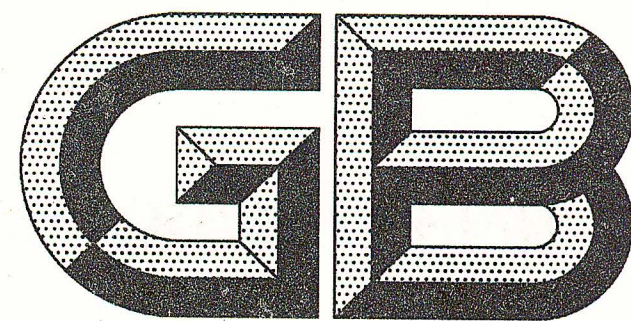




中华人民共和国国家标准

GB/T 6379.4—2006/ISO 5725-4:1994
部分代替 GB/T 6379—1986
GB/T 11792—1989

测量方法与结果的准确度(正确度与 精密度) 第4部分:确定标准测量 方法正确度的基本方法

Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—
Part 4: Basic methods for the determination of the trueness
of a standard measurement method

(ISO 5725-4:1994, IDT)

2006-11-13 发布

2007-04-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 定义	1
4 根据实验室间试验确定标准测量方法的偏倚	2
4.1 统计模型	2
4.2 对标准物料的要求	2
4.3 估计测量方法偏倚时试验设计方面的考虑	2
4.4 与 GB/T 6379.1 及 GB/T 6379.2 的相互参照	3
4.5 所需实验室数	3
4.6 统计评估	3
4.7 对统计评估结果的解释	3
5 标准测量方法单个实验室偏倚的确定	5
5.1 试验的实施	5
5.2 与 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 的相互参照	5
5.3 测试结果数	5
5.4 标准物料的选择	6
5.5 统计分析	6
6 给领导小组的报告和领导小组做出的决定	6
6.1 统计专家的报告	6
6.2 领导小组采取的决定	7
7 正确度数据的应用	7
附录 A(规范性附录) GB/T 6379 所用的符号与缩略语	8
附录 B(资料性附录) 准确度试验的实例	10
B.1 试验的描述	10
B.2 对精密度的评估	10
B.3 对正确度的评估	10
B.4 进一步分析	10
附录 C(资料性附录) 公式的推导	20
C.1 公式(5)与(6)(参见 4.5)	20
C.2 公式(19)与(20)(参见 5.3)	21
附录 D(资料性附录) 参考文献	22

前 言

GB/T 6379《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)》分为以下部分,其结构及对应的国际标准为:

- 第1部分:总则与定义(ISO 5725-1:1994, IDT);
- 第2部分:确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法(ISO 5725-2:1994, IDT);
- 第3部分:标准测量方法精密度的中间度量(ISO 5725-3:1994, IDT);
- 第4部分:确定标准测量方法正确度的基本方法(ISO 5725-4:1994, IDT);
- 第5部分:确定标准测量方法精密度的可替代方法(ISO 5725-5:1998, IDT);
- 第6部分:准确度值的实际应用(ISO 5725-6:1994, IDT)。

本部分为 GB/T 6379 的第4部分。

GB/T 6379 的本部分等同采用国际标准 ISO 5725-4:1994《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)——第4部分:确定标准测量方法正确度的基本方法》。

GB/T 6379 的第1部分至第6部分作为一个整体代替 GB/T 6379—1986 及 GB/T 11792—1989。标准中将原精密度扩展增加了正确度,统称为准确度;除重复性条件和再现性条件外,增加了中间精密度条件。

本部分的附录 A 为规范性附录,附录 B、附录 C 和附录 D 为资料性附录。

本部分由全国统计方法应用标准化技术委员会提出并归口。

本部分起草单位:中国科学院数学与系统科学研究院、中国标准化研究院、广东出入境检验检疫局。

本部分主要起草人:冯士雍、丁文兴、于振凡、姜健、肖惠、陈玉忠、李成明。

本部分于 2006 年首次发布。

引 言

0.1 GB/T 6379 用两个术语“正确度”与“精密度”来描述一种测量方法的准确度。正确度指大量测试结果的(算术)平均值与真值或接受参照值之间的一致程度;而精密度指测试结果之间的一致程度。

0.2 GB/T 6379.1 中对上述诸量给出了一般性的考虑,在 GB/T 6379 本部分中不再重复。GB/T 6379.1 应与 GB/T 6379 所有其他部分(包括本部分)结合起来读,因为 GB/T 6379.1 给出了基本定义和总则。

0.3 当被测量特性的真值已知或可以推测时,测量方法的正确度即为人们所关注。尽管对某些测量方法,真值可能并不确切知道,但有可能知道被测量特性的一个接受参照值。例如,如果可以使用适宜的标准物料(标准物质/标准材料)或者通过参考另一种测量方法或制备一个已知样本来确定某个接受参照值。通过将接受参照值与测量方法给出的结果水平进行比较,即可对测量方法的正确度进行评定。正确度通常用偏倚来表示。例如,在化学分析中,如果所用的测量方法不能完全提取某种元素,或者由于含有一种元素而干扰了另一种元素的测定,就会产生偏倚。

0.4 GB/T 6379 的本部分考虑正确度的以下两种度量:

- a) 测量方法的偏倚:在测量方法可能存在偏倚的场合,无论测量是在何时何地进行的,都需关注“测量方法的偏倚”(如 GB/T 6379.1 所定义)。为此需进行包含多个实验室的试验,GB/T 6379.2 中对此有较多的说明。
- b) 实验室偏倚:单个实验室的测量能揭示“实验室偏倚”(如 GB/T 6379.1 所定义)。如果基于一次试验估计实验室偏倚,则应注意此估计仅在试验进行的时间才有效。若要证明该实验室偏倚不会改变,则需要进一步的正规测试,GB/T 6379.6 描述了有关的方法。

测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第4部分:确定标准测量方法正确度的基本方法

1 范围

1.1 GB/T 6379 的本部分提供了在应用一种测量方法时,估计该测量方法的偏倚及实验室偏倚的基本方法。

1.2 所涉及的测量方法,特指对连续量进行测量,并且每次只取一个测量值作为测试结果的测量方法,尽管这个值可能是一组观测值的计算结果。

1.3 为使测量在相同条件下进行,重要的是测量方法的标准化,所有测量都按标准方法执行。

1.4 偏倚值是对一种测量方法给出正确(真)值能力的定量估计。当按一种测量方法报告其测试结果及测量方法的偏倚值时,意味着测量是用完全相同方法对同一特性进行的。

1.5 GB/T 6379 的本部分仅适用于接受参照值可作为约定真值的情形。例如,根据测量标准和(或)适宜的标准物料(标准物质/标准材料),和(或)根据参考测量方法或制备一个已知样本。

标准物料可以是:

- a) 有证的标准物料;
- b) 按已知特性试验目的生产的物料(物质/材料);或
- c) 其特性根据另一种测量方法测量,已知偏倚可以忽略不计的物料。

1.6 GB/T 6379 的本部分仅考虑在某个时间,对某特定水平的偏倚估计的情形,它不适用于一种特性的测量会受到另一种特性的水平影响的情况(即不考虑交互影响)。两种测量方法正确度的比较则在 GB/T 6379.6 予以考虑。

注1:在 GB/T 6379 的本部分中,所考虑的偏倚仅是对某个时间某个水平的,因此有关水平 j 的标号全被省略。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 6379 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版本均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 3358.1—1993 统计学术语 第一部分:一般统计术语

GB/T 6379.1—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义 (ISO 5725-1:1994, IDT)

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

3 定义

GB/T 3358.1 和 GB/T 6379.1 中给出的定义在 GB/T 6379 的本部分中仍适用。

GB/T 6379 使用的符号由附录 A 给出。

4 根据实验室间试验确定标准测量方法的偏倚

4.1 统计模型

在 GB/T 6379.1 的 5.1 所描述的基本模型中,总平均值 m 可表示为:

$$m = \mu + \delta \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

μ ——被测特性的接受参照值;

δ ——测量方法的偏倚。

从而模型改写为:

$$y = \mu + \delta + B + e \quad \dots\dots\dots(2)$$

式(2)用于关注 δ 的情形,其中 B 为偏倚的实验室分量,即测试结果中表示实验室间变异的分量。

实验室偏倚 Δ 由式(3)给出:

$$\Delta = \delta + B \quad \dots\dots\dots(3)$$

于是模型可记为:

$$y = \mu + \Delta + e \quad \dots\dots\dots(4)$$

式(4)用于关注 Δ 的情形。

4.2 对标准物料的要求

当需用标准物料时,应满足 4.2.1 与 4.2.2 的条件。标准物料应是均匀的。

4.2.1 标准物料的选择

4.2.1.1 标准物料对于标准测量方法准备应用的水平范围内的每个水平上的特性值(例如浓度、含量)应是已知的。在某些情形,重要的是在评估试验中需用一组标准物料,每种对应于特性的不同水平,因为标准测量方法在不同水平上的偏倚可能不相同。标准物料的基本宜与标准测量方法被测物料的基体尽可能接近,例如煤中的碳和钢中的碳。

4.2.1.2 整个试验应备齐足够数量的标准物料,而且为应付不备之需,需要有一定量的余量。

4.2.1.3 无论在哪里,标准物料的特性在全部试验过程中应尽可能保持稳定,有下列三种情形:

- a) 特性稳定:无需事先规定注意事项;
- b) 特性的论证值可能受储存条件的影响而改变:容器在开启前及开启后都应按说明书所述的方式保存;
- c) 特性值按已知速率变化:需要随参照值一起提供一个说明,以确定在特定时间的特性值。

4.2.1.4 特性的指定值与真值之间的任何可能差异用标准物料的不确定度表示(参见 ISO 导则 35),在这里给出的方法中不予考虑。

4.2.2 标准物料的检查与分送

在分送前,对标准物料需进行缩分,此时应特别仔细,以免引入任何额外的误差,应参考相关的有关样本缩分的国家(国际)标准。对样品单元的分送应是随机抽取的。若测量过程是非破坏性的,给参与实验室间试验的每一个实验室分送同一样品的标准物料是可能的,不过这样会延长整个试验的时间周期。

4.3 估计测量方法偏倚时试验设计方面的考虑

4.3.1 试验的目的是估计测量方法的偏倚量,并判定在统计上是否显著。若它在统计上是显著的,进一步的目标是确定那些根据实验结果仍以一定概率未能检测到的最大偏倚量。

4.3.2 试验安排与 GB/T 6379.2 中 5.1 所述的精密度试验几乎完全相同,区别仅为:

- a) 额外要求一个接受参照值;
- b) 参与试验的实验室数及测试结果数应满足 4.5 中的要求。

4.4 与 GB/T 6379.1 及 GB/T 6379.2 的相互参照

GB/T 6379.1—2004 的第 6 章及 GB/T 6379.2—2004 的第 5 章与第 6 章适用于本部分,此时上述两个标准行文中的“精密度”及“重复性与再现性”应由“正确度”所替代。

4.5 所需实验室数

所需实验室数及在每个水平所需测试结果数彼此是有关系的。GB/T 6379.1—2004 的 6.3 讨论了需用的实验室数。以下是确定实验室数的一个指南。

根据试验结果,为能以高概率检测到一事先确定的偏倚量,所需的最小实验室数 p 及测试结果数 n 应满足以下关系(见附录 C):

$$A\sigma_R \leq \frac{\delta_m}{1.84} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

δ_m ——试验者希望能从试验结果检出的事先确定的偏倚量;

σ_R ——该测量方法的再现性标准差;

A —— p 与 n 的函数,由式(6)给出:

$$A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$$\gamma = \sigma_R / \sigma_t \quad \dots\dots\dots(7)$$

表 1 给出了 A 的数值。

表 1 表示测量方法偏倚的估计值不确定度 A 的值

p	$\gamma=1$			$\gamma=2$			$\gamma=5$		
	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
5	0.62	0.51	0.44	0.82	0.80	0.79	0.87	0.86	0.86
10	0.44	0.36	0.31	0.58	0.57	0.56	0.61	0.61	0.61
15	0.36	0.29	0.25	0.47	0.46	0.46	0.50	0.50	0.50
20	0.31	0.25	0.22	0.41	0.40	0.40	0.43	0.43	0.43
25	0.28	0.23	0.20	0.37	0.36	0.35	0.39	0.39	0.39
30	0.25	0.21	0.18	0.33	0.33	0.32	0.35	0.35	0.35
35	0.23	0.19	0.17	0.31	0.30	0.30	0.33	0.33	0.33
40	0.22	0.18	0.15	0.29	0.28	0.28	0.31	0.31	0.31

对于实验者事先确定的 δ_m 值,理想的情况是实验室数及每个实验室重复的测试数满足式(5),然而基于实际原因,实验室数的选定通常是在可利用资源与需将 δ_m 减少至一个满意水平之间的折中。如果测量方法的再现性差,在估计偏倚时要求达到高的把握程度是不现实的。多数情形, σ_R 大于 σ_t (即 γ 大于 1),此时每个实验室在每个水平的测试数 n 大于 2 并不会比 $n=2$ 有显著的改进。

4.6 统计评估

测试结果应按 GB/T 6379.2 叙述的方式处理。特别当检测到有离群值时,应采取所有必要的步骤检查其产生的原因。同时对所采用的接受参照值是否合适进行重新评定。

4.7 对统计评估结果的解释

4.7.1 精密度检验

测量方法的精密度由 s_r (重复性标准差的估计值)与 s_R (再现性标准差的估计值)表示。在式(8)~式(10)中,假定每个实验室的测试数 n 都相等,若不然,应用 GB/T 6379.2 给出的相应的公式来计算 s_r 与 s_R 。

4.7.1.1 有 p 个实验室参与的重复性方差估计值 s_r^2 按以下公式计算

$$s_r^2 = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p s_i^2 \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$s_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_{ik} - \bar{y}_i)^2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{ik} \quad \dots\dots\dots (10)$$

其中 s_i^2 与 $\bar{y}_i$ 分别为第 i 实验室得到的 n 个测试结果 y_{ik} 的方差与平均值。

对方差 s_i^2 , 应用 GB/T 6379.2 所述的柯克伦 (Cochran) 检验来检查在实验室内方差间是否存在显著差异, 同时应用 GB/T 6379.2 中所述的曼德尔 (Mandel) 的 h 与 k 图来对潜在的离群值进行更为全面的检查。

如果标准测量方法的重复性标准差不能按 GB/T 6379.2 的方法事先确定, 则将 s_r 作为它的最好估计值。若标准测量方法的重复性标准差 σ_r 已按 GB/T 6379.2 的方法确定, s_r^2 可用作计算比值:

$$C = s_r^2 / \sigma_r^2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

将检验统计量 C 与下面的临界值进行比较:

$$C_{crit} = \chi_{1-\alpha}^2(\nu) / \nu$$

其中 $\chi_{1-\alpha}^2(\nu)$ 是自由度为 $\nu = p(n-1)$ 的 χ^2 分布的 $1-\alpha$ 分位数。除非另行说明, α 假定皆取为 0.05。

a) 若 $C \leq C_{crit}$, 则 s_r^2 不显著大于 σ_r^2 ;

b) 若 $C > C_{crit}$, 则 s_r^2 显著大于 σ_r^2 。

在前一种情形, 重复性标准差 σ_r 将用于对测量方法偏倚的评估; 在后一种情形, 有必要对产生波动的原因进行调查, 也许在进一步深入前需重复进行试验。

4.7.1.2 p 个参与试验的实验室的再现性方差的估计值 s_R^2 计算如下:

$$s_R^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2 + \left(1 - \frac{1}{n}\right) s_r^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

其中

$$\bar{\bar{y}} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{y}_i \quad \dots\dots\dots (13)$$

如果标准测量方法的再现性标准差不能按 GB/T 6379.2 的方法事先确定, 则可考虑将 s_R 作为它的最好的估计值。若标准测量方法的再现性标准差 σ_R 与重复性标准差 σ_r 已按 GB/T 6379.2 的方法确定, s_R 可通过计算下面比值进行间接评估:

$$C' = \frac{s_R^2 - (1-1/n)s_r^2}{\sigma_R^2 - (1-1/n)\sigma_r^2} \quad \dots\dots\dots (14)$$

将检验统计量 C' 与下面的临界值比较

$$C'_{crit} = \chi_{1-\alpha}^2(\nu) / \nu$$

其中 $\chi_{1-\alpha}^2(\nu)$ 是自由度为 $\nu = (p-1)$ 的 χ^2 分布的 $1-\alpha$ 分位数。除非另行说明, α 假定皆取为 0.05。

a) 若 $C' \leq C'_{crit}$, 则 $s_R^2 - (1-1/n)s_r^2$ 不显著大于 $\sigma_R^2 - (1-1/n)\sigma_r^2$;

b) 若 $C' > C'_{crit}$, 则 $s_R^2 - (1-1/n)s_r^2$ 显著大于 $\sigma_R^2 - (1-1/n)\sigma_r^2$ 。

在前一种情形, 重复性标准差 σ_r 与再现性标准差 σ_R 将用于对测量方法正确度的评估; 在后一种情形, 在对测量方法偏倚作评估前, 必须对每个实验室的工作条件进行仔细的检查。可能有下面这些情况, 某些实验室没有使用要求的设备, 或没有按规定的条件进行工作, 在化学分析中, 问题可能出于, 譬如说, 没有正确控制温度、湿度或受到污染等。其结果, 试验必须重做以得到所希望的精密度数值。

4.7.2 标准测量方法偏倚的估计

测量方法偏倚的估计值由下式给出:

$$\hat{\delta} = \bar{y} - \mu \quad \dots\dots\dots(15)$$

其中 $\hat{\delta}$ 可为正值也可为负值。

若偏倚估计值的绝对值小于或等于不确定度区间(如 ISO 指南 35 所定义)长度的一半,则表明偏倚不显著。

测量方法偏倚估计值的变异来源于测量过程结果的变异,其大小用它的标准差表示。在精密度值已知情形,它的计算公式为:

$$\sigma_{\hat{\delta}} = \sqrt{\frac{\sigma_R^2 - (1 - 1/n)\sigma_r^2}{p}} \quad \dots\dots\dots(16)$$

而在精密度值未知情形,计算公式为:

$$s_{\hat{\delta}} = \sqrt{\frac{s_R^2 - (1 - 1/n)s_r^2}{p}} \quad \dots\dots\dots(17)$$

该测量方法偏倚的一个近似的 95% 置信区间为:

$$\hat{\delta} - A\sigma_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + A\sigma_R \quad \dots\dots\dots(18)$$

其中 A 由式(6)给出。若 σ_R 未知,则用其估计值 s_R 代替;而计算 A 值时则需借助于 $\gamma = s_R/s_r$ 。

若置信区间包含 0,则测量方法的偏倚在置信性水平 $\alpha=5\%$ 下不显著;否则偏倚显著。

5 标准测量方法单个实验室偏倚的确定

如以下所述,在按 GB/T 6379.2 的实验室间精密度试验已进行,且已确定测量方法的重复性标准差的条件下,一个实验室的试验可用于估计该实验室偏倚。

5.1 试验的实施

试验应严格遵照标准方法,而测量应在重复性条件下进行。在评估正确度之前,应对实验室所用的标准测量方法的精密度进行检查。这也包括比较(不同实验室的)实验室内标准差以及所引用的标准测量方法的重复性标准差。

试验的安排与 GB/T 6379.2 所述的精密度试验中每一个实验室需进行的测量一致。除对单个实验室的限制外,唯一实质性差别是需要一个接受参照值。

在对一个实验室的偏倚进行度量时,将许多精力放在如上的试验是不值得的;也许应将更多的精力放在按 GB/T 6379.6 所述的经常性的检查中。如果标准测量方法的重复性较差,想以较高的精度估计实验室偏倚是不实际的。

5.2 与 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 的相互参照

在参照 GB/T 6379.1 与 GB/T 6379.2 时,应将行文中的“精密度”或“重复性与再现性”由“正确度”所替代。由于 GB/T 6379.2 中的实验室数 p 此时等于 1,可将“执行负责人”与“测量负责人”这两个角色由一个人担任。

5.3 测试结果数

实验室偏倚估计值的不确定度依赖于测量方法的重复性以及所获得的测试结果数。为使试验结果能以高概率检测到一个事先确定的偏倚量(参见附录 C),测试结果数 n 应满足以下关系:

$$A_w \sigma_r \leq \frac{\Delta_m}{1.84} \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

Δ_m ——事先确定的实验者希望从试验结果能检测到的实验室偏倚量;

σ_r ——测量方法的重复性标准差,而

$$A_w = \frac{1.96}{\sqrt{n}} \quad \dots\dots\dots(20)$$

5.4 标准物料的选择

当使用标准物料时,4.2.1的要求此时也适用。

5.5 统计分析

5.5.1 实验室内标准差的检验

对 n 个测试结果,计算平均数 $\bar{y}_w$ 及实验室内标准差 σ_w 的估计值 s_w :

$$\bar{y}_w = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i, \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$s_w = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_w)^2} \quad \dots\dots\dots (22)$$

应按 GB/T 6379.2—2004 中 7.3.4 所述的格拉布斯(Grubbs)检验对测试结果中的离群值进行仔细的检查。

若测量方法的重复性标准差 σ_r 已知,估计值 s_w 能用以下方法评估:

计算比值

$$C'' = (s_w/\sigma_r)^2 \quad \dots\dots\dots (23)$$

将它与临界值

$$C''_{crit} = \chi^2_{(1-\alpha)}(\nu)/\nu$$

比较,其中 $\chi^2_{(1-\alpha)}(\nu)$ 是自由度为 $\nu [=n-1]$ 的 χ^2 分布的 $1-\alpha$ 分位数。除非另行说明, α 假定皆取为 0.05。

a) 若 $C'' \leq C''_{crit}$, 则 s_w 不显著大于 σ_r ;

b) 若 $C'' > C''_{crit}$, 则 s_w 显著大于 σ_r 。

在前一种情形,测量方法的重复性标准差 σ_r 将用于实验室偏倚的评估;在后一种情形,应该考虑进行重复试验,以查实标准测量方法中的所有步骤均为正常实施的。

5.5.2 实验室偏倚的估计

实验室偏倚 Δ 的估计值 $\hat{\Delta}$ 由下式给出:

$$\hat{\Delta} = \bar{y}_w - \mu \quad \dots\dots\dots (24)$$

实验室偏倚估计值的变异来源于测量过程结果的变异,可用它的标准差表示。在重复性标准差已知情形,计算公式为:

$$\sigma_{\hat{\Delta}} = \sigma_r / \sqrt{n} \quad \dots\dots\dots (25)$$

而在重复性标准差未知情形,计算公式为:

$$s_{\hat{\Delta}} = s_w / \sqrt{n} \quad \dots\dots\dots (26)$$

实验室偏倚的 95% 置信区间可计算为:

$$\hat{\Delta} - A_w \sigma_r \leq \Delta \leq \hat{\Delta} + A_w \sigma_r \quad \dots\dots\dots (27)$$

其中 A_w 由(20)式给出。若 σ_r 未知,则用其估计值 s_r 代替。

若置信区间包含 0,则实验室偏倚在置信水平 5% 下不显著;否则偏倚显著。

GB/T 6379.6 进一步考虑了实验室偏倚。

6 给领导小组的报告和领导小组做出的决定

6.1 统计专家的报告

完成统计分析后,统计专家应向领导小组提交一份报告。报告应包括以下内容:

- 充分叙述从操作员和(或)测量负责人处了解到的对标准测量方法的意见;
- 充分叙述被剔除的离群实验室及剔除的理由;
- 充分叙述所发现的每一个歧离值和(或)统计离群值,并说明它们是否已经得到解释、更正或

剔除:

- d) 包含均值与精密度度量的最终结果表;
- e) 关于标准测量方法相对于所采用的接受参照值的偏倚是否显著的说明,若偏倚显著,应对每个水平报告偏倚的估计值。

6.2 领导小组采取的决定

领导小组应讨论统计专家的报告,并对下列问题作出决定。

- a) 测试结果是否一致?若显著不一致,是否是由于对标准测量方法的不恰当的描述而引起的?
- b) 对被剔除的离群实验室应采取什么措施?
- c) 离群实验室的测试结果和(或)操作员和执行负责人的意见是否能说明需要改进标准测量方法?如果需要,应改进哪些方面?
- d) 准确度试验的结果能证实该测量方法可接受为标准测量方法吗?公布前应采取什么措施?

7 正确度数据的应用

按 GB/T 6379.1—2004 第 7 章的要求。

附录 A

(规范性附录)

GB/T 6379 所用的符号与缩略语

- a 关系式 $s=a+bm$ 中的截距
- A 用来计算估计值的不确定度系数
- b 关系式 $s=a+bm$ 中的斜率
- B 表示一个实验室测试结果与总平均值的偏差分量(偏倚的实验室分量)
- B_e 表示在中间精密度条件下所有因素皆保持不变时 B 的分量
- $B_{(1)}, B_{(2)}, \dots$ 表示在中间精密度条件下, 因素发生改变时 B 的分量
- c 关系式 $\lg s=c+d \lg m$ 中的截距
- C, C', C'' 检验统计量
- $C_{crit}, C'_{crit}, C''_{crit}$ 用于统计检验的临界值
- CD_p 概率 P 的临界差
- CR_p 概率 P 的临界极差
- d 关系式 $\lg s=c+d \lg m$ 中的斜率
- e 发生在每次测试结果中随机误差分量
- f 临界极差系数
- $F_p(\nu_1, \nu_2)$ 自由度为 ν_1 和 ν_2 的 F 分布的 p 分位数
- G 格拉布斯检验统计量
- h 曼得尔实验室间一致性检验统计量
- k 曼得尔实验室室内一致性检验统计量
- LCL 控制下限(行动限或警戒限)
- m 测试特性的总平均值; 水平
- M 在中间精密度条件中考虑的因素数
- N 交互作用数
- n 一个实验室在一个水平(即一个单元中)上的测试结果数
- p 参加实验室间试验的实验室数
- P 概率
- q 在实验室间试验中测试特性的水平数
- r 重复性限
- R 再现性限
- RM 标准物料(标准物质/标准材料)
- s 标准差的估计值
- $\hat{s}$ 标准差的预测值
- T 总和
- t 测试目标个数或组数
- UCL 控制上限(行动限或警戒限)
- W 加权回归中的权数
- w 一组测试结果的极差
- x 用于格拉布斯检验的数据
- y 测试结果

- $\bar{y}$ 测试结果的算术平均值
 $\bar{\bar{y}}$ 测试结果的总平均值
 α 显著性水平
 β 第二类错误概率
 γ 再现性标准差与重复性标准差的比值(σ_R/σ_r)
 Δ 实验室偏倚
 $\hat{\Delta}$ Δ 的估计值
 δ 测量方法偏倚
 $\hat{\delta}$ δ 的估计值
 λ 两个实验室偏倚或两个测量方法偏倚之间的可检出的差
 μ 测试特性的真值或接受参照值
 ν 自由度
 ρ 方法 A 和方法 B 的重复性标准差之间的可检出的比
 σ 标准差的真值
 τ 表示从上次校准始由时间变化引起的测试结果变异的分量
 ϕ 方法 A 和方法 B 的实验室间均方的平方根可检出的比
 $\chi_p^2(\nu)$ 自由度为 ν 的 χ^2 分布的 p 分位数
 用作下标的符号
 C 校准-不同
 E 设备-不同
 i 实验室标识
 I() 精密度的中间度量;括号内表示中间情形类型
 j 水平的标识(GB/T 6379.2);测试或因素的标识(GB/T 6379.3)
 k 实验室 i, 水平为 j 的测试结果的标识
 L 实验室间
 m 可检出偏倚的标识
 M 试样间
 O 操作员-不同
 r 重复性
 R 再现性
 T 时间-不同
 W 实验室内
 1, 2, 3, ... 测试结果按获得顺序的编号
 (1), (2), (3), ... 测试结果按数值大小递增顺序的编号

附录 B

(资料性附录)

准确度试验的实例

B.1 试验的描述

本例的准确度试验是用原子吸收法确定铁矿石中锰的含量,测量方法根据 ISO/TC 102《铁矿石》进行,使用 5 种测试物料,相应的接受参照值 μ 列于表 B.1(不向实验室透露)。每个实验室对每个水平接收随机抽取的试样瓶,并对每个样瓶中的物料重复进行两次分析。采用双瓶系统的目的旨在验证不存在瓶间差异。一旦证实瓶间差异确实不存在后,4 个分析结果即可认为是在重复性条件下得到的重复。对结果的分析表明瓶间变异确实不显著,样本认为是均匀的,从而每个实验室的测试结果也可认为是在重复性条件下的重复。所有化学分析结果列于表 B.2,5 种物料的每个的实验室均值及方差列于表 B.3 中。

B.2 对精密度的评估

为对分析方法的精密度进行评估,按 GB/T 6379.2 所述方法对数据进行分析。图 B.1 至图 B.5 显示了对每个水平的检验结果。

表 B.4 列出了根据柯克伦检验及格拉布斯检验检测出的歧离值和离群值。图 B.1 至图 B.5 中方框内的点表示检出为离群值的测试结果。表 B.4 表示有 7 个实验室的结果被识别为离群值,其中 5 个来自 2 个实验室(实验室 10 与 19),有一个实验室的结果被识别为歧离值,它也来自实验室 10。

图 B.6 与图 B.7 分别列出 h 值与 k 值。 h 值(图 B.6)清楚地表明实验室 10 的结果偏低很多,其中 2 个(水平 2 与 3)被识别为离群值。因此决定将实验室 10 的数据完全剔除,这个问题应引起特别注意,且应予以解决。此外,根据格拉布斯检验,实验室 7 的水平 1 的数据也识别为离群值,予以剔除。 k 值(图 B.7)表明实验室 10,17 与 19 的实验室内变异有比其他实验室大的迹象。因此应对这些实验室进行检查以采取适当的措施,或若有必要,进一步严格对测量方法的约定。为统计分析目的,最后决定舍弃根据柯克伦检验检出的离群值,即实验室 19 关于水平 3 与 5 及实验室 17 关于水平 5 的数据。

剔除上述数据后,计算重复性与再现性标准差,计算结果列在表 B.5,并在图 B.8 中对相应的水平描点。图 B.8 显示精密度与锰品位水平之间存在线性关系。重复性与再现性标准差对锰品位水平的线性回归方程为:

$$s_r = 0.000\ 579 + 0.008\ 85m$$

$$s_R = 0.000\ 737 + 0.015\ 57m$$

B.3 对正确度的评估

根据式(19)计算测量方法偏倚的 95%置信区间并将它们与 0 比较(表 B.5)即可对该测量方法的正确度进行评估。由于水平 3、4 与 5 的这些置信区间都包含数值 0,因此这种测量方法的偏倚对于锰的高含量水平 3、4 与 5 不显著,由于水平 1 与 2 的置信水平不包含 0,因此对锰的低含量水平 1 与 2 偏倚显著。

B.4 进一步分析

对数据进行补充分析可提取进一步信息,例如作 $\bar{y}$ 对 μ 的回归分析等。

表 B.1 铁矿石中的锰含量:接受参照值

水平	1	2	3	4	5
μ 的接受参照值(%)	0.010 0	0.093 0	0.401 0	0.777 0	2.530 0

表 B.2 铁矿石中的锰含量:Mn 的化学分析结果(%)

实验室号	样瓶号	水 平									
		1		2		3		4		5	
1	1	0.011 8	0.012 1	0.088 0	0.087 5	0.408	0.407	0.791	0.791	2.584	2.560
	2	0.012 1	0.012 1	0.086 5	0.086 7	0.407	0.408	0.794	0.801	2.535	2.545
2	1	0.013 1	0.011 5	0.089 4	0.086 1	0.411	0.405	0.760	0.766	2.543	2.591
	2	0.011 5	0.011 5	0.088 7	0.086 7	0.406	0.399	0.766	0.783	2.516	2.567
3	1	0.011 8	0.011 2	0.086 4	0.084 9	0.410	0.403	0.752	0.767	2.526	2.463
	2	0.011 0	0.010 4	0.086 7	0.089 6	0.408	0.400	0.755	0.753	2.515	2.493
4	1	0.010 7	0.012 1	0.088 1	0.089 2	0.402	0.402	0.780	0.750	2.560	2.520
	2	0.011 4	0.012 1	0.086 1	0.087 4	0.404	0.402	0.777	0.750	2.600	2.520
5	1	0.012 0	0.012 8	0.090 4	0.090 4	0.404	0.400	0.775	0.775	2.470	2.510
	2	0.011 2	0.012 8	0.086 2	0.087 0	0.404	0.396	0.770	0.780	2.500	2.480
6	1	0.011 1	0.011 0	0.089 2	0.089 3	0.402	0.398	0.786	0.782	2.531	2.514
	2	0.011 0	0.011 1	0.090 0	0.086 4	0.408	0.404	0.780	0.772	2.524	2.494
7	1	0.008 8	0.009 5	0.089 3	0.089 5	0.390	0.390	0.754	0.762	2.510	2.521
	2	0.007 0	0.008 6	0.085 9	0.088 6	0.395	0.395	0.758	0.756	2.500	2.513
8	1	0.011 5	0.011 2	0.082 3	0.082 3	0.390	0.396	0.761	0.765	2.501	2.499
	2	0.011 3	0.011 3	0.082 8	0.082 9	0.400	0.389	0.770	0.766	2.507	2.490
9	1	0.012 3	0.012 0	0.086 2	0.086 6	0.414	0.414	0.765	0.765	2.523	2.520
	2	0.011 7	0.011 8	0.086 5	0.087 6	0.411	0.414	0.765	0.765	2.521	2.508
10	1	0.009 5	0.008 6	0.078 0	0.072 0	0.390	0.370	0.746	0.730	2.530	2.580
	2	0.009 2	0.008 4	0.078 0	0.073 0	0.392	0.374	0.750	0.738	2.510	2.610
11	1	0.012 5	0.012 5	0.090 0	0.089 0	0.405	0.395	0.790	0.780	2.520	2.520
	2	0.013 0	0.012 5	0.089 0	0.089 5	0.400	0.405	0.785	0.790	2.530	2.520
12	1	0.012 5	0.013 0	0.088 5	0.089 0	0.405	0.395	0.790	0.780	2.535	2.525
	2	0.011 5	0.0130	0.089 0	0.087 5	0.405	0.390	0.775	0.790	2.550	2.495
13	1	0.012 5	0.011 6	0.084 2	0.083 2	0.399	0.399	0.784	0.777	2.523	2.523
	2	0.012 1	0.011 6	0.083 2	0.082 8	0.398	0.399	0.782	0.777	2.527	2.537
14	1	0.011 6	0.012 0	0.089 8	0.089 0	0.418	0.416	0.797	0.800	2.602	2.602
	2	0.009 8	0.011 6	0.090 0	0.090 2	0.415	0.415	0.801	0.790	2.592	2.602
15	1	0.0108	0.011 2	0.087 1	0.086 0	0.399	0.400	0.775	0.774	2.488	2.495
	2	0.011 2	0.011 1	0.088 3	0.086 1	0.397	0.401	0.783	0.773	2.503	2.485
16	1	0.010 9	0.010 8	0.084 6	0.085 8	0.392	0.400	0.779	0.769	2.528	2.516
	2	0.011 1	0.011 0	0.084 9	0.085 5	0.396	0.397	0.751	0.753	2.528	2.525
17	1	0.010 0	0.011 0	0.084 9	0.088 0	0.409	0.410	0.766	0.794	2.571	2.380
	2	0.010 0	0.010 0	0.083 0	0.089 0	0.392	0.402	0.755	0.775	2.429	2.488
18	1	0.011 7	0.010 2	0.088 0	0.088 1	0.405	0.404	0.771	0.773	2.520	2.511
	2	0.012 5	0.010 3	0.086 8	0.088 2	0.402	0.403	0.778	0.763	2.514	2.503
19	1	0.009 9	0.012 8	0.094 5	0.090 5	0.398	0.375	0.770	0.767	2.483	2.351
	2	0.011 8	0.012 8	0.092 4	0.088 4	0.418	0.382	0.799	0.760	2.485	2.382

表 B.3 铁矿石中的锰含量:实验室均值与实验室方差

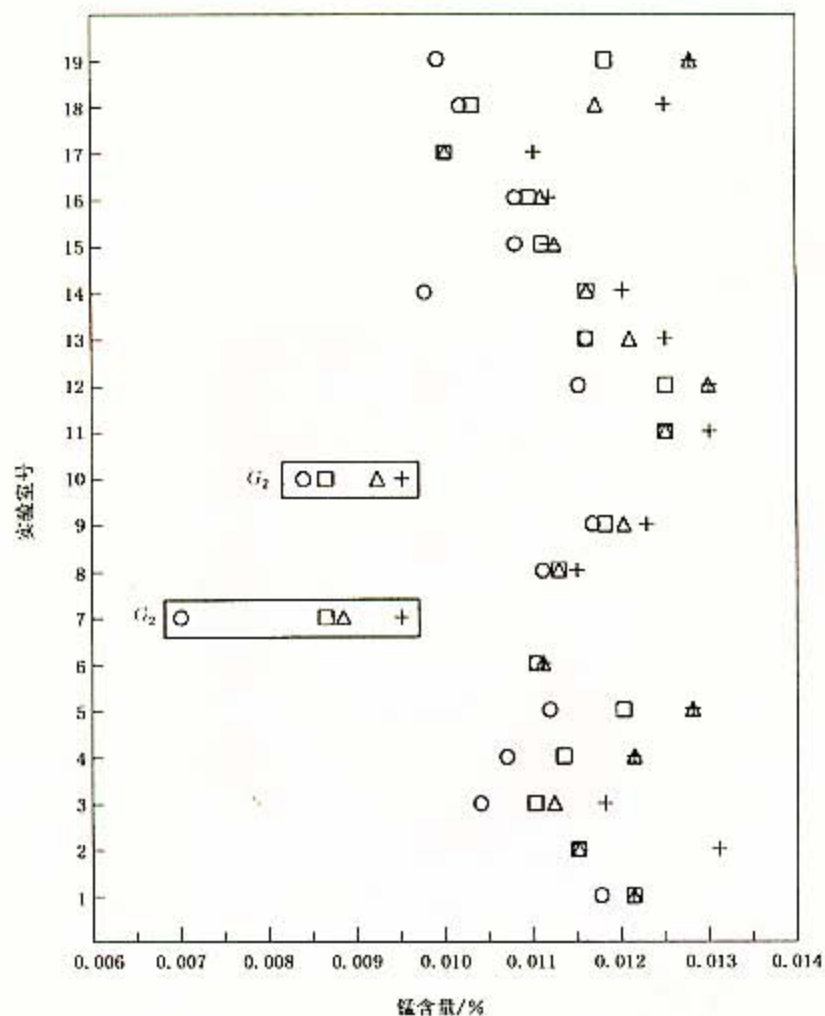
实验室号	水 平				
	1	2	3	4	5
实验室均值					
1	0.012 03	0.087 18	0.407 50	0.794 25	2.556 00
2	0.011 90	0.087 73	0.405 25	0.768 75	2.554 25
3	0.011 10	0.086 90	0.405 25	0.756 75	2.499 25
4	0.011 58	0.087 70	0.402 50	0.764 25	2.550 00
5	0.012 20	0.088 50	0.401 00	0.775 00	2.490 00
6	0.011 05	0.088 73	0.403 00	0.780 00	2.515 75
7	0.008 48	0.088 33	0.392 50	0.757 50	2.511 00
8	0.011 33	0.082 58	0.393 75	0.765 50	2.499 25
9	0.011 95	0.086 73	0.413 25	0.765 00	2.518 00
10	0.008 33	0.075 25	0.381 50	0.741 00	2.557 50
11	0.012 63	0.089 38	0.401 25	0.786 25	2.522 50
12	0.012 50	0.088 50	0.398 75	0.783 75	2.526 25
13	0.011 95	0.083 35	0.398 75	0.780 00	2.527 50
14	0.011 25	0.089 75	0.416 00	0.797 00	2.599 50
15	0.011 08	0.086 85	0.399 25	0.776 25	2.492 75
16	0.010 95	0.085 20	0.396 25	0.763 00	2.524 25
17	0.010 25	0.086 23	0.403 25	0.772 50	2.467 00
18	0.011 18	0.087 78	0.403 50	0.771 25	2.512 00
19	0.011 83	0.091 45	0.393 25	0.774 00	2.425 25
实验室方差					
1	$0.225 0 \times 10^{-7}$	$0.489 2 \times 10^{-6}$	$0.333 3 \times 10^{-4}$	$0.222 5 \times 10^{-4}$	$0.454 0 \times 10^{-3}$
2	$0.640 0 \times 10^{-6}$	$0.248 2 \times 10^{-5}$	$0.242 5 \times 10^{-4}$	$0.982 5 \times 10^{-4}$	$0.103 4 \times 10^{-2}$
3	$0.333 3 \times 10^{-6}$	$0.386 0 \times 10^{-5}$	$0.209 2 \times 10^{-4}$	$0.482 5 \times 10^{-4}$	$0.772 2 \times 10^{-2}$
4	$0.449 2 \times 10^{-6}$	$0.168 7 \times 10^{-5}$	$0.100 0 \times 10^{-3}$	$0.272 2 \times 10^{-3}$	$0.146 7 \times 10^{-2}$
5	$0.586 7 \times 10^{-6}$	$0.492 0 \times 10^{-5}$	$0.146 7 \times 10^{-4}$	$0.166 7 \times 10^{-4}$	$0.333 3 \times 10^{-3}$
6	$0.333 3 \times 10^{-6}$	$0.252 9 \times 10^{-5}$	$0.173 3 \times 10^{-4}$	$0.346 7 \times 10^{-4}$	$0.258 9 \times 10^{-3}$
7	$0.111 6 \times 10^{-7}$	$0.276 3 \times 10^{-5}$	$0.833 3 \times 10^{-5}$	$0.116 7 \times 10^{-4}$	$0.753 3 \times 10^{-4}$
8	$0.158 3 \times 10^{-7}$	$0.102 5 \times 10^{-5}$	$0.269 2 \times 10^{-4}$	$0.136 7 \times 10^{-4}$	$0.495 8 \times 10^{-4}$
9	$0.700 0 \times 10^{-7}$	$0.369 2 \times 10^{-5}$	$0.225 0 \times 10^{-5}$	0	$0.460 0 \times 10^{-4}$
10	$0.262 5 \times 10^{-6}$	$0.102 5 \times 10^{-4}$	$0.123 7 \times 10^{-3}$	$0.786 7 \times 10^{-4}$	$0.209 2 \times 10^{-2}$
11	$0.625 0 \times 10^{-7}$	$0.229 2 \times 10^{-5}$	$0.229 2 \times 10^{-4}$	$0.229 2 \times 10^{-4}$	$0.250 0 \times 10^{-4}$
12	$0.500 0 \times 10^{-6}$	$0.500 0 \times 10^{-6}$	$0.562 5 \times 10^{-4}$	$0.562 5 \times 10^{-4}$	$0.539 6 \times 10^{-3}$
13	$0.190 0 \times 10^{-6}$	$0.356 7 \times 10^{-5}$	$0.250 0 \times 10^{-5}$	$0.126 7 \times 10^{-4}$	$0.436 7 \times 10^{-4}$
14	$0.970 0 \times 10^{-6}$	$0.276 7 \times 10^{-5}$	$0.200 0 \times 10^{-5}$	$0.246 7 \times 10^{-4}$	$0.250 0 \times 10^{-4}$
15	$0.358 3 \times 10^{-7}$	$0.114 9 \times 10^{-5}$	$0.291 7 \times 10^{-5}$	$0.209 2 \times 10^{-4}$	$0.642 5 \times 10^{-4}$
16	$0.166 7 \times 10^{-7}$	$0.300 0 \times 10^{-6}$	$0.109 2 \times 10^{-4}$	$0.178 7 \times 10^{-3}$	$0.322 5 \times 10^{-4}$
17	$0.250 0 \times 10^{-6}$	$0.766 9 \times 10^{-5}$	$0.689 2 \times 10^{-4}$	$0.272 3 \times 10^{-3}$	$0.675 7 \times 10^{-2}$
18	$0.124 9 \times 10^{-5}$	$0.429 2 \times 10^{-6}$	$0.166 7 \times 10^{-3}$	$0.389 2 \times 10^{-4}$	$0.500 0 \times 10^{-4}$
19	$0.186 9 \times 10^{-5}$	$0.680 3 \times 10^{-5}$	$0.364 9 \times 10^{-3}$	$0.295 3 \times 10^{-3}$	$0.476 3 \times 10^{-2}$

表 B.4 铁矿石中的锰含量:离群值与歧离值

水平	实验室	计算的统计量 ¹⁾	临界值 ¹⁾
离群值($\alpha=0.01$)			
1	7		
	10	$G_2=0.295$	$G_2(19)=0.339\ 8$
2	10	$G_1=3.305$	$G_1(19)=2.968$
3	19	$C=0.474$	$C(4,19)=0.276$
	10	$C=0.305$	$C(4,18)=0.288$
4	—	—	—
5	17	$C=0.358$	$C(4,19)=0.276$
	19	$C=0.393$	$C(4,18)=0.288$
歧离值($\alpha=0.05$)			
1	—	—	—
2	—	—	—
3	—	—	—
4	—	—	—
5	10	$C=0.284$	$C(4,17)=0.250$
1) C=柯克伦检验。 G_1 =对一个离群观测值的格拉布斯检验。 G_2 =对两个离群观测值的格拉布斯检验。			

表 B.5 铁矿石中的锰含量:重复性与再现性标准差及测量方法偏倚的估计

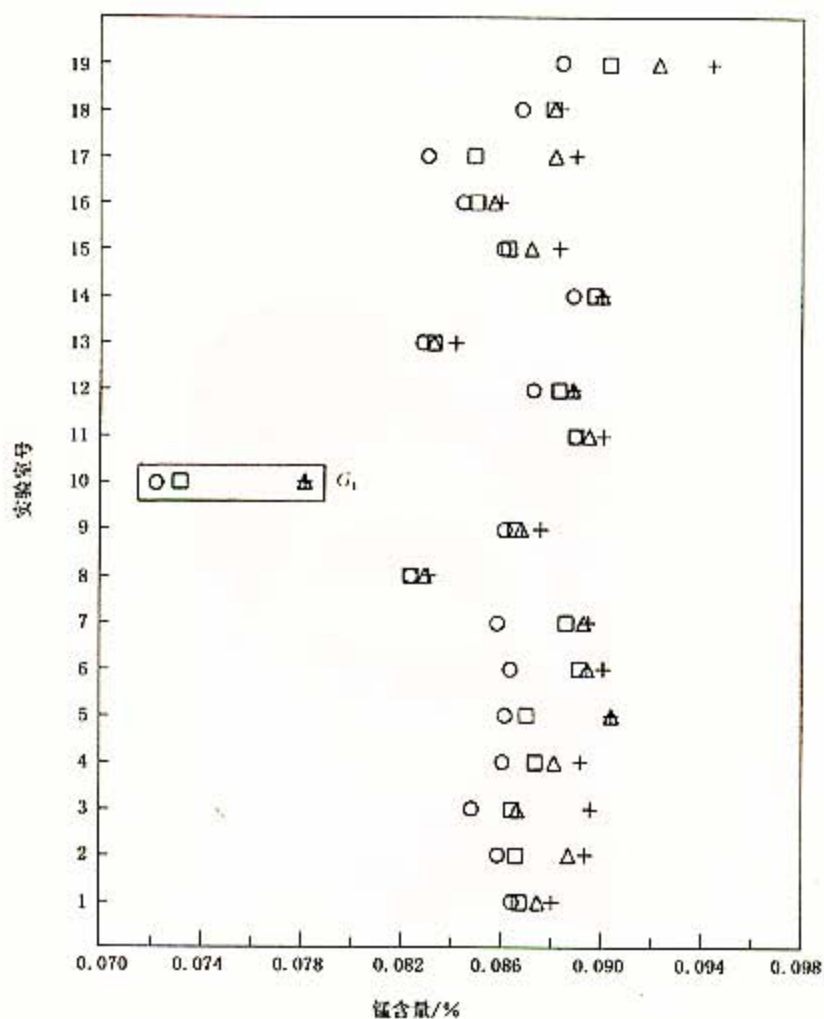
	水 平				
	1	2	3	4	5
n	4	4	4	4	4
p	17	18	17	18	16
s_r	0.000 65	0.001 43	0.004 07	0.008 95	0.018 15
s_R	0.000 84	0.002 48	0.007 06	0.013 85	0.032 46
γ	1.29	1.73	1.73	1.54	1.79
A	0.352 8	0.399 9	0.411 7	0.383 0	0.428 7
As_R	0.000 296	0.000 991	0.002 906	0.005 301	0.013 916
$\bar{y}$	0.011 6	0.087 4	0.402 4	0.773 9	2.524 9
μ	0.010 0	0.093 0	0.401 0	0.777 0	2.530 0
$\hat{\delta}$	0.001 6	-0.005 6	0.001 4	-0.003 1	-0.005 1
$\hat{\delta}-As_R$	0.001 3	-0.006 6	-0.001 5	-0.008 4	-0.019 0
$\hat{\delta}+As_R$	0.001 9	-0.004 6	0.004 3	0.002 2	0.008 8



注：图中同一行中的4个符号表示同一实验室的4个测试结果的绘点。

方框中的点表示相应的测试结果根据对两个离群观测值的格拉布斯检验(G_2)为离群值。

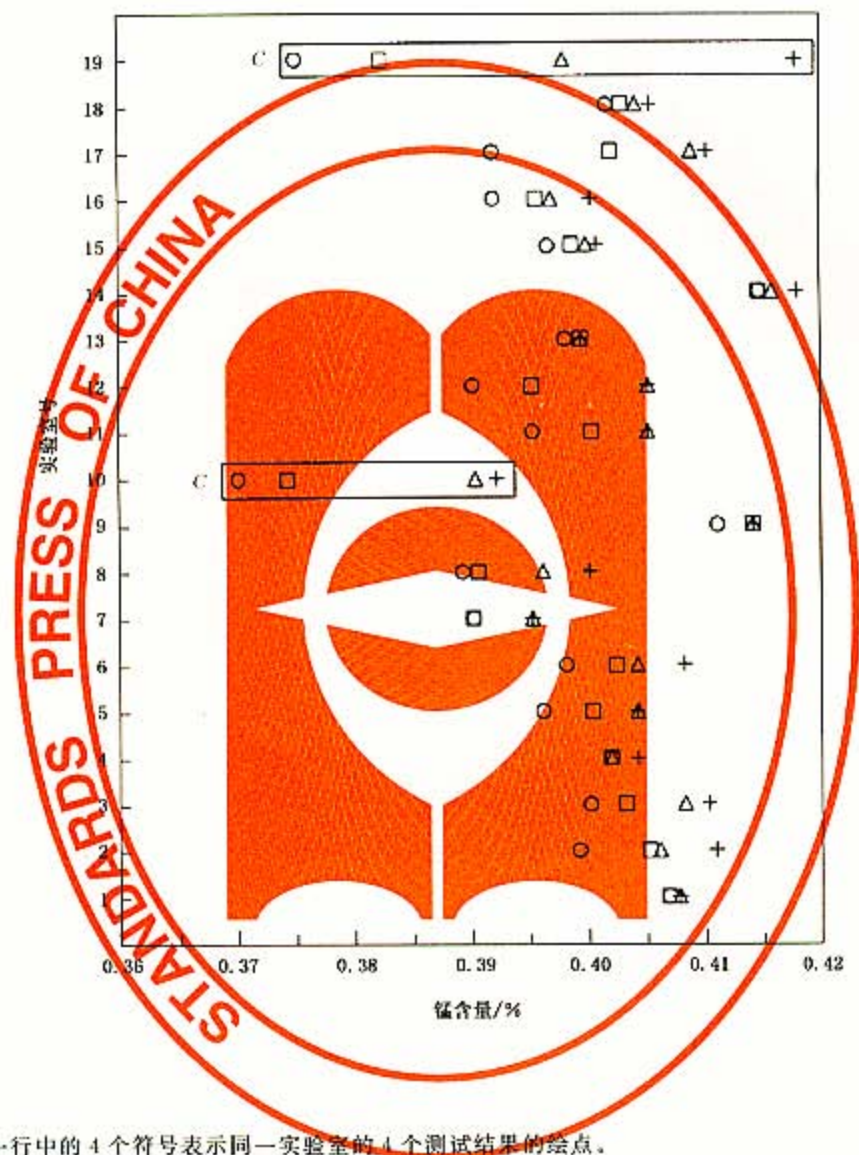
图 B.1 铁矿石中的锰含量：水平 1 的测试结果



注：图中同一行中的4个符号表示同一实验室的4个测试结果的绘点。

方框中的点表示相应的测试结果根据对一个离群观测值的格拉布斯检验(G_1)为离群值。

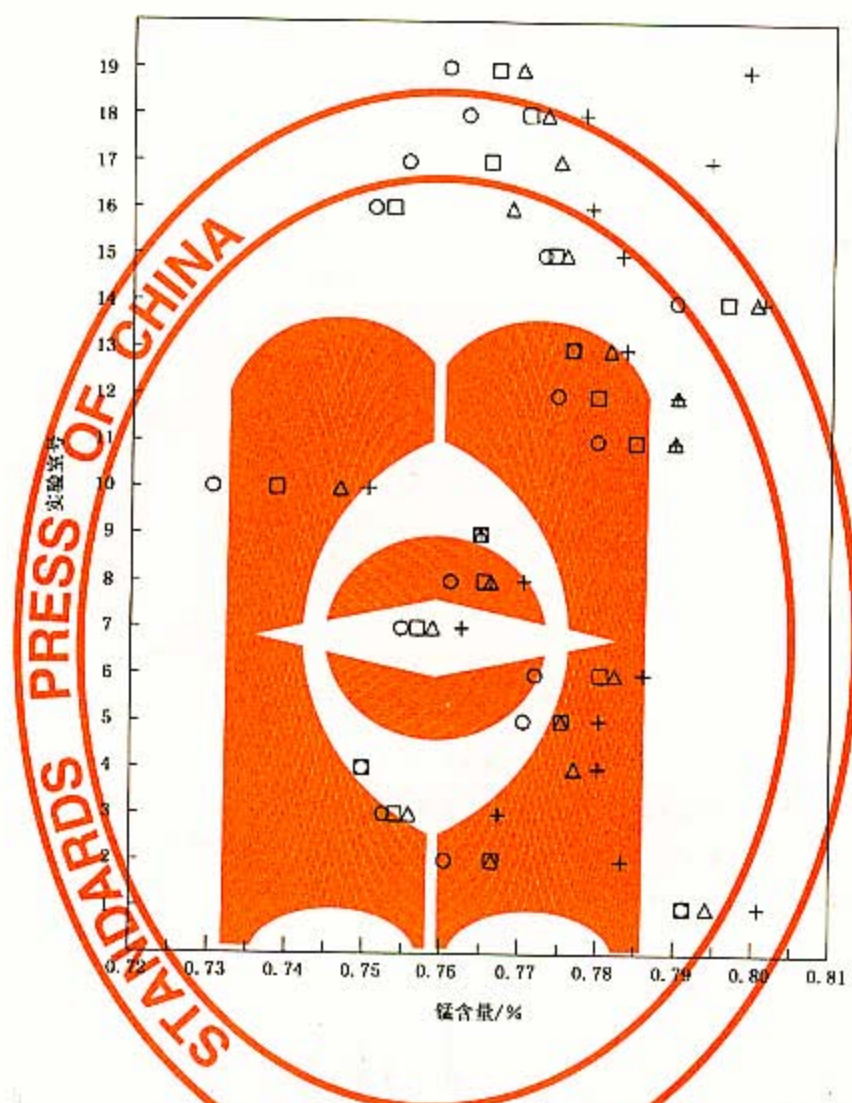
图 B.2 铁矿石中的锰含量：水平 2 的测试结果



注：图中同一行中的 4 个符号表示同一实验室的 4 个测试结果的绘点。

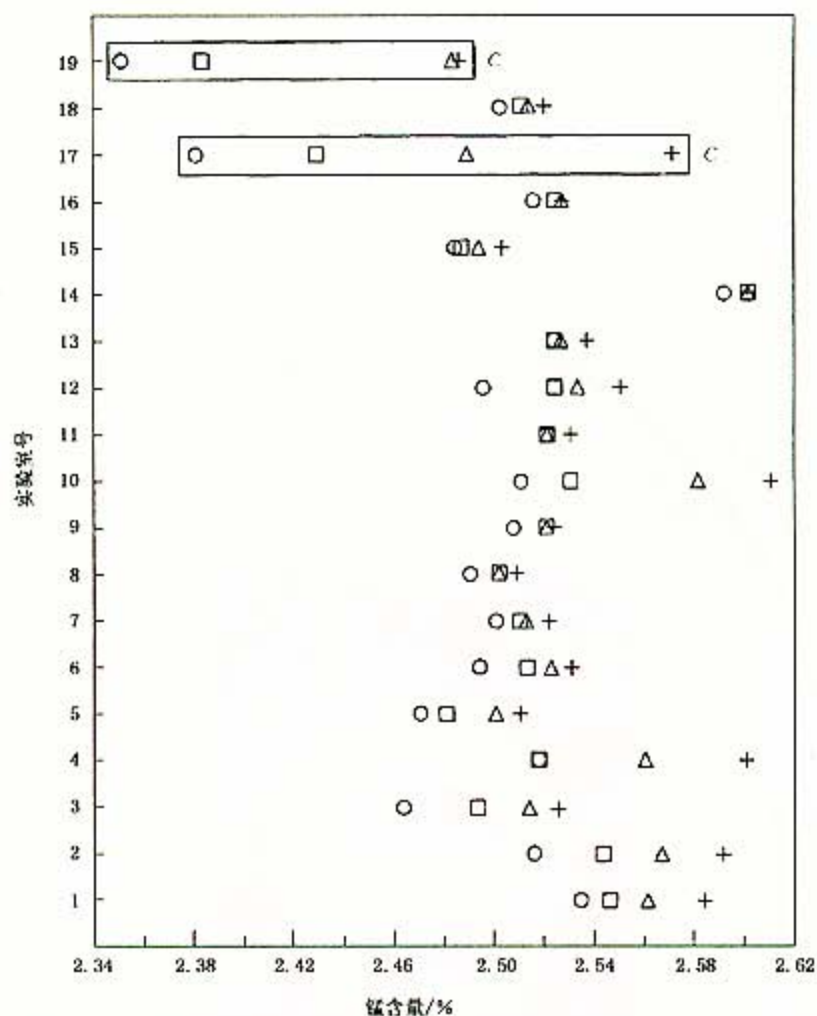
方框中的点表示相应的测试结果根据柯克伦检验为离群值。

图 B.3 铁矿石中的锰含量：水平 3 的测试结果



注：图中同一行中的4个符号表示同一实验室的4个测试结果的绘点。

图 B.4 铁矿石中的锰含量：水平4的测试结果



注：方框中的点表示相应的测试结果根据柯克伦检验为离群值。

图 B.5 铁矿石中的锰含量：水平 5 的测试结果

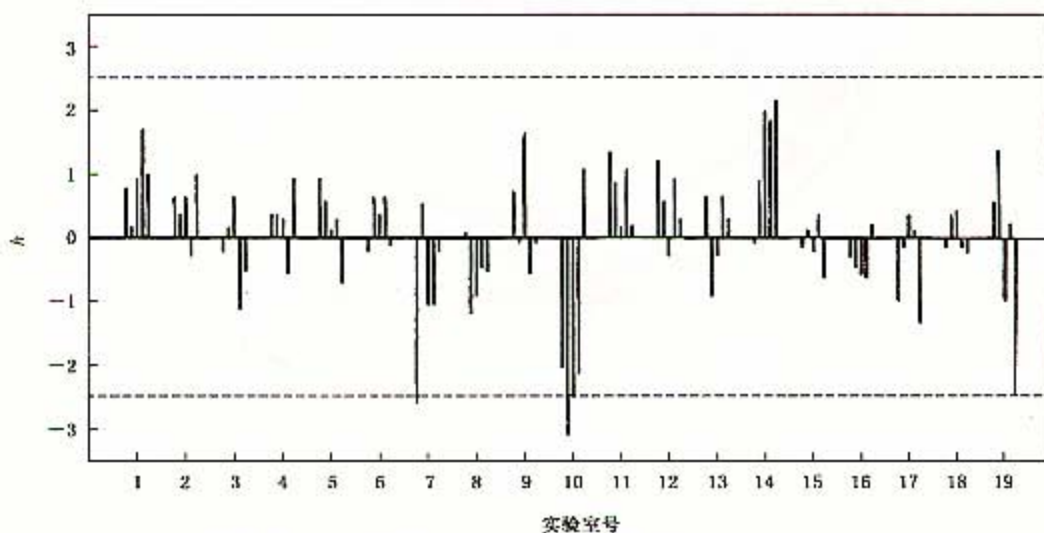
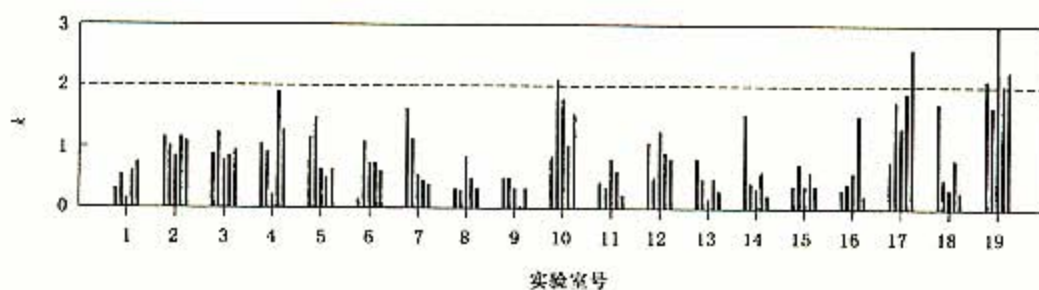
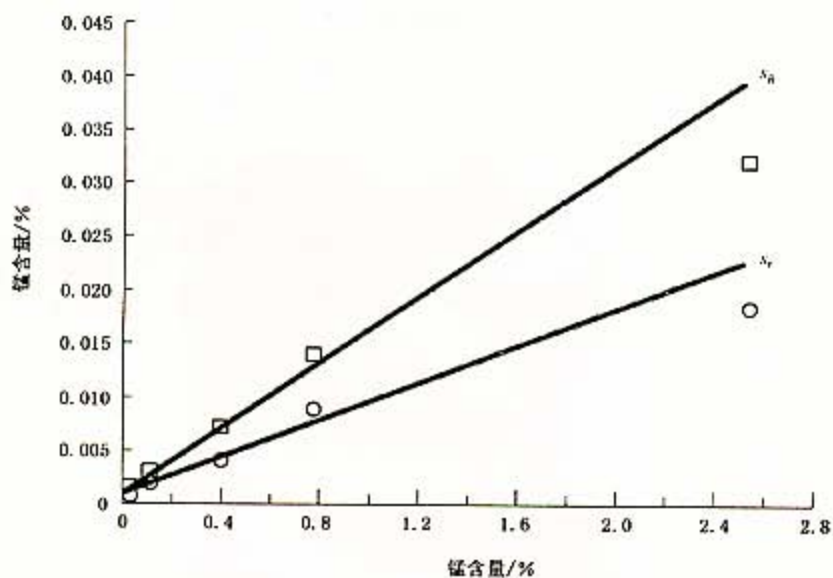


图 B.6 铁矿石中的锰含量：以实验室分组的 h 值

图 B.7 铁矿石中的锰含量:以实验室分组的 k 值图 B.8 铁矿石中的锰含量:重复性与再现性标准差与含量水平 m 的线性关系

附录 C
(资料性附录)
公式的推导

C.1 公式(5)与(6)(参见 4.5)

最小实验室数 p 及测试结果数 n 按满足以下两个条件计算:

- 检验应能以 $1-\alpha=0.95$ 的概率检测到偏倚等于 0;
- 检验应能以 $1-\beta=0.95$ 的概率检测到事先确定的偏倚量 δ_m ;

第一个条件实际上在 4.7.2 中已讨论,测量方法偏倚 δ 的置信区间即用作对原假设:偏倚等于 0 ($H_0: \delta=0$);备择假设:偏倚不等于 0 ($H_1: \delta \neq 0$) 进行统计检验。

上述检验的另一种等价的形式是将测量方法偏倚估计值的绝对值:

$$|\hat{\delta}| = |\bar{y} - \mu|$$

与某个临界值 K 进行比较;若 $|\hat{\delta}| > K$,则拒绝 $H_0 (\delta=0)$;若 $|\hat{\delta}| \leq K$,则不拒绝 $H_0 (\delta=0)$ 。

K 可按以下条件求得,当 H_0 成立时,拒绝 H_0 的概率应等于选定的显著性水平: $\alpha=5\%$,即

$$\begin{aligned} P(|\hat{\delta}| > K | \delta = 0) &= \alpha = 0.05 \\ P(|\hat{\delta}| \leq K | \delta = 0) &= 1 - \alpha = 0.95 \\ &= \Phi\left(\frac{K}{\sqrt{V(\hat{\delta})}}\right) - \Phi\left(-\frac{K}{\sqrt{V(\hat{\delta})}}\right) \\ &= 2\Phi\left(\frac{K}{\sqrt{V(\hat{\delta})}}\right) - 1 \\ \Phi\left(\frac{K}{\sqrt{V(\hat{\delta})}}\right) &= 0.975 \\ \frac{K}{\sqrt{V(\hat{\delta})}} &= u_{0.975} = 1.960 \\ K &= 1.960 \sqrt{V(\hat{\delta})} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

$\Phi(\cdot)$ ——标准正态分布的累积分布函数;

u_p ——标准正态分布的 p 分位数;

$V(\hat{\delta})$ ——测量方法偏倚估计值的方差:

$$\begin{aligned} V(\hat{\delta}) &= V(\bar{y} - \mu) = V(\bar{y}) \\ &= \frac{\sigma_L^2}{p} + \frac{\sigma_r^2}{pn} = \frac{\sigma_R^2 - \sigma_r^2}{p} + \frac{\sigma_r^2}{pn} \\ &= \frac{n(\sigma_R^2 - \sigma_r^2/\gamma^2) + \sigma_r^2/\gamma^2}{pn} \\ &= \left(\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}\right) \sigma_R^2 \end{aligned}$$

其中 σ_L^2 为实验室间方差,即有 $\sigma_R^2 = \sigma_L^2 + \sigma_r^2$,而 $\gamma = \sigma_R/\sigma_r$ 。

第二个条件是检验应能以 $1-\beta=0.95$ 检测到事前确定的偏倚量 δ_m :

$$P(|\hat{\delta}| > K | \delta = \delta_m) = 1 - \beta = 0.95$$

$$\begin{aligned}
 P(|\hat{\delta}| \leq K | \delta = \delta_m) &= \beta = 0.05 \\
 &= P\left(\frac{\hat{\delta} - \delta_m}{\sqrt{V(\hat{\delta})}} \leq \frac{K - \delta_m}{\sqrt{V(\hat{\delta})}}\right) = \Phi\left(\frac{K - \delta_m}{\sqrt{V(\hat{\delta})}}\right) \\
 \frac{K - \delta_m}{\sqrt{V(\hat{\delta})}} &= u_{0.05} = -1.645
 \end{aligned}$$

$$K = \delta_m - 1.645 \sqrt{V(\hat{\delta})} \quad \dots\dots\dots (\text{C. 2})$$

由 K 的两个等式(C. 1)与(C. 2), 即得:

$$1.960 \sqrt{V(\hat{\delta})} = \delta_m - 1.645 \sqrt{V(\hat{\delta})}$$

$$(1.960 + 1.645) \sqrt{V(\hat{\delta})} = \delta_m$$

$$\left(1 + \frac{1.645}{1.960}\right) 1.960 \sqrt{V(\hat{\delta})} = \delta_m$$

$$\left(1 + \frac{1.645}{1.960}\right) A\sigma_R = \delta_m$$

$$A\sigma_R = \frac{\delta_m}{1.84}$$

C.2 公式(19)与(20)(参见 5.3)

在前面(C. 1)推导中, 若将 $\delta, \delta_m, \hat{\delta}, V(\hat{\delta})$ 及 A 分别由 $\Delta, \Delta_m, \hat{\Delta}, V(\hat{\Delta})$ 及 A_w 代替, 而 $V(\hat{\delta})$ 的表达式由以下表达式代替:

$$V(\hat{\Delta}) = \sigma_r^2/n$$

则即可得到公式(19)与(20)。

附录 D
(资料性附录)

参考文献

- [1] ISO 3534-2:1993 统计学 词汇和符号 第2部分:统计质量控制
Statistics—Vocabulary and symbols—Part 2: Statistical quality control
- [2] ISO 3534-3:1985 统计学 词汇和符号 第3部分:实验设计
Statistics—Vocabulary and symbols—Part 3: Design of experiments
- [3] GB/T 6379.3—¹⁾ 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第3部分:标准测量方法精密度的中间度量(ISO 5725-3:1994, IDT)
- [4] GB/T 6379.5—2006 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第5部分:确定标准测量方法精密度的可替代方法(ISO 5725-5:1998, IDT)
- [5] GB/T 6379.6—¹⁾ 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第6部分:准确度值的实际应用(ISO 5725-6:1994, IDT)
- [6] ISO 指南 33:1989 有证标准物料(标准物质)的使用
Use of certified reference materials
- [7] ISO 指南 35:1989 标准物料(标准物质)的定值——总则和统计原理
Certification of reference materials—General and statistical principles

1) 已报批。