



中华人民共和国国家标准

GB/T 6683.1—2021

代替 GB/T 6683—1997

石油及相关产品 测量方法与结果精密度 第 1 部分：试验方法精密度数据的确定

Petroleum and related products—Precision of measurement methods and results—
Part 1: Determination of precision data in relation to methods of test

(ISO 4259-1:2017, MOD)

2021-10-11 发布

2022-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	I
引言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 确定试验方法精密度的实验室间研究计划阶段	4
4.1 总则	4
4.2 编制试验方法草案	4
4.3 设计至少两个实验室参与的预备试验	4
4.4 设计实验室间研究	4
4.5 执行实验室间研究	5
5 实验室间研究结果的统计学处理	6
5.1 一般建议	6
5.2 使用广义极值平均偏差(GESD)技术预筛	6
5.3 数据变换与离群值检验	7
5.4 舍弃一个样品(来自所有实验室)的全部数据	13
5.5 估计缺失或舍弃值	14
5.6 离群实验室舍弃检验	14
5.7 所选变换的确认	15
6 方差分析及精密度估值的计算和表达	16
6.1 总则	16
6.2 方差分析	17
6.3 均方期望和精密度估值计算	19
6.4 试验方法精密度表达	21
附录 A (资料性) 估算自由度达到至少 30 所需实验室和样品数目的公式推导	23
附录 B (规范性) 所需样品数量的确定	25
附录 C (规范性) 统计处理所需数据和表格及检验	26
附录 D (规范性) 同时确定数据中多个离群值的 GESD 技术	30
附录 E (规范性) 溴值实验室间研究测定结果举例和统计表	37
附录 F (规范性) 关联类型及相应变换	45
附录 G (规范性) 加权线性回归分析	51
附录 H (规范性) 重复性标准差和实验室标准差使用不同方式变换	54
附录 I (资料性) 符号及解释汇总	62
参考文献	65

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 GB/T 6683《石油及相关产品 测量方法与结果精密度》的第 1 部分。GB/T 6683 已经发布了以下部分：

——第 1 部分：试验方法精密度数据的确定。

本文件代替 GB/T 6683—1997《石油产品试验方法精密度数据确定法》，与 GB/T 6683—1997 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加和更改了部分术语和定义(见第 3 章,1997 年版的第 3 章)；
- b) 增加了预备试验程序(见 4.3)；
- c) 增加了考察样品的参数杠杆率(见 4.4)；
- d) 更改了确定实验室数与样品数的方法(见 4.4,1997 年版的 4.3)；
- e) 更改了执行实验室间研究的具体要求(见 4.5,1997 年版的 4.4 和 4.5)；
- f) 增加了示意变换和离群值检验程序的流程图 1(见 5.1)；
- g) 增加了用于预筛试验结果的技术“广义极值平均偏差(GESD)”(见 5.2)；
- h) 增加了对是否需要进行数据变换与变换是否成功的显著性检验的要求与示例(见 5.3.1)；
- i) 增加了对离群值的说明(见 5.3.2)；
- j) 增加了在舍弃离群数据后，检查已用变换是否有效的要求(见 5.6)；
- k) 增加了所选变换确认的要求、方法及示例(见 5.7)；
- l) 更改了含估计值均方期望的表达式(见 6.3.2,1997 年版的 6.2.2)；
- m) 增加了对再现性自由度小于 30 情况下，优化试验方法的建议(见 6.3.3.2)；
- n) 更改了精密度表达方式(见 6.4,1997 年版的 6.3)；
- o) 增加了确定样品数量的说明作为附录 B；
- p) 更改了关于数据表格和检验的附录 C(见附录 C,1997 年版的附录 A)；
- q) 增加了对 GESD 技术的说明作为附录 D；
- r) 增加了正态分布临界值的计算(见附录 E 中 E.8)；
- s) 更改了关联类型及变换的附录 F(见附录 F,1997 年版的附录 C)；
- t) 增加了加权线性回归分析的说明作为附录 G；
- u) 增加了重复性与再现性使用不同变换的方法作为附录 H。

本文件使用重新起草法修改采用 ISO 4259-1:2017《石油及相关产品 测量方法与结果精密度 第 1 部分：试验方法精密度数据的确定》。

本文件与 ISO 4259-1:2017 相比做了下述结构调整：

- 调整了附录的编号及顺序；
- 将附录 D 中计算示例内容移入 5.3~6.3；
- 将 F.3 的内容移入附录 G；
- 将 F.4 中内容移入 5.3.1。

本文件与 ISO 4259-1:2017 的主要技术差异及其原因如下：

- 关于规范性引用文件，本文件做了具有技术性差异的调整，以适应我国的技术条件，调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中，具体调整如下：

- 用等同采用国际标准的 GB/T 6379.2 代替了 ISO 5725-2:1994(见 5.3.1)；
- 增加引用了 GB/T 8170(见 H.5.1)。

——增加了重复性与再现性使用不同变换的方法,以满足使用要求。
——删除了 ISO 4259-1:2017 中未在文中使用的术语 3.6 及 3.10。
——删除了 ISO 4259-1:2017 中 6.5 关于试验方法范围的规定,以适应我国使用情况。
——删除了 ISO 4259-1:2017 中 6.6 关于试验方法报告限值说明,以适应我国使用情况。
——删除了 ISO 4259-1:2017 中对第 7 章 R/r 比值的说明,以适应我国使用情况。
——删除了 ISO 4259-1:2017 中对符号的介绍 C.1,以符合 GB/T 1.1 编写要求。
——删除了 ISO 4259-1:2017 的附录 G 中关于修约的内容。

本文件做了下列编辑性修改:

——纳入了 ISO 4259-1:2017/Amd 1:2019 及 ISO 4259-1:2017/Amd 2:2020 的修正内容,所涉及的条款已通过在其外侧页边空白位置的垂直双线(∥)进行了标示;
——更改了 5.3.1 中图 1,以体现本文件与 ISO 4259-1:2017 技术差异的情况;
——更改了 5.3.3 的表述,以符合中文表述习惯;
——更改了 5.3.4 的表述,以符合中文表述习惯;
——更改了 5.4 的表述,以符合中文表述习惯;
——更改了 6.3.2 中的符号 K (改为 J),以免与 5.3.1 公式(5)中的 K 重复;
——删除了表 I.1 中公式和章条列,以避免重复。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出并归口。

本文件起草单位:中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院、南开大学。

本文件主要起草人:赵玥、杨婷婷、张妍、常春艳、郝丽春。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为:

——1986 年首次发布,1997 年第一次修订;
——本次为第二次修订。

引 言

为了进行质量控制、检验产品与规格相符性,需要使用标准试验方法评价石油产品的性质。以指定的同一或不同方法,对特定样品的同一性质进行两次或多次测量,往往无法得到完全一致的结果。因此,有必要基于统计学原理对试验方法精密度进行估计,即对指定状态下两个或更多结果间期望一致程度的客观测量。本文件给出试验方法精密度的确定程序及精密度数据的应用。GB/T 6683 拟由五个部分构成。

- 第1部分:试验方法精密度数据的确定。目的在于确立设计实验室间研究(ILS)的方法,及采用该研究估计试验方法精密度的计算方法。
- 第2部分:试验方法精密度数据的解释和应用。目的在于确立:当性质由特定试验方法确定时,基于试验方法精密度设置性质规格限值的方法,及当供货方与收货方取得不一致结果时规格相符性状态的判断。
- 第3部分:试验方法精密度数据的监测和确认。目的在于确立日常监测试验方法所达到精密度与标准试验方法中所发布精密度相比较的方法。
- 第4部分:实验室执行试验方法标准处于统计受控状态的验证。目的在于确定使用统计控制图,确认单个实验室在执行试验方法标准时是否受控制的方法。
- 第5部分:测量同一特性的不同方法间相对偏差的评估。目的在于确立用于评价两种方法间相对偏差的统计研究方法,及相对偏差间的函数关系的确定。

订单号: 0100211217097208 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

石油及相关产品 测量方法与结果精密度

第 1 部分: 试验方法精密度数据的确定

1 范围

本文件描述了设计实验室间研究(ILS)的方法,及采用该研究估计试验方法精密度的计算方法。本文件规定了为确定试验方法精密度而进行的 ILS 计划的步骤(第 4 章),以及根据该研究结果计算精密度的方法(第 5 章和第 6 章)。

本文件所规定程序适用于均相的石油及相关产品。本文件规定的程序可应用于其他类型的均相产品,应用于均匀度有待证实的产品时需慎重。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

方差分析 analysis of variance; ANOVA

将响应变量的总变异分解为若干有意义的分量以确定变异来源的技术。

[来源:GB/T 3358.3—2009,3.4,有修改]

3.2

接受参照值 accepted reference value; ARV

用作比较的经协商一致的标准值,包括:

- 基于科学原理的理论值或确定值;
- 基于一些国家或国际组织的实验工作的指定值或认证值;
- 根据科学或工程组织主持下的合作实验工作中的同意值或认证值;
- 当 a)、b)、c)不能获得时,则用可测量的期望,即规定测量总体的均值。

注:例如,由实验室间研究得到的结果。

[来源:GB/T 3358.2—2009,3.2.7,有修改]

3.3

实验室间方差 between laboratory variance

总方差的组分,可归于不同实验室均值的差异。

注 1: 当对多个实验室所得的结果进行比较时,其分散性通常要比单个实验室进行同样次数的试验所得结果要宽一

些,并且不同实验室所得结果的均值之间存在某些差异。这就引出实验室间的方差,这种方差是总方差的组分,来自不同实验室所得结果均值之间存在的差异。

注2:操作者间的方差有相应的定义。

注3:当术语“实验室间”用于限制总体分散的代表性参数时,常简化为“实验室”,如“实验室方差”。

3.4

偏倚 bias

由大量不同实验室,以特定试验方法得到的某物质性质的试验结果总体均值与该性质可得到的接受参照值之差。

注:参见 3.11 注中对试验方法总体均值的解释。

3.5

盲样编码 blind coding

为避免向操作者提供样品的其他标志或信息,而对每个样品分配不同编号的过程。

3.6

自由度 degrees of freedom

当以样本的统计量来估计总体的参数时,样本中独立或能自由变化的数据的个数。

注:在计算方差时用作除数。

3.7

测定 determination

按试验方法规定进行一系列操作,从而得到单一值的过程。

3.8

实验室间研究 interlaboratory study; ILS

实验室间协作试验

为估计试验方法重复性与再现性而特别设计的,由多个实验室在规定期限内完成的,通过对多个试验材料分取样品所得到的试验结果进行统计分析的研究。

3.9

均值 mean

一组结果总和除以这组结果的个数得到的值。

3.10

均方 mean square

平方和除以自由度得到的值。

3.11

正态分布 normal distribution

连续随机变量 x (若 x 为任一实数) 的概率分布,其概率密度 $f(x)$ 按公式(1)表示为:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad (-\infty < x < \infty) \dots\dots\dots(1)$$

注:在模拟试验结果分布的情况下, μ 是以特定试验方法得到的某性质的总体均值或真值(见 3.23); σ 为正态分布的标准差,用以描述无数实验室以相同试验方法得到无数试验结果的分布。

3.12

操作者 operator

正常地、定期地进行一特定试验的人员。

3.13

离群值 outlier

界外值

在数值上离其他结果较远,以致被认为并非该整体一部分的结果。

购买单位:北京中培质联 防伪编号:2021-1217-1025-1235-0067 订单号:0100211217097208

3.14

精密度 precision

在规定条件下,所得的两个或多个结果之间的接近程度。

注: 试验随机误差越小,方法精密度越高。在本文件中,精密度是以试验方法的重复性和(或)再现性来规定的。

3.15

随机误差 random error

在重复测量时,以不可预测方式变化的,构成测量误差的组分。

3.16

重复性 repeatability**重复性限 repeatability limit**

重复性条件下对随机误差的定量表达。在重复性条件下,正常且正确操作相同试验方法,得到两个独立结果之差以约 5% 的概率超出此限值。

注 1: 重复性标准差或重复性方差是代表总体分散性的、可关联结果的参数。重复性指在随机变异性最小情况下,由随机变化导致两结果间差的最大值。因此,重复结果的测定时间间隔宜足够短,以排除时间引发的改变,如,环境改变导致的变化,或多次校准相关的变化。

注 2: 注意区分“重复性”与“重复组间”和“重复”的含义。

3.17

重复性条件 repeatability conditions

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同测试方法,并在短时间间隔内对同一试验材料,取得独立试验结果的条件。

3.18

再现性 reproducibility**再现性限 reproducibility limit**

再现性条件下对随机误差的定量表达。在再现性条件下,正常且正确操作相同试验方法,得到两个独立结果之差以约 5% 的概率超出此限值。

注: 再现性标准差或再现性方差是代表总体分散性的、可关联结果的参数。再现性指由随机变异性最大情况下,由随机变化导致两结果间差的最大值。

3.19

再现性条件 reproducibility conditions

在不同实验室,由不同操作者使用不同设备,在不同地点及不同监控条件下,按相同测试方法,对同一试验材料,取得独立试验结果的条件。

3.20

结果 result

按试验方法的完整操作步骤所最终确定的特性值。

注: 根据试验方法的不同要求,其可以由一次或几次测定得到。结果修约规则参见 GB/T 8170。

3.21

标准差 standard deviation

表示一系列结果距均值分散度的量值,等于方差的平方根正值,以均方的平方根正值估计。

3.22

平方和 sum of squares

一系列结果与其均值之差的平方之和。

3.23

真值 true value

在实际应用中,当 n 趋近于无穷大,由 n 个实验室得到单个结果的均值。

注：此真值与特定试验方法相关。

3.24

方差 variance

一个随机变量与其均值的差的平方的均值,以均方估计。

4 确定试验方法精密度的实验室间研究计划阶段

4.1 总则

设计实验室间研究的程序如下：

- a) 编制试验方法草案；
- b) 设计至少两个实验室参与的预备试验；
- c) 设计实验室间研究；
- d) 执行实验室间研究。

4.2~4.5 依次详述以上四个阶段。

4.2 编制试验方法草案

此草案应包含进行试验与报告结果所需的全部细节。任何可能改变结果的条件均应规定。

实验室间研究的设计应包含试验方法预期的范围。此阶段试验方法草案所含精密度条款可仅为标题。

4.3 设计至少两个实验室参与的预备试验

预备试验的必要性如下：

- a) 确定操作方法细节；
- b) 考察操作者对实验室间研究及试验方法草案的执行情况；
- c) 确认关于样品的注意事项；
- d) 大致估计试验方法精密度。

至少需要 2 个样品,覆盖拟适用试验方法结果的分布范围;实验室/样品组合数应不小于 12。每个样品由各个实验室在重复性条件下测试 2 次。样品宜均匀分布于试验方法测量范围,还宜覆盖试验方法的适用范围所包括的主要产品种类。如果试验方法草案出现任何遗漏或错误,应予以纠正。应根据可接受参照值分析结果精密度和样品偏倚。如果精密度或样品偏倚过大,应考虑替代试验方法。

4.4 设计实验室间研究

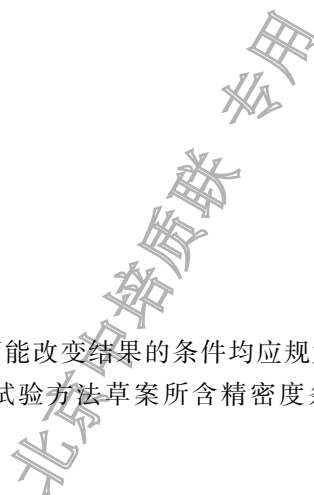
至少应有 6 个实验室参与,推荐实验室数量为 8 个或更多,以确保最终精密度基于最少 6 个实验室,并确保精密度陈述对于不同用户更具代表性。

样品数量应足够,以充分代表试验方法适用的材料类型,并可(大致)等间距覆盖所测量性质的范围,且保证精密度估计的可靠性。若预备试验发现精密度随结果水平而变化,则实验室间应研究至少 5 个样品。为了正确地估计精密度与水平关系,选择样品时宜均匀覆盖所测量性质的测量范围和材料种类,以确保估计的关系不会受到性质极值样品的杠杆作用所造成的过度影响。

在样品组设计时,推荐按照公式(2)确定方案中样品的杠杆率。不应有样品的杠杆率超过 0.5。计算杠杆率的示例见表 10(右数第 2 列标题 lev_i 下)。

$$lev_i = \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2} \dots\dots\dots (2)$$

购买单位: 北京中培质联 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 订单号: 0100211217097208



式中：

lev_i —— i 样品杠杆率；

n —— 样品总数；

x_i —— 为 i 样品待测属性水平 (p_i) 的自然对数, $\ln(p_i)$ ；

\bar{x} —— 所有 x_i 的均值。

任何情况下,重复性与再现性均需获得至少 30 个自由度(相应的基本原理参见附录 A)。对于重复性,这意味着实验室间研究获得至少 30 对结果。对于再现性,附录 B 的表 B.1 给出 L 、 P 和 Q 维度下所需样品数量的最小值,其中, L 为参与实验室数量, P 和 Q 为预备试验得到的方差组分的比值。具体来说, P 为相互作用方差组分与重复方差组分比值, Q 为实验室方差组分与重复方差组分之比。附录 A 中给出公式的推导。如果 Q 比 P 大得多,将无法达到自由度 30;在表 B.1 中起始空白区域对应此情况(例如,需要多于 20 个样品)。针对这类状况,实验室间可能存在显著倚倚。

在缺乏预备试验方案信息以支持表 B.1 的使用时,样品数量应大于 5,且实验室数量与样品数量的乘积应大于或等于 42。

测试不同类型材料时,精密度表达形式可能不同,当已知或推测该情况可能发生时,宜考虑对各种材料进行独立的实验室间研究。

4.5 执行实验室间研究

从试验方法草案和样品的分发,到最终结果的评价,应由一人负责。此人应熟悉试验方法,但此人不应参与测试。

试验方法草案应及时分发给所有实验室,以便在试验开始前及时提出问题。如果任何实验室有意提前熟悉方法,应使用实验室间研究之外的其他样品。

组织者应收集、细分并分配样品,并应对每个样品留有备份,以作应急之需。在实验室间研究全程,各个实验室的样品都需要均匀且其待测性质稳定。分配前,实验室间研究样品应以隐匿试验材料属性与性质期望值的方式进行盲样编码。下述信息应与实验室间研究样品一并发送：

- a) 协商确定的试验方法草案。
- b) 样品处理与贮存要求。
- c) 样品测试顺序。推荐每个实验室依照不同的随机顺序进行测试。在实验室数量较多的情况下,一些独特的试验顺序可随机安排给实验室小组,每个小组不超过 4 个实验室。
- d) 从统计学角度考虑,重复结果应独立,即第 2 个结果并非在知悉第 1 个结果的情况下取得。这需通过盲样编码实现,实验室间研究所用每个材料的重复样品包含于送往实验室间研究参与者的样品中,但不标注为重复样品,并要求每个样品应按指定测试顺序、由同一操作者、使用相同设备、在短期内得到单一结果。如果认为无法实现盲样编码,则应注明与某一样品相关的成对结果应由同一操作者、使用相同设备、在短期内得到,并避免公开样品性质。
- e) 完成所有样品测试的时间期限。
- f) 报告结果所需的空白表格,每个样品都应有位置填写试验日期、试验结果和异常情况等。需指定结果报告的精度。
- g) 关于试验由符合资质并经常进行此类试验的操作者,在正常条件下进行,且试验时间应与日常测试时间相同的陈述。
- h) 有关试验方法使用条件要求信息的问卷,如设备详情、试剂与材料、校准与核查程序、质量控制程序、任何与规定试验方法或说明的差异、改进试验方法的观察与建议等。

参与预备试验的操作者可参加实验室间研究。如果他们因多测试样品而得到的额外经验可产生显著影响,则可视作对试验方法并不完善的警示。应在结果报告中注明上述操作者,以便注意到相关影响。

注：对步骤 d)，若受样品运输条件或试验周期等制约，在各实验室中获取重复样品也是可接受的。

5 实验室间研究结果的统计学处理

5.1 一般建议

虽然第 5 章和第 6 章所述程序适用于手动计算，但是建议采用电子计算机进行计算，计算机宜装有特地为存储和分析实验室间研究试验结果所设计的软件。此外，宜在统计学专家的指导下执行第 5 章和第 6 章所述程序。

注：符合方法要求的计算机软件可用于实验室间研究结果的统计学处理。

以下 5.2~5.7 中规定的程序，可实现下列预期：

- 逐一预筛实验室间研究报告的结果，以确定极度不一致结果（离群值）；
- 评价预筛后结果精密度相对于水平的独立性和相关性；
- 通过检验整个数据集，逐个检查实验室出现（或未出现）额外离群值，评估精密度一致性。

附录 C 中给出了统计处理所需数据和表格及检验。

对所有统计计算程序，假定结果遵从一元正态分布或可转换为正态分布（见 5.3）。需要不同处理的少数其他情况，已超出本文件的范围。

图 1 以流程图形式给出变换和离群值检验程序。注意变换处理是迭代程序，如果离群值被舍弃，需要重新确认变换的选择。若离群值剔除后发现原变换不恰当，则需要改变变换形式。

5.2 使用广义极值平均偏差（GESD）技术预筛

在执行 5.3~5.7 之前，检验实验室间研究参与者反馈的所有信息，以确定经协商同意的试验规程与试验方法的符合程度。如果调查表明无文本、取样或程序错误，用本条简述的广义极值平均偏差（Generalized Extreme Studentized Deviation, GESD）技术以识别每个样品实验室间研究得到结果的异常与极端结果。应查明与异常结果相关的原因。如调查发现可接受的原因，应改正、替代或剔除异常结果。以新结果修正或替换异常结果应征得实验室间研究协调者的允许，并与实验室间研究统计者磋商。若未找到可接受原因，GESD 技术识别的在 99% 置信水平下的异常或极端结果应剔除。

GESD 预筛技术简介如下：

对于每个实验室研究样品，执行下述步骤：

- 以得到的该样品的所有结果计算其均值。
- 计算出报告了两个结果的实验室所得每对结果的差值。
- 根据附录 D 给出方法，以步骤 b) 得到的差值数据集识别离群值。
- 对于每个识别出的离群差值，移除数据对中较步骤 a) 计算所得样品均值最远的数据，并以剩余数据代替。
- 对于只报告一个结果的实验室，即另一个结果缺失，进行步骤 f) 前将单一报告结果的值赋予缺失结果。
- 计算每个实验室结果数据对的和。对于报告两个结果并均未被剔除的实验室，此为两个报告结果之和。对于结果数据对中缺失（未报告）一个或步骤 d) 剔除一个数据的情况，因缺失结果已被赋予同报告结果相同的值，和为单一报告结果的两倍。
- 根据附录 D 给出方法，由步骤 f) 得到的加和值识别数据集中离群值。
- 对于每个识别出的离群加和值，放弃对两个结果作进一步统计分析。
- 对于加和值未被舍弃的成对结果，如果两个结果都源自实验室报告的结果，则两个报告结果均留作分析。如果成对结果中有一个源自步骤 d) 或步骤 e) 的赋值，则实验室报告的结果留作分析，另一个结果同“缺失”对待。

j) 按 5.3~5.7,对完成步骤 i)后得到的数据集作进一步分析。

5.3 数据变换与离群值检验

5.3.1 总则

在许多试验方法中,精密度取决于试验结果的水平,因此,样品间所报告结果的变异性是不同的。本文件所述分析方法要求不应出现这种情况,如有必要,可通过数据变换修正这种情况。

计算 j 样品的实验室标准差 D_j 和重复性标准差 d_j ,并分别对样品均值 m_j 绘图(详见附录 E 和附录 F)。以 D 和 d 分别对 m 进行线性回归得到线性关系,见公式(3)和公式(4):

$$D = b_0 + b_1 m \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$d = b_0 + b_1 m \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

b_0 ——常数项;

b_1 ——斜率。

上述两种情况,检验 b_1 是否在统计学意义上以 5% 的显著性水平不同于零。如果以上回归中, b_1 并非不同于零,则无需变换。直接进行 5.3.2 并继续。

如果上述两种情况中存在 b_1 值显著不为零的情况,或者如果所绘各点连成 $D = f_1(m)$ 与 $d = f_2(m)$ 形式的曲线,则需要变换。通常,关系式 $D = f_1(m)$ 和 $d = f_2(m)$ 不同;对于所有均值 m_j ,若比值 $u_j = D_j/d_j$ 基本相同, f_2 约为 f_1 的一部分,单一变换方式可同时满足重复性标准差与实验室标准差的变换。由于使用单一变换有助于统计程序的应用,因此,通过引入虚拟变量 T ,合并两个关系式为单一依赖关系 $D = f(m)$ (其中 D 包括 d)。这需考虑两个关系间的差异,附录 G 提供检验该差异的方法。若以 u_j 对 m_j 或以 $\ln(u_j)$ 对 $\ln(m_j)$ 的回归显示 u_j 明显随 m_j 变化,按照附录 H 给出的程序对重复性标准差和实验室标准差分别进行变换。

即便大多数情况下,未加权回归也可得出满意的近似值,单一关系式 $D = f(m)$ 以加权线性回归分析拟合最佳。加权推导在 G.2 中给出,回归分析的计算方法在 G.3 中给出。 $D = f(m)$ 关系的典型形式在 F.1 中给出,变换关系以参数 B 和 B_0 表示。

对 B 和 B_0 的估算及之后的变换程序在 F.2 中给出。F.2 包含回归显著性[即直线 $D = f(m)$ 平行于 m 轴]的统计学检验,以及对重复性和再现性关系间差异的统计学检验(基于 5% 显著性水平)。如果发现存在差异,执行附录 H 给出的程序。若无适宜的常用变换形式,应按 GB/T 6379.2 中规定的分别估计不同水平精密度的程序;在这种情况下,无法检验所有样品的实验室偏倚(见 5.6),也不能分别估算方差组分的相互作用(见 6.2)。

若 $D = f(m)$ 在 5% 显著性水平下可认为存在回归关系,那么公式(5)给出恰当的变换关系 $y = F(x)$,其中 x 是报告结果:

$$F(x) = K \int \frac{dx}{f(x)} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

K ——常数。

上述情况下,所有结果应作相应变换,且以变换所得结果进行后续分析。典型变换形式列于 F.1 中。

依固定规律选择变换方式是困难的。特殊情况需要借助专业人员帮助。离群值的存在会影响对所需要变换形式的判断(见 5.7)。因此,应在判断变换形式前剔除极端不一致结果(见 5.1)。

流程图图 1 给出变换和离群值检验程序。注意变换处理是迭代程序,如果剔除离群值,要确认变换的选择。若提出离群值后原变换不使用,需要重新选择变换。

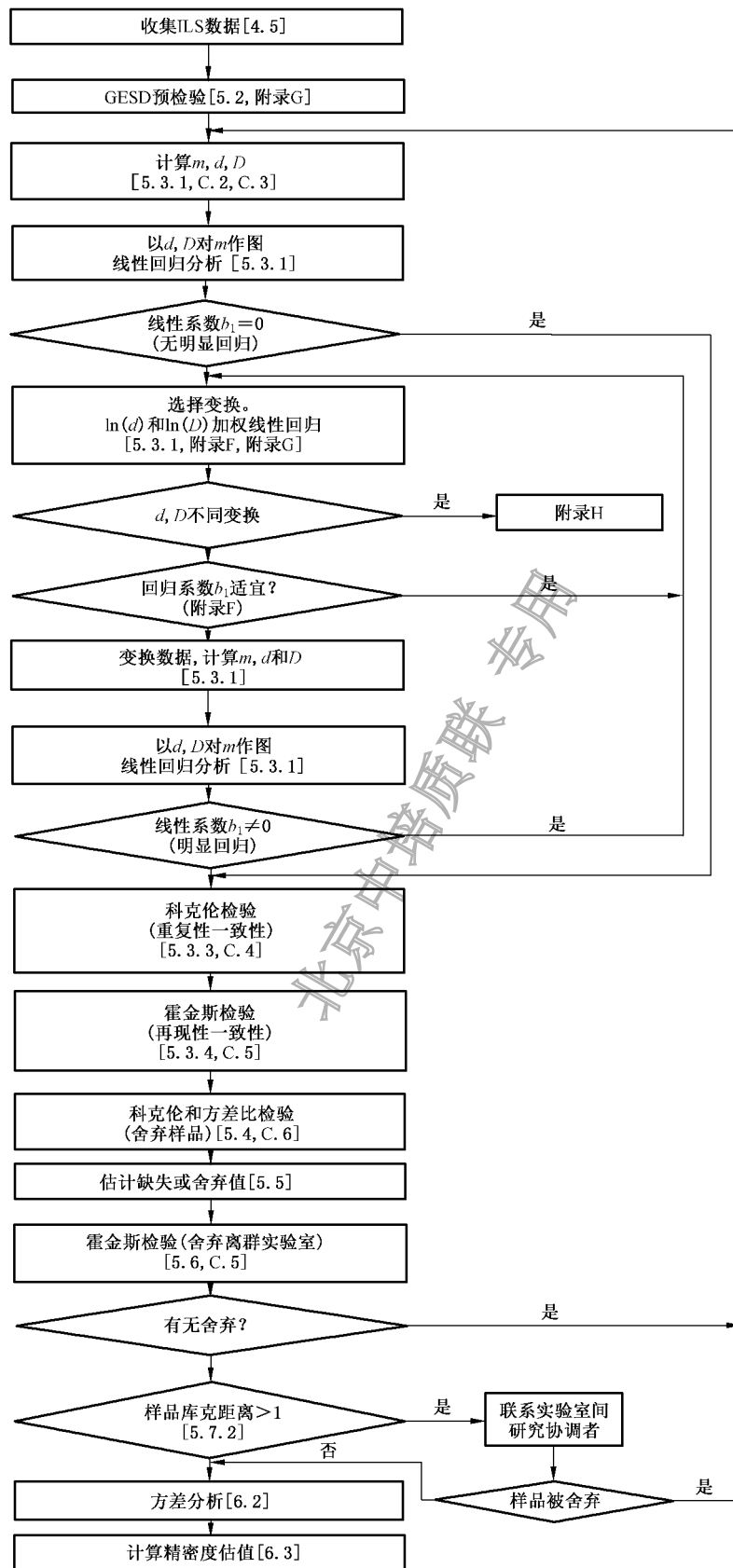


图 1 实验室间研究结果的统计学处理程序

本文件所使用变量和常量的符号及其解释汇总在附录 I 中给出。

示例：

以下给出按照 F.2 变换程序使用加权线性回归对指数模型(附录 F 相关形式 2)拟合的介绍。根据表 E.1 中溴值数据,计算并修约的样品均值和标准差见表 1,保留三位有效数字;相应的自由度列于括号内。

表 1 实验室报告数据统计值 m 、 D 、 d

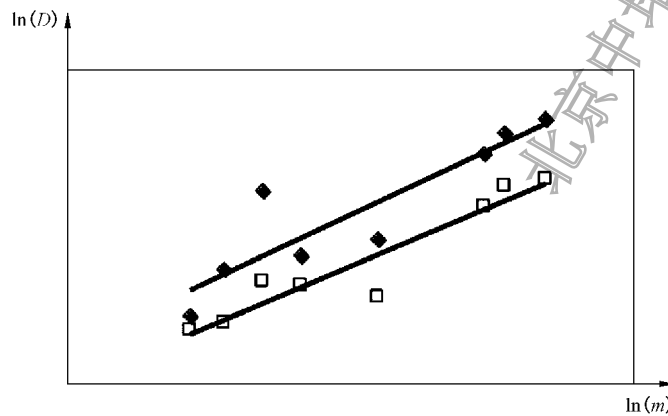
样品编号	3	8	1	4	5	6	2	7
m	0.756	1.22	2.15	3.64	10.9	48.2	65.4	114
D	0.066 9(14)	0.159(9)	0.729(8)	0.211(11)	0.291(9)	1.50(9)	2.22(9)	2.93(9)
d	0.050 0(9)	0.057 2(9)	0.127(9)	0.116(9)	0.094 3(9)	0.527(9)	0.818(9)	0.935(9)

观察表 1 中数值可发现, D 和 d 都随 m 增大,二者增长率随 m 增大而逐渐减小。在对数坐标下绘出上述数值(即以 $\ln D$ 和 $\ln d$ 对 $\ln m$ 作图),可见各点分布于两条直线上(见图 2)。基于表 F.1 中类型 2 的相关形式,指数变换是最恰当的。按 F.2 给出的待拟合线性关系(F.1)见公式(6):

$$\ln(D) = b_0 + b_1 \ln(m) + b_2 T + b_3 T \ln(m) \dots\dots\dots (6)$$

通过散点图可确定宜使用指数模型,图 2 为 \ln - \ln 图,可见基本符合线性关系。

无需由图 2 估计变换参数 B ,该值在后续回归分析可得到。



注 1: $\ln(m)$ 表示样品均值对数, $\ln(D)$ 表示标准差对数。

注 2: \blacklozenge 表示实验室标准差, \square 表示重复标准差。

图 2 \ln - \ln 图对指数变换的解释

待拟合数值(表 G.1)列于表 2 中。

表 2 拟合数据

样品	标准差对数	样品均值对数	虚拟变量	虚拟变量 $\times \ln(m)$	权重
1	-0.315 8	0.765 5	1	0.765 5	16
2	0.796 9	4.180 4	1	4.180 4	18
3	-2.704 6	-0.280 2	1	-0.280 2	28
4	-1.556 8	1.293 2	1	1.293 2	22
5	-1.235 8	2.388 8	1	2.388 8	18
6	0.402 9	3.875 5	1	3.875 5	18
7	1.076 2	4.737 8	1	4.737 8	18
8	-1.840 1	0.197 5	1	0.197 5	18

表 2 拟合数据 (续)

样品	标准差对数	样品均值对数	虚拟变量	虚拟变量×ln(m)	权重
1	-2.064 4	0.765 5	-2	-1.530 9	18
2	-0.201 5	4.180 4	-2	-8.360 9	18
3	-2.995 7	-0.280 2	-2	0.560 5	18
4	-2.158 5	1.293 2	-2	-2.586 4	18
5	-2.361 3	2.388 8	-2	-4.777 5	18
6	-0.641 5	3.875 5	-2	-7.751 0	18
7	-0.067 4	4.737 8	-2	-9.475 6	18
8	-2.861 2	0.197 5	-2	-0.394 9	18
符号	y_i	x_{1i}	x_{2i}	x_{3i}	w_i

最小二乘法回归要求同时满足下列方程组的解：

$$614.671 = 999.894b_1 - 35.852b_2 - 493.045b_3$$

$$188.526 = -35.852b_1 + 673.920b_2 + 1\ 409.58b_3$$

$$195.477 = -493.045b_1 + 1\ 409.58b_2 + 5\ 362.27b_3$$

此外,还要求：

$$a_{yy} = 505.688$$

$$rsd = 2.238\ 68 \text{ [见公式 (G.18)]}$$

上述方程组的解列于表 3(见表 G.2)。

表 3 方程组的解

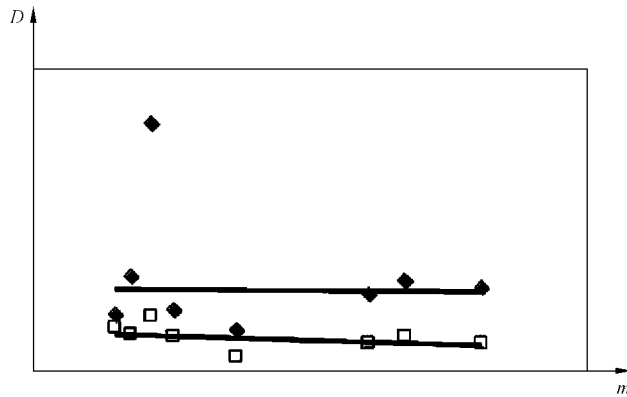
拟合变量	估计系数	估计标准误差	t 值
截据	-2.406 4	—	—
ln(m)	0.637 73	0.073 59	8.67
虚拟变量	0.254 96	0.130 52	1.95
虚拟变量×ln(m)	0.028 08	0.047 31	0.59

将 t 值与表 E.5 中自由度 12 的 5% 临界值(2.179)相比较,可知斜率显著不为零($b_1 = 0.638$),确定需要变换。由于系数 b_3 并非显著不同于零,实验室和重复标准差斜率(及所得变换)相同。

因为斜率 $b_1 = 0.638$ 的标准误差为 0.074,近似 66% 置信区间 0.638 ± 0.074 包含数值 2/3。因此可以将其近似为 2/3,得出变换形式为：

$$y = x^{1/3}。$$

采用上述关系进行数据变换并重新计算样品均值和标准差,重新绘制散点图如图 3。由图可见,除 1 号样品外,所有样品的实验室和重复标准差具有一致的水平。由于示例中使用的数据未按 5.2 进行预筛,图 3 中的极端点由一个离群值导致。



注 1: m 轴表示变换后的样品均值, D 轴表示变换后的标准差。
 注 2: \blacklozenge 表示变换后的实验室标准差, \square 表示变换后的重复标准差。

图 3 再次计算实验室、重复标准差对平均值作散点图

因此,对于重复性和再现性的变换都是恰当的,见公式(7):

$$\int x^{\frac{2}{3}} dx = 3x^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots (7)$$

由于常数可以被忽略,变换可简化为取报告结果(溴值)的立方根。如此得到变换数据列于表 E.2,其中立方根值修约至小数点后第三位。

5.3.2 预筛后离群值的识别

预筛结果(或已确定需要变换,经预筛并变换的结果),应作进一步统计学检验以识别离群值。离群值与保留值有很大不同,只能推断其源于某些试验方法应用错误或测试错误样品。许多检验均可使用,相关显著性水平也可改变,但下述给出的检验已证实适用于本文件。这些离群值检验都假定误差为正态分布(见 5.1)。

5.3.3 重复性的一致性

首先进行离群值检验,其与根据成对重复结果间的绝对差值检验不一致结果相关。此检验涉及计算全部实验室/样品组合的 e_{ij}^2 。之后,使用在 1% 显著性水平的科克伦规则(Cochran's criterion),检验其中最大值与其总和的比值(见 C.4),即按公式(8)计算比值 C_1 :

$$C_1 = e_{\max}^2 / \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^S e_{ij}^2 \dots\dots\dots (8)$$

如果此比值超过表 E.3 给出的自由度为 1、可用于比较的数据对数量为 n_r 的临界值,则舍弃最远离样品均值的一个结果,将 n_r 减 1,重复这一过程,直到不再需要舍弃为止。当累积情况导致舍弃结果过多(如大于 10%),应放弃这个舍弃检验,并保留某些或全部的舍弃结果。在此情况下,应根据判断作出决定。

示例:

使用表 E.2 中变换所得结果,计算变换后重复结果间绝对差值列于表 4 中。

表 4 变换后重复结果绝对差

实验室	样品							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	0.042	0.021	0.007	0.013	0.007	0.010	0.008	0.000
B	0.023	0.012	0.012	0.00	0.007	0.009	0.003	0.000
C	0.00	0.006	0.000	0.00	0.007	0.008	0.004	0.000

表 4 变换后重复结果绝对差 (续)

实验室	样品							
	1	2	3	4	5	6	7	8
D	0.014	0.006	0.000	0.013	0.000	0.008	0.009	0.032
E	0.065	0.004	0.000	0.00	0.014	0.005	0.007	0.028
F	0.023	0.020	0.034	0.029	0.020	0.030	0.043	0.000
G	0.062	0.004	0.078	0.00	0.000	0.016	0.018	0.056
H	0.044	0.020	0.029	0.044	0.000	0.027	0.004	0.032
J	0.00	0.059	0.00	0.040	0.000	0.030	0.026	0.000

最大的差值绝对值 0.078 为实验室 G 的 3 号样品。所有差值绝对值平方和为：

$$0.042^2 + 0.021^2 + \dots + 0.026^2 + 0^2 = 0.0439$$

因此，待与科克伦临界值相比较的比值为 $0.078^2 / 0.0439 = 0.138$ 。

以上共有 72 个差值绝对值，从表 E.3 查得，对应 80 个差值绝对值的临界值为 0.1709，故此比值不显著。

5.3.4 再现性的一致性

其次进行霍金斯检验 (Hawkins' test)，其与建立再现性估值的一致性相关。该检验用于检测特定样品中来自各实验室的结果是否存在不一致成对结果。计算每个样品的单元均值与总体均值的差值，将最大绝对差与相应差值平方和的平方根相除得到比值 (见 C.5)，即按公式 (9) 计算比值 B_1^* ：

$$B_1^* = \frac{|m'_k - a_{ik} / n_{ik}|}{\sqrt{SS}} \dots\dots\dots (9)$$

将这个 B_1^* 与表 E.4 给出的 1% 显著性水平临界值相比较，其中 n_R 为样品中的相关实验室单元数量， ν 是相应于被检测样品之外的平方和的自由度。这意味着，此检验中， ν_R 为来自其他样品自由度 (即，除去待检验样品)。如果得到显著值，所对应极值应被排除，并重复此程序。

如果检验出现累积情况，导致舍弃结果多到无法接受 (如大于 10%)，那么此舍弃检验应放弃，部分或所有舍弃结果应保留。在此情况下，应根据判断作出决定。

示例：

首先，计算单元均值与其样品均值 (整列) 的差，只保留小数点后三位结果；之后，计算每个样品差的平方和，一并列于表 5。

表 5 由整列样品均值与单元均值差值

实验室	样品							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	20	8	14	15	10	48	6	3
B	75	7	20	9	10	47	6	3
C	64	35	3	20	30	4	22	25
D	314	33	18	42	7	39	80	50
E	32	32	30	9	7	18	18	39
F	75	97	31	20	30	8	74	53
G	10	34	32	20	20	61	9	62
H	42	13	4	42	13	21	8	50
J	1	28	22	29	14	8	10	53
平方和	117	15	4	6	3	11	13	17

需对最大差值的单元进行检验。数据来自 D 实验室 1 号样品。相应的霍金斯检验比值为：

$$B_1^* = \frac{0.314}{\sqrt{0.117 + 0.015 + \dots + 0.017}} = 0.728\ 1$$

对于 1 号样品，实验室数 $n=9$ 、来自另外 7 个样品的额外自由度 $\nu=56[\nu=7 \times (n-1)]$ ，由表 E.4 查得其临界值为 0.372 9。检验值大于临界值，所以舍弃来自 D 实验室的 1 号样品结果。

由于舍弃了结果，1 号样品的均值、偏差及方差和需重新计算，并重复此程序。下一个将要检验的单元为 F 实验室的 2 号样品。该单元的霍金斯检验比值为：

$$B_1^* = \frac{0.097}{\sqrt{0.006 + 0.015 + \dots + 0.017}} = 0.354\ 2$$

对于 2 号样品，实验室数 $n=9$ 、额外自由度 $\nu=55$ ，由表 E.4 可知，其对应临界值为 0.375 6。由于所检验 B_1^* 小于临界值，不再舍弃。

5.4 舍弃一个样品(来自所有实验室)的全部数据

对于任何离群样品，应检验实验室标准差与重复标准差。如果经过变换或有结果舍弃，应重新计算标准差。

如果任一样品的标准差过大，检验时应考虑舍弃该样品所有结果。

当标准差基于相同的自由度时，可使用 1% 显著性水平下的柯克伦临界值。这要计算最大平方和(相应的实验室或重复结果)与它们总和的比值(见 C.4)，即按公式(10)计算 C_2 ：

$$C_2 = d_{\max}^2 / \sum_{j=1}^S d_j^2 \dots\dots\dots (10)$$

如果 C_2 大于表 E.3 给出的临界值(用样品数 n 和自由度 ν 查得)，则舍弃该样品的所有结果。在这种情况下，应注意避免因为变换不当或离群值未检出导致的标准差极值。

当标准差基于不同自由度时，不存在最佳检验。然而，这个方差比(即最大方差与其余样品方差之比)遵从与自由度 ν_1 和 ν_2 相关的 F 分布(见 C.6)。在此， ν_1 代表最大方差的自由度， ν_2 代表余下样品的总自由度。如果该比值大于表 E.6~表 E.9 给出的临界值，相应显著性水平为 0.01/ S (S 为样品数)，则应舍弃最大方差样品的所有结果。

示例：

舍弃 D 实验室 1 号样品数据对后，变换结果以样品均值升序排列，并修约至三位有效数字，标准差一并列于表 6。括号中给出相应自由度。

经检查，其中并无偏离样品。这表明此时标准差独立于样品均值，此为结果变换目的所在。

表 6 溴值示例变换结果标准差

样品编号	3	8	1	4	5	6	2	7
样品均值	0.910 0	1.066	1.24	1.538	2.217	3.639	4.028	4.851
实验室间标准差	0.027 8(14)	0.047 3(9)	0.035 4(13)	0.029 7(11)	0.019 7(9)	0.037 8(9)	0.045 0(9)	0.041 6(9)
重复标准差	0.021 4(9)	0.018 2(9)	0.028 1(8)	0.016 4(9)	0.006 3(9)	0.013 2(9)	0.016 6(9)	0.013 0(9)

表 7 中数值来自另一例实验室间研究，其说明通过检查识别出一个极端偏离样品的情况，舍弃样品。

通过检查，93 号样品的实验室标准差(1 526)远大于其他样品的实验室偏差。值得注意的是，该样品的重复标准差亦较大。

表 7 解释舍弃样品情况示例

样品编号	90	89	93	92	91	94	95	96
样品均值	96.1	99.8	119.3	125.4	126	139.1	139.4	159.5
实验室间标准差	5.10(8)	4.20(9)	15.26(8)	4.40(11)	4.09(10)	4.87(8)	4.74(9)	3.85(8)
重复标准差	1.13(8)	0.99(8)	2.97(8)	0.91(8)	0.73(8)	1.32(8)	1.12(8)	1.36(8)

由于各样品的实验室自由度不尽相同,所以使用方差比检验。所有样品(除 93 号)的方差为平方和之和除以自由度:

$$\frac{(8 \times 5.10^2) + (9 \times 4.20^2) + \dots + (8 \times 3.85^2)}{(8 + 9 + \dots + 8)} = 19.96$$

方差比计算为: $(1\ 526^2)/19.96=11.66$ 。

表 E.6~表 E.9,显著性水平为 $0.01/8=0.001\ 25$,对于 $n=8, \nu=63$,相应临界值约为 4,其小于所检验值,因此,舍弃 93 号样品所有结果。

对于重复标准差,每个样品的自由度都是相同的,可以采用柯克伦检验。柯克伦临界值为最大的平方和(93 号样品)与所有平方和之和的比:

$$2.97^2 / (1.13^2 + 0.99^2 + \dots + 1.36^2) = 0.510$$

查表 E.3 可知, $n=8, \nu=8$ 对应临界值为 0.352,小于所检验值,因此宜舍弃 93 号样品所有结果。

5.5 估计缺失或舍弃值

5.5.1 缺失或舍弃两个重复结果之一

如果成对重复结果中(x_{ij1} 或 x_{ij2} 表示未变换结果, y_{ij1} 或 y_{ij2} 表示变换后结果)有一个缺失或舍弃,按最小二乘法,该结果应被认为与另一重复结果相同。

5.5.2 缺失或舍弃两个重复结果

如果两个重复结果都缺失,以实验室数量×样品数量交互平方和得到估计值 a_{ij} ($x_{ij1} + x_{ij2}$ 表示未变换结果, $y_{ij1} + y_{ij2}$ 表示变换后结果),所有实验室/样品成对结果的缺失值作为未知变量应包括在其中。所有结果都舍弃的实验室或样品不应予以采用,使用新的实验室数和样品数。依次以此平方和对每个方差求偏导数,并联立方程组赋值为零,以估计缺失或舍弃结果。

当仅估计一对重复结果之和时,可使用公式(11)。如果要得到更多估计值,可使用连续近似的技术。在这种情况下,以 L_1, S_1 和 T_1 值逐次用公式(11)估计每对的和,并包含其他缺失对的最新估值。初始估值可基于适当的样品均值,通常该过程经过三次以内迭代收敛至所需精确水平。

如果需要估计一对数据之和的值 a_{ij} ,按公式(11)估计:

$$a_{ij} = \frac{1}{(L-1)(S'-1)} \times (L \times L_1 + S' \times S_1 - T_1) \dots\dots\dots (11)$$

式中:

- S' —— S 减去 5.4 所舍弃的样品数;
- L_1 —— 第 i 个实验室余下的数据对总数;
- S_1 —— 第 j 个样品余下的数据对总数;
- T_1 —— 除 a_{ij} 之外所有数据对的总和。

示例:

由于 1 号样品中来自 D 实验室(第四个实验室)的两个结果已舍弃,需要估计 a_{41} :

——D 实验室剩余结果之和, $L_1 = 36.354$;

——1 号样品剩余结果之和, $S_1 = 19.845$;

——除 a_{41} 外所有结果之和, $T_1 = 348.358$ 。

此外 $S' = 8, L = 9$ 。

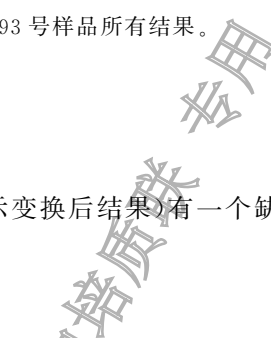
参照公式(10),依下式估计 a_{41} :

$$a_{ij} = \frac{1}{(9-1)(8-1)} \times [9 \times 36.354 + (8 \times 19.845) - 348.358]$$

$$\text{即, } a_{41} = \frac{137.588}{56} = 2.457。$$

5.6 离群实验室舍弃检验

至此,需继续进行舍弃检验,以确定是否有必要舍弃某实验室的所有结果(即,一个实验室就所有样



品得到的一系列异常结果)。若存在单独或成对的缺失或舍弃结果,此检验不可提前进行。此时,对所有样品的实验室均值,再次进行霍金斯检验(见 5.3.4)。如果某实验室的所有样品结果都舍弃,应重新计算所有尚留存的缺失值估值(见 5.5)。

此检验涉及确认并构建一比值 B_2^* ,用以表示实验室所有样品均值较总均值的绝对偏差中最大者与相应平方和的平方根的比值(见 C.5), B_2^* 按公式(12)计算

$$B_2^* = \frac{|m - h_i/n_i|}{\sqrt{SS}} \dots\dots\dots(12)$$

对于此检验, n 是总实验室数, ν 值为 0。

示例:

表 8 列出实验室均值与总体均值的偏差,列出小数点后四位数值,表中另给出平方和。

霍金斯检验比值为:

$$B_2^* = \frac{263}{\sqrt{2\ 219}} = 0.558$$

表 8 样品实验室均值

实验室	A	B	C	D	E	F	G	H	J
平均值	2.437	2.438	2.424	2.426 ^a	2.444	2.458	2.41	2.427	2.462
^a 包含估计值。									

表 9 实验室均值偏差

实验室	A	B	C	D	E	F	G	H	J	SS ^a
偏差	7	23	125	104	75	220	263	87	254	22.19
^a 均方。										

与表 9 中 $n=9, \nu=0$ 对应临界值相比较,待检验比值不显著,因此不存在需要舍弃的离群实验室数据。

5.7 所选变换的确认

5.7.1 总则

至此,有必要确认所作舍弃不会使变换失效。如有必要,将离群值删除后再重复 5.3 程序;如果选择了新的变换,则应再次进行离群值检验。

5.7.2 过度干扰样品的确定

进行方差分析并计算精密度估计(见第 6 章)之前的最后一步,是确定变换方式是否会被一个或多个样品过度干扰。推荐用库克距离(Cook's distance)作为评估工具。每个样品的库克距离使用除 5.2 和 5.6 所确定离群值以外的未变换实验室间研究结果,以 $\ln(D_i)$ 对 $\ln(m_i)$ 进行不加权线性回归计算。库克距离是一个矩阵,其包含样品杠杆率(lev_i , 见 4.4)与回归中使用或不使用该样品分别达到的符合程度;可用于确定回归是否过度依赖该样品。一个样品的库克距离大于 1,意味其为高度干扰样品,是排除候选。对于库克距离大于 1 的样品,应告知实验室间研究协调员。基于库克距离排除样品,应与实验室间研究协调员讨论,待咨询参与各方与统计学专家后最终定夺。

库克距离计算见公式(13):

$$\text{库克距离} = \frac{r_i^2}{p} \times \frac{lev_i}{(1 - lev_i)} \dots\dots\dots(13)$$

式中：

r_i —— i 样品学生化残差[见公式(14)]；

$p=2$ (回归斜率和截距)；

lev_i —— i 样品的杠杆率[见公式(2)]。

$$r_i = \frac{\epsilon_i}{s(i) \sqrt{1 - lev_i}} \dots\dots\dots (14)$$

式中：

ϵ_i —— i 样品的残差；

$s(i)$ ——排除 i 样品回归得到剩余均方,可通过求解公式(15)计算。

$$(n - 3)[s(i)]^2 = (n - 2)s^2 - \frac{\epsilon_i^2}{(1 - lev_i)} \dots\dots\dots (15)$$

其中：

$$s^2 = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 / (n - 2)。$$

示例：

样品统计量 m 和 D 使用无离群值、未变换的溴值数据。未加权的线性回归由 $\ln(D)$ 和 $\ln(m)$ 表示为：

$$\ln(D)_{fit} = y = 0.7027 \ln(m) - 2.336。$$

其中, $\ln(D)_{fit}$ 是 $\ln(D)$ 预测的回归。

回归结果和库克距离公式[公式(13)]统计关键值列于表 10。

1 号样品杠杆率的计算：

$$\bar{x} = \frac{\sum \ln(m_i)}{n} = \frac{0.648 + 4.181 + \dots + 0.199}{8} = 2.13$$

$$lev_1 = \frac{1}{n} + \frac{[\ln(m_1) - \bar{x}]^2}{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2} = \frac{1}{8} + \frac{(0.648 - 2.13)^2}{(0.648 - 2.13)^2 + (4.181 - 2.13)^2 + \dots + (0.199 - 2.13)^2} = 0.208$$

表 10 库克距离计算结果

样品编号	剔除离群值		$\ln(m)$	$\ln(D)$	$\ln(D)_{fit}$	r_i	lev_i	库克距离
	m	D						
3	0.756	0.067	-0.280	-2.705	-2.533	-0.636	0.344	0.11
8	1.22	0.160	0.199	-1.833	-2.196	1.455	0.266	0.38
1	1.913	0.189	0.648	-1.664	-1.880	0.738	0.208	0.07
4	3.64	0.211	1.292	-1.556	-1.428	-0.406	0.151	0.01
5	10.9	0.291	2.389	-1.234	-0.657	-2.934	0.128	0.63
6	48.2	1.500	3.875	0.405	0.387	0.060	0.240	0.00
2	65.4	2.220	4.181	0.798	0.602	0.698	0.283	0.10
7	114	2.930	4.736	1.075	0.992	0.306	0.381	0.03

检查库克距离列,未发现大于 1 的数值,支持变换成功的结论。

6 方差分析及精密度估值的计算和表达

6.1 总则

数据经过一致性考察、按需变换、舍弃离群值后,进行分析。首先建立方差分析表,再推导精密度估值。

6.2 方差分析

6.2.1 建立实验室与样品的交互平方和

如有估计值,应填入后,进行近似方差分析。

按公式(16)进行均值修正:

$$M_c = \frac{(\text{TOT})^2}{2L'S'} \dots\dots\dots(16)$$

式中:

L' —— L 减去按 5.6 所舍弃实验室数和按 5.3.4 舍弃后无剩余结果的实验室数。

样品平方和按公式(17)计算:

$$\sum_{j=1}^{S'} (g_j^2 / 2L') - M_c \dots\dots\dots(17)$$

实验室平方和按公式(18)计算:

$$\sum_{i=1}^{L'} (h_i^2 / 2S') - M_c \dots\dots\dots(18)$$

成对平方和按公式(19)计算:

$$(1/2) \sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{S'} a_{ij}^2 - M_c \dots\dots\dots(19)$$

由下式确定实验室×样品交互平方和 I :

$I =$ 成对平方和 - 实验室平方和 - 样品平方和

忽略存在估计值的成对数据,重复平方和按公式(20)估计:

$$E = (1/2) \sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{S'} e_{ij}^2 \dots\dots\dots(20)$$

进行此近似方差分析的目的,是为了得到最小的实验室×试样交互平方和(I)。该值随后用于 6.2.2,以得到实验室平方和。

如果不存在估计值,上述方差分析是精确的,应忽略 6.2.2 步骤。

示例:

均值修正 = $\frac{350.815^2}{144} = 854.660 5$;

样品平方和 = $\frac{22.302^2 + 72.512^2 + \dots + 19.192^2}{18} - 854.660 5 = 293.540 9$;

实验室平方和 = $\frac{38.992^2 + 39.020^2 + \dots + 39.387^2}{16} - 854.660 5 = 0.035 6$;

成对平方和 = $(\frac{1}{2})(2.520^2 + 8.041^2 + \dots + 2.238^2) - 854.660 5 = 293.609 8$;

重复平方和 = $(\frac{1}{2})(0.042^2 + 0.021^2 + \dots + 0^2) = 0.021 9$;

由此可得到表 11。

表 11 溴值示例均方和

偏差来源	均方和
样品	293.540 9
实验室	0.035 6
实验室×样品(I)	0.114 3
成对	293.609 8
重复	0.021 9

订购号: 0100211217097208 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 购买单位: 北京中培质联

6.2.2 构建均方和以进行精确方差分析

忽略所有含估计值的数据对,计算 g_j ; 建立以下的均方和用于准确方差分析。

未修正样品平方和按公式(21)计算:

$$\sum_{j=1}^{s'} \frac{g_j^2}{S_j} \dots\dots\dots (21)$$

式中:

S_j —— L' 与样品中缺失数据对数量之差的 2 倍。

未修正成对平方和按公式(22)计算:

$$(1/2) \sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{s'} a_{ij}^2 \dots\dots\dots (22)$$

实验室平方和=成对平方和-实验室平方和-最小实验室×样品交互平方和,按式(23)计算:

$$(1/2) \sum_{i=1}^{L'} \sum_{j=1}^{s'} a_{ij}^2 - \sum_{j=1}^{s'} \frac{g_j^2}{S_j} - I \dots\dots\dots (23)$$

示例:

未修正样品平方和 = $\frac{19.845^2}{16} + \frac{75.512^2}{18} + \dots + \frac{19.192^2}{18} = 1\,145.183\,4$;

未修正成对平方和 = $\frac{2.520^2}{2} + \frac{8.041^2}{2} + \dots + \frac{2.238^2}{2} = 1\,145.332\,9$;

因此,实验室平方和 = $1\,145.332\,9 - 1\,145.183\,4 - 0.114\,3 = 0.035\,2$ 。

6.2.3 自由度

实验室自由度为 $(L'-1)$ 。完整的实验室×样品交互自由度为 $(L'-1)(S'-1)$,每存在一对估计值,自由度减 1。重复数据自由度为 $(L'S')$,每存在一对(其中一个或两个数据)估计值,自由度减 1。

示例:

对于溴值示例,有 8 个样品和 9 个实验室。由于未舍弃整组的实验室或样品数据,所以, $S'=8$ 且 $L'=9$ 。

因此,实验室自由度为 $L'-1=8$ 。

实验室×样品交互自由度:如果没有估计值,为 $(9-1) \times (8-1)=56$ 。但由于有一对估计值,实验室×样品交互自由度=55。

无估计值时,重复自由度为 72。此示例中有一对估计值,重复自由度=71。

6.2.4 均方与方差分析

每种情况的均方是平方和除以自由度。这就得到表 12 中的方差分析。

表 12 方差分析

方差来源	自由度	平方和	均方
实验室	$L'-1$	实验室平方和	M_L
实验室×样品	$(L'-1)(S'-1)$ 估值数值对数量	I	M_{LS}
重复	$L'S'$ -估计数据对(其中一个或两个值)数量	E	M_r

M_L 与 M_{LS} 的比值遵循相应实验室和交互自由度的 F 分布(见 C.6)。若此比值大于表 E.6 给出的 5%临界值,则暗示存在实验室间偏差,应告知实验室间研究协调员(见 4.5),有必要对试验方法进行标准化。

示例:

溴值示例的方差分析及自由度列于表 13。

表 13 溴值示例方差分析

方差来源	自由度	平方和	均方
实验室	8	0.035 2	0.004 400
实验室×样品	55	0.114 3	0.002 078
重复	71	0.021 9	0.000 308

比值 $M_L/M_{LS}=0.004 4/0.002 078$ 的值为 2.117。该值大于表 E.6 中 5% 显著性水平临界值,说明存在实验室间偏差。

6.3 均方期望和精密度估值计算

6.3.1 无估计值的均方期望

对于无估计值的完整数据,均方期望为:

实验室(M_L): $\sigma_0^2 + 2\sigma_1^2 + 2S'\sigma_2^2$

实验室×样品(M_{LS}): $\sigma_0^2 + 2\sigma_1^2$

重复(M_r): σ_0^2

其中:

σ_0^2 ——重复导致的方差组分;

σ_1^2 ——实验室和样品之间交互作用导致的方差组分;

σ_2^2 ——实验室间差异导致的方差组分。

6.3.2 有估计值的均方期望

存在估计值的情况,要改变均方期望中 σ_0^2 和 σ_2^2 的系数。因此,均方期望变为:

实验室(M_L): $\alpha\sigma_0^2 + 2\sigma_1^2 + \beta\sigma_2^2$

实验室×样品(M_{LS}): $\gamma\sigma_0^2 + 2\sigma_1^2$

重复(M_r): σ_0^2

其中:

$$\beta = 2 \frac{(L_N - S')}{L' - 1} \text{ 或 } \beta = 2 \frac{(J - S')}{L' - 1}$$

式中:

J ——至少包含一个结果的实验室×样品单元数。

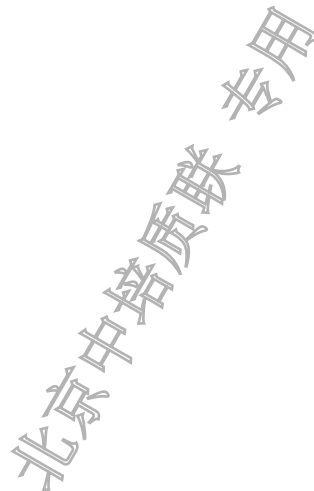
α 与 γ 计算如下:

- a) 如果不存在只有一个估计值的单元,则 $\alpha = \gamma = 1$;
- b) 如果没有空的单元(即每个实验室测量每个样品至少一次, $J = L' \times S'$),则 α 与 γ 为 1 与只有一个结果单元占比的和;
- c) 如果既有空的单元,又有只含一个结果的单元,对于每个实验室计算占比 p_i (测试样品只有一个结果)与总和 P_N (所有实验室占比的和)。对于每个样品,计算比例 q_j (只有一个样品测试结果的实验室占比)与总和 Q_N (所有样品的占比的和)。计算只有一个结果所有的单元总数 W ,以及其在所有非空单元的比值 W/J 。

因此, α 与 γ 分别按公式(24)和公式(25)计算:

$$\alpha = 1 + \frac{P_N - (W/J)}{L' - 1} \dots\dots\dots(24)$$

$$\gamma = 1 + \frac{W - P_N - Q_N + (W/J)}{J - L' - S' + 1} \dots\dots\dots(25)$$



订购号: 0100211217097208 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 购买单位: 北京中培质联

注：上述推导基于样品和实验室符合“随机效应”的假设。

示例：

对于溴值示例，样品数为 8、实验室为 9、空白单元数为 1(D 实验室所测 1 号样品)，所以 $J=71$ ，且 $\beta=2 \frac{(71-8)}{(9-1)}=15.75$ 。

不存在只含一个结果的非空单元，所以 $\alpha=\gamma=1$ 。

6.3.3 计算精密度估值

6.3.3.1 重复性

重复性方差 V_r 是重复均方的两倍。重复性估计值是重复性标准差与对应于双边 95% 置信水平、适当自由度 ν_r 下“t 值” t_ν (见表 E.5) 的乘积。

计算的估计值保留三位或四位有效数字。

注意如果使用变换 $Y=F(x)$ ，则有公式(26)表示的关系：

$$r(x) = \left| \frac{dx}{dy} \right| r(y) \dots\dots\dots (26)$$

式中：

- $r(x)$ ——未变换结果(x)对应的重复性函数；
 - $r(y)$ ——按照表 F.1 变换结果(y)对应的重复性函数。
- 类似关系可应用于再现性函数 $R(x)$ 和 $R(y)$ 。

示例：

由表 12 溴值示例，可知：

- 重复性方差 V_r 为： $2\sigma_0^2=0.000\ 616$ ；
- 变换值重复性 y 为： $t_{71}\sqrt{0.000\ 616}=0.049\ 5$ ；
- 未变换值重复性为： $3x^{2/3}\times 0.049\ 5=0.148x^{2/3}$ 。

6.3.3.2 再现性

再现性方差 V_R 表示为：

$$V_R = 2(\sigma_0^2 + \sigma_1^2 + \sigma_2^2)$$

可按公式(27)计算：

$$V_R = \frac{2}{\beta}M_L + \left(1 - \frac{2}{\beta}\right)M_{LS} + \left[2 - \gamma + \frac{2}{\beta}(\gamma - \alpha)\right]M_r \dots\dots\dots (27)$$

式中符号含义于 6.2.4 和 6.3.2 中给出。

再现性估计值是再现性标准差与对应于双边 95% 置信水平、对应适当的自由度 ν_R 下“t 值” t_ν (见表 E.5) 的乘积。再现性方差自由度 ν_R 可按公式(28)近似计算， r_1 、 r_2 和 r_3 是公式(27)中三项的因子。

$$\nu_R = \frac{V_R^2}{\frac{r_1^2}{L'-1} + \frac{r_2^2}{\nu_{LS}} + \frac{r_3^2}{\nu_r}} \dots\dots\dots (28)$$

式中：

- ν_{LS} ——实验室×样品的自由度；
- ν_r ——重复自由度；
- r_1 —— $\frac{2}{\beta}M_L$ ；
- r_2 —— $\left(1 - \frac{2}{\beta}\right)M_{LS}$ ；
- r_3 —— $\left[2 - \gamma + \frac{2}{\beta}(\gamma - \alpha)\right]M_r$ 。

计算的估计值应保留三位或四位有效数字。

较大的实验室间偏差会导致由公式(28)所估算的自由度减小。如果再现性自由度小于 30,则宜告知实验室间研究协调人员(见 4.5);对试验方法进一步进行标准化。

统计上期望重复性小于再现性。在极少数情况,当再现性数值小于重复性数值时,应核查统计评估。如未发现不当之处,重复性数值应被用于再现性。这表明,所考察的试验方法有严重缺陷,并应仔细查验和/或修改。对此特殊情况,该方法不可用作规格中指定方法。

示例:

以溴值示例的数据代入再现性方差:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{15.75} \times 0.004\ 40 \right) + \left(\frac{13.75}{15.75} \times 0.002\ 078 \right) + 0.000\ 308 \\ & = 0.005\ 59 + 0.001\ 814 + 0.000\ 308 \\ & = 0.002\ 681 \end{aligned}$$

以后四位表示的自由度为:

$$\nu_R = 7\ 188 / (39 + 60 + 1) = 72 (\text{保留整数})$$

$$\text{变换结果再现性 } y = t_{72} \sqrt{0.002\ 681} = 0.103\ 4$$

$$\text{未变换结果再现性 } x = 3x^{2/3} \times 0.103\ 4 = 0.310x^{2/3}$$

6.4 试验方法精密度表达

6.4.1 当试验方法的精密度按照本文件给出程序确定的,在方法中按以下方式表述。根据实验室间研究未舍弃的最低与最高结果,确定下述 X.1 中测量范围($x \sim y$)。

X 精密度

X.1 总则

对(产品类型)在测量范围($x \sim y$)内进行实验室间研究,根据本文件对测试结果统计检验所确定的精密度于 X.2 和 X.3 给出。

X.2 重复性

在同一实验室、由同一操作者使用相同设备、按相同测试方法、在短时间间隔内对同一试验材料正常且正确操作,得到两个独立结果之差不超出此值,以超出此限值的概率约 5% 为前提。可以使用以下函数计算:

$$r = f_r(x)$$

式中:

x ——两个待比较试验结果均值。

X.3 再现性

在不同实验室、由不同操作者使用不同设备、在不同地点及不同监控条件下、对同一试验材料正常且正确操作,得到两个独立结果之差值不超出此限值,以超出此限值的概率约 5% 为前提。可以使用以下函数计算:

$$R = f_R(x)$$

式中:

x ——两个待比较试验结果的均值。

6.4.2 只有例外情况下,允许精密度估计值不基于或不满足本文件的要求。此种情况下,应使用以下内容替代说明:

“对(性质名称)含量,范围($x \sim y$)的样品所进行的精密度估值研究不符合本文件的要求,因此,基于实验室间试验结果的精密度估计在 X.2 和 X.3 中给出”。

其中, x 为实验室间研究得到的最低值, y 为最高值。

上述陈述还应给出接受该精密度估计值的理由,以及未符合本文件之处。

6.4.3 应提供用以形成实验室间研究精密度陈述的概要说明。至少,概要说明应包含实验室数目,所研究材料的数量与类型,所测平均性质水平值范围,以及所达到的重复性自由度和再现性自由度。概要说明可以注的形式给出。

北京中培质联 专用

附录 A

(资料性)

估算自由度达到至少 30 所需实验室和样品数目的公式推导

A.1 自由度

本附录就设计实验室间研究时对自由度最小达到 30(见 4.4)的要求合理性作出解释。

根据预备试验的结果进行方差分析。 σ_0^2 代表重复, σ_1^2 代表实验室与样品交互关系, σ_2^2 代表实验室;得到对实验室与样品间关系三个方差组分的粗略估算,如下:

将上述关系代入公式(27),以计算再现性自由度,表示为公式(A.1):

$$\frac{(1-p+Q)^2}{\nu_R} = \frac{\left[\frac{\left(\frac{1}{2}+P\right)}{S}+Q\right]^2}{(L-1)} + \frac{(s-1)\left(\frac{1}{2}+P\right)^2}{S^2(L-1)} + \frac{1}{4LS} \dots\dots\dots(A.1)$$

式中:

P —— σ_1^2/σ_0^2 的比值;

Q —— σ_2^2/σ_0^2 的比值;

ν_R —— 再现性方差自由度;

L —— 实验室数量;

S —— 样品数量。

将公式整理为以下形式:

$$aS+b=0$$

式中:

$$a = \nu_R Q^2 - (1+P+Q)^2(L-1)$$

$$b = \nu_R \left[\left(2Q + \frac{1}{2} + P\right) \left(\frac{1}{2} + P\right) + 0.25(L-1)/L \right]$$

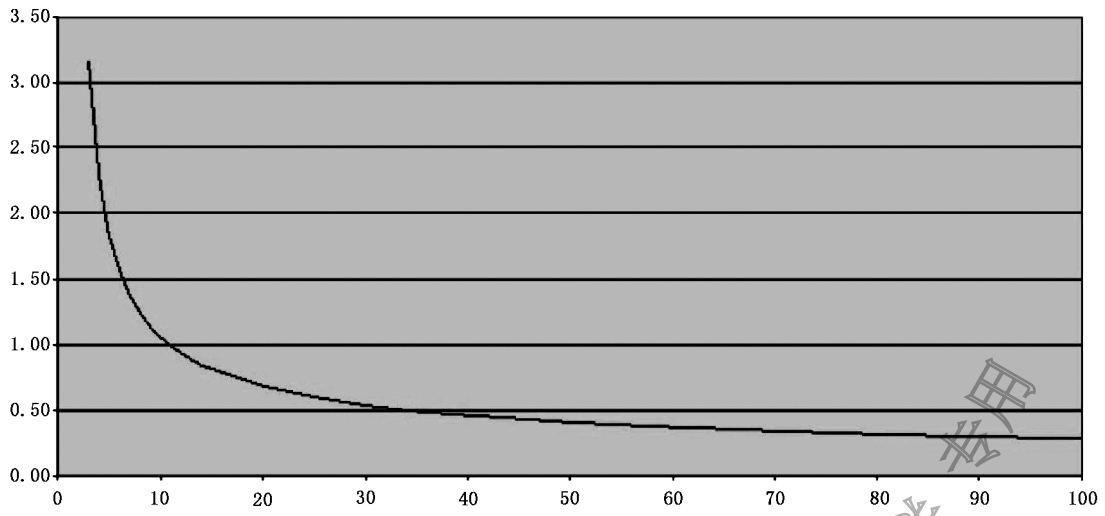
因此,对于给定的 L 、 P 、 Q 和 ν 值,按公式(A.2)计算 S 值:

$$S = -b/a \dots\dots\dots(A.2)$$

表 B.1 基于自由度 $\nu=30$ 。对于非整数的 P 和 Q , S 值可以使用二阶插入法根据表 B.1 中数据估算。

A.2 选择 30 作为自由度最小值的解释

上述计算过程基于再现性方差自由度为 30。图 A.1 可说明选择数量为 30 的原因。以标准差估计值 95% 置信区间宽度与标准差之比对自由度的比值作图(图 A.1)。因为精密度估计是通过标准差估计值进行计算的,其置信区间关系大致相同。考虑到置信区间可量化估计值的不确定度水平,由图 A.1 可见,当自由度大于 30 时,(置信区间宽度的缩减)改善程度的变化趋势很小。因此,为得到可接受的置信度估计水平,选择 30 作为自由度的最小数目。



注：X 轴表示自由度，Y 轴表示标准差 95% 置信区间宽度与标准差之比。

图 A.1 标准差 95% 置信区间宽度与标准差的比值随自由度变化

附录 B

(规范性)

所需样品数量的确定

本附录给出设计实验室间研究(见 4.4)中,对自由度达到 30 所需要样品数量(见表 B.1)。

表 B.1 确定自由度达到 30 所需样品数量

	<p style="text-align: center;">$L=6$</p> <p>Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 3 1 4 11 2 5 7 3 5 7 14 4 5 6 10 5 6 6 8 15 6 6 6 8 11 7 6 6 7 10 15 8 6 8 7 9 12 9 6 6 7 8 10 15</p>	<p style="text-align: center;">$L=7$</p> <p>Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 3 1 4 7 2 4 6 17 3 4 5 9 4 5 5 7 13 5 5 5 6 9 19 6 5 5 6 8 12 7 5 5 6 7 10 15 8 5 5 6 7 8 12 20 9 5 5 6 6 8 10 14</p>
<p style="text-align: center;">$L=8$</p> <p>Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 3 1 3 5 2 4 5 9 3 4 5 7 14 4 4 4 6 9 20 5 4 4 5 7 11 6 4 4 5 6 8 13 7 4 4 5 6 7 10 16 8 4 5 5 6 6 8 11 18 9 4 5 5 5 6 7 9 13</p>	<p style="text-align: center;">$L=9$</p> <p>Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 2 1 3 4 2 3 4 7 3 3 4 5 9 4 4 4 5 6 11 5 4 4 5 6 7 12 6 4 4 4 5 6 9 14 7 4 4 4 5 6 7 10 15 8 4 4 4 5 5 6 8 10 16 9 4 4 4 5 5 6 7 8 11 18</p>	<p style="text-align: center;">$L=10$</p> <p>Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 2 8 1 3 4 11 2 3 4 5 12 3 3 3 4 6 13 4 3 4 4 5 7 14 5 3 4 4 5 6 8 14 6 3 4 4 4 5 6 9 14 7 3 4 4 4 5 6 7 9 14 8 3 4 4 4 5 5 6 7 10 14 9 4 4 4 4 4 5 6 6 8 10</p>
<p style="text-align: center;">$L=11$</p> <p>Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 2 4 1 2 3 5 2 3 3 3 7 3 3 3 4 5 8 4 3 3 4 4 6 8 18 5 3 3 4 4 5 6 9 15 6 3 3 3 4 4 5 6 9 14 7 3 3 3 4 4 5 5 7 9 13 8 3 3 3 4 4 4 5 6 7 9 9 3 3 3 4 4 4 5 5 6 7</p>	<p style="text-align: center;">$L=12$</p> <p>Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 2 4 1 2 3 5 2 2 3 4 6 14 3 3 3 3 4 6 11 4 3 3 3 4 5 6 9 5 3 3 3 4 4 5 6 9 16 6 3 3 3 3 4 4 5 6 9 13 7 3 3 3 3 4 4 5 5 6 8 8 3 3 3 3 4 4 4 5 5 6 9 3 3 3 3 3 4 4 4 5 6</p>	<p style="text-align: center;">$L=13$</p> <p>Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 2 3 1 2 3 4 12 2 2 3 3 4 8 3 2 3 3 4 5 7 14 4 3 3 3 3 4 5 7 10 5 3 3 3 3 4 4 5 6 9 15 6 3 3 3 3 3 4 4 5 6 8 7 3 3 3 3 3 4 4 4 5 6 8 3 3 3 3 3 3 4 4 5 5 9 3 3 3 3 3 3 4 4 4 5</p>
<p style="text-align: center;">$L=14$</p> <p>Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 2 3 1 2 2 3 7 2 2 2 3 4 6 12 3 2 2 3 3 4 5 8 18 4 2 3 3 3 3 4 5 7 11 5 2 3 3 3 3 4 4 5 6 8 6 3 3 3 3 3 3 4 4 5 6 7 3 3 3 3 3 3 3 4 4 5 8 3 3 3 3 3 3 3 4 4 4 9 3 3 3 3 3 3 3 3 4 4</p>	<p style="text-align: center;">$L=15$</p> <p>Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 2 2 13 1 2 2 3 5 19 2 2 2 3 3 4 7 3 2 2 3 3 3 4 6 9 4 2 2 3 3 3 4 4 5 7 10 5 2 2 3 3 3 3 4 4 5 6 6 2 2 3 3 3 3 3 4 4 5 7 2 2 3 3 3 3 3 3 4 4 8 2 2 3 3 3 3 3 3 3 4 9 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3</p>	<p style="text-align: center;">$L=16$</p> <p>Q: 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 P: 0 1 2 5 1 2 2 3 4 8 2 2 2 2 3 4 5 9 3 2 2 2 3 3 4 4 6 9 4 2 2 2 3 3 3 4 4 5 6 5 2 2 2 3 3 3 3 4 4 5 6 3 2 2 3 3 3 3 3 4 4 7 2 2 2 3 3 3 3 3 3 4 8 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3 9 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3</p>
<p>注: L 为参与试验室数量; P 为交互方差组分与重复方差组分之比; Q 为实验室方差组分与重复方差组分之比。</p>		

订购号: 0100211217097208 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 购买单位: 北京中培质联

附录 C

(规范性)

统计处理所需数据和表格及检验

C.1 二重结果的排列

表 C.1 给出了 L 个实验室, S 个样品及相应均值 m_j 的二重结果排列方法。

表 C.1 二重结果排列方法

实验室	样品			
	1	2	j	S
1	x_{111}	x_{121}	x_{1j1}	x_{1S1}
	x_{112}	x_{122}	x_{1j2}	x_{1S2}
2	x_{211}	x_{221}	x_{2j1}	x_{2S1}
	x_{212}	x_{222}	x_{2j2}	x_{2S2}
i	x_{i11}	x_{i21}	x_{ij1}	x_{iS1}
	x_{i12}	x_{i22}	x_{ij2}	x_{iS2}
L	x_{L11}	x_{L21}	x_{Lj1}	x_{LS1}
	x_{L12}	x_{L22}	x_{Lj2}	x_{LS2}
总和	g_1	g_2	g_j	g_s
均值	m_1	m_2	m_j	m_s

注: 如果报告结果需进行 $y=F(x)$ 变换(见 5.3), 那么以相应的符号 y_{ij1} 和 y_{ij2} 来代替 x_{ij1} 和 x_{ij2} 。

C.2 二重结果之和的排列

表 C.2 给出了对实验室总数为 h_i , 样品总数为 g_j , 二重结果之和的排列。

表 C.2 重复结果之和排列

实验室	样品				总和
	1	2	j	S	
1	a_{11}	a_{12}	a_{1j}	a_{1S}	h_1
2	a_{21}	a_{22}	a_{2j}	a_{2S}	h_2
i	a_{i1}	a_{i2}	a_{ij}	a_{iS}	h_i
L	a_{L1}	a_{L2}	a_{Lj}	a_{LS}	h_L
总和	g_1	g_2	g_j	g_s	TOT

在表 C.2 中, 按公式(C.1)计算二重结果之和:

$$a_{ij} = x_{ij1} + x_{ij2} \text{ (如果使用变换, } a_{ij} = y_{ij1} + y_{ij2} \text{)} \dots\dots\dots (C.1)$$

同样, 按公式(C.2)计算二重结果之差, 也可以建立相似表格:

订购号: 0100211217097208 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 购买单位: 北京中培质联

$$e_{ij} = x_{ij1} - x_{ij2} \text{ (如果使用变换, } e_{ij} = y_{ij1} - y_{ij2} \text{)} \dots\dots\dots (C.2)$$

按公式(C.3)计算实验室结果总和:

$$g_j = \sum_{i=1}^L a_{ij} \dots\dots\dots (C.3)$$

按公式(C.4)计算样品总和:

$$h_i = \sum_{j=1}^S a_{ij} \dots\dots\dots (C.4)$$

按公式(C.5)计算均值:

$$m_j = \frac{g_j}{2L} \dots\dots\dots (C.5)$$

按公式(C.6)计算结果和总和:

$$\text{TOT} = \sum_{i=1}^L h_i = \sum_{j=1}^S g_j \dots\dots\dots (C.6)$$

如果一组完整数据中存在缺失结果,那么,用于计算 m_j 的表达式中的除数需相应减小。

C.3 平方和与方差

注:关于步骤和变量的更多解释见 5.3。

j 样品的重复方差按公式(C.7)计算:

$$d_j^2 = \sum_{i=1}^L e_{ij}^2 / 2L \dots\dots\dots (C.7)$$

式中:

L ——实验室数。

对于 j 样品,如果每个实验室提供两个重复结果,重复性的自由度减少至实验室数 L 。

如果实验室/样品成对结果中缺失一个或两个结果,则忽略分子中相应的项,并将分母 L 减 1。

j 样品的单元间方差按公式(C.8)计算:

$$C_j^2 = \left(\sum_{i=1}^L \frac{a_{ij}^2}{n_{ij}} - \frac{g_j^2}{S_j} \right) / (L - 1) \dots\dots\dots (C.8)$$

j 样品的实验室方差按公式(C.9)计算:

$$D_j^2 = \frac{1}{K_j} [C_j^2 + (K_j - 1)d_j^2] \dots\dots\dots (C.9)$$

其中:

$$K_j = (S_j^2 - \sum_{i=1}^L n_{ij}^2) / [S_j(L - 1)]$$

式中:

n_{ij} ——由 i 实验室对 j 样品测得结果的个数;

S_j —— j 样品所得结果的总数;

L ——就 j 样品而言参加实验室的总数,即 j 样品有至少一个结果的单元数。

j 样品实验室自由度可按公式(C.10)计算(修约至整数):

$$\nu_j = \frac{(K_j D_j^2)^2}{\frac{(C_j^2)^2}{(L - 1)} + \frac{[(K_j - 1)d_j^2]^2}{L}} \dots\dots\dots (C.10)$$

如果实验室/样品成对结果中的一个或二个结果缺失,将分母 L 减 1。

如果实验室/样品成对结果中二个结果都缺失,分母 $(L - 1)$ 需减 1。

C.4 科克伦检验 (Cochran's Test)

对于一组 n 个相互独立的平方和(基于各自自由度 ν),其中最大平方和 SS_k 的相符性可以由公式(C.11)检验:

$$\text{科克伦统计值} = SS_k / \sum_{i=1}^n SS_i \quad \dots\dots\dots (C.11)$$

如果计算所得比值超出表 E.3 中给出临界值,则所检验的平方和 SS_k 明显大于其他各平方和的概率为 99%。如果以均方(方差估计)代替平方和,则其检验比值是相同的。示例中 SS_i 包括 e_{ij}^2 (重复结果个数为二时)和 d_j^2 [(公式(C.7))].

C.5 霍金斯检验(Hawkins' test)

通过将一组数据中的极端值和总体均值的偏差与这些数据所有偏差的平方和的平方根相比较,可检验该组数据的极端值是否是离群值。此检验通过构建比例实现。通过将独立平方和引入计算,可提供更多关于变异性的信息。以上基于自由度 ν ,并与所考察数据具有相同的总体方差。表 C.3 给出了对单个样品进行霍金斯检验所需要的值。

表 C.3 对单个样品进行霍金斯检验需要的值

项目	样品			
	1	2	<i>j</i>	<i>S</i>
单元数	n_1	n_2	n_j	n_s
样品平均值	m_1'	m_2'	m_j'	m_s'
平方和	SS_1	SS_2	SS_j	SS_s

表中:

n_j —— *j* 样品包含至少一个结果的单元数;

m_j' —— *j* 样品的均值;

SS_j —— 样品均值 m_j 与单元均值(a_{ij}/n_{ij})差的平方和,按公式(C.12)计算:

$$SS_j = \sum_{i=1}^{n_j} \left(\frac{a_{ij}}{n_{ij}} - m_j' \right)^2 \quad \dots\dots\dots (C.12)$$

其中:

$$m_j' = \frac{1}{n_j} \sum_{i=1}^{n_j} \frac{a_{ij}}{n_{ij}}$$

霍金斯检验具体步骤如下:

- a) 确定具有最大的极端绝对差值 $|m_k' - a_{ik}/n_{ik}|$ 的样品 *k* 及单元均值 a_{ik}/n_{ik} ,该单元为待进行离群值检验的对象,其值可能过大或过小;
- b) 按公式(C.13)计算总差值平方和 SS :

$$SS = \sum_{j=1}^s SS_j \quad \dots\dots\dots (C.13)$$

- c) 按公式(C.14)计算霍金斯检验比值 B^* :

$$B^* = \frac{|m_k' - a_{ik}/n_{ik}|}{\sqrt{SS}} \quad \dots\dots\dots (C.14)$$

- d) 对 $n = n_k$ 和额外自由度 ν ,比较待检验比值 B^* 与表 E.4 给出的临界值,其中 ν 按公式(C.15)计算:

$$\nu = \sum_{j=1}^s (n_j - 1), j \neq k \quad \dots\dots\dots (C.15)$$

- e) 如果 B^* 大于临界值,则舍弃所考察单元(*k* 样品,*i* 实验室)的结果,再修正相应的 n_k 、 m_k 和 SS_k 值,并从步骤 a)开始重复以上步骤。

注: 理论上,霍金斯检验适用于一个样品中只有一个界外实验室情况下的检验。按照与样品均值偏差从大到小的

订购号: 0100211217097208 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 购买单位: 北京中培质联

顺序,对单一离群值进行重复检验的应用技术,意味着表 E.4 中临界值不完全对应于 1% 显著性水平。然而,霍金斯证实,如果 $n \geq 5$, 并且总自由度 $(n + \nu)$ 大于 20, 则可忽略此效应; 如, 掩蔽效应(一个离群值遮盖另一个离群值)和清除效应(舍弃一个离群值导致其他离群值的舍弃)。

当此检验运用到所有样品的实验室均值, 表 C.3 将简化为单列。此情况下:

n 为实验室数 = L ;

m 总均值 = T/N , 其中 N 是数据中结果总数;

SS_j 为实验室均值与总均值的差值的平方和, 按公式(C.16)计算:

$$SS = \sum_{i=1}^L \left(\frac{h_i}{n_i} - m \right)^2 \quad \dots\dots\dots (C.16)$$

式中:

n_i —— i 实验室的结果数。

因此在此检验步骤中, 识别实验室均值 h_i/n_i 与总均值 m 之差最大者, 按公式(C.17) 计算其相应的检验比值 B^* :

$$B^* = \frac{|m - h_i/n_i|}{\sqrt{SS}} \quad \dots\dots\dots (C.17)$$

如上文所述, 将其与表 E.4 中的所对应的临界值进行比较, 此时额外自由度 $\nu = 0$ 。如果舍弃一个实验室, 相应地调整 n 、 m 和 SS 值, 并重复进行计算。

C.6 方差比检验(F 检验)

将基于自由度 ν_1 对应的方差估计 V_1 与基于自由度 ν_2 对应第二个方差估计 V_2 进行比较, 并按公式(C.18)计算出比值 F :

$$F = V_1/V_2 \quad \dots\dots\dots (C.18)$$

如果该比值大于表 E.6~表 E.9 中相应的临界值, 其中 V_1 对应分子(较大的方差估计), V_2 对应分母, 那么在所选择的显著性水平条件下, $V_1 > V_2$ 。

附录 D

(规范性)

同时确定数据中多个离群值的 GESD 技术

D.1 背景

普通离群值检验技术,如迪克逊(Dixon)检验、格拉布斯(Grubbs)检验等,需要预先对数据进行检查,以确定潜在离群值数量及其在数据中的位置(大或小)。如果存在多个离群值,依赖这些离群值的大小,检验统计量可能错误地偏小,以致无法检出存在的离群值。这种现象称为“离群值掩蔽”现象。

Rosner 提出一种名为“广义极值平均偏差(GESD)多离群值法”的技术,可有效确定多个离群值,且无须预先检查数据集确定离群值的数量与位置,此外,当存在多个离群值时可避免掩蔽。1993 年美国质量控制协会严格检验了此方法与其他四种常用技术的比较,并发文推荐 GESD 为所评估的最有效技术。

D.2 应用 GESD 技术确定实验室间研究数据的离群值

D.2.1 以下介绍应用 GESD 技术在 1% 显著性水平下确认实验室间研究数据中的离群值。依次检查参与实验室间研究的各个实验室所报告的每个样品重复性结果的差与和。此方法应用于最少 6 个实验室参与的实验室间研究数据。以下将使用 8 个实验室、2 个样品(1 号、2 号)的数据作为示例,对本方法作简要叙述。在实际实验室间研究,往往多于 2 个样品。为了简化,示例只选用 2 个样品。

D.2.2 使用每个样品的所有报告数据计算算术均值,见表 D.1。

表 D.1 样品报告结果与均值

实验室	重复	1 号样品	2 号样品
L1	1	98.39	129.70
	2	98.93	131.55
L2	1	97.90	84.07
	2	97.91	82.19
L3	1	97.14	未报告
	2	96.14	50.84
L4	1	98.15	83.64
	2	97.91	77.69
L5	1	98.41	87.34
	2	97.78	87.30
L6	1	97.84	86.23
	2	97.95	85.45
L7	1	97.45	78.26
	2	97.92	77.32
L8	1	97.68	85.47
	2	91.53	81.01
均值		97.44	87.20

D.2.3 确定待检验的离群值个数最大值。指定该值为 n_0 。

对于 8~12 个参与实验室,设 $n_0=2$ 。对于多于 12 个参与实验室,设 n_0 值为小于参加实验室数量 10%或 20%的值。对于少于 8 个参与单位,设 $n_0=1$ 。当 $n_0=1$ 时,此方法等价于格拉布斯离群值检验。示例数据设定 $n_0=2$ 。

D.2.4 按照 5.2 中步骤 b) 建立差值数据集。

示例报告结果中 1 号样品和 2 号样品的重复数据差值见表 D.2。

表 D.2 重复结果差值

实验室	重复结果差值	
	1 号样品	2 号样品
L1	0.54	1.85
L2	0.01	-1.88
L3	-1.00	未报告
L4	-0.24	-5.95
L5	-0.63	-0.04
L6	0.11	-0.78
L7	0.47	-0.94
L8	-6.15	-4.46
均值	-0.86	-1.74
标准差	2.20	2.66

D.2.5 设定当前循环数为 1。

D.2.6 计算每个样品的所有差值(单元)的均值与标准差,见表 D.2。

之后,计算循环中每个样品差值的 τ 值(= | 偏差 - 均值 | / 标准差),见表 D.3。

对于每个样品,确定最大 τ 值对应的差值。示例中,1 号样品的最大 τ 值为 2.40,相应差值为 -6.15。2 号样品的最大 τ 值为 1.58,相应差值为 -5.95。最大 τ 值与其相应差值以下划线标示。

表 D.3 差值与对应 τ 值(循环 1)

实验室	1 号样品		2 号样品	
	差值	τ 值	差值	τ 值
L1	0.54	0.64	1.85	1.35
L2	0.01	0.4	-1.88	0.05
L3	-1	0.06	未报告	—
L4	-0.24	0.28	<u>-5.95</u>	<u>1.58</u>
L5	-0.63	0.11	-0.04	0.64
L6	0.11	0.44	-0.78	0.36
L7	0.47	0.6	-0.94	0.30
L8	<u>-6.15</u>	<u>2.4</u>	-4.47	1.02

D.2.7 对于每个样品,移除循环 1 中最大 τ 值相应的差值,见表 D.4。循环指数增加 1,重复 D.2.6 至循

环指数 = n_0 ; 对于本示例, $n_0 = 2$, 见表 D.5。

表 D.4 剔除最大差值后重复结果差值

实验室	重复结果差值	
	1号样品	2号样品
L1	0.54	1.85
L2	0.01	-1.87
L3	-1.00	未报告
L4	-0.24	—
L5	-0.63	-0.03
L6	0.11	-0.78
L7	0.46	-0.94
L8	—	-4.47
均值	-0.11	-1.04
标准差	0.56	2.09

表 D.5 剔除最大差值后差值与对应 τ 值(循环 2)

实验室	1号样品		2号样品	
	差值	τ 值	差值	τ 值
L1	0.54	1.15	1.85	1.38
L2	0.01	0.21	-1.87	0.40
L3	-1.00	1.59	未报告	—
L4	-0.24	0.24	移除	—
L5	-0.63	0.93	-0.03	0.48
L6	0.11	0.39	-0.78	0.12
L7	0.46	1.01	-0.94	0.05
L8	移除	—	-4.47	1.64

D.2.8 待完成 D.2.7 后, 自循环 n_0 (此例中 $n_0 = 2$), 反向进行(即: 循环 n_0 , 循环 $n_0 - 1, \dots$), 比较循环中最大 τ 值与表 D.6 中的临界值 λ , λ 为循环数与循环 1 差值总数 N 所对应的特定值。

当最大 τ 值首次超过临界值 λ 时停止。循环中最大 τ 值对应差值, 及所有之前循环(至循环 1)中最大 τ 值对应差值可认为是离群值。差值检验结果见表 D.7。

对于第一组差值, 自循环 $n_0 = 2$ 开始, 循环 2 中最大 τ 值为 1.59, 小于本循环临界值 λ (2.14)。继而, 检验循环 $(n_0 - 1) = 1$ 。对于循环 1, 最大 τ 值为 2.40, 大于本循环临界值 λ (2.27)。因此, 差值“-6.15”确认为离群值。

同理, 对于第二组差值, 自循环 $n_0 = 2$ 开始, 循环 2 中最大 τ 值为 1.64, 小于本循环临界值 λ (1.97)。继而, 检验循环 $(n_0 - 1) = 1$ 。对于循环 1, 最大 τ 值为 1.58, 小于本循环临界值 λ (2.14)。因此, 第二组差值无离群值。

表 D.6 在 1%显著性水平下的 λ 临界值

n_0	N	循环										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		临界值	临界值	临界值	临界值	临界值	临界值	临界值	临界值	临界值	临界值	临界值
1	6	1.97	1.76									
1	7	2.14	1.97									
2	8	2.27	2.14	1.97								
2	9	2.39	2.27	2.14								
2	10	2.48	2.39	2.27								
2	11	2.56	2.48	2.39								
2	12	2.64	2.56	2.48								
3	13	2.70	2.64	2.56	2.48							
3	14	2.76	2.70	2.64	2.56							
3	15	2.81	2.76	2.70	2.64							
3	16	2.85	2.81	2.76	2.70							
3	17	2.89	2.85	2.81	2.76							
4	18	2.93	2.89	2.85	2.81	2.76						
4	19	2.97	2.93	2.89	2.85	2.81						
4	20	3.00	2.97	2.93	2.89	2.85						
4	21	3.03	3.00	2.97	2.93	2.89						
4	22	3.06	3.03	3.00	2.97	2.93						
5	23	3.09	3.06	3.03	3.00	2.97	2.93					
5	24	3.11	3.09	3.06	3.03	3.00	2.97					
5	25	3.14	3.11	3.09	3.06	3.03	3.00					
5	26	3.16	3.14	3.11	3.09	3.06	3.03					
6	27	3.18	3.16	3.14	3.11	3.09	3.06					
6	28	3.20	3.18	3.16	3.14	3.11	3.09	3.06				
6	29	3.22	3.20	3.18	3.16	3.14	3.11	3.09				
6	30	3.24	3.22	3.20	3.18	3.16	3.14	3.11				
6	31	3.25	3.24	3.22	3.20	3.18	3.16	3.14				
6	32	3.27	3.25	3.24	3.22	3.20	3.18	3.16				
7	33	3.29	3.27	3.25	3.24	3.22	3.20	3.18	3.16			
7	34	3.30	3.29	3.27	3.25	3.24	3.22	3.20	3.18			
7	35	3.32	3.30	3.29	3.27	3.25	3.24	3.22	3.20			
7	36	3.33	3.32	3.30	3.29	3.27	3.25	3.24	3.22			
7	37	3.34	3.33	3.32	3.30	3.29	3.27	3.25	3.24			
8	38	3.36	3.34	3.33	3.32	3.30	3.29	3.27	3.25	3.24		

表 D.6 在 1%显著性水平下的 λ 临界值 (续)

n_0	N	循环										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		临界值	临界值	临界值	临界值	临界值	临界值	临界值	临界值	临界值	临界值	临界值
8	39	3.37	3.36	3.34	3.33	3.32	3.30	3.29	3.27	3.25		
8	40	3.38	3.37	3.36	3.34	3.33	3.32	3.30	3.29	3.27		
8	41	3.39	3.38	3.37	3.36	3.34	3.33	3.32	3.30	3.29		
8	42	3.40	3.39	3.38	3.37	3.36	3.34	3.33	3.32	3.30		
9	43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.37	3.36	3.34	3.33	3.32	3.30	
9	44	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.37	3.36	3.34	3.33	3.32	
9	45	3.44	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.37	3.36	3.34	3.33	
9	46	3.45	3.44	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.37	3.36	3.34	
9	47	3.46	3.45	3.44	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.37	3.36	
10	48	3.46	3.46	3.45	3.44	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.37	3.36
10	49	3.47	3.46	3.46	3.45	3.44	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.37
10	50	3.48	3.47	3.46	3.46	3.45	3.44	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38

表 D.7 差值检验结果

实验室	循环 1				循环 2			
	1 号样品		2 号样品		1 号样品		2 号样品	
	差值	τ 值	差值	τ 值	差值	τ 值	差值	τ 值
L1	0.54	0.64	1.85	1.35	0.54	1.15	1.85	1.38
L2	0.01	0.40	-1.87	0.05	0.01	0.21	-1.87	0.40
L3	-1.00	0.06	未报告	—	-1.00	1.59	未报告	—
L4	-0.24	0.28	<u>-5.95</u>	<u>1.58</u>	-0.24	0.24	移除	—
L5	-0.63	0.11	-0.03	0.64	-0.63	0.93	-0.03	0.48
L6	0.11	0.44	-0.78	0.36	0.11	0.39	-0.78	0.12
L7	0.46	0.60	-0.94	0.30	0.46	1.01	-0.94	0.05
L8	<u>-6.15</u>	<u>2.40</u>	-4.47	1.02	移除	—	-4.47	1.64

D.2.9 按 5.2 的步骤 d) 和步骤 e), 对于每个样品, 检验与已确定为离群值的差值相关的报告结果。判定距 D.2.2 所计算样品均值较远的结果为离群值。之后, 在进行 D.2.11 前, 以重复结果中另一个报告结果, 替换离群值。

在此示例中, 判定 1 号样品中“-6.15”为离群差值。该差值对应的两个报告结果来自 8 号实验室, 分别为“97.68”与“91.53”。按 5.2 步骤 a) 计算得所有 1 号样品结果均值为“97.44”。因此, “91.53”是离“97.44”较远的的数据, 移除该值并以另一个结果“97.68”代替。

D.2.10 赋值依 5.2, 对只报告一个结果的实验室, 在进行 D.2.11 前, 将单独报告结果赋予缺失重复结

果。对此示例,因为 2 号样品中 3 号实验室未报告重复结果 1,以 3 号实验室的重复结果 2“50.84”对其赋值。

D.2.11 使用 D.2.9 和 D.2.10 得到的数据,按 5.2 步骤 f)创建加和数据集,见表 D.8(斜体标示替换值)。

表 D.8 重复结果加和

实验室	重复	1 号样品	2 号样品
L1	1	98.39	129.70
	2	98.93	131.55
L2	1	97.90	84.07
	2	97.91	82.19
L3	1	97.14	50.84
	2	96.14	50.84
L4	1	98.15	83.64
	2	97.91	77.69
L5	1	98.41	87.34
	2	97.78	87.30
L6	1	97.84	86.23
	2	97.95	85.45
L7	1	97.45	78.26
	2	97.92	77.32
L8	1	97.68	85.47
	2	97.68	81.01
均值		97.82	84.93

D.2.12 重复步骤 D.2.5 与 D.2.6,以加和数据代替差值数据检验结果,见表 D.9。

表 D.9 加和检验结果

实验室	循环 1				循环 2			
	1 号样品		2 号样品		1 号样品		2 号样品	
	加和	τ 值	加和	τ 值	加和	τ 值	加和	τ 值
L1	197.31	1.46	<u>261.25</u>	<u>2.09</u>	<u>197.31</u>	<u>2.00</u>	移除	—
L2	195.82	0.15	166.26	0.08	195.82	0.25	166.26	0.38
L3	<u>193.28</u>	<u>2.08</u>	101.68	1.56	移除	—	<u>101.68</u>	<u>2.20</u>
L4	196.06	0.36	161.33	0.20	196.06	0.11	161.33	0.18
L5	196.19	0.48	174.64	0.11	196.19	0.31	174.64	0.71
L6	195.79	0.13	171.68	0.04	195.79	0.30	171.68	0.59
L7	195.37	0.24	155.58	0.33	195.37	0.93	155.58	0.05
L8	195.36	0.25	166.48	0.08	195.36	0.94	166.48	0.39

对于 1 号样品加和值,自循环 $n_0=2$ 开始,循环 2 中最大 τ 值为 2.00,小于该循环临界值 $\lambda(2.14)$ 。继而,检验循环 $(n_0-1)=1$ 。对于循环 1,最大 τ 值为 2.08,小于该循环临界值 $\lambda(2.27)$ 。因此,1 号样品无离群加和值。

同理,对于 2 号样品加和值,自循环 2 开始,循环 2 中最大 τ 值为 2.20,大于该循环临界值 $\lambda(2.14)$ 。由于这是加和值首次超出临界值,比较停止于循环 2。循环 2 最大 τ 值对应加和值“101.68”与循环 1 中最大 τ 值对应加和值“261.25”都判定为离群值。

D.2.13 按下述步骤建立所需数据集:

- 舍弃加和确定为离群值的所有结果;
- 对于未确定为离群值的加和,仅保留报告的且可接受结果留作分析。

在此示例中,对于 2 号样品,循环 2 中界外加和“101.68”来自 3 号实验室。舍弃 3 号实验室报告的单个结果。循环 1 中界外加和值“261.25”对应于 1 号实验室。舍弃所报告的两个数据。对于 1 号样品,8 号实验室中重复结果 2 已于 D.2.10 舍弃。GESD 预筛数据结果见表 D.10。

表 D.10 GESD 预筛结果

实验室	重复	1 号样品	2 号样品	1 号样品	2 号样品
L1	1	98.39	129.70	98.39	舍弃
	2	98.93	131.55	98.93	舍弃
L2	1	97.90	84.07	97.90	84.07
	2	97.91	82.19	97.91	82.19
L3	1	97.14	未报告	97.14	未报告
	2	96.14	50.84	96.14	舍弃
L4	1	98.15	83.64	98.15	83.64
	2	97.91	77.69	97.91	77.69
L5	1	98.41	87.34	98.41	87.34
	2	97.78	87.30	97.78	87.30
L6	1	97.84	86.23	97.84	86.23
	2	97.95	85.45	97.95	85.45
L7	1	97.45	78.26	97.45	78.26
	2	97.92	77.32	97.92	77.32
L8	1	97.68	85.47	97.68	85.47
	2	91.53	81.01	舍弃	81.01

附录 E

(规范性)

溴值实验室间研究测定结果举例和统计表

E.1 溴值实验室间研究数据

由 9 个实验室,对 8 个样品进行的实验室间研究得到的溴值数据列于表 E.1。

表 E.1 低沸点样品溴值实验室间研究结果

实验室	样品							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	1.9	64.5	0.80	3.7	11.0	46.1	114.8	1.2
	2.1	65.5	0.78	3.8	11.1	46.5	114.2	1.2
B	1.7	65.4	0.69	3.7	11.1	50.3	114.5	1.2
	1.8	66.0	0.72	3.7	11.0	49.9	114.3	1.2
C	1.8	63.5	0.76	3.5	10.4	48.5	112.4	1.3
	1.8	63.8	0.76	3.5	10.5	48.2	112.7	1.3
D	4.1	63.6	0.80	4.0	10.8	49.6	108.8	1.0
	4.0	63.9	0.80	3.9	10.8	49.9	108.2	1.1
E	2.1	63.9	0.83	3.7	10.9	47.4	115.6	1.3
	1.8	63.7	0.83	3.7	11.1	47.6	115.1	1.4
F	1.8	70.7	0.72	3.4	11.5	49.1	121.0	1.4
	1.7	69.7	0.64	3.6	11.2	47.9	117.9	1.4
G	1.9	63.8	0.77	3.5	10.6	46.1	114.1	1.1
	2.2	63.6	0.59	3.5	10.6	45.5	112.8	0.93
H	2.0	66.5	0.78	3.2	10.7	49.6	114.8	1.1
	1.8	65.5	0.71	3.5	10.7	48.5	114.5	1.0
J	2.1	68.2	0.81	4.0	11.1	49.1	115.7	1.4
	2.1	65.3	0.81	3.7	11.1	47.9	113.9	1.4

E.2 变换后的溴值数据

变换后的数据列于表 E.2,其中立方根值修约至小数点后第三位。

表 E.2 低沸点样品溴值变换后数据(立方根)

实验室	样品							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	1.239	4.010	0.928	1.547	2.224	3.586	4.860	1.063
	1.281	4.031	0.921	1.560	2.231	3.596	4.852	1.063
B	1.193	4.029	0.884	1.547	2.231	3.691	4.856	1.063
	1.216	4.041	0.896	1.547	2.224	3.682	4.853	1.063
C	1.216	3.990	0.913	1.518	2.183	3.647	4.826	1.091
	1.216	3.996	0.913	1.518	2.190	3.639	4.830	1.091
D	1.601	3.992	0.928	1.587	2.210	3.674	4.774	1.000
	1.587	3.998	0.928	1.574	2.210	3.682	4.765	1.032
E	1.281	3.998	0.940	1.547	2.217	3.619	4.871	1.091
	1.216	3.994	0.940	1.547	2.231	3.624	4.864	1.119
F	1.216	4.135	0.896	1.504	2.257	3.662	4.946	1.119
	1.193	4.115	0.862	1.533	2.237	3.632	4.903	1.119
G	1.239	3.996	0.917	1.518	2.197	3.586	4.850	1.032
	1.301	3.992	0.839	1.518	2.197	3.570	4.832	0.976
H	1.260	4.051	0.921	1.474	2.204	3.674	4.860	1.032
	1.216	4.031	0.892	1.518	2.204	3.647	4.856	1.000
J	1.281	4.086	0.932	1.587	2.231	3.662	4.873	1.119
	1.281	4.027	0.932	1.547	2.231	3.632	4.847	1.119

E.3 科克伦检验临界值

方差估计量 n_r 与自由度 ν 下科克伦检验 1% 临界值见表 E.3。

表 E.3 方差估计量 n_r 与自由度 ν , 科克伦检验 1% 临界值

n_r	自由度 ν									
	1	2	3	4	5	10	15	20	30	50
3	0.993 3	0.942 3	0.883 1	0.833 5	0.793 3	0.674 3	0.614 5	0.577 5	0.532 7	0.487 2
4	0.967 6	0.864 3	0.781 4	0.721 2	0.676 1	0.553 6	0.496 4	0.462 0	0.421 3	0.380 8
5	0.927 9	0.788 5	0.695 7	0.632 9	0.587 5	0.469 7	0.416 8	0.385 5	0.348 9	0.313 1
6	0.882 8	0.721 8	0.625 8	0.563 5	0.519 5	0.408 4	0.359 7	0.331 2	0.298 2	0.266 1
7	0.837 6	0.664 4	0.568 5	0.508 0	0.465 9	0.361 6	0.316 7	0.290 7	0.260 6	0.231 6
8	0.794 5	0.615 2	0.520 9	0.462 7	0.422 7	0.324 8	0.283 2	0.259 2	0.231 6	0.205 2
9	0.754 4	0.572 7	0.481 0	0.425 1	0.387 0	0.295 0	0.256 3	0.234 0	0.208 6	0.184 2
10	0.717 5	0.535 8	0.446 9	0.393 4	0.357 2	0.270 4	0.234 2	0.213 5	0.189 8	0.167 3
11	0.683 7	0.503 6	0.417 5	0.366 3	0.331 8	0.249 7	0.215 7	0.196 3	0.174 2	0.153 2
12	0.652 8	0.475 1	0.391 9	0.342 8	0.309 9	0.232 1	0.200 0	0.181 8	0.161 1	0.141 4

表 E.3 方差估计量 n_r 与自由度 ν , 科克伦检验 1% 临界值 (续)

n_r	自由度 ν									
	1	2	3	4	5	10	15	20	30	50
13	0.624 5	0.449 8	0.369 5	0.322 3	0.290 9	0.216 9	0.186 5	0.169 3	0.149 8	0.131 3
14	0.598 5	0.427 2	0.349 5	0.304 3	0.274 1	0.203 6	0.174 8	0.158 5	0.140 0	0.122 6
15	0.574 7	0.406 9	0.331 8	0.288 2	0.259 3	0.191 9	0.164 5	0.149 0	0.131 5	0.115 0
20	0.479 9	0.329 7	0.265 4	0.228 8	0.204 8	0.149 6	0.127 4	0.115 0	0.101 0	0.087 9
25	0.413 0	0.278 2	0.222 0	0.190 4	0.169 9	0.123 0	0.104 3	0.093 9	0.082 2	0.071 3
30	0.363 2	0.241 2	0.191 4	0.163 5	0.145 5	0.104 6	0.088 5	0.079 4	0.069 4	0.060 0
35	0.324 7	0.213 4	0.168 5	0.143 5	0.127 4	0.091 2	0.076 9	0.069 0	0.060 1	0.051 9
40	0.294 0	0.191 6	0.150 7	0.128 1	0.113 6	0.080 9	0.068 1	0.061 0	0.053 1	0.045 7
45	0.269 0	0.174 0	0.136 4	0.115 8	0.102 5	0.072 7	0.061 1	0.054 7	0.047 5	0.040 9
50	0.248 1	0.159 6	0.124 8	0.105 7	0.093 5	0.066 1	0.055 5	0.049 6	0.043 1	0.037 0
60	0.215 1	0.137 1	0.106 8	0.090 2	0.079 6	0.056 1	0.046 9	0.041 9	0.036 3	0.031 1
70	0.190 3	0.120 4	0.093 5	0.078 8	0.069 5	0.048 7	0.040 7	0.036 3	0.031 4	0.026 9
80	0.170 9	0.107 5	0.083 2	0.070 1	0.061 7	0.043 1	0.036 0	0.032 0	0.027 7	0.023 6
90	0.155 3	0.097 2	0.075 1	0.063 1	0.055 5	0.038 7	0.032 2	0.028 7	0.024 8	0.021 1
100	0.142 4	0.088 8	0.068 5	0.057 5	0.050 5	0.035 1	0.029 2	0.026 0	0.022 4	0.019 1

注: 这些值是由 Bonferroni 不等式得到的略守恒的计算值, 如上限分布的 $0.01/n$ 分位数。如果需要取 n 轴的中间值, 则可由此表所列值倒数的线型内插法得到。如果需要取 ν 轴的中间值, 则可由此表所列倒数的二阶内插法得到。

E.4 霍金斯检验临界值

对 $n_R = 3 \sim 50, \nu = 0 \sim 200$, 霍金斯检验 1% 临界值见表 E.4。

表 E.4 $n_R = 3 \sim 50, \nu = 0 \sim 200$, 霍金斯检验 1% 临界值

n_R	自由度 ν											
	0	5	10	15	20	30	40	50	70	100	150	200
3	0.816 5	0.724 0	0.610 0	0.532 8	0.478 1	0.404 9	0.357 4	0.323 3	0.276 9	0.234 0	0.192 6	0.167 4
4	0.863 9	0.750 5	0.640 5	0.564 4	0.509 4	0.434 5	0.385 0	0.349 2	0.300 0	0.254 1	0.209 6	0.182 4
5	0.881 8	0.757 3	0.653 0	0.579 6	0.525 8	0.451 0	0.401 2	0.364 7	0.314 2	0.266 8	0.220 4	0.192 0
6	0.882 3	0.755 4	0.657 1	0.586 9	0.534 7	0.461 2	0.411 5	0.374 9	0.323 8	0.275 5	0.228 0	0.198 8
7	0.873 3	0.749 3	0.656 7	0.589 8	0.539 4	0.467 6	0.418 4	0.381 9	0.330 7	0.281 9	0.233 7	0.203 9
8	0.859 6	0.740 9	0.653 8	0.590 1	0.541 5	0.471 5	0.423 1	0.386 9	0.335 8	0.286 8	0.238 1	0.207 9
9	0.843 9	0.731 4	0.649 3	0.588 6	0.541 8	0.473 8	0.426 2	0.390 5	0.339 6	0.290 6	0.241 6	0.211 2
10	0.827 4	0.721 3	0.643 9	0.586 1	0.541 1	0.475 0	0.428 3	0.393 0	0.342 6	0.293 6	0.244 5	0.213 9
11	0.810 8	0.711 1	0.638 0	0.582 8	0.539 4	0.475 3	0.429 5	0.394 8	0.344 8	0.296 1	0.246 9	0.216 2
12	0.794 7	0.701 0	0.631 8	0.579 0	0.537 3	0.475 0	0.430 2	0.396 0	0.346 6	0.298 1	0.248 9	0.218 1
13	0.779 1	0.691 0	0.625 4	0.574 9	0.534 7	0.474 2	0.430 4	0.396 8	0.347 9	0.299 7	0.250 7	0.219 8

表 E.4 $n_R = 3 \sim 50, \nu = 0 \sim 200$, 霍金斯检验 1% 临界值 (续)

n_R	自由度 ν											
	0	5	10	15	20	30	40	50	70	100	150	200
14	0.764 2	0.681 2	0.618 9	0.570 6	0.531 9	0.473 1	0.430 2	0.397 2	0.348 9	0.301 1	0.252 1	0.221 2
15	0.750 0	0.671 7	0.612 5	0.566 2	0.528 8	0.471 7	0.429 8	0.397 3	0.349 6	0.302 1	0.253 4	0.222 5
16	0.736 4	0.662 5	0.606 1	0.561 7	0.525 6	0.470 1	0.429 1	0.397 2	0.350 1	0.303 0	0.254 4	0.223 6
17	0.723 5	0.653 5	0.599 8	0.557 1	0.522 3	0.468 3	0.428 2	0.396 8	0.350 4	0.303 7	0.255 4	0.224 6
18	0.711 2	0.644 9	0.593 6	0.552 6	0.518 9	0.466 5	0.427 2	0.396 4	0.350 5	0.304 3	0.256 2	0.225 4
19	0.699 6	0.636 5	0.587 6	0.548 0	0.515 5	0.464 5	0.426 0	0.395 8	0.350 6	0.304 7	0.256 9	0.226 2
20	0.688 4	0.628 6	0.581 6	0.543 6	0.512 0	0.462 4	0.424 8	0.395 1	0.350 5	0.305 1	0.257 5	0.226 9
21	0.677 8	0.620 9	0.575 8	0.539 2	0.508 6	0.460 3	0.423 5	0.394 2	0.350 3	0.305 3	0.258 0	0.227 5
22	0.667 7	0.613 4	0.570 2	0.534 8	0.505 2	0.458 1	0.422 1	0.393 4	0.350 0	0.305 5	0.258 4	0.228 0
23	0.658 1	0.606 2	0.564 7	0.530 5	0.501 8	0.455 9	0.420 6	0.392 4	0.349 6	0.305 6	0.258 8	0.228 5
24	0.648 8	0.599 3	0.559 3	0.526 3	0.498 4	0.453 7	0.419 1	0.391 4	0.349 2	0.305 6	0.259 1	0.228 9
25	0.640 0	0.592 5	0.554 0	0.522 1	0.495 1	0.451 5	0.417 6	0.390 4	0.348 8	0.305 6	0.259 4	0.229 3
26	0.631 5	0.586 1	0.549 0	0.518 0	0.491 8	0.449 2	0.416 0	0.389 3	0.348 2	0.305 4	0.259 6	0.229 6
27	0.623 4	0.579 8	0.544 0	0.514 0	0.488 5	0.447 0	0.414 5	0.388 1	0.347 7	0.305 3	0.259 7	0.229 9
28	0.615 6	0.573 7	0.539 2	0.510 1	0.485 3	0.444 7	0.412 9	0.387 0	0.347 1	0.305 1	0.259 9	0.230 2
29	0.608 1	0.567 8	0.534 5	0.506 3	0.482 1	0.442 5	0.411 3	0.385 8	0.346 4	0.304 9	0.260 0	0.230 4
30	0.600 9	0.562 1	0.529 9	0.502 5	0.479 0	0.440 3	0.409 7	0.384 6	0.345 8	0.304 7	0.260 0	0.230 6
35	0.568 6	0.536 1	0.508 6	0.484 8	0.464 1	0.429 4	0.401 6	0.378 5	0.342 1	0.303 1	0.260 0	0.231 2
40	0.541 3	0.513 6	0.489 7	0.468 8	0.450 4	0.419 1	0.393 6	0.372 2	0.338 2	0.301 0	0.259 4	0.231 4
45	0.517 9	0.493 9	0.472 8	0.454 2	0.437 7	0.409 4	0.385 9	0.366 0	0.334 0	0.298 7	0.258 6	0.231 2
50	0.497 5	0.476 4	0.457 7	0.441 0	0.426 0	0.400 2	0.378 5	0.360 0	0.329 9	0.296 2	0.257 5	0.230 8

表 E.4 给出的临界值修约到小数点后第四位, 范围 $n = 3 \sim 30, \nu = 0, 5, 15$ 和 30。其他值由公式 (E.1) 得到:

$$B^* = t \sqrt{\frac{(n-1)}{n(n+\nu-2+t^2)}} \dots\dots\dots (E.1)$$

式中:

t ——自由度为 $(n+\nu-2)$ 、 t 变量的上侧 0.005/ n 分位数(百分位点)。

如此计算所得值略有保留, 并且与真值存在的最大误差约为 0.000 2。如需求 n_R 和 ν_R 中间临界值, 则可使用表中所列值倒数的平方的二阶内插法来计算。同样, 可以使用二阶外推法来估算 $n_R = 50$ 和 $\nu_R = 200$ 以外的值。

E.5 t 临界值

t 临界值见表 E.5。

订购号: 0100211217097208 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 购买单位: 北京中培质联

表 E.5 t 临界值

自由度	双边显著性水平%						
	50	40	30	20	10	5	1
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	63.657
2	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	9.925
3	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	5.841
4	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	4.604
5	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	4.032
6	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.707
7	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	3.499
8	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	3.355
9	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	3.250
10	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	3.165
11	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	3.106
12	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	3.055
13	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	3.012
14	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.977
15	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.947
16	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.921
17	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.898
18	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.878
19	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.861
20	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.845
21	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.831
22	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.819
23	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.807
24	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.797
25	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.787
26	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.779
27	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.771
28	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.763
29	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.756
30	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.750
40	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.704
50	0.680	0.849	1.048	1.299	1.676	2.008	2.678
60	0.679	0.848	1.046	1.296	1.671	2.000	2.660
120	0.677	0.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.617
∞	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.576

E.6 F 临界值

表 E.6~表 E.9 中临界值可参考 GB/T 4086.4。

表 E.6 5%F 临界值

ν_2	ν_1															
	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	50	100	200	500	∞
3	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.70	8.66	8.62	8.58	8.55	8.54	8.53	8.53
4	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.86	5.80	5.75	5.70	5.66	5.65	5.64	5.63
5	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.62	4.56	4.50	4.44	4.41	4.39	4.37	4.37
6	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.94	3.87	3.81	3.75	3.71	3.69	3.68	3.67
7	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.51	3.44	3.38	3.32	3.27	3.25	3.24	3.23
8	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.22	3.15	3.08	3.02	2.97	2.95	2.94	2.93
9	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.01	2.94	2.86	2.80	2.76	2.73	2.72	2.71
10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.85	2.77	2.70	2.64	2.59	2.56	2.55	2.54
15	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.40	2.33	2.25	2.18	2.12	2.10	2.08	2.07
20	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.20	2.12	2.04	1.97	1.91	1.88	1.86	1.84
30	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.01	1.93	1.84	1.76	1.70	1.66	1.64	1.62
50	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.87	1.78	1.69	1.60	1.52	1.48	1.46	1.44
100	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.77	1.68	1.57	1.48	1.39	1.34	1.31	1.28
200	2.65	2.42	2.26	2.14	2.06	1.98	1.93	1.88	1.72	1.62	1.52	1.41	1.32	1.26	1.22	1.19
500	2.62	2.39	2.23	2.12	2.03	1.96	1.90	1.85	1.69	1.59	1.48	1.38	1.28	1.21	1.16	1.11
∞	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.67	1.57	1.46	1.35	1.24	1.17	1.11	1.00

表 E.7 1%F 临界值

ν_2	ν_1															
	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	50	100	200	500	∞
3	29.5	28.7	28.2	27.9	27.7	27.5	27.3	27.2	26.9	26.7	26.5	26.4	26.2	26.2	26.1	26.1
4	16.7	16.0	15.5	15.2	15.0	14.8	14.7	14.5	14.2	14.0	13.8	13.7	13.6	13.5	13.5	13.5
5	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.72	9.55	9.38	9.24	9.13	9.08	9.04	9.02
6	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.56	7.40	7.23	7.09	6.99	6.93	6.90	6.88
7	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.31	6.16	5.99	5.86	5.75	5.70	5.67	5.65
8	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.52	5.36	5.20	5.07	4.96	4.91	4.88	4.86
9	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	4.96	4.81	4.65	4.52	4.42	4.36	4.33	4.31
10	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.56	4.41	4.25	4.12	4.01	3.96	3.93	3.91
15	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.52	3.37	3.21	3.08	2.98	2.92	2.89	2.87
20	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.09	2.94	2.78	2.64	2.54	2.48	2.44	2.42
30	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.70	2.55	2.39	2.25	2.13	2.07	2.03	2.01
50	4.20	3.72	3.41	3.19	3.02	2.89	2.79	2.70	2.42	2.27	2.10	1.95	1.82	1.76	1.71	1.68
100	3.98	3.51	3.21	2.99	2.82	2.69	2.59	2.50	2.22	2.07	1.89	1.73	1.60	1.52	1.47	1.43
200	3.88	3.41	3.11	2.89	2.73	2.60	2.50	2.41	2.13	1.97	1.79	1.63	1.48	1.39	1.33	1.28
500	3.82	3.36	3.05	2.84	2.68	2.55	2.44	2.36	2.07	1.92	1.74	1.56	1.41	1.31	1.23	1.16
∞	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.04	1.88	1.70	1.52	1.36	1.25	1.15	1.00

订单号: 0100211217097208 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 购买单位: 北京中培质联

表 E.8 0.1% F 临界值

ν_2	ν_1															
	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	50	100	200	500	∞
3	141	137	135	133	132	131	130	129	127	126	125	125	124	124	124	124
4	56.2	53.4	51.7	50.5	49.7	49.0	48.5	48.0	46.8	46.1	45.4	44.9	44.5	44.3	44.1	44.0
5	33.2	31.1	29.8	28.8	28.2	27.6	27.2	26.9	25.9	25.4	24.9	24.4	24.1	23.9	23.8	23.8
6	23.7	21.9	20.8	20.0	19.5	19.0	18.7	18.4	17.6	17.1	16.7	16.3	16.0	15.9	15.8	15.8
7	18.8	17.2	16.2	15.5	15.0	14.6	14.3	14.1	13.3	12.9	12.5	12.2	11.9	11.8	11.7	11.7
8	15.8	14.4	13.5	12.9	12.4	12.0	11.8	11.5	10.8	10.5	10.1	9.80	9.57	9.46	9.39	9.34
9	13.9	12.6	11.7	11.1	10.7	10.4	10.1	9.89	9.24	8.90	8.55	8.26	8.04	7.93	7.86	7.81
10	12.6	11.3	10.5	9.92	9.52	9.20	8.96	8.75	8.13	7.80	7.47	7.19	6.98	6.87	6.81	6.76
15	9.34	8.25	7.57	7.09	6.74	6.47	6.26	6.08	5.53	5.25	4.95	4.70	4.51	4.41	4.35	4.31
20	8.10	7.10	6.46	6.02	5.69	5.44	5.24	5.08	4.56	4.29	4.01	3.77	3.58	3.48	3.42	3.38
30	7.05	6.12	5.53	5.12	4.82	4.58	4.39	4.24	3.75	3.49	3.22	2.98	2.79	2.69	2.63	2.59
50	6.34	5.46	4.90	4.51	4.22	4.00	3.82	3.67	3.20	2.95	2.68	2.44	2.24	2.14	2.07	2.03
100	5.85	5.01	4.48	4.11	3.83	3.61	3.44	3.30	2.84	2.59	2.32	2.07	1.87	1.75	1.68	1.62
200	5.64	4.81	4.29	3.92	3.65	3.43	3.26	3.12	2.67	2.42	2.15	1.90	1.68	1.55	1.46	1.39
500	5.51	4.69	4.18	3.82	3.54	3.33	3.16	3.02	2.58	2.33	2.05	1.80	1.57	1.43	1.32	1.23
∞	5.42	4.62	4.10	3.74	3.47	3.27	3.10	2.96	2.51	2.27	1.99	1.73	1.49	1.34	1.21	1.00

表 E.9 0.05% F 临界值

ν_2	ν_1															
	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	50	100	200	500	∞
3	225	218	214	211	209	208	207	206	203	201	199	198	197	197	196	196
4	80.1	76.1	73.6	71.9	70.6	69.7	68.9	68.3	66.5	65.5	64.6	63.8	63.2	62.9	62.7	62.6
5	44.4	41.5	39.7	38.5	37.6	36.9	36.4	35.9	34.6	33.9	33.1	32.5	32.1	31.8	31.7	31.6
6	30.4	28.1	26.6	25.6	24.9	24.3	23.9	23.5	22.4	21.9	21.4	20.9	20.5	20.3	20.2	20.1
7	23.5	21.4	20.2	19.3	18.7	18.2	17.8	17.5	16.5	16.0	15.5	15.1	14.7	14.6	14.5	14.4
8	19.4	17.6	16.4	15.7	15.1	14.6	14.3	14.0	13.1	12.7	12.2	11.8	11.6	11.4	11.4	11.3
9	16.8	15.1	14.1	13.3	12.8	12.4	12.1	11.8	11.0	10.6	10.2	9.80	9.53	9.40	9.32	9.26
10	15.0	13.4	12.4	11.8	11.3	10.9	10.6	10.3	9.56	9.16	8.75	8.42	8.16	8.04	7.96	7.90
15	10.8	9.48	8.66	8.10	7.68	7.36	7.11	6.91	6.27	5.93	5.58	5.29	5.06	4.94	4.87	4.83
20	9.20	8.02	7.28	6.76	6.38	6.08	5.85	5.66	5.07	4.75	4.42	4.15	3.93	3.82	3.75	3.70
30	7.90	6.82	6.14	5.66	5.31	5.04	4.82	4.65	4.10	3.80	3.48	3.22	3.00	2.89	2.82	2.78
50	7.01	6.01	5.37	4.93	4.60	4.34	4.14	3.98	3.45	3.16	2.86	2.59	2.37	2.25	2.17	2.13
100	6.43	5.47	4.87	4.44	4.13	3.89	3.70	3.54	3.03	2.75	2.44	2.18	1.95	1.82	1.74	1.67
200	6.16	5.23	4.64	4.23	3.92	3.68	3.49	3.34	2.83	2.56	2.25	1.98	1.74	1.60	1.50	1.42
500	6.01	5.09	4.51	4.10	3.80	3.56	3.36	3.21	2.72	2.45	2.14	1.87	1.61	1.46	1.34	1.24
∞	5.91	5.00	4.42	4.02	3.72	3.48	3.30	3.14	2.65	2.37	2.07	1.79	1.53	1.36	1.22	1.00

E.7 F 临界值近似公式

表 E.6~表 E.9 以外 ν_1 和 ν_2 的 F 临界值,可通过二阶内插法近似得到。

自由度 $\nu_1 > 30$ 和 $\nu_2 > 30$,显著性水平 $100(1-p)\%$ (p 为概率)相应的 F 临界值,也可用公式(E.2)

近似计算：

$$\lg(F) = \frac{A(p)}{\sqrt{b-B(p)}} - C(p) \left(\frac{1}{\nu_1} - \frac{1}{\nu_2} \right) \dots\dots\dots (E.2)$$

其中：

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\nu_1} + \frac{1}{\nu_2} \right)$$

显著性水平为 $100(1-p)\%$ 时,表 E.10 给出变换参数 $A(p)$ 、 $B(p)$ 和 $C(p)$ 的典型值。

表 E.10 公式变换参数典型值

100 (1-p)%	A(p)	B(p)	C(p)
10	1.1131	0.77	0.527
5	1.428 7	0.95	0.681
2.5	1.702 3	1.41	0.846
1	2.020 6	1.40	1.073
0.5	2.237 3	1.61	1.250
0.1	2.684 1	2.09	1.672
0.05	2.858 0	2.30	1.857

对表 E.10 未给出的 p 值,临界值 F 可由 $\lg(F)$ (表中列出或公式估算) 对 $\lg(1-p)$ 的二阶内插或外推法得到。

E.8 正态分布临界值

“标准正态偏差”情况下,单边概率 p 或双边显著性水平 $2(1-p)$ 对应的临界值 z 按公式(E.3)计算,表 E.11 给出正态分布临界值。

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \dots\dots\dots (E.3)$$

式中：

- μ —— 正态分布的均值；
- σ —— 正态分布的标准差。

表 E.11 正态分布临界值

p	0.70	0.80	0.90	0.95	0.975	0.99	0.995
z	0.524	0.842	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576
$2(1-p)$	0.60	0.40	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01

当 p 小于 0.5 时,临界值 z 对应于概率 $(1-p)$ 的负值。

附 录 F
(规范性)
关联类型及相应变换

F.1 相关类型

表 F.1 中相关形式所对应曲线于图 F.1~图 F.8 给出。在所有情况, K 可取任一正整数, “ln” 为自然对数。拟合的直线形式包括一个虚拟变量 T (见 G.1), 通过它可检验用于重复性和再现性变换的差异。

表 F.1 相关形式

相关类型	变换形式	拟合线性关系	dx/dy	备注
1. $D = K(m + B)$ $0 < (m + B)$	$y = \ln(x + B)$ “对数模型”	$\ln(D)$ $= b_0 + b_1 \ln(m + B) + \dots$ $+ b_2 T + b_3 T \ln(m + B)$ 检验: $b_1 = 1$	$(x + B)$	当 $(x + B)$ 很小时需注意, 此时数字修约变得关键
2. $D = Km^B$ $B \neq 1$	$y = x^{1-B}$ “指数模型”	$\ln(D)$ $= b_0 + b_1 \ln(m) + b_2 T$ $+ \dots + b_3 T \ln(m)$ 检验: $b_1 \neq 0$	$\frac{x^B}{(1-B)}$	拟合的直线将通过原点。通常情况下 $B = 1/2$ 或 2
3. $D = K(m + B_0)^B$ $B \neq 1$ $B_0 \neq 0$ $0 < (m + B_0)$	$y = (x + B_0)^{1-B}$ “截距指数模型”	$\ln(D)$ $= b_0 + b_1 \ln(m + B_0) + \dots$ $+ b_2 T + b_3 T \ln(m + B_0)$ 检验: $b_1 \neq 0$	$\frac{x^B}{(1-B)}$	拟合的直线将不通过原点
4. $d = K \sqrt{\frac{m}{B} \left(1 - \frac{m}{B}\right)}$ $0 \leq m \leq B$	$y = \arcsin \sqrt{\frac{x}{B}}$ “反正弦模型”	$\ln(D)$ $= b_0 + b_1 \ln[m(B - m)] + \dots$ $+ b_2 T + b_3 T \ln[m(B - m)]$ 检验: $b_1 = 1/2$	$2 \sqrt{x(B-x)}$	这种情况常常出现于以百分数报告或“评级”结果。如果 x 较小, 则变换简化成 $y = \sqrt{x}$, 即第 2 种变换的一种特殊情况
5. $D = K \frac{m}{B} \left(1 - \frac{m}{B}\right)$ $0 \leq m \leq B$	$y = \ln\left(\frac{x}{B-x}\right)$ “逻辑斯谛模型”	$\ln(D)$ $= b_0 + b_1 \ln[m(B - m)] + \dots$ $+ b_2 T + b_3 T \ln[m(B - m)]$ 检验: $b_1 = 1$	$\frac{x(B-x)}{B}$	这种情况出现于报告结果以 $0 \sim B$ 评级时。如果 x 较小, 则变换简化成 $y = \ln(x)$, 即上述第 1 种情况的一种特殊情况
6. $D = K \left(\frac{m^2 + B^2}{B}\right)$ $B > 0$	$y = \arctan \sqrt{\frac{x}{B}}$ “反正切模型”	$\ln(D) =$ $b_0 + b_1 \ln(m^2 + B^2) + \dots$ $+ b_2 T + b_3 T \ln(m^2 + B^2)$ 检验: $b_1 = 1$	$\frac{(x^2 + B^2)}{B}$	拟合的直线不通过原点, 如果 B 较小, 则变换简化成 $y = 1/x$, 即第 2 种情况的一种特殊情况

F.2 变换程序

按以下步骤,确定正确的变换形式及变换参数 B 和 B_0 。

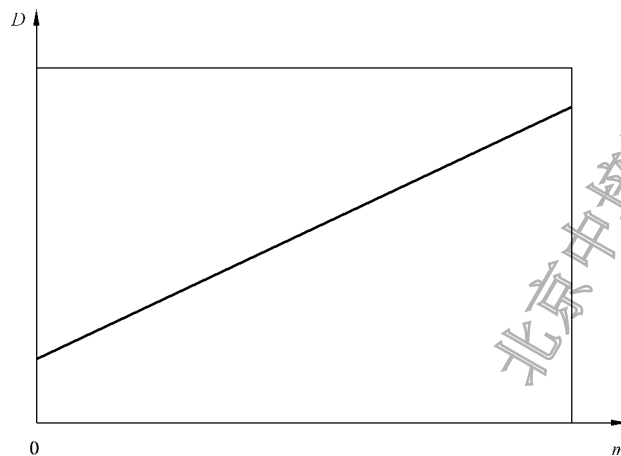
- 以实验室标准差 D 和重复标准差 d 对试样均值 m 作散点图。参考图 F.1~图 F.8,确定变换类型。
- 除指数变换(表 F.1 中的形式 2 和形式 3)之外,根据散点图估计变换参数 B 。反正弦型和逻辑斯谛型变换(分别对应表 F.1 中形式 4 和形式 5)中, B 为定义结果的评级或“评分”上限。对于对数型变换(表 F.1 中的形式 1),可从散点图所估计的截距和斜率计算 B 。同样,从反正切型变换(表 F.1 中的形式 6)的截距可计算 B 。各种形式的变换,均应确保 B 的修约为符合实验室和重复性标准差作图的有意义值。对于截距-指数型变换(表 F.1 中的形式 3),也可由散点图估计参数 B_0 。

注:对于指数-截距型变换,无法同时按 F.3 所述的线性最小二乘法技术确定 B 和 B_0 的值。而是需要非线性迭代技术,如 Nelder 和 Mead 单纯形方法,需要使用恰当的计算机软件。

- 按 G.3 计算程序,按表 F.1 对应方程拟合直线,考察待变换形式。对于所有指数型变换,系数 b_1 应显著区别于 0,并提供 B 的估计值,修约至有意义的值。如果 b_1 统计意义上并非显著不同于 1,应考虑对数变换。对反正弦变换, b_1 值与 0.5 无显著差异。同样,回归型、对数型和反正切型变换, b_1 不应显著区别于 1。

各种形式的变换,均应在 5% 显著性水平下,按表 E.1 所规定进行检验。检验失败意味着变换或参数(B 和/或 B_0)错误。同样,每种情况下,应检验系数 b_0 为 0。此检验失败,意味着变换对重复性与再现性是不同的。在一些情况下,离群值的存在会导致此差异。

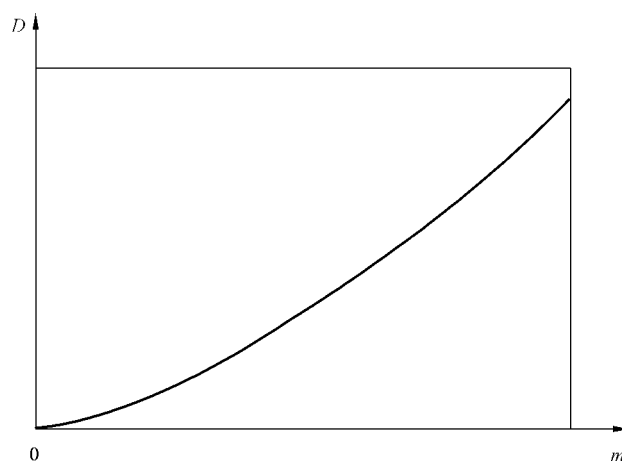
- 若应用上述 a)~c) 检验得到满意结果,则相应变换所有的结果,再计算变换结果的均值和标准差,并按 a) 项所述重新绘制散点图。这样得到一致水平的实验室标准差,及一致(但不必相同)水平的重复标准差。直观的确证得到同一水平的实验室和重复性标准差。



注 1: m 表示均值, D 表示标准差。

注 2: $D = K(m + B)$, $(m + B) > 0$ 。

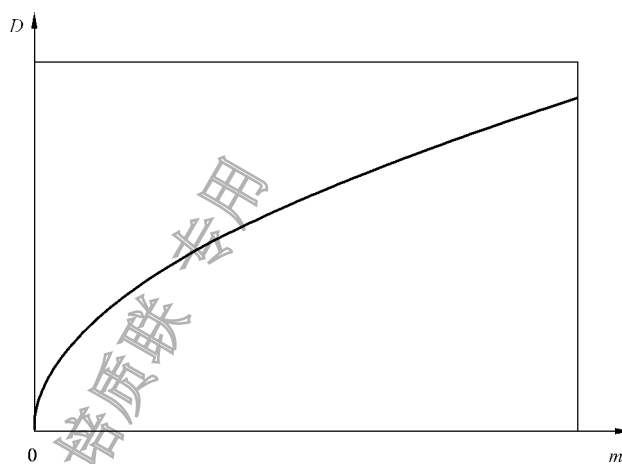
图 F.1 相关形式 1(见表 F.1 中变换类型 1)



注 1: m 表示均值, D 表示标准差。

注 2: $D = Km^B, B > 1$ 。

图 F.2 相关形式 2(见表 F.1 中变换类型 2, $B > 1$)

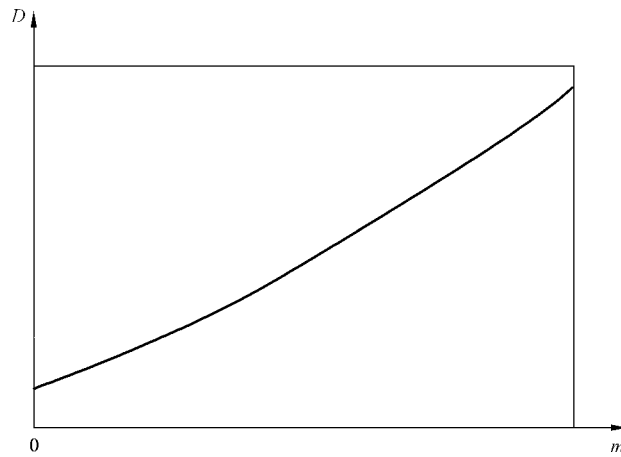


注 1: m 表示均值, D 表示标准差。

注 2: $D = Km^B, 0 < B < 1$ 。

图 F.3 相关形式 2(见表 F.1 中变换类型 2, $0 < B < 1$)

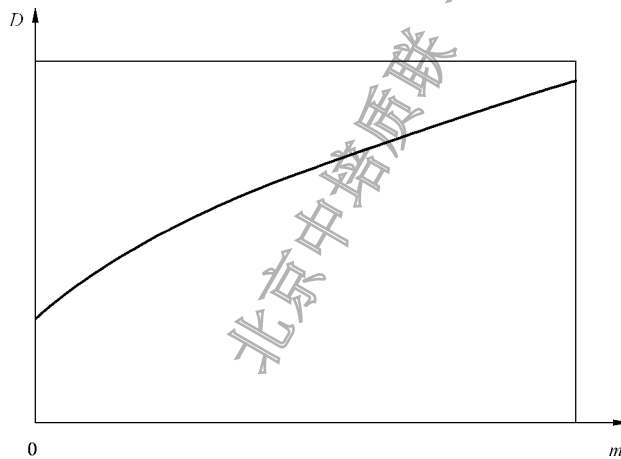
购买单位: 北京中培质联
防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067
订单号: 0100211217097208



注 1: m 表示均值, D 表示标准差。

注 2: $D = K(m + B_0)B, B > 1, B_0 \neq 0$ 。

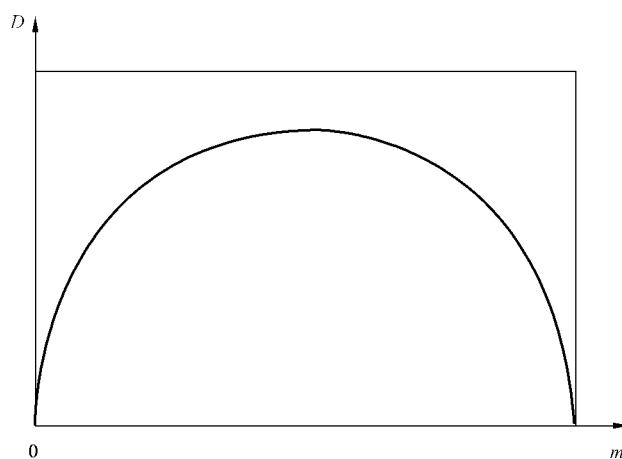
图 F.4 相关形式 3(见表 F.1 中变换类型 3, $B_0 \neq 0$)



注 1: m 表示均值, D 表示标准差。

注 2: $D = K(m + B_0)^B, 0 < B < 1, B_0 \neq 0$ 。

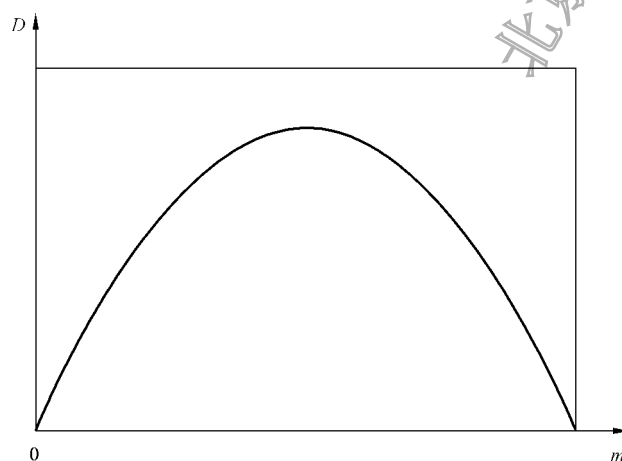
图 F.5 相关形式 3(见表 F.1 中变换类型 3, $0 < B < 1, B_0 \neq 0$)



注 1: m 表示均值, D 表示标准差。

注 2: $D = K \sqrt{\frac{m}{B} \left(1 - \frac{m}{B}\right)}$, $0 \leq m \leq B$ 。

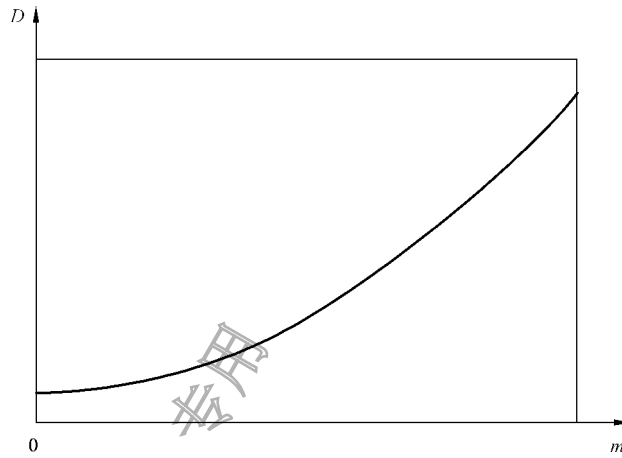
图 F.6 相关形式 4(见表 F.1 中变换类型 4)



注 1: m 表示均值, D 表示标准差。

注 2: $D = K \frac{m}{B} \left(1 - \frac{m}{B}\right)$, $0 \leq m \leq B$ 。

图 F.7 相关形式 5(见表 F.1 中变换类型 5)



注 1: m 表示均值, D 表示标准差。

注 2: $D = K \left(\frac{m^2 + B^2}{B} \right), B > 0$ 。

图 F.8 相关形式 6(见表 F.1 中变换类型 6)

附 录 G
(规范性)
加权线性回归分析

G.1 虚拟变量使用说明

当两个不同变量 Y_1 和 Y_2 , 对同一独立变量 X 绘图, 一般给出不同线性关系式, 如公式(G.1):

$$\begin{aligned} Y_1 &= b_{10} + b_{11} X \\ Y_2 &= b_{20} + b_{21} X \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (G.1)$$

式中系数 b_{ij} 由回归分析估计。为了比较两个关系式, 可定义一个虚拟变量 (T), 令:

$T = T_1$, 对应每个观测值 Y_1 为一个常数;

$T = T_2$, 对应每个观测值 Y_2 为一个常数;

$T_1 \neq T_2$ 。

令 Y 代表 Y_1 和 Y_2 的组合, 绘制一次关系式(G.2):

$$Y = b_0 + b_1 X + b_2 T + b_3 TX \quad \dots\dots\dots (G.2)$$

式中系数同前, 系数 b_i 由回归分析估算。比较公式(G.1)和公式(G.2), 可得到公式(G.3):

$$\begin{aligned} b_{10} &= b_0 + b_2 T_1 \\ b_{20} &= b_0 + b_2 T_2 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (G.3)$$

因此, 得到公式(G.4):

$$b_{10} - b_{20} = b_2 (T_1 - T_2) \quad \dots\dots\dots (G.4)$$

同理, 得到公式(G.5):

$$b_{11} - b_{21} = b_3 (T_1 - T_2) \quad \dots\dots\dots (G.5)$$

可见, 为了检验 b_{10} 和 b_{20} 的差异, 仅需检验一个非零系数 b_2 。同样, 为了检验 b_{11} 和 b_{21} 的差异, 仅需检验一个非零系数 b_3 。

T_1 与 T_2 可选择任何非零值。但是, 由于再现性是按照规格要求进行质量控制检验的基础, 加权过程应将此反应在对精密关系估计中。一个有利于再现性的“重要比值”为 2:1, 通过设定 $T_1 = 1$ 和 $T_2 = -2$ 实现, 其中 T_1 与实验室标准差相关、 T_2 与重复性标准差相关。

G.2 使用加权回归分析的推导

为了说明回归分析中拟合变量的相关精密度, 加权的使用应与拟合变量的方差成反比。

对于总体标准差 σ 的估计值变量 D , 基于自由度 $\nu(D)$, D 的方差表示为公式(G.6):

$$\text{Var}(D) = \sigma^2 / 2\nu(D) \quad \dots\dots\dots (G.6)$$

由估计值 D^2 代替 σ^2 , 这个变量的加权近似于公式(G.7):

$$w(D) = 2\nu(D) / D^2 \quad \dots\dots\dots (G.7)$$

显然, 随标准差 D 增加, 其加权减少。由此可知, 加权回归的拟合变量应为导致加权独立于拟合变量的标准差的函数, 这导致加权独立于拟合变量。

在方程 $g(D)$ 比 D 本身更合适的情况下, 方差公式变为公式(G.8):

$$\text{Var}[g(D)] = \left(\frac{\delta g}{\delta D} \right)^2 \text{Var}(D) \quad \dots\dots\dots (G.8)$$

此时, 使用自然对数函数, 得到公式(G.9):

$$\text{Var}[\ln(D)] = \frac{1}{D^2} \text{Var}(D) = \frac{1}{D^2} \frac{\sigma^2}{2\nu(D)} \quad \dots\dots\dots (G.9)$$

订购号: 0100211217097208 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 购买单位: 北京中培质联

再次,将 σ^2 以其估计值 D^2 代替,由公式(G.10)得到 $\ln(D)$ 的近似加权值:

$$w[\ln(D)] = 2\nu(D) \dots\dots\dots (G.10)$$

由于加权仅对标准差所采用数据的数量进行计算,因此,实验室标准差 D 和重复性标准差 d 的关系,应使用 $\ln(D)$ 和 $\ln(d)$ 来进行回归分析。据此所估计的关系受高比例失缺结果样品的影响较小。

实验室标准差 D 的自由度记为 $\nu(D)$,重复性标准差 D 的自由度记为 $\nu(d)$,则加权计算式表示为公式(G.11)和公式(G.12):

$$w[\ln(D)] = 2\nu(D) \dots\dots\dots (G.11)$$

$$w[\ln(d)] = 2\nu(d) \dots\dots\dots (G.12)$$

注:未加权回归相当于所有权重均为 1 的加权回归。

G.3 回归分析的计算方法

以下给出按公式(G.2)(见 F.2 注)得到的最佳拟合直线。

首先列表(见表 G.1),列出待回归分析的变量及其权重。函数 g_1 和 g_2 是按 F.2 的规定变换后,上述变量的自然对数。

表 G.1 待绘回归分析的变量及其权重

样品	标准偏差函数 g_1	样品均值函数 g_2	虚拟变量 T	$T \times g_2$	权重
1	$g_1(D_1)$	$g_2(m_1)$	1	$g_2(m_1)$	$2\nu(D_1)$
2	$g_1(D_2)$	$g_2(m_2)$	1	$g_2(m_2)$	$2\nu(D_2)$
3	$g_1(D_3)$	$g_2(m_3)$	1
...
S	$g_1(D_S)$	$g_2(m_S)$	1	$g_2(m_S)$	$2\nu(D_S)$
1	$g_1(d_1)$	$g_2(m_1)$	-2	$-2g_2(m_1)$	$2\nu(d_1)$
2	$g_1(d_2)$	$g_2(m_2)$	-2	...	$2\nu(d_2)$
3	$g_1(d_3)$	$g_2(m_3)$	-2
...
S	$g_1(d_S)$	$g_2(m_S)$	-2	$-2g_2(m_S)$	$2\nu(d_S)$
符号	y_i	x_{1i}	x_{2i}	x_{3i}	w_i

使用表 G.1 中定义的符号,拟合直线公式(G.2)表示为公式(G.13):

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 \dots\dots\dots (G.13)$$

截距 b_0 可以通过公式(G.14)的改写消除:

$$(y - \bar{y}) = b_1 (x_1 - \bar{x}_1) + b_2 (x_2 - \bar{x}_2) + b_3 (x_3 - \bar{x}_3) \dots\dots\dots (G.14)$$

其中, \bar{y} 、 \bar{x}_1 、 \bar{x}_2 、 \bar{x}_3 为加权均值,例如公式(G.15):

$$\bar{x}_2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_{2i}}{\sum_{i=1}^n w_i} \dots\dots\dots (G.15)$$

其中, n 是待绘点的数量(样品数的两倍)。

为得到方程(G.14)最小二乘法的解,需要解一组联立方程[(G.16)]:

$$\begin{aligned} a_{y1} &= a_{11}b_1 + a_{12}b_2 + a_{13}b_3 \\ a_{y2} &= a_{21}b_1 + a_{22}b_2 + a_{23}b_3 \\ a_{y3} &= a_{31}b_1 + a_{32}b_2 + a_{33}b_3 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (G.16)$$

以 a_{ij} 和 a_{yi} 元素为例,为得到加权均值,计算如下:

$$\begin{aligned} a_{22} &= \sum w_i (x_{2i} - \bar{x}_2)^2 \\ a_{23} &= \sum w_i (x_{2i} - \bar{x}_2)(x_{3i} - \bar{x}_3) \\ a_{y2} &= \sum w_i (y_i - \bar{y})(x_{2i} - \bar{x}_2) \\ a_{yy} &= \sum w_i (y_i - \bar{y})^2 \end{aligned}$$

联立方程求解 b_1 、 b_2 和 b_3 ,由变量的加权均值计算截距,如公式(G.17):

$$b_0 = \bar{y} - b_1\bar{x}_1 - b_2\bar{x}_2 - b_3\bar{x}_3 \quad \dots\dots\dots (G.17)$$

表 G.2 给出对系数 b_i 的估计值,及其统计学检验。

表 G.2 系数的估计

拟合变量	系数估计	标准误差估计	t 值
截距	b_0	e_0	t_0
试样均值	b_1	e_1	t_1
虚拟变量	b_2	e_2	t_2
虚拟变量×均值	b_3	e_3	t_3

为了完成表格,需计算测定 y 值与对于估计直线的标准差。该值为残差标准差(rsd),按公式(G.18)计算:

$$\begin{aligned} \text{rsd} &= \sqrt{\frac{1}{n-4}(a_{yy} - b_1a_{y1} - b_2a_{y2} - b_3a_{y3})} \\ \text{rsd} &= \sqrt{\frac{1}{n-4}(a_{yy} - b_1a_{y1} - b_2a_{y2} - b_3a_{y3})} \quad \dots\dots\dots (G.18) \end{aligned}$$

其中估计值的标准误差按公式(G.19)计算:

$$e_i = \text{rsd} \sqrt{c_{ii}}, i=1\sim 3$$

及

$$e_0 = \text{rsd} \sqrt{\frac{1}{n} + c_{11}\bar{x}_1^2 + c_{22}\bar{x}_2^2 + c_{33}\bar{x}_3^2 + 2c_{12}\bar{x}_1\bar{x}_2 + 2c_{13}\bar{x}_1\bar{x}_3 + 2c_{23}\bar{x}_2\bar{x}_3} \quad \dots\dots (G.19)$$

式中:

c_{ij} ——包括元素 a_{ij} 的矩阵的倒数。

t 比值为 $(b_i - K)/e_i$ 的值,其中 K 是常数,比较该值与表 E.5 中给出的 t 临界值,可以检验系数 b_i 是否与 K 不同。如果 t_i 大于在显著性水平为 5% 下自由度 $(n-4)$ 的临界值,则可认为系数不同于 K 。具体而言, t_1 代表斜率 b_1 不恰当, t_3 代表实验室与重复标准差斜率是否不同。由于对同水平样品均值的实验室标准差一般大于重复性标准差, t_2 一般代表非零系数 b_2 。

购买单位: 北京中培质联
防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067
订单号: 0100211217097208

附录 H

(规范性)

重复性标准差和实验室标准差使用不同方式变换

H.1 概述

H.1.1 某些情况下,无法找到可同时消除重复性标准差和实验室标准差对样品水平依赖的单一变换方式,这意味着重复性和再现性方差来源的性质差异较大。同时,对所有测试材料而言,再现性可能比重复性大得多。上述情况可能由未正确识别重复性条件和/或方法所有步骤未被独立重复导致。或者,存在需要确定并消除的对实验室间偏差影响较大的单一因素(如实验室偏差)。建议在对重复性标准差和实验室标准差进行分别变换前,认真调查这些可能性。

H.1.2 分别变换程序涉及的主要步骤如下:

- a) 若 D 与 d 之比不随水平变化,应使用单一变换方式。以 u_j 对 m_j 或以 $\ln(u_j)$ 对 $\ln(m_j)$ 进行回归,从而判断单一变换方式的可行性。只要数据未明显支持分别变换,强烈建议使用单一变换方式。如果数据表明需要分别变换,继续步骤 b)。
- b) 按附录 G 所述,选择只适合 d_j 的变换方式,无需设置虚拟变量。对变换后的数据,检验重复性离群值(5.3.3),如有必要,迭代进行变换选择。计算对重复性的估计。
- c) 剔除重复性离群值,根据未变换保留数据重新计算单元均值、样品均值、 d_j 、 C_j 、 D_j 。如果此时可使用单一变换,选择单一变换,否则继续步骤 d)。
- d) 在剔除重复性离群值后,选择适合 D_j 的变换方式。除进行剔除更多重复性离群值的步骤外,使用此变换方式进行完整的方差分析。
- e) 剔除再现性离群值后,回到步骤 a)。如果单一变换方式可行,使用单一变换。否则继续步骤 f)。
- f) 根据附录 G 的结果进行方差分析,并估计 R 。

H.1.3 如果未找到单一变换方式,对 d_j 和 D_j 分别进行变换。使用表 F.1 相关形式中的变换,但模型中不包含虚拟变量 T ,无待检验 b_3 。仍可使用附录 G 的计算方法,但无需计算虚拟变量。

H.1.4 尽管对 d_j 和 D_j 使用分别变换模型进行拟合,在不显著降低拟合质量的前提下,应以二者尽可能相似为宜。例如,如果指数变换方式(3 型)对二者都适用,参数 b_2 和/或 B_0 。在两个变换方式中使用相同的值。若两个参数都相似,宜使用单一变换模式。如果可找到不显著降低两个模型拟合效果共同参数,则宜使用此共同值。

H.1.5 离群值的识别与剔除会影响变换方式的选择,此过程应迭代进行。剔除离群值后,宜重新检验是否需要分别变换。

H.2 重复性标准差和实验室标准差使用不同方式变换的示例

表 H.1 中数据来自柴油燃料导出十六烷值的实验室间研究。这些数据将在以下内容中作为示例使用。计算得到平均值、重复性标准差、实验室间标准差和重复性标准差与实验室间标准差之比 u_j 列于表 H.1 中。由图 H.1 可见, u_j 随浓度 m_j 而改变,以 u_j 对均值 m_j 进行回归分析,得到斜率 0.117,标准误差 0.033,证实 u_j 随浓度变化。

表 H.1 导出十六烷值

实验室	重复	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15
实验室 1	1	51.2	33.6	43.3	46.8	52.2	53.9	36.8	60.6	50.1	42.1	57.1	60.4	50.5	56.5	45.2
	2	51.4	33.6	43.3	46.5	51.7	53.2	37.1	60.3	50.1	42.1	56.9	60.4	51.4	56.6	45.8
实验室 2	1	52.1	33.7	42.7	46.0	52.2	54.3	37.4	60.7	50.9	42.6	57.2	60.6	51.5	57.1	45.6
	2	52.0	34.3	43.0	46.0	52.3	54.6	36.8	60.4	50.6	43.1	57.4	61.0	51.5	57.3	45.8
实验室 3	1	53.3	35.1	44.9	48.0	54.3	55.4	38.4	62.2	52.2	43.4	58.1	63.4	52.8	58.1	47.2
	2	53.8	35.6	44.5	47.4	54.6	55.1	38.3	62.3	51.8	43.3	58.2	63.1	54.1	58.6	47.6
实验室 4	1	51.9	34.8	44.2	47.8	53.8	55.0	37.9	60.5	51.3	43.6	57.6	61.8	51.8	57.4	46.2
	2	51.7	34.9	43.9	47.9	54.1	54.9	38.2	60.9	51.1	43.3	57.5	61.8	51.4	57.7	46.5
实验室 5	1	50.8	34.9	43.3	45.4	52.4	53.8	37.8	60.6	50.2	42.5	56.8	61.4	50.8	56.6	46.0
	2	51.4	34.6	43.6	46.3	53.2	54.3	37.8	60.8	50.1	42.4	56.9	61.7	51.0	56.8	46.0
实验室 6	1	51.7	33.5	42.6	45.8	52.0	53.3	36.9	59.5	50.0	42.3	57.1	61.0	50.7	56.6	45.7
	2	51.3	33.5	42.6	46.2	52.5	53.8	36.9	60.0	49.8	41.9	56.5	60.9	51.0	55.9	45.2
实验室 7	1	52.5	35.6	44.8	47.5	53.6	56.0	38.7	62.1	51.9	43.0	59.5	63.7	52.9	58.8	47.1
	2	52.5	35.4	44.9	46.8	54.7	55.2	39.9	61.8	52.3	43.4	59.2	63.5	52.8	58.9	47.4
实验室 8	1	50.7	33.2	42.5	45.2	51.7	52.4	36.9	59.3	49.8	41.3	56.0	59.5	49.9	55.8	46.3
	2	50.9	34.1	42.5	45.8	51.6	52.8	36.8	59.2	49.3	41.9	56.3	59.5	49.9	55.8	44.7
实验室 9	1	50.5	33.8	42.6	45.8	50.9	51.9	36.6	58.1	50.2	42.0	54.5	59.2	50.1	55.8	45.0
	2	50.6	34.3	42.5	45.0	50.6	52.1	36.8	58.1	49.9	41.4	55.2	59.8	50.0	55.9	45.3
实验室 10	1	51.5	34.5	42.9	47.8	52.0	53.0	38.2	60.8	50.8	41.9	56.2	61.7	52.2	57.4	45.6
	2	52.3	34.4	42.4	47.8	52.3	53.4	37.8	61.0	50.6	41.3	56.8	62.0	52.5	57.1	45.6
m_j		51.7	34.4	43.3	46.6	52.6	53.9	37.6	60.5	50.7	42.4	57.1	61.3	51.4	57.0	46.0
d_j		0.276 8	0.310 5	0.182 0	0.383 3	0.375 6	0.329 8	0.324 9	0.209 4	0.206 0	0.295 7	0.284 6	0.209 9	0.385 5	0.243 1	0.424 5
c_j^2		1.502	1.056	1.602	1.856	2.891	2.708	1.467	2.991	1.574	1.094	2.881	3.892	2.661	2.074	1.248
D_j		0.888	0.759	0.904	1.001	1.231	1.187	0.887	1.232	0.899	0.769	1.217	1.403	1.185	1.033	0.845
u_j		3.21	2.44	4.97	2.61	3.28	3.60	2.73	5.88	4.36	2.60	4.28	6.68	3.07	4.25	1.99

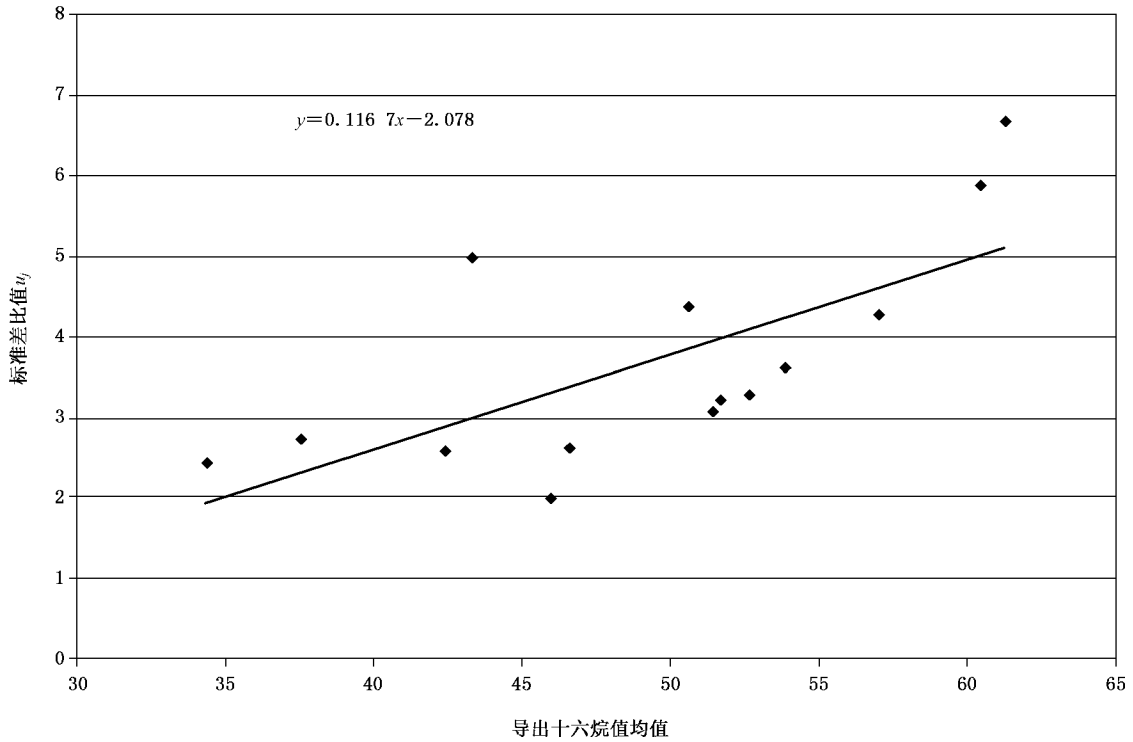


图 H.1 标准差比值 u_j 随导出十六烷值增加

H.3 重复性变换与离群值舍弃

H.3.1 按附录 G,以重复性标准差对数 $\ln(d_j)$ 对样品均值标准差对数 $\ln(m_j)$ 进行加权线性回归。或者,以 $\ln(m_j + B_0)$ 作为回归变量,选择 $B_0 > -(m_j)_{\min}$ 来最小化加权残差的和。这需使用表 F.1 中模型 3,但不包括虚拟变量,按公式(H.1):

$$\ln(d) = b_0 + B \ln(m + B_0) \dots\dots\dots (H.1)$$

H.3.2 参数 B 的位数宜尽量少保留,保留结果与加权最小二乘法的解之差并不大于 2 倍标准误差。如果 $|B|$ 小于标准误差的 2 倍,宜将 B 修约为零,这表明无需变换。如果 B 不能被修约至零, B_0 宜修约至不多于两位有效数字。

H.3.3 极少数情况下,可能需要 4 型、5 型或 6 型变换方式拟合。按照表 F.1 所给出的指导进行。

H.3.4 基于公式(H.1)回归模型,使用恰当的变换方式对所有响应值进行变换:对于 3 型 $B \neq 1$, $y_{ijk} = (x_{ijk} + B_0)^{1-B}$;对于 1 型(3 型 $B = 1$ 的情况), $y_{ijk} = \ln(x_{ijk} + B_0)$,或按照表 F.1 中不同类型。由变换结果 $e_{ij} = y_{ij1} - y_{ij2}$ 重新计算单元差。

H.3.5 重复性一致性检验的步骤如下:

- a) 按 5.3.3 所述,将最大 e_{ij}^2 与 $\sum_{i,j} e_{ij}^2$ 的比值与科克伦临界值相比较。
- b) 按 5.4 所述根据重复标准差检验离群样品。
- c) 可按以下方式得到剩余差的绝对值 ($|e_{ij}|$) 的半正态图:将差的绝对值从小到大排列。如果剩余差的数量为 n ,某 $|e_{ij}|$ 的排序为 k ,以 $|e_{ij}|$ 对 $\Phi^{-1}(n+k/2n+1)$ 作图,其中 Φ^{-1} 标准正态分布函数的反函数。表 H.2 给出 $\Phi^{-1}(n+k/2n+1)$ 的值。若半正态图并非大致呈直线,尤其对于最大 $|e_{ij}|$ 值明显偏离的情况,则可能仍存在其他离群值。在 2% 显著水平下,重复科克伦检验(5.4)(过多的 $|e_{ij}|$ 可能因修约为零。继而,半正态图在 $|e_{ij}|$ 值较小部分不成直线。不宜因

此怀疑存在其他离群值)。

表 H.2 标准正态概率分布值

p	$\Phi^{-1}(p)$	p	$\Phi^{-1}(p)$	p	$\Phi^{-1}(p)$
0.01	-2.33	0.34	-0.41	0.67	0.44
0.02	-2.05	0.35	-0.39	0.68	0.47
0.03	-1.88	0.36	-0.36	0.69	0.50
0.04	-1.75	0.37	-0.33	0.70	0.52
0.05	-1.64	0.38	-0.31	0.71	0.55
0.06	-1.55	0.39	-0.28	0.72	0.58
0.07	-1.48	0.40	-0.25	0.73	0.61
0.08	-1.41	0.41	-0.23	0.74	0.64
0.09	-1.34	0.42	-0.20	0.75	0.67
0.10	-1.28	0.43	-0.18	0.76	0.71
0.11	-1.23	0.44	-0.15	0.77	0.74
0.12	-1.17	0.45	-0.13	0.78	0.77
0.13	-1.13	0.46	-0.10	0.79	0.81
0.14	-1.08	0.47	-0.08	0.80	0.84
0.15	-1.04	0.48	-0.05	0.81	0.88
0.16	-0.99	0.49	-0.03	0.82	0.92
0.17	-0.95	0.50	0.00	0.83	0.95
0.18	-0.92	0.51	0.03	0.84	0.99
0.19	-0.88	0.52	0.05	0.85	1.04
0.20	-0.84	0.53	0.08	0.86	1.08
0.21	-0.81	0.54	0.10	0.87	1.13
0.22	-0.77	0.55	0.13	0.88	1.17
0.23	-0.74	0.56	0.15	0.89	1.23
0.24	-0.71	0.57	0.18	0.90	1.28
0.25	-0.67	0.58	0.20	0.91	1.34
0.26	-0.64	0.59	0.23	0.92	1.41
0.27	-0.61	0.60	0.25	0.93	1.48
0.28	-0.58	0.61	0.28	0.94	1.55
0.29	-0.55	0.62	0.31	0.95	1.64
0.30	-0.52	0.63	0.33	0.96	1.75
0.31	-0.50	0.64	0.36	0.97	1.88
0.32	-0.47	0.65	0.39	0.98	2.05
0.33	-0.44	0.66	0.41	0.99	2.33

示例：

由于不存在缺失数据,以 $\ln(d_j)$ 对 $\ln(m_j)$ 进行未加权回归。估算的斜率为 -0.445 ,其标准误差为 0.447 ,所以未明显不同于零。以 $\ln(d_j)$ 对 $\ln(m_j + B_0)$ 进行回归检验,任何 B_0 都无法得到显著的斜率。因此,认为重复性并未明显随浓度变化,无需进行变换。

e_{ij}^2 最大值(8号实验室的15号样品)是 2.57 ,偏差平方和 $\sum e_{ij}$ 是 27.9 。科克伦比值是 0.092 ,小于通过内插法得到

的表 E.3 中的 1% 显著性水平临界值(0.113 0)。

由于至此尚无缺失或舍弃值,可应用科克伦检验,按公式(H.2):

$$\frac{\max_j(e_{ij}^2)}{\sum_i e_{ij}^2} = \frac{\max_j(d_j^2)}{\sum_j d_j^2} = 0.129 2 \quad \dots\dots\dots (H.2)$$

15 号样品的值最大。查表 E.5, $\nu=10, n=15$ 对应的值是 0.191 9, 所以, 没有理由因重复性变异过大而舍弃任何样品。

图 H.2 是 150 个差值绝对值的半正态图。轨迹不成线性, 说明不呈正态分布。在 2% 显著性水平下进行科克伦检验, 其临界值为 0.181 5, 仍不支持舍弃任何最大差值。

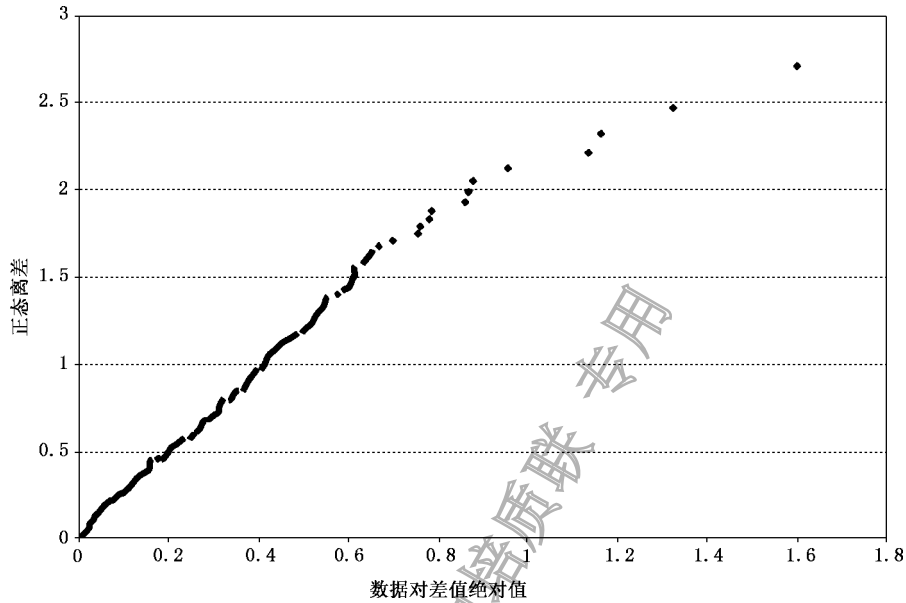


图 H.2 数据对差值绝对值的半正态图

H.4 再现性变换和离群值舍弃

H.4.1 返回数据变换前,若识别出重复性离群值,将其剔除。若剔除了离群值,对于每个样品,重新计算均值 m_j 、重复性标准差 d_j^2 和实验室标准差 D_j^2 (见 C.3),重新评估分别变换的必要性(见 5.3.1)。

H.4.2 如果此时可以找到单一且适合的变换形式,使用单一变换方式。

H.4.3 如果仍无法找到单一且适合的变换形式,继续按附录 G,以 $\ln(D_j)$ 对 $\ln(m_j)$ 进行加权线性回归。对每个观测值 $\ln(D_j)$ 设权重 L_j (测量样品 j 的实验室数),或者,以 $\ln(D_j)$ 对 $\ln(m_j + B'_0)$ 进行回归,其中选择 $B'_0 > -(m_i)_{\min}$ 最小化加权残差方的和。使用表 F.1 中 3 型,不设置虚拟变量,见公式(H.3):

$$D = K(m + B'_0)^{B'} \quad \dots\dots\dots (H.3)$$

H.4.4 参数 B' 应修约至 0.1, B'_0 应修约至不多于两位有效数字。

H.4.5 极少数情况,可能需要按 4 型、5 型和 6 型变换进行拟合,按表 F.1 所给出的指导进行。

H.4.6 基于公式(H.3)给出的回归模型,以恰当的变换方式对所有响应值进行变换。对于 3 型 $B' \neq 1$, $y_{ijk} = (x_{ijk} + B'_0)^{1-B'}$; 对于 1 型(3 型 $B' = 1$ 的情况), $y_{ijk} = \ln(x_{ijk} + B'_0)$, 或遵照表 F.1 中对其他类型的指导。

H.4.7 无需检验重复性一致性,不再剔除任何重复性离群值。

H.4.8 再现性一致性检验的步骤为:

- a) 按照 5.3.4 检验 y_{ijk} 的再现性一致性(离群值);

订购号: 0100211217097208 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 购买单位: 北京中培质联

b) 按照 5.4 根据标准差检验离群样品。

H.4.9 估计缺失和舍弃值,如果有缺失数据或在剔除了离群值,按 5.5 估计缺失 y_{ijk} 。

H.4.10 按照 5.6 进行离群实验室舍弃检验,对变换后的数据,使用霍金斯检验对实验室均值进行离群值检验。

H.4.11 确认所选变换,如果舍弃了离群值,核查舍弃是否会使变换失效,在进行 H.5 之前,再次评估是否需要单独变换。

示例:

如果未剔除重复数据,直接按照附录 G 进行加权线性回归;无需重新计算均值和方差,保留表 H.1 的数据。

以 $\ln(D_j)$ 对 $\ln(m_j + B'_j)$ 进行回归,对多个 B'_j 的备选,使用常数权重,当残差平方和取其最小值 0.157 5 时, B'_j 的值会非常大——大于 10^6 。当 B'_j 取值为 4 时,残差平方和为 0.169 1,该增量小于 $1/12 = 1/(S-3)$ 。为控制一个变量,此让步是可以接受的,选定 B'_j 与结果的斜率 B 接近 1。

参数 $B'_j = 4, B' = 1$ 的恰当变换按公式(H.4):

$$y_{ijk} = \ln(x_{ijk} + 4) \quad \dots\dots\dots (H.4)$$

单元和按 $a_{ij} = y_{ij1} + y_{ij2}$ 计算,见表 H.3。

单元和与对应样品均值的最大差值是 0.089 8(7 号实验室的 7 号样品)。该差值均方和的方根为 0.470 4,相应霍金斯比值为 0.190 8。在表 E.4 中, $n=9, \nu=135$ 临界值大于 $n=9, \nu=150$ 对应临界值(0.241 6),因此临界值大于所得比值 0.190 8,无单元和被确认为离群值。

单元总均方和与均值偏差最大的是 5 号样品,和是 0.018 7。所有样品的总和是 0.221 3。所有样品平方和的自由度都是 9。最大和与总和的比值是 0.084 4,表 E.3 中 $n=15, \nu=9$ 的值较 $n=15, \nu=10$ 的值 0.191 9 大。因此,对所有样品而言,不存在明显大于其他值的实验室间变异。

表 H.3 给出了样品单元总体均值。与总均值偏差最大的是 7 号实验室,为 0.057 7。偏差平方和的方根是 0.110 8,霍金斯比值是 $0.057 7/0.110 8 = 0.521 2$,小于表 E.4 中, $n=0, \nu=1$,对应值 0.717 5,因此,实验室均值无离群值。

表 H.3 变换后结果之和

实验室	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15	均值
1	7.90	7.05	7.51	7.66	7.91	7.99	7.22	8.21	7.83	7.48	8.09	8.20	7.86	8.07	7.64	7.77
2	7.96	7.13	7.60	7.73	8.00	8.02	7.29	8.26	7.85	7.52	8.10	8.22	7.88	8.09	7.64	7.78
3	7.89	7.10	7.57	7.73	7.98	8.01	7.28	8.21	7.90	7.54	8.13	8.30	7.96	8.13	7.72	7.84
4	7.87	7.10	7.54	7.65	7.93	7.98	7.27	8.21	7.87	7.54	8.11	8.25	7.89	8.11	7.67	7.81
5	7.88	7.02	7.50	7.66	7.91	7.96	7.22	8.18	7.83	7.50	8.08	8.24	7.86	8.07	7.66	7.79
6	7.92	7.14	7.61	7.71	7.98	8.04	7.34	8.25	7.82	7.48	8.08	8.22	7.86	8.06	7.63	7.77
7	7.86	7.03	7.50	7.64	7.89	7.93	7.21	8.16	7.91	7.53	8.17	8.31	7.93	8.15	7.71	7.85
8	7.85	7.05	7.50	7.63	7.85	7.90	7.21	8.12	7.81	7.46	8.06	8.17	7.82	8.04	7.63	7.75
9	7.90	7.08	7.51	7.73	7.91	7.95	7.28	8.22	7.83	7.46	8.01	8.17	7.83	8.04	7.62	7.74
10	7.90	7.05	7.51	7.66	7.91	7.99	7.22	8.21	7.85	7.46	8.07	8.25	7.92	8.09	7.64	7.79
均值	7.89	7.07	7.54	7.68	7.93	7.97	7.25	8.20	7.85	7.50	8.09	8.23	7.88	8.09	7.66	7.79

H.5 方差分析与精密度估计值的计算

H.5.1 重复性估计值

使用变换后的 e_{ij} ,剔除检出的样品差值和实验室差值,计算重复性平方和 $E = \sum_i \sum_j e_{ij}^2$ 。

重复性的自由度等于保留差值数,即参与加和的项的数量。

订购号: 0100211217097208 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 购买单位: 北京中培质联

重复性均方等于重复性平方和除以重复性自由度。

重复性方差等于重复性均方的二分之一。重复性标准差为重复性方差的平方根。

以重复性均方的方根与重复性自由度对应“*t* 值”的乘积,估计变换后结果重复性。使用双边 95% 概率对应的 *t* 值(见表 E.5)。按 GB/T 8170 对计算结果进行修约。

为变换结果的重复性按公式(H.5)估计:

$$r(x) = \left| \frac{dx}{dy} \right| r(y) \quad \dots\dots\dots (H.5)$$

其中, $|dx/dy|$ 是变换后导数的倒数的绝对值。

示例:

按 H.3, $E = \sum_{i,j} e_{ij}^2 = 27.90$ 。共 150 对数据,因此重复性均方为 $27.9/150 = 0.186 0$,重复性方差是 $0.186 0/2 = 0.093 0$,重复性标准差取平方根为 0.304 0。按公式(E.3),自由度 135 对应 *t* 临界值为 1.978,因此重复性估计值为 $1.978 \sqrt{0.108 6} = 0.853 0$ 。由于重复性未进行变换,该值对所测试样品范围内所有水平都适用。经修约,报告重复性为 $r(x) = 0.85$ 。

H.5.2 方差分析与再现性估计

方差分析与再现性估计的步骤如下:

- a) 变换得到 y_{ijk} ,按 6.2 进行方差分析;
- b) 绘出偏差对的方差分析半正态图得到绝对残差;
- c) 计算变换结果的再现性方差、再现性自由度和再现性估值,对再现性估值进行修约;
- d) 为变换结果的再现性估计按公式(H.6)计算:

$$R(x) = \left| \frac{dx}{dy} \right| R(y) \quad \dots\dots\dots (H.6)$$

其中, $|dx/dy|$ 是按 H.4.6 变换后导数的倒数的绝对值。

示例:

对表 H.3 中数据进行方差分析的结果列于表 H.4。注意此表中重复性的统计量根据变换后差值计算得到。

表 H.4 变换后结果方差分析

来源	平方和	自由度	均方
样品	6.76	14	
实验室	0.078 7	9	0.008 75
交互作用	0.015 8	126	0.000 125
重复	0.005 32	150	0.000 035
总计	6.86	299	

方差分析得到的残差绘于图 H.3。由图可见,所绘曲线近似直线,残差符合正态分布。

订购号: 0100211217097208 防伪编号: 2021-1217-1025-1235-0067 购买单位: 北京中培质联

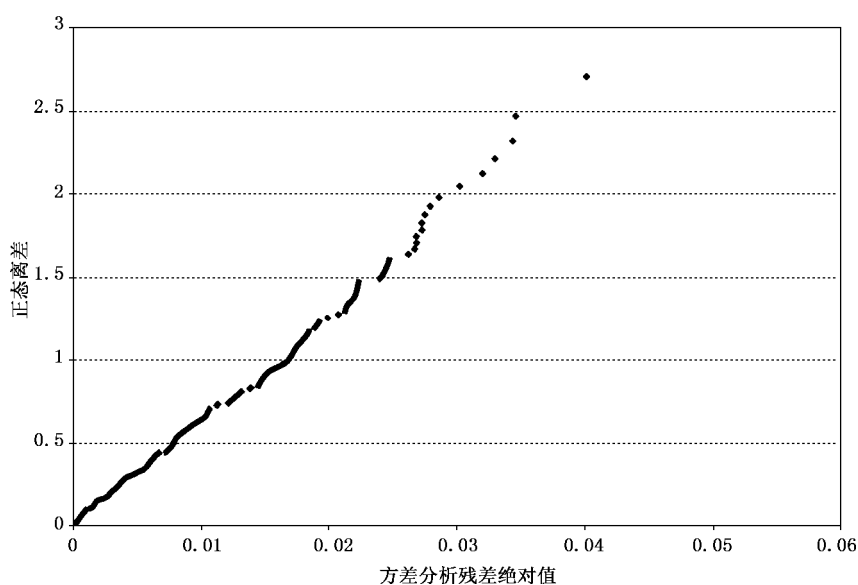


图 H.3 方差分析半正态残差图

按 6.3, 实验室间均方期望为 $\sigma_0^2 + 2\sigma_1^2 + 30\sigma_2^2$, 交互均方期望为 $\sigma_0^2 + 2\sigma_1^2$, 重复性均方期望为 $2\sigma_0^2$ 。因此, 对再现性的估计为 $\sigma_0^2 + \sigma_1^2 + \sigma_2^2 = \frac{1}{30} \times 0.008\ 75 + \frac{14}{30} \times 0.000\ 125 + \frac{1}{2} \times 0.000\ 035 = 0.000\ 368$ 。此方差的自由度近似于 14, 所以 t 值为 2.145。变换结果再现性估计为:

$$R_y = 2.145 \sqrt{2 \times 0.000\ 368} = 0.058\ 2$$

再现性计算: $R_x = |dx/dy| R_y$ 。

由于 $y = \ln(x+4)$, $dx/dy = (x+4)$, 因此, $R_x = (x+4)R_y = 0.058\ 2(x+4)$ 。

北京中培质联 专用

附 录 I
(资料性)
符号及解释汇总

本附录列出本文件中使用的变量和常量的符号及解释汇总,见表 I.1。

表 I.1 符号及解释汇总

变量	解释
α	其他方程未定义变量
β	其他方程未定义变量
γ	其他方程未定义变量
ϵ	样品 i 残余
μ	总均值
ν	平方和自由度
ν_r	重复自由度
ν_R	再现性方差自由度
σ	正态分布标准差用以描述无限个实验室以同一试验方法得到无限个试验结果的分布($\sigma > 0$)
σ_0^2	重复性条件下得到结果的方差
σ_1^2	实验室与样品相互作用产生的方差组分
σ_2^2	不同实验室产生的方差组分
τ	(差值-均值)/标准差
a	重复试验结果之和
b	系数
B	变换参数
B^*	霍金斯检验比值
c_{ij}	逆矩阵
C_j^2	单元间方差
d_j	样品 j 重复标准差
d_j^2	样品 j 重复方差
D	实验室间标准差
D_j	样品 j 实验室间标准差
D_j^2	样品 j 实验室间方差
e	重复试验结果之差
E	重复平方和
F	方差比
g_j	变换参数
i	实验室序号下标

表 I.1 符号及解释汇总 (续)

变量	解释
I	实验室×样品交互平方和
j	样品序号下标
K	常数
K_j	其他公式未定义变量
L	参与实验室数
L_i	第 i 实验室留存结果对总数
L_j	样品 j 参与实验室数
lev_i	样品 i 的杠杆率
m'_j	j 样品的单元均值的均值
m_j	均值
M_c	均值修正
M_L	实验室间均方
M_{LS}	实验室-样品交互均方
M_r	重复均方
n	计划样品总数
n_i	i 实验室的结果数
n_j	至少含有一个结果的 j 样品单元数
n_{ij}	i 实验室就 j 样品得到的结果数
n_o	最大待检验离群值数
N	结果总数
p	概率
P	交互组分与重复组分比值
Q	实验室间组分与重复组分比值
r	方法重复性
r_i	i 样品的学生化残差
rsd	残差标准差
R	方法在线性
$s(i)$	i 样品排除回归得到的残差均方
S	样品数目
S'	未舍弃样品数目
S_j	样品 j 得到的结果总数
SS	偏差总平方和
SS_i	单元均值偏差平方和
t	t 变量上分位数

表 I.1 符号及解释汇总 (续)

变量	解释
t_v	t 值
T	虚拟变量
T_1	除 a_{ij} 外成对结果之和
TOT	结果和的数列总和
u_j	重复标准差与实验室间标准差之比
V_1	基于自由度 ν_1 的方差估计
V_2	基于自由度 ν_2 的方差估计
V_r	重复性方差
V_R	再现性方差
x	相比较两结果的均值或单一独立试验结果
x_i	加权平均
\bar{x}	所有 x_i 总均值
Y	变量

参 考 文 献

- [1] GB/T 3358.2 统计学词汇及符号 第2部分:应用统计
- [2] GB/T 3358.3 统计学词汇及符号 第3部分:实验设计
- [3] GB/T 4086.4 统计分布数值表 F分布
- [4] GB/T 17989.2 控制图 第2部分:常规控制图
- [5] ASTM D6300 Standard practice for determination of precision and bias data for use in test methods for petroleum products, liquid fuels, and lubricants
- [6] ASTM D7778 Standard guide for conducting an interlaboratory study to determine the precision of a test method
- [7] ASTM D7915 Standard practice for application of generalized extreme studentized deviate (GESD) technique to simultaneously identify multiple outliers in a data set
- [8] Cochran W.G. Ann. Eugen. 1941, 11 pp.47-52.
-

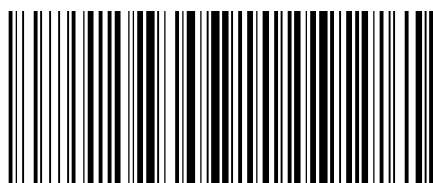
北京中培质联

 **版权声明**

中国标准在线服务网(www.spc.org.cn)是中国标准出版社委托北京标科网络技术有限公司负责运营销售正版标准资源的网络服务平台,本网站所有标准资源均已获得国内外相关版权方的合法授权。未经授权,严禁任何单位、组织及个人对标准文本进行复制、发行、销售、传播和翻译出版等违法行为。版权所有,违者必究!

中国标准在线服务网
<http://www.spc.org.cn>

标准号: GB/T 6683.1-2021
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100211217097208
防伪号: 2021-1217-1025-1235-0067
时 间: 2021-12-17
定 价: 78元



GB/T 6683.1-2021



码上扫一扫 正版服务到

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
石油及相关产品 测量方法与结果精密度
第 1 部分: 试验方法精密度数据的确定

GB/T 6683.1—2021

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2021年10月第一版

*

书号: 155066·1-68437

版权专有 侵权必究