{S/\sqrt{n}} \quad \cdots\cdots (25)$$

示例 11：

某一标准物质中含镉的保证值 $w_m$ 为 $12.24\times10^{-6}$，选用分析方法 B 共重复测定 8 次，结果列于表 12。问分析方法 B 的测定结果与保证值有无显著差别。

显著差别检验步骤如下：

a) 检验假设：$\bar{X}=\mu_0$（双侧）

表 12 B 法测定结果

| 序 号 | $X_i$ | $X_i^2$ |
|---|---|---|
| 1 | 12.24 | 149.817 |
| 2 | 11.48 | 131.790 |
| 3 | 12.15 | 147.622 |
| 4 | 12.40 | 153.760 |
| 5 | 12.71 | 161.544 |
| 6 | 11.56 | 133.633 |
| 7 | 12.34 | 152.275 |
| 8 | 11.93 | 142.324 |
| | $\Sigma X_i=96.81$<br>$\bar{X}=12.10$ | $\Sigma X_i^2=1\ 172.8$ |

b) 统计量计算

标准差 $S=\sqrt{\frac{1\ 172.8-96.81^2/8}{7}}=0.42$

标准误差 $S_{\bar{X}}=\frac{S}{\sqrt{n}}=\frac{0.42}{\sqrt{8}}=0.148$

$t$ 值 $t=\frac{|\bar{X}-\mu_0|}{S_{\bar{X}}}=\frac{|12.10-12.24|}{0.148}=0.946$

c) 查 $t$ 值表 $P(2)$ $t_{\alpha(0.05,7)}=2.365$

d) 统计推断 $0.946<2.36$，$t<t_{0.05}$

e) 接受检验假设：用 B 法所测结果与保证值无显著差异。

示例 12：

回收率 $P$ 的检验：向海水样品中添加一定量标准物质，加标形成的浓度为 3.98 mg/L。用 B 方法对此加标样品重复测定 10 次，测定结果列表 13。问方法 B 的回收率是否与 100% 的回收率无显著性差异。

显著性差异检验步骤如下：

a) 检验假设：$\mu\leqslant100\%$，$\mu_0=3.98$ mg/L。

b) 统计量计算

$$RSD = \frac{S}{\overline{X}} \times 100\% = \frac{0.226}{3.858} \times 100\% = 5.9\%$$

$$\text{回收率 } P = \frac{\overline{X}}{\mu_0} \times 100\% = \frac{3.858}{3.980} \times 100\% = 96.93\%$$

$$t = \frac{|\overline{P} - \mu|}{RSD/\sqrt{n}} = \frac{|96.93\% - 100\%|}{5.9\%/\sqrt{10}} = 1.65$$

c) 查 $t$ 值表 $P(1)$ $\quad t_{\alpha(0.05,9)} = 1.83$

d) 统计推断 $\quad 1.65 < 1.83, t < t_{\alpha(0.05)}$

接受检验假设，B 法的回收率与 100%无显著差异。

### 5.3.2 $F$ 检验法

$F$ 检验常用于两组数据是否具有相同的精密度或方差的齐性检验，即检验在不同的分析条件下(不同的时间，空间，人员，设备，方法以及不同的反应条件等)所得两组数据样本是否来自一个方差为 $\sigma^2$ 的总体。例如用于进行 $t$ 检验之前预测总体方差是否相等的检验，只有两方差相等时方可进行 $t$ 检验。

进行 $F$ 检验时，首先分别按式(26)和式(27)计算两组数据的样本方差：

$$S_1^2 = \frac{\Sigma(X_1 - \overline{X}_1)^2}{n-1} \quad \cdots\cdots (26)$$

$$S_2^2 = \frac{\Sigma(X_2 - \overline{X}_2)^2}{n-1} \quad \cdots\cdots (27)$$

再以两个方差中较大者为分子，较小者为分母，按式(28)计算两个方差的比值作为统计量—$F$ 值：

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (S_1^2 \geqslant S_2^2) \quad \cdots\cdots (28)$$

对于显著性水平 $\alpha$，$S_1^2$ 和 $S_2^2$ 属于同一总体方差 $\sigma^2$ 的无偏估计这一假设的拒绝域为：

$$\frac{S_1^2}{S_2^2} > F_{(\alpha, v_1, v_2)};$$

示例 13：

分别用 $X_1$ 型和 $X_2$ 型测汞仪，共测同一海水外控样。$X_1$ 型测 8 次($n_1 = 8$)，$X_2$ 型测 6 次($n_2 = 6$)，测得汞的浓度值列表 14，检验两种仪器在 $\alpha = 0.10$ 时的精密度是否相等。

**表 13 回收率测定结果**

单位为毫克每升

| 序 号 | $X_i$ | $X_i^2$ |
|---|---|---|
| 1 | 4.12 | 16.974 |
| 2 | 3.65 | 13.322 |
| 3 | 3.79 | 14.364 |
| 4 | 4.16 | 17.305 |
| 5 | 3.60 | 12.960 |
| 6 | 4.07 | 16.564 |
| 7 | 3.69 | 13.616 |
| 8 | 4.10 | 16.810 |
| 9 | 3.73 | 13.912 |
| 10 | 3.67 | 13.468 |
| | $\Sigma X_i = 38.58$<br>$\overline{X} = 3.858$ | $\Sigma X_i^2 = 149.3$<br>$S = 0.266$ |

表 14 汞浓度测定值

单位为毫克每升

| 序　号 | $X_1$ | $X_2$ |
|---|---|---|
| 1 | 2.43 | 2.81 |
| 2 | 2.36 | 2.86 |
| 3 | 2.45 | 2.53 |
| 4 | 2.64 | 2.33 |
| 5 | 2.35 | 2.65 |
| 6 | 2.38 | 2.58 |
| 7 | 2.61 | |
| 8 | 2.41 | |
| | $\overline{X}_1=2.454$<br>$S_1^2=0.012\ 4$ | $\overline{X}_2=2.627$<br>$S_2^2=0.037\ 6$ |

检验步骤如下：

a) 统计假设：两种型号测汞仪所得结果的精密度相同；

b) 计算统计量：

$$S_1^2=\frac{\Sigma(X_1-\overline{X}_1)^2}{n-1}=\frac{0.086\ 59}{8-1}=0.012\ 4$$

$$S_2^2=\frac{\Sigma(X_2-\overline{X}_2)^2}{n-1}=\frac{0.188\ 1}{6-1}=0.037\ 6$$

$$F=\frac{S_2^2}{S_1^2}=\frac{0.037\ 6}{0.012\ 4}=3.03$$

c) 查表 15 或表 16 中的 $F$ 值(当显著性水平 $P=0.05$ 时查表 15；显著性水平 $P=0.01$ 时查表 16)，较大均方为 $S_2^2$，其自由度 $\gamma=6-1=5$；较小均方为 $S_1^2$，其自由度 $\gamma=8-1=7$。$F_{0.05(5,7)}=3.97$；

d) 统计推断　$3.03<3.97$，$F<F_{0.05(5,7)}$，接受检验假设：两种型号测汞仪所测结果的精密度相等。

## 6 实验室内部分析质量控制

### 6.1 分析方法验证

本标准多数方法经过多家验证，已给出检出限，精密度，准确度等具体指标。但各指标常因分析条件的改变而变化，而且用于验证的标准物质代表范围有限，当遇有特殊组分的样品，测定可能会受干扰。为此每个实验室或分析人员在使用各方法和遇有特殊样品时，都应进行方法验证，并做出肯定的评价，方可用于样品测定。

#### 6.1.1 校准曲线的统计检验

本标准中的分析方法多数为间接的相对测定，即被测定物的含量与已知浓度的标准系列进行比对而求得。这种比对又常常是通过中间信号转换而实现的。为此，被测物的量(自变量 $X$)与信号(因变量 $Y$)两个变量必须密切相关。反映二者相关程度的系数 $\gamma$，当浓度点为 4 个～6 个时，不应小于 0.98，通常为 0.99。

表 15　$F$ 值(显著性水平 $P=0.05$)

| $\gamma_2$ | $\gamma_1$(较大均方的自由度) | | | | | | | | | | | | | | | $\gamma_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | |
| 1 | 161 | 200 | 216 | 225 | 230 | 234 | 237 | 239 | 241 | 242 | 244 | 245 | 246 | 247 | 248 | 1 |
| 2 | 18.5 | 19.0 | 19.2 | 19.2 | 19.3 | 19.3 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 2 |
| 3 | 10.1 | 9.55 | 9.28 | 9.12 | 9.01 | 8.94 | 8.89 | 8.85 | 8.81 | 8.79 | 8.74 | 8.71 | 8.69 | 8.67 | 8.66 | 3 |
| 4 | 7.71 | 6.94 | 6.59 | 6.39 | 6.26 | 6.16 | 6.09 | 6.04 | 6.00 | 5.96 | 5.91 | 5.87 | 5.84 | 5.82 | 5.80 | 4 |
| 5 | 6.61 | 5.79 | 5.41 | 5.19 | 5.05 | 4.95 | 4.88 | 4.82 | 4.77 | 4.74 | 4.68 | 4.64 | 4.60 | 4.58 | 4.56 | 5 |
| 6 | 5.99 | 5.14 | 4.76 | 4.53 | 4.39 | 4.28 | 4.21 | 4.15 | 4.10 | 4.06 | 4.00 | 3.96 | 3.92 | 3.90 | 3.87 | 6 |
| 7 | 5.59 | 4.74 | 4.35 | 4.12 | 3.97 | 3.87 | 3.79 | 3.73 | 3.68 | 3.64 | 3.57 | 3.53 | 3.49 | 3.47 | 3.44 | 7 |
| 8 | 5.32 | 4.46 | 4.07 | 3.84 | 3.69 | 3.58 | 3.50 | 3.44 | 3.39 | 3.35 | 3.28 | 3.24 | 3.20 | 3.17 | 3.15 | 8 |
| 9 | 5.12 | 4.26 | 3.86 | 3.63 | 3.48 | 3.37 | 3.29 | 3.23 | 3.18 | 3.14 | 3.07 | 3.03 | 2.99 | 2.96 | 2.94 | 9 |
| 10 | 4.95 | 4.10 | 3.71 | 3.48 | 3.33 | 3.22 | 3.14 | 3.07 | 3.02 | 2.98 | 2.91 | 2.86 | 2.83 | 2.80 | 2.77 | 10 |
| 11 | 4.84 | 3.98 | 3.59 | 3.36 | 3.20 | 3.09 | 3.01 | 2.95 | 2.90 | 2.85 | 2.79 | 2.74 | 2.70 | 2.67 | 2.65 | 11 |
| 12 | 4.75 | 3.89 | 3.49 | 3.26 | 3.11 | 3.00 | 2.91 | 2.85 | 2.80 | 2.75 | 2.69 | 2.64 | 2.60 | 2.57 | 2.54 | 12 |
| 13 | 4.67 | 3.81 | 3.41 | 3.18 | 3.03 | 2.92 | 2.83 | 2.77 | 2.71 | 2.67 | 2.60 | 2.55 | 2.51 | 2.48 | 2.46 | 13 |
| 14 | 4.60 | 3.74 | 3.34 | 3.11 | 2.96 | 2.85 | 2.76 | 2.70 | 2.65 | 2.60 | 2.53 | 2.48 | 2.44 | 2.41 | 2.39 | 14 |
| 15 | 4.54 | 3.68 | 3.29 | 3.06 | 2.90 | 2.79 | 2.71 | 2.64 | 2.59 | 2.54 | 2.48 | 2.42 | 2.38 | 2.35 | 2.33 | 15 |
| 16 | 4.49 | 3.63 | 3.24 | 3.01 | 2.85 | 2.74 | 2.66 | 2.59 | 2.54 | 2.49 | 2.42 | 2.37 | 2.33 | 2.30 | 2.28 | 16 |
| 17 | 4.45 | 3.59 | 3.20 | 2.96 | 2.81 | 2.70 | 2.61 | 2.55 | 2.49 | 2.45 | 2.38 | 2.33 | 2.29 | 2.26 | 2.23 | 17 |
| 18 | 4.41 | 3.55 | 3.16 | 2.93 | 2.77 | 2.66 | 2.58 | 2.51 | 2.46 | 2.41 | 2.34 | 2.29 | 2.25 | 2.22 | 2.19 | 18 |
| 19 | 4.38 | 3.52 | 3.13 | 3.90 | 2.74 | 2.63 | 2.54 | 2.48 | 2.42 | 2.38 | 2.31 | 2.26 | 2.21 | 2.18 | 2.16 | 19 |
| 20 | 4.35 | 3.49 | 3.10 | 3.87 | 2.71 | 2.60 | 2.51 | 2.45 | 2.39 | 2.35 | 2.28 | 2.22 | 2.18 | 2.15 | 2.12 | 20 |

表 16　$F$ 值(显著性水平 $P=0.01$)

| $\gamma_2$ | $\gamma_1$(较大均方的自由度) | | | | | | | | | | | | | | | $\gamma_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | |
| 1 | 4 052 | 5 000 | 5 403 | 5 625 | 5 764 | 5 859 | 5 928 | 5 981 | 6 022 | 6 056 | 6 106 | 6 142 | 6 169 | 6 190 | 6 209 | 1 |
| 2 | 98.5 | 99.0 | 99.2 | 99.3 | 99.3 | 99.4 | 99.4 | 99.4 | 99.4 | 99.4 | 99.4 | 99.4 | 99.4 | 99.4 | 99.4 | 2 |
| 3 | 34.1 | 30.8 | 29.5 | 28.7 | 28.2 | 27.9 | 27.7 | 27.5 | 27.3 | 27.2 | 27.1 | 26.9 | 26.8 | 26.8 | 26.7 | 3 |
| 4 | 21.2 | 18.0 | 16.7 | 16.0 | 15.5 | 15.2 | 15.0 | 14.8 | 14.7 | 14.5 | 14.4 | 14.2 | 14.2 | 14.1 | 14.0 | 4 |
| 5 | 16.3 | 13.3 | 12.1 | 11.4 | 11.0 | 10.7 | 10.5 | 10.3 | 10.2 | 10.1 | 9.89 | 9.77 | 9.68 | 9.61 | 9.55 | 5 |
| 6 | 13.7 | 10.9 | 9.78 | 9.15 | 8.75 | 8.47 | 8.26 | 8.10 | 7.98 | 7.87 | 7.72 | 7.60 | 7.52 | 7.45 | 7.40 | 6 |
| 7 | 12.2 | 9.55 | 8.45 | 7.85 | 7.46 | 7.19 | 6.99 | 6.84 | 6.72 | 6.62 | 6.47 | 6.36 | 6.27 | 6.21 | 6.16 | 7 |
| 8 | 11.3 | 8.65 | 7.59 | 7.01 | 6.63 | 6.37 | 6.18 | 6.03 | 5.91 | 5.81 | 5.67 | 5.56 | 5.48 | 5.41 | 5.36 | 8 |
| 9 | 10.6 | 8.02 | 6.99 | 6.42 | 6.06 | 5.80 | 5.61 | 5.47 | 5.35 | 5.26 | 5.11 | 5.00 | 4.92 | 4.86 | 4.81 | 9 |
| 10 | 10.0 | 7.56 | 6.55 | 5.99 | 5.64 | 5.39 | 5.20 | 5.06 | 4.94 | 4.85 | 4.71 | 4.60 | 4.52 | 4.46 | 4.41 | 10 |
| 11 | 9.65 | 7.21 | 6.22 | 5.67 | 5.32 | 5.07 | 4.89 | 4.74 | 4.63 | 4.54 | 4.40 | 4.29 | 4.21 | 4.15 | 4.10 | 11 |
| 12 | 9.33 | 6.93 | 5.95 | 5.41 | 5.06 | 4.82 | 4.64 | 4.50 | 4.39 | 4.30 | 4.16 | 4.05 | 3.97 | 3.91 | 3.86 | 12 |
| 13 | 9.07 | 6.70 | 5.74 | 5.21 | 4.86 | 4.62 | 4.44 | 4.30 | 4.19 | 4.10 | 3.96 | 3.86 | 3.78 | 3.71 | 3.66 | 13 |
| 14 | 8.86 | 6.51 | 5.56 | 5.04 | 4.70 | 4.46 | 4.23 | 4.14 | 4.03 | 3.94 | 3.80 | 3.70 | 3.62 | 3.56 | 3.51 | 14 |
| 15 | 8.68 | 6.36 | 5.42 | 4.89 | 4.56 | 4.32 | 4.14 | 4.00 | 3.89 | 3.80 | 3.67 | 3.56 | 3.49 | 3.42 | 3.37 | 15 |
| 16 | 8.53 | 6.23 | 5.29 | 4.77 | 4.44 | 4.20 | 4.03 | 3.89 | 3.78 | 3.69 | 3.55 | 3.45 | 3.37 | 3.31 | 3.26 | 16 |
| 17 | 8.40 | 6.11 | 5.18 | 4.67 | 4.34 | 4.10 | 3.93 | 3.79 | 3.68 | 3.59 | 3.46 | 3.35 | 3.27 | 3.21 | 3.16 | 17 |
| 18 | 8.29 | 6.01 | 5.09 | 4.58 | 4.25 | 4.10 | 3.81 | 3.71 | 3.60 | 3.51 | 3.37 | 3.27 | 3.19 | 3.13 | 3.08 | 18 |
| 19 | 8.18 | 5.93 | 5.01 | 4.50 | 4.17 | 3.94 | 3.77 | 3.68 | 3.52 | 3.43 | 3.30 | 3.19 | 3.12 | 3.05 | 3.00 | 19 |
| 20 | 8.10 | 5.85 | 4.94 | 4.43 | 4.10 | 3.87 | 3.70 | 3.56 | 3.46 | 3.37 | 3.23 | 3.13 | 3.05 | 2.99 | 2.94 | 20 |

校准曲线包括标准曲线和工作曲线两种类型。

工作曲线是指标准系列的制备步骤与样品的处理步骤完全一致的条件下产生的，它是综合容纳了分析全过程的一切影响因素而形成的终裁线。它更能反映分析条件，操作水平，分析方法本身的真实状况。

若以验证分析方法为目的，必须按工作曲线的程序制备标准系列。用于样品测定的校准曲线则按原方法中规定实施。

标准曲线是指标准系列制备步骤较之样品的分析步骤有所省略，因而零浓度信号值 $A_0$ 与分析空白信号值 $A_b$ 可能不相等($A_0 \neq A_b$)。此时必须分别扣除各自的空白值后计算统计量，绘制校准曲线和查读曲线计算含量或浓度。

#### 6.1.1.1 标准系列的制备与测定

标准系列的制备与测定按以下步骤进行：

——在精密度较差的浓度段，适当增加点数；

——标准系列中最小浓度 $c_1$ 最好选在检出限附近；

——用于光度法的参比液，以纯溶剂(包括水)调零点更稳定，能减小低浓度段的读数误差，操作步骤如下：

a) 将制备好的标准系列(与样品分析步骤完全相同)各点，由低向高逐个移入已校正的测定池中，依次测其信号值 $Y_i$ 记入 $Y_i$ 栏内。

b) 按表 17 所列数据，分别按式(29)～式(33)计算相关系数 $r$、截距 $a$、斜率 $b$、残差 $d_i$、剩余标准差 $S_Y$ 等各统计量。

$$b=\frac{S_{XY}}{S_{XX}} \quad \cdots\cdots (29)$$

$$a=\overline{Y}-b\overline{X} \quad \cdots\cdots (30)$$

$$r=\frac{S_{XY}}{\sqrt{S_{XX}\cdot S_{YY}}} \quad \cdots\cdots (31)$$

$$d_i=Y_i-(a+bX_i) \quad \cdots\cdots (32)$$

$$S_Y=\sqrt{\frac{(1-r^2)S_{YY}}{n-2}}\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}d_i^2}{n-2}} \quad \cdots\cdots (33)$$

#### 6.1.1.2 回归直线的统计检验

##### 6.1.1.2.1 标准系列各点测定值的检验

若相关系数 $r$ 低于规定值或怀疑某一偏离较大的浓度点是否为异常值，按式(34)计算容许值：

$$M=\frac{|d_i|}{S_Y} \quad \cdots\cdots (34)$$

式中：

$M$——检验浓度点是否为异常值的容许值；

$d_i$——残差；

$S_Y$——剩余标准差。

容许值通常为 1.5；若>1.5 须补测该浓度点，直到满意。

##### 6.1.1.2.2 检验直线是否通过原点

理想的回归直线，截距 $a=0$，曲线通过原点；由于存在难以控制的随机因素，多数直线在表现上 $a\neq 0$，不通过原点。遇此情况则要按统计程序检验其是否通过原点($a_0=0$)。检验步骤：

a) 计算统计量

$$t=\frac{a-a_0}{S_Y\sqrt{\frac{1}{N}+\frac{\overline{X}^2}{S_{XX}}}}=\frac{0.001\ 7-0}{0.002\ 8\times\sqrt{\frac{1}{7}+\frac{0.450^2}{0.795\ 0}}}=0.962\ 9$$

b) 查 $t$ 值表 $P$ (2)，$t_{a(0.05,n-2)}=2.571$；

c) 判定：$0.962\ 9<2.571$，$t<t_{a(0.05,n-2)}$，$a=a_0$。曲线通过原点。

6.1.1.3 校准曲线的绘制

在重复性较好的测定中，各数据对的坐标点能很好地落在一条直线上，此时可直观地将各坐标点连线，绘成校准曲线图。

当重复性较差时，各数据对的坐标点散落在直线两侧，此时画直线的任意性很大，对此则要按上述线性回归进行直线拟合。并按线性回归方程式 $Y=a+bX$，分别计算跟零浓度 $X_0$、平均浓度 $\overline{X}$ 相对应的信号值 $a$ 和 $\overline{Y}$。以浓度 $X$ 为横坐标，信号值 $Y$(吸光值)为纵坐标，$X_0$ 对 $a$，$\overline{X}$ 对 $\overline{Y}$，将两个数据对点入相应的坐标点。通过两点画出直线，此即校准曲线(见图 1)。超出曲线范围的测定值不得任意外推。以下为绘制校准曲线应注意的事项：

a) 选定坐标纸两个变量分度值时，要考虑两变量有效数字位数；

b) 两变量的整数值落在格的粗线上。并使曲线图占满坐标纸；

c) 合理做法是标准系列溶液与样品同步测定，同时绘制校准曲线；若分析条件和方法本身比较稳定，曲线最多延用一周，并须每天加测空白和两个浓度点的标准溶液以核对曲线。核对的吸光值应落入该浓度回归直线坐标点 $Y_i$ 的置信区间：

$$Y_i\pm VB_Y=Y_i\pm S_Y t\sqrt{\frac{1}{N}+\frac{1}{n}+\frac{(Y_i-\overline{Y})^2}{b^2\Sigma(X_i-\overline{X})^2}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (35)$$

式中：

$Y_i$——$a+bX_i$；

$n$——重复测定次数；

$N$——浓度点数目；

$t$——$t$ 值表中临界值，$(N-2,P_1)$；

$S_Y$——剩余标准差。

示例 1(以图 1 为例)：

加测校准点为 $C_5$

$$Y_i=0.001\ 7+0.876\ 0\times 0.600=0.527\ 3$$

测得 $Y_i=0.520$(已扣除空白 $A_0$)。

置信区间为：

$$0.527\ 3\pm 0.002\ 8\times 2.571\times\sqrt{\frac{1}{7}+1+\frac{(0.520-0.396)^2}{0.876\ 0^2\times 0.795\ 0}}=0.527\ 3\pm 0.007\ 8$$

即 0.519～0.535

判定：$Y_i=0.520$ 已落入置信区间。

加测的各校准点(包括空白 $A_0$)若全部或两个点未落入置信区间，则须重新测定标准系列，绘制新曲线。

表 17　校准曲线记录、统计表

| 系列号 | $C_0$ | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ | $C_6$ | $C_7$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 浓度值 $X_i$ | 0 | 0.050 | 0.100 | 0.200 | 0.400 | 0.600 | 0.800 | 1.000 | $\Sigma X_i=3.150$ |
| 信号值 $Y'_i$ | 0.025($A_0$) | 0.070 | 0.112 | 0.206 | 0.378 | 0.550 | 0.725 | 0.905 | |
| $Y_i=Y'_i-A_0$ | | 0.045 | 0.087 | 0.181 | 0.353 | 0.525 | 0.700 | 0.880 | $\Sigma Y_i=2.771$ |
| $X_i^2$ | | 0.002 5 | 0.010 0 | 0.040 0 | 0.160 0 | 0.360 0 | 0.640 0 | 1.000 0 | $\Sigma X_i^2=2.212\ 5$ |
| $Y_i^2$ | | 0.002 0 | 0.007 6 | 0.032 8 | 0.124 6 | 0.275 6 | 0.490 0 | 0.774 4 | $\Sigma Y_i^2=1.707\ 0$ |
| $X_iY_i$ | | 0.002 2 | 0.008 7 | 0.036 2 | 0.141 2 | 0.315 0 | 0.560 0 | 0.880 0 | $\Sigma X_iY_i=1.943\ 4$ |
| $\overline{X}$ | $=(1/7)\Sigma X_i=(1/7)\times 3.150$ | | | | | | | | $=0.450$ |
| $\overline{Y}$ | $-(1/7)\Sigma Y_i=(1/7)\times 2.771$ | | | | | | | | $=0.396$ |
| $S_{XX}$ | $=\Sigma X_i^2-(\Sigma X_i)^2/7=2.212-3.150^2/7$ | | | | | | | | $=0.795\ 0$ |
| $S_{YY}$ | $=\Sigma Y_i^2-(\Sigma Y_i)^2/7=1.707-2.771^2/7$ | | | | | | | | $=0.610\ 1$ |
| $S_{XY}$ | $=\Sigma X_i\ Y_i-(\Sigma X_i)(\Sigma Y_i)/7=1.943-3.150\times 2.771/7$ | | | | | | | | $=0.696\ 4$ |
| 残差$\lvert d_i\rvert=\lvert Y_i-(a+bX_i)\rvert$ | 0.000 5 | 0.002 3 | 0.004 1 | 0.000 9 | 0.002 2 | 0.002 4 | 0.002 4 | | |
| 剩余标准差 | $S_Y=[(S_{YY}-bS_{XY})/(n-2)]^{1/2}=\{[(1-r^2)S_{YY}]/(n-2)\}^{1/2}$ $=[(1-0.999\ 97^2)\times 0.610\ 1/5]^{1/2}$ | | | | | | | | $=0.002\ 8$ |
| $\lvert d_i\rvert/S_Y$ | 0.165 3 | 0.801 8 | 1.463 9 | 0.333 2 | 0.797 4 | 0.866 4 | 0.834 0 | | $<1.5$,无离群值 |
| | $a=\overline{Y}-b\overline{X}$ $=0.001\ 7$ | | $b=S_{XY}/S_{XX}$ $=0.876\ 0$ | | $r=S_{XY}/\sqrt{S_{XX}S_{YY}}$ $=0.999\ 97$ | | | | |

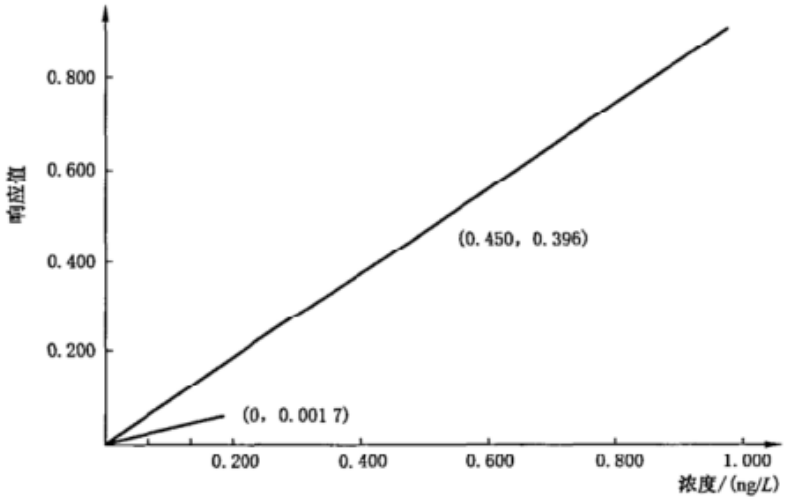



图 1　校准曲线

### 6.1.2　检出限的估算

检出限估算步骤如下：

a)　检出限 $X_N$ 按式(36)估算：

$$X_N=2\sqrt{2}t\gamma S_{wb} \quad \cdots\cdots (36)$$

式中：

$t$——临界值($\alpha=0.05$)；

$\gamma$——批内自由度，等于 $m(n-1)$；

$S_{wb}$——空白平行测定批内标准偏差。

海水测定的检出限也可参照附录 A 的方法来估算。

b) 气相色谱分析的最小检测量，指检测器恰能产生与噪声相区别的响应信号时，所需进入色谱柱的物质的最小量。一般认为恰能分辨的响应信号最小量应为噪声的两倍。

c) 离子选择电极法的检出限规定为：当校正曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线的交点所对应的浓度值。

6.1.3 精密度、准确度的验证

验证步骤如下：

a) 向天然样品中加入已知其含量的标准物质，加标后的浓度或含量应比原浓度高 0.5 倍～2 倍；

b) 测定表 18 类别栏内空白、标准物、天然样品、天然样品加标共四组。每组测平行双样，连续测定 3 批($m$)；

c) 将测定结果换算为浓度并计算 $RD$、$RSD$；

d) 分别按式(37)、式(38)和式(39)计算表 18 中各统计量：

相对偏差 $RD$，数值以%表示：

$$RD=\frac{|X_1-X_2|}{X_1+X_2}\times 100 \quad \cdots\cdots (37)$$

相对标准偏差 $RSD$，数值以%表示：

$$RSD=\frac{\left[\sum_{i=1}^{n}(X_i-\overline{X})^2\right]^{\frac{1}{2}}}{\frac{n-1}{\overline{X}}}\times 100 \quad \cdots\cdots (38)$$

e) 统计检验

回收率 $P$，数值以%表示

$$P=\frac{c_i-c_0}{c_s}\times 100 \quad \cdots\cdots (39)$$

式中：

$c_i$——天然样品加标测定值；

$c_0$——天然样品原有值；

$c_s$——标准加入值。

表 18 精密度、准确度验证记录

| 类别 | | $m_1$ | $m_2$ | $m_3$ | $\overline{RD}$ | $RSD$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 空白 | $X_1$ | | | | | |
| | $X_2$ | | | | | |
| | $RD$ | | | | | |
| 标准物 | $X_1$ | | | | | |
| | $X_2$ | | | | | |
| | $RD$ | | | | | |
| 天然样品 | $X_1$ | | | | | |
| | $X_2$ | | | | | |
| | $RD$ | | | | | |
| 天然样品加标 | $X_1$ | | | | | |
| | $X_2$ | | | | | |
| | $RD$ | | | | | |

平均回收率不应小于或大于表 2 的规定值。

平均相对偏差$\overline{RD}$不应超出表 1 的给定值。沉积物分析按 GB 17378.5—2007 中表 2 的给定值，生物分析按 GB 17378.6—2007 中表 2 的给定值。

相对标准偏差 $RSD$，应与原方法给定值接近。

### 6.2 内控样的配制与应用

内控样是为了自我控制分析质量而配制的人工合成样或已定值的天然标准参考物。要求在测定环境样品的同时，加测占环境样品总份数 10%～20%的内控样。

内控样的质量要求：含量准确、组分均匀、性质稳定，并与环境样品组成相近。

用于海水中某些测项的内控样，可选经过定值的清洁海水加标制备人工合成样。可加入多种成分，以适应多项目的需要。但要考虑：

a) 各组分的比例应与环境样品相似；

b) 各组分的稳定性相近；

c) 各组分所需贮存条件相同；

d) 各组分浓度应与环境样品相近；当溶质含量极微时，浓度稳定性较差，可先配成较高浓度溶液，临用时稀释；

e) 一次配制足够六个月的用量，稳定期应与此相适应；

f) 贮存中注意室温、光线、微生物影响。尤其在频繁的取用中要特别提防来自环境和器具的沾污。

### 6.3 分析质量控制图

#### 6.3.1 内控样的测定及数据积累

分析质量控制图是根据内控样的实测数据绘制的，内控样的测定及数据积累应满足以下条件：

a) 测定内控样的分析方法、分析条件与测定环境样品时完全一致；

b) 严禁给内控样以“特殊待遇”；

c) 每批测定至少是双样平行($n=2$)；

d) 考虑到时间变化的影响，每天只测定 1～2 批($m$)内控样，经过 10 d～20 d 积累 10 对～20 对数据。

#### 6.3.2 计算统计量

至少积累 10 对($m$ 批)数据，分别按式(40)～式(44)计算总平均值 $\overline{\overline{X}}$、标准差 $s$、双样极差 $R_i$、平均极差 $\overline{R}$、双样平均值 $\overline{X}$，供绘制均数($\overline{X}$)控制图和均数极差($\overline{X}-R$)控制图。

$$\overline{X}_i = \frac{X_i + X'_i}{2} \quad \cdots\cdots (40)$$

$$\overline{\overline{X}}_i = \frac{\sum_{i=1}^{m} \overline{X}_i}{m} \quad \cdots\cdots (41)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} (X_i - \overline{\overline{X}})^2}{mn-1}} \quad \cdots\cdots (42)$$

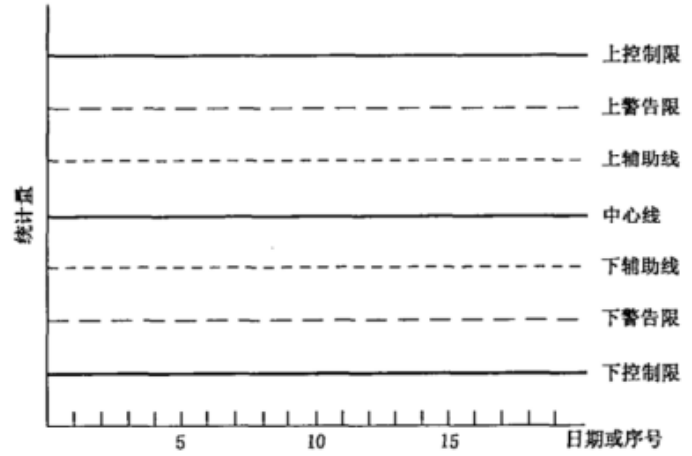
$$R_i = | X_i - X'_i | \quad \cdots\cdots (43)$$

$$\overline{R} = \frac{\sum_{i=1}^{m} R_i}{m} \quad \cdots\cdots (44)$$

#### 6.3.3 绘制控制图

以下为控制图的基本组成及绘制要求：

a) 图 2 为控制图的基本组成，图 3 为均数控制($\overline{\overline{X}}$)图基本组成；




预期值——图中的中心线；

目标值——上、下警告限之间的区域；

实测值的可接受范围——上、下控制限之间的区域；

辅助线——在中心线两侧与上、下警告限之间各一半处。

图 2 控制图的基本组成

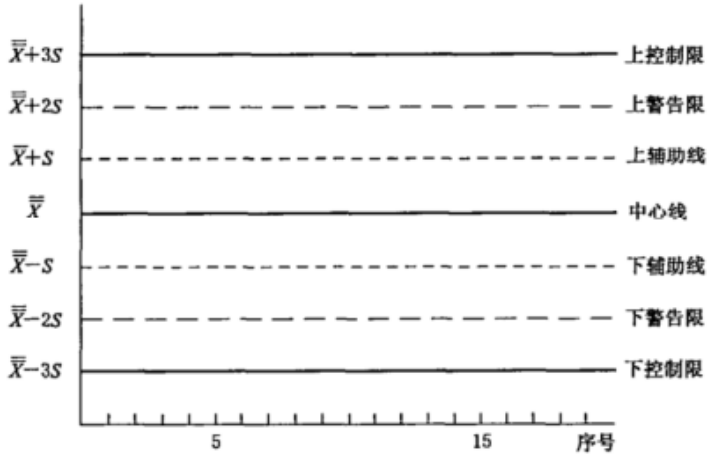



图 3 均数控制($\overline{\overline{X}}$)图基本组成

b) 控制图的绘制：根据内控样测试数据的统计量 $\overline{\overline{X}}$、$S$、$\overline{R}_i$ 值和内控样各次测定结果绘制均数($\overline{\overline{X}}$)控制图、均数-极差控制图。

6.3.3.1 均数控制图($\overline{\overline{X}}$ 图)的绘制

用表 19 中内控样单次($X_i$、$X'_i$)测定结果，以图 4 为例计算 $\overline{\overline{X}}$ 控制图组成线(限)，并给出应用于实际工作的 $\overline{\overline{X}}$ 图 5。

$$\overline{\overline{X}}=0.500, S=0.012 (m\times n=40)$$

中心线为 $\overline{\overline{X}}=0.500$；

上下辅助线，位于中心线与上、下警告限之间的一半处($\overline{\overline{X}}+S$)；

上警告限为 $\overline{\overline{X}}+2S=0.500+2\times0.012=0.524$；

下警告限为 $\overline{\overline{X}}-2S=0.500-2\times0.012=0.476$；

上控制限为 $\overline{\overline{X}}+3S=0.500+3\times0.012=0.536$；

下控制限为 $\overline{\overline{X}}-3S=0.500-3\times0.012=0.464$。

将积累的内控样单次测定结果，依次点入与之相对应的日期(或顺序)点位上。如果有超出上、下控

制限的数据，剔除后重新计算统计量并要求落在辅助线以内的数据不少于50%。

控制图在实际应用当中还应继续积累内控样的数据。如以20个数据为一单元则每增一个单元重新计算统计量 $\overline{X}$、$S$，不断调整控制限水平位置，提高数据质量，直至中心线和控制限基本稳定。

**表19 测定结果**

| 测定序号 | 测定结果 | | 平均 $\overline{X}_i$ | 极差 $R$ |
|---|---|---|---|---|
| | $X_i$ | $X'_i$ | | |
| 1 | 0.501 | 0.491 | 0.496 | 0.010 |
| 2 | 0.490 | 0.490 | 0.490 | 0.000 |
| 3 | 0.479 | 0.482 | 0.480 | 0.003 |
| 4 | 0.520 | 0.512 | 0.516 | 0.008 |
| 5 | 0.500 | 0.490 | 0.495 | 0.010 |
| 6 | 0.510 | 0.488 | 0.499 | 0.022 |
| 7 | 0.505 | 0.500 | 0.502 | 0.005 |
| 8 | 0.475 | 0.493 | 0.484 | 0.018 |
| 9 | 0.500 | 0.515 | 0.508 | 0.015 |
| 10 | 0.498 | 0.501 | 0.500 | 0.003 |
| 11 | 0.523 | 0.516 | 0.520 | 0.007 |
| 12 | 0.500 | 0.512 | 0.506 | 0.012 |
| 13 | 0.513 | 0.503 | 0.508 | 0.010 |
| 14 | 0.512 | 0.497 | 0.504 | 0.015 |
| 15 | 0.502 | 0.500 | 0.501 | 0.002 |
| 16 | 0.506 | 0.510 | 0.508 | 0.004 |
| 17 | 0.485 | 0.503 | 0.494 | 0.018 |
| 18 | 0.484 | 0.487 | 0.486 | 0.003 |
| 19 | 0.512 | 0.495 | 0.504 | 0.017 |
| 20 | 0.509 | 0.500 | 0.504 | 0.009 |

计算结果：$\Sigma\overline{X}_i=10.005$；$\Sigma R=0.191$；$\overline{R}\cong0.010$

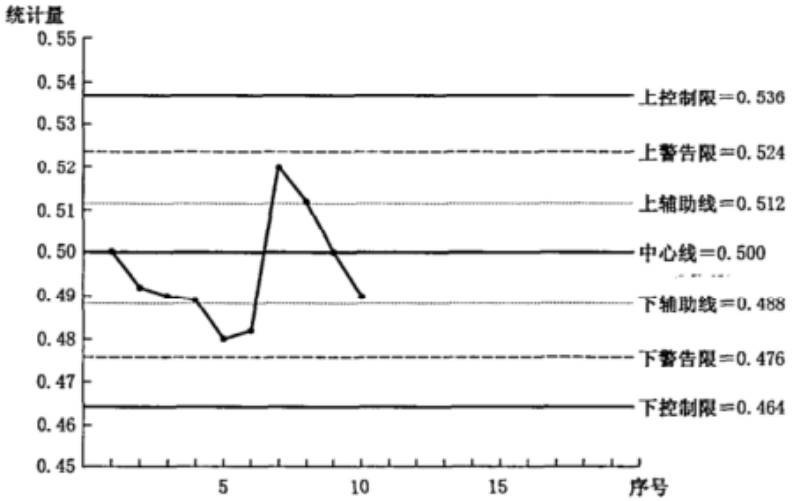



**图4 均数控制($\overline{X}$)图实例**

#### 6.3.3.2 均数-极差控制图($\overline{X}$-$R$ 图)的绘制

绘制 $\overline{X}$-$R$ 图除了引用内控样测定数据及其统计量之外，尚须加、减 $A_2$、$D_3$、$D_4$ 等因数，这些因数是根据重复测定次数 $n$ 给定的计算值，从表 20 查得。$\overline{X}$-$R$ 图由均数控制图和极差控制图两个部分组成：

表 20 控制图系数表(每次测 $n$ 个平行样)

| $n$ | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_2$ | 1.88 | 1.02 | 0.73 | 0.58 | 0.48 | 0.42 | 0.37 |
| $D_3$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.076 | 0.136 |
| $D_4$ | 3.27 | 2.58 | 2.28 | 2.12 | 2.00 | 1.92 | 1.86 |

示例 2：

用表 19 中数据，以图 5 为例计算 $\overline{X}$-$R$ 控制图的组成线(限)，并给出应用于实际工作的 $\overline{X}$-$R$ 控制图 6。

$$\overline{\overline{X}}=\frac{10.005}{20}=0.500$$

$$\overline{R}=\frac{0.191}{20}=0.009\ 6=0.010$$

a) 均数控制图部分

中心线 $\overline{\overline{X}}=0.500$；

上辅助线 $\overline{\overline{X}}+\frac{1}{3}A_2\overline{R}=0.500+0.006=0.506$；

下辅助线 $\overline{\overline{X}}-\frac{1}{3}A_2\overline{R}=0.500-0.006=0.494$；

上警告线 $\overline{\overline{X}}+\frac{2}{3}A_2\overline{R}=0.500+\frac{2}{3}\times1.88\times0.009\ 6=0.512$；

下警告线 $\overline{\overline{X}}-\frac{2}{3}A_2\overline{R}=0.500-\frac{2}{3}\times1.88\times0.009\ 6=0.488$；

上控制限 $\overline{\overline{X}}+A_2\overline{R}=0.500+1.88\times0.009\ 6=0.518$；

下控制限 $\overline{\overline{X}}-A_2\overline{R}=0.500-1.88\times0.009\ 6=0.482$；

b) 极差控制图部分

中心线 $\overline{R}=0.009\ 6=0.010$；

上辅助线 $\overline{R}+\frac{1}{3}(D_4\overline{R}-\overline{R})=0.009\ 6+\frac{1}{3}(3.27\times0.009\ 6-0.009\ 6)=0.016\ 9$；

上警告限 $\overline{R}+\frac{2}{3}(D_4\overline{R}-\overline{R})=0.009\ 6+\frac{2}{3}(3.27\times0.009\ 6-0.009\ 6)=0.024\ 1$；

上控制限 $D_4\overline{R}=3.27\times0.009\ 6=0.031\ 4$；

下控制限 $D_3\overline{R}=0\times0.009\ 6=0$。

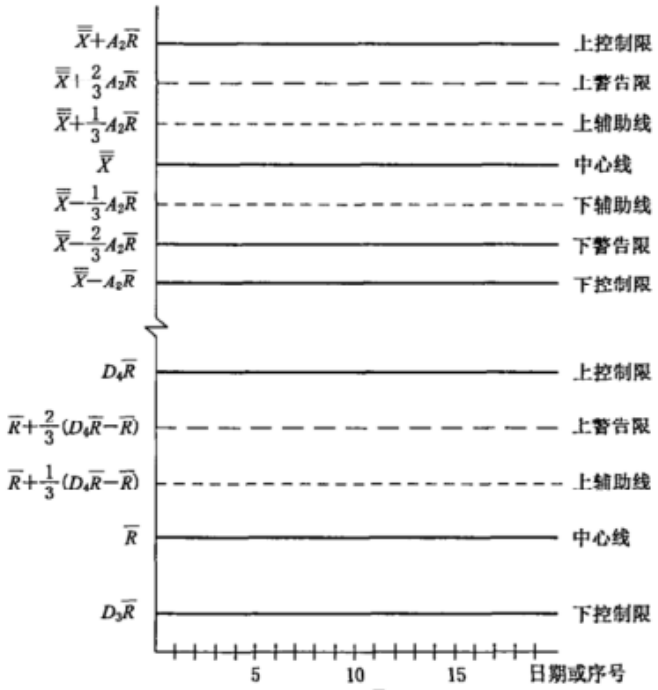



图 5　均数-极差控制($\overline{X}$-$R$)图基本组成

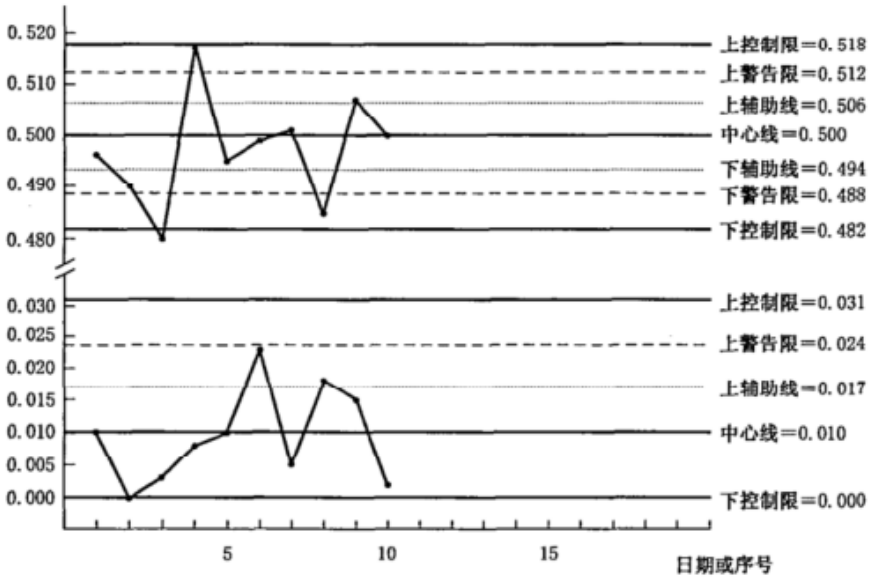



图 6　均数-极差控制($\overline{X}$-$R$)图实例

极差 $\overline{R}$ 越小越好，故极差控制图勿须设下警告限，但有下控制限，即当 $R$ 值稳步下降，逐次变小以至于 $R<D_3\overline{R}$ 而越出下控制限时，表明精密度有所提高，原 $R$ 图部分已失去作用。此时应采用新的 $R$ 值，重新计算平均极差 $\overline{R}$，改绘 $\overline{X}$-$R$ 图中极差图部分。

使用 $\overline{X}$-$R$ 图时，只要二者之一超出控制限，属于失控，应查明原因，重新测定。

#### 6.3.3.3　准确度控制图($\overline{P}$ 图)的绘制

绘制准确度控制图所依据的回收率 $P$ 及其标准偏差 $S_P$，来自一组(至少 20 个)内控样(包括环境样品加标)测定值的统计量。环境样品加标，即向已经定值或未经定值的环境样品中加入已知量的标准物质。加标量应与本底值相近。若加标后总浓度仍低于测定下限，可加标到该限值，但不能超过本底值三

倍且亦不能超过校准曲线的测量范围。

低浓度段加标回收率波动很大，若采用基体组分与环境样品相似的标准物质(如沉积物)作内控样，则比较稳定且计算方便：

$$P_i=\frac{c_i}{c_\mu}\times 100 \quad \cdots\cdots (45)$$

式中：

$P_i$——回收率，%；

$c_i$——测定值，单位为毫克每升(mg/L)；

$c_\mu$——已知值，单位为毫克每升(mg/L)。

采用加标的环境样品作内控样，适用于多种浓度(极低者例外)的加标回收率测定。

$\overline{P}$ 图组成线的计算：

至少收集 20 个可以是不同浓度的加标环境样品的测定数据，计算统计量：

a) 按式(46)计算各次测定值的回收率 $P_i$，数值以%表示

$$P_i=\frac{c_i-c_0}{c_s}\times 100 \quad \cdots\cdots (46)$$

式中：

$c_0$——环境样品本底值，单位为毫克每升(mg/L)；

$c_s$——加入标准量，单位为毫克每升(mg/L)；

$c_i$——测定值，单位为毫克每升(mg/L)。

b) 按式(47)计算平均回收率 $\overline{P}$，数值以%表示

$$\overline{P}=\frac{\sum_{i=1}^{n}P_i}{n} \quad \cdots\cdots (47)$$

c) 按式(48)计算回收率标准差 $S_P$

$$S_P=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}P_i^2-\frac{1}{n}(\Sigma P_i)^2}{n-1}} \quad \cdots\cdots (48)$$

式中：

$S_P$——回收率标准差；

d) $\overline{P}$ 图各组成线计算

中心线 $\overline{P}$

上控制限 $\overline{P}+3S_P$

下控制限 $\overline{P}-3S_P$

示例 14：

准确度控制图($\overline{P}$ 图)的组成与绘制实用举例

在 10 d 内共积累 23 个不同浓度的测定数据于表 21 中，按上列公式计算 $\overline{P}$ 图各组成线及绘 $\overline{P}$ 图。

$$\overline{P}=\frac{2\,310}{23}=100.4$$

$$S_P=\sqrt{\frac{234\,074-(2\,310)^2/23}{22}}=9.70 \qquad \text{中心线} \quad \overline{P}=100.4$$

表 21　活性磷酸盐测定数据表

| 编　号 | 已知值/(mg/L) | 测定值/(mg/L) | 回收率 $P_i$/% | $P_i^2$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.34 | 0.33 | 97 | 9 409 |
| 2 | 0.34 | 0.34 | 100 | 10 000 |
| 3 | 0.40 | 0.40 | 100 | 10 000 |
| 4 | 0.49 | 0.49 | 100 | 10 000 |
| 5 | 0.49 | 0.49 | 100 | 10 000 |
| 6 | 0.49 | 0.63 | 129 | 16 641 |
| 7 | 0.50 | 0.47 | 94 | 8 836 |
| 8 | 0.50 | 0.53 | 106 | 11 236 |
| 9 | 0.50 | 0.56 | 112 | 12 544 |
| 10 | 0.52 | 0.65 | 113 | 12 769 |
| 11 | 0.66 | 0.70 | 106 | 11 236 |
| 12 | 0.66 | 0.60 | 91 | 8 281 |
| 13 | 0.67 | 0.65 | 97 | 9 409 |
| 14 | 0.68 | 0.65 | 96 | 9 216 |
| 15 | 0.83 | 0.80 | 96 | 9 216 |
| 16 | 0.98 | 0.75 | 77 | 5 929 |
| 17 | 1.3 | 1.2 | 92 | 8 464 |
| 18 | 1.3 | 1.3 | 100 | 10 000 |
| 19 | 1.6 | 1.7 | 106 | 11 236 |
| 20 | 2.3 | 2.3 | 100 | 10 000 |
| 21 | 2.3 | 2.4 | 104 | 10 816 |
| 22 | 3.3 | 3.3 | 100 | 10 000 |
| 23 | 4.9 | 4.6 | 94 | 8 836 |

计算结果：$\Sigma P_i=2\ 310$　　$\Sigma P_i^2=234\ 074$

上控制限　$\overline{P}+3P_s=100.4+3\times9.70=129.5$；　下控制限　$\overline{P}-3P_s=100.4-3\times9.70=71.3$

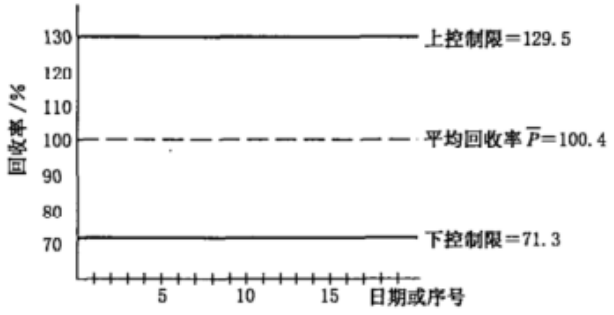



图 7　回收率控制图

### 6.3.4　控制图的使用

在测定环境样品的同时，加测至少一对内控样品，将测定结果及其统计量分别点入控制图中，根据该数值落点位置判定该批环境样品测定结果的精密度或准确度是否在统计控制之中。判定标准：

a）　落点在中心线附近上、下警告限之间，分析质量正常，测定结果可信；

b）　落点在上、下警告限之外，但仍在上、下控制限之间，提示分析质量变劣，有趋于失控倾向，应进行初步检查；

c）　若落点在上、下控制限之外，表明测定过程失去控制，该批测定数据不可信，应立即查明原因，予以纠正并重新测定。

表 22 $t$ 值表

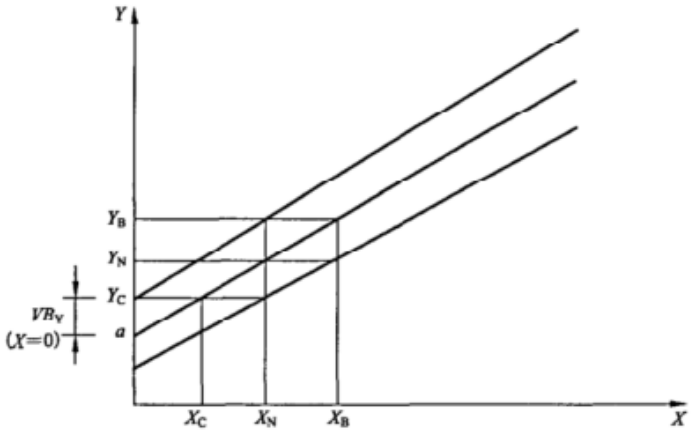
| $\gamma$ | $P(2)$:<br>$P(1)$: | 0.50<br>0.25 | 0.20<br>0.10 | 0.10<br>0.05 | 0.05<br>0.025 | 0.02<br>0.01 | 0.01<br>0.005 | 0.005<br>0.002 5 | 0.002<br>0.001 | 0.001<br>0.000 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | 1.000 | 3.078 | 6.314 | 12.706 | 31.821 | 63.657 | 127.321 | 318.309 | 636.619 |
| 2 | | 0.816 | 1.886 | 2.920 | 4.303 | 6.965 | 9.925 | 14.089 | 22.327 | 31.599 |
| 3 | | 0.765 | 1.638 | 2.353 | 3.182 | 4.541 | 5.841 | 7.453 | 10.210 | 12.924 |
| 4 | | 0.741 | 1.533 | 2.132 | 2.776 | 3.747 | 4.604 | 5.598 | 7.173 | 8.610 |
| 5 | | 0.727 | 1.476 | 2.015 | 2.571 | 3.365 | 4.032 | 4.773 | 5.893 | 6.869 |
| 6 | | 0.718 | 1.440 | 1.943 | 2.447 | 3.143 | 3.707 | 4.317 | 5.208 | 5.959 |
| 7 | | 0.711 | 1.415 | 1.895 | 2.365 | 2.998 | 3.499 | 4.029 | 4.785 | 5.408 |
| 8 | | 0.706 | 1.397 | 1.860 | 2.306 | 2.896 | 3.355 | 3.833 | 4.501 | 5.041 |
| 9 | | 0.703 | 1.383 | 1.833 | 2.262 | 2.821 | 3.250 | 3.690 | 4.297 | 4.781 |
| 10 | | 0.700 | 1.372 | 1.812 | 2.228 | 2.764 | 3.169 | 3.581 | 4.144 | 4.587 |
| 11 | | 0.697 | 1.363 | 1.796 | 2.201 | 2.718 | 3.106 | 3.497 | 4.025 | 4.437 |
| 12 | | 0.695 | 1.356 | 1.782 | 2.179 | 2.681 | 3.055 | 3.423 | 3.930 | 4.318 |
| 13 | | 0.694 | 1.350 | 1.771 | 2.160 | 2.650 | 3.012 | 3.372 | 3.852 | 4.221 |
| 14 | | 0.692 | 1.345 | 1.761 | 2.145 | 2.624 | 2.977 | 3.326 | 3.737 | 4.140 |
| 15 | | 0.691 | 1.341 | 1.753 | 2.131 | 2.602 | 2.947 | 3.286 | 3.733 | 4.079 |
| 16 | | 0.690 | 1.337 | 1.746 | 2.120 | 2.583 | 2.921 | 3.252 | 3.686 | 4.015 |
| 17 | | 0.689 | 1.333 | 1.740 | 2.110 | 2.507 | 2.898 | 3.222 | 3.646 | 3.965 |
| 18 | | 0.688 | 1.330 | 1.734 | 2.101 | 2.552 | 2.878 | 3.197 | 3.610 | 3.922 |
| 19 | | 0.688 | 1.328 | 1.729 | 2.093 | 2.539 | 2.861 | 3.174 | 3.579 | 3.883 |
| 20 | | 0.687 | 1.325 | 1.725 | 2.086 | 2.528 | 2.845 | 3.153 | 3.552 | 3.850 |
| 21 | | 0.686 | 1.323 | 1.721 | 2.080 | 2.518 | 2.831 | 3.135 | 3.527 | 3.819 |
| 22 | | 0.686 | 1.321 | 1.717 | 2.074 | 2.508 | 2.819 | 3.119 | 3.505 | 3.792 |
| 23 | | 0.685 | 1.319 | 1.714 | 2.069 | 2.500 | 2.807 | 3.104 | 3.485 | 3.768 |
| 24 | | 0.685 | 1.318 | 1.711 | 2.064 | 2.492 | 2.797 | 3.091 | 3.467 | 3.745 |
| 25 | | 0.684 | 1.316 | 1.708 | 2.060 | 2.485 | 2.787 | 3.078 | 3.450 | 3.725 |
| 26 | | 0.684 | 1.315 | 1.706 | 2.056 | 2.479 | 2.779 | 3.067 | 3.435 | 3.707 |
| 27 | | 0.684 | 1.314 | 1.703 | 2.052 | 2.473 | 2.771 | 3.057 | 3.421 | 3.690 |
| 28 | | 0.683 | 1.313 | 1.701 | 2.048 | 2.467 | 2.763 | 3.047 | 3.408 | 3.674 |
| 29 | | 0.683 | 1.311 | 1.699 | 2.045 | 2.462 | 2.756 | 3.038 | 3.396 | 3.659 |
| 30 | | 0.683 | 1.310 | 1.697 | 2.042 | 2.457 | 2.750 | 3.030 | 3.385 | 3.646 |
| 31 | | 0.682 | 1.309 | 1.696 | 2.040 | 2.453 | 2.744 | 3.022 | 3.375 | 3.633 |
| 32 | | 0.682 | 1.309 | 1.694 | 2.037 | 2.449 | 2.738 | 3.015 | 3.365 | 3.622 |
| 33 | | 0.682 | 1.308 | 1.692 | 2.035 | 2.445 | 2.733 | 3.003 | 3.356 | 3.611 |
| 34 | | 0.682 | 1.307 | 1.691 | 2.032 | 2.441 | 2.728 | 3.002 | 3.348 | 3.601 |
| 35 | | 0.682 | 1.306 | 1.690 | 2.030 | 2.438 | 2.724 | 2.996 | 3.340 | 3.591 |
| 36 | | 0.681 | 1.306 | 1.688 | 2.028 | 2.434 | 2.719 | 2.990 | 3.333 | 3.582 |
| 37 | | 0.681 | 1.305 | 1.687 | 2.026 | 2.431 | 2.715 | 2.985 | 3.326 | 3.574 |
| 38 | | 0.681 | 1.304 | 1.686 | 2.024 | 2.429 | 2.712 | 2.980 | 3.319 | 3.566 |
| 39 | | 0.681 | 1.304 | 1.685 | 2.023 | 2.426 | 2.708 | 2.976 | 3.313 | 3.563 |
| 40 | | 0.681 | 1.303 | 1.684 | 2.021 | 2.423 | 2.704 | 2.971 | 3.307 | 3.551 |
| 50 | | 0.679 | 1.299 | 1.676 | 2.009 | 2.403 | 2.678 | 2.937 | 3.261 | 3.496 |
| 60 | | 0.679 | 1.296 | 1.671 | 2.000 | 2.390 | 2.660 | 2.915 | 3.232 | 3.460 |
| 70 | | 0.678 | 1.294 | 1.667 | 1.994 | 2.381 | 2.648 | 2.899 | 3.211 | 3.435 |
| 80 | | 0.678 | 1.292 | 1.664 | 1.990 | 2.374 | 2.639 | 2.887 | 3.195 | 3.416 |
| 90 | | 0.677 | 1.291 | 1.662 | 1.987 | 2.368 | 2.632 | 2.878 | 3.183 | 3.402 |
| 100 | | 0.677 | 1.290 | 1.660 | 1.984 | 2.364 | 2.626 | 2.871 | 3.174 | 3.390 |
| 200 | | 0.676 | 1.286 | 1.653 | 1.972 | 2.345 | 2.601 | 2.839 | 3.131 | 3.340 |
| 500 | | 0.675 | 1.283 | 1.648 | 1.965 | 2.334 | 2.586 | 2.820 | 3.107 | 3.310 |
| 1 000 | | 0.675 | 1.282 | 1.646 | 1.962 | 2.330 | 2.581 | 2.813 | 3.098 | 3.300 |
| ∞ | | 0.674 5 | 1.281 0 | 1.644 9 | 1.960 0 | 2.326 3 | 2.575 8 | 3.807 0 | 3.090 2 | 3.290 5 |

注：$P(2)$是双侧的概率，$P(1)$是单侧的概率，$\gamma$是自由度。

# 附 录 A
（资料性附录）
海水分析空白上限、检出限、测定下限的估算

## A.1 校准曲线估算法

水质分析的空白上限 $X_C$、检出限 $X_N$、测定下限 $X_B$（见图 A.1）应用下面方法估算：




设：$a$——校准曲线的截距；

$b$——校准曲线的斜率；

$S_Y$——剩余标准差；

$t$——$t$ 值表中的临界值。

图 A.1

$VB_X$——表示在横坐标上任何一个浓度点 $X_i$（包括零浓度）的不确定度。横坐标上任何一个浓度点 $X_i$ 的置信区间为：

$$X_i \pm VB_X$$

当浓度为 0，截距 $a$ 的不确定度为 $VB_Y$，$a$ 的置信上限值为：

$$Y_C = a + VB_Y + a + S_Y t \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(0-\overline{X})^2}{\sum_{i=1}^{n}(X_i-\overline{X})^2}}, (X=0); \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (A.1)$$

式中：

$X_i$——横坐标上任何一个浓度点的测定值；

$a$——校准曲线的截距；

$VB_Y$—随机统计变量；

$S_Y$——剩余标准差；

$t$——临界值。

零浓度（空白 $X_0$）的置信区间 $X_C = VB_X$，$(X=0)$

检出限

$$X_C = \frac{Y_C - a}{b} = \frac{S_Y t}{b} \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(0-\overline{X})^2}{\sum_{i=1}^{n}(X_i-\overline{X})^2}}, (Y=Y_C); \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (A.2)$$

式中：

$X_C$——检出限；

$X_i$——横坐标上任何一个浓度点的测定值；

$a$——校准曲线的截距；

$b$——校准曲线的斜率；

$S_Y$——剩余标准差；

$t$——临界值。

$Y_N$ 是与检出限 $X_N$ 相对应的信号值，又是计算 $X_B$ 的辅助值：

$$Y_N = a + 2VB_Y$$

$$= a + 2S_Y t\sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(X_C - \overline{X})^2}{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}}, (X = X_C); \quad \cdots\cdots (A.3)$$

式中：

$X_i$——横坐标上任何一个浓度点的测定值；

$a$——校准曲线的截距；

$VB_Y$——随机统计变量；

$S_Y$——剩余标准差；

$t$——临界值。

测定下限

$$X_B = X_N + VB_X$$

$$= \frac{Y_N - a}{b} + \frac{S_Y t}{b}\sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(Y_N - \overline{Y})^2}{b^2\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}}, (Y = Y_N); \quad \cdots\cdots (A.4)$$

式中：

$X_B$——测定下限；

$X_N$——检出限；

$a$——校准曲线的截距；

$b$——校准曲线的斜率；

$VB_X$——随机统计变量；

$S_Y$——剩余标准差；

$t$——临界值。

利用上述公式，根据特定校准曲线的截距 $a$，斜率 $b$，剩余标准差 $S_Y$ 及随机统计变量 $VB_X$ 计算出来的 $X_C$，$X_N$，$X_B$ 三项指标，反映了在给定(校准曲线)条件下分析方法达到水平与数据质量，满足了在报送检测结果时，同时报送检出限的要求。他们随校准曲线的参数(条件)变化而变化，因而仅仅是个参考值，并不代表一种分析方法所能达到的最佳值。

测定限 $X_B$ 之上的校准曲线区域是最佳工作段。超出校准曲线范围的测定值不能保证其统计学上的可靠性。

样品测定值在 $X_N$ 与 $X_B$ 之间时，可以给出定量结果，但应注明 $X_B$ 值，在超痕量分析中，样品测定值大于空白上限，小于检出限(即在 $X_C$～$X_N$ 之间)时也应报告，但应注明 $X_N$ 值。

## A.2 空白标准差测定法

a) 检出限按下式估算：

$$X_N = 2\sqrt{2}t\gamma S_{wb} \quad \cdots\cdots (A.5)$$

式中：

$X_N$——检出限；

$t$——$t$ 值表中临界值($a$=0.05)；

$\gamma$——批内自由度，等于 $m(n-1)$；

$m$——重复测定的批数；

$n$——平行测定的次数；

$S_{wb}$——空白平行测定批内标准偏差。

b) 气相谱分析的最小检测量，指检测器恰能产生与噪声相区别的响应信号时，所需进入色谱柱的物质的最小量。一般认为恰能分辨的响应信号最小量应为噪声的两倍。

c) 离子选择电极法的检出限规定为：当校正曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线的交点为所对应的浓度值。