



CNAS-GL022

基于质控数据环境检测测量不确定度 评定指南

**Guidance for measurement uncertainty evaluation
based on quality control data in environmental testing**

版权声明

本文件版权归中国合格评定国家认可委员会（CNAS）所有，CNAS 对其享有完全的著作权及与著作权有关的权利。

在遵守《中华人民共和国著作权法》及其他相关法律法规的前提下，机构及人员等可免费使用本文件进行非商业性的学习和研究。

未经 CNAS 书面授权准许，禁止任何单位和个人复制、传播、发行、汇编、改编、翻译或以其他方式对本文件再创作等，侵权必究。

CNAS 网站：www.cnas.org.cn

中国合格评定国家认可委员会

目 录

前 言	2
引 言	3
1 范围	4
2 规范性引用文件	4
3 术语和定义	4
4 评定程序	4
4.1 精密度法	5
4.2 控制图法	7
4.3 线性拟合法	10
4.4 经验模型法	15
附录 A（资料性附录）精密度法的不确定度评定示例	19
附录 B（资料性附录）控制图法的不确定度评定示例	21
附录 C（资料性附录）线性拟合法的不确定度评定示例	28
附录 D（资料性附录）经验模型法的不确定度评定示例	36
附录 E（规范性附录）统计数值表	47



前 言

目前，《测量不确定度表示指南》（简称 GUM）正在广泛应用于各类检测实验室，在实际应用过程中，实验室更为关注的是操作性强、实用而便捷的测量不确定度评定方法。

本指南为实施 CNAS-CL01 的环境检测实验室提供了不确定度评定的四种方法（精密度法、控制图法、线性拟合法和经验模型法），其他化学类检测实验室也可参照实施。

本指南的应用前提是实验室确保测量系统处于统计受控状态。

本指南所举示例旨在对四种方法做出说明和解释。



引 言

近几年我国也发布了一些关于测量不确定度评定的技术规范或指南，如 JJF 1059-2011《测量不确定度评定与表示》（ISO / IEC Guide 98.3）和 JJF 1135-2005《化学分析测量不确定度评定》（Eurachem: 2000）。CNAS 制定了 CNAS-GL05《测量不确定度要求的实施指南》（JJF 1059-2011）和 CNAS-GL06《化学分析中不确定度的评估指南》（JJF 1135-2005）。上述这些文件均按 GUM 路线来进行测量不确定度的评定。

正如 CNAS-GL06 所述，实验室若能利用适当的核查标准和控制图，使得测量系统达到统计受控，则其所提供期间（中间）精密度测量统计下的质量控制数据即可用来不确定度的评定。鉴于在环境领域的化学分析中，更多关注的是利用特定方法来获得结果的精密度，而这种技术思路直接导致了 GB/T 27411-2012《检测实验室中常用不确定度评定方法与表示》出台，以便满足相应的法定要求或贸易需求。在参考 GB/T 27411-2012 的同时，本指南切合了 CNAS-GL06 的要求，强调不确定度的评定应与实验室内部的质量控制紧密结合起来，这样才能确保其提供有效的量值溯源质量数据来进行不确定度评定。

本指南是在满足特定条件下，对 GUM 的简化和延伸应用，为环境检测实验室测量不确定度评定提供适用范围广、可操作性强的技术文件。

本指南的附录为环境检测领域检测项目的不确定度评定示例，具有典型的代表性和参考价值。

基于质控数据的环境检测测量不确定度评定指南

1 范围

本指南规定了环境检测领域基于质控数据测量不确定度的四种评定方法。

本指南适用于环境检测实验室的测量不确定度评定，也适用于化学类检测实验室的不确定度评定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本指南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指南。凡不注日期的引用文件，其最新版本（包括修改单）适用于本指南。

CNAS-CL01 《检测和校准实验室能力认可准则》

CNAS-GL05 《测量不确定度要求的实施指南》

CNAS-GL06 《化学分析中不确定度的评估指南》

CNAS-CL07 《测量不确定度的要求》

GB/Z 22553-2010 《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 22554-2010 《基于标准样品的线性校准》

GB/T 27407-2010 《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/T27408-2010 《实验室质量控制 非标准测试方法的有效性的评价 线性关系》

GB/T 27411-2012 《检测实验室中常用不确定度评定方法与表示》

JJF 1059-2011 《测量不确定度评定与表示》

JJF 1135-2005 《化学分析测量不确定度评定》

ISO VIM 《通用计量术语及定义》

3 术语和定义

GB/T 27411-2012 和 ISO VIM 中规定的术语和定义适用于本指南。

4 评定程序

本指南给出了精密度、控制图、线性拟合和经验模型四种方法的基本模型和一致性统计检验。

4.1 精密度法

4.1.1 基本模型

模型描述如下：

$$u(y) = \sqrt{u^2(\hat{\delta}) + s_R^2 + \sum c_i^2 u^2(x_i)} \dots\dots\dots (4-1-1)$$

式中：

$u(y)$ ——观测结果 y 的合成标准不确定度，其中，假定由 y 公式

$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 算得；

$u^2(\hat{\delta})$ —— δ 的方差估计值，是通过标准物质/标准样品的测量估计所得，其中， δ 为检测方法的固有偏倚；

s_R^2 ——复现性标准差 (s_R) 的方差，由 $s_R^2 = s_L^2 + s_r^2$ 求得，其中， s_L^2 为实验室偏倚分量的估计方差， s_r^2 为残差项的估计方差；

$\sum c_i^2 u^2(x_i)$ ——另外一些未被纳入的操作效应，其中， c_i 为灵敏系数，等于 $\partial y / \partial x_i'$ ， x_i' 为与 x_i 标称值的偏差。

4.1.2 偏倚控制

4.1.2.1 Δ 值的界定

若满足下式，则认为偏倚处于受控。

$$|\Delta| < 2s_D \dots\dots\dots (4-1-2)$$

式中：

Δ ——分别为标准物质/标准样品、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/标准样品、能力验证和权威方法确认时得到的标准差。

注 1：标准物质/标准样品的 s_D 计算： $s_D = \sqrt{s_L^2 + \frac{s_l^2}{n_l}}$ ，其中， s_L 为实验室间的标准差， s_l 为实验室 l 的标准差，由 n_l 次重复获取；

注 2: 能力验证的 s_D 计算: $s_D = \sqrt{s_L^2 + \frac{s^2(V_y)}{q}}$, 其中, $s(V_y)$ 为实验室 l 参加 q 次能力验证时, 结果 \hat{y}_i 与公认值 y_i 差值的标准差;

注 3: 权威分析方法的 s_D 计算: $s_D = \sqrt{s_L^2 + \frac{s^2(V_y)}{n_i}}$, 其中, $s(V_y)$ 为实验室 l 采用常规方法结果 \hat{y}_i 与权威分析方法结果 y_i 差值的标准差, n_i 为实验室 l 的样品重复测量次数。

4.1.2.2 通过标准物质/标准样品进行确认

实验室 l 对标准物质/标准样品进行重复测量, 形成以下标准物质/标准样品的偏倚估计值:

$$|\Delta_l| = |\bar{y} - RQV| \dots \dots \dots (4-1-3)$$

式中:

Δ_l —— 实验室 l 对标准物质/标准样品进行重复测量的偏倚估计值;

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

RQV —— 参考量值。

若上述 $|\Delta_l|$ 和 s_D 的关系符合式 (4-1-2), 表明实验室的偏倚处于受控状态。

4.1.2.3 通过能力验证数据进行确认

实验室 l 参加了能力验证, 并由此得到一个偏倚估计值:

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

式中:

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

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

y_i —— 能力验证给出的公认值, y_1, y_2, \dots, y_q ($q \geq 1$);

q —— 参加能力验证的次数

若上述 $|\bar{\Delta}_y|$ 和 s_D 的关系符合式 (4-1-2)，表明实验室的偏倚处于受控状态。

4.1.2.4 通过“权威”分析方法得到的实验结果进行确认

实验室采用权威方法和常规方法，对样品进行 n_i 次重复测量，产生 n_i 个成对值 (y_i, \hat{y}_i) 。形成偏倚估计值：

$$|\bar{\Delta}_y| = \frac{\sum_{i=1}^{n_i} (\hat{y}_i - y_i)}{n_i} \dots\dots\dots (4-1-5)$$

式中：

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

\hat{y}_i —— 实验室 l 采用常规方法的样品测量结果；

y_i —— 实验室 l 采用权威方法的样品测量结果；

若上述 $|\bar{\Delta}_y|$ 和 s_D 的关系符合式 (4-1-2)，表明实验室的偏倚处于受控状态。

4.1.3 重复性与性能持续的确认

实验室 l 应表明，其标准差 (s_l) 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。使用附录 E.1 的 95% 包含概率下 F 检验，计算 s_l 与 s_r 的比值。

实验室 l 应采用稳定和均匀的样品，定期对偏倚和精密度进行测量，以确保测量过程处于统计控制状态。

4.1.4 不确定度评定与应用示例

在偏倚和测量过程受控情况下，若忽略偏倚的不确定度和其它效应，则实验室 l 可将 s_R 作为标准不确定度估计值。

本方法的应用示例参见附录 A。

4.2 控制图法

4.2.1 正态性和独立性检验

非离群测量结果 (x_i) 按升序排列后，其标准化值 (w_i) 按下式计算：

$$w_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s_i} \dots\dots\dots (4-2-1)$$

式中:

\bar{x} —— x_i 的平均值;

s_i —— x_i 的标准差, 按贝塞尔公式 (s 式) 或移动极差公式 (MR 式) 求得, 其

中: $MR_i = |x_{i+1} - x_i|$, $\overline{MR} = 1.128 s_R$ 。

根据附录 E.2, 将 w_i 值换算成正态概率 p_i 值。 A^2 值和 A^{2*} 值的按下列公式计算:

$$A^2 = -\frac{\sum_{i=1}^n (2i-1) [\ln(p_i) + \ln(1-p_{n+1-i})]}{n} \dots\dots\dots (4-2-2)$$

$$A^{2*} = A^2 \left(1 + \frac{0.75}{n} + \frac{2.25}{n^2} \right) \dots\dots\dots (4-2-3)$$

式中:

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

n —— 测量次数。

根据 $A^{2*}(s)$ 和 $A^{2*}(MR)$ 数值, 可作如下判定 (99% 包含概率):

- a) $A^{2*}(s) < 1.0$ 和 $A^{2*}(MR) < 1.0$, 接受数据的正态性和独立性的假定;
- b) $A^{2*}(s) > 1.0$ 和 $A^{2*}(MR) > 1.0$, 表明测量系统失控;
- c) $A^{2*}(s) < 1.0$ 和 $A^{2*}(MR) > 1.0$, 表明系列结果呈非独立性。

4.2.2 控制图的建立

自测量系统获取不少于 20 个结果, 经上述的 A^{2*} 检验后, 可建立平均值图:

$$UCL = \bar{x} + 2.66\overline{MR} \dots\dots\dots (4-2-4)$$

$$LCL = \bar{x} - 2.66\overline{MR} \dots\dots\dots (4-2-5)$$

式中:

UCL 和 LCL —— 分别为上行动限和下行动限。

平均值图上可叠加 $EWMA_i$ 系列值, 有助于提高 x_i 检测的灵敏性, 计算公式如下:

$$EWMA_0 = x_0 \dots\dots\dots (4-2-6)$$

$$EWMA_i = (1-\lambda)EWMA_{i-1} + \lambda_i x_i \dots\dots\dots (4-2-7)$$

式中:

λ ——取值 0.4。

$EWMA_i$ 叠加值的 UCL 和 LCL 分别计算如下:

$$UCL_\lambda = \bar{x} + 3s_R \sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}} \dots\dots\dots (4-2-8)$$

$$LCL_\lambda = \bar{x} - 3s_R \sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}} \dots\dots\dots (4-2-9)$$

标准差图的上限计算如下:

$$UCL_{MR} = 3.27\overline{MR} \dots\dots\dots (4-2-10)$$

式中: UCL_{MR} ——行动上限。

4.2.3 F 检验与精密度合并

用于两个不同时期内测量系统的变异、以及不同批次样品结果之间的 s_R 估计值比较。

F 检验的 MR 式和 s 式计算分别如下:

$$F = \frac{\overline{MR}_1^2}{\overline{MR}_2^2} \dots\dots\dots (4-2-11)$$

$$F = \frac{s_{R'1}^2}{s_{R'2}^2} \dots\dots\dots (4-2-12)$$

式中:

$$\overline{MR}_1 \geq \overline{MR}_2;$$

$$s_{R'1}^2 \geq s_{R'2}^2。$$

给定检验水平为 5%，比较 F 计算值与 $F_{\text{临界}}$ （见附录 E.3）。其中，分子自由度(n_1-1)，分母自由度(n_2-1)。若所计算的 $F > F_{\text{临界}}$ ，表明不同时期或样品批次间的两个精密度存在统计上的差异。

若两个精密度估计值未有统计上显著性差异，可利用 MR 式或 s 式将其合并为一个估计值：

$$MR_p = \sqrt{\frac{(n_1-1)(\overline{MR}_1)^2 + (n_2-1)(\overline{MR}_2)^2}{n_1+n_2-2}} \dots\dots\dots (4-2-13)$$

$$s_{R'(p)} = \sqrt{\frac{(n_1-1)(s_{R'_1})^2 + (n_2-1)(s_{R'_2})^2}{n_1+n_2-2}} \dots\dots\dots (4-2-14)$$

式中：

MR_p —— MR 式计算的批次样品测量精密度合并值；

$s_{R'(p)}$ —— s 式计算的批次样品测量精密度合并值；

\overline{MR}_1 和 \overline{MR}_2 ； $s_{R'_1}$ 和 $s_{R'_2}$ —— 不同批次样品测量的精密度。

4.2.4 偏倚估计的 t 检验

期间精密度测量条件下的偏倚估计如下：

$$t_{MR} = \frac{\sqrt{n}|\bar{x} - RQV_i|}{MR/1.128} \dots\dots\dots (4-2-15)$$

$$t = \frac{\sqrt{n}|\bar{x} - RQV_i|}{s_{x_i}} \dots\dots\dots (4-2-16)$$

给定检验水平为 5%， t 值与 $t_{\text{临界}}$ 比较，以及 t_{MR} 值与自由度 $(n-1)/2$ 的 $t_{\text{临界}}$ 比较（见附录 E.4）。若 $t(t_{MR}) \leq t_{\text{临界}}$ ，表明测量过程的偏倚可忽略，否则应采取纠正措施。

4.2.5 不确定度评定与应用示例

实验室可根据所建控制图中的数据做有针对性分析，查找出由此产生的偏倚和趋势原因，识别相应的不确定度贡献量，以便进行改进。基于自身的实际情况，在确保偏倚受控的期间精密度测量条件下，视 $2s_{R'}$ 为不确定度的评估值。若 $s_{R'} > s_R$ ，应调查原因。

本方法的应用示例参见附录 B。

4.3 线性拟合法

4.3.1 基本模型

4.3.1.1 常数模型

基本模型表达如下:

$$\hat{y}_n = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 \times RQV_n \dots\dots\dots (4-3-1)$$

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{SSE}{(NK-2)}} \dots\dots\dots (4-3-2)$$

式中:

y_{nk} ——第 n 个水平 ($n=1, \dots, N$) 的第 k 次测量值 ($k=1, \dots, K$) ; \hat{y}_n 为 y_{nk} 的估计值;

$\hat{\beta}_0$ ——截距估计值;

$\hat{\beta}_1$ ——斜率估计值;

$\hat{\sigma}$ ——测量系统的精密度估计值;

SSE ——残差平方和, 计算为 $\sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (e_{nk})^2$, 其中的残差 e_{nk} 计算为 $e_{nk} = y_{nk} - \hat{y}_n$;

$NK-2$ ——自由度, 其中, N 为标准物质/标准样品数, K 为每个标准物质/标准样品的重复测量数。

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。

4.3.1.2 比例模型

基本模型表达如下:

$$\hat{z}_n = \hat{\gamma}_1 + \hat{\gamma}_0 \times w_n \dots\dots\dots (4-3-3)$$

$$\hat{\tau} = \sqrt{\frac{WSSE}{(NK-2)}} \dots\dots\dots (4-3-4)$$

式中:

$z_{nk} = \frac{y_{nk}}{RQV_n}$, 第 n 个水平的第 k 次变换值 ($k=1, \dots, K$) ; \hat{z}_n 为 z_{nk} 的估计值。

$w_n = \frac{1}{RQV_n}$, 第 n 个水平的权值;

$\hat{\gamma}_1$ ——斜率估计值;

$\hat{\gamma}_0$ —— 截距估计值；

$\hat{\tau}$ —— 测量系统的精密度估计值；

WSSE——加权残差平方和，计算为 $\sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (u_{nk})^2$ ，其中的加权残差 u_{nk} 计算为

$$u_{nk} = z_{nk} - \hat{z}_n$$

4.3.2 模型的偏倚受控

4.3.2.1 常数模型

模型误差计算如下：

$$\sigma_l^2 = \frac{SSE - SSP}{N - 2} \dots\dots\dots (4-3-5)$$

$$\sigma_p^2 = \frac{SSP}{NK - N} \dots\dots\dots (4-3-6)$$

式中：

σ_l^2 —— 失拟均方差；

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

σ_p^2 —— 实验误差均方。

4.3.2.2 比例模型

模型误差计算如下：

$$\tau_l^2 = \frac{WSSE - WSSP}{N - 2} \dots\dots\dots (4-3-7)$$

$$\tau_p^2 = \frac{WSSP}{NK - N} \dots\dots\dots (4-3-8)$$

式中：

τ_l^2 —— 加权失拟误差均方；

$WSSP$ ——加权实验平方和，计算为 $= \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K (z_{nk} - z_{n\bar{\square}})^2$ ，其中， $z_{n\bar{\square}}$ 为第 n 个水平的变换结果平均值；

τ_p^2 ——加权实验误差均方。

4.3.3 F 比值检验

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

4.3.4 测量结果的变换与监控

4.3.4.1 常数模型

后续测量结果的变换与监控、以及控制限计算如下：

$$x_0^* = \frac{\bar{y}_0 - \hat{\beta}_0}{\hat{\beta}_1} \dots\dots\dots (4-3-9)$$

$$d_i = x_i^* - RQV_i \dots\dots\dots (4-3-10)$$

$$UCL = 3 \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\beta}_1} \dots\dots\dots (4-3-11)$$

$$LCL = -3 \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\beta}_1} \dots\dots\dots (4-3-12)$$

式中：

x_0^* ——变换值；

\bar{y}_0 ——未知量的重复测量平均值；

d_i ——监控值；

UCL ， LCL ——分别为控制上限和控制下限。

4.3.4.2 比例模型

后续测量结果的变换与监控、以及控制限计算如下：

$$x_0^* = \frac{\bar{y}_0 - \hat{\gamma}_0}{\hat{\gamma}_1} \dots\dots\dots (4-3-13)$$

$$c_i = \frac{x_i^* - RQV_i}{RQV_i} \dots\dots\dots (4-3-14)$$

$$UCL = 3 \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}_1} \dots\dots\dots (4-3-15)$$

$$LCL = -3 \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}_1} \dots\dots\dots (4-3-16)$$

式中:

x_0^* —— 变换值;

c_i —— 控制值。

4.3.5 不确定度评定与应用示例

4.3.5.1 根据所选模型, 选取工作曲线范围内最低和最高水平的两个标准物质/标准样品, 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 。

4.3.5.2 常数模型的 $s_{R'}$ 和 U 分别计算如下:

$$\hat{s}_{R'} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (d_{lj}^2 + d_{mj}^2)}{2J}} \dots\dots\dots (4-3-17)$$

$$U = 2 \times \hat{s}_{R'} \dots\dots\dots (4-3-18)$$

式中:

d_{lj} , d_{mj} —— 分别为最低和最高标准物质/标准样品的 d_i 值, 其中, j 为测量时间点;

J —— 测量次数。

4.3.5.3 比例模型的 $s_{R'}$ 和 U 分别计算如下:

$$\hat{s}_{R'} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (c_{lj}^2 + c_{mj}^2)}{2J}} \dots\dots\dots (4-3-19)$$

$$U = 2 \times \hat{s}_{R'} \times x_0^* \dots\dots\dots (4-3-20)$$

式中:

c_{lj} , c_{mj} ——分别为最低和最高标准物质/标准样品的 c_i 值。

4.3.5.4 实验室可根据所建控制图中的数据做针对性分析, 查找由此产生偏倚和趋势的原因, 识别相应的不确定度贡献量, 以便进行改进。基于自身情况, 在确保偏倚受控的期间精密度测量条件下, 视 $2s_{R'}$ 为不确定度的评估值。若 $s_{R'} > s_R$, 应查找原因。

本方法的应用示例参见附录 C。

4.4 经验模型法

4.4.1 Horwitz 模型的拟合

4.4.1.1 h 与 k 一致性统计

统计公式计算如下:

$$h = \frac{d}{s_{\bar{x}}} \dots\dots\dots (4-4-1)$$

$$k = \frac{s}{s_r} \dots\dots\dots (4-4-2)$$

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, $\bar{x} - \bar{x}$, 其中, \bar{x} 为单元均值, \bar{x} 为水平均值;

$s_{\bar{x}}$ ——水平下的平均值标准差;

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。

在相应的包含概率下, 若所计算的 h 与 k 不超出附录 E.5 的临界值, 即接受数据一致性的假定。

4.4.1.2 数据变换

实验室 l 在所研究的水平区间, 建立其与标准差之间的函数关系。对非稳定性方差, 实验室 l 需通过对数将指数变成直线函数。数据变换计算如下:

$$y = x^{1-b} \dots\dots\dots (4-4-3)$$

式中:

y ——数据的变换值;

x ——数据的原结果。

b ——斜率, $b \neq 1$ 。

针对变换后的数据集，实验室 l 可参照控制图法和线性拟合法中的统计分析，确保测量系统处于受控状态。

4.4.1.3 目标不确定度评定与应用示例

实验室 l 经过统计检验分析后，基于下式给出目标不确定度估计值：

$$s_{R'} = ax^{\bar{b}} \dots\dots\dots (4-4-4)$$

式中：

a ——对数线性拟合的截距；

b ——对数线性拟合的斜率。

随后续系列水平样品测量数据的不断增加，实验室 l 应根据上述技术路线，持续不断地对所建立的目标不确定度模型进行修正和完善，有助于实验室内经验模型的优化。

本方法的应用示例参见附录 D。

4.4.2 自动监测系统模型的拟合

4.4.2.1 偏倚修正

无偏修正 (CSS_0) 见式 (4-4-5)；常数偏倚修正 (CSS_1) 见式 (4-4-6)；线性偏倚修正 (CSS_2) 见式 (4-4-7) ~ 式 (4-4-13)：

$$CSS_0 = \sum_i w_i (X_i - Y_i)^2 \dots\dots\dots (4-4-5)$$

式中：

$$w_i = \frac{1}{s_{R'(Y)}^2 + s_{R'(X)}^2} \circ$$

$$CSS_1 = \sum_i w_i [Y_i - (X_i + a)]^2 \dots\dots\dots (4-4-6)$$

式中：

$$w_i = \frac{1}{s_{R'(Y)}^2 + s_{R'(X)}^2} ;$$

$$a = \frac{\sum_i w_i Y_i}{\sum_i w_i} - \frac{\sum_i w_i X_i}{\sum_i w_i} \circ$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_i w_i X_i}{\sum_i w_i} \dots\dots\dots (4-4-7)$$

$$\bar{Y} = \frac{\sum_i w_i Y_i}{\sum_i w_i} \dots\dots\dots (4-4-8)$$

式中：

$$w_i = \frac{1}{s_{R(Y)}^2 + b^2 s_{R(X)}^2} \circ$$

$$x_i = X_i - \bar{X} \dots\dots\dots (4-4-9)$$

$$y_i = Y_i - \bar{Y} \dots\dots\dots (4-4-10)$$

$$b = \frac{\sum w_i x_i y_i}{\sum w_i x_i^2 - \sum w_i^2 s_{R(X)}^2 (y_i - b x_i)^2} \dots\dots\dots (4-4-11)$$

$$CSS_2 = \sum_i w_i (y_i - b x_i)^2 \dots\dots\dots (4-4-12)$$

$$a = \bar{Y} - b \bar{X} \dots\dots\dots (4-4-13)$$

4.4.2.2 CSS 选择的 F 检验和 t 检验

F 检验与 t 检验的计算分别如下：

$$F = \frac{(CSS_0 - CSS_2)/2}{CSS_2/(N-2)} \dots\dots\dots (4-4-14)$$

$$t_1 = \sqrt{\frac{CSS_0 - CSS_1}{CSS_2/(N-2)}} \dots\dots\dots (4-4-15)$$

$$t_2 = \sqrt{\frac{CSS_1 - CSS_2}{CSS_2/(N-2)}} \dots\dots\dots (4-4-16)$$

注 1：若 F 计算值小于分位数（见附录 F-4），选择 CSS_0 ，反之选择 CSS_1 或 CSS_2 。

注 2：若 t_2 计算值大于分位数（见附录 F-3），选择 CSS_2 ，反之计算 t_1 ；若 t_1 计算值大于分位数，选择 CSS_1 ，反之选择 CSS_2 。

4.4.2.3 偏倚受控的 χ^2 检验和 A^{2*} 检验

所选 CSS 值与 χ^2 分布的 95% 分位数进行比较（见附录 E.6），其中， CSS_0 的自由度为 N ； CSS_1 的自由度为 $N-1$ ； CSS_2 的自由度为 $N-2$ 。

利用 X_i 来预测 \hat{Y}_i ，按式（4-4-17）计算数据集的 ε_i ：

$$\varepsilon_i = \sqrt{w_i} (Y_i - \hat{Y}_i) \dots\dots\dots (4-4-17)$$

根据 GB/T 27407-2010 中的 A^{2*} 统计，见式（4-2-2）~式（4-2-3），判断系列 ε_i 值是否呈正态分布。

4.4.2.4 不确定度评定与应用示例

“自动监测”分析测量系统的 U 评定，见式（4-4-18）：

$$U = \frac{2}{2.8} \sqrt{\frac{(R'_Y)^2 + b^2 (R'_X)^2}{2}} \dots\dots\dots (4-4-18)$$

式中：

R'_Y, R'_X ——分别为 Y 法（手工法）和 X 法（自动监测法）的期间精密度限；

b ——选择 CSS_0 和 CSS_1 时， $b=1$ ，选择 CSS_2 时， $b=2$ 。

实验室可根据所建控制图中的数据做针对性分析，查找由此产生偏倚和趋势的原因，识别出相应的不确定度贡献的大小，以进行改进。基于自身的情况，在确保偏倚受控的期间精密度测量条件下，视 $2s_{R'}$ 为不确定度的评估值。若 $s_{R'} > s_R$ ，应查找原因。

本方法的应用示例参见附录 D。



附录 A (资料性附录)

精密度法的不确定度评定示例

A.1 EDTA 滴定法测定水中总硬度

A.1.1 简介

GB/T 7477《水质 总硬度的测定 EDTA 滴定法》是指水中钙和镁离子的总浓度，属于环境检测领域实验室常规检测项目。为了确保测量过程的偏倚和精密度处于长期的统计受控状态，实验室除了定期参加总硬度检测能力验证计划，还利用水平和基体近似于能力验证的总硬度浓度为 1.99 mmol/L 的质控样品（批号：200723），在期间精密度条件下，每周实施 4 次重复测量（部分数据见表 A.1）。

表 A.1 标准样品期间精密度测量， mmol/L

周次	x_1	x_2	x_3	x_4	\bar{x}	标准差
1	1.96	1.98	1.97	1.96	1.968	0.010
2	2.02	2.00	1.99	2.02	2.008	0.015
3	2.00	1.99	1.98	1.96	1.983	0.017
4	2.02	2.00	2.00	1.99	2.003	0.013
5	2.01	2.02	2.00	2.02	2.013	0.010
6	1.99	1.99	2.02	2.00	2.000	0.014
\bar{x}					1.995	0.013
s_l						
s_x					0.017	

根据式 (4-1-1) 可知，本示例的偏倚和精密度已得到较好的控制，且实验室间研究或能力验证以外的操作不会产生额外的影响因素，即不会存在一些未被纳入的操作效应，故只需仅对表 A.1 的测量系统进行研究。

A.1.2 偏倚受控

如果表 A.1 数据组符合式 (4-1-2) 的规定，则表明测量系统的偏倚处于受控状态。

实验室近期成功通过了 CNAS T0498《水质总硬度测定 能力验证计划结果报告》（中位值= 1.986 mmol/L 、 $s_x=0.016$ ）。

已知，表 A.1 中的 $\bar{x}=1.995$ ，故利用 CNAS T0498 给出的信息，由式（4-1-4）计算得到：

$|\Delta| = |1.995 - 1.99| = 0.005 < 0.032$ ，其中， $0.032 = 2 \times 0.016$ ，表明实验室测量过程的偏倚处于受控状态。

A.1.3 精密度受控

GB/T 7477 规定有 $s_r=0.014 \text{ mmol/L}$ ，而表 A.1 中有 $s_r=0.013$ ，两者之间在统计上未有显著性差异，说明室内的精密度控制有效。

A.1.4 不确定度评定

根据式（4-1-2）中注的描述，决定合成表 A.1 中的组内和组间的变异。已知， $s_x=0.017$ ， $s_l=0.013$ ，故合成标准不确定度有：

$$u = \sqrt{s_x^2 + \frac{n-1}{n} s_l^2} = \sqrt{0.017^2 + \frac{3}{4} 0.013^2} = 0.020$$

实验室采用 GB/T 7477，在表 A.1 的期间内，求得质控样品 1.99 mmol/L 水平的 U 如下：

$$U = 2u = 2 \times 0.020 = 0.040 \text{ mmol/L}$$

根据表 A.1，质控样品测定结果报告： $2.00 \pm 0.04 \text{ (mmol/L)}$ 。

附录 B (资料性附录)

控制图法的不确定度评定示例

B.1 重铬酸盐法测定水中 COD

B.1.1 简介

本示例利用 GB/T 11914《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》，通过重铬酸钾氧化处理，测出水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度。

在日常检测工作中，采用浓度为 500.0mg/L 赋值的质控样品，对废水样品 COD 的常见浓度进行了测定。其中，不同样品基体可采用不同浓度的质控样，也可采用实验室自配的邻苯二甲酸氢钾 C(KC₆H₅O₄ 标准溶液作为质控样品。

在期间精密度测量条件下，由不同人员在不同时间内对 500.0mg/L 赋值的质控样品进行了定期测量。在排除离群值的前提下，共汇集了 30 个系列结果 (x_i)，且按测量的时间顺序列入表 B.1 中。

B.1.2 正态性和独立性检验

根据式 (4-2-1) ~ 式 (4-2-3) 和附录 E.2，给出了表 B.1.1 的 A^{2*} 统计汇总。

表 B.1.1 期间精密度条件下测量结果的 A^{2*} 统计

时序	测量结果				s 式计算			MR 式计算		
	x_i	$ MR_i $	原时序	x_i 升序	w_i	p_i	A_i	w_i	p_i	A_i
1	492.92		11	488.21	-1.89	0.02924	-6.10052	-1.60	0.0543	-5.0947
2	496.23	3.32	9	488.79	-1.79	0.03676	-17.1559	-1.52	0.0645	-14.412
3	501.64	5.40	15	489.73	-1.62	0.05242	-26.7586	-1.38	0.0845	-22.627
4	505.58	3.95	6	490.58	-1.47	0.0706	-34.6438	-1.25	0.106	-29.522
5	500.48	5.10	24	492.12	-1.20	0.11556	-38.9178	-1.02	0.1549	-33.627
6	490.58	9.90	1	492.92	-1.06	0.14541	-44.8579	-0.90	0.1851	-38.998
7	503.56	12.98	26	493.36	-0.98	0.16409	-44.2633	-0.83	0.2035	-39.257
8	499.31	4.25	18	493.69	-0.92	0.179	-49.2164	-0.78	0.2178	-43.838
9	488.79	10.53	2	496.23	-0.47	0.32012	-39.1955	-0.40	0.3459	-36.472
10	497.36	8.57	17	496.44	-0.43	0.33308	-42.8615	-0.37	0.3572	-39.997
11	488.21	9.15	10	497.36	-0.27	0.39432	-42.9664	-0.23	0.4101	-40.611
12	499.50	11.29	29	498.32	-0.10	0.46128	-42.8814	-0.08	0.4671	-41.02

13	498.89	0.61	13	498.89	0.00	0.50159	-43.2122	0.00	0.5014	-41.759
14	501.59	2.70	19	499.23	0.06	0.52548	-42.9935	0.05	0.5216	-42.048
15	489.73	11.86	8	499.31	0.08	0.53166	-41.1381	0.07	0.5269	-40.973
16	505.64	15.91	12	499.50	0.11	0.5447	-42.3484	0.10	0.5379	-42.42
17	496.44	9.20	5	500.48	0.29	0.61284	-40.7586	0.24	0.5961	-41.406
18	493.69	2.75	21	500.98	0.37	0.64602	-39.6641	0.32	0.6247	-40.825
19	499.23	5.54	27	501.25	0.42	0.66401	-38.037	0.36	0.6403	-39.79
20	506.44	7.21	30	501.38	0.45	0.67222	-35.044	0.38	0.6474	-37.539
21	500.98	5.47	14	501.59	0.48	0.68542	-32.0955	0.41	0.6589	-35.222
22	506.07	5.10	3	501.64	0.49	0.68856	-32.6365	0.42	0.6617	-36.01
23	503.41	2.66	23	503.41	0.81	0.79001	-19.4821	0.68	0.753	-23.82
24	492.12	11.29	7	503.56	0.83	0.7976	-19.0528	0.71	0.7601	-23.585
25	506.91	14.79	4	505.58	1.19	0.88349	-13.7693	1.01	0.8441	-18.336
26	493.36	13.55	16	505.64	1.20	0.88539	-12.4708	1.02	0.8461	-17.107
27	501.25	7.89	22	506.07	1.28	0.89958	-9.4894	1.08	0.861	-13.871
28	506.40	5.15	28	506.40	1.34	0.90958	-8.17394	1.13	0.8718	-12.4
29	498.32	8.09	20	506.44	1.34	0.91066	-7.46913	1.14	0.873	-11.545
30	501.38	3.06	25	506.91	1.43	0.92333	-6.45707	1.21	0.8871	-10.363

注: A_i 表示 $(2i-1)[\ln(p_i) + \ln(1-p_{n+1-i})]$ 。

因为表 B.1.1 的 A^{2*} 统计有: $A^{2*}(s)=0.4833 < 0.752$, $A^{2*}(MR)=0.4964 < 0.752$, 接受测量系统 95% 包含概率下的正态性和独立性假定。

B.1.3 系统误差检验与 EWMA 叠加作图分析

鉴于使用了经赋值的质控样品, 故利用式 (4-2-15) 或式 (4-2-16)、以及附录 E.4, 求得 $t < t_{0.975}(29)=2.045$, 证明表 B.1 中测量系统的偏倚可忽略不计。

测量系统可根据式 (4-2-4) 和式 (4-2-5) 建立相应的平均值图 (见图 B.1.1)。为了进一步对表 B.1.1 中的系列 x_i 进行监控, 在图 B.1.1 的基础上, 根据式 (4-2-6) 和式 (4-2-7), 增添了 EWMA 叠加值的监控。

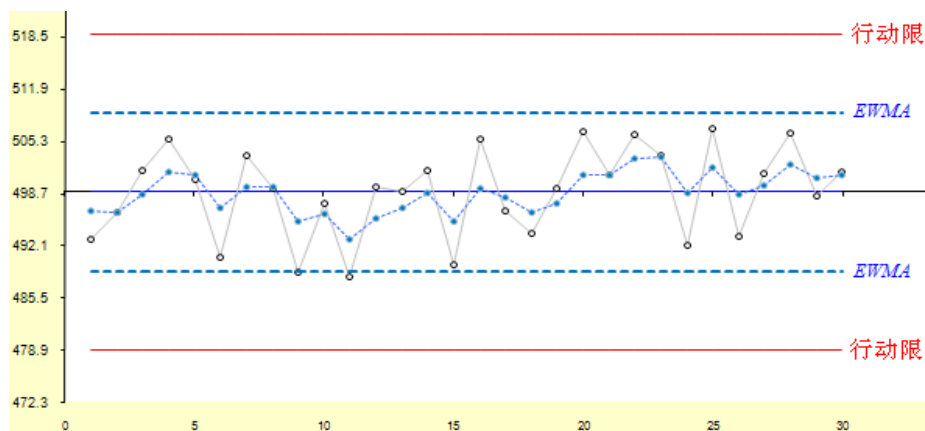


图 B. 1. 1 平均值图与 $EWMA$ 叠加

GB/T 27407 中的失控准则规定，凡是超出行动限的结果表明系统失控，且出现以下现象之一，依然存在问题：

- 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 点中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。

从图 B.1.1 的数据分布来看，测量系统仅受随机变异影响的统计假定基本成立，且图中也未发现存在上述 a) ~ e) 的趋势现象。但是，为了进一步实施统计动态跟踪受控假定下的正态模型描述和预测，还需采用持续改进措施。

综上所述表明，即便对可识别的系统误差进行了排除或修正，但每次测量结果仍会出现一些无规律的随机性变化，所以不能总是把希望寄托于平均值的可靠性，应力求单次测量都相当可靠。本示例图 B.1.1 的 $EWMA$ 值叠加，有助于 x_i 值偏倚的监测和随机因素的微小预测控制，再一次强调了平均值灵敏度位移 $EWMA$ 值叠加检测的作用。

B. 1. 4 不确定度评定

本示例无需使用苛刻的计算来评估不确定度。许多情况下，由于协方差的存在，对方法中的变量和被测量之间的交互效应无法预估，而 s_R 能合并所有效应。

使用 s_R 来预估不确定度，是建立在实验室无偏操作的假定条件下的，这种假定应通过经赋值的质控样品予以确认。

本示例基于表 B.1.1 的统计，根据式 (4-2-10)，建立了 MR 移动极差控制图（见图 B.1.2）。实验室可根据自身的实际情况，视 $2s_R$ 为不确定度的评估值，给出表 B.1.1 中系列 x_i 的扩展不确定度评定： $U=2s_R=2 \times 6.64 = 13 \text{ mg/L}$ 。

根据表 B.1.1, 质控样品测定结果报告: 499 ± 13 (mg/L)。

本示例建议, 实验室需持续增加后续的质控数据, 利用式 (4-2-13) 对图 B.1.2 的变异进行统计合并, 最终给出更加合理的不确定度预估值。

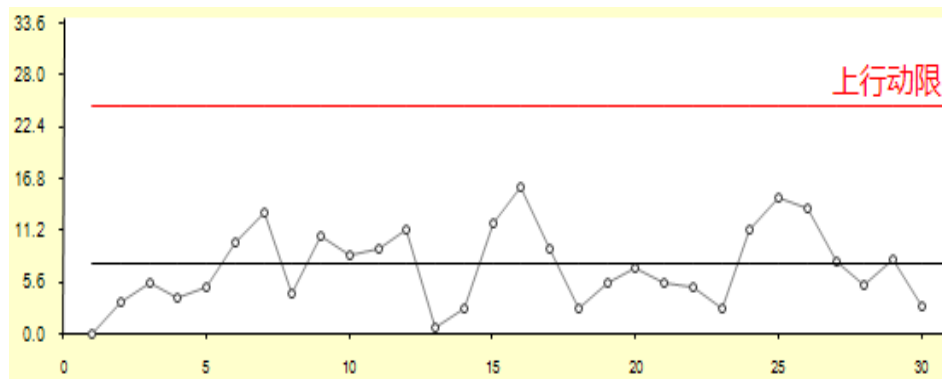


图 B.1.2 MR 移动极差图

B.2 气相色谱-质谱法测定土壤中茚残留量

B.2.1 简介

本示例的检测方法为 EPA8270D, 利用有机溶剂来萃取土壤中的半挥发性有机化合物。在日常检测工作中, 本示例采用了气质联用仪 (GC-MS) 对土壤的基质样品进行分析检测, 其中所用样品为赋值 5.0 mg/kg 的茚标准土壤样品。

B.2.2 正态性和独立性检验

在期间精密度测量条件下, 实验室利用茚标准土壤样品分别进行了两个阶段的定期测量, 详见表 B.2.1。

根据式 (4-2-1) ~ 式 (4-2-3) 和附录 E.2, 表中第一阶段测量的统计结果有: $A^{2*}(s)=0.4573 < 0.752$, $A^{2*}(MR)=0.4321 < 0.752$, 接受测量系统 95% 包含概率下的正态性和独立性假定。同理, 第二阶段测量的统计结果有: $A^{2*}(s)=0.4105 < 0.752$, $A^{2*}(MR)=0.3962 < 0.752$, 同样接受测量系统 95% 包含概率下的正态性和独立性假定。

表 B.2.1 两个阶段测量的 A^{2*} 统计计算

时序	结果	MR	结果升序	s 式计算			MR 式计算		
				$\omega(s)$	p_i	A_i	$\omega(MR)$	p_i	A_i
第一阶段测量									
1	4.87		4.78	-1.45	0.0738	-5.23	-1.41	0.0797	-5.08
2	4.93	0.06	4.82	-1.16	0.1222	-13.79	-1.13	0.1289	-13.42

3	5.11	0.18	4.87	-0.81	0.2091	-16.23	-0.79	0.2156	-15.90
4	4.82	0.29	4.89	-0.67	0.2521	-20.72	-0.65	0.2581	-20.33
5	5.08	0.26	4.92	-0.46	0.3245	-22.66	-0.44	0.3291	-22.32
6	4.92	0.16	4.93	-0.38	0.3504	-16.74	-0.37	0.3544	-16.68
7	4.78	0.14	4.94	-0.31	0.377	-18.29	-0.30	0.3804	-18.25
8	4.94	0.16	5.08	0.68	0.7516	-10.17	0.66	0.7456	-10.39
9	5.19	0.25	5.1	0.82	0.7943	-8.85	0.80	0.7877	-9.13
10	5.18	0.01	5.11	0.89	0.8139	-8.37	0.87	0.8071	-8.69
11	5.1	0.08	5.18	1.39	0.9176	-4.54	1.35	0.9115	-4.84
12	4.89	0.21	5.19	1.46	0.9278	-3.49	1.42	0.9220	-3.78
平均值	4.98	0.16				$A^2=0.4242$			$A^2=0.4008$
标准差	0.141	0.145				$A^{2*}=0.4573$			$A^{2*}=0.4321$
第二阶段测量									
1	4.84		4.8	-1.56	0.0599	-6.14	-1.30	0.0964	-5.06
2	5.12	0.28	4.84	-1.24	0.1082	-12.97	-1.03	0.1503	-11.08
3	5.22	0.10	4.89	-0.84	0.2014	-17.23	-0.70	0.2418	-15.12
4	4.93	0.29	4.89	-0.84	0.2014	-24.12	-0.70	0.2418	-21.17
5	4.96	0.03	4.9	-0.76	0.2246	-26.94	-0.63	0.2632	-24.08
6	4.89	0.07	4.93	-0.52	0.3026	-28.50	-0.43	0.3326	-25.96
7	5.08	0.19	4.96	-0.28	0.3909	-20.06	-0.23	0.4083	-19.68
8	4.89	0.19	4.96	-0.28	0.3909	-21.53	-0.23	0.4083	-21.31
9	4.8	0.09	4.98	-0.12	0.4533	-21.88	-0.10	0.4609	-22.09
10	5.09	0.29	5.08	0.68	0.7524	-12.25	0.57	0.7160	-14.03
11	4.96	0.13	5.09	0.76	0.7769	-10.64	0.64	0.7382	-12.79
12	5.12	0.16	5.12	1.00	0.8418	-9.14	0.84	0.7992	-11.52
13	4.98	0.14	5.12	1.00	0.8418	-9.93	0.84	0.7992	-12.53
14	5.14	0.16	5.14	1.16	0.8773	-6.63	0.97	0.8346	-9.28
15	4.9	0.24	5.22	1.80	0.9641	-2.85	1.51	0.9342	-4.91
平均值	4.99	0.17				$A^2=0.3873$			$A^2=0.3738$
标准差	0.125	0.149				$A^{2*}=0.4105$			$A^{2*}=0.3962$

B. 2. 3 平均值一致性的 t 检验

因实验室采用了赋值 5.0 mg/kg 的砒标准土壤样品，则根据式（4-2-16）和附录 E.4 来对表 B.2.1 的两个测量系统进行偏倚检验：

$$\text{第一阶段测量的 } t \text{ 检验有: } t = \frac{\sqrt{n}|\bar{x} - \mu|}{s_{R'}} = \frac{\sqrt{12}|4.98 - 5.0|}{0.141} = 0.49 < t_{0.975}(11) = 2.20$$

$$\text{第二阶段测量的 } t \text{ 检验有: } t = \frac{\sqrt{n}|\bar{x} - \mu|}{s_{R'}} = \frac{\sqrt{15}|4.99 - 5.0|}{0.125} = 0.31 < t_{0.975}(14) = 2.14$$

上述 t 检验表明，两个独立阶段的系列测量结果均不存在统计上的系统误差。

B. 2. 4 方差一致性的 F 检验

表 B.2.1 中的第一阶段测量有 $\overline{MR}_1 = 0.16$ ；第二阶段测量有 $\overline{MR}_2 = 0.17$ ，根据式（4-2-13）的计算： $F = \frac{\overline{MR}_2^2}{\overline{MR}_1^2} = \frac{0.17^2}{0.16^2} = 1.13 < F_{0.975}(14,11) = 3.36$ ，表明两个独立阶段的测量之间不存在显著性差异。

B. 2. 5 作图合并与不确定度评定

表 B.2.1 中的平均值合并图见图 B.2.1，根据式（4-2-4）~式（4-2-7），给出了上下控制限和 EWMA 叠加，图中标注的 EWMA 叠加值未显现数据分布有趋势。合并后的统计结果有： $A^{2*}(s)=0.724 < 0.752$ ， $A^{2*}(MR)=0.608 < 0.752$ ，接受测量系统 95% 包含概率下的正态性和独立性假定。

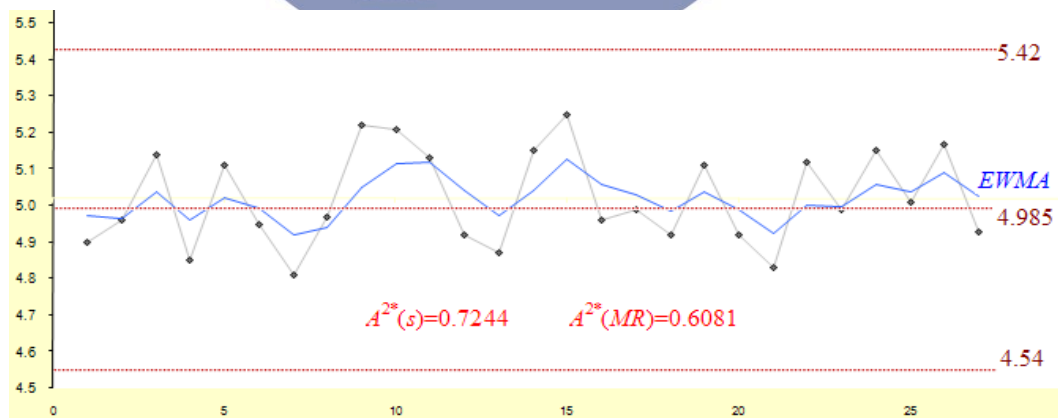


图 B. 2. 1 两个阶段测量的平均值统计合并

鉴于 F 检验表明，表 B.2.1 中的系列测量结果两者之间的精密度不存在差异，则根据式（4-2-13）的合并计算有：

$$\overline{MR}_p = \sqrt{\frac{(n_2 - 1)MR_2^2 + (n_1 - 1)MR_1^2}{n_2 + n_1 - 2}} = \sqrt{\frac{(15 - 1)0.17^2 + (12 - 1)0.16^2}{15 + 12 - 2}} = 0.165$$

表 B.2.1 中两个阶段的 MR 作图统计合并后（见图 B.2.2），给出 $\overline{MR}_p = 0.165$ ，其上限计算见式（4-2-10）：

$UCL_{MR} = 0.165 \times 3.27 = 0.54$ ，用于后续质量控制活动 and 不确定度评定的持续跟踪监控。

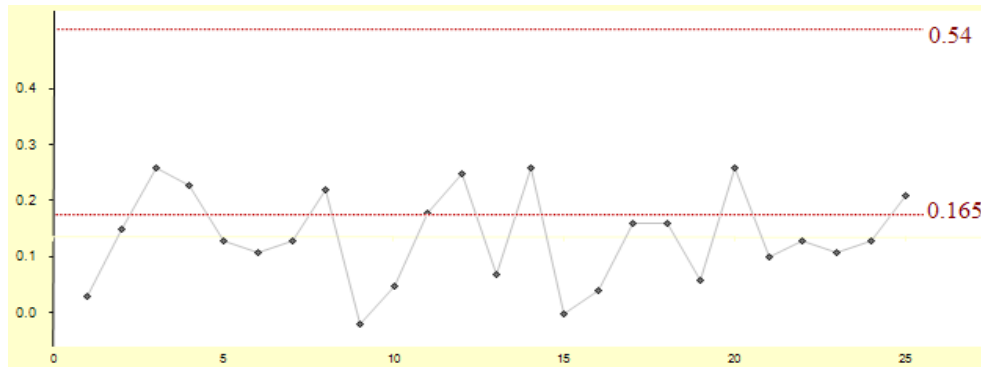


图 B. 2. 2 两个阶段测量的 MR 统计合并

在期间精密度测量条件下，实验室可考虑图 B.2.2 统计合并后给出的 $MR=0.165$ 作为 u 预估值，则表 B.2.1 的测量系统结果不确定度有： $U = 2s_{R'} = 2 \times 0.165 / 1.128 = 0.29$ mg/kg。

根据表 B.2.1，质控样品测定结果报告： 4.99 ± 0.29 (mg/kg)。

附录 C (资料性附录)

线性拟合法的 uncertainty 评定示例

C.1 乙酰丙酮分光光度法测定水中甲醛

C.1.1 简介

实验室依据 HJ 601-2011《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》，利用日常检测中方法区间 5 个赋值 (RQV) 的浓度水平，实施了 4 次重复测量 (y_{nk}) 的工作曲线拟合实验 (见表 C.1)。

表 C.1.1 工作曲线的数据拟合

RQV	y_{n1}	y_{n2}	y_{n3}	y_{n4}
0.20	0.222	0.191	0.214	0.183
0.40	0.376	0.427	0.391	0.406
1.20	1.170	1.223	1.216	1.168
2.00	1.987	1.973	2.022	2.011
3.20	3.185	3.225	3.178	3.194

C.1.2 模型假定

根据式 (4-3-1)，表 C.1 中数据组拟合的工作曲线有 $\hat{y}_n = \beta_0 + \beta_1 x_n = 0.0006 + 0.9982x_n$ 。

基于式 (4-3-2)，求得拟合值 \hat{y}_n 和残差值 (见表 C.1.2)。

表 C.1.2 常数模型残差值, mg/L

RQV _i	\hat{y}_n	e_{n1}	e_{n2}	e_{n3}	e_{n4}
0.20	0.200	0.02176	-0.00924	0.01376	-0.01724
0.40	0.400	-0.02388	0.02712	-0.00888	0.00612
1.20	1.198	-0.02844	0.02456	0.01756	-0.03044
2.00	1.997	-0.01000	-0.02400	0.02500	0.01400
3.20	3.195	-0.00984	0.03016	-0.01684	-0.00084

将 e_{nk} 对应于 \hat{y}_n 进行作图分析 (见图 C.1.1)，图中显示出以 0 点为中心的随机分布。另经检验有：

$t=0.072 < t(0.025,3)=3.18$ ($p=0.95 > 0.05$)，表明常数模型的拟合假定成立。

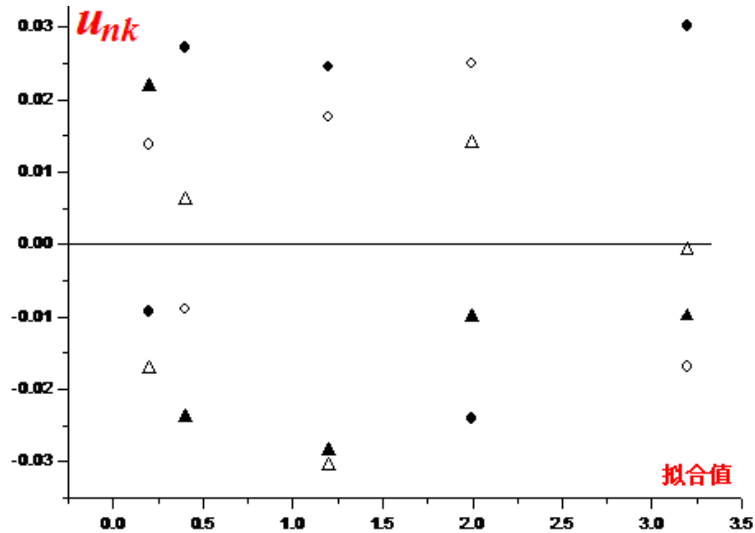


图 C. 1. 1 常数模型假定下的残差作图

C. 1. 3 失拟误差检验

根据式 (4-3-5) 和式 (4-3-6), $\hat{y}_n = \beta_0 + \beta_1 x_n = 0.0006 + 0.9982x_n$ 的方差分析结果见表 C.1.3。

表 C. 1. 3 失拟误差与试验误差的比较

来源	自由度, DF	平方和, SS	均方, SS/DF	F 比值
残差	18	$SSE=0.00790$	$\hat{\tau}^2 = 0.000439$	$\frac{\hat{\tau}_l^2}{\hat{\tau}_p^2} = 0.063$
失拟误差	3	$SSE-SSP=0.00010$	$\hat{\tau}_l^2 = 0.0000329$	
试验误差	15	$SSP=0.00780$	$\hat{\tau}_p^2 = 0.000520$	

表中的统计有: $F < F_{0.05}(3, 15) = 3.29$, 证明 $\hat{y}_n = \beta_0 + \beta_1 x_n = 0.0006 + 0.9982x_n$ 的拟合有效。

C. 1. 4 后续测量的变换与控制限

根据式 (4-3-11) 和式 (4-3-12) 的计算有: $U_c = \frac{\sqrt{0.00790}}{0.9982} \times 3 = 0.0630$; $U_l = -0.0630$ 。

实验室决定在 HJ 601-2011 的实施期间, 选择 2 个 RQV 的浓度水平 (0.50 和 3.00) 来覆盖测量的范围区间, 在期间精密度条件下每天进行重复的双试验。表 C.1.4 给出了一周的测量数据。

表 C.1.4 后续测量值的变换与监控

天数	RQV_i	测量值 y_i	变换值 x_i^*	监控值 d_i
1	0.50	0.49	0.49	-0.009
	3.00	3.03	3.03	0.031
2	0.50	0.52	0.52	0.020
	3.00	2.95	2.96	-0.043
3	0.50	0.50	0.50	-0.004
	3.00	3.04	3.05	0.046
4	0.50	0.51	0.51	0.006
	3.00	3.01	3.02	0.017
5	0.50	0.51	0.51	0.012
	3.00	2.96	2.97	-0.034
6	0.50	0.50	0.50	0.001
	3.00	2.97	2.97	-0.030
7	0.50	0.49	0.49	-0.011
	3.00	3.03	3.03	0.030

表注：变换值 x_i^* 和监控值 d_i 的计算来自于式 (4-3-9) 和式 (4-3-10)。

根据式 (4-3-11) 和式 (4-3-12)，按照时间顺序建立相应的控制图（见图 C.1.2）。图中分析表明 $\hat{y}_n = \beta_o + \beta_1 x_n = 0.0006 + 0.9982x_n$ 处于统计受控状态。

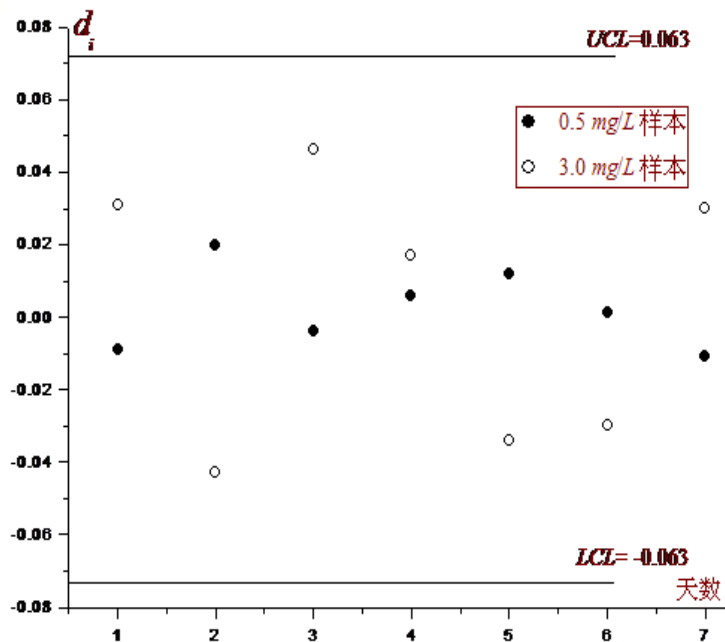


图 C.1.2 $\hat{y}_n = \beta_o + \beta_1 x_n = 0.0006 + 0.9982x_n$ 的控制图

C.1.5 不确定度评定

根据式 (4-3-17) 和式 (4-3-18)，所有监控值 d_i 的估计值为 0.025，其中自由度为 14。则在包含概率 95% 概率下， $U = 0.025 \times 2 = 0.050$ 。

C.1.6 示例

测试样品中甲醛浓度， $x_o = 2.06 \text{ mg/L}$ ；包含概率 95% 概率下，不确定度 $U=0.05 \text{ mg/L}$

质控样品甲醛浓度测定结果报告： $2.06 \pm 0.05 \text{ (mg/L)}$

C.2 稀释与接种法测定水中五日生化需氧量 BOD5

C.2.1 简介

实验室依据 HJ 505-2009《水质 五日生化需氧量的测定 稀释与接种法》，根据日常检测的方法区间范围，选用经赋值 (RQV) 的 9 个标准样品来进行质量控制。考虑到测量结果提交的独立性，实验室决定在期间精密度条件下的水平重复测试 (y_{nk}) 为 4 次，且重复测定的时间间隔至少为两周。表 C.2.1 给出了实验数据的详细汇总。

表 C.2.1 实验数据的汇总

RQV_i	y_{n1}	y_{n2}	y_{n3}	y_{n4}
49.3	49.6	51.6	52.9	50.8
151	154	148	144	156
127	124	126	123	131
108	110	114	108	106
22.8	22.9	25.4	23.5	24.8
33.9	34.6	33.4	36.7	33.6
94.7	93.2	97.4	94.7	95.8
62.4	66.1	60.8	65.4	59.9
58.3	60.8	59.9	57.6	58.3

C.2.2 常数模型的假定

根据式 (4-3-1)，拟合的工作曲线有 $\hat{y}_n = 1.8005 + 0.9856x_n$ 。

使用表 C.1.1 所列 RQV_i 值替换 $\hat{y}_n = 1.8005 + 0.9856x_n$ 中的 x_n ，求得拟合值 \hat{y}_n 。

根据式 (4-3-2)，残差值由式 $e_{nk} = y_{nk} - \hat{y}_n$ 求得，详见表 C.2.2。

表 C.2.2 $\hat{y}_n = 1.8005 + 0.9856x_n$ 的常数残差值, mg/L

RQV_i	\hat{y}_n	e_{n1}	e_{n2}	e_{n3}	e_{n4}
49.3	50.391	-0.791	1.209	2.509	0.409
151	150.626	3.374	-2.626	-6.626	5.374
127	126.972	-2.972	-0.972	-3.972	4.028
108	108.245	1.755	5.755	-0.245	-2.245
22.8	24.272	-1.372	1.128	-0.772	0.528
33.9	35.212	-0.612	-1.812	1.488	-1.612
94.7	95.137	-1.937	2.263	-0.437	0.663
62.4	63.302	2.798	-2.502	2.098	-3.402
58.3	59.261	1.539	0.639	-1.661	-0.961

将表 C.2.2 中的 e_{nk} 对应于 \hat{y}_n 进行作图分析（见图 C.2.1）。尽管图中表明以 0 点为中心的随机分布，但显示出数据的散布随拟合值而增大，表明常数模型的假定不成立。经检验有：

$t=4.71 > t(0.025,7)=2.36$ ($p=0.002 < 0.05$)，拒绝常数模型的拟合假定。

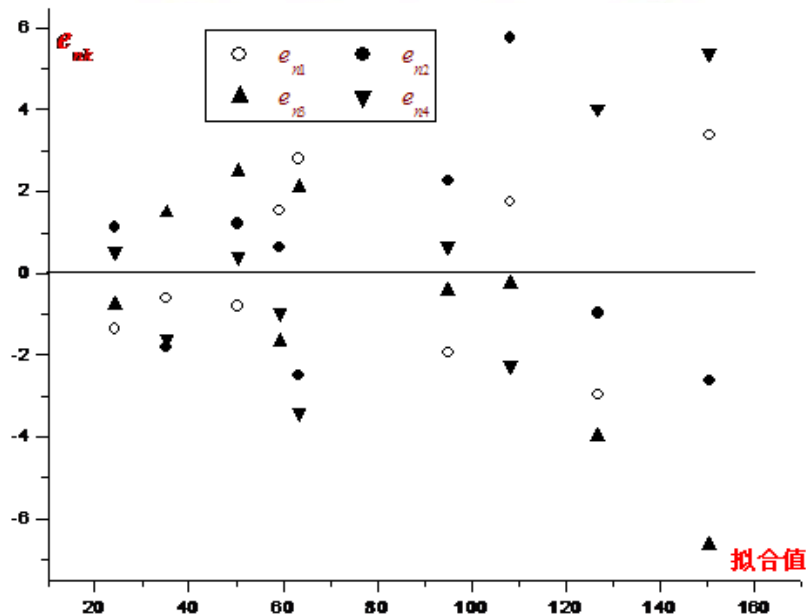


图 C.2.1 常数模型假定下的残差作图

C.2.3 比例模型的假定

加权拟合的工作曲线有 $\hat{y}_n = 1.5172 + 0.9897x_n$ ，表中所列 RQV_i 值替换其中的 x_n ，求得 \hat{y}_n 。根据式 (4-3-3)，求得 $\hat{z}_n = 0.9897 + 1.5172/x_n$ ，同理， x_n 替换 RQV_i 值，给出 \hat{z}_n 和 u_{nk} ，见表 C.2.3。

表 C. 2. 3 $\hat{z}_n = 0.9897 + 1.5172/x_n$ 的加权残差值

RQV_i	\hat{y}_n	\hat{z}_n	u_{n1}	u_{n2}	u_{n3}	u_{n4}
49.3	51.225	1.0205	-0.0144	0.0262	0.0525	0.0099
151	150.5	0.9998	0.0201	-0.0196	-0.0461	0.0333
127	126.0	1.0017	-0.0253	-0.0095	-0.0332	0.0298
108	109.5	1.0038	0.0148	0.0518	-0.0038	-0.0223
22.8	24.15	1.0563	-0.0519	0.0578	-0.0256	0.0315
33.9	34.575	1.0345	-0.0138	-0.0492	0.0481	-0.0433
94.7	95.275	1.0057	-0.0216	0.0228	-0.0057	0.0059
62.4	63.05	1.0140	0.0453	-0.0397	0.0340	-0.0541
58.3	59.15	1.0157	0.0271	0.0117	-0.0277	-0.0157

图 C.2.2 给出了比例模型假定下的残差作图，从中可以看出， u_{nk} 值呈随机分布，图 C.2.1 中的趋势现象消失。另经对表 C.2.3 的检验有： $p > 0.05$ ，故更有理由接受比例模型的假定。

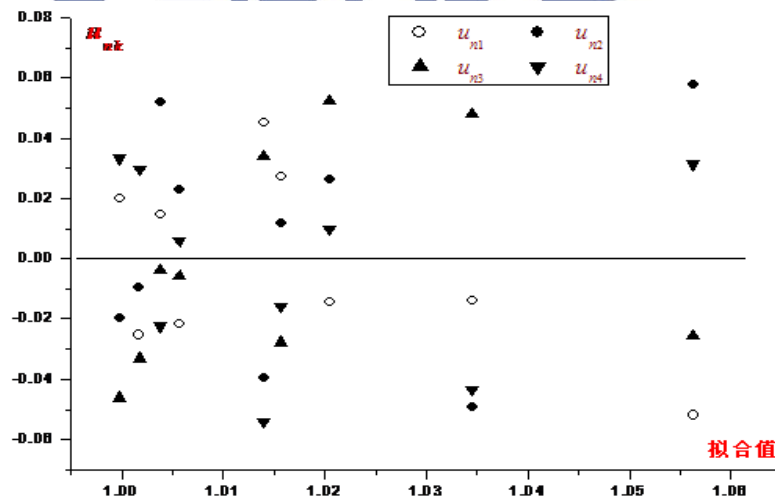


图 C. 2. 2 比例模型假定下的加权残差作图

C. 2. 4 $\hat{z}_n = 0.9897 + 1.5172/x_n$ 的失拟误差检验

表 C.2.4 给出了比例残差模型假定下的方差分析，根据式 (4-3-7) 和式 (4-3-8) 之间的比较有：

$$F < F_{0.95}(7,27) = 2.373, \text{ 表明 } \hat{z}_n = 0.9897 + 1.5172/x_n \text{ 的拟合正确。}$$

表 C.2.4 $\hat{z}_n = 0.9897 + 1.5172/x_n$ 的失拟误差与试验误差之间比较

来源	自由度, DF	平方和, WSS	均方, WSS/DF	F 比值
残差	34	$WSSE=0.0390$	$\hat{\tau}^2 = 11.5 \times 10^{-4}$	$\frac{\hat{\tau}_l^2}{\hat{\tau}_p^2} = 0.34$
失拟误差	7	$WSSE-WSSP=0.0031$	$\hat{\tau}_l^2 = 4.5 \times 10^{-4}$	
试验误差	27	$WSSP=0.0359$	$\hat{\tau}_p^2 = 13.3 \times 10^{-4}$	

表注: $WSSE$ 的计算见式 (4-3-4); $WSSP$ 的计算见式 (4-3-7) 和式 (4-3-8)。

C.2.5 控制限的确定与后续测量值的变换

已知: $\hat{\tau}^2 = 11.5 \times 10^{-4}$; $\hat{\gamma}_1 = 0.9897$; $NK - 2 = 34$; $k=3$ 。

根据式 (4-3-11) 和式 (4-3-12), 由此得到控制限为:

$$U_c = \frac{\sqrt{11.5 \times 10^{-4}}}{0.9897} \times 3 = 0.103; U_l = -0.103$$

实验室在所用 9 个标准样品中分别选择最低和最高浓度的 2 个标样 (22.8 和 151), 其浓度间隔覆盖了正常操作条件下的测量。实验室每天对这 2 个标样进行测量, 并基于式 (4-3-13) 和式 (4-3-14) 来进行数据变换, 分别有 x_i^* 值和 c_i 值。

表 C.2.5 给出了一周时间获得的测量值及其变换值。

利用表 C.2.5 的变换值, 基于式 (4-3-15) 和式 (4-3-16) 绘制时间序列控制图 (见图 C.2.3)。图中显示测量系统的 c_i 值未落在控制限外, 表明处于受控状态, 工作曲线在 7 天里无需更新。

表 C.2.5 后续测量值及其变换值

天数	RQV_i 值	测量值 y_i	变换值 x_i^*	监控值 c_i
1	22.8	23.2	21.908	-0.039
	151	149	149.018	-0.013
2	22.8	25.1	23.828	0.045
	151	156	156.091	0.034
3	22.8	23.5	22.212	-0.026
	151	149	149.018	-0.013
4	22.8	22.8	21.504	-0.057
	151	156	156.091	0.034
5	22.8	24.0	22.717	-0.004
	151	154	154.070	0.020
6	22.8	23.9	22.616	-0.008
	151	156	156.091	0.034
7	22.8	24.0	22.717	-0.004
	151	154	154.070	0.020

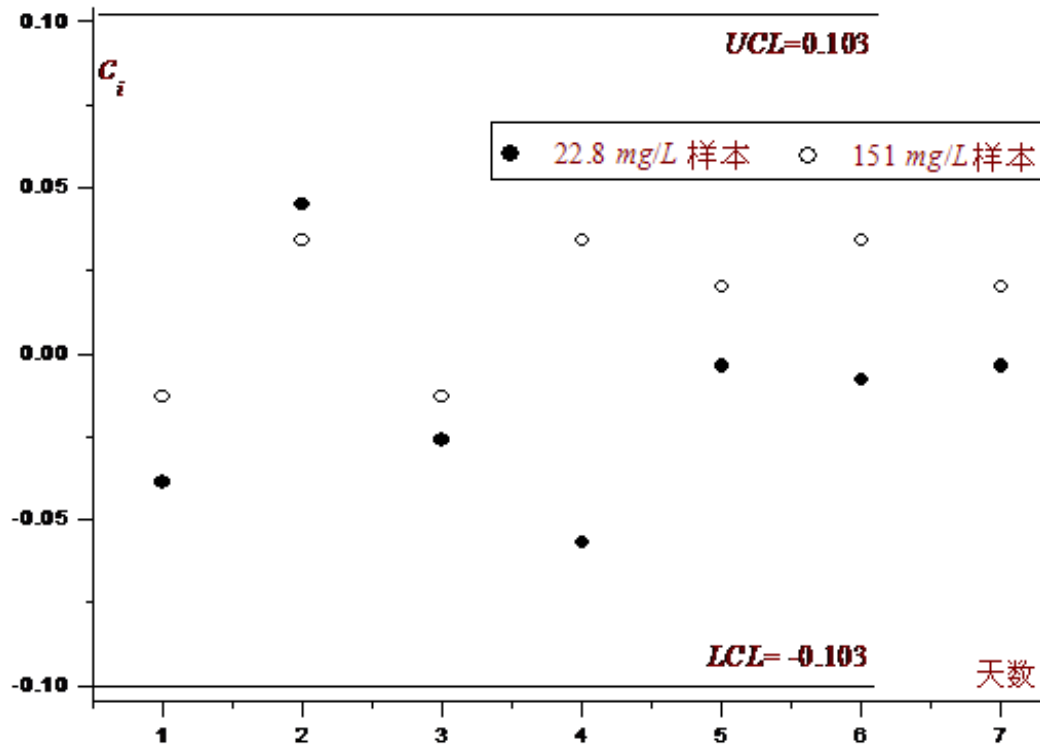


图 C.2.3 比例模型假定下工作曲线的控制图

C.2.6 不确定度评定

鉴于图 C.1.3 表明，测量系统处于统计受控状态，则根据式 (4-3-19) 和式 (4-3-20)，不确定度的计算有：

$$\hat{S}_{R'} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (c_{lj}^2 + c_{mj}^2)}{2J}} = \sqrt{\frac{0.0122}{14}} = 0.0295, \quad k=2, \quad \text{故在包含概率 95\% 下, } U = 0.059x_0^*。$$

C.1.7 示例

水样的 BOD₅ 测定值： $x_o = 150 \text{ mg/L}$ ；变换值 = 150 mg/L ，则有：

在包含概率 95% 下，扩展不确定度 $U=0.059 \times 150=8.8 \text{ (mg/L)}$ 。

质控样品 BOD₅ 测定结果报告： $150 \pm 9 \text{ (mg/L)}$

附录 D (资料性附录)

经验模型法的不确定度评定示例

D.1 环境空气质量自动监测细颗粒物 PM_{2.5} 的测定

D.1.1 简介

为了获得合理的期间精密度估计值，需要考虑数据的变换（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）。由于大部分检测方法的标准差是被测特性水平的函数，以至于影响到最终变异计算的有效性，所以，本例基于 GB/T 27408 的统计原理，通过对数和指数模型的线性拟合回归分析以及 A^{2*} 正态性统计检验，给出正确的数据拟合模型。

同样，拟合后的数据模型需一致性评定，本例的计划方案设计基于两个统计量来评定：“ k 值”（检查每个参加人员变异的一致性）；“ h 值”（检查全部参加人员变异的一致性）。

在确保偏倚和精密度处于统计受控状态下，根据水平下的期间精密度 s_R 测量，给出统计合并后线性拟合的目标不确定度估计值。随后，实验室 l 需持续地对质量水平进行跟踪监控和分析，不断调整和修正所建立的不确定度模型。

D.1.2 期间精密度测量数据与 h 与 k 一致性检查

根据某段期间的雾霾天气监控，实验室 l 认为气态污染物主要来源于大气中的 PM_{2.5}，且所碰到的范围体积百分数在 $20 \times 10^{-9} \sim 120 \times 10^{-9}$ 之间，故决定对其进行跟踪监控。

采样的主要参数规定有：点位采样位置距地面约 20 米；手工采样设备为单通道 PM_{2.5} 采样器；自动采样设备为赛默飞 5030 型分析仪；采样滤膜使用 Teflon 滤膜；采样器入口距的地面高度 1.6m；采样器之间距离 2m。

在期间精密度测量条件下，实验室 l 依据 HJ/T 《环境空气质量自动监测技术规范》，利用自动监测仪针对 PM_{2.5} 浓度水平 $20 \sim 100 \times 10^{-9}$ 的影响范围，分别由胜任的 7 人次在较长时间内实施了水平下随机采样的双试验 (x_1, x_2) 测量，即每个水平下共给出了 14 次重复测量结果 (x_i)。

根据式 (4-4-1) 和式 (4-4-2)，上述水平测量结果给出了 h 与 k 的一致性统计（见附录 E.5），详见表 D.1.1。

表 D.1.1 不同水平下系列 x_i 结果的 h 与 k 一致性统计

人次	水平	统计量	x_1	x_2	\bar{x}	s_i	h	k
----	----	-----	-------	-------	-----------	-------	-----	-----

1			25	23	24.00	1.414	0.42	0.68
2		$\bar{x}=21.9$	19	17	18.00	1.414	-0.79	0.68
3		$s_r=2.087$	28	26	27.00	1.414	1.02	0.68
4	20	$s_{\bar{x}}=4.953$	22	24	23.00	1.414	0.22	0.68
5		$s_{R'}=5.169$	15	11	13.00	2.828	-1.80	1.36
6			24	29	26.50	3.536	0.92	1.69
7			21	23	22.00	1.414	0.01	0.68
1			51	48	49.50	2.121	0.16	0.88
2		$\bar{x}=48.7$	53	47	50.00	4.243	0.26	1.75
3		$s_r=2.420$	43	41	42.00	1.414	-1.37	0.58
4	50	$s_{\bar{x}}=4.915$	52	50	51.00	1.414	0.47	0.58
5		$s_{R'}=5.204$	49	46	47.50	2.121	-0.25	0.88
6			45	43	44.00	1.414	-0.96	0.58
7			55	59	57.00	2.828	1.69	1.17
1			89	87	88.00	1.414	1.57	0.36
2		$\bar{x}=75.7$	86	83	84.50	2.121	1.12	0.54
3		$s_r=3.910$	73	67	70.00	4.243	-0.73	1.09
4	80	$s_{\bar{x}}=7.831$	81	73	77.00	5.657	0.16	1.45
5		$s_{R'}=8.304$	71	75	73.00	2.828	-0.35	0.72
6			73	66	69.50	4.950	-0.79	1.27
7			71	65	68.00	4.243	-0.99	1.09
1			129	109	119.00	14.142	-0.12	1.76
2		$\bar{x}=120.1$	131	128	129.50	2.121	0.96	0.26
3		$s_r=8.053$	114	103	108.50	7.778	-1.20	0.97
4	120	$s_{\bar{x}}=9.703$	128	111	119.50	12.021	-0.07	1.49
5		$s_{R'}=11.250$	112	108	110.00	2.828	-1.05	0.35
6			123	115	119.00	5.657	-0.12	0.70
7			134	137	135.50	2.121	1.58	0.26

注（1）：在 20 水平下人次 5 的 h 数据（-1.80）超出 95% 概率下的 h 临界值（1.71）；
注（2）：在 50 水平下人次 7 的 h 数据（1.69）接近 95% 概率下的 h 临界值（1.71）。

h 统计应存在下述两种模式：

- （1）在所选水平浓度下，所有参加人次均有正值和负值；
- （2）在所选水平浓度下，每人既有正值也有负值，且所有负值数大致等于正值数。

毫无疑问，给出较高 k 值的人次结果表明其不精密度，很小的 k 值则表示量度的灵敏性不好或出现其它测试问题。

从表 D.1.1 中看出，参加人员给出的系列数据结果在 95% 概率下总体趋势基本上呈一致性。但对于人次 5 在 20 水平下给出的结果，似乎显示某些偏离效应，但处于 99% 概率下的临界值范围。较之其它人次的平均 h 值（波动在 0.20~0.57），尽管人次 5 的

平均 h 值有 0.86，但其 h 值的标准差却为 0.72，要好于其它人次给出的变异，同样，该人次的 k 值平均也要好于其它人次。从整体来说，水平下所有人次的 k 值平均处于 0.83~1.01 之间波动，表现出了一致性。

经对表 D.1.1 的调查分析发现，人次 5 非属誊抄、取样或程序等方面的失误，实验室 l 也未找到明显的证据来证明该人员在方法操作上的不当，且人次 5 基于自己以往的经验而始终坚持己见。实验室 l 认为，除非严重偏离检测方法时应自数据组计算中剔除、或参加人次足够多时可以支持数据的剔除（无需查找特殊原因）、或当所有其它人员高度一致时可以自数据组中删除人次 5 的单元。考虑到参加人次有限的情况下，且也未发现物理证据，实验室 l 在做分析中还应保留人次 5 的数据。然而，经过此次分析，实验室 l 希望在今后开展的质量控制活动过程中，人次 5 的数据提交不要再出现这种“不一致”的现象。

D.1.3 测量数据的变换与统计检验

因为表 D.1.2 中有线性拟合 $s_i = 2.854 + 0.066\bar{x}$ ，经检验 $p=0.03 < 0.05$ ，故需进行数据变换（见图 D.1.1）。

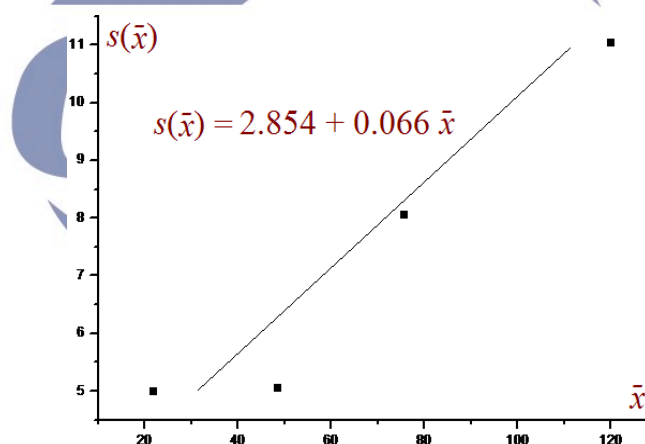


图 D.1.1 精密度依赖于水平变异

根据式 (4-4-3)，基于 $s_i = 2.854 + 0.066\bar{x}$ ，经双对数拟合后给出的数据变换有 $y = \sqrt{x}$ 。此时，对表 D.1.1 中水平下系列数据进行变换，变换后的线性拟合给出 $s_i = 0.52 - 0.006y$ ，经检验有 $p=0.83 > 0.05$ （见图 D.1.2），表明数据变换正确。

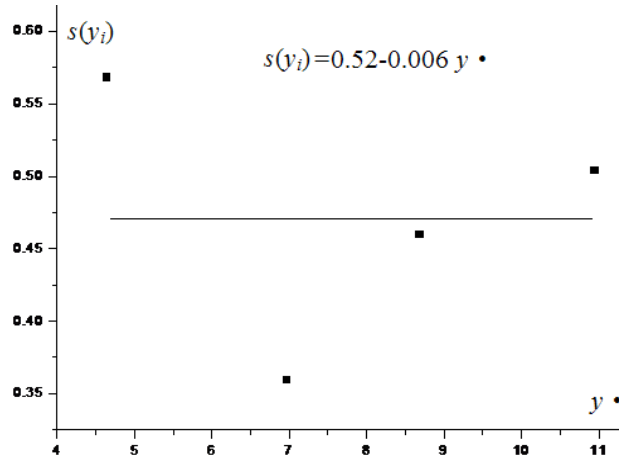


图 D.1.2 随水平变异的稳定性精密度

利用线性拟合法中的方差分析和控制图法中的 A^{2*} 统计，对表 D.1.1 中数据变换后的系列结果 (y_i) 进行统计分析，详见表 D.1.2。

表 D.1.2 不同水平下系列变换结果的统计分析

T	人次 1			人次 2			人次 3			人次 4			人次 5			人次 6			人次 7		
	y_1	y_2	e_i	y_1	y_2	e_i	y_1	y_2	e_i	y_1	y_2	e_i	y_1	y_2	e_i	y_1	y_2	e_i	y_1	y_2	e_i
4.47	5.0	4.8	-0.2	4.4	4.1	-0.2	5.3	5.1	-0.2	4.7	4.9	0.2	3.9	3.3	-0.6	4.9	5.4	0.5	4.6	4.8	0.2
7.07	7.1	6.9	-0.2	7.3	6.9	-0.4	6.6	6.4	-0.2	7.2	7.1	-0.1	7.0	6.8	-0.2	6.7	6.6	0.2	7.4	7.7	0.3
8.94	9.4	9.3	-0.1	9.3	9.1	-0.2	8.5	8.2	-0.4	9.0	8.5	-0.5	8.4	8.7	0.2	8.5	8.1	-0.4	8.4	8.1	-0.4
10.95	11.4	10.4	-0.9	11.4	11.3	-0.1	10.7	10.1	-0.5	11.3	10.5	-0.8	10.6	10.4	-0.2	11.1	10.7	-0.4	11.6	11.7	0.1
y · 拟	加权残差值 $u_{nk} = y_i - y \cdot$																				
4.55	0.5	0.2		-0.2	-0.4		0.7	0.6		0.1	0.4		-0.7	-1.2		0.4	0.8		0.0	0.2	
7.05	0.1	-0.1		0.2	-0.2		-0.5	-0.7		0.2	0.0		-0.1	-0.3		-0.3	-0.5		0.4	0.6	
8.86	0.6	0.5		0.4	0.2		-0.3	-0.7		0.1	-0.3		-0.4	-0.2		-0.3	-0.7		-0.4	-0.8	
10.80	0.6	-0.4		0.6	0.5		-0.1	-0.7		0.5	-0.3		-0.2	-0.4		0.3	-0.1		0.8	0.9	
注 1: $y \cdot$ 为水平下变换值的平均值，线性拟合有 $y \cdot = 0.235 + 0.964T$;																					
注 2: 表中有 $t = 0.28 < t_{0.95}(27) = 2.05$ ，表明测量系统在统计上未发现存在显著性的偏倚;																					
注 3: $SSP = 11.92$, $MSSP = 2.980$, $SSE = 12.89$, $SSL = 0.97$, $MSSL = 0.486$, $MSSL/MSSP = 0.16 < F_{0.95}(2,4) = 6.94$;																					
注 4: 数据变换后的差分值计算为 $e_i = y_2 - y_1$ ，其 $A^{2*} = 0.567 < 0.752$ 。																					

图 D.1.3 给出了 $y \bullet = 0.235 + 0.964T$ 的系列加权残差值 u_{nk} 作图，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。

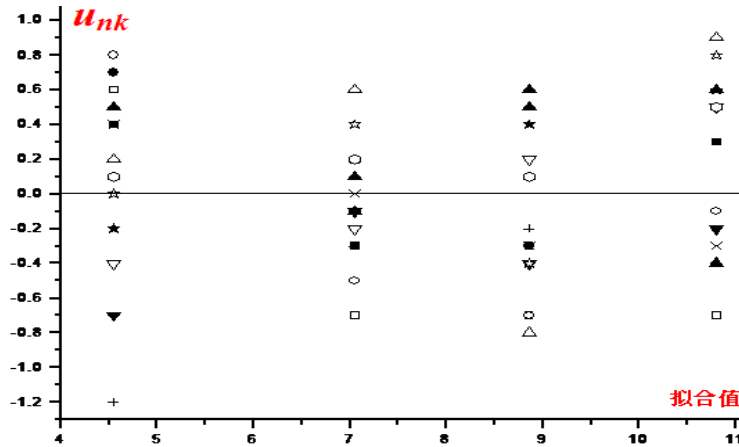


图 D. 1. 3 $y \bullet = 0.235 + 0.964T$ 的加权残差图

表 D.1.2 中的方差分析和 A^{2*} 统计再次证明 $s_i = 0.52 - 0.006y \bullet$ 和 $y \bullet = 0.235 + 0.964T$ 数据变换的合理性。

D. 1. 4 不确定度评定的后续监控

已知有： $s_i = 2.854 + 0.066\bar{x}$ ，则根据式 (4-4-3)，利用对数将其变换为指数模型。

根据式 (4-4-4)，针对某段期间的雾霾天气 PM2.5 监控，实验室 l 认为在 $20 \times 10^{-9} \sim 120 \times 10^{-9}$ 范围之内，其目标不确定度的估计有： $U = 2\bar{x}^{0.48}$ ，（见图 D.1.4）。

根据 GB/T 27025 (ISO 17025) 的持续改进和不断完善的质量控制要求，建议实验室 l 继续实施后续持续跟踪监控，不断调整和修正 $U = 2\bar{x}^{0.48}$ 的模型拟合，努力提高和改进自动系统的测量性能，以便正确地给出大气颗粒污染物 PM2.5 的偏倚修正监测结果及其不确定度的估计值。

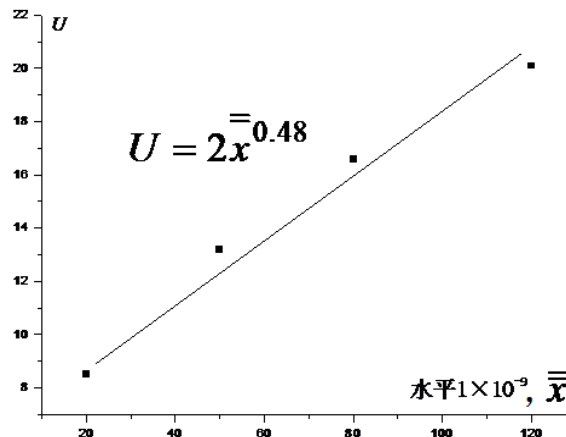


图 D. 1. 4 不确定度评定图

D.2 环境空气质量自动监测二氧化硫的测定

D.2.1 简介

空气中二氧化硫是一种无色具有强烈刺激性气味的气体，易被湿润的粘膜表面吸收生成亚硫酸、硫酸，对眼及呼吸道粘膜有强烈的刺激作用，会引起人体的免疫力降低，抗病能力变弱。二氧化硫还能与大气中的飘尘黏附，当人体呼吸时吸入带有二氧化硫的飘尘，会使二氧化硫的毒性增强，对人体健康和大气环境质量的影响很大。

本示例遵循 GB/T 27408-2010 技术路线，利用紫外荧光自动监测方法《环境空气和废气监测分析方法》（简称 X 法），来与 HJ 482-2009《环境空气二氧化硫的测定 甲醛吸收副玫瑰苯胺分光光度法》手工标准方法（简称 Y 法）进行比较。

在日常检测区间范围内，将稀释过的标准气体同时通入 X 法和 Y 法，基于所选的系列水平标准气体，针对空气中气态污染物二氧化硫进行了质量水平的持续跟踪分析。

本例通过统计计算，求得两个程序之间函数加权的线性拟合式，随后利用 χ^2 检验和 A^{2*} 统计，以确保偏倚修正残差值处于受控状态。根据各自方法水平下的期间精密度 $s_{R'}$ 的测量，给出统计合并后的目标不确定度估计值。

D.2.2 测量水平的选择与 $s_{R'}$ 估计

本例根据某段期间的雾霾天气监控认为，气态污染物主要来源于大气中的二氧化硫，且所碰到的范围体积百分数在 $100 \times 10^{-9} \sim 400 \times 10^{-9}$ 之间，故决定对其进行监控。

选用的二氧化硫标准气体浓度为 52.1×10^{-6} ，利用校准仪（型号：SABIO 4010）来对其进行稀释，稀释后的体积百分数浓度有： 100×10^{-9} 、 200×10^{-9} 、 300×10^{-9} 和 400×10^{-9} 。

根据 GB/T 27407，本例在期间精密度测量条件下，分别对 $100 \sim 400 \times 10^{-9}$ 水进行了较长时间的 $s_{R'}$ 测量监控，发现两者之间不存在显著性差异，统计结果如下：

100×10^{-9} 水平下的 $s_{R'}(Y)=4.15$ ， $s_{R'}(X)=3.92$ ；

400×10^{-9} 水平下的 $s_{R'}(Y)=5.76$ ， $s_{R'}(X)=5.28$ ；

其它水平的 $s_{R'}$ 经内插技术给出其相应的估计；

经加权平均计算后给出 $s_{R'}(Y)=4.98$ ， $s_{R'}(X)=4.61$ 。

D.2.3 CSS 的偏倚修正拟合与选择

分别基于手工标准 Y 法和自动监测 X 法（型号：EC 9850），某时间段对所稀释的 4 个水平浓度进行了同步测定，给出 $n=20$ 数据对的水平实测值，

根据式（4-4-3）~式（4-4-6），20 个数据对的 css_0 和 css_1 拟合统计详见表 D.2.1。

表 D. 2. 1 不同水平测量下 20 个数据对的 CSS_0 与 CSS_1 拟合

n	Y_i	$sR'(Y)$	X_i	$sR'(X)$	$Y_i - X_i$	w_i	$w_i(X_i - Y_i)^2$	$w_i Y_i$	$w_i X_i$	$w_i [Y_i - (X_i + a)]^2$
1	104.2	4.17	100.6	3.92	3.60	0.030	0.395	3.18	3.07	0.010
2	104.9	4.18	100.6	3.92	4.30	0.030	0.563	3.20	3.06	0.050
3	106.7	4.19	103.3	3.93	3.40	0.030	0.350	3.23	3.13	0.005
4	107.2	4.19	103.5	3.94	3.70	0.030	0.414	3.24	3.13	0.014
5	103.6	4.17	100.9	3.92	2.70	0.031	0.222	3.16	3.08	0.003
6	105.9	4.18	103.1	3.93	2.80	0.030	0.238	3.21	3.13	0.001
7	105.1	4.18	102.2	3.93	2.90	0.030	0.256	3.20	3.11	0.000
8	207.2	4.73	205.7	4.40	1.50	0.024	0.054	4.97	4.94	0.055
9	205.5	4.72	203.5	4.39	2.00	0.024	0.096	4.95	4.90	0.025
10	205.2	4.71	203.1	4.39	2.10	0.024	0.106	4.95	4.90	0.020
11	306.6	5.26	305.3	4.85	1.30	0.020	0.033	5.99	5.96	0.057
12	305.7	5.25	303.5	4.84	2.20	0.020	0.095	5.99	5.94	0.013
13	305.9	5.25	303.9	4.84	2.00	0.020	0.078	5.99	5.95	0.020
14	401.6	5.77	397.9	5.27	3.70	0.016	0.224	6.58	6.52	0.008
15	399.9	5.76	396.6	5.26	3.30	0.016	0.179	6.57	6.51	0.001
16	403.1	5.78	400.7	5.28	2.40	0.016	0.094	6.58	6.54	0.006
17	402.3	5.77	398.4	5.27	3.90	0.016	0.249	6.58	6.52	0.013
18	405.6	5.79	401.6	5.29	4.00	0.016	0.260	6.60	6.53	0.016
19	404.8	5.79	400.7	5.28	4.10	0.016	0.274	6.59	6.53	0.019
20	402.2	5.77	397.5	5.27	4.70	0.016	0.362	6.59	6.51	0.047

表 D.2.1 中的 CSS_0 和 CSS_1 统计结果有:

$$\bar{Y} = 219.85; \quad \bar{X} = 219.83; \quad \sum_i w_i = 0.458; \quad CSS_0 = 4.54; \quad a = 3.01; \quad CSS_1 = 0.38$$

根据式 (4-4-7) ~ 式 (4-4-13), 20 个数据对的 CSS_2 拟合统计详见表 D.2.2。

表 D. 2. 2 不同水平测量下 20 个数据对的 CSS_2 拟合

n	Y 法		X 法		CSS_2 的拟合						
	Y_i	$s_{R'(Y)}$	X_i	$s_{R'(X)}$	w_i	x_i	y_i	$w_i x_i y_i$	$w_i x_i^2$	$[w_i s_{R'(X)} (y_i - b x_i)]^2$	$w_i (y_i - b x_i)^2$
1	104.2	4.17	100.6	3.92	0.030	-119.2	-115.6	420.40	433.41	0.183	0.397
2	104.9	4.18	100.6	3.92	0.030	-119.2	-114.9	417.45	432.99	0.261	0.565
3	106.7	4.19	103.3	3.93	0.030	-116.5	-113.1	399.46	411.39	0.162	0.351
4	107.2	4.19	103.5	3.94	0.030	-116.3	-112.6	396.65	409.61	0.192	0.416
5	103.6	4.17	100.9	3.92	0.031	-118.9	-116.2	421.72	431.44	0.103	0.223
6	105.9	4.18	103.1	3.93	0.030	-116.7	-113.9	403.50	413.34	0.110	0.239
7	105.1	4.18	102.2	3.93	0.030	-117.6	-114.7	410.31	420.61	0.118	0.257
8	207.2	4.73	205.7	4.40	0.024	-14.13	-12.65	4.29	4.79	0.024	0.053
9	205.5	4.72	203.5	4.39	0.024	-16.33	-14.35	5.64	6.42	0.044	0.095
10	205.2	4.71	203.1	4.39	0.024	-16.73	-14.65	5.91	6.74	0.048	0.105
11	306.6	5.26	305.3	4.85	0.020	85.47	86.75	144.87	142.74	0.015	0.031
12	305.7	5.25	303.5	4.84	0.020	83.67	85.85	140.71	137.14	0.043	0.091
13	305.9	5.25	303.9	4.84	0.020	84.07	86.05	141.63	138.37	0.035	0.075
14	401.6	5.77	397.9	5.27	0.016	178.1	181.8	530.11	519.38	0.101	0.217
15	399.9	5.76	396.6	5.26	0.016	176.8	180.1	522.75	513.23	0.080	0.172
16	403.1	5.78	400.7	5.28	0.016	180.9	183.3	540.88	533.86	0.042	0.089
17	402.3	5.77	398.4	5.27	0.016	178.6	182.5	533.06	521.72	0.112	0.241
18	405.6	5.79	401.6	5.29	0.016	181.8	185.8	549.21	537.44	0.117	0.252
19	404.8	5.79	400.7	5.28	0.016	180.9	185.0	544.96	532.94	0.123	0.265
20	402.2	5.77	397.5	5.27	0.016	177.7	182.4	530.51	516.89	0.163	0.352

表 D.2.2 中的 CSS_2 统计结果有:

$$\sum w_i y_i x_i = 7064.0; \quad \sum w_i x_i^2 = 7064.4; \quad \sum w_i^2 s_{R'(X)}^2 (y_i - b x_i)^2 = 2.078; \quad b_0 = 1.0002;$$

$$CSS_2 = 4.49; \quad a = -0.03$$

根据式 (4-4-14) 的计算有: $F = \frac{(CSS_0 - CSS_2)/2}{CSS_2/(N-2)} = 0.12 < F_{0.95}(2,18) = 3.55$, 表明两个

方法之间无需使用 CSS 来进行偏倚修正。

D. 2. 4 A^{2*} 统计与不确定度评定

因为 $\hat{Y} = X$, 根据控制图法中的 A^{2*} 统计和附录 E.1, 对两个方法间的系列残差 ε_i 进行正态性检验, 见表 D.2.3。

表 D. 2.3 不同水平测量下 20 个数据对的 A^{2*} 统计检验

n	$Y_i - X_i$	w_i	w_i 升序	p_i	$\ln p_i$	p_{n+1-i}	$\ln(1-p_{n+1-i})$	$2i-1$	A_i
1	3.60	0.58	-1.76	0.0392	-3.24	0.9554	-3.11	1	-6.35
2	4.30	1.30	-1.56	0.0594	-2.82	0.9032	-2.34	3	-15.48
3	3.40	0.38	-1.05	0.1469	-1.92	0.8621	-1.98	5	-19.50
4	3.70	0.68	-1.05	0.1469	-1.92	0.8389	-1.83	7	-26.21
5	2.70	-0.34	-0.95	0.1711	-1.77	0.8133	-1.68	9	-30.99
6	2.80	-0.23	-0.85	0.1977	-1.62	0.7517	-1.39	11	-33.16
7	2.90	-0.13	-0.64	0.2611	-1.34	0.7517	-1.39	13	-35.57
8	1.50	-1.56	-0.34	0.3669	-1.00	0.7190	-1.27	15	-34.08
9	2.00	-1.05	-0.23	0.4090	-0.89	0.6480	-1.04	17	-32.95
10	2.10	-0.95	-0.13	0.4483	-0.80	0.6103	-0.94	19	-33.15
11	1.30	-1.76	0.28	0.6103	-0.49	0.4483	-0.59	21	-22.86
12	2.20	-0.85	0.38	0.6480	-0.43	0.4090	-0.53	23	-22.08
13	2.00	-1.05	0.58	0.7190	-0.33	0.3669	-0.46	25	-19.68
14	3.70	0.68	0.68	0.7517	-0.29	0.2611	-0.30	27	-15.88
15	3.30	0.28	0.68	0.7517	-0.29	0.1977	-0.22	29	-14.67
16	2.40	-0.64	0.89	0.8133	-0.21	0.1711	-0.19	31	-12.22
17	3.90	0.89	0.99	0.8389	-0.18	0.1469	-0.16	33	-11.04
18	4.00	0.99	1.09	0.8621	-0.15	0.1469	-0.16	35	-10.75
19	4.10	1.09	1.30	0.9032	-0.10	0.0594	-0.06	37	-6.03
20	4.70	1.70	1.70	0.9554	-0.05	0.0392	-0.04	39	-3.34

表注：
 (1) $Y_i - X_i$ 系列残差的平均值和标准差分别为：3.030 和 0.980；
 (2) A_i 表示 $(2i-1)[\ln(p_i) + \ln(1-p_{n+1-i})]$

表 D.2.3 的统计给出， $A^{2*}=0.311 < 0.752$ ，说明系统的 20 个数据对处于统计受控。

已知经加权平均计算后有： $s_{R'}(Y)=4.98$ ， $s_{R'}(X)=4.61$ ，则根据式 (4-4-18)，自

动监测系统的不确定度估计值有： $U = 0.722 \sqrt{\frac{190.29 + 163.06}{2}} = 9.60$

针对二氧化硫测定的紫外荧光法和差分吸收光谱法，上述的不确定度估计处于 HJ/T 193-2005 的规定范围内，表明 $U=9.60$ 具有合理性。

D. 2.5 持续监控的 CSS 拟合统计与不确定度评定

尽管自动监测 X 法和手工经典 Y 法之间不存在偏倚修正，但本例依然实施了持续改进的后续跟踪监控。在表 D.2.1 同一测量系统的基础上又进行了后续的监控，补充如下不同水平的实时监控数据对：

100×10^{-9} 水平下有 107.8/103.9 和 108.2/104.7；

200×10⁻⁹ 水平下有 208.6/206.2;

300×10⁻⁹ 水平下有 306.1/304.4;

400×10⁻⁹ 水平下有 406.4/402.7、406.1/402.2 和 401.2/397.3。

经过一段时间的 s_{R^*} 监控，本例认为需要重新调整 100×10⁻⁹ 和 400×10⁻⁹ 水平下的精密度，此时有：

100×10⁻⁹ 水平下的 $s_{R^*}(Y)=3.98$ ， $s_{R^*}(X)=3.53$ ；

400×10⁻⁹ 水平下的 $s_{R^*}(Y)=5.01$ ， $s_{R^*}(X)=4.36$ 。

同理，上述各自水平间的精密度不存在显著性差异。通过加权平均计算后，两个方法分别有： $s_{R^*}(Y)=4.53$ ， $s_{R^*}(X)=3.97$ 。

此时共给出 27 个数据对的水平实测值，其 CSS 的拟合统计详见表 D.2.4。

表 D. 2. 4 持续跟踪监控不同水平测量下 27 个数据对的 CSS 拟合统计

n	Y_i	$s_{R^*}(Y)$	X_i	$s_{R^*}(X)$	$w_i(X_i - Y_i)^2$	$w_i[Y_i - (X_i + a)]^2$	\hat{Y}	ε_i	P_i	A_i
1	104.2	3.99	100.6	3.53	0.456	0.009	103.68	0.10	0.0323	-6.26
2	104.9	4.00	100.6	3.53	0.650	0.052	103.68	0.23	0.0388	-17.67
3	106.7	4.00	103.3	3.54	0.405	0.004	106.38	0.06	0.0757	-21.96
4	107.2	4.00	103.5	3.54	0.479	0.013	106.58	0.12	0.1131	-27.93
5	103.6	3.99	100.9	3.53	0.257	0.005	103.98	-0.07	0.1304	-33.34
6	105.9	4.00	103.1	3.54	0.275	0.003	106.18	-0.05	0.1359	-38.85
7	105.1	4.00	102.2	3.54	0.295	0.001	105.28	-0.03	0.1793	-42.30
8	107.8	4.01	103.9	3.54	0.532	0.023	106.98	0.15	0.2227	-45.51
9	108.2	4.01	104.7	3.54	0.428	0.006	107.78	0.08	0.2529	-48.38
10	207.2	4.35	205.7	3.82	0.067	0.075	208.78	-0.27	0.3205	-46.68
11	205.5	4.34	203.5	3.82	0.120	0.035	206.58	-0.19	0.3651	-48.18
12	205.2	4.34	203.1	3.82	0.132	0.029	206.18	-0.17	0.4112	-49.97
13	208.6	4.35	206.2	3.82	0.172	0.014	209.28	-0.12	0.5818	-42.89
14	306.6	4.69	305.3	4.10	0.044	0.082	308.38	-0.29	0.6474	-39.89
15	305.7	4.69	303.5	4.09	0.125	0.020	306.58	-0.14	0.6909	-36.00
16	305.9	4.69	303.9	4.09	0.103	0.030	306.98	-0.17	0.7231	-26.47
17	306.1	4.69	304.4	4.10	0.075	0.049	307.48	-0.22	0.7238	-25.66
18	401.6	5.02	397.9	4.35	0.310	0.009	400.98	0.09	0.7326	-24.41
19	399.9	5.01	396.6	4.35	0.247	0.001	399.68	0.03	0.7703	-20.44
20	403.1	5.02	400.7	4.36	0.130	0.010	403.78	-0.10	0.7840	-19.32
21	402.3	5.02	398.4	4.36	0.345	0.015	401.48	0.12	0.7845	-18.05
22	405.6	5.03	401.6	4.36	0.361	0.019	404.68	0.14	0.7847	-16.70
23	404.8	5.03	400.7	4.36	0.380	0.023	403.78	0.15	0.8113	-15.70
24	402.2	5.02	397.5	4.35	0.501	0.059	400.58	0.24	0.8364	-14.04

n	Y_i	$s_{R'}(Y)$	X_i	$s_{R'}(X)$	$w_i(X_i - Y_i)^2$	$w_i[Y_i - (X_i + a)]^2$	\hat{Y}	ε_i	P_i	A_i
25	406.4	5.03	402.7	4.37	0.308	0.009	405.78	0.09	0.8365	-12.60
26	406.1	5.03	402.2	4.37	0.343	0.015	405.28	0.12	0.9286	-5.79
27	401.2	5.01	397.3	4.35	0.345	0.015	400.38	0.12	0.9410	-4.96

表注：
 (1) ε_i 系列残差的平均值和标准差分别有：0.001 和 0.155；
 (2) A_i 表示 $(2i-1)[\ln(p_i) + \ln(1-p_{n+1-i})]$

此时，表 D.2.4 中的统计结果有：

$$\bar{Y} = 235.82; \quad \bar{X} = 234.72; \quad \sum_i w_i = 0.764; \quad CSS_0 = 7.88; \quad CSS_1 = 0.63; \quad a = 3.08;$$

$$\sum w_i Y_i X_i = 122269.6; \quad \sum w_i X_i^2 = 122265.6; \quad \sum w_i^2 s_{R'(X)}^2 (y_i - b x_i)^2 = 1.57; \quad b_0 = 1.0005; \quad CSS_2 = 3.62; \quad a = 0.993$$

至此，根据式 (4-4-14) 的计算有： $F = \frac{(CSS_0 - CSS_2)/2}{CSS_2/(N-2)} = 29.37 > F_{0.95}(2,25) = 3.39$,

表明两个方法之间需进行偏倚修正。

根据式 (4-4-15) 和式 (4-4-16) 的计算分别有：

$$t_2 = \sqrt{\frac{CSS_1 - CSS_2}{CSS_2/(N-2)}} < t_{0.975}(25) = 2.06; \quad t_1 = \sqrt{\frac{CSS_0 - CSS_1}{CSS_2/(N-2)}} > t_{0.975}(25) = 2.06, \quad \text{故选用 } CSS_1$$

的 $\hat{Y} = X + 3.08$ 来进行偏倚修正。

另， $\chi^2 = 0.63 < \chi^2_{0.95}(27) = 40.1$ ，则可进行 A^{2*} 检验和不确定度评定。

利用式 (4-4-17)，表 D.2.4 的统计给出， $A^{2*} = 0.801 < 1.0$ ，接受 27 个数据对的正态性假定。

鉴于两个方法分别有： $s_{R'}(Y) = 4.53$ ， $s_{R'}(X) = 3.97$ ，根据式 (4-4-18)，测量系统

$$\text{的不确定度估计值有：} U = 0.722 \sqrt{\frac{157.45 + 120.93}{2}} = 8.52$$

至此为止，本例针对自动监测系统的控制界定在： $\hat{Y} = X + 3.08$ ， $U = 8.52$ 。

按照 GB/T 27025 的原则，还应继续开展质控活动，对自动监测系统进行持续地跟踪监控，不断地调整和完善偏倚修正和不确定度预估值，将有助于实验室自动监测系统的质量目标做进一步优化。

附录 E (规范性附录)

统计数值表

附录 E.1 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	120
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.42	19.43	19.44	19.45	19.46	19.46	19.48	19.49
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.71	8.69	8.67	8.66	8.63	8.62	8.57	8.55
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	5.66
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	4.40
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	3.70
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	3.27
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	2.97
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.06	2.99	2.96	2.94	2.89	2.86	2.79	2.75
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	2.58
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	2.34
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	2.18
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	2.06
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	1.97
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	1.90
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	1.77
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	1.68
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	1.47
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	1.35

附录 E.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	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
-3.4	0.0002	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
-3.3	0.0003	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005	0.0005	0.0005
-3.2	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0007	0.0007
-3.1	0.0007	0.0007	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0009	0.0009	0.0009	0.0010
-3.0	0.0010	0.0010	0.0011	0.0011	0.0011	0.0012	0.0012	0.0013	0.0013	0.0013
-2.9	0.0014	0.0014	0.0015	0.0015	0.0016	0.0016	0.0017	0.0018	0.0018	0.0019
-2.8	0.0019	0.0020	0.0021	0.0021	0.0022	0.0023	0.0023	0.0024	0.0025	0.0026
-2.7	0.0026	0.0027	0.0028	0.0029	0.0030	0.0031	0.0032	0.0033	0.0034	0.0035
-2.6	0.0036	0.0037	0.0038	0.0039	0.0040	0.0041	0.0043	0.0044	0.0045	0.0047
-2.5	0.0048	0.0049	0.0051	0.0052	0.0054	0.0055	0.0057	0.0059	0.0060	0.0062
-2.4	0.0064	0.0066	0.0068	0.0069	0.0071	0.0073	0.0075	0.0078	0.0080	0.0082
-2.3	0.0084	0.0087	0.0089	0.0091	0.0094	0.0096	0.0099	0.0102	0.0104	0.0107
-2.2	0.0110	0.0113	0.0116	0.0119	0.0122	0.0125	0.0129	0.0132	0.0136	0.0139
-2.1	0.0143	0.0146	0.0150	0.0154	0.0158	0.0162	0.0166	0.0170	0.0174	0.0179
-2.0	0.0183	0.0188	0.0192	0.0197	0.0202	0.0207	0.0212	0.0217	0.0222	0.0228
-1.9	0.0233	0.0239	0.0244	0.0250	0.0256	0.0262	0.0268	0.0274	0.0281	0.0287
-1.8	0.0294	0.0301	0.0307	0.0314	0.0322	0.0329	0.0336	0.0344	0.0351	0.0359
-1.7	0.0367	0.0375	0.0384	0.0392	0.0401	0.0409	0.0418	0.0427	0.0436	0.0446
-1.6	0.0455	0.0465	0.0475	0.0485	0.0495	0.0505	0.0516	0.0526	0.0537	0.0548
-1.5	0.0559	0.0571	0.0582	0.0594	0.0606	0.0618	0.0630	0.0643	0.0655	0.0668
-1.4	0.0681	0.0694	0.0708	0.0721	0.0735	0.0749	0.0764	0.0778	0.0793	0.0808
-1.3	0.0823	0.0838	0.0853	0.0869	0.0885	0.0901	0.0918	0.0934	0.0951	0.0968
-1.2	0.0985	0.1003	0.1020	0.1038	0.1056	0.1075	0.1093	0.1112	0.1131	0.1151
-1.1	0.1170	0.1190	0.1210	0.1230	0.1251	0.1271	0.1292	0.1314	0.1335	0.1357
-1.0	0.1379	0.1401	0.1423	0.1446	0.1469	0.1492	0.1515	0.1539	0.1562	0.1587
-0.9	0.1611	0.1635	0.1660	0.1685	0.1711	0.1736	0.1762	0.1788	0.1814	0.1841
-0.8	0.1867	0.1894	0.1922	0.1949	0.1977	0.2005	0.2033	0.2061	0.2090	0.2119
-0.7	0.2148	0.2177	0.2206	0.2236	0.2266	0.2296	0.2327	0.2358	0.2389	0.2420
-0.6	0.2451	0.2483	0.2514	0.2546	0.2578	0.2611	0.2643	0.2676	0.2709	0.2743
-0.5	0.2776	0.2810	0.2843	0.2877	0.2912	0.2946	0.2981	0.3015	0.3050	0.3085
-0.4	0.3121	0.3156	0.3192	0.3228	0.3264	0.3300	0.3336	0.3372	0.3409	0.3446
-0.3	0.3483	0.3520	0.3557	0.3594	0.3632	0.3669	0.3707	0.3745	0.3783	0.3821
-0.2	0.3859	0.3897	0.3936	0.3974	0.4013	0.4052	0.4090	0.4129	0.4168	0.4207
-0.1	0.4247	0.4286	0.4325	0.4364	0.4404	0.4443	0.4483	0.4522	0.4562	0.4602
0.0	0.4641	0.4681	0.4721	0.4761	0.4801	0.4840	0.4880	0.4920	0.4960	0.5000

注： w_i 为左列和顶行数字的和。

续附录 E. 2

w_i	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	0.5000	0.5040	0.5080	0.5120	0.5160	0.5199	0.5239	0.5279	0.5319	0.5359
0.1	0.5398	0.5438	0.5478	0.5517	0.5557	0.5596	0.5636	0.5675	0.5714	0.5753
0.2	0.5793	0.5832	0.5871	0.5910	0.5948	0.5987	0.6026	0.6064	0.6103	0.6141
0.3	0.6179	0.6217	0.6255	0.6293	0.6331	0.6368	0.6406	0.6443	0.6480	0.6517
0.4	0.6554	0.6591	0.6628	0.6664	0.6700	0.6736	0.6772	0.6808	0.6844	0.6879
0.5	0.6915	0.6950	0.6985	0.7019	0.7054	0.7088	0.7123	0.7157	0.7190	0.7224
0.6	0.7257	0.7291	0.7324	0.7357	0.7389	0.7422	0.7454	0.7486	0.7517	0.7549
0.7	0.7580	0.7611	0.7642	0.7673	0.7704	0.7734	0.7764	0.7794	0.7823	0.7852
0.8	0.7881	0.7910	0.7939	0.7967	0.7995	0.8023	0.8051	0.8078	0.8106	0.8133
0.9	0.8159	0.8186	0.8212	0.8238	0.8264	0.8289	0.8315	0.8340	0.8365	0.8389
1.0	0.8413	0.8438	0.8461	0.8485	0.8508	0.8531	0.8554	0.8577	0.8599	0.8621
1.1	0.8643	0.8665	0.8686	0.8708	0.8729	0.8749	0.8770	0.8790	0.8810	0.8830
1.2	0.8849	0.8869	0.8888	0.8907	0.8925	0.8944	0.8962	0.8980	0.8997	0.9015
1.3	0.9032	0.9049	0.9066	0.9082	0.9099	0.9115	0.9131	0.9147	0.9162	0.9177
1.4	0.9192	0.9207	0.9222	0.9236	0.9251	0.9265	0.9279	0.9292	0.9306	0.9319
1.5	0.9332	0.9345	0.9357	0.9370	0.9382	0.9394	0.9406	0.9418	0.9429	0.9441
1.6	0.9452	0.9463	0.9474	0.9484	0.9495	0.9505	0.9515	0.9525	0.9535	0.9545
1.7	0.9554	0.9564	0.9573	0.9582	0.9591	0.9599	0.9608	0.9616	0.9625	0.9633
1.8	0.9641	0.9649	0.9656	0.9664	0.9671	0.9678	0.9686	0.9693	0.9699	0.9706
1.9	0.9713	0.9719	0.9726	0.9732	0.9738	0.9744	0.9750	0.9756	0.9761	0.9767
2.0	0.9772	0.9778	0.9783	0.9788	0.9793	0.9798	0.9803	0.9808	0.9812	0.9817
2.1	0.9821	0.9826	0.9830	0.9834	0.9838	0.9842	0.9846	0.9850	0.9854	0.9857
2.2	0.9861	0.9864	0.9868	0.9871	0.9875	0.9878	0.9881	0.9884	0.9887	0.9890
2.3	0.9893	0.9896	0.9898	0.9901	0.9904	0.9906	0.9909	0.9911	0.9913	0.9916
2.4	0.9918	0.9920	0.9922	0.9925	0.9927	0.9929	0.9931	0.9932	0.9934	0.9936
2.5	0.9938	0.9940	0.9941	0.9943	0.9945	0.9946	0.9948	0.9949	0.9951	0.9952
2.6	0.9953	0.9955	0.9956	0.9957	0.9959	0.9960	0.9961	0.9962	0.9963	0.9964
2.7	0.9965	0.9966	0.9967	0.9968	0.9969	0.9970	0.9971	0.9972	0.9973	0.9974
2.8	0.9974	0.9975	0.9976	0.9977	0.9977	0.9978	0.9979	0.9979	0.9980	0.9981
2.9	0.9981	0.9982	0.9982	0.9983	0.9984	0.9984	0.9985	0.9985	0.9986	0.9986
3.0	0.9987	0.9987	0.9987	0.9988	0.9988	0.9989	0.9989	0.9989	0.9990	0.9990
3.1	0.9990	0.9991	0.9991	0.9991	0.9992	0.9992	0.9992	0.9992	0.9993	0.9993
3.2	0.9993	0.9993	0.9994	0.9994	0.9994	0.9994	0.9994	0.9995	0.9995	0.9995
3.3	0.9995	0.9995	0.9995	0.9996	0.9996	0.9996	0.9996	0.9996	0.9996	0.9997
3.4	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9998
3.5	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998

注： w_i 为左列和顶行数字的和。

附录 E-3 F 分布分位数表 ($F_{0.975}$)

n_2	n_1													
	7	8	9	10	12	14	16	18	20	25	30	40	50	100
7	4.99	4.90	4.82	4.76	4.67	4.60	4.54	4.50	4.47	4.40	4.36	4.31	4.28	4.21
8	4.53	4.43	4.36	4.30	4.20	4.13	4.08	4.03	4.00	3.94	3.89	3.84	3.81	3.74
9	4.20	4.10	4.03	3.96	3.87	3.80	3.74	3.70	3.67	3.60	3.56	3.51	3.47	3.40
10	3.95	3.85	3.78	3.72	3.62	3.55	3.50	3.45	3.42	3.35	3.31	3.26	3.22	3.15
11	3.76	3.66	3.59	3.53	3.43	3.36	3.30	3.26	3.23	3.16	3.12	3.06	3.03	2.96
12	3.61	3.51	3.44	3.37	3.28	3.21	3.15	3.11	3.07	3.01	2.96	2.91	2.87	2.80
13	3.48	3.39	3.31	3.25	3.15	3.08	3.03	2.98	2.95	2.88	2.84	2.78	2.74	2.67
14	3.38	3.29	3.21	3.15	3.05	2.98	2.92	2.88	2.84	2.78	2.73	2.67	2.64	2.56
15	3.29	3.20	3.12	3.06	2.96	2.89	2.84	2.79	2.76	2.69	2.64	2.59	2.55	2.47
16	3.22	3.12	3.05	2.99	2.89	2.82	2.76	2.72	2.68	2.61	2.57	2.51	2.47	2.40
17	3.16	3.06	2.98	2.92	2.82	2.75	2.70	2.65	2.62	2.55	2.50	2.44	2.41	2.33
18	3.10	3.01	2.93	2.87	2.77	2.70	2.64	2.60	2.56	2.49	2.44	2.38	2.35	2.27
19	3.05	2.96	2.88	2.82	2.72	2.65	2.59	2.55	2.51	2.44	2.39	2.33	2.30	2.22
20	3.01	2.91	2.84	2.77	2.68	2.60	2.55	2.50	2.46	2.40	2.35	2.29	2.25	2.17
25	2.85	2.75	2.68	2.61	2.51	2.44	2.38	2.34	2.30	2.23	2.18	2.12	2.08	2.00
30	2.74	2.65	2.57	2.51	2.41	2.34	2.28	2.23	2.20	2.12	2.07	2.01	1.97	1.88
35	2.68	2.58	2.50	2.44	2.34	2.27	2.21	2.16	2.12	2.05	2.00	1.93	1.89	1.80
40	2.62	2.53	2.45	2.39	2.29	2.21	2.15	2.11	2.07	1.99	1.94	1.88	1.83	1.74
45	2.58	2.49	2.41	2.35	2.25	2.17	2.11	2.07	2.03	1.95	1.90	1.83	1.79	1.69
50	2.55	2.46	2.38	2.32	2.22	2.14	2.08	2.03	1.99	1.92	1.87	1.80	1.75	1.66
60	2.51	2.41	2.33	2.27	2.17	2.09	2.03	1.98	1.94	1.87	1.82	1.74	1.70	1.60
70	2.47	2.38	2.30	2.24	2.14	2.06	2.00	1.95	1.91	1.83	1.78	1.71	1.66	1.56
80	2.45	2.35	2.28	2.21	2.11	2.03	1.97	1.92	1.88	1.81	1.75	1.68	1.63	1.53
90	2.43	2.34	2.26	2.19	2.09	2.02	1.95	1.91	1.86	1.79	1.73	1.66	1.61	1.50
100	2.42	2.32	2.24	2.18	2.08	2.00	1.94	1.89	1.85	1.77	1.71	1.64	1.59	1.48

附录 E.4 t 分布双侧情形分位数表

n	$t_{0.975}$
6	2.4469
7	2.3646
8	2.3060
9	2.2622
10	2.2281
11	2.2010
12	2.1788
13	2.1604
14	2.1448
15	2.1314
16	2.1199
17	2.1098
18	2.1009
19	2.0930
20	2.0860
21	2.0796
22	2.0739
23	2.0687
24	2.0639
25	2.0595
26	2.0555
27	2.0518
28	2.0484
29	2.0452
30	2.0423
31	2.0395
32	2.0369
33	2.0345
34	2.0322
35	2.0301
36	2.0281
37	2.0262
38	2.0244
39	2.0227
40	2.0211
41	2.0195
42	2.0181
43	2.0167
44	2.0154
45	2.0141
46	2.0129
47	2.0117
48	2.0106
49	2.0096

附录 E.5 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

附录 E.6 χ^2 分布单侧情形分位数表

n	$\chi^2_{0.95}$
7	14.1
8	15.5
9	16.9
10	18.3
11	19.7
12	21.0
13	22.4
14	23.7
15	25.0
16	26.3
17	27.6
18	28.9
19	30.1
20	31.4
21	32.7
22	33.9
23	35.2
24	36.4
25	37.7
26	38.9
27	40.1
28	41.3
29	42.6
30	43.8
35	49.8
40	55.8
45	61.7
50	67.5
60	79.1
70	90.5
80	101.9