

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2014.01.019

# 测量方法精密度共同试验测量数据的统计分析

闻向东 邵梅 曹宏燕

(武汉钢铁集团公司研究院, 武汉 430080)

**摘要** 以钼蓝分光光度法测定石灰石、白云石中二氧化硅分析方法标准的精密度共同试验测量数据为例,按 GB/T 6379.2—2004 的统计方法进行统计,最终确定了分析方法的重复性限  $r$  和再现性限  $R$  与含量(水平) $m$  的函数关系式。对统计中数据的处理、回归方程的图示确定、分析方法精密度的表示等问题进行了讨论。以含量分段表示重复性限和再现性限,在分析实践中更为实用。对共同试验和数据处理中要注意的问题进行了深入讨论。

**关键词** 精密度;准确度;统计方法;重复性限;再现性限;允许差

中图分类号:O657.32;TH744.12 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2014)01-0069-07

## Statistic Analysis of Measurement Data from Cooperative Experiments on Method Precision

WEN Xiangdong, SHAO Mei, CAO Hongyan

(Research and Development Center of Wuhan Iron and Steel (Group) Corporation, Wuhan, Hubei 430080, China)

**Abstract** The GB/T 6379.2—2004 statistical data analysis methodology was applied to analyze the data which were obtained from the cooperative experiments on the precision of the molybdenum blue photometric method that was employed to determine the silicon dioxide in limestone and dolomite. Based on the statistical analysis, a functional expression of the relationship between reproducibility limit  $r$ , reproducibility limit  $R$  and content (level)  $m$  has been obtained. The issues such as data treatment procedure, the determination of the graphic expression for the regression equation and the expression of method precision, etc., have also been discussed in the paper. It was found that it is more practical to use the content to sectionally represent repeatability limit and reproducibility limit. In addition, several problems that need to care about during conducting cooperation assay and handling data have also been deeply discussed.

**Keywords** precision; accuracy; statistical method; repeatability limit; reproducibility limit; tolerance

## 0 前言

GB/T 6379—2004(ISO 5725)《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)》<sup>[1]</sup>是分析测试方法的一项重要的基础标准。该标准的第 2 部分《确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》规定了

通过组织实验室间的共同试验,用数理统计方法,计算并确定标准测试方法的重复性限  $r$  和再现性限  $R$  的数值,并确定重复性限  $r$  和再现性限  $R$  与质量分数  $m$  的函数关系,简称方法精密度,用测试方法的“精密度”代替传统的“允许差”。精密度数值是测试方法的质量指标,它是评价、选择测试方法和制修订

收稿日期:2013-07-27 修回日期:2013-09-06

基金项目:国家标准委员会项目(20101772-T-605)资助

作者简介:闻向东,女,教授级高工,主要从事冶金材料分析方法研究与测试,标准制修订及标准样品研制。E-mail:wxd3913@sina.com

标准的依据。因此采用重复性限和再现性限来表示方法的精密度,并在实践中判断分析结果的可靠性,为国际标准和国外先进标准所广泛采用。目前,一些分析方法标准的制修订逐步开展精密度的共同试验,用数理统计方法确定方法的重复性限和再现性限。但对如何组织和开展精密度共同试验,如何正确理解和运用数理统计方法,共同试验和统计中要特别注意的问题等,少有这方面的报道。本文以钼蓝分光光度法测定石灰石、白云石中二氧化硅分析方法标准制修订工作为实例,介绍了精密度共同试验的组织、测量数据的统计检验和重复性限  $r$  和再现性限  $R$  的统计计算,  $r$  和  $R$  与质量分数  $m$  函数关系(回归方程)的确定,以及共同试验中要注意的问题等。这些问题的讨论对今后分析方法的制修订、精密度共同试验及 GB/T 6379—2004 中统计方法的正确运用有很好的参考价值。

## 1 精密度共同试验的组织 and 数据的统计分析

### 1.1 精密度共同试验的组织

在钼蓝分光光度法测定石灰石、白云石中二氧化硅分析方法标准修订时,作者所在实验室组织了精密度共同试验,根据共同试验各实验室的测量结果进行统计处理,并最终确定了方法的重复性限和再现性限的回归方程。

在确定了该分析方法标准草案后,向国内不同地区的八个实验室分发覆盖本方法的测量范围(0.05%~4.0%)的五个水平试样,要求各实验室由一名操作员按方法标准草案操作,在重复性条件下,每个水平给出3个独立的测量数据,按规定每个数据给出3位(或4位)有效数字。根据各共同试验实验室的测量结果进行统计检验,计算分析方法的重复性限  $r$  和再现性限  $R$ ,确定其函数关系式,给出方法精密度的最终表达式。

### 1.2 测量数据的基本统计方法

对每个水平,设实验室  $i$  第  $k$  次测量结果为  $y_{ik}$ ,按式(1)和式(2)计算实验室  $i$  测量结果的单元平均值和标准差。

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

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

按式(3)和式(4)计算该水平  $p$  个实验室间测量结果平均值和标准差,

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^p \bar{y}_i}{p} = m \quad (3)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (\bar{y}_i - \bar{y})^2}{(p-1)}} \quad (4)$$

在计算中同时用曼德尔(Mandel)统计量  $h$  和  $k$  检查是否存在测量精度和测量准确度在多个水平上异常的实验室,以科克伦(Cochran)法和格拉布斯(Grubbs)法检验各实验室测量结果(单元)精密度的一致性和平均值的一致性。

在确认有效测量结果后,计算实验室内重复性方差(式5)。

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p s_i^2}{p} \quad (5)$$

计算实验室间变动性方差(式6)。

$$s_L^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{y}_i - \bar{y})^2 - \frac{s_r^2}{n} \quad (6)$$

由实验室内重复性方差和实验室间变动性方差计算再现性方差(式7)。

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{y}_i - \bar{y})^2 + \frac{n-1}{n} s_r^2 \quad (7)$$

计算的  $s_r$ ,  $s_L$  和  $s_R$ , 分别表示了实验室内测量结果的标准差、扣除实验室内因素的实验室间测量结果的标准差和考虑了实验室内因素的实验室间测量结果的标准差。

本试验中,  $n=3$ , 式(7)简化为:

$$s_R^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{y}_i - \bar{y})^2 + \frac{2}{3} s_r^2 \quad (8)$$

由于受试验误差的影响,当计算结果  $s_L^2$  出现负值时,设置  $s_L^2 = 0$ , 于是  $s_R^2 = s_r^2$ , 数据统计中这种情况也时有发生。

计算重复性限  $r$  和再现性限  $R$ :

$$r = 2\sqrt{2}s_r \quad (9)$$

$$R = 2\sqrt{2}s_R \quad (10)$$

将各水平计算得的重复性限  $r$  和再现性限  $R$  对测量结果平均值  $m$  进行线性迭代回归和对数回归,得分析方法测量值  $m$  对重复性限  $r$  和再现性限  $R$  的线性回归方程和对数回归方程,并最后确定表示分析方法精密度的最终表达式。

图 1 给出了精密度共同试验测量结果统计分析的基本流程。

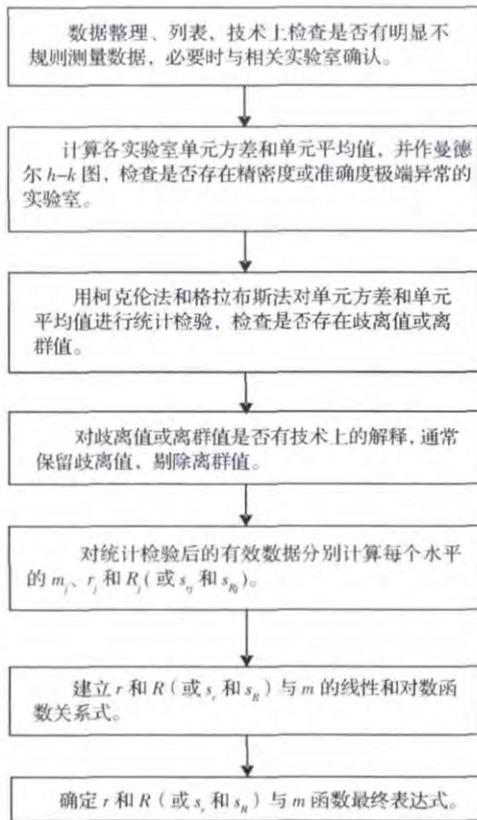


图 1 精密度共同试验测量结果统计分析基本流程图

Figure 1 Basic flow chart for conducting statistic analysis on the measurement data from the cooperative tests on precision.

1.3 试验数据的统计检验和精密度参数计算

汇总 8 个共同试验实验室的测量结果，未发现有不规则的数据。共同试验的原始数据列于表 1。

按式(11)和式(12)计算各水平和实验室的曼德尔统计量  $k$  值和  $h$  值，并作图表示。图 2、图 3 表明，不存在有多个单元方差极端值和单元平均值的实验室，但有数个超过  $k$  临界值和  $h$  临界值的数据。这几个数据是否是歧离值或离群值，则继续进行单元方差一致性检验和平均值一致性检验。

$$k_{ij} = \frac{s_{ij} \sqrt{p_j}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{p_j} s_{ij}^2}} \quad (11)$$

$$h_{ij} = \frac{\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j}{\sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^{p_j} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2}} \quad (12)$$

表 1 二氧化硅精密度共同试验原始数据汇总表

Table 1 Raw data summary for the cooperative test on the precision for the determination of silicon dioxide

实验室	水平				
	1	2	3	4	5
1	0.073 8	2.020	0.381	4.122	0.775
	0.073 6	2.036	0.376	4.118	0.764
	0.074 0	2.034	0.388	4.112	0.780
2	0.084 6	2.097	0.395	4.262	0.790
	0.074 1	1.990	0.414	4.147	0.796
	0.068 0	2.014	0.390	4.299	0.804
3	0.074 9	2.082	0.380	4.173	0.775
	0.072 7	2.037	0.364	4.224	0.764
	0.085 2	1.985	0.396	4.095	0.780
4	0.074 3	2.000	0.388	4.225	0.770
	0.072 3	2.080	0.393	4.359	0.785
	0.073 5	2.020	0.389	4.280	0.774
5	0.064 9	2.084	0.395	4.157	0.806
	0.083 4	2.040	0.421	4.223	0.771
	0.076 7	2.057	0.383	4.250	0.794
6	0.071 7	2.034	0.392	4.275	0.780
	0.070 1	2.039	0.391	4.234	0.782
	0.069 7	2.027	0.389	4.240	0.784
7	0.080 0	2.051	0.398	4.237	0.796
	0.077 0	2.063	0.395	4.243	0.794
	0.076 0	2.050	0.390	4.202	0.786
8	0.070 3	2.101	0.381	4.234	0.783
	0.071 5	2.042	0.392	4.212	0.781
	0.070 9	1.985	0.403	4.255	0.789

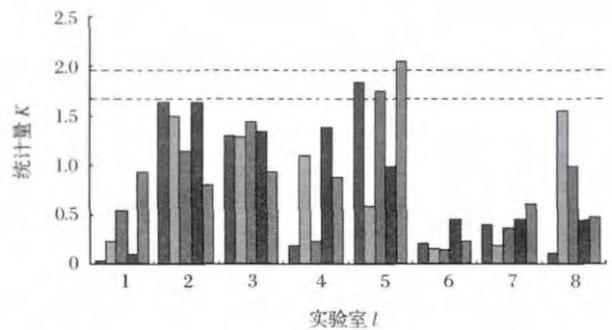


图 2 按实验室分组的实验室单元方差一致性的曼德尔 k 图

Figure 2 Mandel's k graph for the consistency of the laboratory unit variance grouped by laboratories

(1)实验室单元方差的一致性检验和重复性限  $r$  的计算

计算各实验室、各个水平测量值的单元方差 ( $s_i^2$ )、方差和 ( $\sum_{i=1}^p s_i^2$ ) 和各水平最大方差的柯克伦检验统计量  $C$ 。统计量与临界值比较，第 5 实验室第 5 水平的单元方差为歧离值，但不是离群值，其测量数据不予剔除。其它实验室均未发现精密度离群

的测量值。计算数据一并列于表 2。

和标准差  $s_r$ , 按式(9)计算重复性限  $r$  值。

由平方和按式(5)计算各水平的重复性方差  $s_r^2$

表 2 各水平单元方差的一致性检验及重复性标准差和重复性限的计算

Table 2 Consistency test for the variance of every level unit and calculation of repeatability standard deviations and repeatability limits

实验室	水 平				
	1	2	3	4	5
1	4.00E-08	7.60E-05	3.63E-05	2.53E-05	6.70E-05
2	7.05E-05	3.15E-03	1.60E-04	6.28E-03	4.93E-05
3	4.45E-05	2.36E-03	2.56E-04	4.22E-03	6.70E-05
4	1.01E-06	1.73E-03	7.00E-06	4.54E-03	6.03E-05
5	8.77E-05	4.92E-04	3.77E-04	2.29E-03	3.16E-04
6	1.12E-06	3.63E-05	2.33E-06	4.90E-04	4.00E-06
7	4.33E-06	5.23E-05	1.63E-05	4.90E-04	2.80E-05
8	3.60E-07	3.36E-03	1.21E-04	4.62E-04	1.73E-05
方差和	2.10E-04	1.13E-02	9.77E-04	1.88E-02	6.09E-04
均方差	2.62E-05	1.41E-03	1.22E-04	2.35E-03	7.62E-05
$s_{\max}^2$	8.77E-05	3.36E-03	3.77E-04	6.28E-03	3.16E-04
C(科克伦统计量)	0.418	0.299	0.386	0.334	0.519
	$C_{0.01,8,2}=0.615, C_{0.05,8,2}=0.516$				
$s_r$	0.005 119	0.037 52	0.011 05	0.048 47	0.008 727
$r$	0.014 48	0.106 1	0.031 25	0.137 1	0.024 68

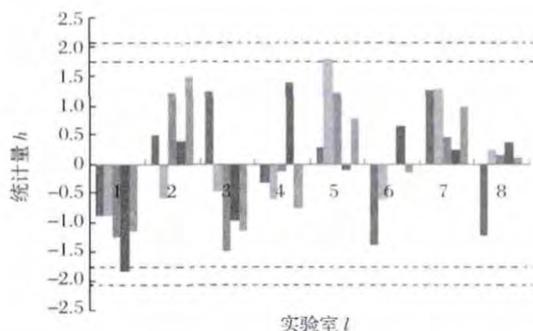


图 3 按实验室分组的实验室单元平均值一致性的曼德尔  $h$  图

Figure 3 Mandel's  $h$  graph for the consistency of the laboratory unit average grouped by laboratories.

(2) 实验室单元平均值的一致性检验和再现性限  $R$  的计算

计算各实验室每个水平的单元平均值、各水平的总平均值  $m(\bar{y}_j)$  及实验室间标准差  $s$ 。计算各单元平均值的格拉布斯检验统计量  $G_{\max}$  和  $G_{\min}$ 。检验结果表明,各实验室均未发现岐离值和离群值(如果有剔除的离群值,则剔除离群值后按(2)重新进行实验室单元方差的一致性检验和重复性限  $r$  的计算)。

由于第 1,2 水平计算的  $s_L^2 < 0$ , 设  $s_R^2 = s_r^2, R = r$ , 按式(6)计算各水平实验室间方差的估计量  $s_L^2$ , 按式(8)、式(10)计算各水平再现性标准差  $s_R$ 、再现

性限  $R$ , 计算数据一并列于表 3。

#### 1.4 重复性限回归方程的拟合

通常,分析方法的重复性限  $r$ (和再现性限  $R$ ) 与其含量  $m$  的数学关系可用线性方程或对数方程表示。

线性方程:  $r = a + blgm$

对数方程:  $\lg r = c + d \lg m$  (或相应的指数方程  $r = cm^d$ )

将由表 2、表 3 得到的  $r$  和  $R$  与相应水平的含量  $m$  值进行线性回归和对数回归。

##### (1) 重复性限线性回归方程拟合

采用加权迭代回归计算重复性  $r$  与标准差  $m$  的回归方程。表 4 中  $W_N$  为第  $N$  步迭代计算的加权系数,  $W_N = \frac{1}{r_N^2}$ , 体现了  $r$  小, 即  $r$  的精度高, 因而“权” $W_N$  大。数学上可以证明, 在方差不等情况下, 加权最小二乘法估计是参数的最小方差无偏估计。按 GB/T 6379.2—2004 给出的计算式进行加权迭代回归, 各次迭代计算的参数和回归方程见表 4。

计算数据表明, 进行两次迭代后的重复性限  $r$  变化不大(即方程  $r_2$  和  $r_3$  十分接近), 通常进行两次迭代即可。

##### (2) 重复性标准差对数回归方程计算

按 GB/T 6379.2 给出的计算式计算重复性限  $r$  与  $m$  的对数回归方程系数  $c$  和  $d$ , 计算的参数见表

5. 数学上可证明,对数回归不必进行迭代计算,直接以其对数进行线性回归即可。

表 3 各水平单元平均值的一致性检验及再现性标准差和再现性限的计算

Table 3 Consistency tests for the average of each level unit and the calculation of the standard deviation and repeatability limit

实验室	水 平				
	1	2	3	4	5
1	0.073 8	2.030 0	0.381 7	4.117 3	0.773 0
2	0.075 6	2.033 7	0.399 7	4.236 0	0.796 7
3	0.077 6	2.034 7	0.380 0	4.164 0	0.773 0
4	0.073 4	2.033 3	0.390 0	4.288 0	0.776 3
5	0.075 0	2.060 3	0.399 7	4.210 0	0.790 3
6	0.070 5	2.033 3	0.390 7	4.249 7	0.782 0
7	0.077 7	2.054 7	0.394 3	4.227 3	0.792 0
8	0.070 9	2.042 7	0.392 0	4.233 7	0.784 3
总平均值 $m$	0.074 3	2.040 3	0.391 0	4.215 8	0.783 5
实验室间标准差 $s$	0.002 711	0.011 29	0.007 286	0.052 96	0.009 001
max	0.077 7	2.060 3	0.399 7	4.288 0	0.796 7
min	0.070 5	2.030 0	0.380 0	4.117 3	0.773 0
Gmax	1.242	1.77 2	1.190	1.364	1.467
Gmin	1.402	0.915	1.510	1.858	1.162
$G_{0.01,8}=2.274, G_{0.05,8}=2.216$					
$s_L^2$	-1.386E-06	-3.418E-04	1.238E-05	2.021E-03	5.563E-05
$s_R$	0.005 119	0.037 52	0.011 56	0.066 12	0.011 48
$R$	0.014 48	0.106 1	0.0328 0	0.187 0	0.032 47

表 4 重复性限加权迭代线性回归方程的计算参数

Table 4 Parameters that were used in iteratively computing linear regression equation weighted by repeatability limit

水平 $j$	1	2	3	4	5
$m_j$	0.074 3	2.040 3	0.391 0	4.215 8	0.783 5
$r_j$	0.014 48	0.106 1	0.031 25	0.137 1	0.024 68
$W_{0j}$	4770.4	88.78	1023.9	53.194	1641.2
$r_1=0.011 81+0.028 13m$					
$r_{1j}$	0.013 90	0.069 20	0.022 81	0.013 04	0.033 85
$W_{1j}$	5175.3	208.8	1922.2	58.8	872.9
$r_2=0.012 379+0.034 00m$					
$r_{2j}$	0.014 91	0.081 75	0.025 67	0.015 57	0.039 02
$W_{2j}$	4501.1	149.6	1517.2	41.2	656.9
$r_3=0.012 381+0.033 99m$					
$r_{3j}$	0.014 91	0.081 75	0.025 67	0.0155 7	0.039 02

表 5 二氧化硅测量重复性限的对数回归方程计算参数

Table 5 Parameters that were used in iteratively calculating logarithm regression equation weighted by repeatability limits for the silica measurement

水平 $j$	1	2	3	4	5
$m_j$	0.074 3	2.040 3	0.391 0	4.215 8	0.783 5
$\lg m_j$	-1.129 0	0.309 7	-0.407 8	0.624 9	-0.106 0
$r_j$	0.014 48	0.106 13	0.031 25	0.137 11	0.024 68
$\lg r_j$	-1.839 3	-0.974 2	-1.505 1	-0.862 9	-1.607 6
$\lg r=-1.276 3+0.575 6\lg m$					
$r_j$	0.011 85	0.079 80	0.030 83	0.121 2	0.045 99

(3)重复性限  $r$  与  $m$  回归方程的确定

计算回归方程的相对误差平方和<sup>[2-3]</sup>,以确定重复性限  $r$  与  $m$  回归方程的最终表达式。

表 6 分别列出了各水平的  $m$ 、 $r$  及由线性方程和对数方程计算的重复性限  $r_1$  和  $r_2$ ,并计算各水平的误差、相对误差平方。

表 6 相对误差平方和的计算

Table 6 Computation of the sum of squared relative errors

水平 $j$	$m_j$	$r_j$	线性方程相对误差平方计算			对数方程相对误差平方计算		
			$r_{1j}$	$r_j - r_{1j}$	$\frac{(r_j - r_{1j})^2}{r_{1j}^2}$	$r_{2j}$	$r_j - r_{2j}$	$\frac{(r_j - r_{2j})^2}{r_{2j}^2}$
1	0.074 3	0.014 48	0.014 91	-0.000 43	0.000 8	0.01185	0.00263	0.0491
2	2.040 3	0.106 1	0.081 75	0.024 4	0.0890	0.07980	0.02633	0.1089
3	0.391 0	0.031 25	0.025 67	0.005 58	0.047 2	0.03083	0.00042	0.0002
4	4.215 8	0.137 1	0.155 7	-0.018 6	0.014 3	0.1212	0.01593	0.0173
5	0.783 5	0.024 68	0.039 02	-0.014 34	0.134 9	0.04599	-0.02131	0.2147

计算线性方程  $q$  个水平的相对误差平方和:

$$S_{e1} = \sum_{j=1}^q \frac{(r_j - r_{1j})^2}{r_{1j}^2} = 0.2862$$

计算对数方程  $q$  个水平的相对误差平方和:

$$S_{e2} = \sum_{j=1}^q \frac{(r_j - r_{2j})^2}{r_{2j}^2} = 0.3901$$

由于  $S_{e1} < S_{e2}$ , 说明线性方程更接近于  $r$  与  $m$  的实际分布, 确定线性方程  $r = 0.012 38 + 0.034 00m$  作为重复性限  $r$  与  $m$  函数关系的最终表达式。如果用再现性标准差  $s_r$  表示, 则函数关系为  $s_r = 0.004 377 + 0.012 02m$ 。

### 1.5 再现性限 $R$ 回归方程的拟合

由表 3 的  $m_j$ 、 $R_j$  数据, 按 1.4 方法, 同样可计算得再现性  $R$  与  $m$  的线性回归方程和对数回归方程:

线性方程:  $R = 0.011 72 + 0.041 35m$

对数方程:  $\lg R = -1.213 5 + 0.631 1 \times \lg m$

计算两回归方程的相对误差平方和, 得线性方程  $S_{e1} = 0.112$ , 对数方程  $S_{e2} = 0.260$ 。

由于  $S_{e1} < S_{e2}$ , 确定取线性方程  $R = 0.011 72 + 0.041 35m$  作为再现性限  $R$  与  $m$  函数关系的最终表达式。如果用再现性标准差  $s_R$  表示, 则函数关系为  $s_R = 0.004 144 + 0.014 62m$ 。

### 1.6 函数关系的图示

图 4 给出了重复性限  $r$  和再现性限  $R$  与  $m$  的函数关系的拟合曲线图。比较各函数关系曲线,  $r$  和  $R$  的线性回归曲线更接近于精密度试验数据的分布。用相对误差平方和判断与拟合曲线图示是一致的。

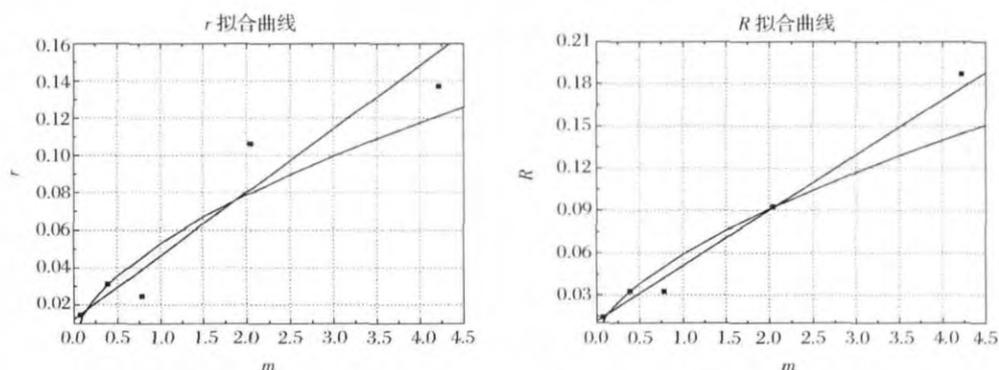


图 4 光度法测定二氧化硅分析方法的重复性限  $r$  和再现性限  $R$  与  $m$  的函数关系曲线拟合图

Figure 4 Curve fitting graphs for the function relation (a) between repeatability limit  $r$  and content (level)  $m$ , (b) between reproducibility limit  $r$  and content (level)  $m$  for the determination of silicon dioxide by spectrophotometry.

## 2 新旧标准精密度的比较

为使用方便, 按确定的回归方程计算各二氧化硅含量段的重复性限  $r$  值和再现性限  $R$  值 (见表 7), 两含量段间的  $r$  (和  $R$ ) 值可近似用线性内插法计算。

将光度法测定二氧化硅原标准和修订标准精密度的比较列于表 7。

表 7 表明, 修订标准的重复性限  $r$  和再现性限  $R$  值基本相当或略小于原标准相应的实验室内允许差和实验室间允许差, 这符合石灰石、白云石分析的实际情况。

表 7 新旧标准精密度的比较

Table 7 Comparison of the new standard precision and the old standard precision

原标准(GB/T 3286.2-1998)			修订标准(GB/T 3286.2-2012)		
硅含量 $m$	室内允许差	室间允许差	硅含量 $m$	重复性限 $r$	再现性限 $R$
0.05 ~ 0.20	0.02	0.03	0.05	0.014	0.014
>0.20 ~ 0.50	0.04	0.06	0.2	0.019	0.020
>0.50 ~ 1.00	0.05	0.08	0.5	0.029	0.033
>1.00 ~ 2.00	0.07	0.12	1.0	0.046	0.054
>2.00 ~ 4.00	0.1	0.15	2.0	0.080	0.095
			4.0	0.15	0.18

### 3 结语

(1)参加共同试验的实验室应当从所有使用该测试方法的实验室中随机抽取,不宜都来自那些特别“标准”或受过专门训练的实验室组成。参加的实验室应有一定的代表性,包括不同地域、气候,使用不同仪器、测量设备等因素,使最后统计出的精密度参数能代表各实验室总体的水平。参加精密度共同试验的实验室数  $p$  通常取 8~15。

(2)精密度试验所使用的样品应该完全能代表该测试方法在正常使用中的那些物料,不应全部是较为容易分析的样品,亦不应都是较难分析的样品。所取各样品成分的含量应尽可能(或基本上)覆盖测试方法的测量范围,通常取 5 个或 5 个以上不同水平的样品。精密度试验负责实验室不能将样品的中心值(或认证值)告知各实验室,或在实验室之间互相“串通”,以确保测量结果的真实性。

(3)精密度试验中特别强调要保证测试数据的独立性。通常在测试过程中未发现异常的过失,其测试数据不能随意丢弃,更不能从多个测量结果中选择性报出试验结果。操作员要认识到,参加精密度试验不是进行操作水平的考核,测试的目的之一是求得在重复性条件下测量结果的真实分布,操作员不应随意对不一致的结果进行丢弃或重测。如果共同试验时部分实验室将室内之差或室间之差很小的高精密度数据报给精密度试验组织单位统计,则统计出的重复性限或再现性限很小,形成了假象的高精密度统计结果,在实践中测量值的精度往往达不到方法制定的精密度要求,不利于今后标准的可操作性及执行性。

另外,对统计检验的歧离值(异常值)和离群值(高度异常值)的处置要慎重,通常保留的歧离值,而

只剔除离群值。有时统计出来的重复性限和再现性限很大,可能反映了两个问题。一是共同试验人员没有很好按分析方法规定的测量条件执行,操作的随意性大;二是分析方法规定的测量条件不严密(或不是最佳条件),可操作性差,致使实验室间测量结果高度离散。由此,分析方法的试验一定要认证细致,测量条件严密认证,提出的分析方法要有很好的稳健性和可操作性。

(4)操作员应根据测试方法进行操作,不能随意改变测试条件,以保证各实验室都在相同的方法和条件下进行测试。操作员应报告测试中遇到的异常现象和困难,鼓励操作员对标准测试方法做出评价,并提出标准测试方法存在的不足,以利于标准的修订和改进。

各实验室按规定报出数据的有效位数,不要自行过度修约。数据的过度修约会丢失测量精度的信息,并影响统计量计算的可靠性。在统计过程中也不要随意修约,在全部计算完成后进行一次性修约。表格表示的单元平均值等至少要多保留一位有效数字。

### 参考文献

- [1] 国家标准委员会. 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与再现性的基本方法[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [2] 方开泰,项可风,刘光仪. 测试方法的精密度[M]. 北京:中国标准出版社,1988:28-47.
- [3] 曹宏燕. 冶金材料分析技术与应用[M]. 北京:冶金工业出版社. 2008. 913-928.
- [4] 国家标准委员会. GB/T 4883-2008 数据的统计处理和解释 正态样本离群值的判断和处理[S]. 北京:中国标准出版社,2008.