

中华人民共和国国家标准

GB/T 27411—2012

检测实验室中常用不确定度 评定方法与表示

Routine methods for evaluation and expression
of measurement uncertainty in testing laboratory

2012-12-31 发布

2013-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

订单号: 0100210929091354 防伪编号: 2021-0929-0342-1076-9518 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国认证认可标准化技术委员会(SAC/TC 261)提出并归口。

本标准起草单位:中华人民共和国辽宁出入境检验检疫局、中国合格评定国家认可中心、金陵科技学院、中国计量科学研究院、中华人民共和国烟台出入境检验检疫局、中华人民共和国山西出入境检验检疫局、北京工业大学、中华人民共和国上海出入境检验检疫局、中华人民共和国广东出入境检验检疫局、德宏州质量技术监督综合检测中心、中国疾病预防控制中心、国家危险化学品质量监督检验中心、国家电气安全质量监督检验中心。

本标准主要起草人:王斗文、施昌彦、曹实、牛兴荣、杨铭、孙海容、倪红、昃向君、赵发宝、谢田法、陈庆东、钟志光、邓云、王晶、杨姣兰、曾泽、姬洪涛、王霓。

北京中培质联 专用

引 言

目前,国家计量技术规范 JJF 1059《测量不确定度评定与表示》正在广泛应用于各类检测实验室;在应用过程中,实验室尤为关注的是操作性强、实用而便捷的评定方法。

本标准实施 GB/T 27025《检测和校准实验室能力的通用要求》中检测实验室测量不确定度的评定,提供了精密度法、控制图法、线性拟合法和经验模型法。这四种方法在欧美业已广泛使用,实验室可根据自身情况酌情参考选用。

本标准方法是在满足特定条件下,对 JJF 1059 的简化和延伸应用。

本标准所举示例旨在对四种方法做出说明和解释。

北京中培质联 专用

检测实验室中常用不确定度 评定方法与表示

1 范围

本标准规定了测量结果不确定度的四种评定方法。

本标准适用于检测实验室的测量不确定度评定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 5487 汽油辛烷值测定法(研究法)

GB/Z 22553 利用重复性、再现性和正确度的估计值评估测量不确定度的指南

GB/T 22554 基于标准样品的线性校准

GB/T 27025 检测和校准实验室能力的通用要求

GB/T 27407 实验室质量控制 利用统计质量保证和控制图技术 评价分析测量系统的性能

GB/T 27408 实验室质量控制 非标准测试方法的有效性评价 线性关系

GB/T 27412 基于核查样品单次检测结果的实验室偏倚检出

JJF 1001 通用计量术语及定义

JJF 1059 测量不确定度评定与表示

3 术语和定义

GB/T 27407 和 JJF 1001 中界定的下列术语和定义适用于本文件。

3.1

测量方法 measurement method

对测量过程中使用的操作所给出的逻辑性安排的一般性描述。

注:测量方法可用不同方式表述,如替代测量法、微差测量法、零位测量法、直接测量法、间接测量法。

[JJF 1001—2011,定义 4.5]

3.2

测量结果 measurement result, result of measurement

与其他有用的相关信息一起赋予被测量的一组量值。

注:测量结果通常表示为单个测得的量值和一个测量不确定度。对某些用途,如果认为测量不确定度可忽略不计,则测量结果可表示为单个测得的量值。在许多领域中这是表示测量结果的常用方式。

[JJF 1001—2011,定义 5.1]

3.3

测量不确定度 measurement uncertainty, uncertainty of measurement

不确定度 uncertainty

根据所用到的信息,表征赋予被测量量值分散性的非负参数。

注 1: 此参数可以是诸如称为标准测量不确定度的标准差(或其特定倍数),或是说明了包含概率的区间半宽度。

注 2: 通常,对于一组给定的信息,测量不确定度是相应于所赋予被测量的值。

[JJF 1001—2011,定义 5.18]

3.4

测量准确度 measurement accuracy, accuracy of measurement

准确度 accuracy

被测量的测得值与其真值间的一致程度。

注 1: 概念“测量准确度”不是一个量,不给出有数字的量值。当测量提供较小的测量误差时就说该测量是较准确的。

注 2: 测量准确度有时被理解为赋予被测量的测得值之间的一致程度。

[JJF 1001—2011,定义 5.8]

3.5

测量正确度 measurement trueness, trueness of measurement

正确度 trueness

无穷多次重复测量所得量值的平均值与一个参考量值间的一致程度。

注 1: 测量正确度不是一个量,不能用数值表示。

注 2: 测量正确度与系统测量误差有关,与随机测量误差无关。

注 3: 术语“测量正确度”不能用“测量准确度”表示。反之亦然。

[JJF 1001—2011,定义 5.9]

3.6

系统测量误差 systematic measurement error, systematic error of measurement

系统误差 systematic error

在重复测量中保持不变或按可预见方式变化的测量误差的分量。

注 1: 系统测量误差的参考量值是真值,或是约定真值。

注 2: 系统测量误差及其来源可以是已知或未知的。对于已知的系统测量误差可采用修正补偿。

注 3: 系统测量误差等于测量误差减随机测量误差。

[JJF 1001—2011,定义 5.4]

3.7

测量偏倚 measurement bias

偏倚 bias

系统测量误差的估计值。

[JJF 1001—2011,定义 5.5]

3.8

参考量值 reference quantity value

参考值 reference value

RQV

用作与同类量的值进行比较的基础的量值。

注 1: RQV 可以是被测量的真值,这种情况下它是未知的;也可以是约定量值,这种情况下它是已知的。

注 2: 带有测量不确定度的 RQV 通常由 CS 样品提供。

[JJF 1001—2011,定义 8.19]

3.9

随机测量误差 random measurement error, random error of measurement

随机误差 random error

在重复测量中按不可预见方式变化的测量误差的分量。

注 1: 随机测量误差的参考量值是对同一被测量由无穷多次重复测量得到的平均值。

注 2: 一组重复测量的随机测量误差形成一种分布,该分布可用期望和方差描述,其期望通常可假设为零。

注 3: 随机误差等于测量误差减系统测量误差。

[JJF 1001—2011,定义 5.6]

3.10

测量精密度 measurement precision

精密度 precision

在规定条件下,对同一或类似被测对象重复测量所得示值或测得值间的一致程度。

注 1: 测量精密度通常用不精密程度以数字形式表示,如在规定测量条件下的标准偏差、方差或变差系数。

注 2: 规定条件可以是重复性测量条件、期间精密度测量条件或复现性测量条件。

注 3: 测量精密度用于定义测量重复性、期间测量精密度或测量复现性。

[JJF 1001—2011,定义 5.10]

3.11

实验标准偏差 experimental standard deviation

标准差 standard deviation

s

对同一被测量进行 n 次测量,表征测量结果分散性的量。

注 1: n 次测量中某单个测得值 x_k 的实验标准差 $s(x_k)$ 可按贝塞尔公式计算:

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

式中:

x_i —— 第 i 次测量的测得值;

n —— 测量次数;

\bar{x} —— n 次测量所得一组测得值的算术平均值。

注 2: n 次测量的算术平均值 \bar{x} 的实验标准差 $s(\bar{x})$ 为:

$$s(\bar{x}) = s(x_k) / \sqrt{n}$$

[JJF 1001—2011,定义 5.17]

3.12

重复性测量条件 measurement repeatability condition of measurement

重复性条件 repeatability condition

相同测量程序、相同操作者、相同测量系统、相同操作条件和相同地点,并在短时间内对同一或相类似被测对象重复测量的一组测量条件。

注 1: 在化学中,术语“序列内精密度测量条件”有时用于指“重复性测量条件”。

注 2: 重复性标准差的符合为 s_r ;重复性限的符号为 r 。

[JJF 1001—2011,定义 5.14]

3.13

期间测量精密度测量条件 intermediate precision condition of measurement

期间精密度条件 intermediate precision condition

除了相同测量程序、相同地点,以及在一个较长时间内对同一或相类似的被测对象重复测量的一组测量条件外,还可包括涉及改变的其他条件。

注 1: 改变可包括新的校准、测量标准器、操作者和测量系统。

注 2: 对条件的说明应包括改变和未变的条件以及实际改变到什么程度。

注 3: 在化学中,术语“序列间精密度测量条件”有时用于指“期间精密度测量条件”。

注 4: 期间精密度标准差的符合为 $s_{R'}$;期间精密度限的符号为 R' 。

[JJF 1001—2011, 定义 5.11]

3.14

复现性测量条件 measurement reproducibility condition of measurement

复现性条件 reproducibility condition

不同地点、不同操作者、不同测量系统,对同一或相类似被测对象重复测量的一组测量条件。

注:复现性标准差的符号为 s_R ;复现性限的符号为 R 。

[JJF 1001—2011, 定义 5.15]

3.15

参考物质 reference material

标准物质

具有足够均匀和稳定的特定特性的物质、其特性被证实适用于测量中或标称特性检查中的预期用途。

注1:赋值或未赋值的标准物质都可用于测量精密度控制,只有赋值的标准物质才可用于校准或测量正确度控制。

注2:在某个特定测量中,所给定的标准物质只能用于校准或质量保证两者中的一种用途。

[JJF 1001—2011, 定义 8.14]

3.16

质量控制样品 quality control sample

QC 样品

存储完整、用量充足的稳定和均质化物料,其物理或化学特性近似于测量系统的常规样品。

注:用于期间精密度条件下测量系统的精密度和稳定性确定和监控。

[GB/T 27407—2010, 定义 3.7]

3.17

核查样品 check standard sample

CS 样品

质量控制测量中附有参考量值的物料。

注:该物料为标准物质、或实验室间比对赋予参考量值的物料,用来确定测量系统的准确度。

[GB/T 27407—2010, 定义 3.8]

3.18

分辨力 resolution

引起相应示值产生可觉察到变化的被测量的最小变化。

注:分辨力可能与诸如噪声(内部或外部的)或摩擦有关,也可能与被测量的值有关。

[JJF 1001—2011, 定义 7.14]

3.19

能力验证 proficiency testing

利用实验室间比对确定实验室的检测能力。

[JJF 1001—2011, 定义 9.48]

3.20

测量模型 measurement model, model of measurement

模型 model

测量中涉及的所有已知量间的数学关系。

注1:测量模型的通用形式是方程: $h(Y, X_1, \dots, X_n) = 0$,其中测量模型中的输出量 Y 是被测量,其量值由测量模型中输入量 X_1, \dots, X_n 的有关信息推导得出。

[JJF 1001—2011, 定义 5.31]

3.21

目标不确定度 target uncertainty

目标测量不确定度 target measurement uncertainty

根据测量结果的预期用途,规定作为上限的测量不确定度。

[JJF 1001—2011,定义 5.26]

3.22

合成标准不确定度 combined standard uncertainty

合成标准测量不确定度 combined standard measurement uncertainty

u_c

由在一个测量模型中各输入量的标准测量不确定度获得的输出量的标准测量不确定度。

[JJF 1001—2011,定义 5.22]

3.23

扩展不确定度 expanded uncertainty

扩展测量不确定度 expanded measurement uncertainty

U

合成标准不确定度与一个大于 1 的数字因子的乘积。

注 1: 该因子取决于测量模型中输出量的概率分布类型及所选取的包含概率。

注 2: 本定义中术语“因子”是指包含因子。

[JJF 1001—2011,定义 5.27]

3.24

包含区间 coverage interval

基于可获得的信息确定的包含被测量一组值的区间,被测量值以一定概率落在该区间内。

注 1: 包含区间不一定以所选的测得值为中心。

注 2: 包含区间可由扩展测量不确定度导出。

[引自 JJF 1001—2011,定义 5.28]

3.25

包含概率 coverage probability

在规定的包含区间内包含被测量的一组值的概率。

注: 包含概率替代了曾经使用过的“置信水准”。

[JJF 1001—2011,定义 5.29]

3.26

包含因子 coverage factor

k

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,定义 5.30]

4 总则

4.1 四种评定方法及其符合原则

4.1.1 精密度法

a) 本法符合 GB/T 27025 和 JJF 1059 中以下条文的原则。

GB/T 27025 中规定:

“某些情况下,公认的检测方法规定了测量不确定度主要来源的值的极限,并规定了计算结果的表示方式,这时,实验室只要遵守该检测方法和报告的说明,即被认为符合本条的要求”。

JJF 1059 中规定:

“在日常的大量测量中,有时虽然没有任何明确的不确定度报告,但所用的测量仪器是经过检定处于合格状态,并且测量程序有技术文件明确规定,则其不确定度可以由技术指标或规定的文件评定”。

- b) 本法也符合上述文件中质量控制的概念和原则。
- c) 本法适用于测量系统偏倚受控情况下,各类检测实验室中不确定度的评定。详见第 5 章及附录 A。

4.1.2 控制图法

- a) 本法符合 JJF 1059 中以下条文的原则。

JJF 1059 中规定:

“对一个测量过程,若采用核查标准和控制图的方法使测量过程处于统计控制状态,则统计控制下的测量过程的 A 类标准不确定度可以用合并标准偏差(s_p)表征”。

“A 类评定方法通常比用其他评定方法所得到的不确定度更为客观,并具有统计学的严格性,但要求有充分的重复次数。此外,这一测量程序中的重复测量所得的测得值,应相互独立”。

- b) 本法也符合上述文件中质量控制的概念和原则。
- c) 本法适用于 QC 样品测量结果的偏倚受控及正态分布情况下,各类检测实验室中不确定度的评定,详见第 6 章及附录 B。

4.1.3 线性拟合法

- a) 本法符合 JJF 1059 中以下条文的原则。

JJF 1059 中规定:

“当输入量的估计值是由实验数据用最小二乘法拟合的曲线上得到时,曲线上任何一点和表征曲线拟合参数的标准不确定度,可用有关的统计程序评定。如果被测量估计值在多次观测中呈现与时间有关的随机变化,则应采用专门的统计分析方法”。

“采用适当方法去除相关性,将引起相关的量作为独立的附加输入量进入测量模型,则在计算合成标准不确定度时就不须再引入协方差或相关系数了”。

- b) 本法也符合上述文件中质量控制的概念和原则。
- c) 本法适用于工作曲线的偏倚和测量过程受控情况下,各类检测实验室中不确定度的评定。详见第 7 章及附录 C。

4.1.4 经验模型法

- a) 本法符合 GB/T 27025 和 JJF 1059 中以下条文的原则。

GB/T 27025 中规定:

“合理的评定应依据对方法特性的理解和测量范围,并利用诸如过去的经验和确认的数据”。

“据以作出满足某规范决定的窄限”。

JJF 1059 中规定:

“在可能情况下,尽可能采用按长期积累的数据建立起的经验模型”;

“应该提出目标不确定度,并做出测量不确定度预先分析报告,论证目标不确定度的可行性”。

- b) 本法也符合上述文件中质量控制的概念和原则。
- c) 本法适用于测量过程偏倚受控情况下,化学检测实验室中不确定度的评定。详见第 8 章及附录 D。

4.2 不确定度的报告

不确定度是测量结果质量高低的统计估计值,以扩展不确定度(U)表示。如果包含因子(k)不取 2,则应指明 k 值(见 GB/T 27412);若不考虑抽样变异,则 U 仅为对所给样品的评定。

注:不确定度的报告与表示见 JJF 1059。

5 精密度法

5.1 概要

确保测量过程的偏倚和精密度受控。若能忽略标准物质的不确定度和抽样效应,实验室可参考复现性标准差(s_R)作为不确定度的估计值。

5.2 测量过程的偏倚控制

5.2.1 Δ 值的界定

本法规定,若式(1)成立,则认为偏倚处于受控。

$$|\Delta| < 2s_D \dots\dots\dots (1)$$

式中:

Δ ——分别为标准物质、能力验证和权威方法确认时得到的偏倚估计值;

s_D ——分别为标准物质、能力验证和权威方法确认时得到的标准差。

5.2.2 标准物质的确认

实验室 1 对标准物质(假定不确定度小于 s_D)进行重复测量,形成标准物质的偏倚估计值见式(2):

$$|\Delta_1| = |\bar{y} - RQV| \dots\dots\dots (2)$$

式中:

Δ_1 ——实验室 1 对标准物质进行重复测量的偏倚估计值;

\bar{y} ——实验室 1 重复测量结果 $y_i (i=1 \dots n)$ 的平均值;

s_D 的计算见式(3):

$$s_D = \sqrt{s_L^2 + \frac{s_W^2}{n_1}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

s_D ——实验室 1 采用标准物质确认时得到的标准差;

s_L ——实验室间的标准差;

s_W ——实验室 1 的标准差,由 n_1 次重复获取;

n_1 ——实验室 1 的重复测量次数,可选择 n_1 ,使得 $\sqrt{s_W^2/n_1}$ 的不确定度小于 $0.2s_R$ 。

若上述 $|\Delta_1|$ 和 s_D 的关系符合式(1),表明实验室的偏倚处于受控状态。

5.2.3 权威方法的确认

实验室 1 采用权威方法(假定权威方法的不确定度小于 s_D)和常规方法,对样品进行 n_1 次重复测量,产生 n_1 个的成对值(y_i, \hat{y}_i)。形成的偏倚估计值见式(4):

$$|\bar{\Delta}_y| = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (\hat{y}_i - y_i)}{n_1} \dots\dots\dots (4)$$

订购号: 0100210929091354 防伪编号: 2021-0929-0342-1076-9518 购买单位: 北京中培质联

式中:

$\bar{\Delta}_y$ ——实验室 1 采用权威方法确认时的平均偏倚估计值;

\hat{y}_i ——实验室 1 采用常规方法的样品测量结果;

y_i ——实验室 1 采用权威方法的样品测量结果;

n_1 ——实验室 1 对样品的重复测量次数。

s_D 的计算见式(5):

$$s_D = \sqrt{s_L^2 + \frac{s^2(\Delta_y)}{n_1}} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

s_D ——实验室 1 采用权威方法确认时得到的标准差;

$s(\Delta_y)$ —— \hat{y}_i 与 y_i 差值的标准差。可选择 n_1 , 使得 $\sqrt{s^2(\Delta_y)/n_1}$ 的不确定度小于 $0.2s_R$ 。

若上述 $|\bar{\Delta}_y|$ 和 s_D 的关系符合式(1), 表明实验室的偏倚处于受控状态。

5.2.4 能力验证的确认

实验室 1 参加了能力验证, 并由此得到一个偏倚估计值, 则该数据可用于偏倚受控的确认。

以下为两个可行的方案:

方案 1: 标准物质的确认

可采用附公议值和不确定度的标准物质, 按照 5.2.2 来进行确认。

方案 2: 能力验证的确认(能力验证给出的标准差小于等于 s_R)

形成的偏倚估计值见式(6):

$$|\bar{\Delta}_y| = \frac{\sum_{i=1}^q (\hat{y}_i - y_i)}{q} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$\bar{\Delta}_y$ ——实验室 1 参加能力验证确认时的平均偏倚估计值;

\hat{y}_i ——实验室 1 给出的结果, $\hat{y}_1, \hat{y}_2, \dots, \hat{y}_q$;

y_i ——能力验证给出的公议值, y_1, y_2, \dots, y_q ;

q —— \hat{y}_i 与 y_i 差值的次数, $q \geq 1$ 。

s_D 的计算见式(7):

$$s_D = \sqrt{s_L^2 + \frac{s^2(\Delta_y)}{q}} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$s(\Delta_y)$ —— \hat{y}_i 与 y_i 差值的标准差。

若上述 $|\bar{\Delta}_y|$ 和 s_D 的关系符合式(1), 表明实验室的偏倚处于受控状态。

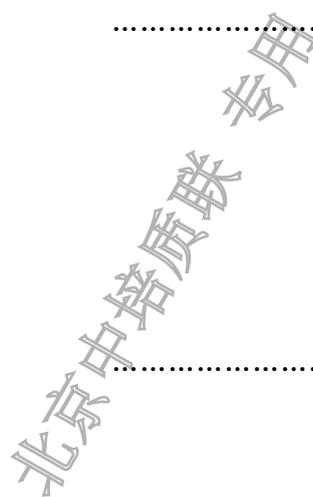
5.3 重复性与性能持续的确认

5.3.1 实验室 1 应表明, 其标准差(s_1)与重复性标准差(s_r)要保持一致, 这种一致性应通过一个或多个合适样品的重复分析(可合并结果)来确认。使用 95% 包含概率的 F 检验, 计算 s_1 与 s_r 的比值。

5.3.2 实验室 1 应遵循第 6 章, 通过相对稳定、均匀的 QC 样品测量, 定期对偏倚和精密度进行核查, 确保测量过程处于统计控制状态。

5.4 s_R 的调整

通常情况下, 不确定度依赖于被测量, 此时, 实验室 1 可选用式(8)~式(10)的模型之一, 进行不确



定度评定：

$$\hat{s}_R = bm \dots\dots\dots (8)$$

$$\hat{s}_R = a + bm \dots\dots\dots (9)$$

$$\hat{s}_R = cm^d \dots\dots\dots (10)$$

式中：

\hat{s}_R —— s_R 的调整值；

m —— 测量结果的平均值。

a, b, c 和 d —— 不同 m 测量得到的经验系数 (a, b 和 c 为正值)。

5.5 不确定度评定与应用示例

5.5.1 在偏倚和测量过程受控的情况下，若忽略偏倚的不确定度和其他效应，则实验室 1 可参考 s_R 作为不确定度的估计值。

5.5.2 本法的应用示例参见附录 A。

6 控制图法

6.1 概要

实验室 1 在期间精密度条件下，按时间序列进行 QC 样品或 CS 样品的测量，计算正态统计量 A^{2*} 。

假定系列预处理结果 (I_i) 呈正态性和独立性，建立单值图 (I 图) 和移动极差图 (MR 图)，确保图中的数据排列呈随机状态。

在确保偏倚和测量过程的受控情况下，期间精密度标准差 (s_R) 即为实验室 1 获得的 u_C 。

6.2 数据预处理

6.2.1 QC 样品的数据预处理见式(11)：

$$I_i = Y_i \dots\dots\dots (11)$$

式中：

I_i —— 样品预处理结果，其中， $i=1 \dots n$ ；

Y_i —— 样品测量结果，其中， $i=1 \dots n$ 。

6.2.2 CS 样品的数据预处理如下。

当精密度不随水平变化时的预处理见式(12)：

$$I_i = Y_i - RQV_i \dots\dots\dots (12)$$

RQV_i —— 第 i 个水平的参考量值。

当精密度随水平变化时的预处理见式(13)：

$$I_i = \frac{Y_i - RQV_i}{\sqrt{s_{RQV_i}^2 + s_R^2}} \dots\dots\dots (13)$$

式中：

s_{RQV_i} —— RQV 的标准差。

6.3 正态性、独立性和分辨力检验

6.3.1 将剔除了离群结果的系列值 I_i 排序成 $I_1 \leq I_2 \leq \dots \leq I_n$ ，其标准单位见式(14)：

$$\omega_i = \frac{I_i - \bar{I}}{s_{I_i}} \dots\dots\dots (14)$$

式中:

w_i —— I_i 的标准化值;

\bar{I} —— I_i 的平均值;

s_{I_i} —— I_i 的标准差,按贝塞尔公式(s 式)求得。当不存在自相关时,也可按移动极差公式(MR 式)

求得,其中: $MR_i = |I_{i+1} - I_i|$, $\overline{MR} = 1.128s_{R'}$ 。

6.3.2 利用表 B.2,将 w_i 值换算成正态概率 p_i 值。

6.3.3 A^2 值和 A^{2*} 值的计算见式(15)~式(16):

$$A^2 = - \frac{\sum_{i=1}^n (2i-1) [\ln(p_i) + \ln(1-p_{n+1-i})]}{n} - n \dots\dots\dots (15)$$

$$A^{2*} = A^2 \left(1 + \frac{0.75}{n} + \frac{2.25}{n^2}\right) \dots\dots\dots (16)$$

式中:

A^2 —— 正态统计量;

A^{2*} —— 正态统计量, A^2 的修正值。按 s 式计算时表示 A_s^{2*} ,按 MR 式计算时表示 A_{MR}^{2*} ;

p_i —— 正态概率值;

n —— 测量次数。

6.3.4 若 A_s^{2*} 和 A_{MR}^{2*} 均小于 1.0,接受数据的正态性、独立性和分辨力适宜性的假定。

6.4 控制图

6.4.1 I 图与 EWMA 叠加

I 图的控制限见式(17)式(18):

$$UCL = \bar{I} + 2.66 \overline{MR} \dots\dots\dots (17)$$

$$LCL = \bar{I} - 2.66 \overline{MR} \dots\dots\dots (18)$$

式中:

UCL 和 LCL —— 分别为 I 图的上行动限和下行动限;

\bar{I} —— I_i 的平均值;

\overline{MR} —— MR_i 的平均值。

指数加权移动平均值($EWMA_i$)叠加值及其控制限的计算见式(19)~式(22)。

$$EWMA_1 = I_1 \dots\dots\dots (19)$$

$$EWMA_i = (1 - \lambda)EWMA_{i-1} + \lambda I_i \dots\dots\dots (20)$$

$$UCL_\lambda = \bar{x} + 3s_{R'} \sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}} \dots\dots\dots (21)$$

$$LCL_\lambda = \bar{x} - 3s_{R'} \sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}} \dots\dots\dots (22)$$

式中:

$EWMA_i$ —— 指数加权移动平均值;

λ —— 权值,取 0.4;

UCL_λ 和 LCL_λ —— 分别为 $EWMA$ 的上行动限和下行动限。

6.4.2 MR 图

MR 图的控制限见式(23):

$$UCL_{MR} = 3.27 \overline{MR} \dots\dots\dots (23)$$

式中:

UCL_{MR} —— MR 图的上行动限;

\overline{MR} —— MR_i 的平均值。

6.5 失控准则与 t 检验

6.5.1 超出 UCL 或 LCL 的数据表明系统失控,需调查原因并予以纠正。此外,当出现以下现象之一时,表明测量系统可能发生改变:

- a) 连续 3 点中有 2 点落在中心线同一侧的 $2s_{R'}$ 以外;
- b) 连续 5 点落在中心线同一侧的 $s_{R'}$ 以外;
- c) 连续 9 点或更多点落在中心线同一侧;
- d) 连续 7 点递增或递减;
- e) $EWMA$ 超出其控制限。

6.5.2 t 检验用于检查来自总体的样品均值 \bar{I} 是否与 μ_0 存在差异,计算见式(24):

$$t = \frac{\sqrt{n} |\bar{I} - \mu_0|}{s_{I_i}} \dots\dots\dots (24)$$

式中:

n ——测量次数;

\bar{I} —— I_i 的平均值;

μ_0 ——均值为零的假定值;

s_{I_i} —— I_i 的标准差。

6.5.3 在包含概率 95% 下,将 t 值与表 B.3 中自由度为 $(n-1)$ 的 $t_{\text{临界}}$ 相比较。若所计算的 $t \leq t_{\text{临界}}$,则 μ_0 与分布的均值未有差异,表明测量中未发现统计上的偏倚。若所计算的 $t > t_{\text{临界}}$,或在作图中识别出明显的图形趋势,需调查根本原因,采取纠正措施。

6.6 不确定度评定与应用示例

6.6.1 由于变量间存在的协方差,则交互效应很难估计,而偏倚受控下的 $s_{R'}$ 能合并所有效应。

6.6.2 实验室 1 给出的 $s_{R'}$ 应处于 $s_r < s_{R'} < s_R$ 之间。如果 $s_{R'} > s_R$,需调查根本原因,并作为实验室持续改进计划的关键要素进行定期审核,若必要可采取相应的措施。

6.6.3 U 是建立在 GB/T 27412 的实验室无偏操作假定下,这种假定应通过 CS 样品予以确认。

6.6.4 实验室 1 可根据自身的实际情况,视 $2s_{R'}$ 为 U 。

6.6.5 本法的应用示例参见附录 B。

7 线性拟合法

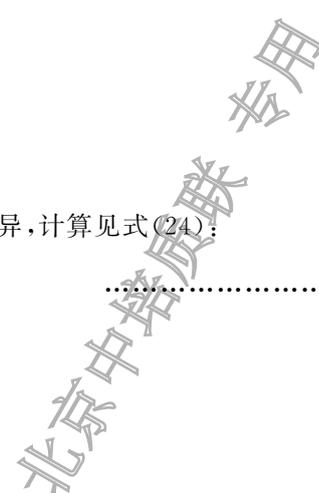
7.1 概要

通过不同水平的标准物质建立模型,确定此拟合过程的偏倚受控。在期间精密度条件下建立控制图,确保数据排列呈随机状态。测量系统给出的 $2s_{R'}$ 即为实验室 1 获得的 U 。

7.2 模型参数与变异估计

7.2.1 常数模型

7.2.1.1 常数模型拟合见式(25):



订购号: 0100210929091354 防伪编号: 2021-0929-0342-1076-9518 购买单位: 北京中培质联

$$y_{nk} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 RQV_n \dots\dots\dots (25)$$

式中:

y_{nk} ——第 n 个水平的第 k 次测量值($k=1, \dots, K$);

$\hat{\beta}_0$ ——截距估计值;

$\hat{\beta}_1$ ——斜率估计值;

RQV_n ——第 n 个水平的参考量值。

7.2.1.2 测量系统的精密度估计见式(26):

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{SSE}{(NK-2)}} \dots\dots\dots (26)$$

式中:

$\hat{\sigma}$ ——测量系统的精密度估计值;

SSE —— $\sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (e_{nk})^2$, $e_{nk} = y_{nk} - \hat{y}_n$, 其中, e_{nk} 为残差值, \hat{y}_n 为 y_{nk} 的估计值;

$NK-2$ ——自由度, 其中, N 为标准物质数, K 为每个标准物质的重复测量数。

7.2.1.3 将 e_{nk} 对应于 \hat{y}_n 作图。若图中显示非以 0 点为中心的随机分布, 或 e_{nk} 与 \hat{y}_n 之间呈现某种系统图形, 表明常数模型的假定不成立, 可采用比例模型的拟合。

7.2.2 比例模型

7.2.2.1 比例模型拟合见式(27):

$$z_{nk} = \hat{\gamma}_1 + \hat{\gamma}_0 \omega_n \dots\dots\dots (27)$$

式中:

z_{nk} —— $\frac{y_{nk}}{RQV_n}$, 第 n 个水平的第 k 次变换值($k=1, \dots, K$);

ω_n —— $\frac{1}{RQV_n}$, 第 n 个水平的权值;

$\hat{\gamma}_1$ ——斜率估计值;

$\hat{\gamma}_0$ ——截距估计值。

7.2.2.2 测量系统的精密度估计见式(28):

$$\hat{\tau} = \sqrt{\frac{WSSE}{(NK-2)}} \dots\dots\dots (28)$$

式中:

$\hat{\tau}$ ——测量系统的精密度估计值;

$WSSE$ —— $\sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (u_{nk})^2$, $u_{nk} = z_{nk} - \hat{z}_n$, 其中, u_{nk} 为加权残差值, \hat{z}_n 为 z_{nk} 的估计值;

$NK-2$ ——同式(26)。

7.3 模型的偏倚受控

7.3.1 常数模型

7.3.1.1 失拟误差的均方计算见式(29):

$$\sigma_1^2 = \frac{SSE - SSP}{N-2} \dots\dots\dots (29)$$

购买单位: 北京中培质联
 防伪编号: 2021-0929-0342-1076-9518
 订单号: 0100210929091354

式中:

σ_1^2 ——失拟误差均方;

SSE ——见式(26);

SSP —— $\sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (y_{nk} - y_n)^2$, 其中, y_n 为第 n 个水平的结果平均值;

$N-2$ ——自由度, 其中 N 为标准物质数。

7.3.1.2 实验误差的均方计算见式(30):

$$\sigma_p^2 = \frac{SSP}{NK - N} \dots\dots\dots (30)$$

式中:

σ_p^2 ——实验误差均方;

SSP ——同式(29);

$NK-N$ ——自由度, 其中 N 为标准物质数, K 为每个标准物质的重复测量数。

7.3.2 比例模型

7.3.2.1 失拟误差的均方计算见式(31):

$$\tau_1^2 = \frac{WSSE - WSSP}{N - 2} \dots\dots\dots (31)$$

式中:

τ_1^2 ——失拟误差均方;

WSSE ——同式(28);

WSSP —— $\sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (z_{nk} - z_n)^2$, 其中, z_n 为第 n 个水平的变换结果平均值。

7.3.2.2 实验误差的均方计算见式(32):

$$\tau_p^2 = \frac{WSSP}{NK - N} \dots\dots\dots (32)$$

式中:

τ_p^2 ——实验误差均方;

WSSP ——同式(31);

$NK-N$ ——同式(30)。

7.3.3 F 比值检验

在包含概率 95% 下, F 比值与表 C.5 中的 $F_{\text{临界}}$ 比较, 若 $\hat{\sigma}_1^2 / \hat{\sigma}_p^2$ 或 $\hat{\tau}_1^2 / \hat{\tau}_p^2$ 小于 $F_{1-\alpha}(N-2, NK-N)$, 则表明模型拟合正确。

7.4 测量结果的变换与控制

7.4.1 常数模型

7.4.1.1 后续测量结果的变换值计算见式(33):

$$x_0^* = \frac{\bar{y}_0 - \hat{\beta}_0}{\hat{\beta}_1} \dots\dots\dots (33)$$

式中:

x_0^* ——变换值;

\bar{y}_0 ——未知量的重复测量平均值;

订购号: 0100210929091354 防伪编号: 2021-0929-0342-1076-9518 购买单位: 北京中培质联

$\hat{\beta}_0$ ——截距估计值；

$\hat{\beta}_1$ ——斜率估计值。

7.4.1.2 后续测量结果的控制值计算见式(34)：

$$d_i = x_i^* - RQV_i \dots\dots\dots (34)$$

式中：

d_i ——控制值；

x_i^* —— d_i 的变换值；

RQV_i ——第 i 个水平的参考量值。

7.4.1.3 后续测量结果的控制限计算见式(35)、式(36)：

$$UCL = 3 \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\beta}_1} \dots\dots\dots (35)$$

$$LCL = -3 \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\beta}_1} \dots\dots\dots (36)$$

式中：

UCL, LCL ——分别为上控制限和下控制限；

$\hat{\sigma}$ ——标准差的估计值；

$\hat{\beta}_1$ ——斜率估计值。

7.4.2 比例模型

7.4.2.1 后续测量结果的变换值计算见式(37)：

$$x_0^* = \frac{\bar{y}_0 - \hat{\gamma}_0}{\hat{\gamma}_1} \dots\dots\dots (37)$$

式中：

x_0^* ——变换值；

\bar{y}_0 ——未知量的重复测量平均值；

$\hat{\gamma}_1$ ——斜率估计值；

$\hat{\gamma}_0$ ——截距估计值。

7.4.2.2 后续测量结果的控制值计算见式(38)：

$$c_i = \frac{x_i^* - RQV_i}{RQV_i} \dots\dots\dots (38)$$

式中：

c_i ——控制值；

x_i^* ——第 i 个变换值；

RQV_i ——第 i 个水平的参考量值。

7.4.2.3 后续测量结果的控制限计算见式(39)、式(40)：

$$UCL = 3 \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}_1} \dots\dots\dots (39)$$

$$LCL = -3 \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}_1} \dots\dots\dots (40)$$

式中：

UCL, LCL ——分别为上控制限和下控制限；

订单号：0100210929091354 防伪编号：2021-0929-0342-1076-9518 购买单位：北京中培质联

- $\hat{\tau}$ ——测量系统的精密度估计值；
- $\hat{\gamma}_1$ ——截距估计值。

7.5 不确定度评定与应用示例

7.5.1 根据所选模型,选取方法区间内较低和较高水平的两个标准物质,按时间序列分别进行测量。在所建立的控制图中,标绘相应的控制值。如果控制值落在控制限内,表明工作曲线有效,即可按照以下给出的计算公式求得 U 。

7.5.2 常数模型的 s_R 和 U 计算分别见式(41)、式(42):

$$\hat{\sigma}_{cal} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^J (d_{lj}^2 + d_{mj}^2)}{2J}} \dots\dots\dots (41)$$

$$U = 2 \hat{\sigma}_{cal} \dots\dots\dots (42)$$

式中:

- $\hat{\sigma}_{cal}$ ——常数模型求得的 s_R ;
- d_{lj}, d_{mj} ——分别为较低和较高标准物质的 d_i 值,其中, j 为测量时间点;
- J ——测量次数。

7.5.3 比例模型的 s_R 和 U 计算分别见式(43)、式(44):

$$\hat{\tau}_{cal} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (c_{lj}^2 + c_{mj}^2)}{2J}} \dots\dots\dots (43)$$

$$U = 2 \hat{\tau}_{cal} x_0^* \dots\dots\dots (44)$$

式中:

- $\hat{\tau}_{cal}$ ——比例模型求得的 s_R 相对值;
- c_{lj}, c_{mj} ——分别为较低和较高标准物质的 c_i 值;
- J ——测量次数;
- x_0^* ——按比例模型求得的变换值。

7.5.4 本法的应用示例参见附录 C。

8 经验模型法

8.1 概要

实验室 1 可分别参照第 6 章和第 7 章,在确保偏倚和测量系统受控前提下,通过长期大量的数据积累,建立测量结果与标准差之间的函数关系。

若没有合适的变换类型、或无明显的函数关系,可按稳定性方差处理。如果标准差依赖于水平,则需加权最小二乘拟合。

实验室 1 需持续跟踪监控,不断调整和修正自己所建立的目标不确定度模型。

8.2 h 与 k 一致性统计

8.2.1 在期间精密度条件下,实验室 1 可利用 h 与 k 的一致性统计,对所汇集的系列数据(x_i)进行调查和处理。

注:在 GB/T 27412 的实验室无偏操作假定下进行 h 与 k 一致性统计。

购买单位: 北京中培质联 防伪编号: 2021-0929-0342-1076-9518 订单号: 0100210929091354

8.2.2 h 与 k 的统计公式见式(45)、式(46)：

$$h = \frac{d}{s_x} \dots\dots\dots (45)$$

式中：

h ——人员间一致性统计量，即样品水平下某人员的单元均值与其他人员间比较的度量；

d ——水平下的单元差值， $d = \bar{x} - \bar{\bar{x}}$ ，其中， \bar{x} 为单元均值， $\bar{\bar{x}}$ 为水平均值；

s_x ——水平下的平均值标准差。

$$k = \frac{s}{s_r} \dots\dots\dots (46)$$

式中：

k ——人员内一致性统计量，即样品水平下某人员的变异与其他人员总合变异间比较的度量；

s ——水平下的单元标准差；

s_r ——水平下的重复性标准差。

8.2.3 在相应的包含概率下，若所计算的 h 与 k 不超出表 D.2 中的临界值，即接受数据一致性的假定。

8.3 数据变换与统计检验

8.3.1 实验室 1 在所研究的水平区间，建立其与标准差之间的函数关系。

8.3.2 实验室 1 参照 6.3 和 7.3，完成正态性统计 A^{2*} 和模型拟合的偏倚检验。

8.3.3 对非稳定性方差，实验室 1 需通过对数将指数变成直线函数，且根据式(47)进行变换和拟合：

$$y = x^{1-b} \dots\dots\dots (47)$$

式中：

y ——数据的变换值；

x ——数据的原结果；

b ——斜率， $b \neq 1$ 。

8.4 目标不确定度拟合与应用示例

8.4.1 实验室 1 经过统计检验和作图分析，基于式(48)给出目标不确定度 S_R ：

$$S_R = am^b \dots\dots\dots (48)$$

式中：

S_R ——目标不确定度；

m ——测量结果的平均值；

a ——截距；

b ——斜率， $b \neq 1$ 。

8.4.2 本法的应用示例参见附录 D。

购买单位：北京中培质联
防伪编号：2021-0929-0342-1076-9518
订单号：0100210929091354

附录 A

(资料性附录)

肉含量测定的不确定度评定(精密度法)

A.1 简介

肉制品规定应确保肉含量的准确测定,该测定由蛋白质和脂肪两部分组成,见式(A.1):

$$W_{\text{meat}} = W_{\text{pro}} + W_{\text{fat}} \quad \dots\dots\dots(\text{A.1})$$

式中:

W_{meat} —— 肉制品, %;

W_{pro} —— 蛋白质, %, $W_{\text{pro}} = 100W_{\text{mN}}/f_{\text{N}}$, 其中, W_{mN} 为氮含量; f_{N} 为氮因子;

W_{fat} —— 脂肪, %。

本示例给出了不同贡献项的不确定度合成原则,每个贡献项源于第5章中描述的 s_R 估计值。

本示例来自于 GB/Z 22553。

A.2 偏倚和精密度控制

A.2.1 W_{mN} 的控制

利用两个能力验证的信息,给出了检测方法 s_R 的不确定度估计值。该两个能力验证涵盖了较大范围的样品类型、且具有良好和代表性的胜任实验室参加。另有, s_R 的贡献量依赖于 W_{mN} (见 5.4)。

两个能力验证给出了最佳的拟合结果: $s_R = 0.021W_{\text{mN}}$, $s_r = 0.018W_{\text{mN}}$, $s_L = 0.011W_{\text{mN}}$ 。

根据 5.3, 因实验室 1 有: $S_1 < S_r = 0.018W_{\text{mN}}$, 则表明室内的精密度与能力验证具有一致性。

因凯氏定氮法缺乏可信的标准物质, 根据 5.2.3, 可与一个操作原理不同的燃烧法进行比较。

分别采用凯氏定氮法和燃烧法, 对一系列不同样品进行分析, 计算的结果: $|\Delta| = 0.01W_{\text{mN}}$ 。

根据式(1), 因为 $|\Delta| = 0.01W_{\text{mN}} < 2s_R = 0.042W_{\text{mN}}$, 表明测量系统的偏倚得到控制。

A.2.2 W_{fat} 的控制

W_{fat} 分析的能力验证给出: $s_R = 0.02W_{\text{fat}}$ 。根据 5.2.2 和式(1), 标准物质确认时的偏倚估计值有: $|\Delta| < 2s_R = 0.04W_{\text{fat}}$, 同样表明实验室 1 测量系统的偏倚得到控制。

针对 W_{fat} 的分析, 实验室 1 的 s_1 估计值小于能力验证的 s_r , 表明实验室 1 的精密度处在控制范围。

A.3 不确定度分量的评定

A.3.1 不确定度的分量

不确定度的分量与上述每个量值都有关, 最显著的量 W_{pro} 约占 W_{meat} 的 90% 之多。与 W_{meat} 有关的最大不确定度项来自于以下因素:

- 对物料的有限了解而造成 f_{N} 的不确定度;
- 批次间和长期操作而引起方法的复现性变异;
- 方法偏倚的不确定度;
- W_{fat} 的不确定度。

A.3.2 f_N 的不确定度

GB/T 22553 的文献 20 提供了牛肉中氮因子的大量研究结果,表明了不同来源和肉块间的明显变异。该文献还在更大范围的样品类型下,计算出了 f_N 的标准偏差 0.052 和相对标准偏差 0.014。

A.3.3 W_{mN} 的不确定度

方法规定了双试验,考虑到两个结果的均值效应,重复性项应做相应的调整。根据式(3)的计算,方法操作合理变异所引起的 W_{mN} 不确定度最佳估计:

$$u(W_{mN}) = W_{mN} \sqrt{s_L^2 + \frac{s_r^2}{2}} = W_{mN} \sqrt{0.011^2 + \frac{0.018^2}{2}} = 0.017W_{mN}$$

A.3.4 W_{fat} 的不确定度

因为 W_{fat} 分析的能力验证给出了 s_R , 取 $s_R = 0.02W_{fat}$ 作为不确定度估计值。

A.4 不确定度的合成

A.4.1 前述研究已表明,实验室 1 的偏倚和精密度得到较好的控制,所用标准物质的不确定度可做忽略,且所参加能力验证等以外的操作不会产生影响因素。

A.4.2 表 A.1 汇总了上述各项得到的单个量值及其相应不确定度。由此得到肉含量的 $U = 4.0\%$, 即 $W_{meat} = (95.6 \pm 4.0)\%$ ($k = 2, 95\%$ 包含概率)。

表 A.1 肉含量不确定度一览表

量 值	x_i 值/%	$u(x_i)$	$u(x_i)/x_i$
脂肪含量, W_{fat}	5.50	0.110	0.020
氮含量, W_{mN}	3.29	0.056	0.017
氮因子, f_N	3.65	0.052	0.014
蛋白含量, W_{pro}	90.1	$90.1 \times 0.022 = 1.98$	$\sqrt{0.017^2 + 0.014^2} = 0.022$
肉含量, W_{meat}	95.6	$\sqrt{1.98^2 + 0.110^2} = 1.98$	0.021

附录 B

(资料性附录)

汽油研究法辛烷值测定的不确定度评定(控制图法)

B.1 简介

实验室1根据 GB/T 5487,利用汽油 CS 样品,在期间精密度测量条件下,对汽油检测中的辛烷值进行了不确定度评定。

本示例的统计原理基于 GB/T 27407。

B.2 CS 样品系列结果正态性、独立性与分辨力的检验

B.2.1 已知在复现性测量条件下,CS 样品的系列测量结果经正态性检验有 $A^{2*} = 0.7727$,CS 样品的辛烷值赋值有 $RQV = 92.2$, $s_{RQV} = 0.25/\sqrt{30} = 0.046$ 。

B.2.2 实验室1基于 GB/T 5487,由熟悉该测量系统的不同人员在不同时间里,在期间精密度测量条件下,按时间序列对该 CS 样品进行了随机测量。

B.2.3 已知精密度不随水平变化,利用式(12)给出系列预处理结果 I_i ,按测量时间序列汇总在表 B.1 中。

B.2.4 根据式(19)~式(20),计算 $EWMA_i$ 系列叠加值;根据式(14),计算 MR_i 值和 w_i 值,见表 B.1。

B.2.5 利用表 B.2,将 w_i 值换算成 p_i 值;表 B.1 中的 A^{2*} 统计量来自式(15)~式(16)。

表 B.1 期间精密度条件下 CS 样品测量结果的 A^{2*} 统计

单位:辛烷值

时序	Y_i	I_i	$EWMA_i$	$ MR_i $	I_i 升序	w_i	p_i	A 第 i 项	w_i	p_i	A 第 i 项
1	92.3	0.1	0.1		-0.4	-1.93	0.027	-7.3	-1.47	0.071	-5.4
2	92.0	-0.2	0.0	0.30	-0.3	-1.37	0.085	-15.0	-1.05	0.147	-11.7
3	92.2	0.0	0.0	0.20	-0.3	-1.37	0.085	-25.0	-1.05	0.147	-19.4
4	92.5	0.3	0.1	0.30	-0.3	-1.37	0.085	-35.0	-1.05	0.147	-27.2
5	91.9	-0.3	-0.1	0.60	-0.2	-0.82	0.206	-28.8	-0.62	0.268	-24.1
6	92.0	-0.2	-0.1	0.10	-0.2	-0.82	0.206	-35.2	-0.62	0.268	-29.4
7	92.3	0.1	0.0	0.30	-0.2	-0.82	0.206	-41.6	-0.62	0.268	-34.8
8	91.8	-0.4	-0.2	0.50	-0.2	-0.82	0.206	-48.0	-0.62	0.268	-40.1
9	92.3	0.1	0.1	0.50	-0.2	-0.82	0.206	-54.4	-0.62	0.268	-45.5
10	92.0	-0.2	-0.1	0.30	-0.2	-0.82	0.206	-60.8	-0.62	0.268	-50.8
11	92.1	-0.1	-0.1	0.10	-0.2	-0.82	0.206	-53.4	-0.62	0.268	-46.5
12	92.3	0.1	0.0	0.20	-0.1	-0.26	0.397	-43.4	-0.20	0.421	-40.5
13	92.0	-0.2	-0.1	0.30	-0.1	-0.26	0.397	-47.1	-0.20	0.421	-44.0
14	92.2	0.0	-0.1	0.20	-0.1	-0.26	0.397	-50.9	-0.20	0.421	-47.5
15	92.1	-0.1	-0.1	0.10	-0.1	-0.26	0.397	-54.7	-0.20	0.421	-51.0
16	92.0	-0.2	-0.1	0.10	0	0.30	0.618	-30.6	0.23	0.591	-33.2
17	92.2	0.0	-0.1	0.20	0	0.30	0.618	-32.6	0.23	0.591	-35.4
18	92.3	0.1	0.0	0.10	0	0.30	0.618	-34.6	0.23	0.591	-37.5
19	91.9	-0.3	-0.1	0.40	0	0.30	0.618	-36.6	0.23	0.591	-39.7

表 B.1 (续)

单位:辛烷值

时序	Y_i	I_i	$EWMA_i$	$ MR_i $	I_i 升序	w_i	p_i	A 第 i 项	w_i	p_i	A 第 i 项
20	92.2	0.0	-0.1	0.30	0	0.30	0.618	-27.8	0.23	0.591	-32.7
21	92.4	0.2	0.0	0.20	0.1	0.85	0.802	-18.5	0.65	0.742	-25.0
22	92.0	-0.2	-0.1	0.40	0.1	0.85	0.802	-19.4	0.65	0.742	-26.2
23	92.1	-0.1	-0.1	0.10	0.1	0.85	0.802	-20.3	0.65	0.742	-27.4
24	92.2	0.0	0.0	0.10	0.1	0.85	0.802	-21.2	0.65	0.742	-28.6
25	92.4	0.2	0.1	0.20	0.1	0.85	0.802	-22.1	0.65	0.742	-29.9
26	92.0	-0.2	0.0	0.40	0.1	0.85	0.802	-23.0	0.65	0.742	-31.1
27	92.3	0.1	0.0	0.30	0.2	1.41	0.921	-9.1	1.08	0.860	-16.4
28	91.9	-0.3	-0.1	0.40	0.2	1.41	0.921	-9.4	1.08	0.860	-17.0
29	92.1	-0.1	-0.1	0.20	0.2	1.41	0.921	-9.8	1.08	0.860	-17.7
30	92.4	0.2	0.0	0.30	0.3	1.97	0.976	-3.1	1.50	0.933	-8.4
平均值		-0.05		0.266			$A_s^{2*} =$	0.635 0		$A_{MR}^{2*} =$	0.818 4
标准差		0.180		0.235							

注: A 第 i 项等于 $(2i-1)[\ln(p_i) + \ln(1-p_{n+1-i})]$ 。

B.2.6 表 B.1 中的 s 式计算有 $A_s^{2*} = 0.635 0$, MR 式计算有 $A_{MR}^{2*} = 0.818 4$, 两者均小于 1.0, 接受表中系列测量结果的正态性、独立性和分辨力适应性的假定。

B.3 控制图的建立与分析

B.3.1 基于表 B.1 中的统计结果, 利用式(17)~式(18), 建立了 I 图(见图 B.1)。为了有助于提高 \bar{I} 检测的灵敏性, 根据式(19)~式(22), 在 I 图中叠加了系列 $EWMA_i$ 值及其控制限。利用式(23), 建立了 MR 图(见图 B.2)。

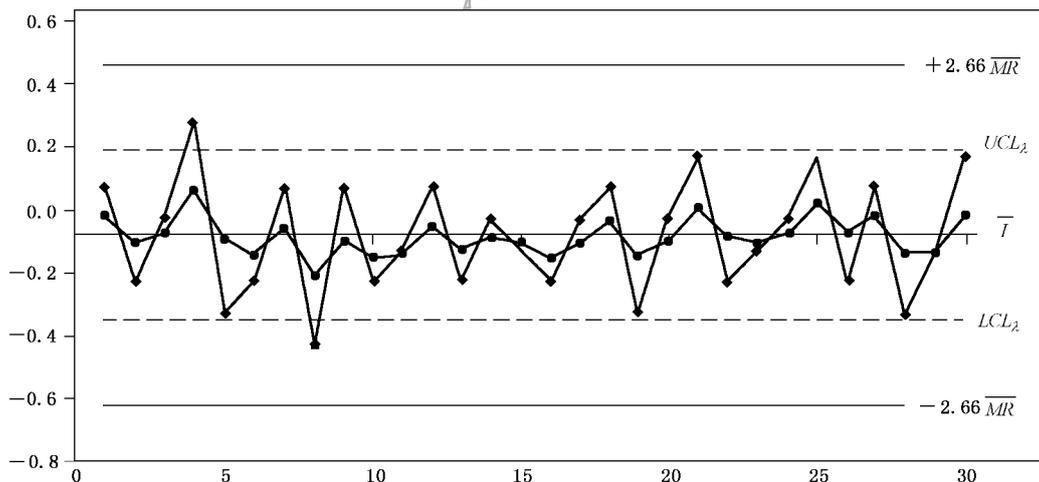


图 B.1 CS 样品系列测量结果的 I 图

订单号: 0100210929091354 防伪编号: 2021-0929-0342-1076-9518 购买单位: 北京中培质联

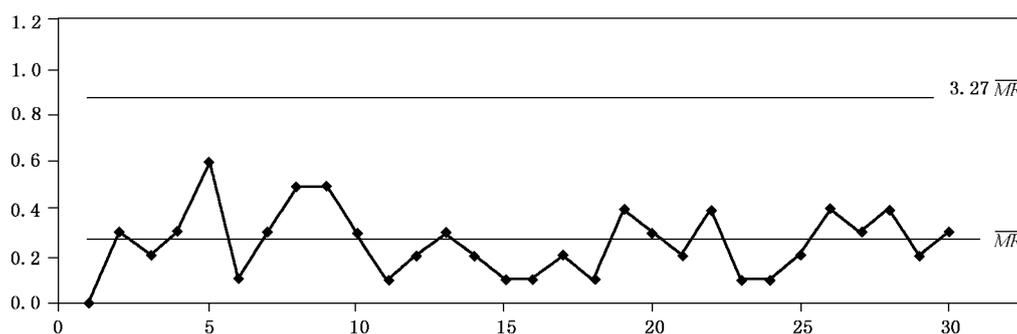


图 B.2 CS 样品系列测量结果的 MR 图

B.3.2 根据 6.5 的失控准则,上述图中的测量结果均未超出 UCL 或 LCL ,也没有出现可能发生变化的几种情况。表明测量系统仅受随机误差影响的数据假定成立。

B.3.3 基于式(24)的检验结果有: $\bar{I} = -0.05$, $s_{I_i} = 0.180$,查表 B.3 有: $t = 1.5214 < t_{0.975}(29) = 2.0452$,表明 \bar{I} 与零不存在统计上的差异。

B.4 不确定度评定

B.4.1 因式(14)给出 $\overline{MR} = 1.128s_{R'}$,表 B.1 和图 B.2 的 $\overline{MR} = 0.266$,故在偏倚受控的期间精密度测量条件下,实验室 1 采用 GB/T 5487 的不确定度评定为: $U = 2s_{R'} = 2 \times 0.266/1.128 \approx 0.5$ 辛烷值。

B.4.2 根据 6.6 的描述,因 GB/T 5487 的 $R = 0.7$,而 $s_{R'} = 0.236 < s_R = 0.253$,表明不确定度的评定合理。

表 B.2 p_i 数值表

w_i	-0.09	-0.08	-0.07	-0.06	-0.05	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0.00
-3.5	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2	0.000 2
-3.4	0.000 2	0.000 3	0.000 3	0.000 3	0.000 3	0.000 3	0.000 3	0.000 3	0.000 3	0.000 3
-3.3	0.000 3	0.000 4	0.000 4	0.000 4	0.000 4	0.000 4	0.000 4	0.000 5	0.000 5	0.000 5
-3.2	0.000 5	0.000 5	0.000 5	0.000 6	0.000 6	0.000 6	0.000 6	0.000 6	0.000 7	0.000 7
-3.1	0.000 7	0.000 7	0.000 8	0.000 8	0.000 8	0.000 8	0.000 9	0.000 9	0.000 9	0.001 0
-3.0	0.001 0	0.001 0	0.001 1	0.001 1	0.001 1	0.001 2	0.001 2	0.001 3	0.001 3	0.001 3
-2.9	0.001 4	0.001 4	0.001 5	0.001 5	0.001 6	0.001 6	0.001 7	0.001 8	0.001 8	0.001 9
-2.8	0.001 9	0.002 0	0.002 1	0.002 1	0.002 2	0.002 3	0.002 3	0.002 4	0.002 5	0.002 6
-2.7	0.002 6	0.002 7	0.002 8	0.002 9	0.003 0	0.003 1	0.003 2	0.003 3	0.003 4	0.003 5
-2.6	0.003 6	0.003 7	0.003 8	0.003 9	0.004 0	0.004 1	0.004 3	0.004 4	0.004 5	0.004 7
-2.5	0.004 8	0.004 9	0.005 1	0.005 2	0.005 4	0.005 5	0.005 7	0.005 9	0.006 0	0.006 2
-2.4	0.006 4	0.006 6	0.006 8	0.006 9	0.007 1	0.007 3	0.007 5	0.007 8	0.008 0	0.008 2
-2.3	0.008 4	0.008 7	0.008 9	0.009 1	0.009 4	0.009 6	0.009 9	0.010 2	0.010 4	0.010 7
-2.2	0.011 0	0.011 3	0.011 6	0.011 9	0.012 2	0.012 5	0.012 9	0.013 2	0.013 6	0.013 9
-2.1	0.014 3	0.014 6	0.015 0	0.015 4	0.015 8	0.016 2	0.016 6	0.017 0	0.017 4	0.017 9

表 B.2 (续)

w_i	-0.09	-0.08	-0.07	-0.06	-0.05	-0.04	-0.03	-0.02	-0.01	0.00
-2.0	0.018 3	0.018 8	0.019 2	0.019 7	0.020 2	0.020 7	0.021 2	0.021 7	0.022 2	0.022 8
-1.9	0.023 3	0.023 9	0.024 4	0.025 0	0.025 6	0.026 2	0.026 8	0.027 4	0.028 1	0.028 7
-1.8	0.029 4	0.030 1	0.030 7	0.031 4	0.032 2	0.032 9	0.033 6	0.034 4	0.035 1	0.035 9
-1.7	0.036 7	0.037 5	0.038 4	0.039 2	0.040 1	0.040 9	0.041 8	0.042 7	0.043 6	0.044 6
-1.6	0.045 5	0.046 5	0.047 5	0.048 5	0.049 5	0.050 5	0.051 6	0.052 6	0.053 7	0.054 8
-1.5	0.055 9	0.057 1	0.058 2	0.059 4	0.060 6	0.061 8	0.063 0	0.064 3	0.065 5	0.066 8
-1.4	0.068 1	0.069 4	0.070 8	0.072 1	0.073 5	0.074 9	0.076 4	0.077 8	0.079 3	0.080 8
-1.3	0.082 3	0.083 8	0.085 3	0.086 9	0.088 5	0.090 1	0.091 8	0.093 4	0.095 1	0.096 8
-1.2	0.098 5	0.100 3	0.102 0	0.103 8	0.105 6	0.107 5	0.109 3	0.111 2	0.113 1	0.115 1
-1.1	0.117 0	0.119 0	0.121 0	0.123 0	0.125 1	0.127 1	0.129 2	0.131 4	0.133 5	0.135 7
-1.0	0.137 9	0.140 1	0.142 3	0.144 6	0.146 9	0.149 2	0.151 5	0.153 9	0.156 2	0.158 7
-0.9	0.161 1	0.163 5	0.166 0	0.168 5	0.171 1	0.173 6	0.176 2	0.178 8	0.181 4	0.184 1
-0.8	0.186 7	0.189 4	0.192 2	0.194 9	0.197 7	0.200 5	0.203 3	0.206 1	0.209 0	0.211 9
-0.7	0.214 8	0.217 7	0.220 6	0.223 6	0.226 6	0.229 6	0.232 7	0.235 8	0.238 9	0.242 0
-0.6	0.245 1	0.248 3	0.251 4	0.254 6	0.257 8	0.261 1	0.264 3	0.267 6	0.270 9	0.274 3
-0.5	0.277 6	0.281 0	0.284 3	0.287 7	0.291 2	0.294 6	0.298 1	0.301 5	0.305 0	0.308 5
-0.4	0.312 1	0.315 6	0.319 2	0.322 8	0.326 4	0.330 0	0.333 6	0.337 2	0.340 9	0.344 6
-0.3	0.348 3	0.352 0	0.355 7	0.359 4	0.363 2	0.366 9	0.370 7	0.374 5	0.378 3	0.382 1
-0.2	0.385 9	0.389 7	0.393 6	0.397 4	0.401 3	0.405 2	0.409 0	0.412 9	0.416 8	0.420 7
-0.1	0.424 7	0.428 6	0.432 5	0.436 4	0.440 4	0.444 3	0.448 3	0.452 2	0.456 2	0.460 2
0.0	0.464 1	0.468 1	0.472 1	0.476 1	0.480 1	0.484 0	0.488 0	0.492 0	0.496 0	0.500 0
w_i	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	0.500 0	0.504 0	0.508 0	0.512 0	0.516 0	0.519 9	0.523 9	0.527 9	0.531 9	0.535 9
0.1	0.539 8	0.543 8	0.547 8	0.551 7	0.555 7	0.559 6	0.563 6	0.567 5	0.571 4	0.575 3
0.2	0.579 3	0.583 2	0.587 1	0.591 0	0.594 8	0.598 7	0.602 6	0.606 4	0.610 3	0.614 1
0.3	0.617 9	0.621 7	0.625 5	0.629 3	0.633 1	0.636 8	0.640 6	0.644 3	0.648 0	0.651 7
0.4	0.655 4	0.659 1	0.662 8	0.666 4	0.670 0	0.673 6	0.677 2	0.680 8	0.684 4	0.687 9
0.5	0.691 5	0.695 0	0.698 5	0.701 9	0.705 4	0.708 8	0.712 3	0.715 7	0.719 0	0.722 4
0.6	0.725 7	0.729 1	0.732 4	0.735 7	0.738 9	0.742 2	0.745 4	0.748 6	0.751 7	0.754 9
0.7	0.758 0	0.761 1	0.764 2	0.767 3	0.770 4	0.773 4	0.776 4	0.779 4	0.782 3	0.785 2
0.8	0.788 1	0.791 0	0.793 9	0.796 7	0.799 5	0.802 3	0.805 1	0.807 8	0.810 6	0.813 3
0.9	0.815 9	0.818 6	0.821 2	0.823 8	0.826 4	0.828 9	0.831 5	0.834 0	0.836 5	0.838 9
1.0	0.841 3	0.843 8	0.846 1	0.848 5	0.850 8	0.853 1	0.855 4	0.857 7	0.859 9	0.862 1
1.1	0.864 3	0.866 5	0.868 6	0.870 8	0.872 9	0.874 9	0.877 0	0.879 0	0.881 0	0.883 0
1.2	0.884 9	0.886 9	0.888 8	0.890 7	0.892 5	0.894 4	0.896 2	0.898 0	0.899 7	0.901 5

订单号: 0100210929091354 防伪编号: 2021-0929-0342-1076-9518 购买单位: 北京中培质联

表 B.2 (续)

w_i	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
1.3	0.903 2	0.904 9	0.906 6	0.908 2	0.909 9	0.911 5	0.913 1	0.914 7	0.916 2	0.917 7
1.4	0.919 2	0.920 7	0.922 2	0.923 6	0.925 1	0.926 5	0.927 9	0.929 2	0.930 6	0.931 9
1.5	0.933 2	0.934 5	0.935 7	0.937 0	0.938 2	0.939 4	0.940 6	0.941 8	0.942 9	0.944 1
1.6	0.945 2	0.946 3	0.947 4	0.948 4	0.949 5	0.950 5	0.951 5	0.952 5	0.953 5	0.954 5
1.7	0.955 4	0.956 4	0.957 3	0.958 2	0.959 1	0.959 9	0.960 8	0.961 6	0.962 5	0.963 3
1.8	0.964 1	0.964 9	0.965 6	0.966 4	0.967 1	0.967 8	0.968 6	0.969 3	0.969 9	0.970 6
1.9	0.971 3	0.971 9	0.972 6	0.973 2	0.973 8	0.974 4	0.975 0	0.975 6	0.976 1	0.976 7
2.0	0.977 2	0.977 8	0.978 3	0.978 8	0.979 3	0.979 8	0.980 3	0.980 8	0.981 2	0.981 7
2.1	0.982 1	0.982 6	0.983 0	0.983 4	0.983 8	0.984 2	0.984 6	0.985 0	0.985 4	0.985 7
2.2	0.986 1	0.986 4	0.986 8	0.987 1	0.987 5	0.987 8	0.988 1	0.988 4	0.988 7	0.989 0
2.3	0.989 3	0.989 6	0.989 8	0.990 1	0.990 4	0.990 6	0.990 9	0.991 1	0.991 3	0.991 6
2.4	0.991 8	0.992 0	0.992 2	0.992 5	0.992 7	0.992 9	0.993 1	0.993 2	0.993 4	0.993 6
2.5	0.993 8	0.994 0	0.994 1	0.994 3	0.994 5	0.994 6	0.994 8	0.994 9	0.995 1	0.995 2
2.6	0.995 3	0.995 5	0.995 6	0.995 7	0.995 9	0.996 0	0.996 1	0.996 2	0.996 3	0.996 4
2.7	0.996 5	0.996 6	0.996 7	0.996 8	0.996 9	0.997 0	0.997 1	0.997 2	0.997 3	0.997 4
2.8	0.997 4	0.997 5	0.997 6	0.997 7	0.997 7	0.997 8	0.997 9	0.997 9	0.998 0	0.998 1
2.9	0.998 1	0.998 2	0.998 2	0.998 3	0.998 4	0.998 4	0.998 5	0.998 5	0.998 6	0.998 6
3.0	0.998 7	0.998 7	0.998 7	0.998 8	0.998 8	0.998 9	0.998 9	0.998 9	0.999 0	0.999 0
3.1	0.999 0	0.999 1	0.999 1	0.999 1	0.999 2	0.999 2	0.999 2	0.999 2	0.999 3	0.999 3
3.2	0.999 3	0.999 3	0.999 4	0.999 4	0.999 4	0.999 4	0.999 4	0.999 5	0.999 5	0.999 5
3.3	0.999 5	0.999 5	0.999 5	0.999 6	0.999 6	0.999 6	0.999 6	0.999 6	0.999 6	0.999 7
3.4	0.999 7	0.999 7	0.999 7	0.999 7	0.999 7	0.999 7	0.999 7	0.999 7	0.999 7	0.999 8
3.5	0.999 8	0.999 8	0.999 8	0.999 8	0.999 8	0.999 8	0.999 8	0.999 8	0.999 8	0.999 8

注： w_i 为左列和顶行数字的和。

表 B.3 t 分布双侧情形分位数表

n	$t_{0.975}$
1	12.706 2
2	4.302 7
3	3.182 4
4	2.776 4
5	2.570 6
6	2.446 9

表 B.3 (续)

n	$t_{0.975}$
7	2.364 6
8	2.306 0
9	2.262 2
10	2.228 1
11	2.201 0
12	2.178 8
13	2.160 4
14	2.144 8
15	2.131 4
16	2.119 9
17	2.109 8
18	2.100 9
19	2.093 0
20	2.086 0
21	2.079 6
22	2.073 9
23	2.068 7
24	2.063 9
25	2.059 5
26	2.055 5
27	2.051 8
28	2.048 4
29	2.045 2
30	2.042 3
31	2.039 5
32	2.036 9
33	2.034 5
34	2.032 2
35	2.030 1
36	2.028 1
37	2.026 2
38	2.024 4
39	2.022 7
40	2.021 1

表 B.3 (续)

n	$t_{0.975}$
41	2.019 5
42	2.018 1
43	2.016 7
44	2.015 4
45	2.014 1
46	2.012 9
47	2.011 7
48	2.010 6
49	2.009 6
50	2.008 6
55	2.004 0
60	2.000 3
65	1.997 1
70	1.994 4
75	1.992 1
80	1.990 06
85	1.988 27
90	1.986 67
95	1.985 25
100	1.983 97

附录 C (资料性附录)

集成线路光掩模线距的不确定度评定(线性拟合法)

C.1 简介

实验室 1 对所建立的比例模型进行方差分析,确保拟合的失拟误差小于重复测量的实验误差。

使用第 6 章的控制图法来监控后续测量结果的变换值,以检查模型拟合的有效性,并识别和消除测量系统中出现的异常变化。

选取两个水平的标准物质,对后续测量结果的控制值进行监控,利用合并方差来进行不确定度评定。

本示例来自于 GB/T 22554。

C.2 背景和数据

根据光学成像系统,实验室 1 利用 $n=10$ 的系列标准物质,对集成线路光掩模的线距进行测量。每个标准物质的测量次数 $k=4$,时间间隔至少为两周,以保证测量的独立性。数据见表 C.1。

表 C.1 线距的校准实验

单位: μm

RQV_n	y_{n_1}	y_{n_2}	y_{n_3}	y_{n_4}
6.19	6.31	6.27	6.31	6.28
9.17	9.27	9.21	9.34	9.23
1.99	2.21	2.19	2.22	2.20
7.77	8.00	7.81	7.95	7.84
4.00	4.27	4.15	4.15	4.15
10.77	10.93	10.73	10.92	10.89
4.78	4.95	4.87	5.00	5.00
2.99	3.24	3.17	3.21	3.21
6.98	7.14	7.07	7.18	7.20
9.98	10.23	10.02	10.07	10.17

C.3 常数模型的拟合分析

实验室 1 利用式(25)给出了模型拟合: $\hat{y}_n = 0.2358 + 0.987RQV_n$ 。

系列残差值 e_{nk} 由式(26)求得,并对应于 \hat{y}_n 作图。作图表明常数模型的拟合假定不成立,需用比例模型的拟合。

C.4 比例模型的拟合分析

C.4.1 实验室 1 利用式(27),给出比例模型的拟合: $\hat{y}_n = 0.2469 + 0.9851RQV_n$,即等价于 $\hat{z}_n = 0.9851 +$

0.246 9/ RQV_n 。

C.4.2 实验室1利用式(28),求得系列加权残差值 u_{nk} 。表 C.2 中给出了 \hat{y}_n 、 \hat{z}_n 和 u_{nk} 的汇总。

表 C.2 $\hat{z}_n = 0.985 1 + 0.246 9/RQV_n$ 的 u_{nk}

单位: μm

RQV_n	\hat{y}_n	\hat{z}_n	u_{n1}	u_{n2}	u_{n3}	u_{n4}
6.19	6.344 9	1.025 0	-0.005 6	-0.012 1	-0.005 6	-0.010 5
9.17	9.280 7	1.012 1	-0.001 2	-0.007 7	0.006 5	-0.005 5
1.99	2.207 4	1.109 2	0.001 3	-0.008 7	0.006 4	0.003 7
7.77	7.901 5	1.016 9	0.012 7	-0.011 8	0.006 2	-0.007 9
4.00	4.187 5	1.046 9	0.020 6	-0.009 4	-0.009 4	-0.009 4
10.77	10.856 9	1.008 1	0.006 8	-0.011 8	0.005 9	0.003 1
4.78	4.955 9	1.036 8	-0.001 2	-0.018 0	0.009 2	0.009 2
2.99	3.192 5	1.067 7	0.015 9	-0.007 5	0.005 9	0.005 9
6.98	7.123 2	1.020 5	0.002 4	-0.007 6	0.008 1	0.011 0
9.98	10.078 6	1.009 9	0.015 2	-0.005 9	-0.000 9	0.009 2

C.4.3 图 C.1 表明 u_{nk} 值呈随机分布,故有理由接受比例模型的假定。

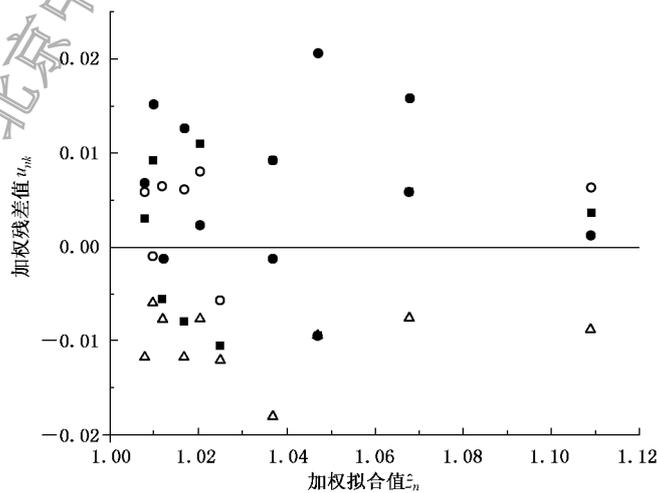


图 C.1 线距加权拟合值的 u_{nk} 作图

C.4.4 表 C.3 给出了拟合不足项的检验分析。在包含概率 95% 下,利用式(31)~式(32)和表 C.5,求得 $F = 0.73 < F_{0.95}(8, 30) = 2.27$,表明比例模型拟合有效。

表 C.3 $\hat{z}_n = 0.985 1 + 0.246 9/RQV_n$ 的失拟误差与实验误差之间比较

来源	自由度	平方和	均方	F 比值
残差	38	$WSSE = 0.003 4$	$\hat{\tau}^2 = 0.89 \times 10^{-4}$	$\frac{\hat{\tau}_1^2}{\hat{\tau}_p^2} = 0.73$
失拟误差	8	$WSSE - WSSP = 0.000 55$	$\hat{\tau}_1^2 = 0.69 \times 10^{-4}$	
实验误差	30	$WSSP = 0.002 8$	$\hat{\tau}_p^2 = 0.94 \times 10^{-4}$	
注 1: $WSSE$ 的计算见式(28)。 注 2: $WSSP$ 的计算见式(31)。				

C.5 作图监控

C.5.1 已知 $\hat{\tau}^2=0.89 \times 10^{-4}$; $\hat{\gamma}_1=0.985 1$, 根据式(39)~式(40), 求得 $UCL=0.028 7$; $LCL=-0.028 7$ 。

C.5.2 分别选择一个较小和较大的线距, 线距的间隔尽可能覆盖正常操作条件下的测量值。每天对这 2 个线距分别进行一次测量, 共汇集了 7 天的测量值, 统计结果见表 C.4。

表 C.4 控制值系列数据

天数	RQV_n	$y_i/\mu\text{m}$	$x_i^*/\mu\text{m}$	c_i
1	2.99	3.154	2.951	-0.013
	10.77	10.760	10.673	-0.009
2	2.99	3.215	3.031	0.008
	10.77	10.909	10.823	0.005
3	2.99	3.165	2.962	-0.009
	10.77	10.740	10.652	-0.011
4	2.99	3.213	3.011	0.007
	10.77	10.892	10.806	0.003
5	2.99	3.179	2.976	-0.005
	10.77	10.772	10.685	-0.008
6	2.99	3.198	2.996	0.002
	10.77	10.807	10.720	-0.005
7	2.99	3.230	3.028	0.013
	10.77	10.897	10.811	0.004

C.5.3 表 C.4 中的 x_0^* 值和 c_i 值分别利用式(37)和式(38)求得。

C.5.4 图 C.2 给出了时间序列控制图, 经分析图中显示测量系统的 c_i 值受控状态, 表明实验室 1 拟合的工作曲线在 7 天里无须更新。

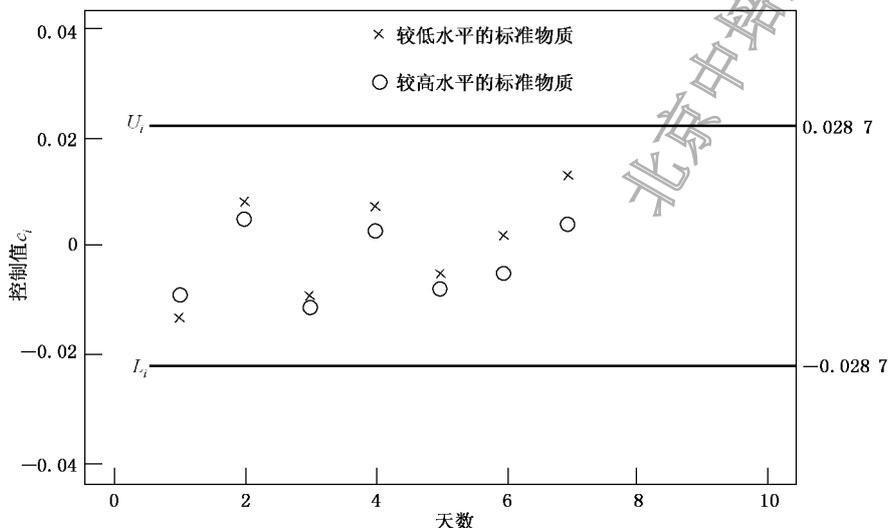


图 C.2 线距拟合 $\hat{z}_n=0.985 1+0.246 9/RQV_n$ 的监控图

C.6 不确定度评定

C.6.1 根据式(43),图 C.2 中 2 个标准物质的所有 c_i 估计值有 0.007 9, 自由度 14。

C.6.2 根据式(44),在包含概率 95% 下, $U = \pm 2 \hat{\tau} x_0^* = \pm 0.018 9 x_0^*$ 。

表 C.5 F 分布分位数表($F_{0.95}$)

n_2	n_1																
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	25	30	60
4	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	5.77	5.75	5.69
5	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	4.52	4.50	4.43
6	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	3.83	3.81	3.74
7	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	3.40	3.38	3.30
8	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	3.11	3.08	3.01
9	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	2.89	2.86	2.79
10	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	2.73	2.70	2.62
12	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	2.50	2.47	2.38
14	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	2.34	2.31	2.22
16	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	2.23	2.19	2.11
18	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	2.14	2.11	2.02
20	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	2.07	2.04	1.95
25	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	1.96	1.92	1.82
30	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	1.88	1.84	1.74
60	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	1.69	1.65	1.53
120	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.78	1.73	1.69	1.66	1.60	1.55	1.43

附录 D

(资料性附录)

环境空气质量自动监测二氧化硫的不确定度评定(经验模型法)

D.1 简介

实验室 1 针对气态污染物二氧化硫的质量水平进行了连续监测和研究。

经统计表明数据需变换。变换后的系列结果通过 A^{2*} 的正态性检验(见第 6 章),进一步的残差作图分析证实数据呈随机发散。

实验室 1 针对所研究的方法水平区间,建立了其与精密度之间的线性关系,并确保模型拟合的偏倚受控(见第 7 章)。

在此基础上给出的函数拟合估计,可作为实验室 1 质量水平的目标不确定度。

本示例的统计原理基于 GB/T 27408。

D.2 h 与 k 一致性统计及变换拟合

D.2.1 在期间精密度条件下,实验室 1 使用二氧化硫监测仪,选择 $T=6$ 的系列标准气体浓度样品,由 5 个参加人员实施了水平下的双试验(x_1, x_2),即每个水平下给出了 10 次重复测量结果(x_i),数据见表 D.1。

表 D.1 期间精密度条件下参加人员的水平系列 x_i 结果 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

T	人员 1		人员 2		人员 3		人员 4		人员 5		均值 m	标准差 s	$\log(m)$	$\log(s)$
	x_1	x_2												
2	2.2	2.6	2.8	3.1	1.9	1.5	1.7	1.4	1.6	1.5	2.03	0.611	0.307	-0.214
3	2.5	2.9	3.2	3.3	4.1	3.8	4.2	4.0	4.3	4.6	3.69	0.681	0.567	-0.167
6	5.8	5.1	7.5	7.3	7.9	7.7	6.6	6.2	5.6	5.9	6.56	0.985	0.817	-0.007
17	17.9	17.6	18.2	18.5	19.9	19.5	18.1	18.4	18.9	19.3	18.6	0.747	1.27	-0.127
30	28.6	28.9	32.3	31.9	32.2	32.6	29.1	29.4	32.7	32.5	31.0	1.763	1.492	0.246
50	51.3	51.7	51.2	51.9	53.3	53.6	49.9	49.5	48.2	48.6	50.9	1.840	1.707	0.265

D.2.2 利用式(45)和式(46)进行 h 与 k 一致性分析。 h 值或 k 值较大(接近或超出临界值),有可能表明环境因素(包括仪器设备和人员、试剂和溶液等)未得到有效的控制;而异常小的 k 值(尤其为 0)表明仪器响应的灵敏度不够、选用了非灵敏区域的读数、或数据修约的不当等问题的出现。

D.2.3 表 D.2 中给出了水平下参加人员的 h 与 k 计算值(h 与 k 的临界值见表 D.3)。从中看出,参加人员给出的系列数据结果总体趋势呈一致性。对于人员 2 显示的偏倚或校准斜率效应,经调查实验室 1 未找到明确证据表明该人员方法操作上的失误,在不违背 6.6.2 的原则下,认为属于随机原因的正常变异。

表 D.2 参加人员水平系列 x_i 结果的 h 与 k 一致性统计

T	人员 1		人员 2		人员 3		人员 4		人员 5	
	h	k	h	k	h	k	h	k	h	k
2	0.59	1.25	<u>1.48</u>	0.94	-0.5	1.25	-0.8	0.94	-0.8	0.31
3	-1.4	1.43	-0.6	0.36	0.37	1.07	0.58	0.72	1.08	1.07
6	-1.1	1.73	0.82	0.49	1.22	0.49	-0.2	0.99	-0.8	0.74
17	-0.9	0.74	-0.3	0.74	1.05	0.99	-0.4	0.74	0.46	0.99
30	-1.2	0.91	0.58	1.22	0.74	1.22	-1.0	0.91	0.85	0.61
50	0.31	1.22	0.34	<u>2.13</u>	1.36	0.91	-0.7	1.22	-1.4	1.22

注：下划线数据接近 95% 概率下的临界值；阴影数据超出 99% 概率下的临界值。

表 D.3 95% 和 99% 概率下的 h 与 k 临界值

参加人员数	95% 概率				99% 概率			
	h 临界值	k 临界值, 重复测量次数			h 临界值	k 临界值, 重复测量次数		
		2	3	4		2	3	4
3	1.15	1.65	1.53	1.47	1.15	1.71	1.64	1.58
4	1.43	1.76	1.59	1.50	1.49	1.91	1.77	1.67
5	1.57	1.81	1.62	1.53	1.72	2.05	1.85	1.73
6	1.66	1.85	1.64	1.54	1.87	2.14	1.90	1.77
7	1.71	1.87	1.66	1.55	1.98	2.20	1.94	1.79
8	1.75	1.88	1.67	1.56	2.06	2.25	1.97	1.81
9	1.78	1.90	1.68	1.57	2.13	2.29	1.99	1.82
10	1.80	1.90	1.68	1.57	2.18	2.32	2.00	1.84
11	1.82	1.91	1.69	1.58	2.22	2.34	2.01	1.85
12	1.83	1.91	1.69	1.58	2.25	2.36	2.02	1.85
13	1.84	1.92	1.69	1.58	2.27	2.38	2.03	1.86
14	1.85	1.92	1.70	1.59	2.30	2.39	2.04	1.87
15	1.86	1.93	1.70	1.59	2.32	2.41	2.05	1.87

D.2.4 表 D.1 的拟合有 $s = 0.615 + 0.026m$, 经检验, $p < 0.01$, 表明斜率与 0 存在显著性的差异(见图 D.1)。取对数拟合给出 $\log(s) = 0.328 \log(m) - 0.338$, $p > 0.01$, 表明斜率与 0 不存在显著性的差异(见图 D.2)。

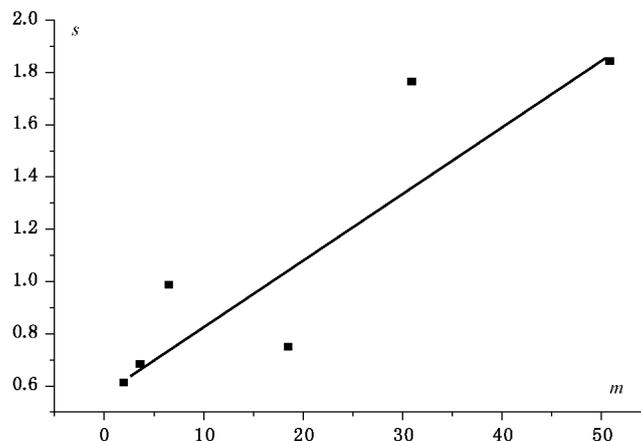


图 D.1 精密度依赖于水平变异

订购号: 0100210929091354 防伪编号: 2021-0929-0342-1076-9518 购买单位: 北京中培质联

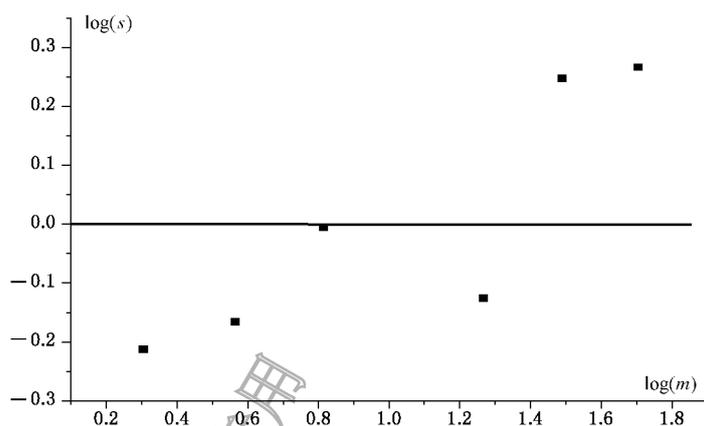


图 D.2 水平下精密度趋于稳定

D.2.5 根据式(47),允许数据 $y=f(x)$ 的指数变换,并给出水平下参加人员的差分值($e_i=y_2-y_1$),见表 D.4。表中的系列 e_i 值经式(14)~式(16)统计分析有: $A_s^{2*}=0.7948$,接受系列结果的正态性假设。

表 D.4 参加人员水平下系列 y_i 与 e_i 结果

T 变换	人员 1			人员 2			人员 3			人员 4			人员 5		
	y_1	y_2	e_i												
1.59	1.70	1.90	0.20	2.00	2.14	0.14	1.54	1.31	-0.23	1.43	1.25	-0.17	1.37	1.31	-0.06
2.09	1.85	2.05	0.19	2.19	2.23	0.05	2.58	2.45	-0.13	2.62	2.54	-0.08	2.66	2.79	0.12
3.33	3.26	2.99	-0.27	3.87	3.80	-0.07	4.01	3.94	-0.07	3.55	3.41	-0.15	3.18	3.30	0.11
6.71	6.95	6.87	-0.08	7.03	7.10	0.08	7.46	7.36	-0.10	7.00	7.08	0.08	7.21	7.31	0.10
9.83	9.52	9.59	0.07	10.33	10.25	-0.09	10.31	10.40	0.09	9.63	9.70	0.07	10.42	10.37	-0.04
13.86	14.10	14.17	0.07	14.08	14.21	0.13	14.47	14.52	0.05	13.84	13.76	-0.07	13.52	13.60	0.08

D.3 拟合不足项的检验

D.3.1 表 D.5 给出了 $y=0.1966+1.0037 \times T_{\text{变换}}$ 的系列加权残差值 u_{nk} 。图 D.3 显示了权量赋予大小的结果变化, u_{nk} 呈随机发散(不存在系统图形),接受数据模型变换的假定。

表 D.5 加权残差值

拟合值	u_{n1}	u_{n2}	u_{n3}	u_{n4}	u_{n5}	u_{n6}	u_{n7}	u_{n8}	u_{n9}	u_{n10}
1.796	-0.10	0.10	0.20	0.34	-0.26	-0.48	-0.37	-0.54	-0.42	-0.48
2.297	-0.45	-0.25	-0.11	-0.07	0.28	0.16	0.33	0.24	0.37	0.49
3.543	-0.28	-0.55	0.33	0.26	0.47	0.40	0.01	-0.13	-0.36	-0.25
6.934	0.02	-0.06	0.09	0.17	0.53	0.43	0.07	0.15	0.27	0.38
10.06	-0.54	-0.48	0.27	0.18	0.25	0.33	-0.43	-0.37	0.35	0.31
14.11	-0.01	0.07	-0.03	0.10	0.36	0.42	-0.27	-0.34	-0.59	-0.51

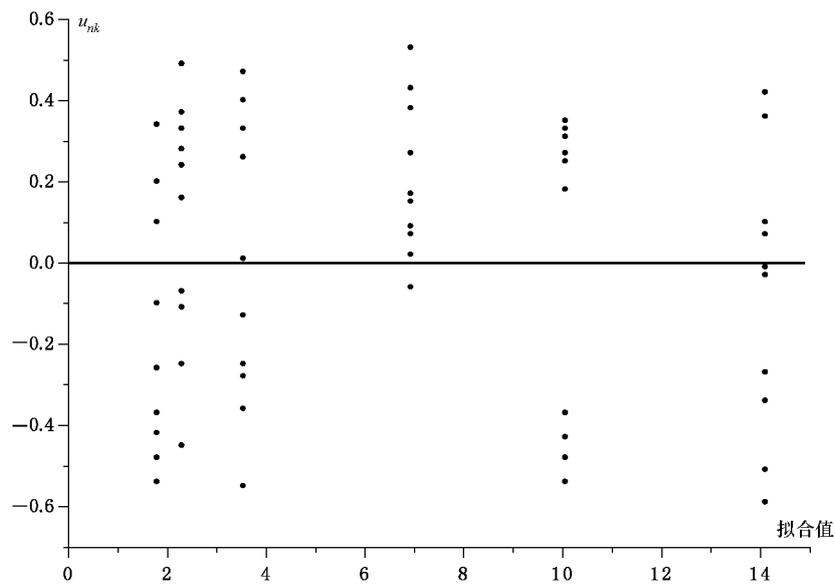


图 D.3 加权残差图

D.3.2 平均回归模型建立后,需要评定其失拟项的合理性,以确保:拟合的统计量是否显著,即 $p < 0.05$; 失拟项是否不显著,即 $p > 0.05$;以及残差作图是否没有系统性弯曲(例如二次或指数类型特征)。根据式(31)和式(32),在包含概率 95%下,利用表 C.5 中的 F 分位数表,求得 $F = 2.35 < F_{0.95}(4,53) = 2.57$,表明数据变换的函数拟合正确。数据详见表 D.6。

表 D.6 失拟误差与实验误差之间的比较

来源	自由度	平方和	均方	F 比值
残差	58	WSSE = 6.589	$\hat{\tau}_e^2 = 0.114$	$\frac{\hat{\tau}_1^2}{\hat{\tau}_p^2} = 2.35$
失拟误差	4	WSSE - WSSP = 0.979	$\hat{\tau}_1^2 = 0.245$	
实验误差	54	WSSP = 5.611	$\hat{\tau}_p^2 = 0.104$	

D.4 不确定度评定与后续监控

D.4.1 已知 $\log(s) = 0.328 \log(m) - 0.338$, $a = 0.459$,根据式(48),则有: $s_R = 0.459m^{0.328}$ 。

D.4.2 实验室 1 对气态污染物二氧化硫的环境空气阶段性监控中,给出了 $U = 0.92m^{0.33}$ 的估计,作为质量水平的目标不确定度。

D.4.3 实验室 1 应持续跟踪监控,不断调整和修正 $U = 0.92m^{0.33}$ 的模型拟合。

购买单位: 北京中培质联
防伪编号: 2021-0929-0342-1076-9518
订购编号: 0100210929091354

订单号: 0100210929091354 防伪编号: 2021-0929-0342-1076-9518 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

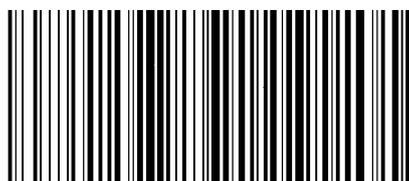
北京中培质联 专用

 **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 27411-2012
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100210929091354
防伪号: 2021-0929-0342-1076-9518
时 间: 2021-09-29
定 价: 47元



GB/T 27411-2012

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
检测实验室中常用不确定度

评定方法与表示

GB/T 27411—2012

*

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(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.gb168.cn

服务热线: 010-51780168

010-68522006

2013年5月第一版

*

书号: 155066·1-47220

版权专有 侵权必究