



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1343—2012

标准物质定值的通用原则及 统计学原理

General and Statistical Principles for Characterization
of Reference Materials

2012-04-17 发布

2012-07-17 实施



国家质量监督检验检疫总局 发布

标准物质定值的通用原则及 统计学原理

General and Statistical Principles for
Characterization of Reference Materials

JJF 1343—2012

归口单位：全国标准物质计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

参加起草单位：钢铁研究总院测试研究所

国家地质实验测试中心

本规范委托全国标准物质计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

阚 莹（中国计量科学研究院）

李红梅（中国计量科学研究院）

参加起草人：

孟凡敏（中国计量科学研究院）

卢晓华（中国计量科学研究院）

郭 敬（中国计量科学研究院）

胡晓燕（钢铁研究总院测试研究所）

王亚平（国家地质实验测试中心）

目 录

引言	(Ⅲ)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语和定义	(1)
3.1 (标准物质的) 特性值	(1)
3.2 (标准物质的) 定值	(1)
3.3 均匀性	(1)
3.4 瓶间均匀性	(2)
3.5 瓶内均匀性	(2)
3.6 稳定性	(2)
3.7 短期稳定性	(2)
3.8 长期稳定性	(2)
3.9 基准(测量)方法	(2)
3.10 (测量) 不确定度	(2)
3.11 包含因子	(2)
4 均匀性评估	(2)
4.1 待测特性的选择	(2)
4.2 均匀性初检	(3)
4.3 均匀性评估	(3)
5 稳定性评估	(8)
5.1 长期稳定性和短期稳定性	(8)
5.2 稳定性评估	(8)
5.3 稳定性监测	(11)
6 定值	(12)
6.1 特性值的测定	(12)
6.2 测量数据评估及标准值的确定	(16)
7 不确定度的评定	(17)
7.1 均匀性引入的不确定度的评定 (u_{bb})	(17)
7.2 稳定性引入的不确定度的评定 (u_s)	(18)
7.3 定值过程引入的不确定度的评定 (u_{char})	(18)
7.4 标准值的不确定度评定	(23)
7.5 定值结果的表示	(23)
7.6 特性值的修订	(24)
附录 A 随机数表	(25)
附录 B 均匀性评估统计模式——单因素方差分析法	(28)

附录 C	数据分析中的套合随机效应：双因素方差分析法	(35)
附录 D	正态分布检验	(38)
附录 E	格拉布斯 (Grubbs) 法	(46)
附录 F	狄克逊 (Dixon) 法	(47)
附录 G	平均值的一致性检验方法—— t 检验法	(48)
附录 H	科克伦 (Cochran) 法	(50)
附录 J	应用实例	(53)

引 言

为保证不同地区、不同时间测量结果的可比性，测量结果需要溯源至适当的、规定的参考标准。对于化学、生物、工程和物理学领域的材料和样品测量，该参考标准为标准物质。

在我国，用于统一量值的标准物质分为一级标准物质、二级标准物质，国际上统称为有证标准物质，是依法管理的计量器具，需要有统一的技术规范来指导其规范化研制（生产）和准确定值，对标准物质实施有效管理提供支撑。

本规范阐述了一级、二级标准物质研制（生产）过程中均匀性评估、稳定性评估、定值及量值不确定度评定的基本原则、要求和方法，以获得准确可靠的标准物质特性值。为加强可操作性，本规范修改采用了 ISO 指南 35：2006《标准物质——定值通用原则及统计学原理》，但技术要求保持了较好的一致性。

标准物质定值的通用原则及统计学原理

1 范围

本规范适用于指导各类国家一级、二级标准物质的研制（生产）和定值，其他标准物质可参照执行。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1001 通用计量术语及定义

JJF 1005 标准物质常用术语和定义

JJF 1006 一级标准物质技术规范

JJF 1059 测量不确定度评定与表示

GB/T 4882—2001 数据的统计处理和解释 正态性检验

GB 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

ISO 指南 34 标准物质生产者能力的通用要求（ISO Guide 34: General requirements for the competence of reference material producers）

ISO 指南 35 标准物质——定值通用原则及统计学原理（ISO Guide 35: Reference materials—general and statistical principles for certification）

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 术语和定义

3.1 《标准物质的）特性值 property value (of a reference material)

一个与（有证）标准物质的物理、化学、生物学或工程等特性有关的值。[ISO 指南 35: 2006, 术语和定义 3.3]

3.2 《标准物质的）定值 characterization (of a reference material)

对与标准物质预期用途有关的一个或多个物理、化学、生物或工程技术等方面的特性值的测定。[JJF 1005—2005, 标准物质常用术语和定义 3.9]

3.3 均匀性 homogeneity

表征物质中与一种或多种特性相关的结构或组成的一致性状态。通过测量取自不同包装单元（如瓶、包等）或取自同一包装单元不同位置的规定大小的样品，测量结果落在规定不确定度范围内，则可认为该标准物质对指定的特性量是均匀的。[JJF 1005—2005, 标准物质常用术语和定义 3.10]

注：理论上讲，如果物质的一部分（单元）特性值与另一部分（单元）特性值没有差异，则该物质就该特性而言，是完全均匀的。然而实际上，如果物质单元间的特性值的差异不能被

某测量方法检测出,则该物质就该测量方法而言,其特性也可视为均匀;或者,如果同特性值的不确定度相比,从一部分到另一部分特性值之间的差异可以忽略时,我们就认为对该特性而言这种材料是均匀的。因此,均匀性的概念不但表征物质本身专有特性,而且与选择的测量方法相关,其中包括检测取样量的大小。

3.4 瓶间均匀性 between-bottle homogeneity

标准物质特性在不同瓶间的差异。[ISO 指南 35: 2006, 术语和定义 3.5]

注:“瓶间均匀性”也适用于其他类型的包装(如小瓶)、物理形状和试件。

3.5 瓶内均匀性 within-bottle homogeneity

标准物质特性在同一瓶内的差异。[ISO 指南 35: 2006, 术语和定义 3.6]

3.6 稳定性 stability

在特定的时间间隔和贮存条件下,标准物质的特性值保持在规定范围内的能力。[JJF 1005—2005, 标准物质常用术语和定义 3.12]

注:稳定性分为长期稳定性和短期稳定性两种类型。

3.7 短期稳定性 short-term stability

在指定的运输条件下运输期间标准物质特性的稳定性。[ISO 指南 35: 2006, 术语和定义 3.10]

3.8 长期稳定性 long-term stability

在有证标准物质证书中所要求的特定储存条件下,标准物质特性的稳定性。[ISO 指南 35: 2006, 术语和定义 3.11]

3.9 基准(测量)方法 primary method (of measurement)

一种具有最高计量学特性的测量方法,其操作可以被完全地描述和理解,最终不确定度可以用 SI 单位表述。[JJF 1005—2005, 标准物质常用术语和定义 4.10]

注:

- 1 基准测量方法分为基准直接法和基准比例法。
- 2 基准直接法不参考相同量的标准直接测量未知值。
- 3 基准比例法测量未知量与相同量标准的比值,其操作必须由测量方程式完全地描述。

3.10 (测量) 不确定度 uncertainty (of a measurement)

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。[JJF 1059—1999, 测量不确定度评定与表示 2.11]

3.11 包含因子 coverage factor

为获得扩展不确定度,对合成标准不确定度所乘的大于 1 的数。[JJF 1001—2011, 通用计量术语及定义 5.30]

注:包含因子通常用符号 k 表示。

4 均匀性评估

均匀性是标准物质的基本属性,用于描述标准物质特性的空间分布特征。在标准物质的研制(生产)过程中必须进行均匀性评估,以证明其具有良好的均匀性。

4.1 待测特性的选择

标准物质具有一种或多种特性值,其特性值必须是均匀的。虽然一个物质的其他性

质可能不均匀,但只要这种不均匀对待测特性值不产生可检测出的影响,则可认为该标准物质均匀。

原则上应就标准物质每一个待测特性都进行均匀性评估。对那些具有多种特性的标准物质,当难于做到对所有特性的均匀性都进行评估时,应选择在化学和物理基础上有代表性和不易均匀的特性做均匀性评估,但必须保证未检特性的均匀性处于同样的受控状态。

4.2 均匀性初检

对由某些不易均匀的候选物质制备的标准物质,在制备过程中需要进行均匀性初检,合格后方可分装成小包装单元。

根据能够引起标准物质发生偏析的物理性质以及混匀过程等因素决定样品的抽取方式。样品应从预期有物理差异之处选取,只有当物理差异的起因未知或者认为不存在时才选择随机抽样。

4.3 均匀性评估

不论制备过程中是否经过均匀性初检,凡成批制备并分装成最小包装单元的标准物质,必须进行均匀性评估。对于单个定值、整体使用的标准物质,无需进行均匀性评估;对于每个单元样品都需要单个定值的标准物质,无需进行瓶间(单元间)均匀性评估;对于每个单元样品整体使用的标准物质,无需进行瓶内均匀性评估。

4.3.1 抽取单元数和重复测量次数

抽取的单元分布对样品总体要有足够的代表性。抽取单元数取决于总体样品的单元数和对样品均匀程度的了解。当总体样品的单元数较多时,抽取单元数也应相应增多。当已知总体样品均匀性良好时,抽取单元数可适当减少。抽取单元数以及每个样品的重复测量次数应适合所采用的统计检验要求。

若记总体单元数为 N ,当 $N \leq 200$ 时,抽取单元数不少于 11 个;当 $200 < N \leq 500$ 时,抽取单元数不少于 15 个;当 $500 < N \leq 1\,000$ 时,抽取单元数不少于 25 个;当总体单元数 $N > 1\,000$ 时,抽取样品数不少于 30 个。对于均匀性好的样品,当 $N \leq 500$ 时,抽取单元数不少于 10 个;当 $N > 500$ 时,抽取单元数不少于 15 个。抽取单元数与总体单元数的对应关系见表 1。

表 1 抽取单元数与总体单元数的对应关系

总体单元数 N	抽取单元数
$N \leq 200$	≥ 11
$200 < N \leq 500$	≥ 15
$500 < N \leq 1\,000$	≥ 25
$N > 1\,000$	≥ 30
均匀性好的样品 $N \leq 500$	≥ 10
均匀性好的样品 $N > 500$	≥ 15

一般情况下，每个抽取单元应独立取样重复测量不少于两次。对于瓶内均匀性好的样品，可以只对一个抽取单元进行重复取样、测量，其他抽取单元只进行一次取样测量，将单元间（组间）的方差与同一单元内重复取样、测量（一般不少于 10 次）得到的单元内（组内）方差相比较，评价标准物质的瓶间均匀性。

对于某些标准物质，要求一次使用整个单元，因此不可能在单元内进行重复测定。这种情况下，应将单元间的方差和估计的测量方法精密度相比较，评价标准物质的瓶间均匀性。

4.3.2 取样方式

取样方式应考虑制备方法可能存在的缺陷，以确保均匀性评估的代表性。应从待特性值可能出现差异的部位抽取，取样点的分布对于总体样品应有足够的代表性，这取决于物质的状态、形状等。可以找出趋向或模式作为着重点，采取随机取样和分层随机取样的方法来抽取具有代表性的子样品。例如：对粉状物质应在不同部位取样；对圆棒状材料可在两端和棒长的 1/4、1/2、3/4 部位取样，在同一断面可沿直径取样；板材则从中心到边缘部位取样；鼓状材料为顶部到底部取样；对溶液可在分装的初始，中间和终结阶段取样。当引起待特性值差异的原因未知或认为不存在差异时，则进行随机取样。可先将样品顺序编码，采用随机数表决定抽取样品的号码。随机数表见附录 A。

4.3.3 均匀性评估方法的选择

对批次样品不均匀性的检测受实验条件的制约，应避免由于测量方法等的限制造成对均匀性引入的不确定度分量的低估。一般应选择不低于定值方法精密度、具有足够灵敏度且能够溯源的测量方法，在重复性实验条件下做均匀性评估。

推荐以随机次序进行测定，以防止测量系统的时间变差（测量过程中的漂移）干扰均匀性评估。可通过随机化样品瓶的顺序，同时结合改变样品测量顺序来达到此目的。如下例所示。

例：假定 10 个样品用来进行均匀性评估，作 3 次重复测定，测量方案如下：

重复测定 1：1—3—5 —7—9—2—4—6—8—10

重复测定 2：10—9—8—7—6—5—4—3—2—1

重复测定 3：2—4—6—8—10—1—3—5—7—9

4.3.4 均匀性评估统计模式

一般采用单因素方差分析法（见附录 B）进行均匀性评估。在某些情况下，也采用双因素方差分析法（见附录 C）。

4.3.5 瓶间均匀性评估

瓶间均匀性评估的目的是为了确定瓶间差异。其两种典型的实验设计方案见图 1 和图 3。

图 1 为每个单元可抽取子样的情况。在这种设计下，由于从一批的一个样品中取了多份子样，并且单独转化（包括样品前处理、加标等步骤），所以瓶间方差只包含瓶间不均匀性，而瓶内方差包含由测量、转化和抽取子样引入的不确定度。从获得材料不均匀性的无偏估计的观点来看，这是一种理想情形。

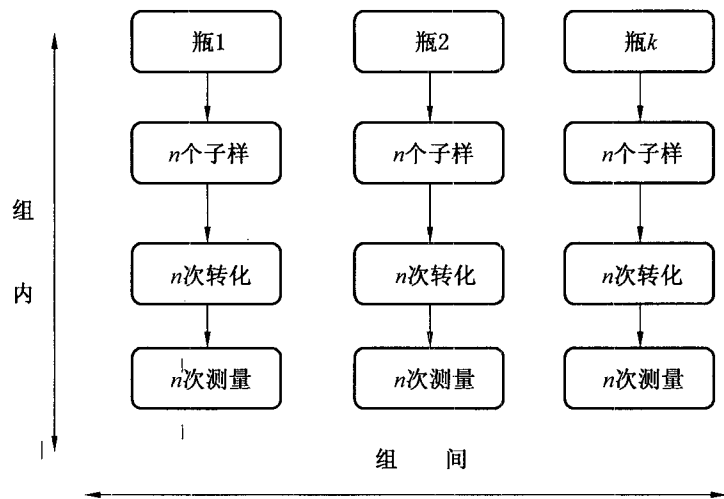


图1 瓶间均匀性评估方案一（其中 $n \geq 2$ ）

对于瓶内均匀性好的样品，可将方案一简化。如图2所示，抽取多份样品，将其中的一份（瓶1）进行重复取样、测量；对瓶2～瓶k的每个抽取单元不单独抽取子样，只在转化后进行测量。在采用这种简化方案进行均匀性评估时，会有单瓶测量结果偏差较大带来的风险。

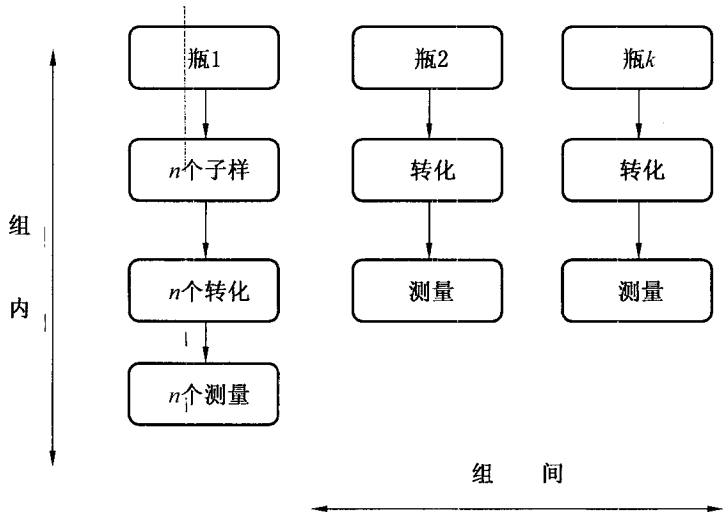


图2 瓶间均匀性评估方案一的简化方案（其中 $n \geq 10$ ）

图3为不能抽取子样或由于一些原因没有抽取子样的情况。对于不能抽取子样，但转化后可以多次重复测量的情况，数据可以通过方差分析来处理。在这种设计下，瓶间均匀性的影响和样品转化等其他影响一起被包含在组间方差中，组内方差只覆盖了测量的重复性。对于测试片或只能“单次”取样的样品，经常只能作一次测量，在这种情形下，重复测定数 n 等于1，应将单元间的方差和估计的测量方法精密度相比较，评价标准物质的均匀性。

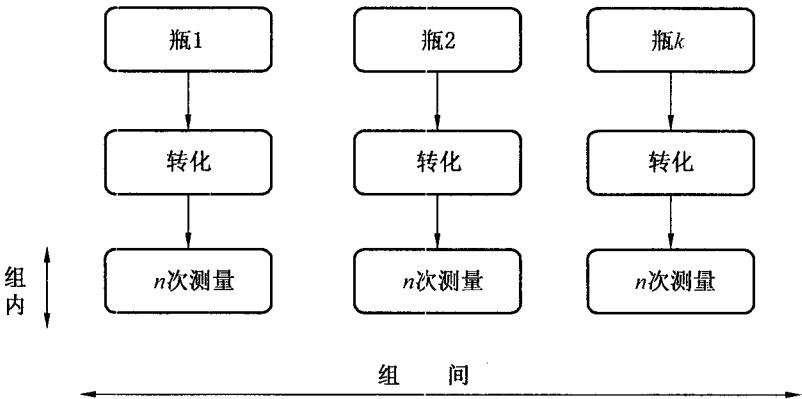


图 3 瓶间均匀性评估方案二

用方差分析法分析上述两种实验方案的数据，则瓶间均匀性标准偏差 s_{bb} 可以用公式 (1) 计算：

$$s_{bb}^2 = \frac{s_1^2 - s_2^2}{n} \tag{1}$$

式中：

- s_{bb} ——瓶间标准偏差；
- s_1^2 ——组间方差；
- s_2^2 ——组内方差；
- n ——组内测量次数。

在这种情况下， s_{bb} 等同于瓶间不均匀性导致的不确定度分量 u_{bb} ，即为公式 (2)：

$$u_{bb} = s_{bb} \tag{2}$$

式中：

- u_{bb} ——瓶间不均匀性导致的不确定度分量。

当均匀性评估的测量方法重复性较差，有可能导致 $s_1^2 < s_2^2$ 时，或者当估计得到的瓶间标准偏差 s_{bb} 小于重复性标准偏差 s_r 对 s_{bb} 的影响时不能采用公式 (1)。这时，重复性方差对 s_{bb} 的影响可以用公式 (3) 计算：

$$s_{bb} = u_{bb} = \sqrt{\frac{s_2^2}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{\nu_{s_2^2}}} \tag{3}$$

式中：

- s_{bb} ——瓶间标准偏差；
- u_{bb} ——瓶间不均匀性导致的不确定度分量；
- s_2^2 ——瓶间均匀性评估中的测量重复性方差；
- $\nu_{s_2^2}$ —— s_2^2 的自由度。

这个表达式是基于以下考虑，即 s_{bb} 的置信区间和 95% 置信区间的半宽度（该值可转化为标准不确定度）可以由测量方法重复性对评估 s_{bb} 的影响来衡量。

该表达式是样品不均匀性难以评估时可选用的一个重要方法。

若按照图 2 简化方案进行均匀性评估，采用公式 (1) 和公式 (3) 进行数据统计时，组间方差 (s_1^2) 和组内方差 (s_2^2) 的计算方式不同于附录 B 所示，而是分别等于瓶

2~瓶 k 多瓶测量数据的标准偏差和瓶1多次测量数据的标准偏差。

4.3.6 瓶内均匀性评估

瓶内均匀性评估只适于候选标准物质的每个单元能够抽取子样的情况。在某种程度上，测量方法的重复性总包含在对瓶内均匀性的估计（瓶内均匀性标准偏差）中。这使得瓶内标准偏差 s_{wb} 掩盖了瓶内均匀性的影响。图4为瓶内均匀性评估方案。

在这种情况下，可采用单因素方差分析方法，瓶内均匀性标准偏差即为组间标准偏差，这里一组代表一个子样。

均匀性评估后，应给出标准物质特性量应用的最小取样量。最小取样量可通过实验确定。通过将不同取样量条件下获取的瓶内标准偏差与取样量关系作图确定最小取样量，该量不影响对于特定参数测量的重复性。由于瓶内均匀性标准偏差通常被过高估计，所以最小取样量通常也会被过高估计。通常将均匀性评估中所使用的样品量规定为该标准物质使用时的最小取样量。可通过对不同取样点进行瓶内均匀性测定确定该标准物质的最小取样量。

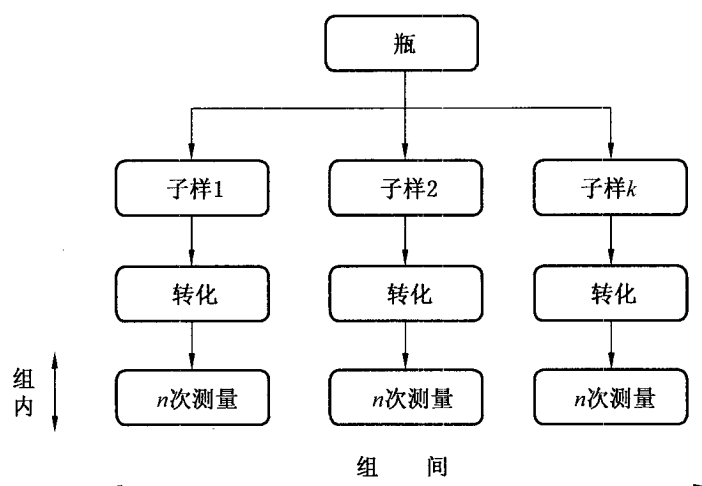


图4 瓶内均匀性评估方案

在正确抽取的情况下，可认为最小取样量在认定的不确定度范围内能够代表该标准物质。当有多个待定特性量时，以多个待定特性量均匀性评估测量时取样量的最大值表示该标准物质的最小取样量，或分别给出最小取样量。

4.3.7 均匀性评估结果的评价

均匀性数据的统计检验需考虑以下几个方面：

- 单元内变差与测量方法的变差相比，在统计学上是否显著；
- 单元间变差与单元内变差相比，在统计学上是否显著；
- 判断单元内变差以及单元间变差的统计显著性是否适合于该标准物质的预期用途。

将均匀性方差分析结果（ s_{bb} ）与该特性值标准不确定度的预期目标进行比较，若不显著，则标准物质视为均匀。应计算待测特性值的不均匀性引入的不确定度分量，并计入标准物质总的不确定度中。详见7.1。

若 s_{bb} 大于预期不确定度，则需重新制备、进行均匀化处理。

5 稳定性评估

稳定性是标准物质的基本属性，用于描述标准物质的特性值随时间变化的性质，即描述标准物质特性的时间分布特征。在标准物质的研制过程中必须进行稳定性评估。稳定性评估不但能评估与材料稳定性相关的测量不确定度，而且能明确合适的保存和运输条件。

5.1 长期稳定性和短期稳定性

应在规定的贮存条件下，在较长周期内定期地进行标准物质待定特性值的稳定性评估，考察标准物质的特性值保持在规定范围内的能力，此为标准物质的长期稳定性。必要时应通过模拟运输及恶劣条件下的温度、放置方式等考察标准物质在特定条件下的短期稳定性。

短期稳定性评估通常在不同温度条件下进行，以考察温度对于标准物质待定特性值的影响。依据样品包装和运输的形式，选择短期稳定性评估的温度。运输条件应尽量优化，以保证标准物质在运输过程中的不稳定性不会超过保存时的不稳定性。当运输条件对标准物质的稳定性影响超过保存条件的影响时，应考虑短期稳定性对不确定度的贡献。

5.2 稳定性评估

5.2.1 稳定性评估的时间间隔

应确定包括最佳取样时间点和取样数量在内的稳定性评估方案，所选方案要建立在统计学的基础上，同时要了解测试方法在检测不稳定性方面的限制。

稳定性评估一般应在均匀性评估之后进行，稳定性评估的时间间隔可以按先密后疏的原则安排。为保证标准物质质量值的可靠性，在预期有效期内应有多个时间间隔的稳定性评估数据，同时记录稳定性评估期间的环境条件，如光照、湿度、温度等，并以此为依据给出标准物质在特定保存条件下的有效期限。

短期稳定性通常考察周期较短，但至少应与标准物质运输的允许时间一样长，一般为1~2个月，若限定了运输时限，则时间间隔可进一步缩短；长期稳定性则一般应在6个月以上。标准物质证书上可以标明不同保存条件下不同的有效期限；若未加短期稳定性声明，则认为有效期包括了短期稳定性及长期稳定性。

5.2.2 稳定性评估特性量的选择

当标准物质有多个特性量时，应选择那些易变的和有代表性的特性量进行稳定性评估。

5.2.3 稳定性评估方法的选择

选择不低于定值方法精密度和具有足够灵敏度的测量方法进行稳定性评估，并注意保持操作和实验条件的一致。

5.2.4 样品的抽取及取样数量

应从分装成最小包装单元的样品中随机抽取，抽取的样品单元的分布对于总体样品应有足够的代表性。多数长期稳定性评估要持续6~24个月，通常要求有5或6个取样时间点；对于短期稳定性评估，通常涉及3~5个时间点。

为减少标准物质不均匀性的影响，可对多个样品进行单次测定，其结果优于少量样

品的重复测定。即当稳定性评估测量的重复性标准偏差与均匀性评估和材料定值的重复性标准偏差之间具有可比性时，在每次测量时，通过在每个时间点多瓶取样可以减小不均匀性的影响。

5.2.5 稳定性评估实验设计

对于稳定性评估有两个基本的实验设计方案：

- 经典稳定性评估；
- 同步稳定性评估。

经典的稳定性评估是将同时制备的多个样品（如一批样品），在相同的条件下随着时间的延续进行测量。在这种情形下，由于测量系统的不稳定性也包括在内，因此评估是在复现性条件（实验室内）下进行的，将导致相对较高的不确定度。

同步稳定性评估是将所有样品保存在同样的参考条件下（不必是预期保存条件），且假设此条件下可以不考虑不稳定性的影响。然后定期将样品（满足稳定性评估取样数量）放置在稳定性评估所要求的环境条件保存，最后将所有取出的样品在重复性条件下完成测试。根据样品被放置入稳定性评估环境条件和最终测试的时间间隔来定义稳定性评估的时间点。同步稳定性评估的引入使得所有稳定性评估中的测量在重复性条件下发生，即仅进行一轮校准。“同步”一词强调了测量都在同一时间进行，而不是像传统的方法一样，随着稳定性评估的时间间隔而分布。

同步评估方案减少了各时间点测量的离散性，因此，同经典稳定性评估相比，同步稳定性评估通常会引入更小的不确定度，它取决于重复性与（实验室内）测量复现性之间的差异。这种同步方案是专门为批量定值而设计的，对单个样品独立定值的情况下不能使用。

两种实验方案都适用于长期和短期稳定性评估，可根据实际情况选择。

5.2.6 稳定性评估数据结果判断及有效期限的确定

稳定性评估数据判断的第一步是检查所观测数据是否有趋势性变化。应基于与标准物质特性量相关的不确定度、期望的保存期和在这个时间段内特性值的变化趋势来进行判断。可采用特性值随时间变化曲线来判断是否具有单方向变化趋势。

若按时间顺序进行测量的结果在测量方法的精密度范围内波动，则认为该特性值在此时间间隔内稳定。该时间间隔可作为标准物质的有效期，据此给出有效期限；并可根据稳定性监测的持续进行随时延长有效期。在此过程中，应将变动性带来的不确定度统计到标准物质总的不确定度内。详见 7.2。

若测量结果在监测时间内有单方向变化趋势，则应通过回归曲线方法来进行稳定性监测结果判断。

在潜在动力学机理未知的情况下，推荐采用（经典）线性模型；对于不稳定性的机理非常明确的情况，则不推荐采用线性模型。

在不容易定义动力学机理的情况下，稳定性评估基本模型可表示为公式（4）：

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X \quad (4)$$

式中：

β_1, β_0 ——回归系数；

X ——时间；

Y ——标准物质候选物的特性值。

对于稳定的标准物质， β_1 的期望值为零。

假定有 n 对 X, Y 的观测值 (X_i, Y_i) ，每个模拟直线上的 $\hat{Y}_i$ 可用公式 (5) 表达：

$$\hat{Y}_i = \beta_0 + \beta_1 X_i \quad (5)$$

式中：

X_i ——第 i 个时间点；

$\hat{Y}_i$ ——第 i 个时间点对应的标准物质候选物的特性值（拟合直线上的对应值）。

通常，由于每个时间点抽取不只一瓶样品、进行重复测量等原因，每个 X_i 会对应多个 Y_i 值；对于趋势分析来说，时间 X_i ，可以使用所有取样单元的均值。

回归参数计算如下，斜率可采用公式 (6) 估算：

$$\beta_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (6)$$

式中：

X_i ——第 i 个时间点；

Y_i ——第 i 个时间点的观测值；

$\bar{X}$ ——所有时间点的平均值；

$\bar{Y}$ ——所有观测值的平均值。

截距可由公式 (7) 计算：

$$\beta_0 = \bar{Y} - \beta_1 \bar{X} \quad (7)$$

β_1 的标准偏差 $s(\beta_1)$ 由公式 (8) 给出：

$$s(\beta_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (8)$$

式中：

s ——直线上每点的标准偏差，按公式 (9) 计算：

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \beta_0 - \beta_1 X_i)^2}{n - 2} \quad (9)$$

式中：

X_i ——第 i 个时间点；

Y_i ——第 i 个时间点的观测值；

β_1, β_0 ——回归系数；

n ——测量次数。

基于 β_1 的标准偏差，可用 t -检验进行以下判断：用公式 (8) 和合适的 t -因子（自由度等于 $n-2$ ），可以检测出其显著性。即，若 $|\beta_1| < t_{0.95, n-2} \cdot s(\beta_1)$ ，则表明斜率不

显著，没有观察到不稳定性。也可用 F -检验来进行显著性判断。

可根据公式 (10) 来推算由稳定性引入的不确定度 u_s ，该式在稳定性变化趋势不明显的情況下适用。

$$u_s = s(\beta_1) \cdot X \quad (10)$$

式中：

u_s ——由稳定性引入的不确定度；

$s(\beta_1)$ —— β_1 的标准偏差；

X ——给定的保存期限。

根据稳定性监测的结果延长标准物质的有效期之后，应重新利用 (10) 式计算稳定性引入的不确定度，判断其是否仍在预期不确定度范围内。

若测量结果变化有单方向性，且大于标准物质的预期不确定度，则标准物质的稳定性不符合预期要求。

也可采用方差分析法进行稳定性评估。选择不低于定值方法精密度和灵敏度的测量方法在不同的时间进行 m 次测量，每次测量 n 个数据，得出 u_s （参考附录 B）。

5.3 稳定性监测

标准物质的稳定性监测是一个长期的过程。监测的目的是为了给该标准物质确切的有效期。随着监测积累数据的增多，有效期可能会有所变化。

标准物质稳定性监测可采用如下方式：

按照选定的测量方法（其 u_{meas} 应尽可能小），以一定的时间间隔对抽取的样品进行测量，在进行每一次测量时，要使测量结果之间的差异着重反映出由于标准物质的稳定性变化所引起的那一部分误差。

可以绘制监测结果随时间变化的曲线，横坐标为时间，如天或月，纵坐标为测量结果。

如果满足公式 (11) 条件，那么这种材料是足够稳定的，而且其稳定性可得到证实（前提是测量方法没有偏差，对标准物质有效性的确认只有在测量的可靠性得到证实的情况下才是有效的。）。

$$|x_{\text{CRM}} - x_{\text{meas}}| \leq k \sqrt{u_{\text{CRM}}^2 + u_{\text{meas}}^2} \quad (11)$$

式中：

x_{CRM} ——标准物质的特性值；

x_{meas} ——测量值；

u_{CRM} ——标准物质的合成标准不确定度；

u_{meas} ——稳定性监测的标准不确定度；

k ——置信概率为 95% 时所取的适当的包含因子。

稳定性评估最根本的问题是理论上只能说明过去，而不能说明现在和将来，一些降解或其他不稳定性问题进行得很缓慢并且是渐进的；但是在很多情况下，特性的突然变化会发生在某个时间，从而造成标准物质实际上已经失效。由于这些机理非常难以预测，因而很有必要监测稳定性。稳定性监测的不确定度评估不同于长期和短期稳定性评估，稳定性监测不会改变标准物质特性值的不确定度，因为监测仅仅证明证书上的不确定度仍然有效。

如监测结果满足公式 (11) 条件, 则特性值及其扩展不确定度得到了再次确认, 证明其稳定性满足要求。

如果不满足公式 (11) 条件, 则表明该标准物质不再满足稳定性的要求, 不能继续使用或者必须重新进行不确定度评定之后才能继续使用。

6 定值

6.1 特性值的测定

6.1.1 计量学溯源性的建立与证明

作为测量标准, 标准物质的特性值需要溯源到适当的单位或参考标准。应基于标准物质的预期用途选择适当的溯源方式:

a) 溯源至 SI 单位或其导出单位 (用基本单位以代数形式表示的单位), 并以相关单位表示。如采用库仑基准方法为标准物质定值, 其值可溯源至电流、时间等基本 SI 物理量及单位, 这种通过基准方法进行的溯源是标准物质质量值溯源的最高级别。

b) 通过国际公认并准确定义的参考测量方法实现某一特定单位的复现, 并使标准物质的特性值溯源至严格按照该参考测量方法或根据该参考测量方法制定出的参考程序所得到的结果上。该溯源方式用于 (准确) 复现通过参考方法定义的单位的标准物质, 如传统标度 pH 标准物质的定值。

c) 通过一条具有规定不确定度的不间断的比较链溯源至其他国际或国内公认的测量标准, 包括标准物质。如, 在使用其他标准物质对测量仪器进行校准的基础上对特性值进行测量, 从而建立起该特性值对其他标准物质的溯源性。

图 5 中, 总结了用于建立和/或证明测量结果溯源性的一些典型方法。

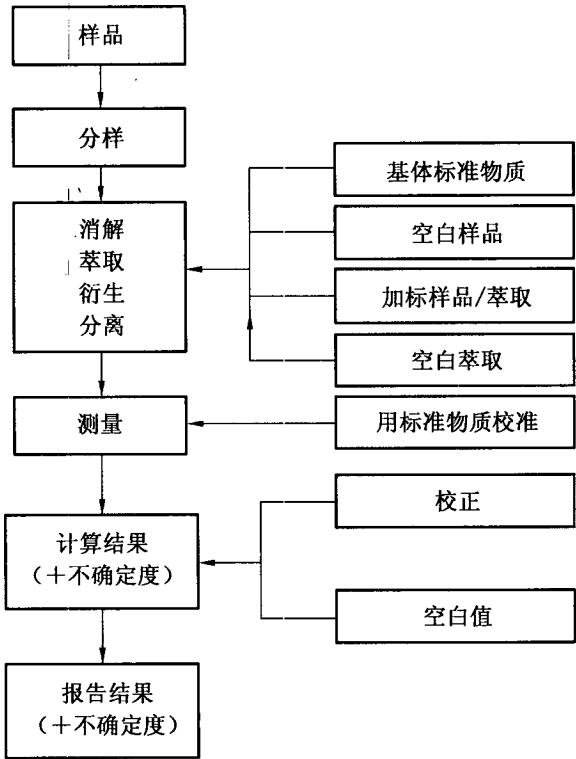


图 5 部分测量链

6.1.2 定值方式的选择

标准物质特性量的标准值一般代表当前对其“真值”的最佳估计。标准值与“真值”的偏差不应超过规定的测量不确定度。该测量不确定度应考虑测量过程中所有的系统和随机因素，以及样品间的差异性（均匀性）及其随时间的变化（稳定性）。定值的基本方式有如下 5 种：

- a) 由单一实验室采用单一基准方法定值；
- b) 由一个实验室采用两种或更多不同原理的独立参考方法定值；
- c) 使用一种或多种已证明准确性的方法，由多个实验室合作定值；
- d) 利用特定方法进行定值；
- e) 利用一级标准物质进行比较定值。

可根据标准物质的类型，最终使用要求，相关实验室条件，方法的性能指标以及与特性值相关的不确定度的实际评估能力来适当选择定值方法，以保证其特性值在定值测量过程中不受其他特性的干扰。所用方法应具有比标准物质预期用途的要求更小的不确定度。选择定值方法时，重点要考虑的是不同的不确定度分量对特性值不确定度的贡献程度。

对标准物质定值方法的最佳选择取决于可用的分析方法和该标准物质的基体。对于候选标准物质的定值，尤其是对于基体标准物质，通常倾向于采用多种测量方法，和多个实验室定值。方法和实验室能力应代表“最佳水平”，并且确保测量结果可以溯源到“规定参考标准”和 SI 单位。

最后，为获得正确的特性值和不确定度，应综合考虑均匀性、稳定性和定值研究的测量方法。数据应在同一个等级上，即：所有测量都是在正确校准的仪器上进行的，并且校准结果能够相互比较，尤其是当几个实验室参与测量时，使用某种标准物质、混合物或溶液可以确定几个实验室校准情况的一致程度。这样一方面是确定适当参考标准从而建立计量溯源性的问题，另一方面也可证明定值方案不同阶段获得结果的有效性和可比性。

6.1.2.1 单一实验室采用单一基准方法定值

基准测量方法是一类重要的方法。国际物质质量咨询委员会（CCQM）定义了几种可能用作基准测量的方法：

- 同位素稀释质谱法（IDMS）；
- 库仑法；
- 重量法；
- 滴定法；
- 凝固点下降法；
- 等等。

这些方法为基于 SI 基本量进行的直接测量，或依据物理或化学理论建立起的准确数学表达式进行的能够间接联系到 SI 基本量的测量。用该方式定值时，应有证据证明，所用方法具有国家最高计量学品质，能够确保测量的有效性；在有条件的情况下，应参加国际比对，以取得方法的国际等效度，证明方法的实际水平和有效性。通常还需用一

个准确可靠的备用方法来验证所得数据。当定值结果基于制备数据（如重量法配制值）得到时，应采用一种独立、准确的测量方法对定值结果进行核对。应安排两个或两个以上有能力执行基准方法操作程序的熟练的分析者独立进行测量，并尽量使用不同的实验装置；每个分析者提供至少 6 个独立数据。

使用该方法要求严格控制每一操作程序，对影响特性值不确定度的所有因素逐一进行深入研究和客观的分析，并控制到最小。

6.1.2.2 同一实验室采用两种或更多不同原理的独立参考方法定值

对于被研究的特性量应由有一定资质的实验室采用独立的参考方法进行测量，所用方法能进行完整的不确定度评定。该测量结果应能通过不间断的比较链溯源至适当的国家、国际测量标准或 SI 单位。对不同方法、不同操作者的测量结果之间要进行仔细的分析，通过比较来分析定值过程中的所有不确定度来源，并设法减小不确定度。然后再重新进行分析，根据需要对结果再次进行讨论，直至不确定度达到足够的收敛为止。

当采用两种方法定值时，每种方法至少需要 6 个独立数据；当用 3 种或者 3 种以上方法定值时，每种方法至少提供 5 个独立数据。

6.1.2.3 使用一种或多种已证明准确性的方法，由多个实验室合作定值

由有一定资质的多个实验室各自独立使用一个或多个准确可靠的方法对标准物质的特性值进行测量。

该定值方式基于两个条件，一是各实验室应具有一定的技术权威性，在测定标准物质特性量方面应具有必备的条件及同等的技术能力和经验，以保证所提供的结果具有较高的准确度及可信度；二是各独立结果之间的差异，包括实验室内或实验室间的差异，以及差异产生的原因，如：测量过程、人员、装置等，都是可进行统计分析的。合作定值中得到的每个结果都要满足 6.1.1 所规定的溯源性要求。

通常，为使得与获得特性值的特定步骤相关的误差随机化，通过 A 类评定方式建立评定机制时，应首选多个实验室（这些实验室也可以是同一个机构的不同部门或不同组，下同）合作定值。代表性的步骤包括测试样品的转化（如样品的萃取、分离）、转化样品的进一步处理（如提纯）以及某些情况下不同测量方法的影响等。这种情况下，对单一方法（和单一实验室）得到结果的不确定度进行全面评价不可行。

通过多家实验室合作定值的一般方法见图 6。

实施该定值方式时，定值负责单位必须对实验室间定值计划有明确的目标和指导原则，包括时间目标、参加实验室的数目、测定的单元数、每个单元重复测量的数目及测量方法。如果已有被公认的准确可靠的测量方法，可以指定每个参加实验室采用统一的测量方法；否则，应允许每个参加实验室使用其被确认的准确可靠的方法。定值负责单位必须对合作实验室进行质量控制。

定值负责单位应编制时间进度表（如样品发放日期、发放模式），并把关于样品如何保存与处理的说明书提供给发放者和接受者。并说明应何时报告测量结果。进度表应在组织者与参与的操作人员/实验室之间达成一致。

合作定值应满足以下技术要求：

a) 结果组数

合作实验室的数目或独立定值数据总数应符合统计学的要求。标准物质定值过程中

参与实验室的最低数目根据必要测定程序的复杂程度而定。

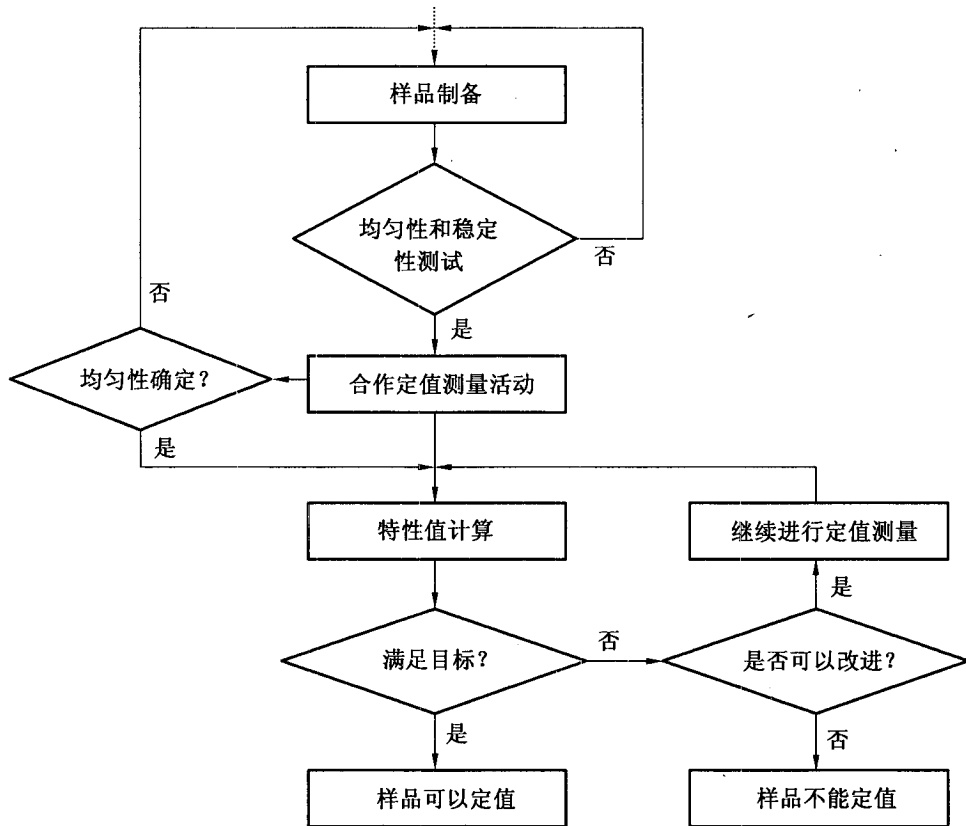


图6 合作定值流程

如果统计学和技术上无效的数据不可忽略时（即有限的统计学控制），参与实验室至少要有 10 个，最适宜的数目是 15 个，这一最少实验室数目能够使数据通过可疑值处理技术得到仔细审查，并获得合适水平的特性值不确定度。当统计学和计量学控制水平较低，但仍然足以接受（原则上）每个技术上有效的数据时，参与实验室的最小数目通常为 6~8 家。当采用同一种方法时，独立定值组数一般不少于 8 个；当采用多种方法定值测量时，根据所采用的方法个数来确定参加定值实验室的个数，一般不少于 6 个。6 个独立实验室使用 3 种方法比较理想。

b) 测定单元和重复测定次数

每个参加定值的实验室至少测定 2 个最小单元，每个单元至少测 2 次，提供不少于 4~6 次独立重复测量数据。当合作定值的结果用来作为标准物质均匀性的最终判定时，每个参与实验室至少应测定 3~4 个单元标准物质的特性值，以保证瓶间标准偏差具有足够的自由度。

c) 测量方法

在参与实验室能给出所用方法的有效性证明的前提下，组织者应允许每个参与实验室提出自己选择的方法。应选择适于测定特定特性量的、好的方法，并在参与实验室之间就各实验室使用何种方法达成一致。

组织者应要求定值过程中使用的方法得到正确确认，即，每个测量结果都能建立溯源性。

d) 结果报告

如果不要参与实验室报告不确定度，那么应报告单次测量结果，而不是平均值。报告的数据数目应遵循项目的指导方针。

如果要求参与实验室陈述其测量不确定度，那么应报告测量结果、扩展不确定度和包含因子或每个实验室报告测量结果、扩展不确定度和完整的不确定度模型。

同时，参与实验室应对所用测量方法进行概括性的报告，细节要充分。

6.1.2.4 利用特定方法进行定值

对于那些不能用 SI 基本单位表示或者其特性值依赖于方法的化学特性量的测量，需要建立、保持和使用特定的约定单位（标尺）。这些约定单位（标尺）的建立是以此类测量中使用的标准物质所被赋予的特性值为基础的。对此类标准物质特性量的定值，是使用国际或国内公认的、权威的参考（测量）方法和标准仪器在计量实验室或其他授权实验室进行的。例如 pH 标尺、辛烷值标尺、各种介质的顺序提取形态标准物质和微粒的比表面积测定等。

对于这些特定测量中使用的标准物质，应保证其逐级溯源至建立约定单位（标尺）时使用的标准物质。而这些建立约定单位时使用的标准物质可以溯源到经过充分确定了、国际或国内公认的、权威的参考（测量）方法。

利用特定方法定值应采用多个实验室合作方式，所用特定方法必须进行实验室间方法确认，并通过实验室间比对等手段对方法的重复性和复现性进行研究。对于方法中规定的各项条件参数，如温度、浓度、pH 等，应通过校准等方式建立量值溯源性，并确保测量的准确度、精密度等符合方法定义中的要求。

在我国，酸度、电导、热量、黏度等习用标度根据实现该标度所需的严格程序建立了相应的国家测量基准，并通过国际比对实现了国际互认，该情况下，可以参照基准方法的模式进行定值，得到基准标准物质，用于向下一级标准物质开展量值传递。

6.1.2.5 利用一级标准物质进行比较定值

当有一种已知国家一级标准物质，与欲研制的标准物质的基体一致、且特性值相近时，可以使用一种准确可靠的分析方法，将欲研制的标准物质与该已知的一级标准物质直接进行比较，测得欲研制标准物质的量值。使用该种模式定值时，所采用方法的准确度和精密度一般不能低于已知标准物质所使用方法的准确度和精密度；可采用其他准确可靠的方法或比对的方式对定值结果进行验证，以确保定值结果准确无误。

此定值方式主要适用于二级标准物质。

6.2 测量数据评估及标准值的确定

6.2.1 正态分布检验

在进行数据的统计处理和统计检验时，往往是基于该数据服从正态分布，因此在进行定值和不确定度评定的过程中应首先对原始独立测定数据进行正态性检验。可通过偏态系数和峰态系数检验法（附录 D.1）、夏皮洛—威尔克（Shapiro-Wilk）法（附录 D.2）、达戈斯提诺（D'Agostoon）法（附录 D.3）和爱泼斯—普利（Epps-Pulley）法（附录 D.4）进行正态分布检验。

本规范定值数据的统计处理及标准值及其不确定度的评定均基于所得实验数据符合

正态分布。

6.2.2 定值数据的统计处理及标准值的确定

不论采用何种定值方式，均可参照如下方案进行数据统计处理：

步骤（1）组内可疑值检验。

对每一组独立测量结果，用适当的统计学方法，如格拉布斯（Grubbs）法（见附录 E）、狄克逊（Dixon）法（见附录 F）、 t -检验法（见附录 G）等，结合技术上的判断，剔除可疑值。应尽可能采用两种方法判断可疑值。当数据比较分散或可疑值比较多时，应认真检查测量方法、测量条件及操作过程。

步骤（2）组间数据等精度检验。

对各组数据的标准偏差用科克伦（Cochran）法（见附录 H）或 F -检验法（见附录 B）进行等精度检验，对有显著性差异的数据组在进行技术审查后再决定是否予以剔除。

步骤（3）当各组数据等精度时，用步骤（1）所述方法检验各组数据平均值是否有显著性差异。

a) 如平均值无显著性差异，先合并数据再用适当的方法检验数据分布的正态性（见附录 D）；在符合正态分布的情况下，可将两个或多个平均值再次计算平均值，求出总平均值，即为标准值。如平均值存在显著性差异，在剔除可疑数据组之后合并数据，再按照平均值无显著性差异方法继续进行数据处理。

b) 如平均值存在显著性差异，在经技术审查确定剔除平均值存在差异的可疑数据组之后合并数据，再按照方法 a) 继续进行数据处理；当数据较少无法剔除可疑值时，可按公式（13）计算平均值，即为标准值；在此情况下计算不确定度时，应将方法之间的差异引入的不确定度计算在内。

当各组数据为不等精度时，应检查测量方法、测量条件及操作过程，经确认测量方法、测量条件及操作过程均无误后，在对方法进行技术上的认真审定的基础上，慎重地采用不等精度加权方式处理，其权重用各自测量方法的不确定度计算，见 7.3.2。加权总平均值即为标准值。

7 不确定度的评定

对于标准物质来说，其定值结果的不确定度由 3 部分组成，分别为：标准物质的均匀性引起的不确定度，标准物质的稳定性引起的不确定度以及标准物质的定值过程带来的不确定度。当用基准测量法定值，且均匀性和稳定性检验所使用的测量方法又不是定值方法时，分析均匀性和稳定性引入的不确定度的步骤尤为重要。将定值不确定度与均匀性检验、稳定性检验引入的不确定度按照平方和开方的方法叠加就给出合成标准不确定度，记为 u_{CRM} 。该合成标准不确定度乘以因子（该因子称为包含因子，记为 k ）得出的不确定度称为扩展不确定度或称总不确定度，记为 U 。在给出扩展不确定度时应指明包含因子的数值，该值与要求的置信概率与自由度有关。

7.1 均匀性引入的不确定度的评定（ u_{bb} ）

若将均匀性方差分析结果（ s_{bb} ）与所用方法的重复性（ s_{r} ）及该特性值标准不确定

度的预期目标进行比较后,可将标准物质视为均匀,则应计算待测特性值的不均匀性引入的不确定度分量,并将其计入标准物质总的不确定度内。用方差分析法(见附录 B)进行计算。

由标准物质均匀性产生的标准偏差见公式(1);由标准物质均匀性引入的不确定度见公式(2)。

当均匀性评估的测量方法重复性较差,有可能导致 $s_1^2 < s_2^2$ 时,或者当估计得到的瓶间标准偏差 s_{bb} 小于重复性标准偏差 s_r 对 s_{bb} 的影响时,需采用公式(3) $s_{bb} = u_{bb} =$

$\sqrt{\frac{s_2^2}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{\nu_{s_2^2}}}$ 来计算均匀性引入的不确定度。

7.2 稳定性引入的不确定度的评定 (u_s)

可按照如下两种方式进行:

选择不低于定值方法精密度和灵敏度的测量方法在不同的时间进行 m 次测量,每次测量 n 个数据时,用方差分析法(见附录 B)进行计算。

由标准物质稳定性引入的不确定度 u_s 用公式(12)获得:

$$u_s = s_s = \sqrt{\frac{1}{n}(s_1^2 - s_2^2)} = \sqrt{\frac{1}{n}\left(\frac{Q_1}{\nu_1} - \frac{Q_2}{\nu_2}\right)} \quad (12)$$

式中:

s_1^2 —— m 次测量组间方差;

s_2^2 ——每次测量组内方差;

n ——每次进行测量的次数;

Q_1, Q_2 ——组间和组内差方和;

ν_1, ν_2 —— Q_1 和 Q_2 的自由度,具体计算见附录 B。

当采用趋势分析法进行稳定性检验时,应将标准物质稳定性引入的不确定度 u_s 按照公式(10) ($u_s = s(\beta_1) \cdot X$) 统计到总不确定度内。该式在稳定性变化趋势不明显的情况下适用。

7.3 定值过程引入的不确定度的评定 (u_{char})

定值过程引入的不确定度分为两个部分:第一部分是按统计方法计算出的不确定度。第二部分是通过测量影响因素的分析,以非统计分析的方法评定的不确定度。

7.3.1 评定程序

《测量不确定度表示指南》(GUM)是所有测量不确定度评定的基础。对于标准物质,其定值过程不确定度评定程序概括如下:

a) 建立待定特性量及其输入量之间的函数关系式(数学模型)

关系式要包括所有对特性量的不确定度起显著作用的分量,可以是精确的数学模型,也可以是经验模型。

b) 确定不确定度分量来源

要全面考虑分析测量的全过程,从基本表达式入手。表达式中所有输入量都代表着一个不确定度的源,都有一组与该“源”有关的潜在的不确定度。所有潜在的影响因素

都应一一不漏地，又不重复地充分考虑，既要弄清各不确定度源彼此间的关系，又要清楚对最终结果（待定特性值）不确定度的影响程度。

c) 量化不确定度分量

对每一影响因素通过测量进行量化或根据经验进行估算，并将其转化成标准不确定度，求出其相应的每一个分量，评估每一个分量对合成不确定度的贡献。根据定值测定的要求，在所得到的分量中，对于某些贡献小的分量，即对合成不确定度的影响量 $<1/3$ 者，根据情况可以忽略，不参加最后的合成。但如存在多个对不确定度的贡献接近 $1/3$ 的分量，则不可以忽略各分量的贡献。舍去的不确定度分量贡献的总和应至少小于 $1/3$ 。

对于不确定度分量的量化可采取如下方式：

- 1) 通过实验进行定量；
- 2) 使用标准物质进行定量；
- 3) 基于以前的结果或数据的估计进行定量；
- 4) 基于判断进行定量。

7.3.2 不确定度的 A 类评定 (u_A)

不确定度的 A 类评定通过测量数据的标准偏差、测量次数及所要求的置信水平按统计学计算方法进行。例如，多个实验室合作定值时，具体计算方法如下：

对标准物质的特性量进行测定时，由多个 (m) 实验室（或方法），每个实验室（或方法）测定 n 次，每个实验室（或方法）的测定平均值为 $\bar{X}_i$ ，当测定数据服从正态分布，且 $\bar{X}_i$ 间等精度时，则总平均值 $\bar{\bar{X}}$ 用公式 (13) 表示：

$$\bar{\bar{X}} = \sum_{i=1}^m \bar{X}_i / m \quad (13)$$

总平均值的标准不确定度，即不确定度的 A 类分量 u_A 用公式 (14) 表示：

$$u_A = s_{\bar{\bar{X}}} = \sqrt{\sum_{i=1}^m (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2 / m(m-1)} \quad (14)$$

式中：

$s_{\bar{\bar{X}}}$ ——总平均值的标准偏差；

$\bar{X}_i$ ——每个实验室（或方法）的测定平均值；

$\bar{\bar{X}}$ ——总平均值；

m ——参与定值的实验室（或方法）数目。

当测定数据服从正态分布，但 $\bar{X}_i$ 间不等精度时，则加权总平均值用公式 (15) 表示：

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^m w_i \bar{X}_i}{\sum_{i=1}^m w_i} \quad (15)$$

加权总平均值的标准不确定度，即不确定度 A 类分量 u_A 用公式 (16) 表示：

$$u_A = \sqrt{s_{\bar{X}}^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m W_i (\bar{X}_i - \bar{X})^2}{(m-1) \sum_{i=1}^m W_i}} \quad (16)$$

公式 (15) 和公式 (16) 中:

$$W_i \propto \frac{1}{u_i^2} = \frac{1}{(s_i/\sqrt{n_i})^2}$$

式中:

W_i ——第 i 组测量的权;

n_i ——各组数据数;

u_i ——各组不确定度。

若各实验室的每组测量结果均附有测量不确定度 u_i , 则直接采用 $W_i \propto \frac{1}{u_i^2}$ 。这时, 不需再进行不确定度 B 类评定, 可直接利用公式 (17) 得到定值过程引入的不确定度 u_{char} :

$$u_{\text{char}} = u(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m W_i^2 u_i^2}{(\sum_{i=1}^m W_i)^2}} \quad (17)$$

式中:

W_i ——第 i 组测量的权;

u_i ——各实验室的每组测量结果附带的测量不确定度。

7.3.3 不确定度的 B 类评定 (u_B)

标准不确定度 B 类评定是通过借助可利用的相关信息, 进行科学的分析判断而得到的标准偏差。通常要从测量的全过程中每一个环节入手。由于标准物质定值过程也包含化学分析测量过程, 因此化学分析测量过程中可能影响被测成分量的因素都是要考虑分析的不确定度的来源, 通过对这些测量影响因素的分析, 得出不确定度的 B 类评定分量 (u_B)。该分量与标准物质研制的整个过程有关。各实验室应根据实际过程和实际情况来分析。

通常情况下估计出某项影响因素的极限值 Δ , 然后转换成标准偏差 s 。转换时应根据该影响因素所服从的分布来进行。 Δ 与 s 的关系式为:

$$s = \frac{\Delta}{k}$$

k ——为被测量不同分布时的包含因子。常见分布的 k 值见表 2。

当无法判断被测量的分布时, 由于大部分测量可视为正态分布或近似正态分布, 因此可假定 $k=2$ 或 3。

当误差的性质偏重于随机性的, 虽没有指定分布形式, 但给出标准偏差或相对标准偏差 (RSD) 时, 或明确给出确定的置信水平的不确定度或置信区间, 但没有指明分布时, 建议作为正态分布处理。

将所得每一个分量的标准偏差进行合成，得出不确定度的 B 类评定分量 u_B 。

表 2 常见分布的包含因子 k

分布类型	包含因子
正态分布	若置信概率为 95%， $k=1.96$ 若置信概率为 99.97%， $k=3$
均匀分布（矩形分布）	$k=\sqrt{3}$
三角分布	$k=\sqrt{6}$
梯形分布	$k=\sqrt{\frac{6}{1+\beta^2}}$ ($\beta=b/a$, b 和 a 分别为梯形的上、下底之半宽)
反正弦分布	$k=\sqrt{2}$

7.3.4 合成不确定度 (u_{char})

将定值过程中的不确定度 A 类评定分量 u_A 和 B 类评定分量 u_B 合成，按照公式 (18) 得到定值过程引入的不确定度 u_{char} ：

$$u_{char} = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \tag{18}$$

7.3.5 不同定值方式下的标准不确定度评定

7.3.5.1 方式 1：由单一实验室采用单一基准方法定值

从（基准）测量方法获得的单一值及其附带的不确定度就是定值结果。不确定度通常取决于对特定条件下测量方法不确定度的评估。平均值的标准偏差和该定值方法的总不确定度 u_{char} 的 A 类评定分量应该一致。

7.3.5.2 方式 2：由一个实验室采用两种或更多不同原理的独立参考方法定值

这里同样有两种可能的数据形式：

- 一系列值，每个值都有对应的不确定度；或
- 每种方法的一系列观测值。

第一种情况下，对于每一种定值方法，每一个值和它的不确定度都应按照 7.3.5.1 中所述方法审查。

第二种情况下，原则上，平均值的标准偏差就是定值不确定度 u_{char} 的 A 类评定分量。当通过检查发现某一方法结果的不确定度与其他方法存在不一致性差异时，则这种差异应被考虑到不确定度的计算中。至少应提供其中一种方法的总不确定度的评估，以对所估计的不确定度进行验证并对测量偏差进行评价。

若检验结果显示各方法间标准偏差没有显著性差异，可将两个或多个平均值再次计算平均值，求出总平均值，将两个或多个标准偏差的平方和开方，然后除以方法个数求出总平均值的标准偏差。所得总平均值为标准值，该标准偏差即为标准值的不确定度 A 类评定分量。参见公式 (13) 和公式 (14)。

若检验结果显示标准偏差有显著性差异，则应在对方法进行技术上的认真审定的基础上，慎重地采用不等精度加权方式处理，其权重用各自测量方法的不确定度计算。加权总平均值为标准值，加权总平均值的标准不确定度即为标准值不确定度的 A 类评定分量。参见公式 (15) 和公式 (16)。

7.3.5.3 方式 3：使用一种或多种已证明准确性的方法，由多个实验室合作定值数据的形式可以是：

- 一系列值，每个值都有对应的不确定度；或
- 每个实验室的一系列观测值。

对于第一种情况，不确定度描述应作为数据筛查的一部分，进行仔细的审核，例如，将其与测量方法描述作对照检查。

如果仅有一系列观测值，则原则上，此种定值模式下平均值的标准偏差就是定值不确定度 u_{char} 。数据处理步骤见 6.2.2。

如果确认的特性值恰好是平均值的平均值（即各组数据不存在平均值和标准偏差的不一致性），即如公式（19）所示：

$$\bar{Y} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p Y_i \quad (19)$$

式中：

$\bar{Y}$ ——总平均值；

Y_i ——各组数据的平均值；

p ——实验室数目。

那么，与平均值的平均值相关的合成标准不确定度的基础是标准偏差，可由公式（20）获得：

$$s^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (20)$$

合成标准不确定度为公式（21）所示：

$$u_{\text{char}} = \frac{s}{\sqrt{p}} \quad (21)$$

这一表达式的有效性主要取决于各个 Y_i 值的独立性。因此，必须确认来源于方法和/或实验室间结果的独立性假设达到何种程度才是有效的。尤其是对于较大的 p 值，这种确认十分重要。

在各组数据（不同方法测量的情况下）的标准偏差存在显著性差异（不等精度）的情况下，应在对所采用的定值方法进行技术审查的基础上，慎重地采用加权方式获取加权总平均值和该平均值的标准不确定度，该加权总平均值的标准不确定度即为定值引起的不确定度 u_{char} 。

如果存在共同的不确定度和/或偏差来源，那么对这些不确定度来源的评估应作为平均值标准偏差的补充。

7.3.5.4 方法 4：利用特定方法进行定值

对特定方法定义的参数的不确定度评估，可按照 7.3.5.3 中所述方法进行。

7.3.5.5 方法 5：利用一级标准物质进行比较定值

用该方法定值的标准物质的不确定度，应由已知一级标准物质引入的不确定度和所用方法对已知标准物质和欲研制标准物质进行测定时的重复性合成而得。

7.4 标准值的不确定度评定

7.4.1 合成标准不确定度 (u_{CRM})

标准物质定值结果的不确定度由 3 部分组成，分别为：标准物质的不均匀性引起的不确定度 u_{bb} ，标准物质的不稳定性引起的不确定度 u_{s} 以及标准物质的定值过程带来的不确定度 u_{char} 。

将 3 部分不确定度分量按照公式 (22) 进行合成，即得标准物质的合成标准不确定度 u_{CRM} ：

$$u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{s}}^2} = \sqrt{u_{\text{A}}^2 + u_{\text{B}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{s}}^2} \quad (22)$$

式中：

u_{CRM} ——标准物质的合成标准不确定度；

u_{char} ——标准物质的定值过程带来的不确定度；

u_{bb} ——标准物质的不均匀性引起的不确定度；

u_{s} ——标准物质的不稳定性引起的不确定度。

7.4.2 标准值的扩展不确定度 (U_{CRM})

将欲研制标准物质的特性量标准值的合成标准不确定度 u_{CRM} 乘以包含因子 k （一般取 $k=2$ 或 3 ，对应置信概率 95% 或 99.97%，见 7.3.1），即为欲研制标准物质特性标准值的扩展不确定度 U_{CRM} ：

$$U_{\text{CRM}} = k \cdot u_{\text{CRM}} \quad (23)$$

式中：

U_{CRM} ——欲研制标准物质特性量标准值的扩展不确定度；

k ——包含因子。

7.5 定值结果的表示

完整的定值结果应包含两部分：

a) 被测特性量的最佳估计值 y ，也称标准物质的标准值或认定值；

b) 该标准值的扩展不确定度 U_{CRM} 。

即表示为：

$$y \pm U_{\text{CRM}} \quad \text{或} \quad y \pm k \cdot u_{\text{CRM}}$$

要明确指出扩展不确定度的含义并指明所选择的置信水平。

结果中的不确定度也可以用相对扩展不确定度 U_{rel} 表示， $U_{\text{rel}} = U_{\text{CRM}}/y$ 。此时，结果表示为：标准值 = y ，相对扩展不确定度为 U_{rel} 。

对某些特性值的定值未达到规定要求或不能给出不确定度的确切值时，可作为参考值给出。参考值的表示方式是将数值括以括号。

需要注意以下几点：

a) 定值结果的计量单位应符合国家颁布的法定计量单位的规定。

b) 数值修约规则按 GB 8170—2008《数值修约规则与极限数值的表示和判定》进行。

c) 扩展不确定度一般保留一位有效数字，最多只保留两位有效数字，采用只入不舍的规则。标准值的最后一位与扩展不确定度的相应的位数要对齐。

7.6 特性值的修订

标准物质的实际特性值可能会随时间推移发生改变。当其实际特性值超出标准值范围，或者由于测量技术提高等原因，原有标准物质不再满足测量要求或测量不确定度可再进一步减小时，可采取以下两个基本的方法来解决：

- 取消原有标准物质；或
- 对物质重新定值。

选择哪种方法取决于经济和技术因素。例如从技术角度考虑，取消原有标准物质的因素可能包括：从稳定性检验或稳定性监测中发现一个或更多的组分或基体发生了变化；当剩余样品的数量太小以至于无法重新定值时，从市场角度考虑取消该标准物质比较适宜。

重新定值意味着均匀性检验、稳定性检验和对标准物质的再定值。

在某特殊的领域，测量能力的提高也是重新定值的一个原因。在标准物质性质仍旧良好的情况下，通过提高定值水平来减小特性值的不确定度可以有利于用户对标准物质的使用。

实践中遇到的另一种重新定值的情况是由于物质特性的逐渐改变。例如：即使保存在最好的条件下，煤的产热值也会随着时间的推移而改变。

附录 A

随机数表

03 47 48 73 86	36 96 47 36 61	46 98 63 71 62	33 26 16 80 45	60 11 14 10 95
97 74 24 67 62	42 81 14 57 20	42 53 32 37 32	27 07 36 07 51	24 51 79 89 73
16 76 62 27 66	56 50 26 71 07	32 90 79 78 53	13 55 38 53 59	88 97 54 14 10
12 56 85 99 26	96 96 68 27 31	05 03 72 93 15	57 12 10 14 21	88 26 49 81 76
55 59 56 35 64	38 54 82 46 22	31 62 43 09 90	06 18 44 32 53	23 83 01 30 30
16 22 77 94 39	49 54 43 54 82	17 37 93 23 78	87 35 20 96 43	84 26 34 91 64
84 42 17 53 31	57 24 55 06 88	77 04 74 47 67	21 76 33 50 25	83 92 12 06 76
63 01 63 78 59	16 95 55 67 19	98 10 50 71 75	12 86 73 58 07	44 39 52 38 79
33 21 12 34 29	78 64 56 07 82	52 42 07 44 38	15 51 00 13 42	99 66 02 79 54
57 60 86 32 44	09 47 27 96 54	49 17 46 09 62	90 52 84 77 27	08 02 73 43 28
18 18 07 92 45	44 17 16 58 09	79 83 86 19 62	06 76 50 03 10	55 23 64 05 05
26 62 38 97 75	84 16 07 44 99	83 11 46 32 24	20 14 85 88 45	10 93 72 88 71
23 42 40 64 74	82 97 77 77 81	07 45 32 14 08	32 98 94 07 72	93 85 79 10 75
52 36 28 19 95	50 92 26 11 97	00 56 76 31 38	80 22 02 53 53	86 60 42 04 53
37 85 94 35 12	83 39 50 08 30	42 34 07 96 88	54 42 06 87 98	35 85 29 48 39
70 29 17 12 13	40 33 20 38 26	13 89 51 03 74	17 76 37 13 04	07 74 21 19 30
56 63 18 37 35	96 83 50 87 75	97 12 25 93 47	70 33 24 03 54	97 77 46 44 80
99 49 57 22 77	88 42 95 45 72	16 64 36 16 00	04 43 18 66 79	94 77 24 21 90
16 08 15 04 72	33 27 14 34 09	45 59 34 68 49	12 72 07 34 45	99 27 72 95 14
31 16 93 32 43	50 27 89 87 19	20 15 37 00 49	52 85 66 60 44	38 68 88 11 30
68 34 30 13 70	55 74 30 77 40	44 22 78 84 26	04 33 46 09 52	68 07 97 06 57
74 57 25 65 76	59 29 97 68 60	71 91 38 67 54	13 58 18 24 76	15 54 55 95 52
27 42 37 86 53	48 55 90 65 72	96 57 69 36 10	96 46 92 42 45	97 60 49 04 91
00 39 68 29 61	66 37 32 20 30	77 84 57 03 29	10 45 65 04 26	11 04 96 67 24
29 94 98 94 24	68 49 69 10 82	53 75 91 93 30	34 25 20 57 27	40 48 73 51 92
16 90 82 66 59	83 62 64 11 12	67 19 00 71 74	60 47 21 29 68	02 02 37 03 31
11 27 94 75 06	06 09 19 74 66	02 94 37 34 02	76 70 90 30 86	38 45 94 30 38
35 24 10 16 20	33 32 51 26 38	79 78 45 04 91	16 92 53 56 16	02 75 50 95 98
38 23 16 86 38	42 38 97 01 50	87 75 66 81 41	40 01 74 91 62	48 51 84 08 32
31 96 25 91 47	96 44 33 49 13	34 86 82 53 91	00 52 43 48 85	27 55 26 89 62
66 67 40 67 14	64 05 71 95 86	11 05 65 09 68	76 83 20 37 90	57 16 00 11 66
14 90 84 45 11	75 73 88 05 90	52 27 41 14 86	22 98 12 22 08	07 52 74 95 80
68 05 51 18 00	33 96 02 75 19	07 60 62 93 55	59 33 82 43 90	49 37 38 44 59
20 45 78 73 90	97 51 40 14 02	04 02 33 31 08	39 54 16 49 36	47 95 93 13 30
64 19 58 97 79	15 06 15 93 20	01 80 10 75 06	40 78 78 89 62	02 67 74 17 33

表 (续)

05 26 93 70 60	22 35 85 15 13	92 03 51 59 77	59 56 78 06 83	52 91 05 70 74
07 97 10 88 23	09 98 42 99 64	61 71 62 99 15	06 51 29 16 93	58 05 77 09 51
68 71 86 85 85	54 87 66 47 54	73 32 08 11 12	44 95 92 63 16	29 56 24 29 48
26 99 61 65 53	58 37 78 80 70	42 10 50 67 42	32 17 55 85 74	94 44 67 16 94
14 65 52 68 75	87 59 36 22 41	26 78 63 06 55	13 08 27 01 50	15 29 39 39 43
17 53 77 58 71	71 41 61 50 72	12 41 94 96 26	44 95 27 36 99	02 96 74 30 83
90 26 59 21 19	23 52 23 33 12	96 93 02 18 39	07 02 18 36 07	25 99 32 70 23
41 23 52 55 99	31 04 49 69 96	10 47 48 45 88	13 41 43 89 20	97 17 14 49 17
60 20 50 81 69	31 99 73 63 68	35 81 33 03 76	24 30 12 48 60	18 99 10 72 34
91 25 38 05 90	94 58 28 41 36	45 37 59 03 09	90 35 57 29 12	82 62 54 65 60
34 50 57 74 37	93 80 33 00 91	09 77 93 19 82	74 94 80 04 04	45 07 31 66 49
85 22 04 39 43	73 81 53 94 79	33 62 46 86 28	08 31 54 46 31	53 94 13 38 47
09 79 13 77 48	73 82 97 22 21	05 03 27 24 83	72 89 44 05 60	35 80 39 94 88
88 75 80 18 14	22 95 75 42 49	39 32 82 22 49	02 48 07 70 37	16 04 61 67 87
90 96 23 70 00	39 00 03 06 90	55 85 78 38 36	94 37 30 69 32	90 89 00 76 33
63 74 23 99 67	61 32 28 69 84	94 62 67 86 24	98 33 41 19 95	47 53 53 33 09
63 38 06 86 54	99 00 65 26 94	02 82 90 23 07	79 62 67 80 60	75 91 12 81 19
35 30 58 21 46	06 72 17 10 94	25 21 31 75 96	49 28 24 00 49	55 65 79 78 07
63 43 36 82 69	65 51 18 37 88	61 38 44 12 45	32 92 85 88 65	54 34 81 85 35
98 25 37 55 26	01 91 82 81 46	74 71 12 94 97	24 02 71 37 07	03 92 18 66 75
02 63 21 17 69	71 50 80 89 56	38 15 70 11 48	43 40 45 86 98	00 83 26 91 03
64 55 22 21 82	48 22 28 06 00	61 54 13 43 91	82 78 12 23 29	06 66 24 12 27
85 07 26 13 89	01 10 07 82 04	59 63 69 36 03	69 11 15 83 80	13 29 54 19 23
58 54 16 24 15	51 54 44 82 00	62 61 65 04 69	38 18 65 18 97	85 72 13 49 21
34 85 27 84 87	61 48 64 56 26	90 18 48 13 26	37 70 15 42 57	65 65 80 39 07
03 92 18 27 46	57 99 16 96 56	30 93 72 85 22	84 64 38 56 98	99 01 30 93 64
62 93 30 27 59	37 75 41 66 48	86 97 80 61 45	23 53 04 01 63	45 76 08 64 27
08 45 93 15 22	60 21 75 46 91	98 77 27 85 42	28 88 61 08 84	69 62 03 42 73
07 08 55 18 40	45 44 75 13 90	24 94 96 61 02	57 55 66 83 15	73 42 37 11 61
01 85 39 95 66	51 10 19 34 88	15 84 97 19 75	12 76 39 43 78	64 63 91 03 25
72 84 71 14 35	19 11 58 49 26	50 11 17 17 76	86 31 57 20 18	95 60 73 46 75
88 78 28 16 84	18 52 53 94 53	75 45 69 30 96	73 89 65 70 31	99 17 43 48 76
45 17 75 65 57	28 40 19 72 12	25 12 74 75 67	60 40 60 31 19	24 62 01 61 62
96 76 28 12 54	22 01 11 94 25	71 96 16 16 83	63 64 36 74 45	19 59 50 38 92
48 31 67 72 30	24 02 94 08 63	98 82 36 66 02	69 36 98 25 39	48 03 45 15 12
50 44 66 44 21	66 06 58 05 62	68 15 54 35 02	42 35 48 96 32	14 52 41 52 43
22 66 22 15 86	26 63 75 41 99	58 42 36 72 24	58 37 52 18 51	03 37 18 39 11
96 24 40 14 51	23 22 30 88 57	95 67 47 29 83	94 69 40 06 07	18 16 36 78 86
81 73 91 61 19	60 20 72 93 48	98 57 07 23 69	65 95 39 69 58	56 80 30 19 44
78 60 73 99 84	43 89 94 36 45	56 69 47 07 41	90 22 91 07 12	78 35 34 08 72

表 (续)

84 37 90 61 56	70 10 23 93 05	85 11 34 76 60	76 48 45 34 60	01 64 18 39 96
36 67 10 08 23	98 93 35 08 86	99 29 76 29 81	33 34 91 58 93	63 14 52 32 52
07 23 59 07 48	89 64 58 89 75	83 85 62 27 89	30 14 78 56 27	86 63 59 80 02
10 15 83 87 60	79 24 31 66 56	21 48 24 06 93	91 98 94 05 49	01 47 59 38 00
55 19 68 97 65	03 73 52 16 56	00 53 55 90 27	33 42 29 38 87	22 33 88 83 34
53 81 29 13 39	35 01 20 71 34	62 33 74 82 14	53 73 19 09 03	56 54 29 56 93
51 86 32 68 92	33 93 74 66 99	40 14 71 94 53	45 94 19 38 81	14 44 99 81 07
35 91 70 29 13	80 03 54 07 27	96 94 78 32 66	50 95 52 74 33	13 30 55 62 54
37 71 67 95 13	20 02 44 95 94	64 85 04 05 72	01 32 90 76 14	53 89 74 60 41
93 66 13 83 27	92 79 64 64 72	28 54 96 53 84	48 14 52 98 94	56 07 93 39 30
02 96 08 45 65	13 05 00 41 84	93 07 54 72 59	21 45 57 09 77	19 48 56 27 44
49 83 43 48 35	82 88 33 69 96	72 36 04 19 76	47 45 15 18 60	82 11 08 95 97
84 60 71 62 46	40 80 81 30 37	34 39 23 05 33	25 15 35 71 30	88 12 57 21 77
18 17 30 83 71	44 91 14 88 47	89 23 30 63 15	56 34 20 47 89	99 82 93 24 93
79 69 10 61 78	71 32 76 95 62	87 00 22 58 40	92 54 01 75 25	43 11 71 99 31
75 93 36 57 83	56 20 14 82 11	74 21 97 90 65	96 42 68 63 86	74 54 13 26 94
38 30 92 29 03	06 28 81 39 38	62 25 06 84 63	61 29 08 93 67	04 32 92 08 09
51 29 50 10 34	31 57 75 95 80	51 97 02 74 77	76 15 48 49 44	18 55 63 77 09
21 31 33 86 24	37 79 81 53 74	73 24 16 10 33	52 83 90 94 76	70 47 14 54 36
29 01 23 87 88	58 02 39 37 67	42 10 14 20 92	16 55 23 42 45	54 96 09 11 06
95 33 95 22 00	18 74 72 00 18	38 79 58 69 32	81 76 80 26 92	82 80 84 25 39
90 84 60 79 80	24 36 59 87 38	82 07 53 89 35	96 35 23 79 18	05 98 90 07 35
46 44 62 98 82	54 97 20 56 95	15 74 80 08 32	16 46 70 50 80	67 72 16 42 79
20 31 89 03 43	38 46 82 68 72	32 14 82 99 70	80 60 47 18 97	63 49 30 21 30
71 54 73 05 50	08 22 23 71 77	91 01 93 20 49	82 96 59 26 94	66 39 67 98 60

附录 B

均匀性评估统计模式——单因素方差分析法

此法是通过组间方差和组内方差的比较来判断各组测量值之间有无系统偏差，即所谓方差分析的方法。

为进行样品均匀性评估，从标准物质总体单元中抽取 m 个单元，选择不低于定值方法精密度和灵敏度的测量方法，在相同条件下得 m 组等精度测量数据如下：

$x_{11}, x_{12}, \cdots, x_{1n_1},$
 $x_{21}, x_{22}, \cdots, x_{2n_2},$
 $\vdots \quad \quad \quad \vdots$
 $x_{m1}, x_{m2}, \cdots, x_{mn_m},$

平均值 $\bar{x}_1;$
平均值 $\bar{x}_2;$
 $\vdots$
平均值 $\bar{x}_m$

设

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}$$
$$N = \sum_{i=1}^m n_i$$

组间差方和

$$Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$$

组内差方和

$$Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$
$$\nu_1 = m - 1$$
$$\nu_2 = N - m$$

组间方差

$$s_1^2 = Q_1 / \nu_1$$

组内方差

$$s_2^2 = Q_2 / \nu_2$$

该方法也可用来判断数据组间是否等精度（称之为 F -检验法）：

作统计量 F ：
$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

(B. 1)

由此可以知道，该统计量是自由度为 (ν_1, ν_2) 的 F 分布变量。

根据自由度 (ν_1, ν_2) 及给定的显著性水平 α ，可由 F 分布临界值表查得临界的 F_α 值（见表 B. 1 和表 B. 2）。若按公式 (B. 1) 算得的 F 值满足 $F < F_\alpha$ ，则认为数据组间无明显差异。

表 B.1 F 分布临界值 F_{α} 表 ($\alpha=0.01$)

$\frac{m}{n}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞	
1	405	500	540	563	576	586	593	598	602	606	611	614	617	619	621	622	623	624	625	626	628	629	630	630	631	633	633	635	636	637	
2	98.5	99.2	99.2	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	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	
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	26.7	26.6	26.6	26.6	26.6	26.5	26.5	26.4	26.4	26.4	26.4	26.3	26.3	26.2	26.2	26.1	26.1	
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	14.1	14.0	13.9	13.9	13.9	13.9	13.8	13.8	13.8	13.7	13.7	13.7	13.6	13.6	13.5	13.5	13.5	13.5	
5	16.3	13.3	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.9	9.7	9.6	9.5	9.4	9.4	9.4	9.3	9.3	9.3	9.2	9.2	9.2	9.1	9.1	9.0	8.9	8.9	8.9	8.9	
6	13.7	11.0	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	7.35	7.31	7.28	7.25	7.23	7.18	7.14	7.11	7.09	7.06	7.01	6.99	6.93	6.90	6.88	
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	6.11	6.07	6.04	6.02	5.99	5.94	5.91	5.88	5.86	5.82	5.78	5.75	5.70	5.65	5.65	
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	5.32	5.28	5.25	5.22	5.20	5.15	5.12	5.00	5.07	5.03	4.9	4.96	4.91	4.88	4.86	
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	4.77	4.72	4.70	4.67	4.65	4.60	4.57	4.54	4.52	4.48	4.44	4.42	4.36	4.34	4.31	
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	4.36	4.33	4.30	4.27	4.25	4.20	4.17	4.14	4.12	4.08	4.04	4.01	3.96	3.93	3.91	
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	4.06	4.02	3.99	3.96	3.94	3.89	3.86	3.83	3.81	3.78	3.73	3.71	3.66	3.63	3.62	3.60
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	3.82	3.78	3.75	3.72	3.70	3.65	3.62	3.59	3.57	3.54	3.49	3.47	3.41	3.38	3.36	
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	3.62	3.59	3.56	3.53	3.51	3.46	3.43	3.40	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23	3.19	3.17	
14	8.86	6.52	5.56	5.04	4.70	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80	3.70	3.62	3.56	3.51	3.46	3.43	3.40	3.37	3.35	3.30	3.27	3.24	3.22	3.18	3.14	3.11	3.06	3.03	3.00	
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.90	3.81	3.67	3.56	3.49	3.42	3.37	3.33	3.29	3.26	3.24	3.21	3.17	3.13	3.10	3.08	3.05	3.00	2.98	2.92	2.89	2.87	
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	3.22	3.18	3.15	3.12	3.10	3.05	3.02	2.99	2.97	2.93	2.89	2.86	2.81	2.78	2.75	
17	8.40	6.11	5.19	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46	3.35	3.27	3.21	3.16	3.12	3.08	3.05	3.03	3.00	2.96	2.92	2.89	2.87	2.84	2.79	2.76	2.71	2.68	2.65	
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.02	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37	3.27	3.19	3.13	3.08	3.03	3.00	2.97	2.94	2.92	2.87	2.84	2.81	2.78	2.75	2.70	2.68	2.62	2.59	2.57	
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30	3.19	3.12	3.05	3.00	2.96	2.92	2.89	2.87	2.84	2.80	2.76	2.73	2.71	2.67	2.63	2.60	2.55	2.51	2.49	
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	2.90	2.86	2.83	2.80	2.78	2.73	2.70	2.67	2.64	2.61	2.56	2.54	2.48	2.44	2.42	

表 B.1 (续)

$\frac{m}{n}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17	3.07	2.99	2.93	2.88	2.84	2.80	2.77	2.74	2.72	2.67	2.64	2.61	2.58	2.55	2.50	2.48	2.42	2.38	2.36
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12	3.02	2.94	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72	2.69	2.67	2.62	2.58	2.55	2.53	2.50	2.45	2.42	2.36	2.33	2.31
23	7.88	5.66	4.77	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07	2.97	2.89	2.83	2.78	2.74	2.70	2.67	2.64	2.62	2.57	2.54	2.51	2.48	2.45	2.40	2.37	2.32	2.23	2.26
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03	2.93	2.85	2.79	2.74	2.70	2.66	2.63	2.60	2.58	2.53	2.49	2.46	2.44	2.40	2.36	2.33	2.27	2.24	2.21
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.86	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99	2.89	2.81	2.75	2.70	2.66	2.62	2.59	2.56	2.54	2.49	2.45	2.42	2.40	2.36	2.32	2.29	2.23	2.19	2.17
26	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18	3.09	2.96	2.86	2.78	2.72	2.66	2.62	2.58	2.55	2.53	2.50	2.45	2.42	2.39	2.36	2.33	2.28	2.25	2.19	2.16	2.13
27	7.68	5.49	4.60	4.11	3.78	3.56	3.39	3.26	3.15	3.06	2.93	2.82	2.75	2.68	2.63	2.59	2.55	2.52	2.49	2.47	2.42	2.38	2.35	2.33	2.29	2.25	2.22	2.16	2.12	2.10
28	7.64	5.45	4.57	4.07	3.75	3.53	3.36	3.23	3.12	3.03	2.90	2.79	2.72	2.65	2.60	2.56	2.52	2.49	2.46	2.44	2.39	2.35	2.32	2.30	2.26	2.22	2.19	2.13	2.09	2.06
29	7.60	5.42	4.54	4.04	3.73	3.50	3.33	3.20	3.09	3.00	2.87	2.77	2.69	2.63	2.57	2.53	2.49	2.46	2.44	2.41	2.36	2.33	2.30	2.27	2.23	2.19	2.16	2.10	2.06	2.03
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.81	2.74	2.66	2.60	2.55	2.51	2.47	2.44	2.41	2.39	2.34	2.30	2.27	2.25	2.21	2.16	2.13	2.07	2.03	2.01
32	7.50	5.34	4.46	3.97	3.65	3.43	3.26	3.13	3.02	2.93	2.80	2.70	2.62	2.55	2.50	2.46	2.42	2.39	2.36	2.34	2.29	2.25	2.22	2.20	2.16	2.11	2.08	2.02	1.98	1.96
34	7.44	5.29	4.42	3.93	3.61	3.39	3.22	3.09	2.98	2.89	2.76	2.66	2.58	2.51	2.46	2.42	2.38	2.35	2.32	2.30	2.25	2.21	2.18	2.16	2.12	2.07	2.04	1.98	1.94	1.91
36	7.40	5.25	4.38	3.89	3.57	3.35	3.18	3.05	2.95	2.86	2.72	2.62	2.54	2.48	2.43	2.38	2.35	2.32	2.29	2.26	2.21	2.17	2.14	2.12	2.08	2.03	2.00	1.94	1.90	1.87
38	7.35	5.21	4.34	3.86	3.54	3.32	3.15	3.02	2.92	2.83	2.69	2.59	2.51	2.45	2.40	2.35	2.32	2.28	2.26	2.23	2.18	2.14	2.11	2.09	2.05	2.00	1.97	1.90	1.86	1.84
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66	2.56	2.48	2.42	2.37	2.33	2.29	2.26	2.23	2.20	2.15	2.11	2.08	2.06	2.02	1.97	1.94	1.87	1.83	1.80
42	7.28	5.15	4.29	3.80	3.49	3.27	3.10	2.97	2.86	2.78	2.64	2.54	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23	2.20	2.18	2.13	2.09	2.06	2.03	1.99	1.94	1.91	1.85	1.80	1.78
44	7.25	5.12	4.26	3.78	3.47	3.24	3.08	2.95	2.84	2.75	2.62	2.52	2.44	2.37	2.32	2.28	2.24	2.21	2.18	2.15	2.10	2.06	2.03	2.01	1.97	1.92	1.89	1.82	1.78	1.75
46	7.22	5.10	4.24	3.76	3.44	3.22	3.06	2.93	2.82	2.73	2.60	2.50	2.42	2.35	2.30	2.26	2.22	2.19	2.16	2.13	2.08	2.04	2.01	1.99	1.95	1.90	1.86	1.80	1.75	1.73
48	7.20	5.08	4.22	3.74	3.43	3.20	3.04	2.91	2.80	2.72	2.58	2.48	2.40	2.33	2.28	2.24	2.20	2.17	2.14	2.12	2.06	2.02	1.99	1.97	1.93	1.83	1.84	1.78	1.73	1.70
50	7.17	5.06	4.20	3.72	3.41	3.19	3.02	2.89	2.79	2.70	2.56	2.46	2.38	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.12	2.10	2.05	2.01	1.97	1.95	1.91	1.86	1.82	1.76	1.71	1.68

表 B.1 (续)

$\frac{m}{n}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.63	2.50	2.39	2.31	2.25	2.20	2.15	2.12	2.08	2.05	2.03	1.98	1.94	1.90	1.88	1.84	1.78	1.75	1.68	1.63	1.60
80	6.96	4.88	4.04	3.56	3.26	3.04	2.87	2.74	2.64	2.55	2.42	2.31	2.23	2.17	2.12	2.07	2.03	2.00	1.97	1.94	1.89	1.85	1.81	1.79	1.75	1.69	1.66	1.58	1.53	1.49
100	6.90	4.82	3.98	3.51	3.21	2.99	2.82	2.69	2.59	2.50	2.37	2.26	2.19	2.12	2.07	2.02	1.98	1.94	1.91	1.89	1.84	1.80	1.76	1.73	1.69	1.63	1.60	1.52	1.47	1.43
125	6.84	4.78	3.94	3.47	3.17	2.95	2.79	2.66	2.55	2.47	2.33	2.23	2.15	2.08	2.03	1.98	1.94	1.91	1.88	1.85	1.80	1.76	1.72	1.69	1.65	1.59	1.55	1.47	1.41	1.37
150	6.81	4.75	3.92	3.45	3.14	2.92	2.76	2.63	2.53	2.44	2.31	2.20	2.12	2.06	2.00	1.96	1.92	1.88	1.85	1.83	1.77	1.73	1.69	1.66	1.62	1.56	1.52	1.43	1.38	1.33
200	6.76	4.71	3.88	3.41	3.11	2.89	2.73	2.60	2.50	2.41	2.27	2.17	2.09	2.02	1.97	1.93	1.89	1.85	1.82	1.79	1.74	1.69	1.66	1.63	1.58	1.52	1.48	1.39	1.33	1.28
300	6.72	4.68	3.85	3.38	3.08	2.86	2.70	2.57	2.47	2.38	2.24	2.14	2.06	1.99	1.94	1.89	1.85	1.82	1.79	1.76	1.71	1.66	1.62	1.59	1.55	1.48	1.44	1.35	1.28	1.22
500	6.69	4.65	3.82	3.36	3.05	2.84	2.68	2.55	2.44	2.36	2.22	2.12	2.04	1.97	1.92	1.87	1.83	1.79	1.76	1.74	1.68	1.63	1.60	1.56	1.52	1.45	1.41	1.31	1.23	1.16
1 000	6.66	4.63	3.80	3.34	3.04	2.82	2.66	2.53	2.43	2.34	2.20	2.10	2.02	1.95	1.90	1.85	1.81	1.77	1.74	1.72	1.66	1.61	1.57	1.54	1.50	1.43	1.38	1.28	1.19	1.11
∞	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.18	2.08	2.00	1.93	1.88	1.83	1.79	1.76	1.72	1.70	1.64	1.59	1.55	1.52	1.47	1.40	1.36	1.25	1.15	1.00

注：表中 m 为分子自由度， n 为分母自由度。

表 B.2 F 分布临界值 F_{α} 表 ($\alpha=0.05$)

$\frac{m}{n}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	245	246	247	248	249	249	249	249	250	251	251	251	252	252	252	253	254	254	254
2	18.5	19.0	19.2	19.3	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
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	8.55	8.64	8.63	8.62	8.62	8.60	8.59	8.59	8.58	8.57	8.56	8.55	8.54	8.53	8.53
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	5.79	5.77	5.76	5.75	5.75	5.73	5.72	5.71	5.70	5.69	5.67	5.65	5.64	5.63	5.63
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	4.54	4.53	4.52	4.50	4.50	4.48	4.46	4.45	4.44	4.43	4.41	4.39	4.37	4.37	4.37

表 B.2 (续)

$\frac{m}{n}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞
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	3.86	3.84	3.83	3.82	3.81	3.79	3.77	3.76	3.75	3.74	3.72	3.71	3.69	3.68	3.67
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	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.36	3.34	3.33	3.32	3.30	3.29	3.27	3.25	3.24	3.23
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	3.13	3.12	3.10	3.09	3.08	3.06	3.04	3.03	3.02	3.01	2.99	2.97	2.95	2.94	2.93
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	2.92	2.90	2.89	2.87	2.86	2.84	2.83	2.81	2.80	2.79	2.77	2.76	2.73	2.72	2.71
10	4.96	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	2.75	2.74	2.72	2.71	2.70	2.68	2.66	2.65	2.64	2.62	2.60	2.59	2.56	2.55	2.54
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	2.63	2.61	2.59	2.58	2.57	2.55	2.53	2.52	2.51	2.49	2.47	2.46	2.43	2.42	2.40
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	2.52	2.51	2.49	2.48	2.47	2.44	2.43	2.41	2.40	2.38	2.36	2.35	2.32	2.31	2.30
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	2.44	2.42	2.41	2.39	2.38	2.36	2.34	2.33	2.31	2.30	2.27	2.26	2.23	2.22	2.21
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	2.37	2.35	2.33	2.32	2.31	2.28	2.27	2.25	2.24	2.22	2.20	2.19	2.16	2.14	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.92	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.42	2.35	2.30	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.25	2.22	2.20	2.19	2.18	2.16	2.14	2.12	2.10	2.08	2.07
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	2.25	2.24	2.22	2.21	2.19	2.17	2.15	2.14	2.12	2.11	2.08	2.07	2.04	2.02	2.01
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	2.21	2.19	2.17	2.16	2.15	2.12	2.10	2.09	2.08	2.06	2.03	2.02	1.99	1.97	1.96
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	2.17	2.15	2.13	2.12	2.11	2.08	2.06	2.05	2.04	2.02	1.99	1.98	1.95	1.93	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.26	2.21	2.18	2.16	2.13	2.11	2.10	2.08	2.07	2.05	2.03	2.01	2.00	1.98	1.96	1.94	1.91	1.89	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.22	2.18	2.15	2.12	2.10	2.08	2.07	2.05	2.04	2.01	1.99	1.98	1.97	1.95	1.92	1.91	1.88	1.86	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.20	2.16	2.12	2.10	2.07	2.05	2.04	2.02	2.01	1.98	1.96	1.95	1.94	1.92	1.89	1.88	1.84	1.82	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.17	2.13	2.10	2.07	2.05	2.03	2.01	2.00	1.98	1.96	1.94	1.92	1.91	1.89	1.86	1.85	1.82	1.80	1.78
23	1.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.15	2.11	2.07	2.05	2.02	2.00	1.99	1.97	1.96	1.93	1.91	1.90	1.88	1.86	1.84	1.82	1.79	1.77	1.76
24	1.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.13	2.09	2.05	2.03	2.00	1.98	1.97	1.95	1.94	1.91	1.89	1.88	1.86	1.84	1.82	1.80	1.77	1.75	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.11	2.07	2.04	2.01	1.98	1.96	1.95	1.93	1.92	1.89	1.87	1.86	1.84	1.82	1.80	1.78	1.75	1.73	1.71

表 B.2 (续)

$\frac{m}{n}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞	
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.09	2.05	2.02	1.99	1.97	1.95	1.93	1.91	1.90	1.87	1.85	1.84	1.82	1.80	1.78	1.76	1.73	1.71	1.69	
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.08	2.04	2.00	1.97	1.95	1.93	1.91	1.90	1.88	1.86	1.84	1.82	1.81	1.79	1.76	1.74	1.71	1.69	1.67	
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.06	2.02	1.99	1.96	1.93	1.91	1.90	1.88	1.87	1.84	1.82	1.80	1.79	1.77	1.74	1.73	1.69	1.67	1.65	
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.05	2.01	1.97	1.94	1.92	1.90	1.88	1.87	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.67	1.65	1.64	
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.04	1.99	1.96	1.93	1.91	1.89	1.87	1.85	1.84	1.81	1.79	1.77	1.76	1.74	1.71	1.70	1.66	1.64	1.62	
32	4.15	3.29	2.90	2.67	2.51	2.40	2.31	2.24	2.19	2.14	2.07	2.01	1.97	1.94	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.82	1.79	1.77	1.75	1.74	1.71	1.69	1.67	1.63	1.61	1.59	
34	4.13	3.28	2.88	2.65	2.49	2.38	2.29	2.23	2.17	2.12	2.05	1.99	1.95	1.92	1.89	1.86	1.84	1.82	1.80	1.80	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.66	1.65	1.61	1.59	1.57	
36	4.11	3.26	2.87	2.63	2.48	2.36	2.28	2.21	2.15	2.11	2.03	1.98	1.93	1.90	1.87	1.85	1.82	1.81	1.79	1.78	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.64	1.62	1.59	1.56	1.55	
38	4.10	3.24	2.85	2.62	2.46	2.35	2.26	2.19	2.14	2.09	2.02	1.96	1.92	1.88	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.76	1.73	1.71	1.69	1.68	1.65	1.62	1.61	1.57	1.54	1.53	
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.95	1.90	1.87	1.84	1.81	1.79	1.77	1.76	1.74	1.72	1.69	1.67	1.66	1.64	1.61	1.59	1.55	1.53	1.51	
42	4.07	3.22	2.83	2.59	2.44	2.32	2.24	2.17	2.12	2.06	1.99	1.93	1.89	1.86	1.83	1.80	1.78	1.76	1.74	1.73	1.70	1.68	1.66	1.65	1.62	1.59	1.57	1.53	1.51	1.49	
44	4.06	3.21	2.82	2.58	2.43	2.31	2.23	2.16	2.10	2.05	1.98	1.92	1.88	1.84	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.72	1.69	1.67	1.65	1.63	1.61	1.58	1.56	1.52	1.49	1.48	
46	4.05	3.20	2.81	2.57	2.42	2.30	2.22	2.15	2.09	2.04	1.97	1.91	1.87	1.83	1.80	1.78	1.76	1.74	1.72	1.71	1.68	1.65	1.64	1.62	1.60	1.57	1.55	1.51	1.48	1.46	
48	4.04	3.19	2.80	2.57	2.41	2.29	2.21	2.14	2.08	2.03	1.96	1.90	1.86	1.82	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.70	1.67	1.64	1.62	1.61	1.59	1.56	1.54	1.49	1.47	1.45	
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.95	1.89	1.85	1.81	1.78	1.76	1.74	1.72	1.70	1.69	1.66	1.63	1.61	1.60	1.58	1.54	1.52	1.48	1.46	1.44	
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.86	1.82	1.78	1.75	1.72	1.70	1.68	1.66	1.65	1.62	1.59	1.57	1.56	1.53	1.50	1.48	1.44	1.41	1.39	
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.88	1.82	1.77	1.73	1.70	1.68	1.65	1.63	1.62	1.60	1.57	1.54	1.52	1.51	1.48	1.45	1.43	1.38	1.35	1.32	
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.85	1.79	1.75	1.71	1.68	1.65	1.63	1.61	1.59	1.57	1.54	1.52	1.49	1.48	1.45	1.41	1.39	1.34	1.31	1.28	
125	3.92	3.07	2.68	2.44	2.29	2.17	2.08	2.01	1.96	1.91	1.83	1.77	1.72	1.69	1.65	1.63	1.60	1.58	1.57	1.55	1.52	1.49	1.47	1.45	1.42	1.39	1.36	1.31	1.27	1.25	
150	3.90	3.06	2.66	2.43	2.27	2.16	2.07	2.00	1.94	1.89	1.82	1.76	1.71	1.67	1.64	1.61	1.59	1.57	1.55	1.53	1.50	1.48	1.45	1.44	1.41	1.37	1.34	1.29	1.25	1.22	

表 B.2 (续)

$\begin{matrix} m \\ n \end{matrix}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞
200	3.89	3.04	2.65	2.42	2.26	2.14	2.06	1.98	1.93	1.88	1.80	1.74	1.69	1.66	1.62	1.60	1.57	1.55	1.53	1.52	1.48	1.46	1.43	1.41	1.39	1.35	1.32	1.26	1.22	1.19
300	3.87	3.03	2.63	2.40	2.24	2.13	2.04	1.97	1.91	1.86	1.78	1.72	1.68	1.64	1.61	1.58	1.55	1.53	1.51	1.50	1.46	1.43	1.41	1.39	1.36	1.32	1.30	1.23	1.19	1.15
500	3.86	3.01	2.62	2.39	2.23	2.12	2.03	1.96	1.90	1.85	1.77	1.71	1.66	1.62	1.59	1.56	1.54	1.52	1.50	1.48	1.45	1.42	1.40	1.38	1.34	1.30	1.28	1.21	1.16	1.11
1 000	3.85	3.00	2.61	2.38	2.22	2.11	2.02	1.95	1.89	1.84	1.76	1.70	1.65	1.61	1.58	1.55	1.53	1.51	1.49	1.47	1.44	1.41	1.38	1.36	1.33	1.29	1.26	1.19	1.13	1.08
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.69	1.64	1.60	1.57	1.54	1.52	1.50	1.48	1.46	1.42	1.39	1.37	1.35	1.32	1.27	1.24	1.17	1.11	1.00

注：表中 m 为分子自由度， n 为分母自由度。

附录 C

数据分析中的套合随机效应：双因素方差分析法

该模型主要用于确认材料的均匀性或对材料进行定值的测量活动以及协作测量研究。在标准物质均匀性评估的过程中，通常采用单因素方差分析法，但在方法的重复性较差，不能在重复性条件下进行测量的情况下可采用本方法进行均匀性评估。

对于特定的实验室内研究，其实验模型可用图 C.1 表示。如果涉及多种方法，需要对方案进行进一步设计。

结果可由公式 (C.1) 来表达：

$$x_{ijk} = \mu + A_i + B_{ij} + \epsilon_{ijk}$$
 (C.1)

式中：

- x_{ijk} ——由方法 i （或实验室 i ）得出的抽样单元 j 的第 k 个结果；
- μ ——待测特性量真值；
- A_i ——由方法 i （或实验室 i ）产生的误差；
- B_{ij} ——方法 i （或实验室 i ）情况下第 j 个抽样单元产生的误差；
- ϵ_{ijk} ——测量误差。

需要估计的参数为：总均值，实验室间标准偏差 s_L ，瓶间标准偏差 s_{bb} 及重复性标准偏差 s_r 。它们与 A_i ， B_{ij} ， ϵ_{ijk} 等误差存在公式 (C.2) ~ (C.4) 所示关系：

$$s_L = \sqrt{\text{Var}(A_i)}$$
 (C.2)

$$s_{bb} = \sqrt{\text{Var}(B_{ij})}$$
 (C.3)

$$s_r = \sqrt{\text{Var}(\epsilon_{ijk})}$$
 (C.4)

对于瓶间均匀性 (s_{bb})，如果均匀性评估本身存在缺陷导致本批次的非均匀性无法检测得到，则应考虑测量方法重复性较差条件下的瓶间均匀性评估相关内容。

在使用技术或统计手段剔除无效结果后，如果有足够的均等结果（每种方法或每个实验室抽取的单元数相同、每一个单元的重复次数相同），那么方差分析 (ANOVA) 就能够同时估计所有这些参数。如果存在无效结果或结果缺失，不能满足 ANOVA 分析的要求，则应通过其他方法确定瓶间方差的显著性。

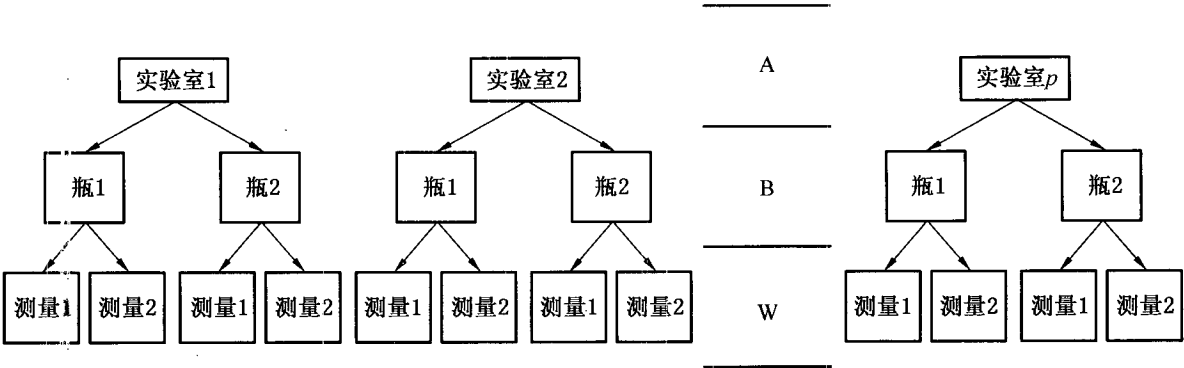


图 C.1 与均匀性评估结合的协作研究略图 [RM 定值 (二元设计)]

A—实验室间变化；B—瓶间变化；W—测量重复性

用于计算以上涉及的估计量的公式如 (C.5) 所示:

总均值:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} \sum_{k=1}^{n_{ij}} x_{ijk} \quad (\text{C.5})$$

式中:

p ——实验室的数目;

b_i ——方法 i (或实验室 i) 所采用的瓶数;

n_{ij} ——重复测定第 ij 瓶的次数。

这些变量可用公式 (C.6) ~ (C.8) 计算:

$$\text{Var}(\epsilon_{ijk}) = MS_{\text{within}} \quad (\text{C.6})$$

$$\text{Var}(B_{ij}) = \frac{MS_{B \subset A} - MS_{\text{within}}}{n_0} \quad (\text{C.7})$$

$$\text{Var}(A_i) = \frac{MS_{\text{among}} - n'_0 \text{Var}(B_{ij}) - \text{Var}(\epsilon_{ijk})}{(nb)_0} \quad (\text{C.8})$$

式中:

$$MS_{\text{among}} = s_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^p n_i (\bar{x}_A - \bar{x})^2}{p-1} \quad (\text{C.9})$$

$$MS_{B \subset A} = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} (\bar{x}_B - \bar{x}_A)^2}{\sum_{i=1}^p b_i - p} \quad (\text{C.10})$$

$$MS_{\text{within}} = s_2^2 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (x_{ijk} - \bar{x}_B)^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} - \sum_{i=1}^p b_i} \quad (\text{C.11})$$

$$n'_0 = \frac{\sum_{i=1}^p \left[\frac{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}} \right] - \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}}}{p-1} \quad (\text{C.12})$$

$$n_0 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} - \sum_{i=1}^p \left[\frac{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}} \right]}{\sum_{i=1}^p b_i - p} \quad (\text{C.13})$$

$$(nb)_0 = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p \left(\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} \right)^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}}}{p-1} \quad (\text{C. 14})$$

均方 (MS) 也可通过使用通用电子表软件或统计软件包计算。

附录 D

正态分布检验

D.1 检验数据正态性的方法——偏态系数和峰态系数法

设对某量进行测定，得到一组独立测量结果，将数据按由小到大顺序排列，表示成如下：

$$x_1, x_2, \cdots, x_n$$
$$(x_1 \leq x_2 \leq \cdots \leq x_n)$$
$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n \tag{D.1}$$

记
$$m_2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n \tag{D.2}$$

$$m_3 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3 / n \tag{D.3}$$

$$m_4 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4 / n \tag{D.4}$$

称 $A = |m_3| / \sqrt{(m_2)^3}$ 为偏态系数，它用于检验不对称性；
 $B = m_4 / (m_2)^2$ 为峰态系数，它用于检验峰态。

若该组测量数据服从正态分布，则其偏态系数 A 和峰态系数 B 应分别小于相应的临界值 A_1 和落入区间 $B_1 - B'_1$ 中， A_1 和 $B_1 - B'_1$ 的值与要求的置信概率 p 和测量次数 n 有关，其值分别见表 D.1 和表 D.2。

表 D.3 中列出某物质中镱（Yb）含量的测定结果。

表 D.1 不对称性检验的临界值 A_1

$p \backslash n$	0.95	0.99	$p \backslash n$	0.95	0.99	$p \backslash n$	0.95	0.99
8	0.99	1.42	100	0.39	0.57	800	0.14	0.20
9	0.97	1.41	125	0.35	0.51	850	0.14	0.20
10	0.95	1.39	150	0.32	0.46	900	0.13	0.19
12	0.91	1.34	175	0.30	0.43	950	0.13	0.18
15	0.85	1.26	200	0.28	0.40	1 000	0.13	0.18
20	0.77	1.15	250	0.25	0.36	1 200	0.12	0.16
25	0.71	1.06	300	0.23	0.33	1 400	0.11	0.15
30	0.66	0.98	350	0.21	0.30	1 600	0.10	0.14
35	0.62	0.92	400	0.20	0.28	1 800	0.10	0.13
40	0.59	0.87	450	0.19	0.27	2 000	0.09	0.13
45	0.56	0.82	500	0.18	0.26	2 500	0.08	0.11
50	0.53	0.79	550	0.17	0.24	3 000	0.07	0.10
60	0.49	0.72	600	0.16	0.23	3 500	0.07	0.10
70	0.46	0.67	650	0.16	0.22	4 000	0.06	0.09
80	0.43	0.63	700	0.15	0.22	4 500	0.06	0.08
90	0.41	0.60	750	0.15	0.21	5 000	0.06	0.08

表 D.2 峰态检验的临界值 $B_1 - B'_1$

$\begin{matrix} p \\ n \end{matrix}$		0.95	0.99	$\begin{matrix} p \\ n \end{matrix}$		0.95	0.99
7		1.41~3.55	1.25~4.23	200		2.51~3.57	2.37~3.98
8		1.46~3.70	1.31~4.53	250		2.55~3.52	2.42~3.87
9		1.53~3.86	1.35~4.82	300		2.59~3.47	2.46~3.79
10		1.56~3.95	1.39~5.00	350		2.62~3.44	2.50~3.72
12		1.64~4.05	1.46~5.20	400		2.64~3.41	2.52~3.67
15		1.72~4.13	1.55~5.30	450		2.66~3.49	2.55~3.63
20		1.82~4.17	1.65~5.36	500		2.67~3.37	2.57~3.60
25		1.91~4.16	1.72~5.30	550		2.69~3.35	2.58~3.57
30		1.98~4.11	1.79~5.21	600		2.70~3.34	2.60~3.54
35		2.03~4.10	1.84~5.13	650		2.71~3.33	2.61~3.52
40		2.07~4.06	1.89~5.04	700		2.72~3.31	2.62~3.50
45		2.11~4.00	1.93~4.94	750		2.73~3.30	2.64~3.48
50		2.15~3.99	1.95~4.88	800		2.74~3.29	2.65~3.46
75		2.27~3.87	2.08~4.59	850		2.74~3.28	2.66~3.45
100		2.35~3.77	2.18~4.39	900		2.75~3.28	2.66~3.43
125		2.40~3.71	2.24~4.24	950		2.76~3.27	2.67~3.42
150		2.45~3.65	2.29~4.13	1 000		2.76~3.26	2.68~3.41

表 D.3 某物质中镜的质量分数测定原始数据

K	x_k	K	x_k	K	x_k	K	x_k
1	2.40	11	2.92	21	3.08	31	3.20
2	2.40	12	2.92	22	3.09	32	3.20
3	2.50	13	3.00	23	3.10	33	3.21
4	2.70	14	3.00	24	3.10	34	3.27
5	2.70	15	3.01	25	3.10	35	3.37
6	2.70	16	3.03	26	3.12	36	3.37
7	2.83	17	3.04	27	3.12	37	3.38
8	2.86	18	3.04	28	3.16	38	3.43
9	2.86	19	3.08	29	3.19	39	3.65
10	2.90	20	3.08	30	3.19	40	3.68

使用表 D.3 中的数据计算偏态系数 A 及峰态系数 B 如下：

$$\bar{x} = (2.40 + 2.40 + 2.50 + \cdots + 3.65 + 3.68) / 40 = 3.050$$
$$m_2 = [(2.40 - 3.050)^2 + (2.40 - 3.050)^2 + (2.50 - 3.050)^2 + \cdots + (3.65 - 3.050)^2 + (3.68 - 3.050)^2] / 40 = 0.078$$
$$m_3 = [(2.40 - 3.050)^3 + (2.40 - 3.050)^3 + (2.50 - 3.050)^3 + \cdots + (3.65 - 3.050)^3 + (3.68 - 3.050)^3] / 40 = -0.005\ 5$$
$$m_4 = [(2.40 - 3.050)^4 + (2.40 - 3.050)^4 + (2.50 - 3.050)^4 + \cdots + (3.65 - 3.050)^4 + (3.68 - 3.050)^4] / 40 = 0.021$$

$A=|m^3|/\sqrt{(m_2)^3}=0.005\ 5/\sqrt{(0.078)^3}=0.254$

$B=m_4/(m_2)^2=0.021/(0.078)^2=3.503$

对 $p=0.95$, $n=40$, 查表 D.1 得 $A_1=0.59$;

对 $p=0.95$, $n=40$, 查表 D.2 得区间 $2.07\sim4.06$ 。

由于 $0.254<0.59$, $2.07<3.503<4.06$

故可接受此组数据为正态分布。

D.2 检验数据正态性的方法——夏皮洛—威尔克 (Shapiro-Wilk) 法

将一组测量数据按由小到大的顺序排列。

夏皮洛—威尔克法检验的统计量是：

$$W=\{\sum a_K[X_{n+1-K}-X_K]\}^2/\sum_{K=1}^n(X_K-\bar{X})^2 \tag{D.5}$$

式中分子下标的 K 值，当测量次数 n 是偶数时为 $1\sim n/2$ ；当测量次数是奇数时则为 $1\sim(n-1)/2$ ；系数 a_K 是与 n 及 K 有关的特定值，见表 D.4。

该统计量 W 的判据是，当 $W>W(n, p)$ 时，则接受测定数据为正态分布。 $W(n, p)$ 是与测量次数 n 及置信概率 p 有关的数值，其值见表 D.5。

表 D.4 系数 a_K 的值

$n \backslash K$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.707 1	0.707 1	0.687 2	0.664 6	0.643 1	0.623 3	0.605 2	0.588 8	0.573 9
2	—	—	0.167 7	0.241 3	0.280 6	0.303 1	0.316 4	0.324 4	0.329 1
3	—	—	—	—	0.087 5	0.140 1	0.174 3	0.197 6	0.214 1
4	—	—	—	—	—	—	0.056 1	0.094 7	0.122 4
5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.039 9

表 D.4 (续)

$n \backslash K$	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	0.560 1	0.547 5	0.535 9	0.525 1	0.515 0	0.505 6	0.496 8	0.488 6	0.480 8	0.473 4
2	0.331 5	0.332 5	0.332 5	0.331 8	0.330 6	0.329 0	0.327 3	0.325 3	0.323 2	0.321 1
3	0.226 0	0.234 7	0.241 2	0.246 0	0.249 5	0.252 1	0.254 0	0.255 3	0.256 1	0.256 5
4	0.142 9	0.158 6	0.170 7	0.180 2	0.187 8	0.193 9	0.198 8	0.202 7	0.205 9	0.208 5
5	0.069 5	0.092 2	0.109 9	0.124 0	0.135 3	0.144 7	0.152 4	0.158 7	0.164 1	0.168 6
6	—	0.030 3	0.053 9	0.072 7	0.088 0	0.100 5	0.110 9	0.119 7	0.127 1	0.133 4
7	—	—	—	0.024 0	0.043 3	0.059 3	0.072 5	0.083 7	0.093 2	0.101 3
8	—	—	—	—	—	0.019 6	0.035 9	0.049 6	0.061 2	0.071 1
9	—	—	—	—	—	—	—	0.016 3	0.030 3	0.042 2
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.014 0

表 D.4 (续)

$K \backslash n$	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	0.464 3	0.459 0	0.454 2	0.449 3	0.445 0	0.440 7	0.436 6	0.432 8	0.429 1	0.425 4
2	0.318 5	0.315 6	0.312 6	0.309 8	0.306 9	0.304 3	0.301 8	0.299 2	0.296 8	0.294 4
3	0.257 8	0.257 1	0.256 3	0.255 4	0.254 3	0.253 3	0.252 2	0.251 0	0.249 9	0.248 7
4	0.211 9	0.213 1	0.213 9	0.214 5	0.214 8	0.215 1	0.215 2	0.215 1	0.215 0	0.214 8
5	0.173 6	0.176 4	0.178 7	0.180 7	0.182 2	0.183 6	0.184 8	0.185 7	0.186 4	0.187 0
6	0.139 9	0.144 3	0.148 0	0.151 2	0.153 9	0.156 3	0.158 4	0.160 1	0.161 6	0.163 0
7	0.109 2	0.115 0	0.120 1	0.124 5	0.128 3	0.131 6	0.134 6	0.137 2	0.139 5	0.141 5
8	0.080 4	0.087 8	0.094 1	0.099 7	0.104 6	0.108 9	0.112 8	0.116 2	0.119 2	0.121 9
9	0.053 0	0.061 8	0.069 6	0.076 4	0.082 3	0.087 6	0.092 3	0.096 5	0.100 2	0.103 6
10	0.026 3	0.036 8	0.045 9	0.053 9	0.061 0	0.067 2	0.072 8	0.077 8	0.082 2	0.086 2
11	—	0.012 2	0.022 8	0.032 1	0.040 3	0.047 6	0.054 0	0.059 8	0.065 0	0.069 7
12	—	—	—	0.010 7	0.020 0	0.028 4	0.035 8	0.042 4	0.048 3	0.053 7
13	—	—	—	—	—	0.009 4	0.017 8	0.025 3	0.032 0	0.038 1
14	—	—	—	—	—	—	—	0.008 4	0.015 9	0.022 7
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.007 6

表 D.4 (续)

$K \backslash n$	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
1	0.422 0	0.418 8	0.415 6	0.412 7	0.409 6	0.406 8	0.404 0	0.401 5	0.398 9	0.396 4
2	0.292 1	0.289 8	0.287 6	0.285 4	0.283 4	0.281 3	0.279 4	0.277 4	0.275 5	0.273 7
3	0.247 5	0.246 3	0.245 1	0.243 9	0.242 7	0.241 5	0.240 3	0.239 1	0.238 0	0.236 8
4	0.214 5	0.214 1	0.213 7	0.213 2	0.212 7	0.212 1	0.211 6	0.211 0	0.210 4	0.209 8
5	0.187 4	0.187 8	0.188 0	0.188 2	0.188 3	0.188 3	0.188 3	0.188 1	0.188 0	0.187 8
6	0.164 1	0.165 1	0.166 0	0.166 7	0.167 3	0.167 8	0.168 3	0.168 6	0.168 9	0.169 1
7	0.143 3	0.144 9	0.146 3	0.147 5	0.148 7	0.149 6	0.150 5	0.151 3	0.152 0	0.152 6
8	0.124 3	0.126 5	0.128 4	0.130 1	0.131 7	0.133 1	0.134 4	0.135 6	0.136 6	0.137 6
9	0.106 6	0.109 3	0.111 8	0.114 0	0.116 0	0.117 9	0.119 6	0.121 1	0.122 5	0.123 7
10	0.089 9	0.093 1	0.096 1	0.098 8	0.101 3	0.103 6	0.105 6	0.107 5	0.109 2	0.110 8
11	0.073 9	0.077 7	0.081 2	0.084 4	0.087 3	0.090 0	0.092 4	0.094 7	0.096 7	0.098 6
12	0.058 5	0.062 9	0.066 9	0.070 6	0.073 9	0.077 0	0.079 8	0.082 4	0.084 8	0.087 0
13	0.043 5	0.048 5	0.053 0	0.057 2	0.061 0	0.064 5	0.067 7	0.070 6	0.073 3	0.075 9
14	0.028 9	0.034 4	0.039 5	0.044 1	0.048 4	0.052 3	0.055 9	0.059 2	0.062 2	0.065 1
15	0.014 4	0.020 6	0.026 2	0.031 4	0.036 1	0.040 4	0.044 4	0.048 1	0.051 5	0.054 6
16	—	0.006 8	0.013 1	0.018 7	0.023 9	0.028 7	0.033 1	0.037 2	0.040 9	0.044 4
17	—	—	—	0.006 2	0.011 9	0.017 2	0.022 0	0.026 4	0.030 5	0.034 3
18	—	—	—	—	—	0.005 7	0.011 0	0.015 8	0.020 3	0.024 4
19	—	—	—	—	—	—	—	0.005 3	0.010 1	0.014 6
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.004 9

表 D.4 (续)

$K \backslash n$	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
1	0.394 0	0.391 7	0.389 4	0.387 2	0.385 0	0.383 0	0.380 8	0.378 9	0.377 0	0.035 1
2	0.271 9	0.270 1	0.268 4	0.266 7	0.265 1	0.263 5	0.262 0	0.260 4	0.258 9	0.257 4
3	0.235 7	0.234 5	0.233 4	0.232 3	0.231 3	0.230 2	0.229 1	0.228 1	0.227 1	0.226 0
4	0.209 1	0.208 5	0.207 8	0.207 2	0.206 5	0.205 8	0.205 2	0.204 5	0.203 8	0.203 2
5	0.187 6	0.187 4	0.187 1	0.186 8	0.186 5	0.186 2	0.185 9	0.185 5	0.185 1	0.184 7
6	0.169 3	0.169 4	0.169 5	0.169 5	0.169 5	0.169 5	0.169 5	0.169 3	0.169 2	0.169 1
7	0.153 1	0.153 5	0.153 9	0.154 2	0.154 5	0.154 8	0.155 0	0.155 1	0.155 3	0.155 4
8	0.138 4	0.139 2	0.139 8	0.140 5	0.141 0	0.141 5	0.142 0	0.142 3	0.142 7	0.143 0
9	0.124 9	0.125 9	0.126 9	0.127 8	0.128 6	0.129 3	0.130 0	0.130 6	0.131 2	0.131 7
10	0.112 3	0.113 6	0.114 9	0.116 0	0.117 0	0.118 0	0.118 9	0.119 7	0.120 5	0.121 2
11	0.100 4	0.102 0	0.103 5	0.104 9	0.106 2	0.107 3	0.108 5	0.109 5	0.110 5	0.111 3
12	0.189 1	0.090 9	0.092 7	0.094 3	0.095 9	0.097 2	0.098 6	0.099 8	0.101 0	0.102 0
13	0.078 2	0.080 4	0.082 4	0.084 2	0.086 0	0.087 6	0.089 2	0.090 6	0.091 9	0.093 2
14	0.067 7	0.070 1	0.072 4	0.074 5	0.076 5	0.078 3	0.080 1	0.081 7	0.083 2	0.084 6
15	0.057 5	0.060 2	0.062 8	0.065 1	0.067 3	0.069 4	0.071 3	0.071 3	0.073 1	0.076 4
16	0.047 6	0.050 6	0.053 4	0.056 0	0.058 4	0.060 7	0.062 8	0.064 8	0.066 7	0.068 5
17	0.037 9	0.041 1	0.044 2	0.047 1	0.049 7	0.052 2	0.054 6	0.056 8	0.058 8	0.060 8
18	0.028 3	0.031 8	0.035 2	0.038 3	0.041 2	0.043 9	0.046 5	0.048 9	0.051 1	0.053 2
19	0.018 8	0.022 7	0.026 3	0.029 6	0.032 8	0.035 7	0.038 5	0.041 1	0.043 6	0.045 9
20	0.009 4	0.013 6	0.017 5	0.021 1	0.024 5	0.027 7	0.030 7	0.033 5	0.036 1	0.038 6
21	—	0.004 5	0.008 7	0.012 6	0.016 3	0.019 7	0.022 9	0.025 9	0.028 8	0.031 4
22	—	—	—	0.004 2	0.008 1	0.011 8	0.015 3	0.018 5	0.021 5	0.021 1
23	—	—	—	—	—	0.003 9	0.007 6	0.011 1	0.014 3	0.017 4
24	—	—	—	—	—	—	—	0.007 3	0.007 1	0.010 1
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.003 5

表 D.5 $W(n, p)$ 的值

$n \backslash p$	0.99	0.95	$n \backslash p$	0.99	0.95	$n \backslash p$	0.99	0.95	$n \backslash p$	0.99	0.95
3	0.753	0.767	15	0.835	0.881	27	0.894	0.923	39	0.917	0.939
4	0.687	0.748	16	0.844	0.887	28	0.896	0.924	40	0.919	0.940
5	0.686	0.762	17	0.851	0.892	29	0.898	0.926	41	0.920	0.941
6	0.713	0.788	18	0.858	0.897	30	0.900	0.927	42	0.922	0.942
7	0.730	0.803	19	0.863	0.901	31	0.902	0.929	43	0.923	0.943
8	0.749	0.818	20	0.868	0.905	32	0.904	0.930	44	0.924	0.944
9	0.764	0.829	21	0.873	0.908	33	0.906	0.931	45	0.926	0.945
10	0.781	0.842	22	0.878	0.911	34	0.908	0.933	46	0.927	0.945
11	0.792	0.850	23	0.881	0.914	35	0.910	0.934	47	0.928	0.946
12	0.805	0.859	24	0.884	0.916	36	0.912	0.935	48	0.929	0.947
13	0.814	0.866	25	0.888	0.918	37	0.914	0.936	49	0.929	0.947
14	0.825	0.874	26	0.891	0.920	38	0.916	0.938	50	0.930	0.947

对表 D.3 所列数据,按夏皮洛—威尔克法进行检验,见表 D.6。 a_k 值由表 D.4 中查出。

表 D.6 夏皮洛—威尔克法检验计算

K	X_k	X_{n+1-k}	$X_{n+1-k}-X_k$	a_k	K	X_k	X_{n+1-k}	$X_{n+1-k}-X_k$	a_k
1	2.40	3.68	1.28	0.396 4	11	2.92	3.19	0.27	0.098 6
2	2.40	3.65	1.25	0.273 7	12	2.92	3.19	0.27	0.087 0
3	2.50	3.43	0.93	0.236 8	13	3.00	3.16	0.16	0.075 9
4	2.70	3.38	0.68	0.209 8	14	3.00	3.12	0.12	0.065 1
5	2.70	3.37	0.67	0.187 8	15	3.01	3.12	0.11	0.054 6
6	2.70	3.37	0.67	0.169 1	16	3.03	3.10	0.07	0.044 4
7	2.83	3.27	0.44	0.152 6	17	3.04	3.10	0.06	0.034 3
8	2.86	3.21	0.35	0.137 6	18	3.04	3.10	0.06	0.024 4
9	2.86	3.20	0.34	0.123 7	19	3.08	3.09	0.01	0.014 6
10	2.90	3.20	0.30	0.110 8	20	3.08	3.08	0	0.004 9

经计算,得: $\bar{X}=3.050$ $\sum(X_k-\bar{X})^2=3.11$, $W=1.72\times1.72/3.11=0.957$;
查表 D.5, $W(n, p)=0.940$ (其中 $n=40$, $p=0.95$)。
由于 $0.957>0.940$,故接受该组数据为正态分布。

D.3 检验数据正态性的方法——达戈斯提诺 (D'Agostoon) 法

将数据按由小到大顺序排列。

检验的统计量为

$$Y=\sqrt{n}\left[\frac{\sum\left[\left(\frac{n+1}{2}-K\right)\left(X_{n+1-K}-X_K\right)\right]}{n^2\sqrt{m_2}}-0.282\,094\,79\right]/0.029\,985\,98\quad(D.6)$$

式中, m_2 根据式 (D.2) 得到; n 为测定次数。下标 K 的值,当 n 是偶数时为 $1\sim n/2$; 当 n 是奇数时为 $1\sim(n-1)/2$ 。

该统计量的判据是:当置信概率为 95% 时, Y 值应落入区间 $a-a$ 范围内。当置信概率为 99% 时, Y 值应落入区间 $b-b$ 范围内。上述区间值见表 D.7。

表 D.7 达戈斯提诺法检验临界区间

n	区 间		n	区 间	
	$a-a$ ($p=0.95$)	$b-b$ ($p=0.99$)		$a-a$ ($p=0.95$)	$b-b$ ($p=0.99$)
50	-2.74~1.06	-3.91~1.24	450	-2.25~1.65	-3.06~2.09
60	-2.68~1.13	-3.81~1.34	500	-2.24~1.67	-3.04~2.11
70	-2.64~1.19	-3.73~1.42	550	-2.23~1.68	-3.02~2.14
80	-2.60~1.24	-3.67~1.48	600	-2.22~1.69	-3.00~2.15
90	-2.57~1.28	-3.61~1.54	650	-2.21~1.70	-2.98~2.17
100	-2.54~1.31	-3.57~1.59	700	-2.20~1.71	-2.97~2.18
150	-2.45~1.42	-3.41~1.75	750	-2.19~1.72	-2.96~2.20
200	-2.39~1.50	-3.30~1.85	800	-2.18~1.73	-2.94~2.21
250	-2.35~1.54	-3.23~1.93	850	-2.18~1.74	-2.93~2.22
300	-2.32~1.53	-3.17~1.98	900	-2.17~1.74	-2.92~2.23
350	-2.29~1.61	-3.13~2.03	950	-2.16~1.75	-2.91~2.24
400	-2.27~1.63	-3.09~2.06	1 000	-2.16~1.75	-2.91~2.25

以某物质中钴（Co）质量分峰（μg/g）为例（共 67 个数据），按达戈斯提诺法检验其数据正态性。数据按由小到大顺序排列，见表 D. 8。

因测定数据数目为奇数，故对 K 求和为 1 到 $(67-1)/2=33$ 。由表 D. 8 数据得：

$$\sum \left[\left(\frac{n+1}{2} - K \right) (X_{n+1-k} - X_k) \right] = 801.4$$
$$\sqrt{m_2} = 0.630\,264\,42$$
$$Y = \sqrt{67} \left(\frac{801.4}{67^2 \times 0.630\,264\,42} - 0.282\,094\,79 \right) / 0.029\,985\,98 = 0.32$$

表 D. 8 某物质中钴的质量分数测定原始数据

K	X_k	X_{n+1-k}	$X_{n+1-k} - X_k$	$\frac{n+1}{2} - K$	K	X_k	X_{n+1-k}	$X_{n+1-k} - X_k$	$\frac{n+1}{2} - K$
1	11.7	14.5	2.8	33	18	12.8	13.6	0.8	16
2	11.9	14.5	2.6	32	19	12.8	13.6	0.8	15
3	11.9	14.3	2.4	31	20	12.8	13.6	0.8	14
4	12.1	14.2	2.1	30	21	12.8	13.6	0.8	13
5	12.2	14.1	1.9	29	22	12.8	13.5	0.7	12
6	12.2	14.1	1.9	28	23	12.8	13.5	0.7	11
7	12.4	14.1	1.7	27	24	12.9	13.5	0.6	10
8	12.4	14.0	1.6	26	25	13.0	13.4	0.4	9
9	12.6	13.8	1.2	25	26	13.0	13.4	0.4	8
10	12.6	13.8	1.2	24	27	13.1	13.4	0.3	7
11	12.6	13.8	1.2	23	28	13.1	13.4	0.3	6
12	12.6	13.8	1.2	22	29	13.1	13.4	0.3	5
13	12.6	13.7	1.1	21	30	13.1	13.3	0.2	4
14	12.7	13.7	1.0	20	31	13.1	13.3	0.2	3
15	12.7	13.7	1.0	19	32	13.1	13.3	0.2	2
16	12.7	13.7	1.0	18	33	13.1	13.3	0.2	1
17	12.7	13.7	1.0	17	34	13.2			

由表 D. 7 可见 Y 值介于相应的区间 $a-a$ 之间，故接受该组数据为正态分布。

D. 4 检验数据正态性的方法——爱泼斯—普利（Epps-Pulley）法

设对某量进行测定，得到一组独立测量结果，表示成如下：

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

观测值的次序是随意的，但要确保在整个计算中选定的次序不变。

检验的统计量为

$$T_{EP} = 1 + \frac{n}{\sqrt{3}} + \frac{2}{n} \sum_{j=2}^n \sum_{i=1}^{j-1} \exp \left\{ \frac{-(x_i - x_j)^2}{2m_2} \right\} - \sqrt{2} \sum_{i=1}^n \exp \left\{ \frac{-(x_i - \bar{x})^2}{4m_2} \right\} \quad (D. 7)$$

式中 $\bar{x}$ 和 m_2 分别根据式 (D. 1) 和 (D. 2) 得到； n 为测定次数。

该统计量的判据是：当 $T_{EP} < T_{EP}(n, p)$ 时，接受测定数据为正态分布。 $T_{EP}(n, p)$ 是与测量次数 n 及置信概率 p 有关的数值，其值见表 D. 9。

表 D.9 爱泼斯—普利法 $T_{EP}(n, p)$ 值

n	p	
	0.99	0.95
8	0.526	0.347
9	0.537	0.350
10	0.545	0.357
15	0.560	0.366
20	0.564	0.368
30	0.569	0.371
50	0.574	0.374
100	0.583	0.376
200	0.590	0.379

注：由于 $n=200$ 时， $T_{EP}(n, p)$ 的值已经非常接近 $n=\infty$ 时的值，因此当 $n>200$ 时， $T_{EP}(n, p)$ 的值可以用 $n=200$ 时的值代替。

当用不对称性和峰态系数来判断与正态分布偏离时，这种检验是定向的，且对不对称性检验要求 $8 \leq n \leq 5\,000$ ，对峰态检验要求 $7 \leq n \leq 1\,000$ 。而夏皮洛—威尔克检验、达戈斯提诺法及爱泼斯—普利检验是在分布与正态偏离的型式没有任何事先了解的情况下进行的，此 3 种检验为公用型检验，夏皮洛—威尔克检验在测定次数较少时适用 ($3 \leq n \leq 50$)，达戈斯提诺法适用的测量次数范围为 $50 \leq n \leq 1\,000$ ，而爱泼斯—普利检验在 $n \geq 8$ 时即适用。

附录 E

格拉布斯 (Grubbs) 法

在一组测定值中，如某测定值 x_i ，有残差 $v_i = x_i - \bar{x}$ 。当 $|v_i| > \lambda(\alpha, n)$ 时，则 x_i 应被剔除。 $\lambda(\alpha, n)$ 是与测量次数及给定的显著性水平 α 有关的数值。可查表 E.1 得到 $\lambda(\alpha, n)$ 值。

表 E.1 $\lambda(\alpha, n)$ 数值表

$\alpha \backslash n$	1%	5%	$\alpha \backslash n$	1%	5%	$\alpha \backslash n$	1%	5%	$\alpha \backslash n$	1%	5%
3	1.155	1.155	28	3.199	2.876	53	3.507	3.151	78	3.663	3.297
4	1.496	1.481	29	3.218	2.893	54	3.516	3.158	79	3.669	3.301
5	1.764	1.715	30	3.236	2.908	55	3.524	3.166	80	3.673	3.305
6	1.973	1.887	31	3.253	2.924	56	3.531	3.172	81	3.677	3.309
7	2.139	2.020	32	3.270	2.938	57	3.539	3.180	82	3.682	3.315
8	2.274	2.126	33	3.286	2.953	58	3.546	3.186	83	3.687	3.319
9	2.387	2.215	34	3.301	2.965	59	3.553	3.193	84	3.691	3.323
10	2.482	2.290	35	3.316	2.979	60	3.560	3.199	85	3.695	3.327
11	2.564	2.355	36	3.330	2.991	61	3.566	3.205	86	3.699	3.331
12	2.636	2.412	37	3.343	3.003	62	3.573	3.212	87	3.704	3.335
13	2.699	2.462	38	3.356	3.014	63	3.579	3.218	88	3.708	3.339
14	2.755	2.507	39	3.369	3.025	64	3.586	3.224	89	3.712	3.343
15	2.806	2.549	40	3.381	3.036	65	3.592	3.230	90	3.716	3.347
16	2.852	2.585	41	3.393	3.046	66	3.598	3.235	91	3.720	3.350
17	2.894	2.620	42	3.404	3.057	67	3.605	3.241	92	3.725	3.355
18	2.932	2.651	43	3.415	3.067	68	3.610	3.246	93	3.728	3.358
19	2.968	2.681	44	3.425	3.075	69	3.617	3.252	94	3.732	3.362
20	3.001	2.709	45	3.435	3.085	70	3.622	3.257	95	3.736	3.365
21	3.031	2.733	46	3.445	3.094	71	3.627	3.262	96	3.739	3.369
22	3.060	2.758	47	3.455	3.103	72	3.633	3.267	97	3.744	3.372
23	3.087	2.781	48	3.464	3.111	73	3.638	3.272	98	3.747	3.377
24	3.112	2.802	49	3.474	3.120	74	3.643	3.278	99	3.750	3.380
25	3.135	2.822	50	3.483	3.128	75	3.648	3.282	100	3.754	3.383
26	3.157	2.841	51	3.491	3.136	76	3.654	3.287			
27	3.178	2.859	52	3.500	3.143	77	3.658	3.291			

附录 F

狄克逊（Dixon）法

将测定数据按由小到大的顺序排列：

$$X_{(1)} \leqslant X_{(2)} \leqslant \cdots \leqslant X_{(n-1)} \leqslant X_{(n)}$$

按表 F.1（ $f_{(\alpha,n)}$ 值、 r_1 及 r_n 值计算公式表）计算 r_1 值和 r_n 值。若 $r_1 > r_n$ ，且 $r_1 > f_{(\alpha,n)}$ ，则判定 $X_{(1)}$ 为异常值；若 $r_n > r_1$ ，且 $r_n > f_{(\alpha,n)}$ ，则判定 $X_{(n)}$ 为异常值；若 r_1 及 r_n 值均小于 $f_{(\alpha,n)}$ 值，则所有数据保留。

表 F.1 $f_{(\alpha,n)}$ 值、 r_1 及 r_n 值计算公式表

n	统计量	$f_{(\alpha,n)}$		n	统计量	$f_{(\alpha,n)}$	
		$\alpha=1\%$	$\alpha=5\%$			$\alpha=1\%$	$\alpha=5\%$
3	$r_1 = \frac{X_{(2)} - X_{(1)}}{X_{(n)} - X_{(1)}}$ 和 $r_n = \frac{X_{(n)} - X_{(n-1)}}{X_{(n)} - X_{(1)}}$ 中的较大者	0.994	0.970	17	$r_1 = \frac{X_{(3)} - X_{(1)}}{X_{(n-2)} - X_{(1)}}$ 和 $r_n = \frac{X_{(n)} - X_{(n-2)}}{X_{(n)} - X_{(3)}}$ 中的较大者	0.610	0.529
4		0.926	0.829	18		0.594	0.514
5		0.821	0.710	19		0.580	0.501
6		0.740	0.628	20		0.567	0.489
7		0.680	0.569	21		0.555	0.478
8	$r_1 = \frac{X_{(2)} - X_{(1)}}{X_{(n-1)} - X_{(1)}}$ 和 $r_n = \frac{X_{(n)} - X_{(n-1)}}{X_{(n)} - X_{(2)}}$ 中的较大者	0.717	0.608	22		0.544	0.468
9		0.672	0.564	23		0.535	0.459
10		0.635	0.530	24		0.526	0.451
11	$r_1 = \frac{X_{(3)} - X_{(1)}}{X_{(n-1)} - X_{(1)}}$ 和 $r_n = \frac{X_{(n)} - X_{(n-2)}}{X_{(n)} - X_{(2)}}$ 中的较大者	0.709	0.619	25		0.517	0.443
12		0.660	0.583	26		0.510	0.436
13		0.638	0.557	27		0.502	0.429
14	$r_1 = \frac{X_{(3)} - X_{(1)}}{X_{(n-2)} - X_{(1)}}$ 和 $r_n = \frac{X_{(n)} - X_{(n-2)}}{X_{(n)} - X_{(3)}}$ 中的较大者	0.670	0.586	28		0.495	0.423
15		0.647	0.565	29		0.489	0.417
16		0.627	0.546	30		0.483	0.412

附录 G

平均值的一致性检验方法——t 检验法

如果样本都是在同一总体中抽出的，由有限次测定得到各自平均值，其差异在约定的置信概率下应该是不显著的。反之，如果差异是显著的，就认为两个平均值不属于同一总体，引起平均值之间的差异除随机误差之外必定有某个固定因素在起作用。

取数据组中的任意两组数据进行比较，例如，可以取平均值为最大值的一组以及平均值为最小值的一组。若两组数据分别为

$x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n_1}$ ，平均值 $\bar{x}_1$ ，标准偏差 s_1 ；

$x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2n_2}$ ，平均值 $\bar{x}_2$ ，标准偏差 s_2 。

可用 t 检验法判断 $\bar{x}_1$ 与 $\bar{x}_2$ 是否一致。

若两列数据测量精度相等，可把两列数据合并起来估计测量精度，即

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_1} (x_{1j} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{n_2} (x_{2j} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

则

$$s_{\bar{x}_1} = \frac{s}{\sqrt{n_1}}$$

$$s_{\bar{x}_2} = \frac{s}{\sqrt{n_2}}$$

$$s_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)} = \sqrt{s_{\bar{x}_1}^2 + s_{\bar{x}_2}^2} = s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}$$

作统计量 t ，使得

$$\begin{aligned} t &= \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}} \\ &= \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_1} (x_{1j} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{n_2} (x_{2j} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} \end{aligned}$$

可以证明 t 服从自由度为 $n_1 + n_2 - 2$ 的 t 分布，根据自由度 $n_1 + n_2 - 2$ 及给定的显著性水平 α ，可由 t 检验临界值表 G.1 查得临界的 t_α 值。

若由公式算出的 $|t|$ 值小于 t_α ，则认为 $\bar{x}_1$ 与 $\bar{x}_2$ 是一致的。

表 G.1 $t_{\alpha}(\nu)$ 数值

$\nu \backslash \alpha$	0.01	0.05	$\nu \backslash \alpha$	0.01	0.05	$\nu \backslash \alpha$	0.01	0.05	$\nu \backslash \alpha$	0.01	0.05
1	63.7	12.7	10	3.17	2.23	19	2.86	2.09	27	2.77	2.05
2	9.93	4.30	11	3.11	2.20	20	2.85	2.09	28	2.76	2.05
3	5.84	3.18	12	3.06	2.18	21	2.83	2.08	29	2.76	2.05
4	4.60	2.78	13	3.01	2.16	22	2.82	2.07	30	2.75	2.04
5	4.03	2.57	14	2.98	2.15	23	2.81	2.07	40	2.70	2.02
6	3.71	2.45	15	2.95	2.13	24	2.80	2.06	60	2.66	2.00
7	3.50	2.37	16	2.92	2.12	25	2.79	2.06	120	2.62	1.98
8	3.36	2.31	17	2.90	2.11	26	2.78	2.06	∞	2.58	1.96
9	3.25	2.26	18	2.88	2.10						

附录 H

科克伦 (Cochran) 法

采用科克伦法检验平均值间是否等精度，先计算 m 组数据的各组 n 个数据的方差，再计算其中的最大方差与 m 个方差和之比：

$$C = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2$$

根据所取显著性水平 α ，数据组数 m ，重复测定次数 n ，查科克伦检验临界值表 H.1，得临界值 $C(\alpha, m, n)$ 。

若 $C \leq C(\alpha, m, n)$ ，表明各组数据平均值间为等精度。若 $C > C(\alpha, m, n)$ ，表明被检验的最大方差为离群值，离群方差说明该组数据的精度比其他组数据差，计算定值结果时可按不等精度情况处理。

表 H.1 科克伦检验临界值表

$\nu \backslash m$		显著性水平 $\alpha=0.05$													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	∞
2	0.998 5	0.975 0	0.930 2	0.905 7	0.877 2	0.853 4	0.833 2	0.815 9	0.801 0	0.788 0	0.734 1	0.660 2	0.581 3	0.500 0	
3	0.966 9	0.870 9	0.797 7	0.745 7	0.707 1	0.677 1	0.653 0	0.633 3	0.616 7	0.602 5	0.546 6	0.474 8	0.403 1	0.333 3	
4	0.906 5	0.767 9	0.684 1	0.628 7	0.589 5	0.553 8	0.536 5	0.517 5	0.501 7	0.488 4	0.436 6	0.372 0	0.309 3	0.250 0	
5	0.841 2	0.683 8	0.598 1	0.544 1	0.506 5	0.478 3	0.456 4	0.438 7	0.424 1	0.411 8	0.364 5	0.306 6	0.251 3	0.200 0	
6	0.780 8	0.616 1	0.532 1	0.480 3	0.444 7	0.418 4	0.398 0	0.381 7	0.368 2	0.356 8	0.313 5	0.261 2	0.211 9	0.166 7	
7	0.727 1	0.561 2	0.480 0	0.430 7	0.397 4	0.372 6	0.353 5	0.338 4	0.325 9	0.315 4	0.275 6	0.227 8	0.183 3	0.142 9	
8	0.679 8	0.515 7	0.437 7	0.391 0	0.359 5	0.336 2	0.318 5	0.304 3	0.292 6	0.282 9	0.246 2	0.202 2	0.161 6	0.125 0	
9	0.638 5	0.477 5	0.402 7	0.358 4	0.328 5	0.306 7	0.290 1	0.276 8	0.265 9	0.256 8	0.222 6	0.182 0	0.144 6	0.111 1	
10	0.602 0	0.445 0	0.373 3	0.331 1	0.302 9	0.282 3	0.266 6	0.254 1	0.243 9	0.235 3	0.203 2	0.165 5	0.130 8	0.100 0	
12	0.541 0	0.392 4	0.326 4	0.288 0	0.262 4	0.243 9	0.229 9	0.218 7	0.209 8	0.202 0	0.173 7	0.140 3	0.110 0	0.083 3	
15	0.470 9	0.334 6	0.275 8	0.241 9	0.219 5	0.203 4	0.191 1	0.181 5	0.173 6	0.167 1	0.142 9	0.114 4	0.088 9	0.066 7	
20	0.389 4	0.270 5	0.220 5	0.192 1	0.173 5	0.160 2	0.150 1	0.142 2	0.135 7	0.130 3	0.110 8	0.087 9	0.067 5	0.050 0	
24	0.343 4	0.235 4	0.190 7	0.165 6	0.149 3	0.137 4	0.128 6	0.121 6	0.116 0	0.111 3	0.094 2	0.074 3	0.056 7	0.041 7	
30	0.292 9	0.198 0	0.159 3	0.137 7	0.123 7	0.113 7	0.106 1	0.100 2	0.095 8	0.092 1	0.077 1	0.060 4	0.045 7	0.033 3	
40	0.237 0	0.157 6	0.125 9	0.108 2	0.096 8	0.088 7	0.082 7	0.078 0	0.074 5	0.071 3	0.059 5	0.046 2	0.034 7	0.025 0	
60	0.173 7	0.113 1	0.089 5	0.076 5	0.068 2	0.062 3	0.058 3	0.055 2	0.052 0	0.049 7	0.041 1	0.031 6	0.023 4	0.016 7	
120	0.099 8	0.063 2	0.049 5	0.041 9	0.037 1	0.033 7	0.031 2	0.029 2	0.027 9	0.026 6	0.021 8	0.016 5	0.012 0	0.008 3	
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

表 H.1 (续)

ν m		显著性水平 $\alpha=0.01$													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	∞
2	0.999 9	0.995 0	0.979 4	0.958 6	0.937 3	0.917 2	0.899 8	0.882 3	0.867 4	0.853 9	0.794 9	0.706 7	0.606 2	0.500 0	
3	0.993 3	0.942 3	0.883 1	0.833 5	0.793 3	0.760 6	0.733 5	0.710 7	0.691 2	0.674 3	0.605 9	0.515 3	0.423 0	0.333 3	
4	0.967 6	0.864 3	0.781 4	0.711 2	0.676 1	0.641 0	0.612 9	0.589 7	0.570 2	0.553 6	0.488 4	0.405 7	0.325 1	0.250 0	
5	0.927 9	0.788 5	0.695 7	0.632 9	0.587 5	0.553 1	0.525 9	0.503 7	0.485 4	0.469 7	0.409 4	0.335 1	0.264 4	0.200 0	
6	0.882 8	0.721 8	0.625 8	0.563 5	0.519 5	0.486 6	0.460 8	0.440 1	0.422 9	0.408 4	0.352 9	0.285 8	0.222 9	0.166 7	
7	0.837 6	0.664 4	0.568 5	0.508 0	0.465 9	0.434 7	0.410 5	0.391 1	0.375 1	0.361 6	0.310 5	0.249 4	0.192 5	0.142 9	
8	0.794 5	0.615 2	0.520 9	0.462 7	0.422 6	0.393 2	0.370 4	0.352 2	0.337 3	0.324 8	0.277 9	0.221 4	0.170 0	0.125 0	
9	0.754 4	0.572 7	0.481 0	0.425 1	0.387 0	0.359 2	0.337 8	0.320 7	0.306 7	0.295 0	0.251 4	0.199 2	0.152 1	0.111 1	
10	0.717 5	0.535 8	0.446 9	0.393 4	0.357 2	0.330 8	0.310 6	0.294 5	0.281 3	0.270 4	0.229 7	0.181 1	0.137 6	0.100 0	
12	0.652 8	0.475 1	0.391 9	0.342 8	0.309 9	0.286 1	0.268 0	0.253 5	0.241 9	0.232 0	0.196 1	0.153 5	0.115 7	0.083 3	
15	0.574 7	0.406 9	0.331 7	0.288 2	0.259 3	0.238 6	0.222 8	0.210 4	0.200 2	0.191 8	0.161 2	0.125 1	0.093 4	0.066 7	
20	0.479 9	0.329 7	0.265 4	0.228 8	0.204 8	0.187 7	0.174 8	0.164 6	0.156 7	0.150 1	0.124 8	0.096 0	0.070 9	0.050 0	
24	0.424 7	0.287 1	0.229 5	0.197 0	0.175 9	0.160 8	0.149 5	0.140 6	0.133 8	0.128 3	0.106 0	0.081 0	0.059 5	0.041 7	
30	0.363 2	0.241 2	0.191 3	0.163 5	0.145 4	0.132 7	0.123 2	0.115 7	0.110 0	0.105 4	0.086 7	0.065 8	0.048 0	0.033 3	
40	0.294 0	0.191 5	0.150 8	0.128 1	0.113 5	0.103 3	0.095 7	0.089 8	0.085 3	0.081 6	0.066 8	0.050 3	0.036 3	0.025 0	
60	0.215 1	0.137 1	0.106 9	0.090 2	0.079 6	0.072 2	0.066 8	0.062 5	0.059 4	0.056 7	0.046 1	0.034 4	0.024 5	0.016 7	
120	0.122 5	0.075 9	0.058 5	0.048 9	0.042 9	0.038 7	0.035 7	0.033 4	0.031 6	0.030 2	0.024 2	0.017 8	0.012 5	0.008 3	
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

注： $\nu=n-1$ ； n 为每组实验测量次数； m 为实验测量组数。

附录 J

应用实例

J.1 定值模型

CRM IRMM IFCC 452 (γ-谷氨酰转移酶, (114.1±2.4) IU/L) 的扩展不确定度是通过将定值过程、均匀性和稳定性引入的不确定度合成为特性值的总不确定度来估算的。

$$U_{CRM} = k \cdot u_{CRM} = k \cdot \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_s^2} = k \cdot \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2} \quad (J.1)$$

包含因子 k 取 2。由于选择的是运输时的条件, 不用考虑因运输条件引起的不稳定性带来的不确定度, 因此 $u_{sts_i}=0$ 。

其他的不确定度均用测定的特性值 $y^{①}$ 的相对值来表示。该批样品的定值不确定度 u_{char} 为 0.61%, u_{bb} 和 u_{lts} 为 0.29% 和 0.78%, 则扩展不确定度 U_{CRM} 为:

$$U_{rel} = 2 \cdot \sqrt{0.61^2 + 0.29^2 + 0.78^2} = 2.07\%$$
$$U_{CRM} = U_{rel} \cdot y = 2.07\% \times 114.1 \approx 2.4 \text{ IU/L}^{②}$$

该不确定度是基于 6 年有效期确定的。如果材料的稳定性得到进一步的证明, 则这个有效期还可延长。

J.2 均匀性评估

在制备土壤中铬标准物质的项目中开展了瓶间均匀性评估, 数据见表 J.1。

表 J.1 土壤中铬的瓶间均匀性评估测量数据 mg/kg

瓶号	结果 No. 1	结果 No. 2	结果 No. 3
1	121.30	128.74	119.91
2	120.87	121.32	119.24
3	122.44	122.96	123.45
4	117.60	119.66	118.96
5	110.65	112.34	110.29
6	117.29	120.79	121.42
7	115.27	121.45	117.48
8	118.96	123.78	123.29
9	118.67	116.67	114.58
10	126.24	123.51	126.20
11	128.65	122.02	121.93
12	126.84	124.72	123.14
13	122.61	128.48	126.20
14	118.95	123.82	118.11
15	118.74	118.23	117.38

① 只有当所有的不确定度都是相对于同一值表示时, 才能将相对不确定度进行合成。
② 该单位 IU/L (国际单位/L) 是酶的活性单位。

表 J. 1 (续) mg/kg

瓶号	结果 No. 1	结果 No. 2	结果 No. 3
16	119.74	121.78	121.01
17	121.21	123.28	116.38
18	129.30	124.10	122.02
19	136.81	129.80	128.47
20	127.81	117.66	122.90

这些数据也可以用组平均值、标准偏差及组内样本数来代表。表 J. 2 是根据表 J. 1 计算得到的每瓶平均值、标准偏差和观测次数。

表 J. 2 每瓶的平均值、方差和测量次数

瓶号	平均值/(mg/kg)	方差	测量次数
1	123.32	22.54	3
2	120.48	1.20	3
3	122.95	0.26	3
4	118.74	1.10	3
5	111.09	1.20	3
6	119.83	4.95	3
7	118.07	9.81	3
8	122.01	7.04	3
9	116.64	4.18	3
10	125.32	2.45	3
11	124.20	14.85	3
12	124.90	3.45	3
13	125.76	8.76	3
14	120.29	9.50	3
15	118.12	0.47	3
16	120.84	1.06	3
17	120.29	12.54	3
18	125.14	14.06	3
19	131.69	20.08	3
20	122.79	25.76	3

方差分析结果如表 J. 3 所示，可采用电子表格软件计算。

表 J. 3 土壤中铬瓶间均匀性评估的方差分析 (ANOVA) 表

变差源	平方和 SS (Sum of Squares)	自由度	均方 MS (Mean Square)
瓶间	1 037.1	19	54.59 (s_1^2)
瓶内	330.5	40	8.26 (s_2^2)
总和	1 367.6	59	

瓶间方差可用公式 (J. 2) 计算：

$$s_A^2 = \frac{s_1^2 - s_2^2}{n} = \frac{54.59 - 8.26}{3} = 15.44 \tag{J.2}$$

瓶间标准偏差是该方差的平方根：

$$s_{bb} = s_A = \sqrt{15.44} = 3.93 \text{ mg/kg}$$

重复性标准偏差可以根据 s_2^2 计算得到：

$$s_r = \sqrt{s_2^2} = \sqrt{8.26} = 2.87 \text{ mg/kg}$$

J.3 测量方法重复性欠佳时的瓶间均匀性评估

用氯化钠溶液稀释猪肾组织并将其均匀化。重新沉淀后，先后采用 DEAE-Trisacryl 层析柱和羟磷灰石色谱柱进行纯化。选用不会改变部分纯化酶的催化活性的牛血清白蛋白作基体（浓度为 60 g/L）。通过称量 101 个每隔一定时间采集的安瓿来检查罐装程序。在灌装期间未发现某种趋势。最后将该物质冻干。

检查该物质的污染酶、纯度、含水率及残留氧含量，证明该材料适于做标准物质（CRM）。

罐装过程中样品质量的变化没有表现出不均匀性。为了量化单元间差异，采用之前定值确认中的数据用于评估不均匀性。两天内每天对 20 个安瓿瓶进行 3 次分析，汇总两天的结果，数据按安瓿分组，并对其进行方差（ANOVA）分析。计算瓶内标准偏差（ s_{wb} ）、瓶间标准偏差（ s_{bb} ）以及分析变动性对瓶间标准偏差的影响（ u'_{bb} ）。包括不同层级方差估计值的方差分析结果列于表 J.4。

表 J.4 猪肾脏组织分析结果

项 目	分析结果
平均值	67.78 IU/L
瓶间 s_1^2	1.76 IU ² /L ²
瓶内 s_2^2	1.63 IU ² /L ²
s_r	1.88%
s_{bb}	0.22%
u'_{bb}	0.29%

瓶间标准偏差用公式（J.3）计算：

$$s_{bb}^2 = \frac{s_1^2 - s_2^2}{n} = \frac{1.76 - 1.63}{6} = 0.0217 \text{ IU}^2/\text{L}^2 \tag{J.3}$$

则瓶间标准偏差 s_{bb} 的估计值为 0.147 IU/L，相对标准偏差约为 0.22%。应注意每一组均包含两个重复 3 次的测量，因此 $n=6$ 。重复性标准偏差可以用 s_2^2 计算：

$$s_r = \sqrt{s_2^2} = \sqrt{1.63} = 1.28 \text{ IU/L}$$

可采用公式(3)，计算瓶间标准偏差估计值，以反映重复性标准偏差相对较大的情况：

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{s_2^2}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{\nu_{s_2^2}}} = \sqrt{\frac{1.63}{6}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{100}} = 0.196 \text{ IU/L} \tag{J.4}$$

估计得到的瓶间标准偏差（ s_{bb} ）小于重复性标准偏差（ s_r ）对 s_{bb} 的影响，故将 u_{bb} （=0.196 IU/L）作为瓶间标准偏差的上限。

J.4 稳定性评估和有效期

对土壤中铬标准物质进行稳定性评估。实验数据列于表 J.5。

表 J.5 土壤中铬的稳定性数据

时间/月	铬的含量/(mg/kg)
0	97.76
12	101.23
24	102.14
36	97.72

由于没有物理或化学模型能够真实地描述土壤中铬的降解机理，故可选用线性模型作为该候选标准物质的经验模型。实际上在此模型中，对于基体（土壤）中的特性值（铬浓度）而言，人们期望直线的截距（在不确定度范围内）等于该标准物质的定值结果；同时，直线的斜率趋近于零。

直线斜率可用公式（J.5）计算：

$$\beta_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = \frac{4.74}{720} = 0.006\ 583 \tag{J.5}$$

式中：

$$\bar{Y} = 99.712\ 5, \bar{X} = 18$$

截距可由下式计算：

$$\beta_0 = \bar{Y} - \beta_1 \bar{X} = 99.712\ 5 - (0.006\ 583 \times 18) = 99.594$$

直线上每点的标准偏差可用公式（J.6）计算：

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \beta_0 - \beta_1 X_i)^2}{n - 2} = \frac{15.947}{2} = 7.973 \tag{J.6}$$

取平方根，得 $s = 2.823\ 7\ \text{mg/kg}$ ，与斜率相关的不确定度为：

$$s(\beta_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} = \frac{2.823\ 7}{\sqrt{720}} = 0.105\ 233 \tag{J.7}$$

在自由度为 $n - 2 = 2$ ，置信水平 $p = 0.95$ (95% 的显著水平) 条件下， t -检验的临界值等于 4.30。由于

$$|\beta_1| < t_{0.95, n-2} \cdot s(\beta_1)$$

故斜率并不显著，因此，没有观察到不稳定性。

用 5.2.6 给出的方法，有效期 $t = 36$ 个月的长期稳定性引起的不确定度贡献为：

$$u_s = s(\beta_1) \cdot X = 0.105\ 233 \times 36 = 3.78\ \text{mg/kg} \tag{J.8}$$

本例受到稳定性数据质量较差因素的制约。可以预计，完全由土壤中铬的不稳定性产生的影响要小得多。

J.5 应用方差分析定值

本例依据 IFCC 标准方法，在 37℃ 下测量 γ -谷氨酰转移酶（GGT）。所有实验室采

用相同的标准操作程序（SOP），在 37 ℃下对酶的催化浓度进行测量；定值基于不同实验室结果间的一致性。每个实验室都收到 7 瓶冻干 GGT 样品、内部质控样品、标准操作程序（SOP）、前处理程序、以及填写结果报告及所要求信息的表格。两天内每天处理 3 个安瓿瓶，并在处理当天测量每瓶的 GGT 催化浓度。为了开展独立的质量评估，将校准品和该标准物质（CRM）一起分发到各个实验室。

重量法、容量法和温度测量方法的溯源性已被证明且已文件化；分光光度法的溯源性通过使用重铬酸钾标准溶液加以保证。

预先设定，实验室内相对标准偏差超过 2.5% 的测量数据，不能作为定值数据。

有 12 个实验室的结果被采用，各实验室的单次测量结果和 6 次测量平均值、标准偏差（SD）和相对标准偏差（RSD）列于表 J.6（结果都修约至相同的小数位数）。

表 J.6 实验室间对 GGT 研究的定值数据

实验室	实验结果 (IU/L)						平均值 (IU/L)	SD (IU/L)	RSD (%)
01	118.1	118.9	119.0	118.1	118.1	119.2	118.6	0.5	0.4
04	112.6	112.6	110.6	114.0	114.0	114.0	113.0	1.3	1.2
05	111.9	113.7	110.3	112.4	113.0	110.9	112.0	1.3	1.1
07	111.1	111.4	115.1	109.3	111.0	109.7	111.3	2.1	1.8
08	113.0	115.0	112.6	112.6	113.7	113.1	113.3	0.9	0.8
09	113.3	112.4	113.8	110.2	112.5	114.4	112.8	1.5	1.3
10	114.0	115.3	114.9	113.7	114.3	112.8	114.2	0.9	0.8
11	116.8	116.9	117.4	116.7	117.0	116.6	116.9	0.3	0.2
13	112.6	113.0	113.7	111.7	113.6	111.0	112.6	1.1	1.0
14	114.9	115.5	114.5	115.7	115.5	115.4	115.3	0.5	0.4
15	117.1	118.6	117.9	116.4	117.7	118.4	117.7	0.8	0.7
16	113.9	112.5	111.0	111.1	110.8	112.4	112.0	1.2	1.1

在不判断组间差异显著性的情况下，采用如下单因素方差分析方法，结果如表 J.7 所示。

表 J.7 由表 J.6 的数据得到的单因素方差分析结果

变差源	平方和 SS (Sum of Squares)	自由度	均方 MS (Mean Square)
组间	388.64	11	35.33 (s_1^2)
组内	76.45	60	1.27 (s_2^2)
总和	465.09	71	

总平均值由公式（J.9）计算：

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n x_{ij} = \frac{1}{12 \times 6} \times 8\,216.9 = 114.12 \text{ IU/L}$$

(J.9)

由于数据完整（每组数据包含 $n=6$ 个结果），总平均值也可通过计算平均值的平均值得到：

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^m \bar{x}_i = \frac{1}{12} \times 1\,369.5 = 114.12 \text{ IU/L}$$

与总平均值相关的不确定度等于（这里，即考虑了组内差异，又考虑了组间差异）：

$$u(\bar{\bar{x}}) = \sqrt{\frac{s_1^2}{m} + \frac{s_r^2}{n \cdot m}} = \sqrt{\frac{5.68}{12} + \frac{1.27}{72}} = \sqrt{0.49} = 0.70 \text{ IU/L}$$

式中：

$$s_r^2 = s_2^2 = 1.27$$

$$s_1^2 = \frac{s_1^2 - s_2^2}{n_0} = \frac{35.33 - 1.27}{6} = 5.68$$

J.6 采用加权平均值定值

要求参与标准物质（CRM）定值的实验室对其各自测量结果的不确定度进行评估。结果的溯源性通过以下两种方式验证：1）铬含量已知的溶液；2）已很好定值并用于核查分析过程，如样品前处理过程的质量控制样品。

应用这些方法，CRM 研制（生产）者应首先评价参与实验室能否充分控制其各自采用的方法。定值结果汇总于表 J.8，表中第二列（ x_i ）为各实验室的定值结果，第三列为与之相关的标准不确定度（ u_i ）。通过对控制样品的数据评估，认为各自的不确定度是可信的。当不确定度不可信时，则通常不应采用此加权方法。

第四列中 w'_i 为：

$$w'_i = \frac{1}{u_i^2}$$

为了满足权的归一，权重 w' 除以总权数得到最终权重：

$$w_i = \frac{w'_i}{\sum_{i=1}^n w'_i}$$

最终权重列于表 J.8 的最后一列。

表 J.8 土壤中铬的定值数据 mg/kg（干重）

实验室	x_i	u_i	权重 w'_i	最终权重 w_i
1	135	12	0.006 94	0.037 5
2	122	8	0.015 63	0.084 5
3	123	9	0.012 35	0.066 7
4	117	8	0.015 63	0.084 5
5	102	8	0.015 63	0.084 5
6	120	10	0.010 00	0.054 1
7	121	8	0.015 63	0.084 5
8	124	12	0.006 94	0.037 5
9	114	8	0.015 63	0.084 5
10	133	8	0.015 63	0.084 5
11	124	12	0.006 94	0.037 5

表 J.8 (续) mg/kg (干重)

实验室	x_i	u_i	权重 w'_i	最终权重 w_i
12	131	8	0.015 63	0.084 5
13	131	11	0.008 26	0.044 7
14	123	13	0.005 92	0.032 0
15	121	11	0.008 26	0.044 7
16	123	10	0.010 00	0.054 1

平均值由公式 (J.10) 计算:

$$\bar{x} = \sum w_i x_i = 121.9 \text{ mg/kg} \tag{J.10}$$

相关的标准不确定度为:

$$u(\bar{x}) = \sqrt{\sum w_i^2 u^2(x_i)} = 2.3 \text{ mg/kg} \tag{J.11}$$

J.7 不确定度评定实例——用库仑法定值时, 定值过程不确定度的评定

库仑法是通过测定被测物质定量地进行某电极反应, 或是被测物质与某一电极反应的产物定量地进行化学反应所消耗的电量 (库仑) 来进行定量分析的方法。

精密库仑滴定法是通过准确测量电流 (I)、时间 (t) 和样品质量 (m) 等基本物理量, 并借助物质的摩尔质量 (M)、法拉第常数 (F) 等基本物理常数, 根据法拉第电解定律, 来计算出被测物质的特性纯度量值 (P)。其数学表达式如下:

$$P = \frac{ItM}{nFm} \times 100\%$$

式中:

I ——电解时通过溶液的电流, A;

t ——电解的时间, s;

m ——电极反应产物的质量, g;

M ——该物质的摩尔质量, g/mol;

F ——法拉第常数, C/mol;

n ——电子转移数。

J.7.1 不确定度的 A 类评定

由于多次独立测量结果的算术平均值作为测量结果 (即标准值), 所以, 标准值的不确定度 A 类分量为多次独立测量结果的算术平均值的标准偏差。

$$u_A = s_i / \sqrt{n} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

式中:

s_i ——为实验标准偏差, 表示独立测量列中任一次测量结果的标准偏差;

n ——为测量次数;

x_i ——为第 i 次测量的结果;

$\bar{x}$ —— n 次独立测量结果的算术平均值。

J.7.2 不确定度的 B 类评定

J.7.2.1 分量来源分析

由测量的数学模型和对测量过程的分析，不确定度 B 类评定结果产生于下列各分量，见表 J.9。

表 J.9 不确定度 B 类分量表

物理量	符号	标准不确定度	相对标准不确定度
电流	I	$u(I)$	$u(I)/I$
时间	t	$u(t)$	$u(t)/t$
质量	m	$u(m)$	$u(m)/m$
相对分子质量	M	$u(M)$	$u(M)/M$
法拉第常数	F	$u(F)$	$u(F)/F$
终点判断	x	$u(x)$	$u(x)/x$

故：

$$u_B = \sqrt{\left(\frac{u(I)}{I}\right)^2 + \left(\frac{u(t)}{t}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(F)}{F}\right)^2 + \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2}$$

J.7.2.2 各个分量标准不确定度的评定

a) 电流标准不确定度包括：电流的稳定性标准不确定度 $u(rep)$ ，标准电池的电压标准不确定度 $u(V)$ 和标准电阻的电阻标准不确定度 $u(R)$ 3 个分量。

$$\left(\frac{u(I)}{I}\right)^2 = \left(\frac{u(rep)}{I}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2$$

b) 时间标准不确定度包括：计时时间间隔的标准不确定度 $u(t_0)$ ，多次启动、停止电解操作中，电解与计时同步性的标准不确定度 $u(t_i)$ 等分量。

$$u(t) = \sqrt{u^2(t_0) + \sum_{i=1}^i u^2(t_i)}$$

c) 质量称量标准不确定度包括：第一，天平检定证书给出的最大允差，按均匀分布换算标准不确定度 u_1 ；第二，替代法称量中标准砝码的不确定度，按均匀分布换算标准不确定度 u_2 ；第三，称量过程中由湿度等环境因素引入的质量变化 u_3 。

$$u(m) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2}$$

注：浮力修正的不确定度：由于浮力修正的质量 Δm 只占称量质量 m 的万分之几，浮力修正的不确定度 $u(\Delta m)$ 只是 Δm 的千分之几，因此，浮力修正的不确定度 $u(\Delta m)$ 对于质量称量可忽略不计。

d) 相对分子质量标准不确定度是由分子式中各个元素的相对原子质量的标准不确定度合成的。例如：邻苯二甲酸氢钾 KHP($C_8H_5O_4K$)，C、H、O、K 元素相对原子质量的标准不确定度分别为 u_C 、 u_H 、 u_O 、 u_K ，则 KHP 相对分子质量标准不确定度为：

$$u(M) = \sqrt{8u_C^2 + 5u_H^2 + 4u_O^2 + u_K^2}$$

e) 法拉第常数的标准不确定度采用国际公布的最新量值 96 485.339 9(24) C · mol⁻¹，按照均匀分布转化成标准偏差： $u(F) = 0.002\ 4/\sqrt{3} = 1.4 \times 10^{-3}$ 。

f) 滴定终点的标准不确定度是通过计算、绘制终点曲线图来判断滴定终点的过程引入的不确定度。 $u(x)$ 待定。

J.7.3 定值过程不确定度

$$u_{\text{char}} = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}$$