

## 检验检测名师点题 1——内容篇

### 第一部分 各章出题比例

第一章 考题占 2%~4%

第二章 考题占 26%~28%

第三章 考题占 30%

第四章 考题占 40%

### 第二部分 各章重点内容

#### 一 第一章 检验检测概述

出题重点在于概述与《基础知识》相异之处。

特别应掌握：

★检验依据的分类；

★现行的商检法及其实施条例的主要内容和作用

#### 二 第二章 相关理论知识

概率论与数理统计基本知识是出题重点，

★排列组合是必考内容，

★常见随机变量的分布可考知识点多，

★应该知道三大抽样分布。

标准化和计量学出题不多。

#### 三 第三章 抽样检验

★第一节 应掌握产品质量的概念、质量特性和质量特性值、质量指标

和质量指标的分类、质量检验。

★第二节 专业名词术语有二十多个，其中检验批（尤其注意掌握“一致条件”）、抽样方案、接收概率、生产方风险、使用方风险是重点强调的内容；其它的概念也需了解。

★第三节 应掌握抽样检验方案的基本概念、表示方法、分类；一次、二次、多次抽样方案的有缺点；书上所列举的实例要求掌握。

★第四节 建议作为知识性的了解，重点看抽样方法的举例。

★第五节 比较重要，出题数目不多，但会有题。

★第六节 抽样实施及注意事项对工作具有指导意义，存在出题可能性，尤其注意制样的原则。

#### **四 第四章 检测数据处理及检测质量控制**

★第一节是必考内容，重点复习有关概念、分类、表示方法；图4—1—1 准确度与精密度的关系往年常考；应掌握测量不确定度的概念、来源、评估过程。

★第二节 请重点复习有效数字的判读方法、修约规则、运算法则和正确运用。

★ 第三节 知道数据处理判定的四种方法，应掌握简单的运算，必须掌握例行分析结果的报告处理、平均值的置信区间、提高分析结果准确度的方法

★ 第四节 应掌握检测结果的质量控制图、控制图的使用及控制图中标准物质的使用。

## ★第五节 应知道实验室质量保证的要素。

# 第一章 概 述

进出口商品检验是指在国际贸易活动中，由商品检验机构对进出口商品的质量、数量、包装和有关安全、卫生指标等进行检验、鉴定，以确定其是否符合相关技术标准或合同规定的要求，通常简称商检工作，它是国际贸易活动的重要环节，对保证国际贸易的顺利进行和促进其发展起着重要作用。进出口商品检验根据其性质不同分为行政性质的法定检验和民事性质的委托检验，法定检验是各国为保护人类健康和安安全、保护动物或者植物的生命和健康、保护环境、防止欺诈行为、维护国家安全而采取的强制性措施；委托检验则是根据对外贸易关系人的委托，以独立第三方的身份提供检验服务。随着世界经济的飞速发展，进出口商品检验工作的地位得到日益巩固和提高。

## 第一节 进出口商品检验的起源与发展

### 二、中国进出口商品检验的起源和发展

《商检法》以及《商检法实施条例》是现今最重要的关于我国进出口商品检验工作的原则性法律文件，对进一步加强进出口商品检验把关，维护国家利益和信誉，促进外贸发展具有重大的作用。

新《商检法》以应对人世为切入点，根据 WTO 规则和我国人世承诺，对法律的立法目的、商检工作的指导原则、商检体制的构成、商检行为规范等作了重要修改。

新《商检法》的颁布施行是我国质量监督检验检疫法制建设的一个重要标志，它将对进一步加强进出口商品检验工作，规范进出口商品检验行为，保证进出口商品质量，维护社会公共利益和对外经济贸易健康发展，促进我国扩大对外开放战略的进一步实施发挥重要作用。

## 第五节 进出口商品检验依据和方法

### 一、进出口商品检验依据

我国进出口商品的检验依据根据其性质不同可分为法律依据、法规依据、部门规章依据、地方性法规和规章依据、国际公约依据、国际惯例依据和贸易合同依据等。

## 二、进出口商品检验方法

- (一)感官检验方法
- (二)物理检验方法
- (三)化学检验方法
- (四)仪器分析方法
- (五)生物检验方法

## 第二章 进出口商品检验相关理论知识

### 第一节 概率论与数理统计基本知识

#### 一、基础数学知识

##### (一)加法和乘法原理

##### 1. 加法原理

完成一件事有  $n$  类方法，第一类有  $m_1$  种方法，第二类有  $m_2$  种方法……第  $n$  类有  $m_n$  种方法，那么完成这件事共有  $N=m_1+m_2+\cdots+m_n$  种方法。

##### 2. 乘法原理

完成一件事要分  $n$  个步骤，第一步有  $m_1$  种方法，第二步有  $m_2$  种方法，……第  $n$  步有  $m_n$  种方法，那么完成该件事共有  $N=m_1 \cdot m_2 \cdots m_n$  种方法。

##### (二)排列和组合

##### 1. 排列

从  $m$  个不同的元素中，每次取出  $n(n \leq m)$  个不同元素，按照一定的序列组成一列，叫做选排列，用  $P_m^n$  来表示，计算公式如下：

$$P_m^n = m \cdot (m-1) \cdot (m-2) \cdots (m-n+1) = m! / (m-n)! \quad (2-1-1)$$

$$m! = m \cdot (m-1) \cdot (m-2) \cdots 1 \quad (2-1-2)$$

称为全排列。为使  $m=n$  时，选排列公式有意义，令  $0!=1$ 。

##### 2. 组合

从  $m$  个不同的元素中，每次取出  $n(n \leq m)$  个不同元素组成一组，叫做组合，用  $C_m^n$  来表示，其计算公式如下：

$$C_m^n = m! / (m-n)! n! \quad (2-1-3)$$

当  $m=n$  时， $C_m^n=1$ 。当  $n=0$  时， $C_m^0=1$

组合有两个重要性质：

$$(2-1-4)$$

$$C_m^n = C_m^{m-n}$$

(2-1-5)

$$C_{m+1}^n = C_m^n + C_{m-1}^n$$

## 二、概率论基本知识

(一) **随机事件**例如，多次抛掷同一枚均匀硬币，就会发现出现正、反面的次数大致相等。

### (二)随机事件的概率

#### 1. 概率的定义和性质

概率的统计定义， $P(A)=p$ 。

概率  $P(A)$ 具有如下的性质：

(1) 非负性： (2) 规范性：

#### 2. 条件概率与乘法公式

**【例 1】** 有 100 个球，其中铜球 60 个，铁球 40 个，铜球中红色的 40 个，白色的 20 个，铁球中红色的 25 个，白色的 15 个。已知抽到的一个球是红色的，问，它是铜球的概率是多少？

$P(A)$  = “抽到的是铜球的概率” = 60/100；  $P(B)$  = “抽到的是红球的概率” = 65/100

根据题意，在抽到的一个红球的条件下，这个球是铜球的概率为： $P(A / B) = 40/65$

从 100 个球中抽一个球，这个球既是铜球，又是红球的概率为： $P(AB) = 40/100$

根据此定义可导出概率的乘法公式，对于任何两个事件 A 与 B，有

$$P(AB) = P(A|B)P(B) = P(B|A)P(A) \quad (2-1-7)$$

其中  $P(A) > 0$ ， $P(B) > 0$

#### 3. 独立性和独立事件的概率

### (四)随机变量及其分布

离散型随机变量

连续型随机变量

随机变量的取值若可以一一列举，即  $\xi = X_1, X_2, \dots, X_k, \dots$ ，则称  $\xi$  为离散型随机变量。若随机变量表示的是某个地区的气温，或人的身高、体重、寿命等，它的取值是个实数，称此时的随机变量  $\xi$  为连续型随机变量。

由概率性质得离散型随机变量的分布律和分布函数有以下的性质：

$$a. p_k \geq 0 (k = 1, 2, L)$$

$$b. \sum_k p_k = 1 \text{ (即对所有 } k \text{ 求和)}$$

$$c. P(x_1 < \xi \leq x_2) = P(\xi \leq x_2) - P(\xi \leq x_1) = F(x_2) - F(x_1)$$

$f(x)$  为连续型随机变量  $\xi$  的概率密度。它有以下性质:

$$a. f(x) \geq 0$$

$$b. \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1$$

$$c. P(x_1 < \xi \leq x_2) = F(x_2) - F(x_1) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

$$d. P(\xi \geq b) = \int_b^{+\infty} f(x) dx$$

(2) 二项分布(记作  $\xi \sim \beta(n, p)$ )

**【例 2】:** 一批服装共有 100 件(N), 其中 5 件(D)为不合格品, 从这批服装中抽取样品进行检验, 每次抽取 1 件, 在抽取下一件之前, 均放回原来抽的样品, 共抽取 3 次。问:

- ① 三次中没有抽到不合格品的概率;
- ② 三次中抽到 1 件不合格品的概率;
- ③ 三次中抽到 2 件不合格品的概率;
- ④ 三次中抽到 3 件不合格品的概率。

答: 根据题意, 该批服装的不合格率  $p=0.05$ , 合格率  $q=1-p=1-0.05=0.95$ 。

① 三次中没有不合格品的概率为:

$$P(\xi=0) = (1-p)(1-p)(1-p) = C_3^0 p^0 (1-p)^3$$

② 三次中有一件不合格品的概率为:

A. (第一次抽到不合格品的概率):

$$P(A) = P \cdot (1-P) \cdot (1-P) = p(1-p)^2, \text{ 乘法原理}$$

B. (第二次抽到不合格品的概率):

$$P(B) = (1-P) \cdot P \cdot (1-P) = p(1-p)^2, \text{ 乘法原理}$$

C. (第三次抽到不合格品的概率):

$$P(C) = (1-P) \cdot (1-P) \cdot P = p(1-p)^2, \text{ 乘法原理}$$

因此:  $P(\xi=1) = P(A) + P(B) + P(C) = C_3^1 p^1 (1-p)^2$ , 加法原理。

③ 同上, 三次中抽到 2 件不合格品的概率为:  $P(\xi=2) = C_3^2 p^2 (1-p)^1$

④ 三次中抽到 3 件不合格品的概率为:  $P(\xi=3) = C_3^3 p^3 (1-p)^0$

本例推而广之, 一批货物中批不合格率为  $P$ , 合格率为  $1-p$ , 从中有放回的抽取  $n$  次样品(每次抽取一件样品)进行检验, 抽到  $k$  件不合格样品的概率为:

$$P(\xi=k) = C_n^k p^k (1-p)^{n-k} \quad (k=0, 1, 2, \dots, n) (0 < P < 1) \quad (2-1-8)$$

这就是二项分布。

### (3) 超几可分布

**【例 3】**一批服装共有 100 件，其中 5 件 (D) 为不合格品，从这批服装中一次性抽取 3 件样品，抽到  $d$  ( $d=0, 1, 2, 3$ ) 件不合格品的概率：

$$P(\xi=d) = C_5^d C_{100-5}^{3-d} / C_{100}^3$$

推而广之，如果有  $N$  件货物，其中有  $(D \leq N)$  件不合格品，抽取  $n$  件 ( $n \leq N$ ) 样品进行检验，抽到  $d$  件不合格品的概率为：

$$P(\xi=d) = C_D^d C_{N-D}^{n-d} / C_N^n \quad (2-1-9)$$

这就是超几何分布。

2. 连续型随机变量的分布：

(1) 均匀分布(记作  $\xi \sim V[a, b]$ )

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a}, & a \leq x \leq b \\ 0 & \end{cases} \quad (2-1-11)$$

(3) 正态分布( $\xi \sim N(\mu, \sigma)$ )

大量的随机变量都服从正态分布，如机械加工零件的误差、人的身高、射击时弹着点对目标的纵横偏差、某地区月降水量等等。

### 三、随机变量的数字特征

1. 随机变量的数学期望(均值)

设离散型随机变量  $\xi$  的分布律为：

$$P(\xi = x_k) = P_k (k=1, 2, \dots, n), \text{ 记 } \xi \text{ 的数学期望 } E\xi = \sum_{k=1}^n x_k P_k \quad (2-1-14)$$

设  $\xi$  为连续型的随机变量，其概率密度为  $f(x)$ ，则记其数学期望

$$E(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx \quad (2-1-15)$$

2. 方差

$P(\xi = x_k) = P_k (k=1, 2, \dots, n)$ ，记  $\xi$  的方差

$$D(\xi) = \sum_{k=1}^n (x_k - E\xi)^2 P_k \quad (2-1-16)$$

设  $\xi$  为连续型的随机变量，其概率密度为  $f(x)$ ，则记其方差

$$D(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - E\xi)^2 f(x) dx \quad (2-1-17)$$

表 2—1—1 常见分布的数学期望和方差如下表

分布	数学期望	方差
正态分布	$\mu$	$\sigma^2$

#### 四、数理统计基本知识

##### (一)总体与样本

在一个统计问题中，称研究对象的全体为总体，构成总体的每个成员称为个体。若关心的是研究对象的某个数量指标，那么将每个个体具有的数量指标  $x$  称为个体，总体就是某数量指标值  $x$  的全体(即一堆数)。统计学的主要任务就是确定(1)总体是什么分布?(2)这个总体(即分布)的均值、方差(或标准差)是多少?

样本

样本量，常用  $n$  表示。

满足下面两个条件的样本称为简单随机样本，简称随机样本。

(1)随机性

(2)独立性

随机样本  $x_1, x_2, \dots, x_n$  可以看做  $n$  个相互独立的、同分布的随机变量，每一个的分布与总体分布相同。

##### (二)统计量

样本来自总体，因此样本中包含了有关总体的丰富信息。但是不经加工的信息是零散的，为了把这些零散的信息集中起来反映总体的特征，需要对样本进行加工，图与表是对样加工的一种有效方法，另一种有效的办法就是构造样本的函数，不同的函数反映总体的不同的特征。不含未知参数的样本函数称为统计量。根据统计量的定义可以构造各种用途的统计量。下面介绍描述样本集中位置与样本分散程度两类常用统计量。

###### 1. 描述样本集中位置的统计量

对一组样本数据，可以用一些量表示它们的位置。这些量中，常用的有样本均值、样本中位数和样本众数

###### (1)样本均值

样本均值也称样本平均数，记为  $\bar{x}$ ，它是样本数据  $x_1, x_2, \dots, x_n$  的算术平均数：



$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-1-18)$$

样本均值是使用最广泛的反映数据集中位置的度量。它的计算比较简单，但缺点是它受极端值的影响比较大。

### (2) 样本中位数

样本中位数是表示数据集中位置的另一种重要的度量，用符号 **Me** 或  $x'$  表示。在确定样本中位数时，需要将所有样本数据按其数值大小从小到大重新排列成以下的有序样本：

$$X(1), X(2), \dots, X(n)$$

其中  $X(1)=X_{\min}$ ， $X(n)=X_{\max}$  分别是数据的最小值与最大值。

样本中位数定义为有序样本中位置居于中间的数值，与均值相比，中位数不受极端值的影响。因此在某些场合，中位数比均值更能代表一组数据的中心位置。

### (3) 样本众数

样本众数是样本数据中出现频率最高的值，常记为 **Mod**。样本众数的主要缺点是受随机性影响比较大，有时也不惟一。当  $n$  大时，较多地采用分组数据。

## 2. 描述样本分散程度的统计量

一组数据内部总是有差别的，对一组质量特性数据，大小差异反映质量的波动。也有一些用来表示数据内部差异或分散程度的量，其中常用的有样本极差、样本方差、样本标准差和样本变异系数。

### (1) 样本极差

样本极差即是样本数据中最大值与最小值之差，用 **R** 表示。对于有序样本，极差 **R** 为：

$$R = x(n) - x(1) \quad (2-1-19)$$

样本极差只利用了数据中两个极端值，因此它对数据信息的反映不够充分，极差常用于  $n$  不大的情况。

### (2) 样本方差与样本标准差

数据的分散程度可以用每个数据  $x_i$  偏离其均值的差  $x_i - \bar{x}$  来表示， $x_i - \bar{x}$  称为  $x_i$  的离差。对离差不能直接取平均，因为离差有正负，取平均会正负相抵，无法反映分散的真实情况。当然可以先将其取绝对值，再进行平均，这就是平均绝对差，

$$\frac{1}{n} |x_i - \bar{x}|$$

但是由于绝对值的研究较为困难，因此平均绝对差使用并不广泛。使用最为广泛的是用离差平方来代替离差的绝对值，因而数据的总波动用离差平方和  $\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$  来表示。样本方差定义为离差平方和除以  $n-1$ ，用  $S^2$  表示：

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (2-1-20)$$

因为  $n$  个离差的总和必为 0，所以对于  $n$  个独立数据，独立的离差个数只有  $n-1$  个，称  $n-1$  为离差平方和的自由度，因此样本方差是用  $n-1$  而不是用  $n$  除离差平方和。

样本方差的正算术平方根称为样本标准差，即：

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2-1-21)$$

注意标准差的量纲与数据的量纲一致，所以它使用频繁，但其计算一般通过先计算样本方差  $s^2$  获得。

在具体计算时，离差平方和可用以下的简便公式：

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n} \quad (2-1-22)$$

为计算方便，可以将数据减去一个适当的常数，这样不影响样本方差及样本标准差的计算结果，却可大大减少计算量。在实际使用中还可以利用计算器来计算，特别是许多科学计算用的计算器，都具有平均数、方差与标准差的计算功能。

### (3) 样本变异系数

样本标准差与样本均值之比称为样本变异系数，有时也称之为相对标准差，记为  $C_v$ ：

$$C_v = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2-1-23)$$

样本变异系数是在消除量纲影响后的样本分散程度的一种度量。

## (三) 抽样分布

每一个统计量都有一个抽样分布，不同的统计量可得不同的抽样分布。抽样分布将是进行统计推断的基础。当样本来自某个正态总体  $N(\mu, \sigma^2)$  时，其样本均值，样本方差  $s^2$ ，以及它们的某种组合的抽样分布已在理论的被导出，我们将叙述其中三个，

即 t 分布,  $\chi^2$  分布和 F 分布, 号称“三大抽样分布”。

### 1. t 分布

首先, 我们应把注意力放在服从 t 分布的 t 变量的构造上。

设  $x_1, x_2, \dots, x_n$  是来自正态总体  $N(\mu, \sigma^2)$  的一个样本, 则有:

$$\bar{x} \sim N\left(\mu, \frac{\sigma^2}{n}\right)$$

对样本均值施行标准化变换, 则有:

$$u = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{\sigma}{\sqrt{n}}} = \frac{\sqrt{n}(\bar{x} - \mu)}{\sigma} \sim N(0, 1)$$

当用样本标准差  $s$  代替上式中的总体标准差  $\sigma$ , 则上式  $u$  变量改为  $t$  变量, 标准正态分布  $N(0, 1)$  也随之改为“自由度为  $n-1$  的 t 分布”, 记为  $t(n-1)$ , 即:

$$t = \frac{\sqrt{n}(\bar{x} - \mu)}{s} = \frac{\sqrt{n}(\bar{x} - \mu)}{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \sim t(n-1) \quad (2-1-24)$$

自由度为  $n-1$  的 t 分布的概率密度函数与标准正态分布  $N(0, 1)$  的概率密度函数的图形大致类似, 均为对称分布, 但它的峰比  $N(0, 1)$  的略低一些, 而两侧尾部较  $N(0, 1)$  略粗一点, 参见图 2-1-4。当自由度超过 30 后, 两者区别已很小, 这时可用  $N(0, 1)$  代替  $t(n-1)$ 。

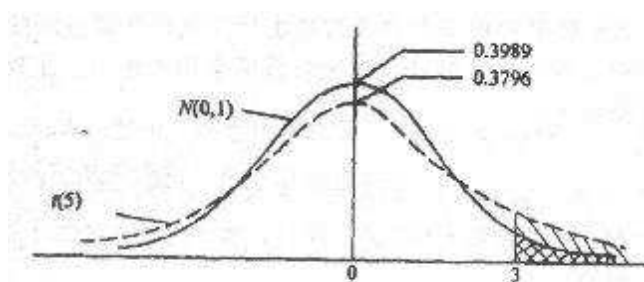


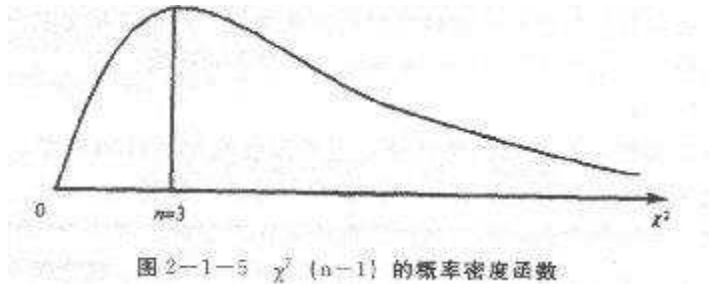
图 2-1-4  $N(0, 1)$  与  $t(5)$  的概率密度曲线

### 2. $\chi^2$ 分布

设  $x_1, x_2, \dots, x_n$  是来自正态总体  $N(\mu, \sigma^2)$  的一个样本, 则其样本方差  $s^2$  的  $n-1$  倍除以总体方差  $\sigma^2$  的分布是自由度为  $n-1$  的  $\chi^2$  分布, 记为  $\chi^2(n-1)$ , 即:

$$\frac{(n-1)s^2}{\sigma^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{\sigma^2} \sim \chi^2(n-1) \quad (2-1-25)$$

自由度为  $n-1$  的  $\chi^2$  分布的概率密度函数在正半轴上呈偏态分布，参见图 2—1—5。

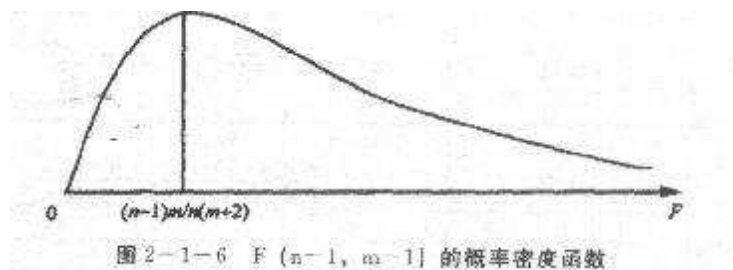


### 3 F 分布

设有两个独立的正态总体  $N(\mu_1, \sigma^2)$  和  $N(\mu_2, \sigma^2)$ ，它们的方差相等。又设  $x_1, x_2, \dots, x_n$  是来自总体的一个样本； $y_1, y_2, \dots, y_m$  是来自的一个样本，两个样本相互独立。它们的样本方差比的分布是自由度为  $n-1$  和  $m-1$  的 F 分布：

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2} \sim F(n-1, m-1) \quad (2-1-26)$$

其中  $n-1$  称为分子自由度或第 1 自由度； $m-1$  称为分母自由度或第 2 自由度。F 分布的概率密度函数在正半轴上呈偏态分布，参见图 2—1—6。



## 第二节 标准化基本知识

## 一 标准化概述

### (一) 标准化的概念

标准化的内容主要包括三个方面：物质资料标准化；方法和程序标准化；概念标准化。

### (二) 标准化的基本原理

1. 统一原理
2. 简化原理
3. 协调原理
4. 最优化原理

表 2—2—1 制定国际标准的主要国际组织

- 国际电工委员会(IEC)
- 国际电信联盟(ITU)
- 国际人造纤维标准化局(BISFA)
- 国际标准化组织(ISO)
- 食品法典委员会(CAC)

#### 2. 区域标准

如欧洲标准委员会(CEIV)、欧洲电工标准委员会(CEN/CELEC)、欧洲电信标准学会(ETSI)、太平洋地区标准大会(PASC)、泛美技术标准委员会(CO—PANT)、非洲地区标准化组织(ARSO)等。

#### 3. 国家标准

国家标准的编号由国家标准代号、标准发布顺序号和发布的年号组成。例如：  
GB / T 19001—1994 《设计、开发、生产、安装和服务的质量保证模式》。

表 2—2—2 国家标准代号及含义

代号	含义	管理部门
GB	中华人民共和国强制性国家标准	国家标准化管理委员会
GB/T	中华人民共和国推荐性国家标准	国家标准化管理委员会
GB/Z	中华人民共和国国家标准化指导性技术文件	国家标准化管理委员会

#### 4. 行业标准

注意区别，有规律可行。

在公布国家标准后，该行业标准即行废止。

### 三、标准分类

#### 1. 技术标准

##### (1)基础标准

常用的基础标准

实现产品系列化和保证配套关系的标准

保证精度和互换性方面的标准

零部件结构要素标准

质量控制标准

标准化和技术工作的管理标准。

##### (2)产品标准

##### (3)方法标准

##### (4)安全、卫生及环境保护标准

#### 2. 管理标准

#### 3. 工作标准

按标准的约束性来分，分为强制性标准和推荐性标准两类。

##### 1. 强制性标准

《中华人民共和国标准化法》规定：强制性标准，必须执行，不符合强制性标准的产品，禁止生产、销售和进口。

##### 2. 推荐性标准

不具有强制性，自愿采用。

### 四、标准方法

#### (一)标准方法的分类

从方法的准确度可将标准方法分成四个类型。

##### 1. 基本单位测量法

该类测量法的准确度极高，如长度、质量、时间等基本单位的测量。通常准确度可达  $10^{-13}$ 。

##### 2. 权威方法

权威方法是指绝对测量法，该类测量法是通过一个或几个基本量(或导出量)确定被测对象量值的方法。它有坚固的理论基础，能以数学公式表达，主要测量参数是独立的，精密度和稳定性已加以论证，进行了系统误差分析，给出测量结果的准确度为  $10^{-6} \sim 10^{-4}$ 。化学测量中的重量法和库仑法都属绝对测量法。

##### 3. 标准参考方法

标准参考方法是经过实验确定了精密度和准确度，并由公认的权威机构颁布的方法。一个标准参考方法必须确切清楚地给出实验条件与实验过程，不但直接可用于高准确度的测量，还可以用于评价其他方法的准确度，也可用于二级标准物质的定值等。

标准参考方法是相对测量法，它是以标准物质或基准物质的含量为标准来确定被测对象量值的，通常没有系统误差，即使有系统误差存在，也是已知的，是可以加以校正的。大部分标准方法都属于这一类，其准确度为：

常量分析—— $10^{-3} \sim 10^{-2}$ ；

痕量分析(ug / g 级)——2%~3%；

超痕量分析(<ug / g 级)—— $\geq 5\%$ 。

#### 4. 现场方法

### (二)标准方法的选用

- 1、满足所要求的检测限度，具有足够小的偶然误差和系统误差
- 2、使得分析结果的准确度能满足允许误差的要求，必须考虑到现实的条件
- 3、经济可行。

在从事常规例行分析的操作过程中，常常会发现由于种种原因，要对采用的标准方法进行一些较小的改变，如试样称量、pH 值、试剂纯度等一个至几个变量微小变化，即使这种改变都必须经过一定形式的验证。证明改变是可行的，对分析结果没有负作用，并征得有关负责人的同意后，方可改变操作规程。若擅自修改正在使用的标准方法，或未经准许使用别的分析方法是不允许的。由此产生的后果，有时应负法律责任。

### (三)标准(分析)方法的评定——对实际工作很重要，但考试了解即可

#### 1. 方法的准确度

用标准物质来验证方法的准确度

#### 2. 方法的精密度

#### 3. 方法的灵敏度

#### 4. 检测下限和分析空白

(1)仪器检测下限

(2)方法检测下限

(3)样品检测下限，空白溶液信号的标准偏差 3 倍时的浓度。

样品检测下限较为有用，较切合实际。

#### 5. 方法的线性范围

#### 6. 基体效应

#### 7.方法的耐变性

一个理想的好的分析方法，应是准确度高、精密度高、灵敏度高、检测限低、分析空白低、线性范围宽、基体效应小、耐变性强。

### 第三节 计量学基本知识

#### 一、量

量的定义为：“现象、物体和物质可以定性区别和定量确定的一种属性”

量可以用数学式表示： $A = \{A\} * [A]$

式中[A]——量 A 所选用的计量单位

{A}——用计量单位[A]表示量 A 的数值

量总是由数值和计量单位组合表示

计量学所研究的绝大部分量是物理量，凡是物理量都是可计量的量，可是也有少数可计量的量并不是物理量。

#### (二)量的种类

按国际标准化组织(ISO)的建议和我国国家标准，物理量按其学科可划分为十一类：

1. 空间和时间的量，如、长度、角度、时间、速度、加速度等；
2. 周期及有关现象的量，如频率、波长、振幅、阻尼系数等；
3. 力学的量，如质量、密度、力、功、能、流量等；

#### 二、计量

##### (一)量值和量值统一

“量值统一”是计量学中常用的术语，它的含义是在单位量值传递中，所用的各级标准计量器具以及由它们检定或校准的计量器具的量值，都可以溯源到国家计量基准，它们的量值在规定误差范围内保持一致。

直接计量法是不必对与被计量的量有函数关系的其它量进行计量，而能直接得到被计量量值的计量方法。如用等臂天平计量质量时，平衡被计量物体质量的砝码值。通过对被计量的量有函数关系的其它量的计量，以得到被计量量值的计量方法称为间接计量法。固体密度是根据物体的质量和体积直接计量的结果，按密度定义公式计算确定的，这是典型的间接计量法。

#### 三、单位和单位制

**单位制的组成：** 1. 基本单位和导出单位      2. 倍数单位和分数单位

#### 四、中国法定计量单位

##### (一)国际单位制（7个）

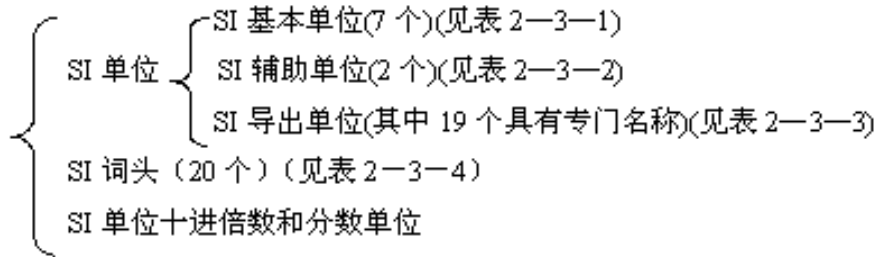
大会决议将以米、千克、秒、安培、开尔文和坎德拉六个基本单位为基础的单位制称



为“国际单位制”。1971年第14届CGPM又通过了第七个基本单位物质的量的单位摩尔。国际单位制的简称为田。

### 1. 国际单位制的构成

国际单位制的构成体系如下：国际单位制(SI)



1985年9月6日发布的《中华人民共和国计量法》。

我国的法定计量单位包括：

1. 国际单位制的基本单位；
2. 国际单位制的辅助单位；
3. 国际单位制中具有专门名称的导出单位；
4. 国家选定的非国际单位制单位(见表 2—3—5)；
5. 由以上单位构成的组合形式的单位；

6. 由词头和以上单位所构成的十进倍数和分数单位我国的法定计量单位是以国际单位制单位为基础，保留了少数其他计量单位组合而成的。其主要特点是完整、具体、简单、科学、方便，同时与国际上广泛采用的计量单位更加协调统一。

## 五、量值传递

### (一)量值传递的概念和必要性

量值传递是将国家计量基准所复现的计量单位量值，通过检定(或其他传递方式)传递给下一等级的计量标准，并依次逐级传递到工作计量器具，以保证被计量对象的量值准确一致。量值准确一致的前提是计量结果必须具有“溯源性”，即被计量的量值必须具有能与国家计量基准或国际计量基准相联系的特性

### (二)量值传递的方式

量值传递的方式有：用实物标准进行逐级传递，用传递标准全面考核(MAP)，发放标准物质(CRM)，发播信号等。

1. 用实物标准进行逐级传递
2. 用传递标准全面考核(^执 P)进行传递
3. 用发放标准物质(CRM)进行传递

标准物质是一种或多种足够好地确立了特性，用以校准计量器具、评价计量方法或给材料赋值的物质或材料。标准物质，也称“有证标准物质”(英文: Certified Reference Material, 缩写 CRM), 必须由国家计量部门或由它授权的单位进行制造。使用 CRM 进行传递可免去送检仪器, 可快速评定并可在现场使用等优点, 目前主要用于化学计量的领域, 用户均可根据需要购买 CRM, 自己校准计量器具及评价计量方法。

#### 4. 用发播标准信号进行传递

**(三)计量基准与计量标准——简单了解, 出题机会不大, 内容针对计量机构人员非检测人员**

#### **(四)计量检定**

按计量器具的管理形式, 可将计量检定分为强制检定和非强制检定两大类。

《中华人民共和国计量法》

实行强制检定的工作计量器具的目录和管理办法, 由国务院制定。

非强制检定的计量器具由各部门和企业、事业单位自行定期检定或者送其它检定机构定期检定。

按检定的性质可分为五类:

1. 首次检定。
2. 周期检定。
3. 临时检定。
4. 监督检定。
5. 仲裁检定。

### **六、标准物质**

标准物质是已确定其中一种或几种特性量值, 用于校准测量器具, 评价测量方法或确定材料特性量值的物质。

#### **(一)标准物质的基本特性**

1. 均匀性
2. 稳定性
3. 量值的准确性
4. 附有证书
5. 足够的产量和储备

#### **(二)标准物质的分级**

我国根据标准物质实际应用的需要、生产供应的可能以及定值方法、量值准确度将标准物质分为一级标准物质和二级标准物质, 其定级条件是:

### 1. 一级标准物质

(1)用绝对测量法或两种以上不同原理的准确可靠的方法定值，在只有一种定值方法的情况下，用多个实验室以同种准确可靠的方法定值。

(2)准确度具有国内最高水平，均匀性在准确度范围之内。

(3)稳定性在一年以上或达到国际上同类标准物质的先进水平。

(4)包装形式符合标准物质技术规范的要求。

一级标准物质由国务院计量行政部门批准、颁布并授权生产，它的代号是以国家级标准物质的汉语拼音中“Guo”“Biao”“Wu”三个字的字头“GBW”表示。

### 2. 二级标准物质

(1)用与一级标准物质进行比较测量的方法或一级标准物质的定值方法定值。

(2)准确度和均匀性未达到一级标准物质的水平，但能满足一般测量的需要。

(3)稳定性在半年以上或能满足实际测量的需要。

(4)包装形式符合标准物质技术规范的要求。

二级标准物质由国务院计量行政部门批准、颁布并授权生产，它的代号是以国家级标准物质的汉语拼音中“Guo”“Biao”“Wu”三个字的字头“GBW”加上二级的汉语拼音中“Er”字的字头“E”并以小括号括起来——GBW(E)表示。

## (三)标准物质分类

标准物质按其技术特征分为三大类。

1. 化学成份分析或纯度方面的标准物质，如各种钢铁、非铁合金、矿物、水泥、金属离子溶液、标准气体、环境标样等。

2. 物理特性与物理化学特性测量的标准物质，如相对分子质量、熔点、温度、吸附率、计量物质等。

3. 工程技术特性测量的标准物质，如粒度、硬度、颜色、黏度、电子显微镜放大倍数等。根据国际惯例并考虑国内实际情况，中国标准物质按其学科专业分为十三类。

## (四)标准物质的用途

1. 标准物质是检验、评价、鉴定新技术和新方法的重要手段。

2. 标准物质常被用作校正物。

3. 标准物质用作确定物质特性量值的工作标准，是控制分析测试质量的有力工具。

4. 标准物质用于实验室内部的质量保证。

5. 标准物质用于实验室之间的质量保证。

## 第三章 进出口商品抽样检验

### 第一节 产品质量与质量检验

#### 二、质量特性和质量特性值

质量特性指的是每一种产品或每一个部件、零件本身的一种质量状况。

质量特性值。

质量特性值可分为计量值和计数值两种。

当产品的质量特性是连续变化的，就可以用连续的尺度衡量它，即可用量具、仪表等进行测量而得出连续性数值。这样得到的就是计量值。例如，长度、直径、重量、寿命、速度、化学成分等就是计量值。

当产品的质量特性是不连续变化的，就不能用连续的尺度衡量它，即不能应用量具、仪表来度量，只能用离散的尺度来衡量。这样得到的是非连续性的正整数值，成为计数值。

计数值又可分为两类。

一类叫计件值。

一类叫计点值。

#### 三、质量指标和质量指标的分类

一个批的产品的质量指标稍有不同，它们主要有以下几种：

- (1)批中所有单位产品的某个质量指标的平均值。
- (2)批中所有单位产品的某个质量指标的均方差。
- (3)批中所有单位产品的某个质量指标的变异系数(即均方差与平均值的比值)。
- (4)批中不合格品所占比例(不合格品率)。
- (5)批中单位产品平均缺陷数。

#### 五、质量检验

质量检验是对产品质量的一种测定、比较及判断的活动。所谓检验是按一定的操作规程或用规定的方法对产品进行检测，并将测定的结果即测得的特性值与规定的标准作比较，从而判定产品的质量情况，或每批产品的合格与不合格。

##### 1. 根据判定方法分类

(1)计数检验。与规格或标准作比较后把产品分为合格、不合格，或者分为一级品、二级品、三级品等进行计数判定的检验。

如果某产品仅能区分为合格品与不合格品，那么只能采用计数检验。

(2)计量检验。以产品的计量结果进行判定的检验。

计量检验结果的可靠性或保护性比计数检验结果高。

对一般的成批产品抽样检验，常常采用计数检验方案。但对质量不易过关的产品，具有破坏性的和本身很贵重的产品，或者本身不贵重但检验费用很高的产品，由于希望尽量减少检验产品的个数，应采用计量检验方案。

## 2. 根据检验的数量分类

### (1)全数检验。

全数检验适用于批量少，质量特性少且质量不稳定，非破坏性的商品检验。全数检验在大多数场合下，要耗费相当多的人力、物力和财力。

### (2)抽样检验。

抽样检验是按照事先已确定的抽样方案，从被检批量产品中随机抽取部分单位产品组成样本，根据对这部分样本的检验结果判断批量产品的整体质量状况的检验。

抽样检验适用于批量较大、价值较低、质量特性多且质量较稳定或具有破坏性的商品检验，不适用于质量差异程度大的商品批。

## 第二节 抽样检验的术语及符号（重点）

### 三、检验批(inspection lot(batch))

所谓一致条件(有时称为同质性条件)是指：同一生产过程，相同的生产条件和相近的一段生产时间。

批分连续批和孤立批两大类。

批与批之间质量关系密切(待检批可利用最近已检批提供的质量信息)的连续提交检验的系列批，称为连续批(continuing series of lots)。

不能定为连续批的批统称为孤立批。

### 十一、抽样方案(sampling plan)

抽样方案指为决定样本量和判断批能否接收而规定的一组规则。

如计数一次抽检，由样本量  $n$ 、接收数  $A$  和拒收数  $R$  组成一个抽样方案。

计量抽检，一般由样本量  $n$ ，接收常数  $k$  组成一个抽样方案。

### 十三、接收概率(probability of acceptance)

接收概率指批或过程质量水平为一定值时，使用一定抽样方案验收时接收该批或单位产品的概率。拒收该批或单位产品的概率称为拒收概率。接收概率用代号  $P_a$  表示。

抽查特性曲线，简称 OC 曲线

## 十六、生产方风险

### 第三节 抽样检验方案及抽样检验标准

#### 一、抽样检验方案

##### (一) 抽样检验方案的内容

一个完整的抽样检验方案至少应包括以下的基本内容：

- 1 检验批的范围。
- 2 抽样单位。
- 3 样本数量。
- 4 判断规则。

##### (二) 抽样检验方案的分类

###### 1 按比例抽样

它的优点是简明易懂，易于掌握和应用。按比例抽样检验始终存在三个致命的问题：

- (1) 大批严，小批松。
- (2) 它不能回答检验结果的可靠程度。

错判的情形有两类，第一类是将合格批错判为不合格批而拒收，我们称之为第一类错判；第二类是将不合格批错判为合格批而接受，我们称之为第二类错判。

- (3) 它也不可能根据质量特性波动程度来调整样本的大小。

###### 2. 统计抽样

###### (1) 按产品的质量指标分类

把抽样方案也分为计量抽样方案和计数抽样方案。

只利用计数检验结果的叫计数抽样方案。

只利用计量检验结果的，叫计量抽样检验方案。

###### (2) 按抽取样本的次数分类

###### ① 一次抽样方案

当  $d \geq Re$  时，N 不合格

$Ac$ 、 $Re$  组成的该抽样方案的合格判定数组，记为  $(Ac, Re)$ 。

###### ② 二次抽样方案

同时抽取两个大小相同的样本

二次抽样方案是由第一样本  $n_1$  和第二样本  $n_2$  与判定数组  $(Ac_1, Re_1, Ac_2, Re_2)$  组成

###### ③ 多次抽样方案

###### ④ 序贯抽样方案

### (3)按交付检验时是否组成批分类

根据批与批之间的关系，又可区分为连续批和孤立批的情况，孤立批没有历史纪录可以借鉴，抽样要求较严格，连续批的批与批之间有一定的关联；可以根据对历史批的检验情况，采用加严或放宽的抽样方案。

连续抽样方案必须在连续稳定生产条件下，适用于连续流动物品的检验，最初为全数检验，合格品连续出现一定个数后转为抽样检验，当出现一定数目的不合格品后再转为全数检验。

### (4)调整型和非调整型抽样方案

根据已检验批的质量变化情况，按预先指定的调整规则，随时更换抽样方案的检验，称为调整型抽样方案。从正常检验转移到加严检验是这种调整型抽样方案的核心，当同类产品进行连续的多批次的检验时，采用此方案效果比较好。

非调整型抽样方案是没有利用产品质量历史的抽样方案，如标准型抽样方案和加(极限质量)为索引的抽样方案等。标准型抽样方案是严格控制供货方和使用方风险的一种非调整型方案。由于这类方案不需要利用以往资料，比较适合于对孤立批产品进行检验。

## (一)抽样标准分类

### 1. 计数抽样检验标准

OC 曲线上的两点或给定条件通常规定为：

生产方风险点(PQL,  $1 - \alpha$ )

使用方风险点(CQL,  $\beta$ )

已经制定的计数抽样检验国家标准有 GB / T 2828. 1, GB / T 2829, GB / T 8051, GB / T 8052。

### 2. 计量抽样检验标准

一类是以总体的均值来衡量产品的质量；另一类是以总体不合格品率来衡量产品的质量。到目前为止，我国共颁发了三个计量抽检标准，即 GB / T 8054 为前类，GB / T 6378 及 GB / T 8053 为后类。

### 3. 调整型抽样检验标准

调整型抽样检验国家标准有 GB / T 2828. 1, GB / T 6378, GB / T 8052。

### 4. 非调整型抽样检验标准

如 GB / T 2829，既可作为企业及其主管部门对企业某产品生产过程稳定性的自我监

督查，也可作为国家质量监督主管部门的第三方督查。

### 5. 序贯抽样检验标准

GB / T 2828. 1 与 GB / T 6378，是我国抽样标准体系的两个基础标准，两个标准有相同的结构，都以不合格品率表示批质量，有相同的术语和检验程序，都是以 AQL 为质量指标来检索方案。

**表 3—3—2 常用的抽样检验国家标准对照表**

标准号	标准名称	质量特性指标	计数与 计量	调整与 否	抽样次数
GB/T 2828. 1	计数抽样检验程序 第1部分：按接收质量 (AQL) 检索的逐批检验 抽样计划	每百单位产品不合格 品数、每百单位产 品不合格数	计数	调整	一次、二次和五次
GB/T 2829	周期检验计数抽样程序 及抽样表(适用于生产 过程稳定性 的检验)	每百单位产品不合 格品数、每百单位产 品不合格数	计数	非调整	一次、二次和五次
GB/T 6378	不合格品率的计量抽样 检验程序及图表(适用 于连续批的 检验)	批不合格品率	计量	调整	一次
GB/T 8051	计数序贯抽样检验程序 及表	每百单位不合格品 数或每百单位平均 缺陷数	计数	非调整	序贯
GB/T 8052	单水平和多水平计数连 续抽样检验程序及表		计数	调整	
GB/T 8053	不合格品率的计量标准 型一次抽样检验程序及 表	批不合格品率	计量	非调整	一次
GB/T 8054	平均值的计量标准型一 次抽样检验程序及表	批平均值	计量	非调整	一次
GB/T 14437	产品质量计数一次监督 抽样检验程序(适用于 总体量较大)	每百单位产品不合 格数或不合格数	计数	非调整	一次



## (二) 抽样标准与抽样方案的选择

一般认为在确定抽样方案时应充分考虑以下的因素：

- (1) 待检商品的性质、物理状态以及每一检验批的划分范围；
- (2) 待检的商品在抽样前遭受污染或发生残损、变质的可能性；
- (3) 可以接受的抽样误差；
- (4) 可以接受的质量水平；
- (5) 可以接受的检测方法的精密度；
- (6) 待检商品判定标准的特性定义；
- (7) 商品的价值；
- (8) 简化抽样操作的可能性；
- (9) 抽样的费用、时间。

GB/T 13393—92 是一个为选择抽样标准提供指导的标准，对如何选择抽样标准作了指导性的规定，可作为选用抽样检验标准的参考。

## 三、常用抽样标准的应用实例

### (一) GB/T 2828.1 标准的应用

当批量不大，但质量要求很严时，必须全检。

### (二) GB / T 8054 标准的应用

**[例 3]** 固体苛性钠中的氧化铁含量要低，批均值在 0.004% 以下为可接收质量水平，0.005% 以上为不可接收质量水平，已知标准差  $\sigma = 0.0006\%$ ，试确定计量抽样方案。

解：

(1) 已知：  $\mu_{0U} = 0.004\%$ ，  $\mu_{1U} = 0.005\%$ ，  $\sigma = 0.0006\%$

(2) 计算：
$$\frac{\mu_{1U} - \mu_{0U}}{\sigma} = \frac{0.005\% - 0.004\%}{0.0006\%} = 1.667$$

(3) 从表中 3—3—5 找出 1.667 所在的位置，它在表的第 3 行数字范围(1.463—1.689)内，由此得到：

$$n=4. k= -0.822$$

(4) 求得抽样方案为(4, -0.822)，从批中随机抽取 4 个单位产品，检验后得到样本均值，判断规则为：

$$Q_U = \frac{\mu_{0U} - \bar{X}}{\sigma} = \frac{0.004\% - \bar{X}}{0.0006\%}$$

若  $Q_u \geq -0.882$ ，批接收； $Q_u < -0.882$ ，批拒收。

### (三)GB / T6378 标准的应用

## 第四节 抽样方法及抽样误差

### 一、抽样方法

#### (一)抽样方法概述

尽量避免人的主观意识支配，尽可能地从检验批中随机地、等概率地或均匀地抽取样品，这就是通常所说的“随机抽样”，抽样方案是在随机抽样基础上建立起来的。

随机抽样要求，在抽样的全过程中，该批商品里的每一个单位产品都有可能被抽到，并且这种可能性对于每一个单位产品都是一样的，这就是随机抽样的等可能性。

#### (二)常见的随机抽样方法

##### 1. 简单随机抽样

如果批中每  $n$  个不同的单位产品有同样的可能性被抽到，这样的抽样方法称为简单随机抽样，亦称单纯随机抽样，其样本为简单随机样本。

##### 2. 系统随机抽样

在规定了“抽样间隔或抽样周期”后，随机地选取一个整数作为第一个样品的号码，第二个样品号由该样品号加上抽样间隔而定，得到所有如此组成的号码后，再对应地抽样的一种抽样方法。

##### 3. 分层随机抽样

按产品的某些特性把整批划分成若干小批，这种小批称为层。同一层内的产品质量尽可能均匀一致，各层间特性界限应明显。在各层内分别随机抽取一定数量的单位产品，然后合在一起组成一个样本，这种抽样法称为分层随机抽样。如果按各层在整批中所占的比例，分别在各层内按比例抽取单位产品，合在一起组成一个样本，这叫分层按比例随机抽样。

##### 4. 阶段随机抽样

### 二、抽样误差

#### (一)抽样误差的概念

#### (二)抽样误差的分类

抽样误差分为抽样随机误差和抽样系统误差两类。

抽样随机误差是在抽样过程中，由一些无法控制的偶然因素所引起的偏差，这是

无法避免的，增加重复抽样的次数可以缩小这个误差。

抽样系统误差是由于抽样方案不完善、抽样设备有问题、抽样人员违反抽样技术规程以及环境影响等因素所引起的，是抽样误差中起主要作用的误差，由于它是由一些固定的因素引起的，所以，它的偏差是定向的，必须找出产生的因素并尽量避免和消除，想通过增加重复抽样的次数来缩小这类误差是不可能的。

## 第五节 散料抽样检验概述

### 一、散料的概念

散料有“A型”和“B型”之分。

A型散料是指那些事先并没有分成有规则的单位的散料，即散装散料。

B型散料是指那些事先已被明确分成有规则的单位的散料，即包装散料。

比如，一堆煤，一船原糖就属于A型散料；而一卡车袋装化肥，一船包装粮食则属于B型散料。

### 三、散料抽样检验

#### (一)散料抽样的基本原则

抽样的基本原则是使抽得的样品具有充分的代表性，并使偏差最小化。但有时考虑到抽样的费用(如样品的价格、抽样作业费用等)，在设计抽样方案时，可以适当兼顾抽样误差和费用，在首先满足抽样误差的前提下，尽量减少这些费用。

#### (二)散料抽样方法的分类

##### 1. 按抽样方法的性质分类

(1)系统随机抽样：从一交货批中以一定的时间或质量间隔抽取份样，最初的份样从第一间隔内随机抽样。根据质量间隔抽样的称为系统定量抽样，根据时间间隔抽样的称为系统定时抽样。

(2)分层随机抽样：在交货批存在有规律的可以时间、质量、空间进行区分的情况时，应将交货批分成数层，从不同层中按质量比例抽样。根据每层的质量按比例在新露出的面上均匀布点取份样，抽样时应注意粒度比例，使每层份样的粒度比例与该层物料的粒度分布相符。

(3)二级随机抽样：首先从交货批中选出第一级抽样单元，然后再从选出的第一级单元中抽取份样。多用于有明显分装的散料。

##### 2. 按抽样点的位置分类

切割器开口宽度不得小于最大粒度的3倍。

#### (三)散料特性值的变异性与抽样方法

##### 1. 均匀物料

如果物料各部分的特性平均值在测定该特性的测量误差范围内，如图 3—5—1，此物料就该特性而言是均匀物料，对均匀物料的抽样，原则上可以在物料的任一部位进行。

## 2. 不均匀物料

### (1) 随机不均匀物料

可以随机抽取。

### (2) 定向非随机不均匀物料

分层抽样方法，尽可能在不同特性值的各层中抽出能代表该层物料样品。

## (四) 散料抽样方案

散料抽样方案一般包括以下几个方面的内容：

1. 确定检验批范围；
2. 确定抽样单元和二次抽样单元
3. 确定份样数、样品量

样品量的确定应参考以下几点：

- (1) 固体散料的份样量根据其最大粒度确定，不同的商品，份样重量也不相同；
- (2) 机械抽样的切割器开口宽度应大于最大粒度的 3 倍
- (3) 各份样的质量应大体上相等，其质量变异系数 CV 值一般应小于 20%。
4. 规定抽样方法、抽样部位和抽样工具
5. 规定制样方法
6. 规定抽样安全措施

## 第六节 抽样实施及注意事项

### 一、抽样前的准备工作

2. 对抽样工具和盛样器的基本要求及注意事项：

### 二、查核商品

抽样人员到了抽样现场后，在抽样之前要查核以下情况：

#### 1. 查核商品的批号、标记

在查核时，对有运输包装的商品，要认真检查包装上的标记。

#### 2. 检查商品的外观

抽样人员在确定待检批商品的身份无误后，接着应检查商品堆放的现场条件和情况以及商品外表的情况。

## 五、制样及预处理

### 1. 制样

一般的制样应遵循以下原则：

(1)原始样品的各部分应有相同的概率进入最终样品。

(2)在制样的过程中，制样技术和制样设备不破坏样品的代表性，不改变样品的组成，不使样品受到污染和损失。

(3)在检测所允许的前提下，为了不加大抽样误差，应在缩减样品量的同时缩减样品的粒度。

(4)根据待检测商品的质量特性、原始样品量及粒度，以及待抽样商品的性质确定制样步骤和技术。

(5)应根据具体情况，对制样中的各个程序进行一次或多次重复操作，直至获得最终样品。

经过制样所得的最终样品的量应该满足检测和备查的需要。一般是将最终样品等量分成两份，一份供检测用，另一份保存备查。每份样品量至少应为检测需要量的三倍。

#### (1)化工矿产品试样的制取

在现场从商品的每一个抽样点上直接抽取出来的样品叫做份样，由各个份样组成副样，然后将所有的副样混合起来成为大样。将大样经过多次的粉碎均匀混合、缩分，最后得到检测所需的样本，又称之为试样。

混合缩分的方法有二分器缩分法，网格缩分法、二开二合四分法、圆锥四分法等。

①二分器缩分法

②网格缩分法

③二开二合四分法

④圆锥四分法

## 第四章，检测数据处理及检测质量控制

### 第一节 误差及其不确定度

#### 一、误差的概念

误差是检测值与真值之间的差异

真值(T)是指在某一时刻、某一位置、某一状况下等量的效应体现的客观值或实际值。

误差公理认为，“一切实验结果都有误差，误差自始至终存在于一切科学实验的过程中。”

在检测过程中，检测结果只能逼近真值而永远达不到真值。换言之，真值是不可通过“测量”得到的。

虽然真值不可测，但有一些真值是可以知道的，例如：

- 1、理论真值：如三角形内之和；
- 2、计量学约定的基本单位真值；
- 3、标准器或标准物质的相对真值；

请看例子，准确度等级高一级的标准器的量值（误差需为下一级的1/3至1/20），就是低一级标准器的相对真值。

## 二、误差的分类

### 1、系统误差

系统误差是检测过程中由于某一固定原因引起的误差，其出现具有一定的规律（如恒大或恒小），重复检验时会重复出现。

增加平行测定的次数，采取数理统计的方法并不能消除系统误差。

根据产生的原因，系统误差主要分为：

#### 1) 方法误差

例如，重量分析中由于被检测物沉淀溶解导致的结果偏低。

#### 2) 仪器误差

例如，用与称量的砝码质量不准，容量仪器的刻度不准。

#### 3) 试剂误差

例如由于试剂含有被测物质或干扰物质而引起的误差。

#### 4) 操作误差

例如检验人员在对滴定管读数时，眼视角度的习惯性偏差引起的读数误差。

### 2、偶然误差

偶然误差也称为随机误差，是由某些难以控制、无法避免的偶然因素造成的。

例如，在使用天平称量过程中由于台面的偶然震动导致的称量误差。

偶然误差的分类：

偶然误差的大小和正负值都是随机的，服从正态分布规律，具有以下特性：

- 1) 对称性，同样大小的偶然误差，正负值几乎以相等概率出现；
- 2) 有界性，在一定条件下，在有限次数检测中，误差的绝对值不会超过一定的界限；
- 3) 低偿性，在多次检测中偶然误差可以相互抵消；
- 4) 单峰性，小误差出现的概率大，大误差出现的概率小。

## 三、误差的表示方法

### 1、准确度

**准确度是指实验测值与真值之间的相符合程度。**

准确度的高低常常以误差的大小来衡量。误差越小，准确度越高；误差越大，准确度越低。

测量值的误差有两种表示方法：绝对误差和相对误差。

这里我们只是要掌握绝对误差和相对误差的计算公式：

绝对误差 (E) = 检测值 (x) - 真值 (T)

相对误差 (RE或E%) = 绝对误差 (E) / 真值 (T) × 100%

通常，相对误差比绝对误差更能说明检测的准确度。

由于真值T是难以通过测量得到的，因此实际工作中往往用标准值代替真值来判定检验分析方法的准确度。

标准值是采用多种可靠的分析方法（标准方法），由丰富经验的检验鉴定人员，经过反复多次测得的准确结果。

对于多次检测结果，常用算术平均值来计算标准值，公式如下：

算术平均值

$$\bar{(x)} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \sum_{i=1}^n x_i$$

即n次检测值之和除以检测次数n

算术平均值的绝对误差 (E) =  $\bar{x} - T$

算术平均值的相对误差

$$(E\%) = \frac{E}{T} \times 100\%$$

误差的另一种表示方式是精密度。

## 2、精密度

精密度是指在一定条件下进行多次测定，所得结果之间的符合程度。

多次检测结果分散性小，说明精密度好，反之说明精密度低。

精密度的好坏常用偏差来表示，偏差小，说明精密度好，反之则精密度差。

精密度可以用以下几组偏差来表示：

1) 绝对偏差和相对偏差

绝对偏差——是指单次测定值与平均值的差。

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

相对偏差——是指绝对偏差在平均值中所占的百分率。

$$(d\%) = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\%$$

这两个公式请大家务必牢记。

2) 平均偏差与相对平均偏差

平均偏差：

$$\bar{(d)} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n}$$

指用单次测定量与平均值的偏差绝对值之和，除以测定的次数，式中， $d_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) 表示第*i*次测定值与平均值的绝对偏差， $n$ 为测定次数。

相对平均偏差：
$$(\bar{d}\%) = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

指平均偏差在平均值中所占的百分率。

### 3) 极差与相对极差

极差 ( $R$ ) =  $X_{\max} - X_{\min}$

式中， $X_{\max}$ ——一组测定中的最大值

$X_{\min}$ ——一组测定中的最小值

相对极差 
$$(R\%) = \frac{R}{\bar{x}} \times 100\%$$

指极差在平均值中所占的百分率。

### 4) 标准偏差与相对标准偏差

标准偏差是应用最广泛，可靠的精密度表示方法，能精确反映数据之间的离散性，更灵敏地反映较大偏差的存在，更充分地引用多次测量数据地信息。

标准偏差

$$(s) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m d_i^2}{f}}$$

相对标准偏差 
$$(C_v) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

标准偏差在平均值中所占地百分率，又称变异系数。

这里需要说明的是，

统计学上将 $n-1$  称为自由度，常用 $f$ 表示。 $n$  越大，标准偏差 $s$ 越可靠，一般 $n$  大于等于30 就认为很充分了，至少要求 $n$ 大于5。

标准偏差 ( $S$ ) 是对 有限测定次数而言。无限次数测定的标准偏差用总体标准偏差 ( $\sigma$ ) 表示；

总体标准偏差

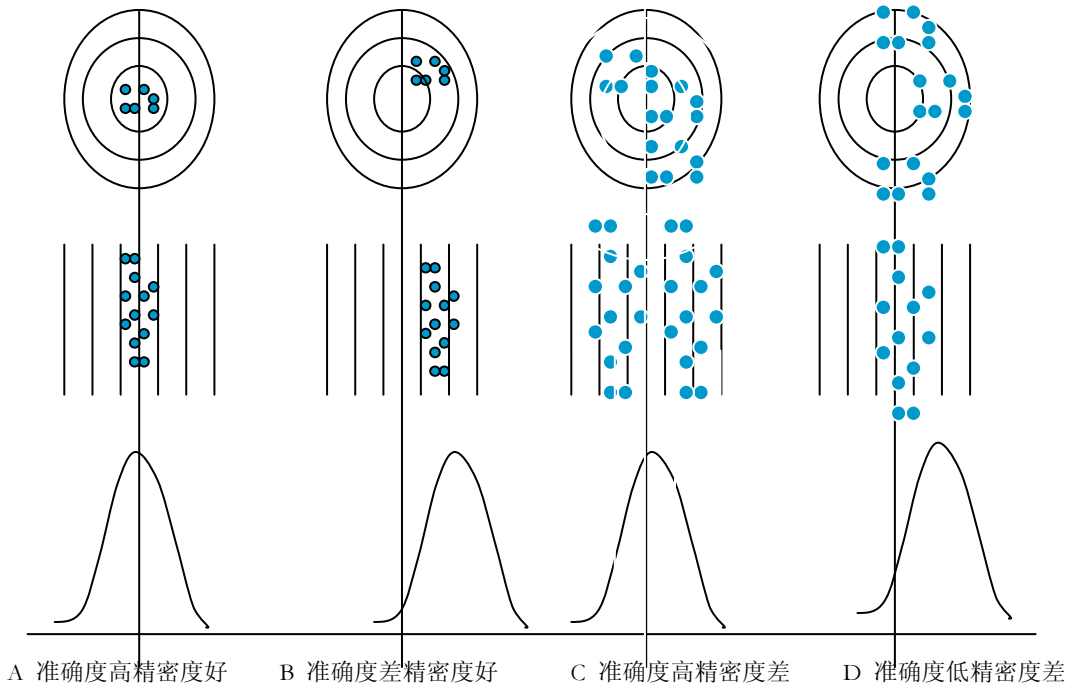
$$(\sigma) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

### 5) 平均值的标准偏差

测定次数 $n$ 越多，平均值的标准偏差就越小，即平均值越可靠，因此增加测定次数可以提高测定的精密度。

当 $n$ 大于5后，平均值的标准偏差与 $S$ 的比值变化较慢，因此，实际工作中测定次数无须过多，通常4-6次就可以了。





这张图是表示准确度和精密度的关系的一张比较经典的图。

在A图，所有测试的测量值比较密集地分布在均值表示准确度高精密度好，是一种理想的检测值的状态；

在B图，虽然检测值的分布都比较密集，但是都明显地与均值有一定的偏差，表示准确度低精密度好；

在C图，各项测定值散布在均值周围，散布的范围比较广，因此虽然准确度高但精密度差；

在D图，测定值分散在均值较远的范围之内，因此D图表示准确度低精密度差

#### 四、 测量不确定度

##### 1、 测量不确定度的概念（ 考点214.）

所谓测量不确定度，是指“表征合理地赋予被测量之值的分散性，与测量结果相联系的参数。”

对于同一个测量结果而言，不确定度越大表示测量结果越不可靠，不确定度越小，表示测量结果越可靠。

##### 2、 测量不确定度的内在意义

表征人们对测量认识不足的程度；

表征测量结果的可信程度；

对测量结果有效性的怀疑程度；

测量不确定度是一个定量概念，可以定量评定；

### 3、测量不确定度与误差 是两个不同的概念

根据误差的定义，误差的大小仅与测量结果有关，与测量方法无关。对于同一个真值而言，不同的测量结果具有不同的误差，相同的测量结果具有相同的误差。

测量不确定度主要取决于测量的程序和条件。只要测量程序和条件完全相同，在重复性条件下，不同测量结果可以有相同的不确定度。反之，如果测量程序、条件不同，即使测量结果相同，也完全有可能存在不同的不确定度。

### 4、测量不确定度的表示方式

#### A 标准不确定度 $u$

指以标准偏差表示的不确定度，以 $u$ 表示。

#### B 合成标准不确定度 $U_c$

指当测量结果是由若干个量的值求得时，按各量的方差和协方差算得的标准不确定度，以 $U_c$ 表示。合成标准不确定度是测量结果标准差的估计值。

#### C 扩展不确定度 $U$

是将标准差（标准不确定度）乘以一定的倍数（称为包含因子）所表示的不确定度，以 $U$ 表示。他给出的区间能包含被测量对象可能值的大部分。（通常具有95%或99%的置信概率）。

### 5、测量不确定度的评定方式：A类和B类评定 （考点215.）

A 类评定是指通过对观测进行统计分析，以实验标准偏差进行表征的评定方式；

B 类评定是指采用不同于A类的其它方法，通过经验、资料或其它信息提供的假定概率分布估计的标准偏差进行表征的评定方式；

A、B 分类只是评定方法不同，并不意味着两类不确定度分量之间存在本质上的区别。

### 6、产生不确定度的原因（考点216.）

#### A 检测手段不理想

测量仪器计量性能的不确定度、标准物质的不确定度、测量方法不理想、测量模型不够完整等；

#### B 被测量对象自身的原因

样品的不稳定性，取样的代表性不够、被测样品的制备不理想等

#### C 来自测量环境的原因

对测量环境认识不足，对环境的测量和控制不可靠等

#### D 检测人员的原因

例如数据估读存在人为偏移等

#### E 其它方面的原因

引用的物理常数/参数/参量本身所具有的不确定度、数字修约造成的偏差等。

在实际工作中，在寻找不确定度的来源时，可以从测量仪器、测量环境、测量人员、测量方法、被测量样品等方面考虑，做到不遗漏、不重复。

应重点考虑对结果贡献大的不确定度分量。

## 7、不确定度的评估过程（考点217.）

一般包括以下五个步骤：

建立测量模型（数学模型）

识别不确定度的各种来源和分量

将各分量不确定度量化

计算合成不确定度

计算扩展不确定度并评定。

请看下面这个例子：

### 1000 mg/L镉标准溶液的不确定度评定

先看一下溶液的配制过程：称取100 mg的高纯镉，用硝酸溶解后定于100 mL容量瓶，得到1000 mg/L的标准镉溶液。

#### 第一步，数学模型的建立：

计算公式： $C_{cd}=1000 \text{ m P/V}$

$C_{cd}$  标准溶液的浓度（mg/L）

1000 转换系数（从mL到L）

$M$  高纯镉标准物质的质量（mg）

$P$  高纯镉标准物质的纯度（%）

$V$  定容体积（ $\text{m}^3$ ）

从上面的计算公式，我们可以识别，不确定度分量的来源，这个图就是镉标准溶液不确定度分量的因果关系图，图中可以看出，分量主要来自于三个方面：

- 1 是定容体积，
- 2 是高纯镉标准物的纯度
- 3 是高纯镉标准物的质量

对于每一个分量，又有更小的分量与之相关，

#### 第三步，各不确定度分量的计算

为了方便计算，有时还要计算各个分量的相对不确定度，

#### 第四步，合成不确定度的计算

通常，首先合成相对不确定度，然后再计算合成不确定度。

#### 第五步，扩展不确定度的计算

在本例中，包含因子取 $k=2$ ，置信概率=95%。

这个表是各不确定度分量对镉标准溶液浓度总不确定度的贡献示意图。

从图中可以看出，定容体积、高纯镉标准物质的质量对总不确定度的贡献是最大的，相对来说，高纯镉标准物质的纯度对总不确定度的贡献比较小，这种情况，在实际计算中，可以将纯度的不确定度分量忽略。

## 8、测量不确定度报告

有两种报告方式：

一种是直接用未扩展的合成标准不确定度 $U_c$ ，必要时应给出自由度；

另一种时使用扩展不确定度 $U$ ，表达时应表明置信概率（例如 $p$ 为95%或99%），并给出自由度，以便不确定度传播到下一级。

在日常的报告中，采用扩展不确定度的情况较多。

## 有效数字

### 一、有效数字的概念和判读

当记录检测数据时，表示测定结果的数值的准确度应与测试所用的测量仪器及测定方法的精密度一致。通常，所记录测量数字的最后一位应为测量仪器最小刻度以内的估计值，称为可疑值，其它几位准确值，这样一个数字称为有效数字。

有效数字的位数不可以随意增减。

例如，50mL的滴定管，最小刻度位0.1 mL，能估读至 $\pm 0.01$  mL，读数的估计值为小数后第二位，则：

记录为26.55 mL，合理；

记录为26.5 mL，错误，缩小了仪器的精密度；

记录为26.556 mL，错误，夸大了仪器的精密度。

有效数字的位数越多，数值精密度越大，相对误差越小。例如：

$(1.35 \pm 0.01)$  m，是三位有效数字，相对误差0.7%。

$(1.3500 \pm 0.0001)$  m，是五位有效数字，相对误差0.007%。

### 有效数字的判读

对没有小数位且以若干个0结尾的数值，从非0数字最左一位向右数，得到的位数，减去无效0（即仅为定位用的0）的个数，就是有效位数。

对其它十进位数，从非0数字最左一位向右数，得到的位数，就是有效位数。

通常，为了方便地表达有效数字的位数，采用科学记数法记录数字，即用一个带小数的个数乘以10的相当幂次表示。

例如：

0.000567 写为 $5.67 \times 10^{-4}$ 有效数字为三位；

10680 写为 $1.0680 \times 10^4$ ，有效数字是五位。

在确定有效数位时，应该掌握一些原则。

#### 1) 数据中0的处理

位于数字中间或后面的0是有效数字。

在数字前面的0是定位用的用以表达小数点位置的，不计入有效数字的位数。

例如，18.0m与18.00 m的有效位数是不同的；0.054 m与54 明明均为两位有效数字。

2) 变换单位时, 有效数字的位数必须保持不变。

某物的质量是12 克, 为二位有效数字。若以 毫克为单位时, 12 克应记为 $1.2 \times 10^4$  毫克, 12 克可记为0.012 千克, 或 $1.2 \times 10^{-2}$  千克, 保持两位有效数字。

3) PH、pM、pK等值的有效数字仅取决于小数部分的位数, 因为正数只代表原值的幂次。

例如: PH=7.00的有效数字位二位, 表示氢离子的浓度为 $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L

4) 首位数大于8的数字, 其有效数字的位数可以多记一位, 例如9.85和9.79 可以认为是四位有效数字。

(5) 多于4个测定值得到的平均值, 在有些场合下可以比单次测定值的有效位数增加一位。

(6) 在所有计算公式中, 常数和乘除因子, 有效位数可以认为是无限制的, 在计算中需要几位就取几位。

## 二、有效数字的修约规则

(1) 在处理检验测试数据的过程中, 应保留有效位数的数字, 舍去其余数字, 遵循“五下舍去五上进, 偶弃奇取恰五整”(四舍六进五单双)

分几种情况进行处理:

4、若舍去部分的最左一位数值小于5, 则保留数字的末位不变;

5、若舍去部分的最左一位数值大于5, 则保留数字的末位加1;

6、若舍去部分的最左一位数值等于5, 其后均为0, 则保留数字的末位应凑成偶数。

即保留数字的末位原位偶数则保持不变, 原位奇数, 末位加1;

7、若舍去部分的首位数值等于5, 其后仍右非0数字则保留数字的末位加1。

(2) 只允许一次修约至所需位数, 不能多次连续修约。

例如, 将15.4546修约至个位, 正确的修约结果为15。不正确的修约是: 15.4546 到15.455 到15.46 到15.5 到16。

(3) 对负数的修约, 先将它的绝对值按规定的方法进行修约, 然后在修约值前加上负号, 即负号不影响修约。

例如: -7.86 到-7.9 。

(4) 修约标准偏差时, 原则是只进不舍, 修约的结果应使准确度变得更差些。

多数情况下, 取一些有效数字, 最多二位。

例如, 0.223 到0.23 , 修约为二位, 只进不舍。

0.223 到0.3 , 修约为一位, 只进不舍。

(5) 修约间隔为0.2 单位和0.5单位得修约规则见参考教材。

## 三、有效数字的运算规则

### (1) 加减法

几个数字相加减时, 以绝对误差最大的数据为准, 修约其它数据, 使各数据的绝对误差一致

后进行加减运算.

$$\begin{aligned} \text{例如: } & 56.38 + 17.889 + 21.6 \\ & \approx 56.4 + 17.9 + 21.6 \\ & = 95.9 \end{aligned}$$

### (2) 乘除法

以参加运算数据中相对误差最大的数据为准进行修约后再运算

各位应保留的有效数字位数, 应以其中有效数字最少者为准

若某数据第一位的数值等于或大于等于8, 有效数字的总位数可多算一位.

$$\begin{aligned} \text{例如: } & 1.436 \times 0.020568 \div 85 \\ & = 3.49 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

85的有效数字最少, 由于首位是8, 可以看成三位有效数字。

所以1.436 和0.020568也应保留三位, 最后结果只保留三位有效数字。

### (3) 乘方或开方运算

乘方运算规则与乘除法运算规则类同, 运算结果与幂的底数保留相同的有效数字.

方根值与被开方数保留相同的有效数字

开方运算是乘方的逆运算, 方根值与被开方数保留相同的有效数字.

$$\begin{aligned} \text{例如: } & (2.46)^2 = 6.0516 \approx 6.05 \\ & \sqrt{8.6} = 2.933 \approx 2.93 \end{aligned}$$

注意: 8.6认为是三位有效数字.

### (4) 对数

对数中的首位不是有效数字, 对数的尾数的位数, 应与各数值的有效数字相同

$$\begin{aligned} \text{例如: } & [\text{H}^+] = 7.6 \times 10^{-4} \\ & \text{PH} = 3.12 \\ & K = 3.4 \times 10^{-9} \\ & \text{LgK} = 9.35 \end{aligned}$$

### (5) 混合运算

为防止误差迅速累加, 对参加运算的数据合中间运算结果可先多保留一位有效数字, 运算后将结果修约成与最大误差数据相当的位数.

例如:

$$\begin{aligned} & (673 - 119 + 119 \times 0.094) \times (12.8 - 9.5) \\ & \text{-----} \\ & 403.7 \times (100.11 - 12.8) \\ & \\ & (554 + 11.2) \times 3.3 \\ = & \text{-----} \\ & 404 \times 87.5 \\ = & 186/353 \end{aligned}$$

= 0.53

#### 四. 有效数字的运用

1 正确地记录检测数据, 如实地反映实际检测地准确度.

例如: 分析天平可称至  $\pm 0.0001$  克, 若称得某质量为 0.2500 克, 就应记作 0.2500 克. 不应记成 0.25 克或 0.250 克.

2 正确确定样品, 试剂的用量, 选用适当的仪器.

例如, 在化学分析中, 采用容量法测定某常量组分得含量准确度可达 0.1%. 如果所使用得滴定管刻度为 0.1 mL, 能估读至  $\pm 0.01$  mL, 那么前后两次读数误差为  $\pm 0.02$  mL, 才能使滴定的读数误差小于 0.1%.

3 正确地报告分析结果

分析结果的准确度应优于各测定步骤中误差最大的那一步准确度.

4 正确掌握对准确度的要求

对准确度的要求要根据需要和客观可能而定, 不合理的过高要求, 既浪费人力, 物力, 时间, 对结果是毫无益处的.

请仔细理解教材中的相关说明.

### 第二节 检测数据的处理

#### 一 原始数据的处理及判定

在定量分析中, 需要对试样多次进行测定, 然后求一组测试数据的平均值, 在许多情况下, 异常数据(异常的大值或小值) 的出现是难免的.

必须了解, 并非所有测试数据都可以用于平均值的计算, 对于可疑的异常值, 能否参加计算须先进行判断.

确知异常原因的异常值应舍去不用, 例如, 某次检验过程中有明显的过失, 则该次测定结果必是异常值, 应舍去不用.

比如说, 某次化学检测过程当中, 滴定的溶液出现了渗漏, 这种情况下得到的测定值肯定是异常值, 应该舍去不用.

有一些不加原因的可疑值, 应对其进行统计检验, 按照下面的检验方法之一进行判断, 决定其取舍.

##### 1 四倍法

四倍平均偏差法 适用于 4-6 个平行数据的取舍.

除了可疑值, 将其余数据相加求算术平均值及平均偏差, 然后将其可疑值与平均值相减, 若差值大于等于  $4d$ , 则可疑值舍去, 若差值小于  $4d$ , 则可疑值应保留.

## 2 Q检验法

将所有测定结果数据按大小顺序排列，计算Q值

$$Q = \frac{|x_? - x|}{|x_{\max} - x_{\min}|}$$

X? ——可疑值

X<sub>max</sub>——最大值

Q<sub>p</sub>——相同检测次数的相应置信度的Q值

Q > Q<sub>p</sub> 舍X?

Q < Q<sub>p</sub> 留X?

## 3 Grubbs 检验法

将一组测定结果数据按由小到大的顺序一次排列，X<sub>1</sub>，X<sub>2</sub> ... X<sub>n-1</sub>，X<sub>n</sub>，将X<sub>1</sub>和X<sub>n</sub>列为可疑值，计算该组测定值的算术平均值和标准偏差，按下式求T值，

留可疑值

$$T = \frac{|\bar{x} - x_1|}{s}$$

再两个可疑数据，先用上法舍去一个后，重新计算平均值和标准偏差，再对第二个可疑值进行检验

## 4 莱茵达法

只适用于大样本的测定

对一组数据求得平均值和标准偏差，将各测定值与平均值得偏差和3倍标准偏差进行比较，有时也可与2倍标准偏差进行比较。

差大于3倍标准偏差 舍可疑值

偏差小于3倍标准偏差 留可疑值

值得指出的是，当与2倍标准偏差进行比较时，测定次数在5次以内，不能剔除任何的可疑值。

值得指出的是，当与3倍标准偏差进行比较时，测定次数在10次以内，不能剔除任何的可疑值。

## 二、分析结果报告的数据处理（考点224.）

数据的质量通常是通过将它们误差与最终的使用要求相比较来进行评价的。

如果一组数据具有一致性，而且误差小于要求，就认为这些数据质量合格，反之，数据过分离散或误差超出要求，就认为这些数据是低质量或不合格的。

不同的分析任务，对检验结果准确度的要求也不同。

### 一般一个标准的分析测试方法都会提供该方法的重复性允许差(r)和再现性允许差(R)

所谓重复性允许差r是，同一个实验室使用该标准测试方法对同一个样品在重复性条件下进行双试验结果的极差的最大允许值；在95%的概率下，r等于2.8倍的实验室检验标准偏差。

所谓再现性允许差r是，两个不同的实验室使用该标准测试方法对同一个样品在再现性条件下，



两个实验室的单次试验结果的极差的最大允许值;在95%的概率下, R等于2. 8倍的实验室检验标准偏差.

在例行分析中, 一般一个试样做两个平行测定. 如果两次检验测定结果之差不超过检测标准方法中的重复性允许差r, 则取平均值报告检验结果;

如果两次检验测定结果之差超过r, 一般再加做一份检验. 如果三个检测结果的极差不超过1. 2 r, 则取三个检测结果的平均值做检验报告结果. 否则, 再做第四个检测,

四个检测结果的极差如果小于1. 3 r, 则取四个结果的平均值作为报告结果, 否则, 取中间两个结果的平均值作为报告结果.

## 2 多次测定的结果报告 (考点224.)

多次测定的结果报告

1) 采用检测值的算术平均值及算术平均偏差.

2) 采用检测的算术平均值及标准偏差.

请见参考教材的有关示例.

在ISO5732标准中, 还有一些处理方法, 其实质跟上面讲的方法是一致的.

3) 平均值的置信区间

在检验过程中, 大多进行有限次的数据检测和处理, 有限次数检测值的偶数误差分布服从t分布.

严格地说, 在报告检验结果时, 仅写出平均值的数值是不够确切的, 有时还应指出 $\bar{x} \pm S_x$ 值范围内出现的概率是多少, 这就需用平均值的置信区间来说明.

在一定置信度下, 以平均值为中心, 包括真实值的可能范围称为平均值的置信区间, 又称为可靠性区间界限. 用下式表示 (教材129页)

$$u = \bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm t S_x \quad (4-3-3)$$

$$X_u = \bar{x} + t S_x, X_L = \bar{x} - t S_x, * = t S_x$$

一式中上限值用  $X_u$  表示; 下限值用  $X_L$  表示; \*为置信限。

那么在实际的检测过程当中, 我们得到了少量的检测数据, 根据所得数据, 计算平均值, 标准偏差, 检测次数n, 再根据所要求的置信度P. 自由度f=n-1, 从表中查出t值, 再按上式即可计算出平均值的置信区间.

## 3 提高检验分析结果准确度的方法 (考点225.)

1) 选择合适的分析方法

合适的测量范围, 良好的精密度, 灵敏度

2) 减少检测误差

选择合适的仪器, 样品量, 试剂量, 完善操作

3) 增加平行测定次数

一般平行测定3-4次, 要求高时测5-8次,

#### 4) 消除测定过程中的系统误差

##### 如何判定和消除系统误差?

##### 1 最有效的系统误差判断方法——对照试验

##### A 标准物质对照法

选择与试样相近的标准物进行测定, 将测定结果与标准值进行比较, 用统计检验方法确定有无系统误差.

##### B 标准方法对照法

采用标准方法和所选用的方法同时测定某一试样, 由测定结果做统计检验. 确定有无系统误差.

##### C 标准物质加入法

取等量试样两份, 在一份试样中加入已知量的欲测组分, 平行测定两份试样, 计算加入被测组分的添加回收率, 来判断有无系统误差.

其它做法, 如:

##### D 交换操作者

通过交换操作者, 可估计由于操作者引起的系统误差.

##### E 交换仪器

通过交换仪器, 可估计由于仪器引起的系统误差.

## 2 系统误差的消除

可采取如下方法消除系统误差

A 做空白试验, 可消除试剂, 蒸馏水及器皿引入的杂质所造成的系统误差

B 校准仪器, 可消除仪器不准确所引起的系统误差

C 用其它测量技术, 可消除由测量技术本身引起的系统误差, 关键是测量技术之间要彼此独立.

## 第三节 检测质量控制技术

检测质量控制技术是为了保证检测数据的质量而对测量过程实施的监督.

主要控制方法有:

重复测量, 内部考核样本, 控制图, 交换操作者, 交换仪器设备, 独立的测量, 权威法测量, 核查. 方法的核心是用已知组分甚至是未知组分的稳定样本做重复测量来评价精密度.

重复测量实际样本

是评价精密度的经典方法. 适当试验样本的双联测量常常可提供许多评价精密度所需的信息, 而且可消除对质量保证样本适用性的所有疑问,

内部考核样本

可由内部参考物质, 分割样本, 标准加入样本和替代样本所组成, 替代样本是为了在合适的常

规考核中评价测量过程精密而采用的。

在检测质量控制技术当中, 本节着重介绍控制图技术。

## 一 控制图技术及其作用 (考点227.)

控制图是测量系统性能的系统图表记录, 由此可提供一些依据来证实测量系统是否处于统计控制状态之中。

控制图是内部质量控制技术的主要方法, 是进行内部工作核查的最好方法。

控制图的作用

- 1 证实测量系统是否处于统计控制状态之中. 从典型的控制图上, 还可以找出一些变化的趋势.
- 2 可鉴别脱离控制的原因
- 3 通过控制图可积累大量的数据, 从而得到比较可靠的置信限.

## 二 典型的控制图

控制图是建立在试验数据分布接近正态分布假设之上的, 把测试数据用图形式表现出来。

控制图纵坐标上为测定值, 横坐标为测定值的次序或时间。

横坐标按测量时间表示可能会造成形式不够紧凑, 但可发现测量系统随时间的变化, 按测量次序表示则正好相反, 形式上紧凑但不能发现测量系统随时间的变化。

典型的控制图有

X控制图

X拔控制图

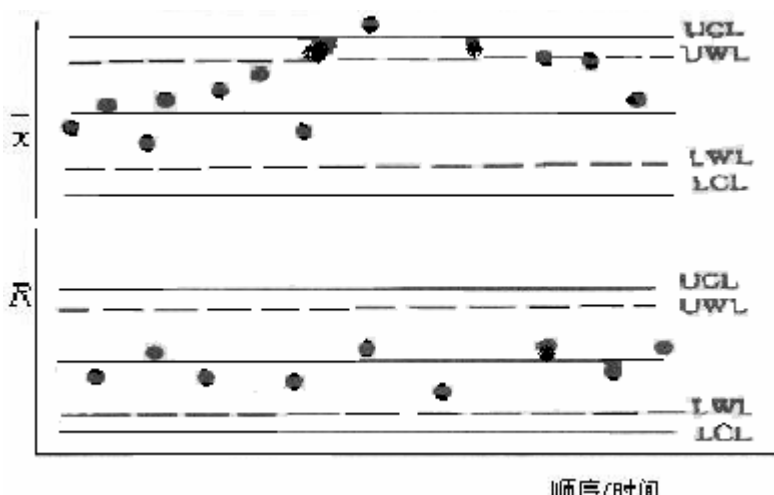
R控制图

S 控制图

R控制图或S控制图称为精密度控制图

常把X或X拔控制图 与 R或S控制图并排画在一起, 这样更容易找到一些变化的原因。

(教材)



其它一些控制图的类型在这里不做详细介绍,请大家仔细地参考教材中的说明.

如果在日常测试中,经常遇到的样品并不总在一个浓度水平上的,而是有一个浓度范围的,此时最好能使用两个或多个标准物质(或质控样品),使用[多重控制图](#)解决这个问题.

多种标准物质的多重控制图的纵坐标是某种标准物质的单一测定值与平均值之间的差值,横坐标仍是测定的次序.控制图中的线为零偏差,警戒限为 $\pm S$ ,控制限为 $\pm 3S$

### 三 控制图及其确定过程

控制图中,一般有两个控制限

控制限 UCL 和 LCL(相当于 $\bar{x} \pm 3\sigma$ )

警戒限UWL和 LWL(相当于 $\bar{x} \pm 2\sigma$ )

每个控制限在控制图的上下各有一条线,分别称为上限和下限.

没有标准物质时,控制图完全是根据被测样品的数据画出.这种控制图可检查精度的变化情况,根据控制图上的变化情况可找出变化情况的原因,采取修正措施后从控制图上可鉴别修正措施是否有效.

有标准物质时,控制图就可根据已知的 $\bar{x}$ ,  $\sigma$  或R画出中心线及控制限.

这里,以 $\bar{x}$ 控制图中的控制限和中线举例.

中线 $\bar{x}$ (可以是以前测定的平均值,也可以是标准物质的已知值)

控制限 UCL 和 LCL(相当于 $\bar{x} \pm 3\sigma$ )

警戒限UWL和 LWL(相当于 $\bar{x} \pm 2\sigma$ )

测定值的平均值 $\bar{x}$ 拔与标准物质的已知值  $\mu$  之间不完全相同,但差异不能太大,如果标准物质的已知值落在平均值与警戒限之间一半高度以外去了,即 $|\bar{x} - \mu| \geq 1s$ (或 $\sigma$ )时,说明测量系统存在明显的系统误差,此时控制图不予成立.

#### 控制限的确定过程

要画出一张 $\bar{x}$ 控制图,必须用同一标准方法(或现场法)在同一标准物质(或质控样品)上至少得到20个测定结果.这20个结果不应在短时间内(例如一天内)得到,最好是日常积累起来的.

求出这20个结果的平均值 $\bar{x}$ 拔和标准偏差S.在坐标纸上以平均值 $\bar{x}$ 拔为中线,以 $\pm 2S$ 为警戒限, $\pm 3S$ 为控制限,然后依次把测定结果标在图中并连成线,即得到控制图.

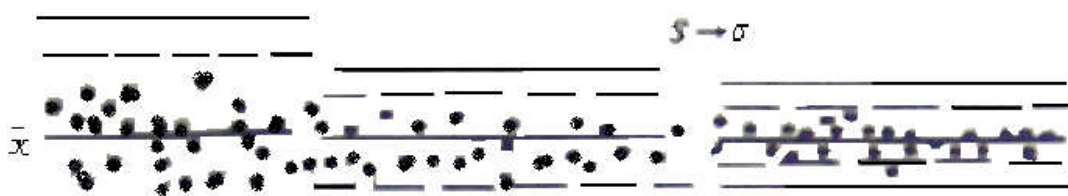


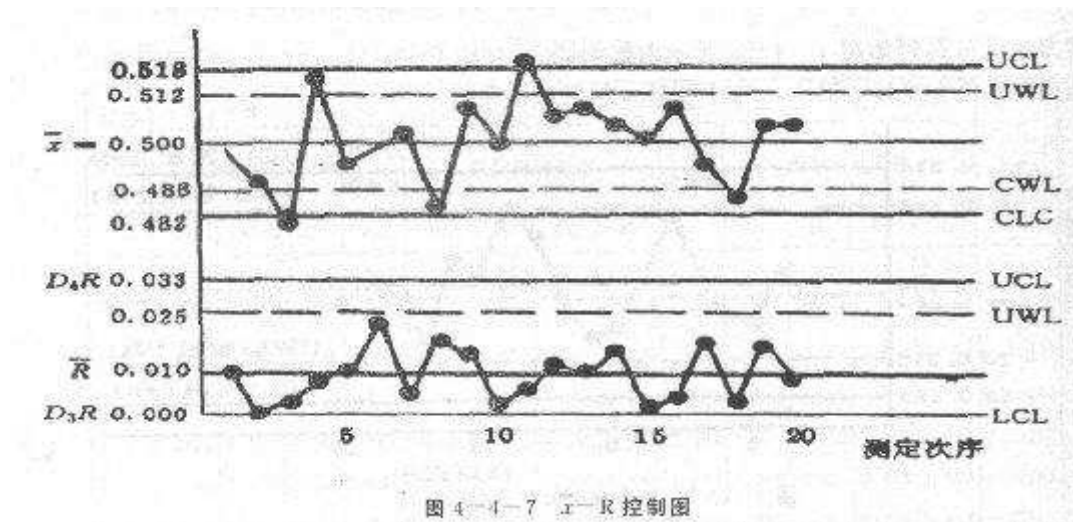
图 4—4—6 确定控制限的过程（标准偏差未知）（教材 137 页）

在控制图的使用过程当中,随着标准物质或质控样品测定次数的增加,在适当的时候(通常与先前建立控制图的测定次数差不多时),连同以前和现在的测定数据再重新确定控制限,重新画出新的控制图.

平均值和极差控制图  $\bar{X}-R$

在实际使用中,更实用的是 \*

- 是两张控制图,  $\bar{X}$ 控制图易于检定平均值的变化,而  $R$ 控制图易于检定变动性.
- 要画\*,必须用同一标准方法(或现场法)在同一标准物质(或质控样品)上至少得到20对双联测定数据(常用双联测定).



请大家掌握图中各控制图的意义。(教材)

#### 四 对控制图的分析

日常测试中把标准物质(或质控样品)与未知样品在同样条件下进行测量:

- 1) 如果标准物质(或质控样品)的测定结果落在控制限之外,说明测量系统脱离控制了,已经不处于统计控制状态之中,此时的未知样品的测定结果无效.  
应立即查找原因,采取措施加以纠正,再重新进行标准物质(或质控样品)的测定,直到测试

结果落在控制限之内,才能重新进行未知样品的测定.

- 2) 如果标准物质(或质控样品)的测定结果落在控制限之内,但超出警戒限,这种情况可以容忍,因为20次测定允许有一次超出警戒限,但要立即引起警戒.此时未知样品的测试结果仍予以认可.
- 3) 如果超出警戒限的频率远高于或远低于5%的话,说明计算出来的警戒限有问题,或测量系统本身的精度得到了提高或恶化.
- 4) 如果标准物质(或质控物质)的测定结果落在警戒限之内,说明测量系统正常,未知样品的测试结果是有效的.

控制图在连续使用过程中,除了单点判断测量系统是否处于统计状态之外,还要在总体点的分布和连续点的分布上对测量系统是否处于控制状态做出判断.控制图中的数据点的分布状况大部分是正常的,即符合正态分布的规律,但也有不正常的分布状况.

正常的分布应该是数据点均匀地出现在中线的上下,如果在中线的某个方向上出现的数据点明显多于另一个方向的数据点时,则说明测量系统存在问题.

如果有2/3的数据点落在警戒限之外,则说明测量系统存在问题;

如果有7个数据点连续出现在中线一侧时,说明测量系统存在问题.

图例分析(请参考教材中的图例讲解)

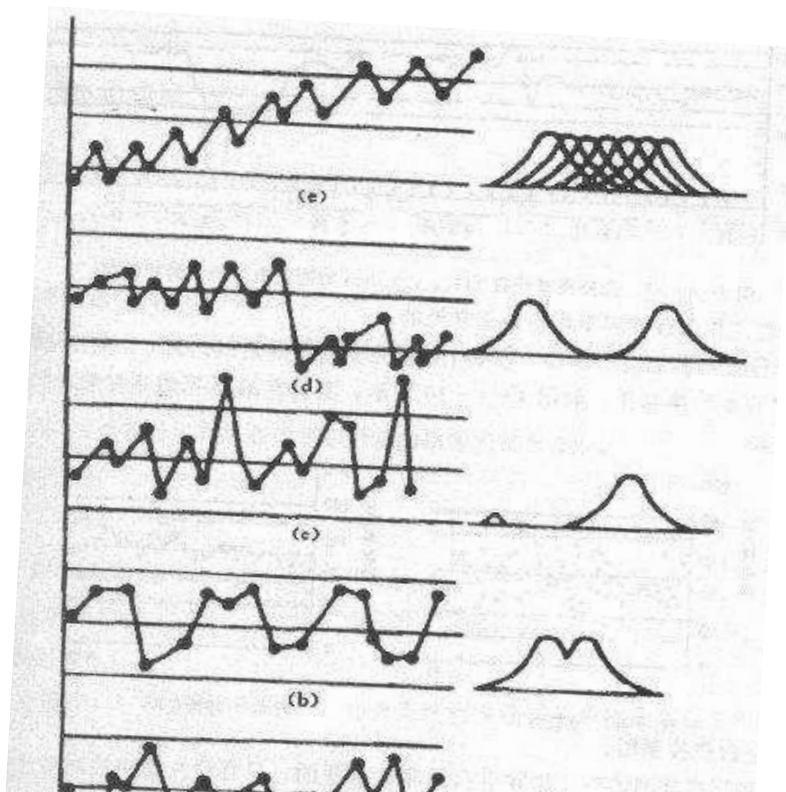
正常分布:

如下图(a) 数据点多分不正常,相应的频数分布如图中右侧的形式,是个典型的正态分布.

非正常分布:如下图(b), (c), (d), (e)

的状态,请参考教材的讲解加以理解.

教材



## 五 控制图技术在日常检验中的应用

选择标准物质作控制图,可对测量系统作周期性的检查,以确定测量的准确度和精度的情况.

选择IRM(或OA)作控制图,可对测量系统的稳定性作检查,以确定测量系统的精度情况.

选择双联样品(或分割样品)作控制图,可对测量系统的稳定性作检查,以确定测量的精度情况.

选择典型的试验溶液作控制图,可对测量仪器的稳定性作检查,以确定测量仪器的精度情况.但由于试验溶液不包括样品步骤在内,因此它不能检查整个测量过程的稳定性.

控制图的其它应用可参考教材.

## 第五节 实验室质量保证

为保证实验室检测工作的准确性,公正性,从事检测的实验室必须建立适合其工作范围的质量保证体系.

[ISO / IEC17025](#) <检测和校准实验室能力的通用要求>是建立实验室质量保证体系的主要国际标准,目前被国内外检测机构广泛采纳使用.

[ISO / IEC 17025:2005 版](#),对实验室提出了15 个管理要求和10 个技术要求.

### 一 实验室的管理要求

#### 1 组织

实验室应该是有法律地位,能承担法律责任的实体,建立与检测工作相适应的组织结构,具备与检测工作相适应的实验设施和场所,应保证检测工作的公正性,保护客户的紧密信息和所有权.

#### 2 管理体系

实验室应建立与检测工作相适应的质量体系,制定实验室的质量方针,质量目标和各项检测活动程序.形成一整套文件:

第一层次:质量手册

第二层次:程序文件

第三层次:作业指导书

第四层次:质量记录

### 3 文件控制

实验室应编制[文件控制程序](#)

控制对象包括实验室质量体系要求和检测工作需要的所有有关文件。

文件应有[唯一性标识和状态标记\(受控, 非受控, 作废\)](#), 应确保发放的文件现行有效并随时可得。

### 4 要求, 标识和合同评审

实验室应建立和实施[合同评审程序](#)

应对客户明示或潜在的需求以及对实验室的能力和资源能否满足要求进行充分的评审。

### 5 检测和校准的分包

实验室因条件([例如工作量饱和](#))限制, 暂时不具备开展某项目的检测能力时, 可以进行分包检测, 实验室应制定分包工作的程序, 评估和选择[有能力的分包实验室](#), 实施分包[应征得客户同意](#)。

### 6 服务和供应品的采购

实验室应制定外部服务和供应品采购控制程序, 对供应商进行调查和评价, 对购买的供应品进行[符合性检查或确认](#)后才能投入使用。

### 7 服务客户

实验室应为客户提供咨询服务, 在保护其他客户机密的前提下, 可以适当的形式与客户交流, 保存客户服务记录和客户反馈意见。

### 8 投诉

实验室应有相应的程序, 解决客户的投诉或其它反馈意见, 对于投诉事件, 实验室应及时组织调查分析, 采取纠正措施. 已对客户造成损害的, 要尽量挽回和降低对客户造成的损失和影响。

### 9 不符合检测和/或校准工作的控制

实验室应制定[不符合检测工作的控制程序](#), 对于在质量体系和技术运作各个环节中发生的不符合检测工作应评价其严重性, 采取有效措施, 必要时通知客户。

### 10 改进

实验室应通过实施质量方针和质量目标, 应用审核结果, 数据分析, 纠正措施和预防措施, 管理评审来持续改进管理体系的有效性。

### 11 纠正措施

实验室应该制定程序并规定相应的权力, 以便在[出现不符合检测工作](#), 偏离质量体系或技术运作时, 实施纠正措施, 对纠正措施的结果应实施监控, 评估措施的有效性。

### 12 预防措施

在确认质量体系或技术活动中存在[潜在不符合工作原因和改进机会](#)时, 实验室应采取预防



措施. 对预防措施的启动和应用进行评价, 以确保其有效性.

### 13 记录的控制

实验室应制定程序来[控制质量和技术记录](#), 所有记录应以[便利检索](#)的方式保存, [规定保存期](#).

技术记录应包括足够的信息, 以使该检测在尽可能接近原检测条件的情况下, 能够被复现. 记录应及时, 真实, 保持原始性.

记录的改动应采用划改并签名.

对电子存储的记录应采取控制措施, 避免原始数据丢失或改动.

### 14 内部审核

实验室应制定计划, 定期对质量管理体系的[所有要素](#)进行审核, 并重点审核对检测结果的质量保证有重大影响区域. 如果发现的问题导致或可能影响检测结果的正确性或体系运作的有效性时, 实验室应及时采取纠正措施, 必要时通知客户.

### 15 管理评审

实验室管理层应根据计划, [定期](#)对实验室的质量体系和技术活动进行[管理评审](#), 改进完善质量体系, 以确保其持续适用和有效. 管理评审的内容应全面, 并确保采取的措施在适当和约定的日程内予以实施.

## 二 实验室的技术要求

### 1 总则

决定检测结果正确性和可靠性的因素有许多种, 总结起来至少应包括“[人, 机, 料, 法, 还](#)”五因素.

在不同的测试和校准中, 上述因素对测量总不确定度的影响程度有很大差异, 实验室在方法和程序的制定, 人员培训, 资源鉴定, 设备选择和校准时应充分考虑.

### 2 人员

实验室应有足够的人力资源满足检测工作以及执行质量管理体系的需求, 制定各岗位人员任职资格和岗位职责的工作描述, 授权专人从事特定技术工作, 保存所有技术人员的有关教育, 培训, 专业资格, 工作经历和能力的记录.

### 3 设施和环境条件

实验室应有与检测工作相适应的基本设施和满足正常检测工作的环境条件, 需要时实施监控与记录.

实验室应进行[区域隔离](#), 制定[准入制度](#), 具有健康安全防护和环境保护的有效措施和设施.

### 4 检测和校准方法及方法确认

检测方法可分为[标准方法](#) (包括允许偏离的标准方法) 和[非标准方法](#). 标准方法通常是指正式发布的标准.

常见的非标准方法有            A引用方法            B实验室内部方法

实验室应使用[受控](#)的标准方法,并定期跟踪检查标准方法的[时效性](#),确保实验室使用的标准方法现行有效.

首次采用的标准和引用方法,应用前应对方法的技术要素进行验证,必要时将详细操作步骤编写成作业指导书S0,作为原方法的补充.

应制定实验室内部方法的制定程序,经批准的非标准方法必须在征得客户同意后使用.

实验室应建立检测和校准方法的测量不确定度评定程序,根据需要进行测量不确定度评定.实验室应对计算和数据转换进行自校和复核.应建立和执行计算机数据控制程序,保证数据的完整性和保密性.

## 5 设备

实验室应配置与检测任务和要求相适应的仪器设备和器具,制定[设备管理程序](#).

设备采购应进行可靠性,可持续性评估.大型精密仪器应建立设备档案,制定操作和维护作业指导书,专人保管,持证上岗.

应加贴[仪器状态标志和表明有效期的检定合格标志](#).仪器应在检定有效期内使用,需要使用外部设备时,也应确认设备检定合格有效,性能满足检测要求.

## 6 测量溯源性

实验室应制定检测设备检定,校准,比对等计划和程序,并遵照实施.

对测试或取样结果的准确性,有效性有重要影响的测量设备,[在投入使用前必须进行检定或校准](#),给出所需要的测量不确定度.

应进行设备的[期间核查](#),保持其处于正常状态.

归档保存检定或校准证书,自校准记录和期间核查记录.

应制定参考标准和标准物质的管理程序,确保其量值的[溯源性和可靠性](#).

## 7 抽样

实验室应制定抽样控制程序,编制抽样方案,使抽取的[样品具有代表性](#),做好现场抽样记录.抽样量应能足够供分析,复查,确证,留样用.

对抽样程序的偏离,增加或删减时,应详细记录,并通知相关人员.

## 8 检测和校准物品(样品)的处理

实验室应制定样品的制备和管理程序,在整个样品传递和处置过程中,应有措施保证样品特性的[原始性](#).

应[给样品加施唯一性标识和状态标识](#),明确样品的有效期,[对样品保存的环境条件进行控制,检测和记录](#).

## 9 检测和校准结果质量的保证

实验室应制定测试结果质量控制程序,明确内部质量控制和外部质量控制的内容,方式和要求.

应制定尽可能[覆盖所有常规项目和全体检测人员](#)的[内部比对试验](#),也应参加国内外实验室

认可机构组织的能力验证活动, 参加国际国内同行间的实验室比对试验.

#### 10 结果报告

实验室应制定检测报告控制程序, 指出报告应包含的信息, 规定报告的授权签字, 更改, 传送和专有权保护等制度.

实验室应将检测报告与相关原始记录归档保存, 并规定保存期限.