

ICS 77.120.01
H 04

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 409—20××
代替YS/T 409—2012

有色金属标准样品研制技术规范

Technical specification for the development of certified reference materials of
non-ferrous metal

(征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

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

本文件代替了 YS/T 409-2012《有色金属产品分析用标准样品技术规范》，与 YS/T 409-2012 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改了标准的名称；
- 更改了标准的范围（见第1章，2012年版的第1章）；
- 删除了“有色金属国家标准样品”、“有色金属行业标准样品”等2个术语（见2012年版的3.2、3.3）；
- 删除了“有色金属标准样品的分类”内容的有关规定（见2012年版的第4章）；
- 增加了“项目管理及程序”、“命名”内容的有关规定（见第4章和第5章）；
- 将“均匀性检验”更改为“均匀性评估”，更改了“均匀性初检的取样”的技术内容，增加了“均匀性确认”的判断方式（见第7章，2012年版的第6章）；
- 将“稳定性检验”更改为“稳定性评估及监测”，更改了“稳定性不确定度评定”的技术内容（见第8章，2012年版的第7章）；
- 将“包装及贮存”更改为“包装及运输贮存”，删除了溶液标准样品相应的技术内容（见第10章，2012年版的第9章）；
- 增加了“溶液标准样品”内容的有关规定（见第11章、附录K、附录L）；
- 更改了标准样品证书的内容要求（见附录M）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国标准样品技术委员会有色金属分技术委员会(SAC/TC118/SC3)提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1998年首次发布为 YS/T 409-1998；
- 2012年第一次修订；
- 本次为第二次修订。

有色金属标准样品研制技术规范

1 范围

本文件规定了有色金属标准样品的项目管理、命名、设计、选材、加工、研制程序、均匀性评估、稳定性评估及监测、分析定值、包装、运输、贮存、标签及证书的要求。

本文件适用于有色金属标准样品的项目设计、项目申报、选材、加工、均匀性评估、稳定性评估及监测、分析定值、包装、运输、贮存及标签、证书的编写。其他类型有色金属样品的研制可参照本文件执行。

2 规范性引用文件

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

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 15000.2 标准样品工作导则 第2部分：常用术语及定义

GB/T 15000.3-2023 标准样品工作导则 第3部分：标准样品 定值和均匀性与稳定性评估

GB/T 15000.6 标准样品工作导则(6) 标准样品包装通则

GB/T 15000.7 标准样品工作导则 第7部分：标准样品生产者能力的通用要求

3 术语和定义

GB/T 15000.2界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

有色金属标准样品 certified reference materials of non-ferrous metal

采用计量学上有效程序测定，具有一种或多种规定特性、足够均匀且稳定，并附有证书提供特性值及其不确定度和计量溯源性陈述的有色金属相关材料。

4 项目管理

4.1 研制单位应符合 GB/T 15000.7（所有部分）中的规定，并对有色金属标准样品的质量和技术指标负责。

4.2 研制单位应对申请立项的项目进行充分预研，编制项目建议书和可行性研究报告等申请材料向技术归口单位提出研制申请。有色金属标准样品可由原研制单位根据行业需求，在样品即将售罄或有效期内提前6个月提出复制立项申请。

4.3 研制单位应在项目周期内完成计划下达的标准样品项目并提出评审申请。

4.4 研制单位应对批准发布的有色金属标准样品定期进行稳定性监测。如需延长有效期，研制单位应至少在到期前6个月向技术归口单位提出申请。

4.5 项目管理主要流程：调研及预研→申请立项→计划下达→标准样品制备→均匀性评估→稳定性评估→定值→项目评审→报批发布→稳定性监测及有效期延长。

4.6 有色金属国家标准样品由国家标准化委员会授权生产、批准、发布。有色金属行业标准样品由中华人民共和国工业和信息化部授权生产、批准、发布。

4.7 有色金属国家标准样品按图1格式由国家标准化委员会统一编号：

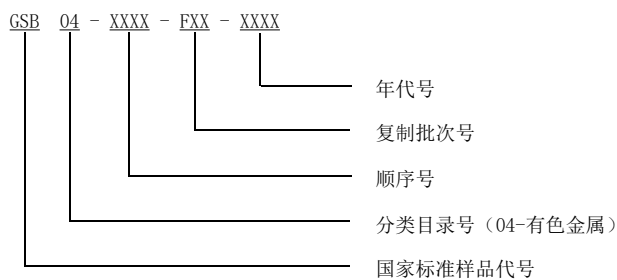


图1 有色金属国家标准样品编号规则

4.8 有色金属行业标准样品按图2格式由中华人民共和国工业和信息化部统一编号：

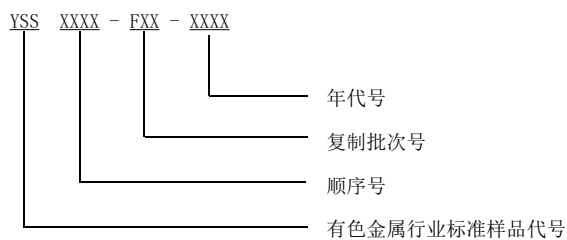


图2 有色金属行业标准样品编号规则

5 命名

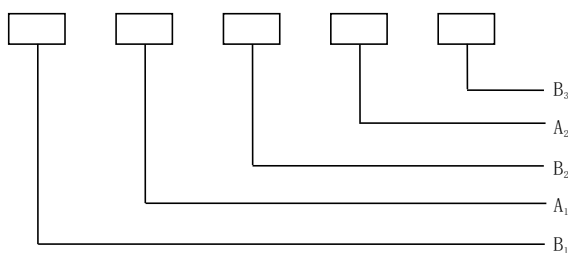
5.1 分类

有色金属标准样品分为固体和溶液两种物态进行命名。

5.2 固体标准样品的命名

5.2.1 命名表示方法

固体标准样品的命名表示方法如图3所示。



标引说明：

- A₁——基体单元：必备要素，表示标准样品的基体材料、牌号等；
- A₂——固定单元：必备要素，是指“标准样品”；
- B₁——限定单元：可选要素，表示标准样品适用于特定用途产品分析；
- B₂——特性单元：可选要素，表示标准样品的定值项目；
- B₃——补充单元：可选要素，表示标准样品的形状或特性值。

图3 固体标准样品的命名表示方法

5.2.2 基体单元 (A₁)

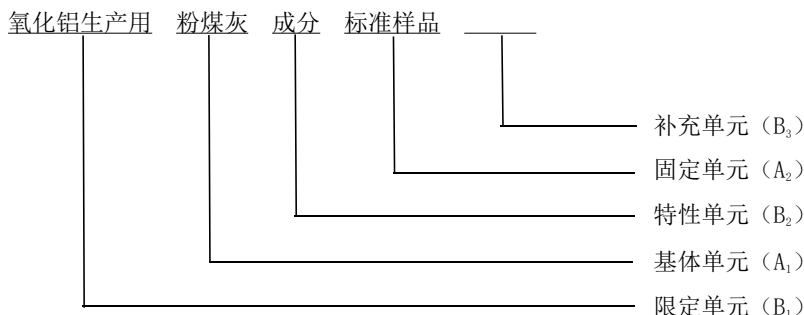
- 5.2.2.1 标准样品名称中的基体材料应描述准确、规范。
- 5.2.2.2 标准样品名称中的牌号应与产品标准规定的牌号保持一致。
- 5.2.3 固定单元 (A₂)

固定单元通常表述为标准样品。若多个梯度点样品时，应表述为系列标准样品。

5.2.4 限定单元 (B₁)

当省略限定单元会导致标准样品适用范围不明确时，标准样品名称中应有限定单元。

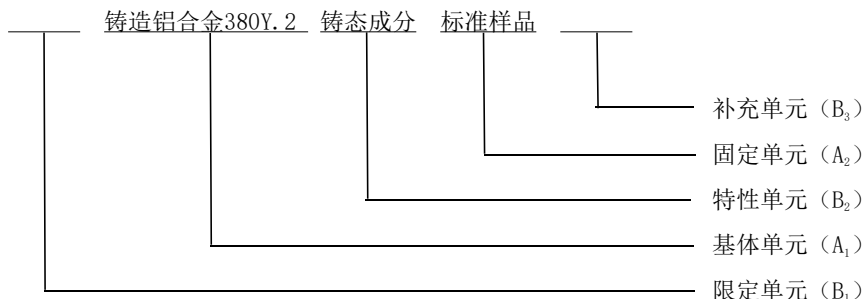
示例 1:



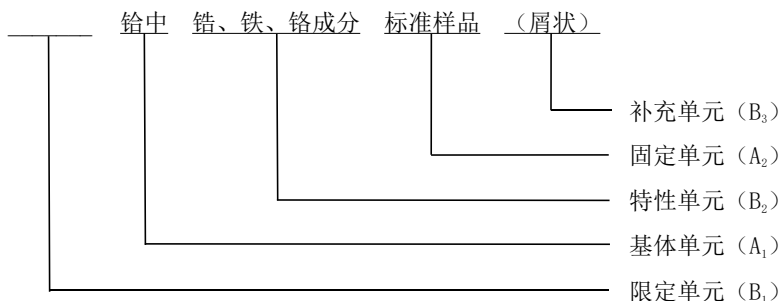
5.2.5 特性单元 (B₂)

- 5.2.5.1 特性单元是指成分分析用标准样品的化学成分或物理性能标准样品的物理特性。
- 5.2.5.2 成分分析用标准样品的化学成分如果能满足基体牌号产品标准规定的主要成分且不限定检测方法，其特性单元应表示为成分，不能满足时则应明确表述特性量。必要时可写明特殊制备工艺。

示例 2:

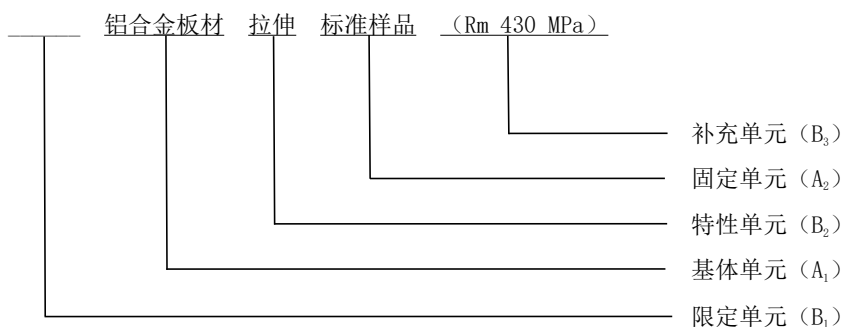


示例 3:



- 5.2.5.3 物理性能标准样品的物理特性如果能满足基体牌号产品标准规定的分析要求，其特性单元可省略，不能满足则应在名称中写明。

示例 4:



5.2.6 补充单元 (B₃)

5.2.6.1 补充单元是指标准样品的形状或特性值。

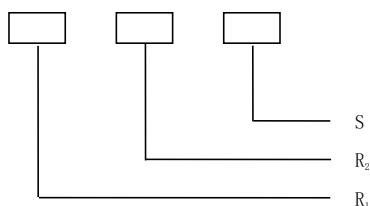
5.2.6.2 补充单元中的形状一般包括粉状、粒状、屑状、棒状、片状、块状等。补充单元省略时，表示标准样品与对应产品的状态一致。

5.2.6.3 补充单元中的特性值通常为品位、性能指标等。

5.3 溶液标准样品的命名

5.3.1 命名表示方法

溶液标准样品的命名表示方法如图4所示。



标引说明:

R₁——特性单元，必备要素；

R₂——固定单元，必备要素；

S —— 补充单元，可选要素。

图4 溶液标准样品的命名表示方法

5.3.2 特性单元 (R₁)

5.3.2.1 定值项目为单一成分时，应直接写明定值项目。

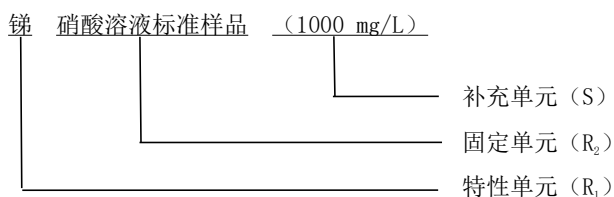
5.3.2.2 定值项目为多种成分时，不多于9种时应列出具体的成分，多于9种时应表示为“成分1、成分2、成分3、成分4等N种成分”。

5.3.2.3 加入基体时应说明基体成分。

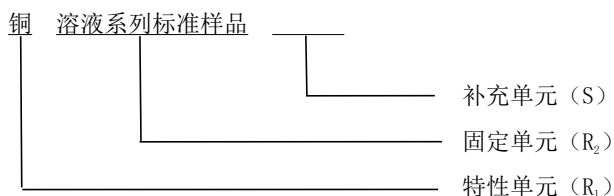
5.3.3 固定单元 (R₂)

5.3.3.1 含有单个定值项目时，应表示为溶液标准样品。若多个梯度点时，应表示为溶液系列标准样品。必要时可注明介质。

示例 5:

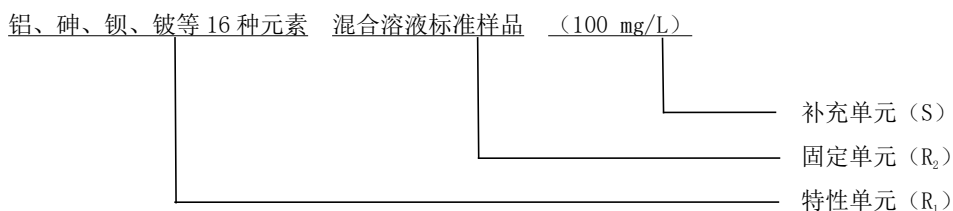


示例 6:

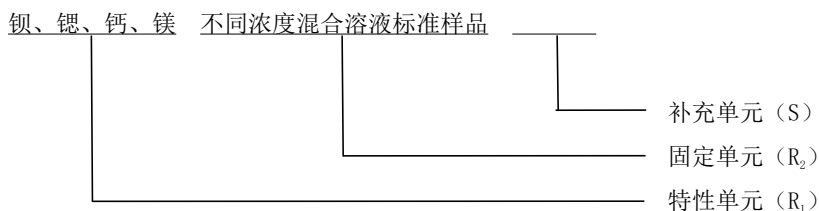


5.3.3.2 同一溶液标准样品中含有多个定值项目，各定值项目质量浓度相同时，应表示为混合溶液标准样品；各定值项目质量浓度不同时，应表示为不同浓度混合溶液标准样品。若多个梯度点时，应表示为混合溶液系列标准样品。

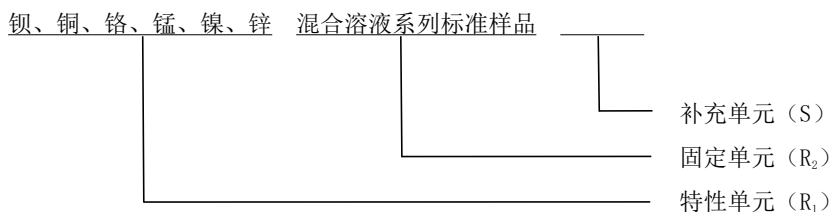
示例 7:



示例 8:



示例 9:



5.3.4 补充单元 (S)

溶液标准样品定值项目的质量浓度相同时，应在名称的补充单元中写明质量浓度。

6 设计、选材、加工及研制程序

6.1 特性值设计

6.1.1 标准样品制备前需进行特性值设计，应根据标准样品的预期用途进行特性值或其量值梯度水平以及预期不确定度等技术指标设计。

6.1.2 参照有色金属产品标准规定的技术条件研制的标准样品，其设计的主要特性值（或参数）应在技术条件所规定的范围内，特性值的设计范围通常不超过技术条件规定的上限值的30%。无法满足产品牌号成分设计或是有特殊要求增减定值项目时应予以说明。

6.1.3 系列标准样品应合理安排特性值的分布梯度，并能满足使用要求，以尽可能少的标准样品数量覆盖较宽的特性值范围，其每个特性值的有效点不少于4个。

6.2 候选物料

6.2.1 候选物料可采用自然基体也可采用合成基体，其基体应和预期用途相一致或尽可能接近。候选物料应提供牌号、来源、纯度或成分检测结果。

6.2.2 候选物料应具有代表性，适用于成分分析或物理性能检测，并遵循容易复制的原则。

6.2.3 选择的候选物料应有足够的数量，以满足在有效期内使用的需要。

注1：候选物料在储存、运输及使用过程中，其物理化学性质应保持稳定，不因时间、温度、湿度等外部条件的变化而发生显著改变。

注2：候选物料应具有良好的可加工性，便于切割、车削、研磨等加工操作。

注3：研制金属类或合金类标准样品，候选物料成分应符合相关国家或行业标准的要求，同时应具备良好的均匀性，避免因局部差异导致的分析误差。必要时，需通过统计分析方法验证其均匀性。

注4：研制矿石标准样品，候选物料应能代表某一特定矿床或矿化类型的矿物组成种类、含量范围及主要化学成分的预期值，确保样品具有明确的化学特征和矿物学意义。

6.3 制备加工

6.3.1 在成分设计、配料、冶炼、加工等过程，应采用必要的措施保证标准样品的均匀性、稳定性以及待定特性值范围符合该标准样品的预期用途。

6.3.2 根据所选物料的性质，选择适当的制备加工工艺，在制备加工过程中应防止外来物的污染。制备加工中使用的仪器、设备、工装、工具、容器等均应符合预期用途，应避免对物料中待定特性值的污染。

6.3.3 制备加工过程中，应对材料进行均匀化和稳定化处理，避免加料方法、温度、时间、湿度、环境条件等因素影响物料均匀性和稳定性。必要时，可采取适当的措施加以保障。

6.3.4 对于不易均匀的物料，在加工前或加工过程中要进行均匀性初检。均匀性初检通常以测试方法的精密度或允许差为判断依据。当测试数据能满足所采用测试方法精密度或允许差要求时，即判断均匀性初检合格（见7.1）。

6.3.5 对于粉状物料，根据所选物料的性质，如样品的稳定性、可分解性和材料的不均匀程度等加工成适宜的粒度，以保证物料的均匀性、稳定性和适用性。粒度达到设计目标的物料，经充分混匀（宜使用混样机）后，分装成最小包装单元，分装过程应严格操作，防止交叉污染。

6.3.6 对于非粉末状金属物料，根据金属的特性，选择合适的熔炼设备和工艺。在熔炼过程中，应严格控制温度、时间、搅拌等参数，以确保金属完全熔化并均匀混合。采用合适的铸造方法，如模铸、连铸等，将熔融金属铸造成所需的形状和尺寸。如有需要，对铸态样品进行热加工，以改善其组织结构和性能。金属样品内部不应有裂纹、气孔，铸造材料不应有疏松等影响特性值的物理缺陷，必要时进行组织结构检验。

6.3.7 经均匀性评估合格后，制备加工定值样品。对于块状金属样品，按浇铸顺序从不同部位取样，可采用钻、铣、刨、车等方式制取，样屑应呈细条状或小颗粒状，尽可能小且均匀。制样过程中应注意控制机械加工的速度和压力，避免出现过烧现象导致化学成分的改变。

6.4 典型标准样品研制程序

6.4.1 概述

经成分设计、选材、加工、均匀性评估、稳定性评估、定值、数据处理后，对于系列标准样品，应进行工作曲线检查、生产考核及比对试验，结果合格后方可入库。

本条款仅针对典型标准样品的研制程序提供指导，主要归纳了屑状、粉状、块状标准样品的研制程序。

6.4.2 屑状标准样品研制程序

成分设计→选料→熔炼→铸造→均匀性初检→制削（屑状）→筛选→混匀→除杂（清洗/除尘/除铁等）→分装→均匀性评估→稳定性评估→定值→标识入库。

注1：必要时采用适当的熔炼工艺等方法，以达到成分设计和均匀性的要求。

注2：熔炼后的铸锭不应有气孔、裂纹、夹渣、疏松等缺陷。

6.4.3 粉状标准样品研制程序

成分设计→选料（或经干燥/溶解/沉淀/蒸发/灼烧等工艺）→破碎→研磨→筛选（粒度一般 $\leq 75 \mu\text{m}$ ）→混匀→分装→均匀性评估→稳定性评估→定值→标识入库。

6.4.4 块状标准样品研制程序

成分设计→选料→熔炼→铸造→均匀性初检（→挤压或其他加工方式）→切块→均匀性评估→稳定性评估→定值→标识入库。

7 均匀性评估

7.1 概述

均匀性评估可通过对候选样品开展均匀性试验研究或参考样品均匀性的先验数据方式。有色金属标准样品应采用均匀性试验研究的方式进行评估。

7.2 均匀性研究

7.2.1 均匀性初检

7.2.1.1 均匀性初检的取样

7.2.1.1.1 在标准样品的制备加工过程中，对不易均匀的物料应采取必要的均匀化措施并进行均匀性初检。

7.2.1.1.2 对于铸锭物料需再次进行制备加工的标准样品，从铸锭的头、中、尾三个部位截面的边缘、1/2 半径、芯部各取 1 个样品，共 9 个样品进行均匀性初检，取样点位置示意图见图 5。

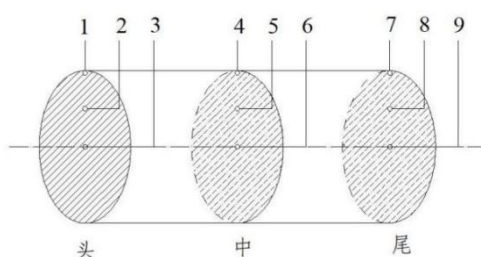


图 5 铸锭均匀性初检取样示意图

7.2.1.1.3 对于熔铸后加工成小棒或丝，需再进一步加工的标准样品，应在小棒或丝上等距离选取不低于 9 段的棒或丝，加工成试样后进行均匀性初检。

7.2.1.1.4 对于粉末状标准样品，在物料加工成粉末状后，宜采用振动筛分试验或颠振试验等方法将样品按不同粒度分为粗、中、细部分，各部分随机取出不少于 3 个试样，共取出不少于 9 个试样进行均匀性初检。

7.2.1.1.5 对于屑状标准样品，在物料加工成屑状后，可根据屑状样品的大、中、小部分或者加工先后顺序各随机取不少于 3 个试样，共取出不少于 9 个试样进行均匀性初检。

7.2.1.2 均匀性初检的结果判断

7.2.1.2.1 对于给出实验室间允许差的测定方法，可计算出有限次测量的标准偏差（ s ）后，与实验室间允许差 Δ 相比较判断。当 $1.5s \leq \frac{1}{2}\Delta$ 时，认为均匀性初检合格；当 $1.5s > \frac{1}{2}\Delta$ 时，认为均匀性初检不合格。

7.2.1.2.2 对于给出重复性限的测定方法，可计算出有限次测量的标准偏差（ s ）后，与测量方法的重复性限 r 相比较判断。当 $1.5s \leq r$ 时，认为均匀性初检合格；当 $1.5s > r$ 时，认为均匀性初检不合格。

7.2.1.2.3 对于均匀性初检结果的统计处理，也可采用 7.2.4 中均匀性研究的统计模式，或其他合理的统计方法进行。

7.2.2 均匀性研究样品的抽取、数量及特性量的选择

7.2.2.1 批量制备并分装成最小包装单元的标准样品，或由大包装分装成最小包装单元的标准样品都应进行均匀性研究。对于块状金属类或合金类标准样品，一般形状为 $\phi \geq 30\text{mm}$ 、 $h \geq 20\text{mm}$ ，最小包装单元内（块内）的均匀性应进行研究。

7.2.2.2 均匀性研究时抽取的单元数目及检验方案应适合所采用的统计检验要求。总体单元数目 $N < 1000$ 时，抽取 2%~3% 的单元数，且不少于 15 个；总体单元数目 $N \geq 1000$ 时，应抽取数为 $2 \times \sqrt[3]{N}$ 个；必要时可进行全部样品的研究。

7.2.2.3 抽取的单元数目确定后，进行抽样，抽取单元的号码可用附录 A 的随机数表确定。

7.2.2.4 对具有多个特性值的有色金属标准样品，应选择有代表性和不易均匀的特性值进行研究（一般不少于 8 个特性），对于棒状和块状标准样品而言，所有的特性值都应进行均匀性研究。

7.2.3 均匀性研究样品的测量

7.2.3.1 均匀性研究中的测量应在重复性条件下进行，选择不低于定值方法的精密度和足够灵敏的测量方法，由同一操作人员在短时间内，保持实验条件和仪器工作参数一致且最佳状态的情况下进行测定。

7.2.3.2 测量应采取可以将测量趋势（漂移）与样品趋势分离的方式进行，宜采用随机顺序进行重复测量。对正确测量顺序的结果作趋势分析可以发现测量中的漂移趋势，将单元内的平均值作为其序号的函数来分析可以发现样品制备中的趋势。

注：以下示例说明了在仪器响应随时间呈简单线性趋势的情况下，一个系统的正反向观测排序不会使单元间项引起明显偏移。

示例：

假设有 15 个用于均匀性研究的样品，每个重复测量 3 次，那么适合的测量方案如下：

第一次重复：1-3-5-7-9-11-13-15-2-4-6-8-10-12-14

第二次重复：15-14-13-12-11-10-9-8-7-6-5-4-3-2-1

第三次重复：2-4-6-8-10-12-14-1-3-5-7-9-11-13-15

7.2.3.3 对无法满足重复性条件要求的均匀性研究方法，按 GB/T 15000.3-2023 中 7.8 的规定进行，该方法可能导致不确定度估计值增大。

7.2.3.4 在有色金属标准样品研制报告和证书中，应分别给出各特性值的最小取样量，也可用均匀性研究时的取样量作为最小取样量，块状金属或合金标准样品可不给出最小取样量。

7.2.4 均匀性研究的统计模式

7.2.4.1 选择合适的统计模式进行均匀性分析结果的统计检验，可选用的统计检验方法有方差分析法、极差法等，这两种方法的计算方法及临界值表分别见附录 B 和附录 C。

7.2.4.2 对于同一实验室采用等重复测量次数的单因素方差分析实验设计的均匀性研究，每个单元重复测量次数一般不少于 3 次；采用不等重复测量次数的单因素方差分析实验设计的均匀性研究，除其中一个单元测量 11 次，而其它每个单元均测量 1 次，并需同时作单元内和单元间平均值的一致性检验。此时单元间（不）均匀性方差 s_{bb}^2 等同于单元间标准不确定度方差 u_{bb}^2 ，单元间（不）均匀性方差 s_{bb}^2 按式（1）计算：

$$s_{bb}^2 = \frac{M_{\text{between}} - M_{\text{within}}}{n_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

M_{between} —— 单元间均匀性研究中测量的重复性方差；

M_{within} —— 单元内均匀性研究中测量的重复性方差；

n_0 —— 每个单元有效测量次数。（当没有缺失数据时， n_0 即等于 n ）

7.2.4.3 测量方法重复性欠佳情况下，按下述进行。

当 s_{bb} 小于 S_r ($s_r = \sqrt{M_{\text{within}}}$) 时，表示测量方法重复性欠佳。使用 u'_{bb} 表示与不均匀性相关的不确定度， u'_{bb} 按式（2）计算：

$$u'_{bb} = \sqrt{\frac{M_{\text{within}}}{n_0}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{v_{M_{\text{within}}}}} \dots\dots\dots (2)$$

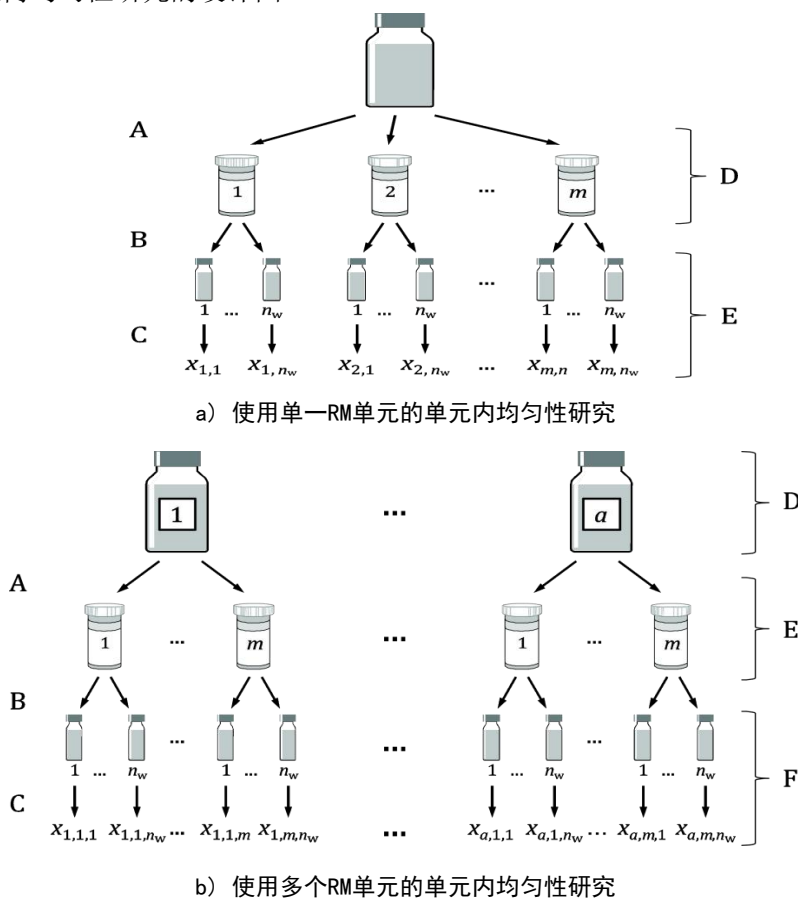
式中：

$v_{M_{within}}$ ——组内方差自由度。（ $v_{M_{within}} = m(n-1)$ ， m 为均匀性检验的单元数）

注：公式（2）是基于以下考虑：可为 s_{bb} 设定置信区间，以及95%置信区间的半宽（转化为标准不确定度）可以用来衡量方法重复性对 s_{bb} 估计值的影响。该表达式是一个如何解决不均匀性不能被估计的情况例子。

7.2.4.4 当每个单元可以被二次取样时，才会有单元内均匀性的问题，当单元内不均匀性不可忽略时，需进行单元内均匀性研究。

在许多情况下，不可能获得每个单元内不均匀性引起的方差的准确估计值。在某种程度上，单元内均匀性的估计值中总包含检测方法的重复性，这使得 s_{wb} 的估计值总是“安全的”，即比实际不确定度大。图6 a) 为使用单个标准样品（RM）单元的单元内均匀性研究的设计图。图6 b) 为使用多个RM单元的单元内均匀性研究的设计图。



标引符号说明：

A——取子样；

B——制备；

C——测量；

D——用观测到单元间变异；

E——用观测到单元内、子样间变异的操作；

F——用观测到子样内变异的操作。

图6 单元内均匀性研究设计图

从一个样品单元内取出的多份检验用样通常只能被转化一次（图6），但也有同一份检验用样可以被多次测量的例外情况（如应用X射线-荧光光谱法）。如同单元间均匀性的情况，此时，也可以考虑采用单因素方差分析法，相关的标准偏差是组间标准偏差，而一组则代表一个子样。

7.2.4.5 最小取样量可以通过不同检验用样量的单元内均匀性研究来确定。由于单元内均匀性标准偏差取决于带有特性的粒子数量，因此确定最少的粒子数量（或最小检验用样量）是可行的。这个最小值是能满足检验用样的标准偏差等于测量方法重复性标准偏差的最小取样量。

最小取样量也可以通过实验或外推法来确定。通过不同取样量得到的单元内标准偏差外推可以获得不影响特定参数测量重复性的最小取样量。但由于单元内均匀性标准偏差通常被高估，因此，最小取样量通常也会被高估。

7.2.4.6 单元内（不）均匀性引起的不确定度（ u_{wb} ）宜随机在某一个单元内选取不少于 11 个区域（试样）进行测试和统计分析，可按照方差分析法（附录 B）进行计算。

7.2.5 均匀性确认

7.2.5.1 对均匀性检验数据进行统计分析，一般先使用方差分析法，见附录 B，经统计分析并判断无显著性差异后，再开展定值分析。

7.2.5.2 在完成定值分析后，需按照以下任一方式进行补充确认是否满足均匀性要求：

- a) 将单元间和/或单元内标准差和与定值相关的不确定度进行比较，确认标准差与定值不确定度 u_{char} 相比较小，理想情况下， s_{bb} 宜小于 $u_{char}/3$ ，若不能满足，应确保 s_{bb} 小于 u_{char} ；
- b) 对于不计算合成不确定度 u_{CRM} 的标准样品，核查单元间标准差 s_{bb} 与使用领域中典型的实验室间再现性标准差 s_R 相比是否较小。理想情况下， s_{bb} 宜小于 $s_R/3$ ，若不能满足，应确保 s_{bb} 小于 s_R ；
- c) 在计算标准值的合成不确定度 u_{CRM} 时，考虑了不均匀性带来的不确定度，并确认标准值的不确定度应小于预期的不确定度。

7.2.5.3 前述所有均匀性检验的统计分析结果，均应采取技术分析进行综合评估。

8 稳定性评估及监测

8.1 稳定性评估概述

8.1.1 稳定性是标准样品的基本属性，是标准样品特性量的时间分布特性；稳定性评估用来评价加工后的候选标准样品的稳定性改善程度或确认样品的稳定性。

8.1.2 均匀性评估合格的标准样品应在规定的条件下，定期地进行特性值的稳定性评估。

8.1.3 对于有色金属标准样品，需要评估的稳定性包括：

- a) 运输稳定性（通常称为短期稳定性），即在指定的运输条件下标准样品特性量的稳定性，与标准样品运送引起的额外影响有关，运输稳定性评估可用来确定运输条件；
- b) 长期稳定性，即在标准样品所要求的特定储存条件下，标准样品特性的稳定性，与其生产研制、使用保存条件相关，长期稳定性评估可用来确定样品的储存条件及有效期；
- c) 对于开封后可能不稳定（例如：为保证稳定性需避光、抽真空、充保护气等特殊包装）并且可以多次取用的标准样品，需要评估开封稳定性。

8.1.4 通常需要策划稳定性研究来评估样品的稳定性，但是对于材料及关注特性非常稳定或具有先验稳定性参考数据的样品，可以提供充分证据，无需稳定性研究。

注：先验参考数据可以是同类标准样品或同类质控样、产品等的稳定性研究数据；也可以是已发表的同类材料的稳定性文献资料。

8.2 稳定性研究

8.2.1 稳定性研究的分类

8.2.1.1 根据测量条件，分为经典研究和同步研究，经典稳定性研究为中间测量条件，同步稳定性研究为重复性测量条件；

8.2.1.2 根据应用条件和处理方法，分为实时研究和加速研究，实时稳定性研究在 RM 预期的储存或运输条件下进行，加速稳定性研究在比 RM 预期储存或运输条件更加极端的条件下进行。可根据具体情况采取不同的方法进行试验研究。

注：中间测量条件是在重复性和再现性之间的测量条件，是以时间、操作员、校准、设备 4 因素中任意 1~3 项组合变化的条件。（GB/T 22553-2023^[1]）

8.2.2 储存和处理条件的设计

8.2.2.1 长期稳定性：需研究预期的储存条件、包装方式、有效期内的稳定性，一般研究时间应在 12 个月以上，采用先密后疏的原则安排时间间隔，根据材料物理化学特性，可适当调整稳定性研究的时间间隔，要求有 4~6 个取样时间点；

8.2.2.2 运输稳定性：需研究极端的运输条件、运输时间内的稳定性，一般需考虑温度、湿度等极端条件的影响，研究时间应至少与标准样品运输允许时间相同，不少于 1 周，要求 3~5 个取样时间点；

8.2.2.3 开封稳定性：需考虑样品每次的使用量及预期使用时间，确定研究的时间，不少于 3 个取样时间点。

8.2.3 样品单元的选择

应从分装成最小包装单元的样品中随机抽取，抽取的样品单元的分布对于总体样品应有足够的代表性。在每个时间点，应不少于 2 个独立单元。

8.2.4 特性量的选择

同一标准样品中不同特性量的稳定性也是有差别的，当标准样品有多个特性量时，原则上，应对所有特性量进行稳定性研究；当难以对所有特性进行稳定性研究时，应根据待测特性浓度范围及特性的相关性，选择那些易变的和有代表性的特性量进行稳定性研究。

8.2.5 测量程序的选择

应选择不低于定值方法的精密度和准确度的测量方法进行稳定性研究，并注意保持与定值时操作及实验条件的一致。长期稳定性一般采用经典、实时研究方法，要求具有良好中间精密度的测量程序；运输稳定性推荐采用同步研究方法，要求具有良好重复性的测量程序。

8.2.6 测量次数

采用选定的测量程序对每个单元样品中确定的特性量至少进行 2 次独立测量。

8.3 稳定性研究结果的评定

稳定性研究的目的是检测样品特性值在储存过程中随时间的变化，也是估计特性值随时间的变化速率。对于仅限于两组条件（如两个时间点）的稳定性研究结果一般采用 t 检验法（见附录 D）进行数据统计；对于特性值在一组储存条件下随时间变化的稳定性研究通常使用线性回归例如趋势分析法（见附录 E）或方差分析法（见附录 B）进行数据统计。

8.4 稳定性研究结果的判断

8.4.1 对于两组条件的稳定性研究，可根据统计检验中的统计量小于临界值判断无显著性差异，样品稳定；反之，两组数据存在显著性差异，样品不稳定。

8.4.2 对于一组稳定性研究数据的评估首先应检查所观测数据是否有趋势性变化，应基于与标准样品特性量相关的不确定度、期望的有效期和在这个时间段内特性值的变化趋势来进行判断。可采用特性值随时间变化曲线来判断是否具有单方向变化趋势。若发现有显著性趋势按 8.6 处理；未发现显著性趋势，可根据采取的统计检验方法，其统计量小于临界值，判断样品稳定；反之，样品不稳定（见附录 B 和附录 E）。

8.5 有效期的确定

一般根据稳定性研究结论确定标准样品的有效期，对于有先验信息的标准样品可参考先验信息确定有效期。

8.6 稳定性研究中发现显著趋势后的措施

8.6.1 对观测到显著变化的特性量不进行定值。

8.6.2 根据模型预测，缩短标准值的有效期，确保特性值的变化技术上不显著。

8.6.3 估计在预期有效期内的预期变化程度，折合成标准不确定度，并在赋值的不确定度中包含预期变化的不确定度。

8.6.4 给出标准值及其不确定度的时间函数，反映其估计趋势及不确定度。

8.6.5 由 8.6.2、8.6.3 和 8.6.4 中的两种或更多种组合。

8.7 稳定性不确定度评定

8.7.1 对于有充分证据表明样品稳定、可不进行稳定性研究的标准样品，稳定性引入的不确定度可忽略。

8.7.2 如果有证据表明，与特性值不确定度相比，如小于 $u_{\text{CRM}}/3$ ，证书有效期内的潜在变化可以忽略不计，并且得到了经验和观测的支持，则稳定性的不确定度可以设置为零或者从标准值不确定度中忽略。

8.7.3 可利用稳定性研究统计结果，例如方差检验的 s_{bb} 和趋势分析的 s_t 计算稳定性引入的不确定度，详见附录 B 和附录 E。

8.8 稳定性监测及有效期延长

8.8.1 标准样品研制结束、发布后，应持续对标准样品进行稳定性监测，监测计划应贯穿标准样品使用寿命。

8.8.2 根据稳定性研究或先验数据确定初始监测点，后续稳定性监测按 8.2 稳定性研究进行。

8.8.3 稳定性监测结果可采用如下方式判断：

$$|x_{\text{CRM}} - x_{\text{mon}}| \leq k \sqrt{u_{\text{CRM}}^2 + u_{\text{mon}}^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

x_{CRM} —— 有证标准样品（CRM）的特性值；

x_{mon} —— 监测值；

u_{CRM} —— 特性值的标准不确定度；

u_{mon} —— 测量不确定度；

k —— 置信概率 95% 时一个适当的包含因子。

若满足上式，那么标准样品是稳定的。必要时，可以根据一系列监测结果，核查趋势，并且得出是否存在趋势的结论。

8.8.4 如果公式(3)中的准则没有满足,或者有证据表明有趋势,则表明标准样品的变化是显著性的,应将该标准样品废止,同时向标准样品主管部门申报,获准后公告用户。

8.8.5 当即将超过有效期限,标准样品的特性值仍未发生单向性的显著性变化时,例如:稳定性监测结果符合公式(3),可适当延长有效期限,申请延长的有效期按首次批准的有效期限,同时向标准样品主管部门申报,获准后公告用户。

9 分析定值

9.1 概述

9.1.1 定值是对标准样品特性值或特性属性的测定,是标准样品研制过程的一部分。均匀性评估合格的样品才能进行分析定值。

9.1.2 定值可以通过在一个或几个实验室采用一种或多种方法实现,基本方式包括:

——多个有能力的实验室采用多种不同原理或统一的准确、可靠的方法,对非操作定义的被测量进行定值;

——多个实验室对操作定义的被测量进行定值;

——一个实验室采用单个参考测量方法;

——根据标准样品制备中所用成分的质量或体积进行定值。

9.2 计量溯源性要求

9.2.1 计量溯源性是测量结果的一种特征。某个特性值测量结果的溯源性包含两部分:即清晰定义被测量的身份以及该被测量的特性值与规定参考标准的溯源性。

9.2.2 测量结果可溯源到国际单位制(SI)单位或更高级的有证标准样品。

9.2.3 定值实验室能力应具有代表性,能力证明可包括:

——实验室认可或资质认定结果;

——同类标准样品定值结果;

——能力验证结果;

——方法确认数据;

——不确定度评定数据。

9.2.4 测量仪器应定期进行检定或校准,测量环境条件应得到充分控制。

9.2.5 研制及协作定值人员应具有相关材料的分析测试专业知识和数据统计知识、熟练的操作技术和经验。

9.2.6 定值方法应得到充分确认。宜采用现行有效的国家/行业标准;当参照执行国家/行业标准或定值范围超出国家/行业标准测定范围时,应进行方法确认;当采用非国家/行业标准时,应提供方法研究报告和确认报告,以及引用方法的验证报告。

9.2.7 定值过程中宜采用有证标准样品作为质控样品,以有效验证定值结果的溯源性。

9.3 多家实验室协作定值

9.3.1 研究设计

9.3.1.1 多家实验室协作定值包括对非操作定义的被测量或由操作定义的被测量进行定值。

——非操作定义的被测量。被测量与某个特定测量程序(方法)无关。如长度、质量、物质的浓度等。

——操作定义的被测量。被测量只有通过相同测量程序(方法)获得的结果才能进行比对。

9.3.1.2 定值前,研制单位应以适当形式向参加定值单位介绍待定值标准样品的制备加工、均匀性评估等情况。并制订委托定值协议,规定分析定值内容、分析操作要求、结果报出形式和时间等。

9.3.1.3 定值实验室数目一般不少于6个，独立定值有效组数应不少于8组，每组至少包括2个独立单元，每个单元至少报出2个独立数据。

9.3.1.4 定值实验室报出的分析数据，其有效数字位数应根据特性值量级、测量方法准确度而确定，并在委托定值协议上约定。

9.3.2 数据评价

9.3.2.1 应采用技术分析和统计结论对数据进行判断。

9.3.2.2 应对各定值组数据的完整性和异常情况进行初步检查，包括遗漏的数据、不正确的重复次数、检测项目的不正确标识和定值单位的误报等。

9.3.2.3 对各独立定值组的数据，核查所有结果是否有技术错误的证据，如使用了不合适的测量程序或预处理程序、不适当校准、不适当的测量条件和不正确的测量单位。

9.3.2.4 对各独立定值组的数据，在技术上或用统计方法进行可疑值的判断。

9.3.2.5 汇总剔除离群值后的原始数据进行正态性检验。可采用夏皮罗-威尔克（Shapiro-Wilk）法检验全部数据的正态性。该方法的计算方法、系数表和临界值表见附录F。当测定次数大于50次时，可采用达戈斯提诺法或其他正态分布检验法。

9.3.2.6 数据服从正态分布或近似正态分布时，应将各组数据的平均值视为单次测定值，构成一组新的数据后，采用格拉布斯（Grubbs）法（附录G）或狄克逊（Dixon）法（附录H）检验，从数理统计上确定可疑值。

9.3.2.7 应采用科克伦（Cochran）法检验各组数据间是否等精度，计算方法及临界值表见附录I。

9.3.2.8 当数据较分散或离群值剔除时，应认真检查测量方法、测定条件、操作过程，直至查明原因。大多数情况下统计检验的结果是合理的，但要注意可能存在的两种极端情况：一是组间数据精密度很好，有可能将离散性并不大的数据作可疑值处理；二是组间数据精密度较差，一些离散性大的数据并不一定能用统计方法检出。此时应作技术分析，结合分析方法的精密度（重复性限 r 、再现性限 R 或允许差等）进行数据剔除处理。

9.3.3 赋值及不确定度评定

9.3.3.1 特性量标准值的确定及其扩展不确定度评定的计算方法见附录J。

9.3.3.2 当各组数据一致且等精度时，计算出算术总平均值和标准不确定度；当各组数据不等精度时，加权计算总平均值和标准不确定度。

9.3.3.3 特性量的标准值不确定度主要来源于三部分：定值过程产生的不确定度、（不）均匀性引起的不确定度和（不）稳定性引起的不确定度，计算模型如式（4）所示。

$$u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{hom}}^2 + u_{\text{s}}^2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$U_{\text{CRM}} = k u_{\text{CRM}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

u_{CRM} ——标准值的标准不确定度；

u_{char} ——定值过程产生的标准不确定度；

u_{hom} ——（不）均匀引起的标准不确定度；

u_{s} ——（不）稳定性引起的标准不确定度；

U_{CRM} ——标准值的扩展不确定度；

k ——由置信概率和自由度决定的包含因子， k 一般在范围2~3。

注：定值过程产生的标准不确定度 u_{char} 包括通过定值数据的标准偏差、测定次数及所要求的置信水平按统计方法计算出的 A 类不确定度，和采用单一测量方法定值时引入的 B 类不确定度。

9.3.4 定值结果的表示

9.3.4.1 定值结果一般表示为：标准值 \pm 扩展不确定度。应指明扩展不确定度的包含因子。

9.3.4.2 扩展不确定度一般保留一位有效数字，最多保留两位，且采用只进不舍的原则。标准值的最后一位与扩展不确定度相应的位数对齐来决定标准值的有效数字位数。

9.3.4.3 某特性值的定值未达到规定要求或不能给出不确定度的确定值时，可作为参考值给出。参考值的表示方式是将数值加上括号。

9.3.4.4 特性值的数值修约按照国家标准 GB/T 8170 的规定执行。

9.4 一个实验室采用单个参考测量方法

9.4.1 在该定值方式中，由一个实验室仅使用一种方法定值，而无需与某个与之高度匹配的标准样品直接比对。由于测量方法和实验室的限制，极大制约了检出未知影响的可能性。因此，这种定值方式所使用的测量方法应能够被充分理解，并可以排除未知影响。

9.4.2 该定值方式下，宜采用同位素稀释质谱法、库仑法、重量法、滴定法、凝固点下降法等基准测量方法。由权威机构认定的参考方法应在技术上满足以下要求：

- 被测量有清晰、严谨的定义；
- 测定过程清晰明了，所有步骤都有可靠的理论依据，相对于预期用途，系统误差可以忽略；
- 测定模型可完全由测定等式描述，各输入量均可由 SI 单位表示；
- 测定等式中不引入经验方法得到的因子，如回收率等；
- 被测量和包含在测定等式中的输入量间没有相关性影响；
- 包含在测定等式中的常数已知并具有较小的不确定度，并也能够以 SI 单位表示；
- 可基于测定等式，列出以 SI 单位表示的、确切的不确定度分量；
- 相对于其预期用途，特性值不确定度水平应足够小。

上述要求的建立宜通过验证，如第三方评估、适当确认研究、基于 ISO/IEC 17025^[2]的测量不确定度评定、通过与其他实验室比对的能力确认、能力验证等。

9.4.3 应由两个或两个以上实验人员独立进行操作，并尽可能使用不同的实验装置。每个实验人员提供至少 6 个独立数据。

9.4.4 除采用定值方法外，建议采用另一方法开展确认测定，证明没有过失误差。确认测量方法得到的测量结果通常具有更高的不确定度，因此无需与参考测量方法得到的测量结果合并。如果不同方法得到的结果一致，则不存在过失误差；如果结果不一致，应确认原因并纠正测定结果。

9.4.5 赋值及不确定度评定和定值结果的表示见 9.3.3 和 9.3.4。

10 包装及运输贮存

10.1 包装

10.1.1 包装要求

10.1.1.1 常规包装应在清洁干燥的场所进行，环境温度应不高于 30℃，相对湿度应不大于 60%。

10.1.1.2 标准样品在装盒前，必要时应进行防锈处理或采取抽真空、充惰性气体的包装技术处理。

10.1.1.3 封口方式可采用收缩封口等封装方式。

10.1.1.4 危险性标准样品的包装还应符合 GB/T 15000.6 的规定。

10.1.2 包装材料

10.1.2.1 粒状、屑状、粉状标准样品的包装材料应符合表 1 的规定。

表 1 粒状、屑状、粉状标准样品的包装材料

类别	名称	要求
内包装容器	玻璃瓶	a) 应选用单一习惯色大口玻璃瓶。 b) 规格应适应内装量, 一般为 10g, 20g, 50g, 100g 等。
	塑料瓶(袋)	a) 应选用单一的习惯色。 b) 应具有一定的抗压、抗冲击能力。 c) 瓶盖配合应合适, 松紧适度。
外包装容器	硬塑料盒、纸盒、木盒	a) 应选用单一的习惯色。 b) 应具有一定的抗压、抗冲击能力。 c) 尺寸应与内包装容器匹配, 且应给证书留出适当空隙。 d) 瓶盖配合应合适, 松紧适度。
辅助包装材料	瓶塞、瓶盖、内衬、	a) 瓶塞宜采用锥形塞盖连体式或塞按式塑料瓶塞。 b) 瓶盖上的螺纹应与瓶口处的螺纹紧密配合。 c) 必要时, 应在瓶内填入适量内衬, 以防样品振动损坏瓶壁。内衬材料应清洁、干燥, 且不与内装物发生化学反应。

10.1.2.2 块状(或棒状)标准样品的包装材料可用木制盒、硬质塑料盒或能保证强度的其他材质的盒子, 盒内应有隔档。盒子壁厚应能保证相对内装样块具有足够的强度。整个盒子的包装应装有填充料以保证在盖上盒盖摇动时, 内部样块不晃动。

10.1.2.3 块状(或棒状)标准样品的包装材料应具有足够的抗压、抗冲击性能, 且与内包装样块不发生物理化学反应。盒上的锁扣应配合紧密、牢固。

10.2 运输、贮存

10.2.1 包装件应符合运输部门的有关规定, 且能安全到达目的地。

10.2.2 包装件应有避免曝晒和雨淋、远离热源、防止碰撞及小心轻放等标志或字样。

10.2.3 包装件上应写明收发货单位、地址、件数、内装数量及毛重。

10.2.4 标准样品应贮存在清洁干燥的库房里并建立台账, 履行出入库手续。库房相对湿度一般不大于 75%, 温度一般不高于 35℃。特殊标准样品的贮存条件应在标准样品证书上说明。

10.2.5 危险性标准样品的运输及贮存还应符合 GB 15000.6 的规定。

11 溶液标准样品

11.1 溶液标准样品的研制技术路线

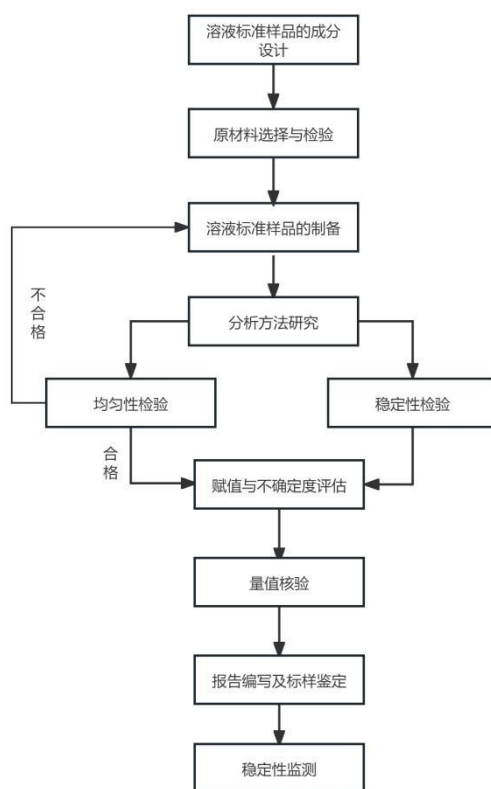


图 7 溶液标准样品研制技术路线图

11.2 溶液标准样品的原材料

11.2.1 基本要求

11.2.1.1 制备无机溶液标准样品的纯度物质主要包含纯金属、氧化物、盐类和无机酸，应根据预期用途选择，易获得且属性得到验证。必要时，应对纯度物质进行清洗、烘干、灼烧、表面处理、纯化或均匀化等。

11.2.1.2 应尽量选择质量稳定的纯度物质为原材料，以保证后续生产的连续性。原材料应采用合适的包装，如抽真空、密封、充惰气保护等，必要时，采用有效的隔离措施。对于有毒有害的纯度物质，存放时应有安全保障措施。

11.2.1.3 当纯度物质为非有证国家标准物质/标准样品时，应进行定性分析、杂质分析、纯度验证及不确定度评定。

11.2.1.4 当纯度物质为有证国家标准物质/标准样品时，其纯度验证可以简化，简化的程度取决于该 CRM 证书或定值报告所提供的信息。

11.2.2 纯度物质的纯度定值要求

11.2.2.1 纯度物质的纯度定值可采用主量测定法或质量平衡法（杂质扣除法）。

11.2.2.2 当仅采用主含量测试确定纯度时，应优先选择库仑法、重量法、滴定法、量热法（凝固点降低法）等经典方法。采用“两人八平行”对纯度物质进行定值，以总平均值作为纯度物质的纯度，必要时，辅以杂质测试消除相应干扰。纯度物质的不确定度应考虑定值数据引入的 A 类不确定度和测

量方法引入的 B 类不确定度。

11.2.2.3 当采用杂质扣除法进行纯度定值时，研究可能存在的杂质（考虑从氢到铀共 91 种元素），选择合理的测试方法先进行半定量测试。对于影响纯度的杂质元素应进行定量测试，且宜采用两种或两种以上不同原理的独立测量程序进行测量。按照方法合理评定各杂质含量的不确定度。对于低于检出限的杂质，宜根据方法的测定下限评定其含量值和不确定度。当氧化物、盐类和无机酸为纯度物质时，宜考虑主成分和杂质的存在形态。

纯度计算公式为：

$$y = 1 - \sum \omega_i \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

y — 纯度物质的质量分数，%；

ω_i — 杂质元素的质量分数，%。

假设各杂质质量分数的测量是相互独立的，则纯度物质纯度相关的合成不确定度的计算公式为：

$$u_{\text{char}} = \sqrt{\sum u^2(\omega_i)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

u_{char} — 纯度物质纯度相关的合成不确定度；

$u(\omega_i)$ — 杂质元素的质量分数引入的不确定度。

11.2.2.4 应优先选择国家标准、行业标准或国际标准进行纯度物质的纯度定值，当待测量值超出规定的测试范围，应重新对超出的范围进行检出限、精密度和正确度等确认。

11.2.2.5 当国家标准、行业标准或国际标准无法满足纯度物质的纯度定值时，应自行开发研究方法。方法研究包括但不限于方法的选择、检出限、定量限、线性、精密度、正确度和溯源性等，应根据方法的预期用途及方法的成熟度进行选择。

11.2.2.6 对于单一特性溶液标准样品，应确保杂质元素对特性量值无影响，必要时，在证书中注明影响纯度的杂质元素及含量。

11.2.2.7 对于多特性溶液标准样品，应考察各特性间的相互干扰，如果特性间有信号值叠加或抑制的情况，应采取适当的措施确保量值的准确性。

11.2.3 介质的要求

11.2.3.1 介质是溶液标准样品中一定配比的溶剂基质，主要为纯水、硝酸、盐酸、氢氟酸、硫酸和氢氧化钠等。应选择合适的介质及配比，使特性量在介质中不形成沉淀或挥发性物质，确保特性量值的稳定性。

11.2.3.2 应对相同配比介质中的杂质含量进行评估，确保介质中特性量与相关杂质的含量足够小，对特性量值的影响可忽略不计。必要时，对介质进行纯化。

11.2.3.3 应对相同配比介质下内包装瓶的渗透失水、吸附、溶出及是否与标准溶液发生反应等方面进行试验，确保有效期内内包装瓶引入的杂质含量对特性量值无影响。

11.3 溶液标准样品的制备

11.3.1 溶液标准样品制备前，原材料应经过表面处理、干燥或灼烧等前处理工序，包装材料应根据试验结果与特性量值，进行清洗干燥或免洗说明。

11.3.2 无机溶液标准样品主要采用称量-容量法、称量法和容量法进行配制。

11.3.3 对于多特性混合溶液标准样品，如果原材料中杂质特性与目标特性相同，应根据原材料中杂质测试结果评估杂质特性量对目标特性量的影响，采取必要措施保证量值的准确性，如忽略、参与称

样量计算或引入不确定度分量。

11.3.4 对于多特性混合溶液标准样品，应采用适当的方法验证或从相关文献获得特性与介质、特性与特性间不发生反应的信息，确保各特性量值的准确性。

11.3.5 制备完成后，应对溶液标准样品进行初检，初检合格后方可进行下一步工序。

11.4 溶液标准样品的分装

11.4.1 溶液标准样品的分装量一般不超过塑料包装瓶容积的 5/6 或玻璃包装瓶容积的 4/5。

11.4.2 分装时，根据溶液标准样品的自身特性提供适宜的环境条件和安全措施，如洁净度、温度、湿度、避光、充惰性气体保护和灭菌等，并在短时间内完成。必要时，应为分装人员提供配套的保护措施。

11.4.3 应验证分装前后特性量值的变化，尤其是采用安瓿瓶熔封性质不稳定或易挥发的溶液标准样品。必要时，计算分装引入的不确定度分量。

11.4.4 通常，应按照分装顺序对溶液标准样品进行编号，便于后续抽样。

11.5 溶液标准样品的均匀性评估

11.5.1 溶液标准样品因采取适当措施容易实现均匀化，一般不需要考虑最小取样量，如有需要可参照 GB/T 15000.3-2023 中 7.9.3 评估最小取样量的相关要求进行评估。

11.5.2 大多数情况下，溶液标准样品宜选择分层随机抽样，抽取的单元数为 11~15 个，采用单因素方差法进行均匀性数据分析。

11.5.3 应考察所有特性的均匀性。

11.5.4 溶液标准样品均匀性研究测量程序的选择原则见 7.2.3，均匀性研究设计一般采用单轮测量。

11.5.5 溶液标准样品均匀性研究的方法研究包括但不限于方法的选择、检出限、定量限、线性、精密度、正确度和溯源性等。对于多特性溶液标准样品，应考察各特性间的相互干扰，如果特性间有信号值叠加或抑制的情况，应采取适当的措施确保量值的准确性。

11.5.6 测量过程中，当使用的分析方法为相对法时，应使用不确定度水平不低于待测量不确定度水平的 CRM 为标准，确保量值的计量溯源性。

11.6 溶液标准样品的稳定性评估、监测与有效期

11.6.1 溶液标准样品的稳定性评估需要策划稳定性研究来评估，主要包含长期稳定性研究和短期稳定性研究。对于性质不稳定的溶液标准样品应做一次性使用的要求，对于可多次重复使用的溶液标准样品应对开瓶后稳定性进行研究。

11.6.2 应考察所有特性的稳定性。

11.6.3 溶液标准样品稳定性研究测量程序的选择原则见 8.2.5。

11.6.4 溶液标准样品稳定性研究的方法研究包括但不限于方法的选择、检出限、定量限、线性、精密度、正确度和溯源性等。对于多特性溶液标准样品，应考察各特性间的相互干扰，如果特性间有信号值叠加或抑制的情况，应采取适当的措施确保量值的准确性。

11.6.5 测量过程中，当使用的分析方法为相对法时，应使用不确定度水平不低于待测量不确定度水平的 CRM 为标准，确保量值的计量溯源性。

11.6.6 对于溶液标准样品的稳定性已知条件较少的情况，可开展多个保存条件下的长期稳定性研究。

溶液标准样品的长期稳定性研究一般采用经典稳定性研究方案。研究时长宜为 12 个月及以上。在有效期内，采用先密后疏的原则，选取至少 5 个时间点，每个时间点随机选取 2~5 个单元，每个单元测试次数不少于 2 次，以线性回归法进行统计分析。

11.6.7 溶液标准样品的短期稳定性研究通常考察极端温度（如高温 60℃，低温 -20℃）对溶液标准样品特性量值的影响。

一般采用同步稳定性研究方案，选取 3~5 个时间点，每个时间点随机选取 2~5 个单元，每个单元至少测试 2 次，以线性回归法进行统计分析。

短期稳定性考察周期应至少包含 CRM 的运输时长。如果在国内运输，一般周期为 7 天~15 天。

11.6.8 对重复使用的溶液标准样品开展开瓶后稳定性研究时，宜考察对量值可能有影响的剩余量使用完的时间。比较开瓶后至使用完的总时间、对量值可能有影响的剩余量使用完的时间和有效期，以最先到达的时间作为开瓶后的使用时间，并在证书中标明。

11.6.9 当研制过程结束后，还应对溶液标准样品进行稳定性监测。开展持续性稳定性监测，可以确保溶液标准样品量值在有效期内的准确性，并在发生变化时及时通知客户。稳定性监测方案可参照长期稳定性研究。

11.6.10 溶液标准样品的有效期可通过长期稳定性研究得到。在考察时间内，特性量值经线性回归法分析无显著性趋势且在目标不确定度范围内，此考察时间可作为溶液标准样品的有效期。

11.7 溶液标准样品的赋值和不确定度评定

11.7.1 采用配制值为标准值是溶液标准样品最常用的一种标准值的表示方式。适用于以 CRM 或经准确定值的纯物质为原材料配制的溶液标准样品。

11.7.2 溶液标准样品的不确定度主要包含定值引入的不确定度 u_{char} 、均匀性引入的不确定度 u_{hom} 及稳定性引入的不确定度 u_{s} 。通常采用 GUM 法进行评定。

11.7.3 以配制值为标准值引入的定值不确定度主要需要考虑原材料纯度、天平、容量器具、温度、体积和原子质量等引入的不确定度。必要时，增加分装引入的不确定度。

11.7.4 均匀性引入的不确定度 u_{hom} 计算见附录 L.2。

11.7.5 稳定性引入的不确定度包括长期稳定性和短期稳定性。考察短期稳定性时，应均评定各条件下的不确定度，选取不确定度中的较大者，必要时将所有不确定度均计入短期稳定性分量。长期稳定性和短期稳定性引入的不确定度计算见附录 L.3。

11.8 溶液标准样品的量值核验

11.8.1 定值后，应对溶液标准样品特性量值进行验证，以考察溶液标准样品的可靠程度。

11.8.2 溶液标准样品一般选用不低于待测样品不确定度水平的相似 CRM 进行量值比对。

11.9 溶液标准样品的溯源性描述

11.9.1 应评定整个研制过程中各环节的不确定度，建立一条完整的溯源比较链，使溶液标准样品可溯源至 SI 计量单位、国家计量单位、CRM 或特定的测量程序等。

11.9.2 使用的天平、量器具和测量设备均经过检定或校准且在有效期内，使用的测量程序优先选择国家标准、行业标准和国际标准，自主开发的测量程序应经过确认。

11.9.3 研制过程中原材料测试、均匀性研究、稳定性研究和量值核验若为相对分析方法时，应使用不确定度水平相当的 CRM 为测量标准。

11.10 溶液标准样品的结果表达

11.10.1 溶液标准样品的结果表达应至少包括 CRM 的名称、特性量、介质及浓度、标准值、不确定度、包含因子等主要信息。

11.10.2 对于多特性溶液标准样品，当所有特性量为同一类时，扩展不确定度可取最大值作为所有特性值的不确定度，也可以分段给出不确定度；当特性量为不同类时，应分别给出标准值和扩展不确定度。

11.11 溶液标准样品的包装、运输及贮存

- 11.11.1 溶液标准样品的包装材料一般包括内包装材料、外包装材料和辅助材料。
- 11.11.2 外包装一般采用一次性封口，必要时，增加防伪标识。
- 11.11.3 内包装瓶宜选择密闭性好、本底值低、能够保证特性量值稳定的材质，主要有塑料瓶和玻璃瓶。
- 11.11.4 应考虑运输过程中温度、震动等方面的影响，选择合适的外包装材料和辅助包装材料。必要时增加冰袋、保温材料或抗冲击材料。
- 11.11.5 应根据短期稳定性的评估结果确定运输条件，必要时增加干冰、冰袋、保温材料或抗冲击材料。
- 11.11.6 溶液标准样品的贮存条件与量值的稳定性密切相关，因此应根据溶液标准样品证书中规定的条件贮存溶液标准样品。对于有特殊贮存要求的，如冷藏、避光和开封后的保存，应严格遵守。应注意，低温贮存条件可能会引起沉降、析出或吸附现象，并不适合所有溶液标准样品长期贮存。
- 11.11.7 危险性溶液标准样品的包装、运输及贮存还应符合 GB/T 15000.6 的规定。

12 标签及证书

12.1 标签

- 12.1.1 标准样品的标签应牢固粘贴在容器壁上。标签大小应根据包装容器大小确定。
- 12.1.2 标签应标明发布编号、中文名称、研制单位、定值日期、有效期、净重、健康和安全警示及其它有用信息等内容。
- 12.1.3 粉、屑、粒状标准样品应在内、外容器上附有标签。外标签的位置应保证打开包装后，标签上所有的文字信息不被破坏。
- 12.1.4 国家标准样品实施“一物一码一证”，标签上应包含标识码，方便用户单位获得国家标准样品电子证书。
- 12.1.5 标签应具有一定的耐久性，能在标准样品使用期间保持清晰可读。

12.2 证书

- 12.2.1 标准样品证书是介绍标准样品的技术文件，也是研制单位向用户提供的质量保证书，应作为随行文件提供给用户。
- 12.2.2 有色金属国家（行业）标准样品证书的封面格式和内容应符合附录 M 的规定。
- 12.2.3 有色金属国家标准样品电子证书可通过 PC 端 <https://gsb-zs.china-cas.org> 或微信端“中国标准化协会”进行查询。
- 12.2.4 标准样品证书应包含如下内容：
- 标准样品中英文名称；
 - 标准样品编号及有效期；
 - 标准样品的一般描述及制备方法；
 - 标准样品的均匀性评估和稳定性评估以及最小称样量；
 - 标准样品的定值方法；
 - 标准样品计量溯源性描述；
 - 标准样品特性值及对应的不确定度；
 - 标准样品研制单位及定值单位的联系方式；
 - 标准样品的预期用途及使用说明；
 - 标准样品存储条件；
 - 标准样品安全警示（必要时）。

附录 A
(资料性)
随机数表

随机数表见表 A.1。

表 A.1 随机数表

03	47	43	73	86	36	96	47	36	61	46	98	63	71	62	33	26	16	80	45	60	11	14	10	95
97	74	24	67	62	42	81	14	57	20	42	53	32	37	32	27	07	36	07	51	24	51	79	39	73
16	76	62	27	66	56	50	26	71	07	32	90	79	78	53	13	55	38	58	59	83	97	54	14	10
12	56	85	99	26	96	96	68	27	31	05	03	72	93	15	57	12	10	14	21	83	26	49	81	76
55	59	56	35	64	38	54	82	46	22	31	62	43	09	90	06	18	44	32	53	23	83	01	30	30
16	22	77	94	39	49	54	43	54	82	17	37	93	23	78	87	35	20	96	43	84	26	34	91	64
84	42	17	53	31	57	24	55	06	88	77	04	74	47	67	21	76	33	50	25	83	92	12	06	76
63	01	63	78	59	16	95	55	67	19	98	10	50	71	75	12	86	73	58	07	44	39	52	38	79
33	21	12	34	29	78	64	56	07	82	52	42	07	44	38	15	51	00	13	42	99	66	02	79	54
57	60	86	32	44	09	47	27	96	54	49	17	46	09	62	90	52	34	77	27	08	02	73	43	28
18	18	07	92	45	44	17	16	58	09	79	83	86	19	62	06	76	50	03	10	55	23	64	05	05
26	62	38	97	75	84	16	07	44	99	83	11	46	32	24	20	14	85	88	45	10	93	72	88	71
23	42	40	64	74	82	97	77	77	81	07	45	32	14	08	32	98	94	07	72	93	85	79	10	75
52	36	28	19	95	50	92	26	11	97	00	56	76	31	38	80	22	02	53	53	86	60	42	04	53
37	85	94	35	12	83	39	50	08	30	42	34	07	96	88	54	42	06	87	98	35	85	29	48	39
70	29	17	12	13	40	33	20	38	26	13	89	51	03	74	17	76	37	13	04	07	74	21	19	30
56	62	18	37	35	96	83	50	87	75	97	12	25	93	47	70	33	24	03	54	97	77	46	44	80
99	49	57	22	77	88	42	95	45	72	16	64	36	16	00	04	43	18	66	79	94	77	24	21	90
16	08	15	04	72	33	27	14	34	09	45	59	34	63	49	12	72	07	34	45	99	27	72	95	14
31	16	93	32	43	50	27	89	87	19	20	15	37	00	49	52	85	66	60	44	38	68	88	11	80
68	34	30	13	70	55	74	30	77	40	44	22	78	84	26	04	36	46	09	52	68	07	97	06	57
74	57	25	65	76	59	29	97	68	60	71	91	38	67	54	13	58	18	24	76	15	54	55	95	52
27	42	37	86	53	48	55	90	65	72	96	57	69	36	10	96	46	92	42	45	97	60	49	04	91
00	39	63	29	61	66	37	32	20	30	77	34	57	03	29	10	45	65	04	26	11	04	96	67	24
29	94	98	94	24	68	49	69	10	82	53	75	91	93	30	34	25	20	57	27	40	48	73	51	92
16	90	82	66	59	83	62	64	11	12	67	19	00	71	74	60	47	21	29	68	02	02	37	03	31
11	27	94	75	06	06	09	19	74	66	02	94	37	34	02	76	70	90	30	86	38	45	94	30	33
35	24	10	16	20	33	32	51	26	38	79	78	45	04	91	16	92	53	56	16	02	75	50	95	98
38	23	16	86	38	42	38	97	01	50	87	75	66	81	41	40	01	74	91	62	48	51	84	08	32
31	96	25	91	47	96	44	33	49	13	34	86	32	53	91	00	52	43	48	85	27	55	26	39	62

表 A.1 (续)

66	67	40	67	14	64	05	71	95	86	11	05	65	09	68	76	33	20	37	90	57	16	00	11	66
14	90	84	45	11	75	73	88	05	90	52	27	41	14	86	22	98	12	22	08	07	52	74	95	80
68	05	51	18	00	33	96	02	75	19	07	60	62	93	55	59	33	82	43	90	49	37	38	44	59
20	46	78	73	90	97	51	40	14	02	04	02	33	31	03	39	54	16	49	36	47	95	93	13	30
64	19	58	97	79	15	06	15	93	20	01	90	10	75	06	40	78	78	89	62	02	67	74	17	33
05	26	93	70	60	22	35	85	15	13	92	03	51	59	77	59	56	78	06	83	52	91	05	70	74
07	97	10	88	23	09	98	42	99	64	61	71	62	99	15	06	51	29	16	93	58	05	77	09	51
68	71	86	85	85	54	87	66	47	54	73	32	08	11	12	44	95	92	63	16	29	56	24	29	48
26	99	61	65	53	58	37	78	80	70	42	10	50	67	42	32	17	55	85	74	94	44	67	16	94
14	65	52	68	75	87	59	36	22	41	26	78	63	06	55	13	08	27	01	50	15	29	39	39	43
17	53	77	58	71	71	41	61	58	72	12	41	94	96	26	44	95	27	36	99	02	96	74	30	83
90	26	59	21	19	23	52	23	33	12	96	93	02	18	39	07	02	18	36	07	25	99	32	70	23
41	23	52	55	99	31	04	49	69	96	10	47	48	45	88	13	41	43	89	20	97	17	14	49	17
60	20	50	81	69	31	99	73	68	68	35	81	33	03	76	24	30	12	48	60	18	99	10	72	34
91	25	38	05	90	94	58	28	41	36	45	37	59	03	09	90	35	57	29	12	82	62	54	65	60
34	50	57	74	37	98	80	33	00	91	09	77	93	19	82	74	94	80	04	04	45	07	31	66	49
85	22	04	39	43	73	81	53	94	79	33	62	46	36	28	08	31	54	46	31	53	94	13	38	47
09	79	13	77	48	73	82	97	22	21	05	03	27	24	83	72	89	44	05	60	35	80	39	94	88
88	75	80	18	14	22	95	75	42	49	39	32	82	22	49	02	43	07	70	37	16	04	61	67	87
90	96	23	70	00	39	00	03	06	90	55	85	78	38	36	94	37	30	69	32	90	89	00	76	33
25	19	64	82	84	62	74	29	92	24	61	03	91	22	48	64	94	63	15	07	66	85	12	00	27
23	02	41	46	04	44	31	52	43	07	44	06	03	09	34	19	83	94	62	94	48	28	01	51	92
55	85	66	96	28	28	30	62	58	83	65	68	62	42	45	13	08	60	46	28	95	68	45	52	43
68	45	19	69	59	35	14	82	56	80	22	06	52	26	39	59	78	98	76	14	36	09	03	01	86
69	31	46	29	85	18	88	26	95	54	01	02	14	03	05	48	00	26	43	85	33	93	81	45	95
37	31	61	28	98	94	61	47	08	10	67	80	84	41	26	88	84	59	69	14	77	32	82	81	89
66	42	19	24	94	13	13	38	69	96	76	69	76	24	13	43	83	10	13	24	18	32	84	85	04
33	65	78	12	35	91	59	11	38	44	23	31	48	75	74	05	30	08	46	32	90	04	93	56	16
76	32	06	19	35	22	95	30	19	29	57	74	43	20	90	20	25	36	70	69	38	32	11	01	01
43	33	42	02	59	20	39	84	95	61	58	22	04	02	99	99	78	78	83	82	43	67	16	38	95
28	31	93	43	94	87	73	19	38	47	54	36	90	98	10	83	43	32	26	26	22	00	90	59	22
97	19	21	63	34	69	33	17	03	02	11	15	50	46	08	42	69	60	17	42	14	68	61	14	48
82	80	37	14	20	56	39	59	89	63	33	90	38	44	50	78	22	87	10	88	06	58	87	39	67
03	68	08	13	60	64	13	09	37	11	86	02	57	41	99	31	66	60	65	64	08	03	02	58	97
65	16	58	11	01	98	78	80	63	23	07	37	66	20	56	20	96	06	79	80	33	39	40	49	42

表 A.1 (续)

24	65	58	57	04	18	62	85	28	24	26	45	17	82	76	39	65	01	73	91	50	37	49	38	73
02	72	64	07	75	85	66	48	38	73	75	10	96	59	31	48	78	58	08	88	72	08	54	57	17
79	16	78	63	99	43	61	00	66	42	76	26	71	14	33	33	86	76	71	66	37	85	05	56	07
04	75	14	93	39	68	52	16	83	34	64	09	44	62	58	48	32	72	26	95	32	67	35	49	71
40	64	64	57	60	97	00	12	91	33	22	14	73	01	11	83	97	68	95	65	67	77	80	98	87
06	27	07	34	26	01	52	48	69	57	19	17	53	55	96	02	41	03	89	33	86	85	73	02	32
62	40	03	87	10	96	88	22	46	94	35	56	60	94	20	60	73	04	84	98	96	45	18	47	07
00	98	48	18	97	91	51	63	27	95	74	25	84	03	07	88	29	04	79	84	03	71	13	78	26
50	64	19	18	91	98	55	83	46	09	49	66	41	12	45	41	49	36	83	43	53	75	35	13	39
38	54	52	25	78	01	98	00	89	85	86	12	22	89	25	10	10	71	19	45	88	84	77	00	07
46	86	80	97	78	65	12	64	64	70	58	41	05	49	08	68	68	88	54	00	81	61	61	80	41
90	72	92	93	10	09	12	81	93	63	69	30	02	04	26	92	36	48	69	45	91	99	08	07	65
66	21	41	77	60	99	35	72	61	22	52	40	74	67	29	97	50	71	39	79	57	82	14	88	06
87	05	46	52	76	89	96	34	22	37	27	11	57	04	19	57	93	08	35	69	07	51	19	92	66
46	90	61	03	06	89	85	33	22	80	34	89	12	29	37	44	71	38	40	37	15	49	55	51	08
11	88	53	06	09	81	83	33	98	29	91	27	59	43	09	70	72	51	49	73	35	97	25	83	41
11	05	92	06	97	68	82	34	08	83	25	40	58	40	64	56	42	78	54	06	60	96	96	12	82
33	94	24	20	28	62	42	07	12	63	34	39	02	92	31	80	61	68	44	19	09	92	14	73	49
24	89	74	75	61	61	02	73	36	85	67	28	50	49	85	37	79	95	02	66	73	19	76	28	13
15	19	74	67	23	61	38	93	73	68	76	23	15	58	20	35	36	82	82	59	01	33	48	17	66
05	64	12	70	88	80	58	35	06	88	73	48	27	39	43	43	40	13	35	45	55	10	54	38	50
57	49	36	44	06	74	93	55	39	26	27	70	98	76	68	78	36	26	24	06	43	24	56	40	80
77	82	96	96	97	60	42	17	18	48	16	34	92	19	52	98	84	48	42	92	83	19	06	77	78
24	10	70	06	51	59	62	37	95	42	53	67	14	95	29	84	65	43	07	30	77	54	00	15	42
50	00	07	78	23	49	54	36	85	14	18	50	54	18	82	23	79	80	71	37	60	62	95	40	30
44	37	76	21	96	37	03	08	98	64	90	85	59	43	64	17	79	96	52	35	21	05	22	59	30
90	57	55	17	47	53	26	79	20	38	69	90	58	64	03	33	48	32	91	54	68	44	90	24	25
50	74	64	67	42	95	28	12	73	23	32	54	98	64	94	82	17	18	17	14	55	10	61	64	29
44	04	70	22	02	84	31	64	64	08	52	55	04	24	29	91	95	43	81	14	66	13	18	47	44
32	74	61	64	73	21	46	51	44	77	72	48	92	00	05	83	59	89	65	06	53	76	70	58	78
75	73	51	70	49	12	53	67	51	54	38	10	11	67	73	22	32	61	43	75	31	61	22	21	11
76	18	36	16	34	16	28	25	82	98	64	26	70	54	87	49	48	55	11	39	94	25	20	80	85
00	17	37	71	81	64	21	91	15	82	81	04	14	52	11	39	07	30	60	77	39	18	27	85	68
54	95	57	65	04	12	77	40	20	14	79	86	61	57	50	52	49	41	73	46	05	63	34	92	33
69	99	95	54	63	44	37	33	53	17	38	06	58	57	93	47	10	32	31	28	63	59	40	40	32

附录 B
(资料性)
方差分析法(F 检验法)

随机抽取 m 个试样, 用高精密度测定方法, 在相同实验条件下, 每个试样重复测定 n 次, 测得 m 组等精度测定数据:

$$x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n}, \quad \text{平均值 } \bar{x}_1;$$

$$x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2n}, \quad \text{平均值 } \bar{x}_2;$$

$$\dots, \dots;$$

$$x_{m1}, x_{m2}, \dots, x_{mn}, \quad \text{平均值 } \bar{x}_m;$$

计算总平均值:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{x}_i}{m} \quad \dots \quad (\text{B. 1})$$

计算组间偏差平方和:

$$Q_1 = \sum_{i=1}^m n(\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad \dots \quad (\text{B. 2})$$

式中:

$$Q_1 = M_{\text{between}} \cdot \nu_1$$

计算组内偏差平方和:

$$Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad \dots \quad (\text{B. 3})$$

式中:

$$Q_2 = M_{\text{within}} \cdot \nu_2$$

计算自由度:

$$\nu_1 = m - 1 \quad \dots \quad (\text{B. 4})$$

$$\nu_2 = m(n - 1) \quad \dots \quad (\text{B. 5})$$

计算统计量:

$$F = \frac{Q_1/\nu_1}{Q_2/\nu_2} \quad \dots \quad (\text{B. 6})$$

根据所取显著性水平 α 和自由度 ν_1, ν_2 , 从 F 检验临界值表查得 F_α 。比较 F 和 F_α 进行判断:

1) 若 $F < F_\alpha$, 则认为组内和组间无明显差异, 样品是均匀的。

2) 若 $F \geq F_\alpha$, 则怀疑各组间有系统误差, 即样品间存在一定差异, 若差异在实际可接受范围内, 此时计算不均匀性方差, 并将其计入到特性量标准值扩展不确定度中:

$$u_{bb} = s_{bb} = \sqrt{\frac{M_{between} - M_{within}}{n_0}} \quad \dots\dots\dots (B.7)$$

判断重复性是否欠佳按照以下公式计算:

计算重复性标准差:

$$s_r = \sqrt{M_{within}} \quad \dots\dots\dots (B.8)$$

当 $s_r < u_{bb}$ 时, 表明测量方法重复性不欠佳, 使用 u_{bb} 计算不均匀性引入的不确定度:

当 $s_r > u_{bb}$ 时, 表明测量方法重复性欠佳, 使用 u'_{bb} 计算不均匀性引入的不确定度:

$$u'_{bb} = \sqrt{\frac{M_{within}}{n_0}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{\nu_{M_{within}}}} \quad \dots\dots\dots (B.9)$$

3) 若 $F \gg F_\alpha$, 则认为样品不均匀。

表 B.1 F 检验临界值表 ($\alpha=0.01$)

ν_2	ν_1																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞	
1	405	500	540	563	576	586	593	598	602	606	611	614	617	619	621	622	623	624	625	626	628	629	630	630	631	633	633	635	636	637	
2	98.5	99.2	99.2	99.2	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
3	34.1	30.8	29.5	28.7	28.2	27.9	27.7	27.5	27.3	27.2	27.1	26.9	26.8	26.8	26.7	26.6	26.6	26.6	26.5	26.5	26.5	26.4	26.4	26.4	26.3	26.3	26.2	26.2	26.1	26.1	
4	21.2	18.0	16.7	16.0	15.5	15.2	15.0	14.8	14.7	14.5	14.4	14.2	14.2	14.1	14.0	14.0	13.9	13.9	13.9	13.8	13.8	13.8	13.7	13.7	13.7	13.6	13.6	13.5	13.5	13.5	
5	16.3	13.3	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.89	9.77	9.68	9.61	9.55	9.51	9.47	9.43	9.40	9.38	9.33	9.29	9.26	9.24	9.20	9.16	9.13	9.08	9.04	9.02	
6	13.7	11.0	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.72	7.60	7.52	7.45	7.40	7.35	7.31	7.28	7.25	7.23	7.18	7.14	7.11	7.09	7.06	7.01	6.99	6.93	6.90	6.88	
7	12.2	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.47	6.36	6.27	6.21	6.16	6.11	6.07	6.04	6.02	5.99	5.94	5.91	5.88	5.86	5.82	5.78	5.75	5.70	5.67	5.65	
8	11.3	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.67	5.56	5.48	5.41	5.36	5.32	5.28	5.25	5.22	5.20	5.15	5.12	5.00	5.07	5.03	4.9	4.96	4.91	4.88	4.86	
9	10.6	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.11	5.00	4.92	4.86	4.81	4.77	4.72	4.70	4.67	4.65	4.60	4.57	4.54	4.52	4.48	4.44	4.42	4.36	4.33	4.31	
10	10.0	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.71	4.60	4.52	4.46	4.41	4.36	4.33	4.30	4.27	4.25	4.20	4.17	4.14	4.12	4.08	4.04	4.01	3.96	3.93	3.91	
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40	4.29	4.21	4.15	4.10	4.06	4.02	3.99	3.96	3.94	3.89	3.86	3.83	3.81	3.78	3.73	3.71	3.66	3.62	3.60	
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16	4.05	3.97	3.91	3.86	3.82	3.78	3.75	3.72	3.70	3.65	3.62	3.59	3.57	3.54	3.49	3.47	3.41	3.38	3.36	
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96	3.86	3.78	3.71	3.66	3.62	3.59	3.56	3.53	3.51	3.46	3.43	3.40	3.38	3.34	3.30	3.27	3.22	3.19	3.17	
14	8.86	6.52	5.56	5.04	4.70	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80	3.70	3.62	3.56	3.51	3.46	3.43	3.40	3.37	3.35	3.30	3.27	3.24	3.22	3.18	3.14	3.11	3.06	3.03	3.00	
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.90	3.81	3.67	3.56	3.49	3.42	3.37	3.33	3.29	3.26	3.24	3.21	3.17	3.13	3.10	3.08	3.05	3.00	2.98	2.92	2.89	2.87	
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55	3.45	3.37	3.31	3.26	3.22	3.18	3.15	3.12	3.10	3.05	3.02	2.99	2.97	2.93	2.89	2.86	2.81	2.78	2.75	
17	8.40	6.11	5.19	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46	3.35	3.27	3.21	3.16	3.12	3.08	3.05	3.03	3.00	2.96	2.92	2.89	2.87	2.84	2.79	2.76	2.71	2.68	2.65	
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.02	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37	3.27	3.19	3.13	3.08	3.03	3.00	2.97	2.94	2.92	2.87	2.84	2.81	2.78	2.75	2.70	2.68	2.62	2.59	2.57	
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30	3.19	3.12	3.05	3.00	2.96	2.92	2.89	2.87	2.84	2.80	2.76	2.73	2.71	2.67	2.63	2.60	2.55	2.51	2.49	
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23	3.13	3.05	2.99	2.94	2.90	2.86	2.83	2.80	2.78	2.73	2.70	2.67	2.64	2.61	2.56	2.54	2.48	2.44	2.42	
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17	3.07	2.99	2.93	2.88	2.84	2.80	2.77	2.74	2.72	2.67	2.64	2.61	2.58	2.55	2.50	2.48	2.42	2.38	2.36	
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12	3.02	2.94	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72	2.69	2.67	2.62	2.58	2.55	2.53	2.50	2.45	2.42	2.36	2.33	2.31	
23	7.88	5.66	4.77	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07	2.97	2.89	2.83	2.78	2.74	2.70	2.67	2.64	2.62	2.57	2.54	2.51	2.48	2.45	2.40	2.37	2.32	2.23	2.26	

表 B.1 F 检验临界值表 ($\alpha=0.01$) (续)

v_2	v_1																													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03	2.93	2.85	2.79	2.74	2.70	2.66	2.63	2.60	2.58	2.53	2.49	2.46	2.44	2.40	2.36	2.33	2.27	2.24	2.21
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.86	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99	2.89	2.81	2.75	2.70	2.66	2.62	2.59	2.56	2.54	2.49	2.45	2.42	2.40	2.36	2.32	2.29	2.23	2.19	2.17
26	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18	3.09	2.96	2.86	2.78	2.72	2.66	2.62	2.58	2.55	2.53	2.50	2.45	2.42	2.39	2.36	2.33	2.28	2.25	2.19	2.16	2.13
27	7.68	5.49	4.60	4.11	3.78	3.56	3.39	3.26	3.15	3.06	2.93	2.82	2.75	2.68	2.63	2.59	2.55	2.52	2.49	2.47	2.42	2.38	2.35	2.33	2.29	2.25	2.22	2.16	2.12	2.10
28	7.64	5.45	4.57	4.07	3.75	3.53	3.36	3.23	3.12	3.03	2.90	2.79	2.72	2.65	2.60	2.56	2.52	2.49	2.46	2.44	2.39	2.35	2.32	2.30	2.26	2.22	2.19	2.13	2.09	2.06
29	7.60	5.42	4.54	4.04	3.73	3.50	3.33	3.20	3.09	3.00	2.87	2.77	2.69	2.63	2.57	2.53	2.49	2.46	2.44	2.41	2.36	2.33	2.30	2.27	2.23	2.19	2.16	2.10	2.06	2.03
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.81	2.74	2.66	2.60	2.55	2.51	2.47	2.44	2.41	2.39	2.34	2.30	2.27	2.25	2.21	2.16	2.13	2.07	2.03	2.01
32	7.50	5.34	4.46	3.97	3.65	3.43	3.26	3.13	3.02	2.93	2.80	2.70	2.62	2.55	2.50	2.46	2.42	2.39	2.36	2.34	2.29	2.25	2.22	2.20	2.16	2.11	2.08	2.02	1.98	1.96
34	7.44	5.29	4.42	3.93	3.61	3.39	3.22	3.09	2.98	2.89	2.76	2.66	2.58	2.51	2.46	2.42	2.38	2.35	2.32	2.30	2.25	2.21	2.18	2.16	2.12	2.07	2.04	1.98	1.94	1.91
36	7.40	5.25	4.38	3.89	3.57	3.35	3.18	3.05	2.95	2.86	2.72	2.62	2.54	2.48	2.43	2.38	2.35	2.32	2.29	2.26	2.21	2.17	2.14	2.12	2.08	2.03	2.00	1.94	1.90	1.87
38	7.35	5.21	4.34	3.86	3.54	3.32	3.15	3.02	2.92	2.83	2.69	2.59	2.51	2.45	2.40	2.35	2.32	2.28	2.26	2.23	2.18	2.14	2.11	2.09	2.05	2.00	1.97	1.90	1.86	1.84
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66	2.56	2.48	2.42	2.37	2.33	2.29	2.26	2.23	2.20	2.15	2.11	2.08	2.06	2.02	1.97	1.94	1.87	1.83	1.80
42	7.28	5.15	4.29	3.80	3.49	3.27	3.10	2.97	2.86	2.78	2.64	2.54	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23	2.20	2.18	2.13	2.09	2.06	2.03	1.99	1.94	1.91	1.85	1.80	1.78
44	7.25	5.12	4.26	3.78	3.47	3.24	3.08	2.95	2.84	2.75	2.62	2.52	2.44	2.37	2.32	2.28	2.24	2.21	2.18	2.15	2.10	2.06	2.03	2.01	1.97	1.92	1.89	1.82	1.78	1.75
46	7.22	5.10	4.24	3.76	3.44	3.22	3.06	2.93	2.82	2.73	2.60	2.50	2.42	2.35	2.30	2.26	2.22	2.19	2.16	2.13	2.08	2.04	2.01	1.99	1.95	1.90	1.86	1.80	1.75	1.73
48	7.20	5.08	4.22	3.74	3.43	3.20	3.04	2.91	2.80	2.72	2.58	2.48	2.40	2.33	2.28	2.24	2.20	2.17	2.14	2.12	2.06	2.02	1.99	1.97	1.93	1.83	1.84	1.78	1.73	1.70
50	7.17	5.06	4.20	3.72	3.41	3.19	3.02	2.89	2.79	2.70	2.56	2.46	2.38	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.12	2.10	2.05	2.01	1.97	1.95	1.91	1.86	1.82	1.76	1.71	1.68
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.63	2.50	2.39	2.31	2.25	2.20	2.15	2.12	2.08	2.05	2.03	1.98	1.94	1.90	1.88	1.84	1.78	1.75	1.68	1.63	1.60
80	6.96	4.88	4.04	3.56	3.26	3.04	2.87	2.74	2.64	2.55	2.42	2.31	2.23	2.17	2.12	2.07	2.03	2.00	1.97	1.94	1.89	1.85	1.81	1.79	1.75	1.69	1.66	1.58	1.53	1.49
100	6.90	4.82	3.98	3.51	3.21	2.99	2.82	2.69	2.59	2.50	2.37	2.26	2.19	2.12	2.07	2.02	1.98	1.94	1.92	1.89	1.84	1.80	1.76	1.73	1.69	1.63	1.60	1.52	1.47	1.43
125	6.84	4.78	3.94	3.47	3.17	2.95	2.79	2.66	2.55	2.47	2.33	2.23	2.15	2.08	2.03	1.98	1.94	1.91	1.88	1.85	1.80	1.76	1.72	1.69	1.65	1.59	1.55	1.47	1.41	1.37
150	6.81	4.75	3.92	3.45	3.14	2.92	2.76	2.63	2.53	2.44	2.31	2.20	2.12	2.06	2.00	1.96	1.92	1.88	1.85	1.83	1.77	1.73	1.69	1.66	1.62	1.56	1.52	1.43	1.38	1.33
200	6.76	4.71	3.88	3.41	3.11	2.89	2.73	2.60	2.50	2.41	2.27	2.17	2.09	2.02	1.97	1.93	1.89	1.85	1.82	1.79	1.74	1.69	1.66	1.63	1.58	1.52	1.48	1.39	1.33	1.28

表 B.1 F 检验临界值表 ($\alpha=0.01$) (续)

v_2	v_1																													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞
300	6.72	4.68	3.85	3.38	3.08	2.86	2.70	2.57	2.47	2.38	2.24	2.14	2.06	1.99	1.94	1.89	1.85	1.82	1.79	1.76	1.71	1.66	1.62	1.59	1.55	1.48	1.44	1.35	1.28	1.22
500	6.69	4.65	3.82	3.36	3.05	2.84	2.68	2.55	2.44	2.36	2.22	2.12	2.04	1.97	1.92	1.87	1.83	1.79	1.76	1.74	1.68	1.63	1.60	1.56	1.52	1.45	1.41	1.31	1.23	1.16
1000	6.66	4.63	3.80	3.34	3.04	2.82	2.66	2.53	2.43	2.34	2.20	2.10	2.02	1.95	1.90	1.85	1.81	1.77	1.74	1.72	1.66	1.61	1.57	1.54	1.50	1.43	1.38	1.28	1.19	1.11
∞	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.18	2.08	2.00	1.93	1.88	1.83	1.79	1.76	1.72	1.70	1.64	1.59	1.55	1.52	1.47	1.40	1.36	1.25	1.15	1.00

表 B.2 F 检验临界值表 ($\alpha=0.05$)

v_2	v_1																													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	245	246	247	248	249	249	249	250	250	251	251	251	252	252	252	253	254	254	254
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
3	10.1	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	8.55	8.64	8.63	8.62	8.62	8.60	8.59	8.59	8.58	8.57	8.56	8.55	8.54	8.53	8.53
4	7.71	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	5.79	5.77	5.76	5.75	5.75	5.73	5.72	5.71	5.70	5.69	5.67	5.66	5.65	5.64	5.63
5	6.61	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	4.54	4.53	4.52	4.50	4.50	4.48	4.46	4.45	4.44	4.43	4.41	4.41	4.39	4.37	4.37
6	5.99	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	3.86	3.84	3.83	3.82	3.81	3.79	3.77	3.76	3.75	3.74	3.72	3.71	3.69	3.68	3.67
7	5.59	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	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	3.36	3.34	3.33	3.32	3.30	3.29	3.27	3.25	3.24	3.23
8	5.32	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	3.13	3.12	3.10	3.09	3.08	3.06	3.04	3.03	3.02	3.01	2.99	2.97	2.95	2.94	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.03	2.99	2.96	2.94	2.92	2.90	2.89	2.87	2.86	2.84	2.83	2.81	2.80	2.79	2.77	2.76	2.73	2.72	2.71
10	4.96	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	2.75	2.74	2.72	2.71	2.70	2.68	2.66	2.65	2.64	2.62	2.60	2.59	2.56	2.55	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.74	2.70	2.67	2.65	2.63	2.61	2.59	2.58	2.57	2.55	2.53	2.52	2.51	2.49	2.47	2.46	2.43	2.42	2.40
12	4.75	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	2.52	2.51	2.49	2.48	2.47	2.44	2.43	2.41	2.40	2.38	2.36	2.35	2.32	2.31	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.55	2.51	2.48	2.46	2.44	2.42	2.41	2.39	2.38	2.36	2.34	2.33	2.31	2.30	2.27	2.26	2.23	2.22	2.21
14	4.60	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	2.37	2.35	2.33	2.32	2.31	2.28	2.27	2.25	2.24	2.22	2.20	2.19	2.16	2.14	2.13

表 B.2 F 检验临界值表 ($\alpha=0.05$) (续)

v_2	v_1																													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.98	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.42	2.35	2.30	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.25	2.22	2.20	2.19	2.18	2.16	2.14	2.12	2.10	2.08	2.07
16	4.49	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	2.25	2.24	2.22	2.21	2.19	2.17	2.15	2.14	2.12	2.11	2.08	2.07	2.04	2.02	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.33	2.29	2.26	2.23	2.21	2.19	2.17	2.16	2.15	2.12	2.10	2.09	2.08	2.06	2.03	2.02	1.99	1.97	1.96
18	4.41	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	2.17	2.15	2.13	2.12	2.11	2.08	2.06	2.05	2.04	2.02	1.99	1.98	1.95	1.93	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.26	2.21	2.18	2.16	2.13	2.11	2.10	2.08	2.07	2.05	2.03	2.01	2.00	1.98	1.96	1.94	1.91	1.89	1.88
20	4.35	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	2.10	2.08	2.07	2.05	2.04	2.01	1.99	1.98	1.97	1.95	1.92	1.91	1.88	1.86	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.20	2.16	2.12	2.10	2.07	2.05	2.04	2.02	2.01	1.98	1.96	1.95	1.94	1.92	1.89	1.88	1.84	1.82	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.17	2.13	2.10	2.07	2.05	2.03	2.01	2.00	1.98	1.96	1.94	1.92	1.91	1.89	1.86	1.85	1.82	1.80	1.78
23	1.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.15	2.11	2.07	2.05	2.02	2.00	1.99	1.97	1.96	1.93	1.91	1.90	1.88	1.86	1.84	1.82	1.79	1.77	1.76
24	1.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.13	2.09	2.05	2.03	2.00	1.98	1.97	1.95	1.94	1.91	1.89	1.88	1.86	1.84	1.82	1.80	1.77	1.75	1.73
25	4.24	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	1.98	1.96	1.95	1.93	1.92	1.89	1.87	1.86	1.84	1.82	1.80	1.78	1.75	1.73	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.09	2.05	2.02	1.99	1.97	1.95	1.93	1.91	1.90	1.87	1.85	1.84	1.82	1.80	1.78	1.76	1.73	1.71	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.08	2.04	2.00	1.97	1.95	1.93	1.91	1.90	1.88	1.86	1.84	1.82	1.81	1.79	1.76	1.74	1.71	1.69	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.06	2.02	1.99	1.96	1.93	1.91	1.90	1.88	1.87	1.84	1.82	1.80	1.79	1.77	1.74	1.73	1.69	1.67	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.05	2.01	1.97	1.94	1.92	1.90	1.88	1.87	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.67	1.65	1.64
30	4.17	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	1.91	1.89	1.87	1.85	1.84	1.81	1.79	1.77	1.76	1.74	1.71	1.70	1.66	1.64	1.62
32	4.15	3.29	2.90	2.67	2.51	2.40	2.31	2.24	2.19	2.14	2.07	2.01	1.97	1.94	1.91	1.88	1.86	1.85	1.83	1.82	1.79	1.77	1.75	1.74	1.71	1.69	1.67	1.63	1.61	1.59
34	4.13	3.28	2.88	2.65	2.49	2.38	2.29	2.23	2.17	2.12	2.05	1.99	1.95	1.92	1.89	1.86	1.84	1.82	1.80	1.80	1.77	1.75	1.73	1.71	1.69	1.66	1.65	1.61	1.59	1.57
36	4.11	3.26	2.87	2.63	2.48	2.36	2.28	2.21	2.15	2.11	2.03	1.98	1.93	1.90	1.87	1.85	1.82	1.81	1.79	1.78	1.75	1.73	1.71	1.69	1.67	1.64	1.62	1.59	1.56	1.55
38	4.10	3.24	2.85	2.62	2.46	2.35	2.26	2.19	2.14	2.09	2.02	1.96	1.92	1.88	1.85	1.83	1.81	1.79	1.77	1.76	1.73	1.71	1.69	1.68	1.65	1.62	1.61	1.57	1.54	1.53
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.95	1.90	1.87	1.84	1.81	1.79	1.77	1.76	1.74	1.72	1.69	1.67	1.66	1.64	1.61	1.59	1.55	1.53	1.51
42	4.07	3.22	2.83	2.59	2.44	2.32	2.24	2.17	2.11	2.06	1.99	1.93	1.89	1.86	1.83	1.80	1.78	1.76	1.74	1.73	1.70	1.68	1.66	1.65	1.62	1.59	1.57	1.53	1.51	1.49
44	4.06	3.21	2.82	2.58	2.43	2.31	2.23	2.16	2.10	2.05	1.98	1.92	1.88	1.84	1.81	1.79	1.77	1.75	1.73	1.72	1.69	1.67	1.65	1.63	1.61	1.58	1.56	1.52	1.49	1.48

表 B.2 F 检验临界值表 ($\alpha=0.05$) (续)

v_2	v_1																													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40	45	50	60	80	100	200	500	∞
46	4.05	3.20	2.81	2.57	2.42	2.30	2.22	2.15	2.09	2.04	1.97	1.91	1.87	1.83	1.80	1.78	1.76	1.74	1.72	1.71	1.68	1.65	1.64	1.62	1.60	1.57	1.55	1.51	1.48	1.46
48	4.04	3.19	2.80	2.57	2.41	2.29	2.21	2.14	2.08	2.03	1.96	1.90	1.86	1.82	1.79	1.77	1.75	1.73	1.71	1.70	1.67	1.64	1.62	1.61	1.59	1.56	1.54	1.49	1.47	1.45
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.95	1.89	1.85	1.81	1.78	1.76	1.74	1.72	1.70	1.69	1.66	1.63	1.61	1.60	1.58	1.54	1.52	1.48	1.46	1.44
60	4.00	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	1.72	1.70	1.68	1.66	1.65	1.62	1.59	1.57	1.56	1.53	1.50	1.48	1.44	1.41	1.39
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.88	1.82	1.77	1.73	1.70	1.68	1.65	1.63	1.62	1.60	1.57	1.54	1.52	1.51	1.48	1.45	1.43	1.38	1.35	1.32
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.85	1.79	1.75	1.71	1.68	1.65	1.63	1.61	1.59	1.57	1.54	1.52	1.49	1.48	1.45	1.41	1.39	1.34	1.31	1.28
125	3.92	3.07	2.68	2.44	2.29	2.17	2.08	2.01	1.96	1.91	1.83	1.77	1.72	1.69	1.65	1.63	1.60	1.58	1.57	1.55	1.52	1.49	1.47	1.45	1.42	1.39	1.36	1.31	1.27	1.25
150	3.90	3.06	2.66	2.43	2.27	2.16	2.07	2.00	1.94	1.89	1.82	1.76	1.71	1.67	1.64	1.61	1.59	1.57	1.55	1.53	1.50	1.48	1.45	1.44	1.41	1.37	1.34	1.29	1.25	1.22
200	3.89	3.04	2.65	2.42	2.26	2.14	2.06	1.98	1.93	1.88	1.80	1.74	1.69	1.66	1.62	1.60	1.57	1.55	1.53	1.52	1.48	1.46	1.43	1.41	1.39	1.35	1.32	1.26	1.22	1.19
300	3.87	3.03	2.63	2.40	2.24	2.13	2.04	1.97	1.91	1.86	1.78	1.72	1.68	1.64	1.61	1.58	1.55	1.53	1.51	1.50	1.46	1.43	1.41	1.39	1.36	1.32	1.30	1.23	1.19	1.15
500	3.86	3.01	2.62	2.39	2.23	2.12	2.03	1.96	1.90	1.85	1.77	1.71	1.66	1.62	1.59	1.56	1.54	1.52	1.50	1.48	1.45	1.42	1.40	1.38	1.34	1.30	1.28	1.21	1.16	1.11
1000	3.85	3.00	2.61	2.38	2.22	2.11	2.02	1.95	1.89	1.84	1.76	1.70	1.65	1.61	1.58	1.55	1.53	1.51	1.49	1.47	1.44	1.41	1.38	1.36	1.33	1.29	1.26	1.19	1.13	1.08
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.69	1.64	1.60	1.57	1.54	1.52	1.50	1.48	1.46	1.42	1.39	1.37	1.35	1.32	1.27	1.24	1.17	1.11	1.00

附录 C
(资料性)
极差法

比较各个样品测定的平均值之间的极差与各样品组内极差的平均值的比值，判断样品是否均匀。其计算步骤如下：

计算各样品的组内极差：

$$R_i = x_{\max} - x_{\min} \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

计算各样品的组内极差的平均值：

$$\bar{R} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m R_i \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

计算各组平均值：

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

计算各组平均值的极差：

$$\bar{\bar{R}} = \bar{x}_{\max} - \bar{x}_{\min} \quad \dots\dots\dots (C.4)$$

计算 $\bar{\bar{R}}/\bar{R}$ ，与 $A(\alpha, n, m)$ 值表比较：

- 1) $\bar{\bar{R}}/\bar{R}$ 小于或等于 A 值，则认为样品是均匀的；
- 2) $\bar{\bar{R}}/\bar{R}$ 大于 A 值，则认为样品是不均匀的。

表 C.1 $A(\alpha, n, m)$ 值表 ($\alpha=0.05$)

m	n			m	n		
	2	3	4		2	3	4
15	—	1.777	1.221	28	3.647	1.888	1.326
16	—	1.790	1.243	29	3.652	1.894	1.331
17	—	1.802	1.252	30	3.657	1.898	1.335
18	—	1.811	1.260	31	3.666	1.905	—
19	—	1.820	1.266	32	3.675	1.912	—
20	3.582	1.827	1.273	33	3.683	1.921	—
21	3.597	1.837	1.282	34	3.690	1.926	—
22	3.602	1.846	1.289	35	3.696	1.928	—
23	3.608	1.855	1.296	36	3.702	—	—
24	3.613	1.863	1.302	37	3.707	—	—
25	3.623	1.870	1.309	38	3.714	—	—
26	3.633	1.877	1.315	39	3.716	—	—
27	3.640	1.883	1.320	40	3.720	—	—

附录 D
(资料性)
平均值一致性检验- t 检验法

D.1 平均值与标准值的比较

采用 t 检验法评价标准样品的稳定性，其公式表述为：

$$|\bar{x}_i - x_{CRM}| \leq t_{\alpha, n-1} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad \dots\dots\dots (D.1)$$

式中：

- \bar{x}_i ——任意一次标准样品稳定性检测的测定平均值；
- x_{CRM} ——标准样品特性值的标准值；
- $t_{\alpha, n-1}$ ——检验临界值；
- S ——任意一次稳定性检测的标准偏差；
- n ——测定次数。

若 $\frac{|\bar{x}_i - x_{CRM}|}{S/\sqrt{n}} \leq t_{\alpha, n-1}$ ，则认为该标准样品的测定值与标准值一致，该标准样品的特性值未发生显著性变化，否则该标准样品的特性值发生了显著性变化。

D.2 两组平均值的比较

两组测量次数分别为 n_1 和 n_2 ，计算两组测量的均值 \bar{x}_1 、 \bar{x}_2 和标准偏差 s_1 、 s_2 ，计算统计量：

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 2)s_2^2}{n_1 + n_2 + 1} \times \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}} \quad \dots\dots\dots (D.2)$$

当 $n_1 = n_2 = n$ ，简化为：

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{n}}} \quad \dots\dots\dots (D.3)$$

取显著性水平 α ，自由度 $\nu = n_1 + n_2 - 1$ ，此时，为双侧检验，在 t 分布表查双侧检验临界值 $t_{\alpha, \nu}$ ，比较 t 和 $t_{\alpha, \nu}$ ，若 $t < t_{\alpha, \nu}$ ，则两组测量没有显著性差异，样品稳定；反之，样品不稳定。

t 检验临界值见表 D.1。

表 D.1 t 检验临界值表

ν	α		ν	α	
	单侧 0.005 双侧 0.01	单侧 0.025 双侧 0.05		单侧 0.005 双侧 0.01	单侧 0.025 双侧 0.05
1	63.66	12.71	18	2.88	2.10
2	9.93	4.30	19	2.86	2.09
3	5.84	3.18	20	2.85	2.09
4	4.60	2.78	21	2.83	2.08
5	4.03	2.57	22	2.82	2.07
6	3.71	2.45	23	2.81	2.07
7	3.50	2.36	24	2.80	2.06
8	3.36	2.31	25	2.79	2.06
9	3.25	2.26	26	2.78	2.06
10	3.17	2.23	27	2.77	2.05
11	3.11	2.20	28	2.76	2.05
12	3.06	2.18	29	2.76	2.04
13	3.01	2.16	30	2.75	2.04
14	2.98	2.14	40	2.70	2.02
15	2.95	2.13	60	2.66	2.00
16	2.92	2.12	120	2.62	1.98
17	2.90	2.11	∞	2.58	1.96

注：表中 α 指显著性水平； ν 指自由度， $\nu = n - 1$ 。

附录 E
(资料性)
稳定性评估

E.1 趋势分析基本模型

对于微小的不稳定性问题，由于其内在动力学机理未知，因此，线性回归是一个合适的模型。在没有严格确定的动力学机理的情况下，稳定性研究的基本线性模型可表示为：

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \varepsilon \quad \dots\dots\dots (E.1)$$

式中， β_0 是截距， β_1 是斜率。 ε 表示的是随机误差部分，通常假设服从均值为零的正态分布。

给定的一组 n 对观测值， X 和 Y ，各个观测值 (x_i, y_i) 之间的关系如公式(E.2)：

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i \quad \dots\dots\dots (E.2)$$

注：对于一个基本的稳定性研究， x_i 表示的是观测的时间， y_i 表示关注特征的观测值。

E.2 拟合模型

回归的参数可以由公式(E.3)和公式(E.4)计算：

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \dots\dots\dots (E.3)$$

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad \dots\dots\dots (E.4)$$

式中， b_0 和 b_1 分别是截距和斜率的估计， \bar{x} 和 \bar{y} 分别是相应观测值的平均值。 b_1 和 b_0 的标准偏差 $s(b_1)$ 和 $s(b_0)$ 可以利用公式(E.5)和公式(E.7)计算：

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \dots\dots\dots (E.5)$$

其中：

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2}{n - 2} \quad \dots\dots\dots (E.6)$$

同时：

$$s(b_0) = s(b_1) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n}} \quad \dots\dots\dots (E.7)$$

E.3 假设的检验和核查

初步拟合的典型核查包括：

——计算残差 $[r_i = y_i - (b_0 - b_1x_i)]$ ，对时间绘图，然后检查弯曲程度、序列间效应、不同时间点分散性上的显著差异或异常值；

——绘制残差的正态图（或 Q-Q 图），检查是否存在非正态；

——或者，可对残差的组间显著性差异、不同时间点分散性上的显著差异或非正态性进行统计学检验。

E.4 显著变化的统计检验

对于以上的简单情况，在确定了基本回归假设的有效性之后，通常用 t 检验法检验斜率是否显著不同于零。可以通过公式（E.8）计算 t 统计量：

$$t_{b1} = \frac{|b_1|}{s(b_1)} \quad \dots\dots\dots (E.8)$$

然后将该统计量与 t 分布当自由度为 $n - 2$ ，95% 置信水平的双侧临界值进行比较。如果 $t_{b1} \geq t_{0.95, n-2}$ ，那么斜率就被认为在 95% 置信水平下显著不同于 0。

E.5 稳定性不确定度的计算

可按公式（E.9）计算稳定性引入的不确定度：

$$u_s = s(b_1) \times t \quad \dots\dots\dots (E.9)$$

式中， t 是稳定性研究的时间，根据研究时间单位为月或年。

附录 F
(资料性)

夏皮罗-威尔克(Shapiro-Wilk)法

夏皮罗-威尔克法检验的统计量是:

$$W = \left\{ \sum_{k=1}^h \alpha_k [x_{n+1-k} - x_k] \right\}^2 / \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2 \quad \dots\dots\dots (F.1)$$

式中 k 取值 $1 \sim h$, 对于测量次数 n 是偶数时, $h = n/2$; 对于测定次数是奇数时, $h = (n - 1)/2$ 。式中系数 α_k 是与 n 和 k 有关的特定值。该统计量的判据是, 当 $W > W(n, P)$ 时, 可接受测定数据为正态分布, $W(n, P)$ 是与测量次数 n 及置信概率 P 有关的数值。

表 F.1 系数 α_k 值表

k	n									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	—
1	0.7071	0.7071	0.6872	0.6646	0.6431	0.6233	0.6052	0.5888	0.5739	—
2	—	0.0000	0.1677	0.2413	0.2806	0.3031	0.3164	0.3244	0.3291	—
3	—	—	—	0.0000	0.0875	0.1401	0.1743	0.1976	0.2141	—
4	—	—	—	—	—	0.0000	0.0561	0.0947	0.1224	—
5	—	—	—	—	—	—	—	0.0000	0.0399	—
k	n									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	0.5601	0.5475	0.5359	0.5251	0.5150	0.5056	0.4968	0.4886	0.4808	0.4734
2	0.3315	0.3325	0.3325	0.3318	0.3306	0.3290	0.3273	0.3253	0.3232	0.3211
3	0.2260	0.2347	0.2412	0.2460	0.2495	0.2521	0.2540	0.2553	0.2561	0.2565
4	0.1429	0.1586	0.1707	0.1802	0.1878	0.1939	0.1988	0.2027	0.2059	0.2085
5	0.0695	0.0922	0.1099	0.1240	0.1353	0.1447	0.1524	0.1587	0.1641	0.1686
6	0.0000	0.0303	0.0539	0.0727	0.0880	0.1005	0.1109	0.1197	0.1271	0.1334
7	—	—	0.0000	0.0240	0.0433	0.0593	0.0725	0.0837	0.0932	0.1013
8	—	—	—	—	0.0000	0.0196	0.0359	0.0496	0.0612	0.0711
9	—	—	—	—	—	—	0.0000	0.0163	0.0303	0.0422
10	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0000	0.0140
k	n									
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	0.4643	0.4590	0.4542	0.4493	0.4450	0.4407	0.4366	0.4328	0.4291	0.4254
2	0.3185	0.3156	0.3126	0.3098	0.3069	0.3043	0.3018	0.2992	0.2968	0.2944
3	0.2578	0.2571	0.2563	0.2554	0.2543	0.2533	0.2522	0.2510	0.2499	0.2487
4	0.2119	0.2131	0.2139	0.2145	0.2148	0.2151	0.2152	0.2151	0.2150	0.2148
5	0.1736	0.1764	0.1787	0.1807	0.1822	0.1836	0.1848	0.1857	0.1864	0.1870
6	0.1399	0.1443	0.1480	0.1512	0.1539	0.1563	0.1584	0.1601	0.1616	0.1630
7	0.1092	0.1150	0.1201	0.1245	0.1283	0.1316	0.1346	0.1372	0.1395	0.1415
8	0.0804	0.0878	0.0941	0.0997	0.1046	0.1089	0.1128	0.1162	0.1192	0.1219
9	0.0530	0.0618	0.0696	0.0764	0.0823	0.0876	0.0923	0.0965	0.1002	0.1036
10	0.0263	0.0368	0.0459	0.0539	0.0610	0.0672	0.0728	0.0778	0.0822	0.0862
11	0.0000	0.0122	0.0228	0.0321	0.0403	0.0476	0.0540	0.0598	0.0650	0.0697

表 F.1 系数 a_k 值表(续)

k	n									
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
12	—	—	0.0000	0.0107	0.0200	0.0284	0.0358	0.0424	0.0483	0.0537
13	—	—	—	—	0.0000	0.0094	0.0178	0.0253	0.0320	0.0381
14	—	—	—	—	—	—	0.0000	0.0084	0.0159	0.0227
15	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0000	0.0076
k	n									
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
1	0.4220	0.4188	0.4156	0.4127	0.4096	0.4068	0.4040	0.4015	0.3989	0.3964
2	0.2921	0.2898	0.2876	0.2854	0.2834	0.2813	0.2794	0.2774	0.2755	0.2737
3	0.2475	0.2463	0.2451	0.2439	0.2427	0.2415	0.2403	0.2391	0.2380	0.2368
4	0.2145	0.2141	0.2137	0.2132	0.2127	0.2121	0.2116	0.2110	0.2104	0.2098
5	0.1874	0.1878	0.1880	0.1882	0.1883	0.1883	0.1883	0.1881	0.1880	0.1878
6	0.1641	0.1651	0.1660	0.1667	0.1673	0.1678	0.1683	0.1686	0.1689	0.1691
7	0.1433	0.1449	0.1463	0.1475	0.1487	0.1496	0.1503	0.1513	0.1520	0.1526
8	0.1243	0.1265	0.1284	0.1301	0.1317	0.1331	0.1344	0.1356	0.1366	0.1376
9	0.1066	0.1093	0.1118	0.1140	0.1160	0.1179	0.1196	0.1211	0.1225	0.1237
10	0.0899	0.0931	0.0961	0.0988	0.1013	0.1036	0.1056	0.1075	0.1092	0.1108
11	0.0739	0.0777	0.0812	0.0844	0.0873	0.0900	0.0924	0.0947	0.0967	0.0986
12	0.0585	0.0629	0.0669	0.0706	0.0739	0.0770	0.0798	0.0824	0.0848	0.0870
13	0.0435	0.0485	0.0530	0.0572	0.0610	0.0645	0.0677	0.0706	0.0733	0.0759
14	0.0289	0.0344	0.0395	0.0441	0.0484	0.0523	0.0559	0.0592	0.0622	0.0651
15	0.0144	0.0206	0.0262	0.0314	0.0361	0.0404	0.0444	0.0481	0.0515	0.0546
16	0.0000	0.0068	0.0131	0.0187	0.0239	0.0287	0.0331	0.0372	0.0409	0.0444
17	—	—	0.0000	0.0062	0.0119	0.0172	0.0220	0.0264	0.0305	0.0343
18	—	—	—	—	0.0000	0.0057	0.0110	0.0158	0.0203	0.0244
19	—	—	—	—	—	—	0.0000	0.0053	0.0101	0.0146
20	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0000	0.0049
k	n									
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
1	0.3940	0.3917	0.3894	0.3872	0.3850	0.3830	0.3808	0.3789	0.3770	0.3751
2	0.2719	0.2701	0.2684	0.2667	0.2651	0.2635	0.2620	0.2604	0.2589	0.2574
3	0.2357	0.2345	0.2334	0.2323	0.2313	0.2302	0.2291	0.2281	0.2271	0.2260
4	0.2091	0.2085	0.2078	0.2072	0.2065	0.2058	0.2052	0.2045	0.2038	0.2032
5	0.1876	0.1874	0.1871	0.1868	0.1865	0.1862	0.1859	0.1855	0.1851	0.1847
6	0.1693	0.1694	0.1695	0.1695	0.1695	0.1695	0.1695	0.1693	0.1692	0.1691
7	0.1531	0.1535	0.1539	0.1542	0.1545	0.1548	0.1550	0.1551	0.1553	0.1554
8	0.1384	0.1392	0.1398	0.1405	0.1410	0.1415	0.1420	0.1423	0.1427	0.1430
9	0.1249	0.1259	0.1269	0.1278	0.1286	0.1293	0.1300	0.1306	0.1312	0.1317
10	0.1123	0.1136	0.1149	0.1160	0.1170	0.1180	0.1189	0.1197	0.1205	0.1212

表 F.1 系数 a_k 值表(续)

k	n									
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
11	0.1004	0.1020	0.1035	0.1049	0.1062	0.1073	0.1085	0.1095	0.1105	0.1113
12	0.0891	0.0909	0.0927	0.0943	0.0959	0.0972	0.0986	0.0998	0.1010	0.1020
13	0.0782	0.0804	0.0824	0.0842	0.0860	0.0876	0.0892	0.0906	0.0919	0.0932
14	0.0677	0.0701	0.0724	0.0745	0.0775	0.0785	0.0801	0.0817	0.0832	0.0846
15	0.0575	0.0602	0.0628	0.0651	0.0673	0.0694	0.0713	0.0713	0.0731	0.0764
16	0.0476	0.0506	0.0534	0.0560	0.0584	0.0607	0.0628	0.0648	0.0667	0.0685
17	0.0379	0.0411	0.0442	0.0471	0.0497	0.0522	0.0546	0.0568	0.0588	0.0608
18	0.0283	0.0318	0.0352	0.0383	0.0412	0.0439	0.0465	0.0489	0.0511	0.0532
19	0.0188	0.0227	0.0263	0.0296	0.0328	0.0357	0.0385	0.0411	0.0436	0.0459
20	0.0094	0.0136	0.0175	0.0211	0.0245	0.0277	0.0307	0.0335	0.0361	0.0386
21	0.0000	0.0045	0.0087	0.0126	0.0163	0.0197	0.0229	0.0259	0.0288	0.0314
22	—	—	0.0000	0.0042	0.0081	0.0118	0.0153	0.0185	0.0215	0.0244
23	—	—	—	—	0.0000	0.0039	0.0076	0.0111	0.0143	0.0174
24	—	—	—	—	—	—	0.0000	0.0037	0.0071	0.0104
25	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0000	0.0035

表 F.2 $W(n, P)$ 值表

n	P		n	P		n	P		n	P	
	0.99	0.95		0.99	0.95		0.99	0.95		0.99	0.95
3	0.753	0.767	15	0.835	0.881	27	0.894	0.923	39	0.917	0.939
4	0.687	0.748	16	0.844	0.887	28	0.896	0.924	40	0.919	0.940
5	0.686	0.762	17	0.851	0.892	29	0.898	0.926	41	0.920	0.941
6	0.713	0.788	18	0.858	0.897	30	0.900	0.927	42	0.922	0.942
7	0.730	0.803	19	0.863	0.901	31	0.902	0.929	43	0.923	0.943
8	0.749	0.818	20	0.868	0.905	32	0.904	0.930	44	0.924	0.944
9	0.764	0.829	21	0.873	0.908	33	0.906	0.931	45	0.926	0.945
10	0.781	0.842	22	0.878	0.911	34	0.908	0.933	46	0.927	0.945
11	0.792	0.850	23	0.881	0.914	35	0.910	0.934	47	0.928	0.946
12	0.805	0.859	24	0.884	0.916	36	0.912	0.935	48	0.929	0.947
13	0.814	0.866	25	0.888	0.918	37	0.914	0.936	49	0.929	0.947
14	0.825	0.874	26	0.891	0.920	38	0.916	0.938	50	0.930	0.947

附录 G
(资料性)
格拉布斯(Grubbs)法

在一组测定值中，如某测定值 x_i ，有残差 $v_i = x_i - \bar{x}$ 。当 $|v_i| > \lambda(\alpha, n)s$ 时，则 x_i 应被剔除。 $\lambda(\alpha, n)$ 是与测量次数 n 及给定的显著性水平 α 有关的数值，如表 G.1 所示。

表 G.1 $\lambda(\alpha, n)$ 数值表

n	α		n	α		n	α		n	α	
	1%	5%		1%	5%		1%	5%		1%	5%
3	1.155	1.155	28	3.199	2.876	53	3.507	3.151	78	3.663	3.297
4	1.496	1.481	29	3.218	2.893	54	3.516	3.158	79	3.669	3.301
5	1.764	1.715	30	3.236	2.908	55	3.524	3.166	80	3.673	3.305
6	1.973	1.887	31	3.253	2.924	56	3.531	3.172	81	3.677	3.309
7	2.139	2.020	32	3.270	2.938	57	3.539	3.180	82	3.682	3.315
8	2.274	2.126	33	3.286	2.953	58	3.546	3.186	83	3.687	3.319
9	2.387	2.215	34	3.301	2.965	59	3.553	3.193	84	3.691	3.323
10	2.482	2.290	35	3.316	2.979	60	3.560	3.199	85	3.695	3.327
11	2.564	2.355	36	3.330	2.991	61	3.566	3.205	86	3.699	3.331
12	2.636	2.412	37	3.343	3.003	62	3.573	3.212	87	3.704	3.335
13	2.699	2.462	38	3.356	3.014	63	3.579	3.218	88	3.708	3.339
14	2.755	2.507	39	3.369	3.025	64	3.586	3.224	89	3.712	3.343
15	2.806	2.549	40	3.381	3.036	65	3.592	3.230	90	3.716	3.347
16	2.852	2.585	41	3.393	3.046	66	3.598	3.235	91	3.720	3.350
17	2.894	2.620	42	3.404	3.057	67	3.605	3.241	92	3.725	3.355
18	2.932	2.651	43	3.415	3.067	68	3.610	3.246	93	3.728	3.358
19	2.968	2.681	44	3.425	3.075	69	3.617	3.252	94	3.732	3.362
20	3.001	2.709	45	3.435	3.085	70	3.622	3.257	95	3.736	3.365
21	3.031	2.733	46	3.445	3.094	71	3.627	3.262	96	3.739	3.369
22	3.060	2.758	47	3.455	3.103	72	3.633	3.267	97	3.744	3.372
23	3.087	2.781	48	3.464	3.111	73	3.638	3.272	98	3.747	3.377
24	3.112	2.802	49	3.474	3.120	74	3.643	3.278	99	3.750	3.380
25	3.135	2.822	50	3.483	3.128	75	3.648	3.282	100	3.754	3.383
26	3.157	2.841	51	3.491	3.136	76	3.654	3.287	—	—	—
27	3.178	2.859	52	3.500	3.143	77	3.658	3.291	—	—	—

附录 H
(资料性)
狄克逊 (Dixon) 法

将测定数据按由小到大的顺序排列:

$$x_{(1)} \leq x_{(2)} \leq \cdots \leq x_{(n-1)} \leq x_{(n)}$$

按表 H.1 计算 r_1 值和 r_n 值。若 $r_1 > r_n$, 且 $r_1 > f_{(\alpha,n)}$, 则判定 $x_{(1)}$ 为异常值; 若 $r_n > r_1$, 且 $r_n > f_{(\alpha,n)}$, 则判定 $x_{(n)}$ 为异常值; 若 r_1 及 r_n 值均小于 $f_{(\alpha,n)}$ 值, 则所有数据保留。

表 H.1 $f_{(\alpha,n)}$ 值、 r_1 及 r_n 值计算公式表

n	统计量	$f_{(\alpha,n)}$		n	统计量	$f_{(\alpha,n)}$	
		$\alpha = 1\%$	$\alpha = 5\%$			$\alpha = 1\%$	$\alpha = 5\%$
3	$r_1 = \frac{X_{(2)} - X_{(1)}}{X_{(n)} - X_{(1)}}$ 和 $r_n = \frac{X_{(n)} - X_{(n-1)}}{X_{(n)} - X_{(1)}}$ 中的较大者	0.994	0.970	17	$r_1 = \frac{X_{(3)} - X_{(1)}}{X_{(n-2)} - X_{(1)}}$ 和 $r_n = \frac{X_{(n)} - X_{(n-2)}}{X_{(n)} - X_{(3)}}$ 中的较大者	0.610	0.529
4		0.926	0.829	18		0.594	0.514
5		0.821	0.710	19		0.580	0.501
6		0.740	0.628	20		0.567	0.489
7		0.680	0.569	21		0.555	0.478
8	$r_1 = \frac{X_{(2)} - X_{(1)}}{X_{(n-1)} - X_{(1)}}$ 和 $r_n = \frac{X_{(n)} - X_{(n-1)}}{X_{(n)} - X_{(2)}}$ 中的较大者	0.717	0.608	22		0.544	0.468
9		0.672	0.564	23		0.535	0.459
10		0.635	0.530	24		0.526	0.451
11	$r_1 = \frac{X_{(3)} - X_{(1)}}{X_{(n-1)} - X_{(1)}}$ 和 $r_n = \frac{X_{(n)} - X_{(n-2)}}{X_{(n)} - X_{(2)}}$ 中的较大者	0.709	0.619	25		0.517	0.443
12		0.660	0.583	26		0.510	0.436
13		0.638	0.557	27		0.502	0.429
14	$r_1 = \frac{X_{(3)} - X_{(1)}}{X_{(n-2)} - X_{(1)}}$ 和 $r_n = \frac{X_{(n)} - X_{(n-2)}}{X_{(n)} - X_{(3)}}$ 中的较大者	0.670	0.586	28		0.495	0.423
15		0.647	0.565	29		0.489	0.417
16		0.627	0.546	30		0.483	0.412

附录 I
(资料性)
科克伦(Cochran)法

采用科克伦法检验平均值间是否等精度，先计算 m 组数据的各组 n 个数据的方差，再计算其中的最大方差与 m 个方差和之比：

$$C = s_{\max}^2 / \sum_{i=1}^m s_i^2 \quad \dots\dots\dots (I.1)$$

根据所取显著性水平 α ，数据组数 m ，重复测定次数 n ，查科克伦检验临界值表，得临界值 $C(\alpha, m, n)$ 。若 $C \leq C(\alpha, m, n)$ ，表明各组数据平均值间为等精度。若 $C > C(\alpha, m, n)$ ，表明被检验的最大方差为离群值，离群方差说明该组数据的精度比其它组数据差，不等精度时计算定值结果可考虑用不等精度加权处理。表 I.1 为科克伦检验临界值表。

表 I.1 科克伦检验临界值表 ($\nu=n-1$ ； n 为每组实验测量次数； m 为实验测量组数。)

显著性水平 $\alpha=0.05$														
m	ν													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	∞
2	0.9985	0.9750	0.9302	0.9057	0.8772	0.8534	0.8332	0.8159	0.8010	0.7880	0.7341	0.6602	0.5813	0.5000
3	0.9669	0.8709	0.7977	0.7457	0.7071	0.6771	0.6530	0.6333	0.6167	0.6025	0.5466	0.4748	0.4031	0.3333
4	0.9065	0.7679	0.6841	0.6287	0.5895	0.5538	0.5365	0.5175	0.5017	0.4884	0.4366	0.3720	0.3093	0.2500
5	0.8412	0.6838	0.5981	0.5441	0.5065	0.4783	0.4564	0.4387	0.4241	0.4118	0.3645	0.3066	0.2513	0.2000
6	0.7808	0.6161	0.5321	0.4803	0.4447	0.4184	0.3980	0.3817	0.3682	0.3568	0.3135	0.2612	0.2119	0.1667
7	0.7271	0.5612	0.4800	0.4307	0.3974	0.3726	0.3535	0.3384	0.3259	0.3154	0.2756	0.2278	0.1833	0.1429
8	0.6798	0.5157	0.4377	0.3910	0.3595	0.3362	0.3185	0.3043	0.2926	0.2829	0.2462	0.2022	0.1616	0.1250
9	0.6385	0.4775	0.4027	0.3584	0.3285	0.3067	0.2901	0.2768	0.2659	0.2568	0.2226	0.1820	0.1446	0.1111
10	0.6020	0.4450	0.3733	0.3311	0.3029	0.2823	0.2666	0.2541	0.2439	0.2353	0.2032	0.1655	0.1308	0.1000
12	0.5410	0.3924	0.3264	0.2880	0.2624	0.2439	0.2299	0.2187	0.2098	0.2020	0.1737	0.1403	0.1100	0.0833
15	0.4709	0.3346	0.2758	0.2419	0.2195	0.2034	0.1911	0.1815	0.1736	0.1671	0.1429	0.1144	0.0889	0.0667
20	0.3894	0.2705	0.2205	0.1921	0.1735	0.1602	0.1501	0.1422	0.1357	0.1303	0.1108	0.0879	0.0675	0.0500
24	0.3434	0.2354	0.1907	0.1656	0.1493	0.1374	0.1286	0.1216	0.1160	0.1113	0.0942	0.0743	0.0567	0.0417
30	0.2929	0.1980	0.1593	0.1377	0.1237	0.1137	0.1061	0.1002	0.0958	0.0921	0.0771	0.0604	0.0457	0.0333
40	0.2370	0.1576	0.1259	0.1082	0.0968	0.0887	0.0827	0.0780	0.0745	0.0713	0.0595	0.0462	0.0347	0.0250
60	0.1737	0.1131	0.0895	0.0765	0.0682	0.0623	0.0583	0.0552	0.0520	0.0497	0.0411	0.0316	0.0234	0.0167
120	0.0998	0.0632	0.0495	0.0419	0.0371	0.0337	0.0312	0.0292	0.0279	0.0266	0.0218	0.0165	0.0120	0.0083
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表 I.1 科克伦检验临界值表($v=n-1$; n 为每组实验测量次数; m 为实验测量组数)(续)

显著性水平 $\alpha=0.01$														
m	v													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	144	∞
2	0.9999	0.9950	0.9794	0.9586	0.9373	0.9172	0.8998	0.8823	0.8674	0.8539	0.7949	0.7067	0.6062	0.5000
3	0.9933	0.9423	0.8831	0.8335	0.7933	0.7606	0.7335	0.7107	0.6912	0.6743	0.6059	0.5153	0.4230	0.3333
4	0.9676	0.8643	0.7814	0.7112	0.6761	0.6410	0.6129	0.5897	0.5702	0.5536	0.4884	0.4057	0.3251	0.2500
5	0.9279	0.7885	0.6957	0.6329	0.5875	0.5531	0.5259	0.5037	0.4854	0.4697	0.4094	0.3351	0.2644	0.2000
6	0.8828	0.7218	0.6258	0.5635	0.5195	0.4866	0.4608	0.4401	0.4229	0.4084	0.3529	0.2858	0.2229	0.1667
7	0.8376	0.6644	0.5685	0.5080	0.4659	0.4347	0.4105	0.3911	0.3751	0.3616	0.3105	0.2494	0.1925	0.1429
8	0.7945	0.6152	0.5209	0.4627	0.4226	0.3932	0.3704	0.3522	0.3373	0.3248	0.2779	0.2214	0.1700	0.1250
9	0.7544	0.5727	0.4810	0.4251	0.3870	0.3592	0.3378	0.3207	0.3067	0.2950	0.2514	0.1992	0.1521	0.1111
10	0.7175	0.5358	0.4469	0.3934	0.3572	0.3308	0.3106	0.2945	0.2813	0.2704	0.2297	0.1811	0.1376	0.1000
12	0.6528	0.4751	0.3919	0.3428	0.3099	0.2861	0.2680	0.2535	0.2419	0.2320	0.1961	0.1535	0.1157	0.0833
15	0.5747	0.4069	0.3317	0.2882	0.2593	0.2386	0.2228	0.2104	0.2002	0.1918	0.1612	0.1251	0.0934	0.0667
20	0.4799	0.3297	0.2654	0.2288	0.2048	0.1877	0.1748	0.1646	0.1567	0.1501	0.1248	0.0960	0.0709	0.0500
24	0.4247	0.2871	0.2295	0.1970	0.1759	0.1608	0.1495	0.1406	0.1338	0.1283	0.1060	0.0810	0.0595	0.0417
30	0.3632	0.2412	0.1913	0.1635	0.1454	0.1327	0.1232	0.1157	0.1100	0.1054	0.0867	0.0658	0.0480	0.0333
40	0.2940	0.1915	0.1508	0.1281	0.1135	0.1033	0.0957	0.0898	0.0853	0.0816	0.0668	0.0503	0.0363	0.0250
60	0.2151	0.1371	0.1069	0.0902	0.0796	0.0722	0.0668	0.0625	0.0594	0.0567	0.0461	0.0344	0.0245	0.0167
120	0.1225	0.0759	0.0585	0.0489	0.0429	0.0387	0.0357	0.0334	0.0316	0.0302	0.0242	0.0178	0.0125	0.0083
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

附录 J
(资料性)
扩展不确定度的评定

J.1 定值过程产生的不确定度

J.1.1 A类不确定度

对标准样品的特性量进行测定时,由 m 个实验室(或方法),每个实验室(或方法)测定 n 次,每个实验室(或方法)的测定平均值为 \bar{x}_i ,当测定数据服从正态分布,且 \bar{x}_i 间等精度时,则:

算术总平均值 $\bar{\bar{x}}$:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{x}_i}{m} \quad \dots\dots\dots (J.1)$$

单次测量的标准偏差 $s_{\bar{x}}$:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{m-1}} \quad \dots\dots\dots (J.2)$$

算术总平均值的标准偏差 $s_{\bar{\bar{x}}}$:

$$s_{\bar{\bar{x}}} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{m(m-1)}} \quad \dots\dots\dots (J.3)$$

当测定数据服从正态分布,但 \bar{x}_i 间不等精度时,则:

加权总平均值 $\bar{\bar{x}}$:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^m P_i \bar{x}_i}{\sum_{i=1}^m P_i} \quad \dots\dots\dots (J.4)$$

加权总平均值的标准偏差 $s_{\bar{\bar{x}}}$:

$$s_{\bar{\bar{x}}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m P_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{(m-1) \sum_{i=1}^m P_i}} \quad \dots\dots\dots (J.5)$$

式中:

P_i —概率, $P_i = \frac{n_i}{s_i^2}$ (n_i 为组内数据数, s_i^2 为组内方差)。

J.1.2 B类不确定度

通过对测定影响因素的分析,估计出 B 类不确定度,记为 s_B 。

J.2 (不)均匀性引起的不确定度的评定

当不考虑组内(不)均匀性引起的不确定度时:

$s_r < s_{bb}$ 时,表明测量方法重复性不欠佳,使用 u_{bb} 计算不均匀性引入的不确定度。此时组间标准不确定度方差 u_{bb}^2 等同于组间均匀性方差 s_{bb}^2 ,不考虑组内均匀性方差,则

$$u_{\text{hom}} = u_{bb} = s_{bb} = \sqrt{\frac{M_{\text{between}} - M_{\text{within}}}{n}} \quad \dots\dots\dots (\text{J.6})$$

$s_r > s_{bb}$ 时,表明测量方法重复性欠佳,使用 u'_{bb} 计算不均匀性引入的不确定度:

$$u'_{bb} = \sqrt{\frac{M_{\text{within}}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{v_{M_{\text{within}}}}} \quad \dots\dots\dots (\text{J.7})$$

$$u_{\text{hom}} = \max(s_{bb}, u'_{bb}) \quad \dots\dots\dots (\text{J.8})$$

当考虑组内(不)均匀性引起的不确定度时:

$$u_{\text{hom}} = \sqrt{u_{bb}^2 + u_{wb}^2} \quad \dots\dots\dots (\text{J.9})$$

J.3 (不)稳定性引起的不确定度

类似于(不)均匀性产生的标准偏差,(不)稳定性产生的标准偏差 s_s :

$$s_s = \sqrt{\frac{M_{\text{between}} - M_{\text{within}}}{n}} \quad \dots\dots\dots (\text{J.10})$$

$$u_s = s_s$$

J.4 扩展不确定度

扩展不确定度 U_{CRM} :

$$U_{CRM} = k \sqrt{(u_{\text{char}}^2 + u_{\text{hom}}^2 + u_s^2)} \quad \dots\dots\dots (\text{J.11})$$

$$u_{\text{char}}^2 = s_{\bar{x}}^2 + s_B^2 \quad \dots\dots\dots (\text{J.12})$$

式中 k 为由置信概率和自由度决定的包含因子,一般在范围 2~3。在许多情况下,可以假设为近似正态分布并要求的包含概率为 95%,这样得到包含因子 $k=2$ 。

附录 K
(资料性)
溶液标准样品长期稳定性研究

以 100 mg/L 铜溶液标准样品为例进行长期稳定性研究。
实验数据见表 K. 1。

表 K. 1 长期稳定性研究数据

时间/月	测量值/ (mg/L)						平均值/ (mg/L)
0	99.97	99.81	100.16	100.12	99.90	100.04	100.00
1	99.90	100.22	100.01	99.97	99.92	100.02	100.01
2	99.87	99.80	100.17	99.64	100.06	99.93	99.91
3	100.43	100.68	100.22	100.27	100.01	100.43	100.34
6	99.57	100.36	99.46	99.43	100.29	99.56	99.78
12	99.01	100.29	100.66	99.98	100.50	99.57	100.00

对于微小的不稳定性问题，由于其内在动力学机理未知，因此，线性拟合是一个合适的模型。在没有严格确定的动力学机理的情况下，稳定性研究的基本线性模型可表示为：

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X \quad \dots\dots\dots (K. 1)$$

式中：

β_0 ——截距

β_1 ——斜率

X ——时间

Y ——标准样品候选物的特性值

对于稳定的标准样品，理想的预期是直线的截距（在不确定度范围内）等于该标准样品的定值结果；同时，直线的斜率趋近于零。

斜率可用下式计算：

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = \frac{-0.630}{98} = -0.00643 \quad \dots\dots\dots (K. 2)$$

式中：

$$\bar{Y} = 100.007 \quad \bar{X} = 4$$

截距由下式计算：

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} = 100.007 - (-0.00643 \times 4) = 100.032 \quad \dots\dots\dots (K. 3)$$

直线上的点的标准偏差可由下式计算：

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2} = \frac{0.1679}{4} = 0.04198 \quad \dots\dots\dots (K. 4)$$

然后取其平方根 $s = 0.2049$ mg/L，与斜率相关的不确定度用下式计算：

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} = \frac{0.2049}{\sqrt{98}} = 0.0207 \quad \dots\dots\dots (K. 5)$$

自由度为 $n - 2 = 4$ 和 $p = 0.95$ （95%置信水平）的 t 分布值为 2.78。

$$t_{0.95,n-2} \cdot s(b_1) = 2.78 \times 0.0207 = 0.0576 \quad \dots\dots\dots (\text{K. 6})$$

$$|b_1| = 0.00643$$

由于

$$|b_1| < t_{0.95,n-2} \cdot s(b_1) \quad \dots\dots\dots (\text{K. 7})$$

故斜率是不显著的。因而未观测到不稳定性。

附录 L
(资料性)

100.0 mg/L 镧溶液标准样品研制过程的不确定度评定

以纯度为 99.99%、相对扩展不确定度为 0.020% (k=2) 的氧化镧、MOS 级硝酸和纯水为原材料制备 100.0 mg/L 镧溶液标准样品。制备过程为：称取 0.58706 g 经 950 °C 恒重后的氧化镧，加入适量硝酸，低温使其完全溶解，将溶液转移至 5 L 容量瓶，以 5% HNO_3 稀释至刻度线下 2 cm~3 cm，在 20°C \pm 2°C 下恒温 12 h 以上，定容，摇匀，即得到 100.0 mg/L 镧溶液标准样品。

采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-OES 法) 进行均匀性研究和稳定性研究。测试数据见表 L.1~L.3。

表 L.1 均匀性检验统计结果(mg/L)

m/n	1	2	3	平均值
1	100.43	100.70	99.39	100.17
2	100.37	100.13	99.25	99.92
3	100.80	100.58	100.11	100.50
4	100.51	100.72	99.14	100.12
5	100.53	100.18	99.92	100.21
6	99.75	100.40	98.97	99.71
7	100.72	99.62	98.85	99.73
8	100.45	99.58	99.22	99.75
9	100.30	99.12	100.60	100.01
10	99.97	100.91	99.51	100.13
11	99.94	99.49	99.64	99.69
12	100.94	101.01	100.53	100.83
13	99.67	100.66	100.65	100.33
14	100.11	100.19	99.51	99.94
15	99.92	99.76	100.33	100.00

表 L.2 La 元素短期稳定性数据测试结果及统计分析

	时间/天	测量值/ (mg/L)						平均值/ (mg/L)
	-20°C	0	100.3	99.40	100.1	100.2	100.3	99.07
1		100.1	99.88	99.98	99.24	99.33	100.9	99.91
3		99.00	99.09	99.46	99.35	99.86	99.46	99.37
5		99.89	99.67	100.0	99.80	99.03	99.42	99.64
7		99.07	100.4	99.61	100.2	99.17	99.81	99.71
15		99.80	99.59	99.32	100.3	99.67	99.22	99.65
60°C	时间/天	测量值/ (mg/L)						平均值/ (mg/L)
	0	99.18	100.2	99.68	99.94	99.69	99.99	99.78
	1	99.52	99.21	99.99	99.43	99.97	99.64	99.63
	3	99.56	99.21	100.1	99.80	99.70	100.1	99.75
	5	100.3	99.32	99.66	99.90	99.65	100.8	99.94
	7	100.2	100.3	100.2	100.4	99.68	100.2	100.2
	15	100.2	99.85	99.59	100.1	100.3	100.4	100.1

表 L.3 La 元素长期稳定性数据统计结果

时间 (月)	测量值 (mg/L)						平均值 (mg/L)
0	99.89	100.15	99.96	99.82	99.58	99.76	99.86
1	99.92	100.23	100.72	99.86	99.85	99.62	100.03
2	100.29	99.52	99.40	99.64	100.04	100.19	99.85
3	99.75	98.89	99.87	100.17	99.90	99.75	99.72
6	100.07	100.35	99.67	100.04	100.06	100.10	100.05
12	100.15	99.74	100.30	98.69	99.86	100.64	99.90
18	100.03	99.68	99.95	99.16	100.18	99.75	99.79

该标准样品的相对合成不确定度 u_{rel} 主要来源于三方面：配制过程（定值）引入的相对不确定度 $u_{\text{char,rel}}$ 、均匀性引入的相对不确定度 $u_{\text{bb,rel}}$ 和稳定性引入的相对不确定度 $u_{\text{s,rel}}$ 。

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{char,rel}}^2 + u_{\text{bb,rel}}^2 + u_{\text{s,rel}}^2} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 1})$$

相对扩展不确定度 U_{rel} 等于相对合成不确定度 u_{rel} 乘以包含因子 k 。

$$U_{\text{rel}} = k \cdot u_{\text{rel}} \quad (k=2) \quad \dots\dots\dots (\text{L. 2})$$

L.1 配制过程引入的不确定度

各组分质量浓度的计算公式为：

$$c = \frac{1000 \cdot m \cdot P \cdot A_r}{V \cdot M_r} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 3})$$

式中：

c —组分质量浓度，mg/L；

m —组分称样量，g；

P —原材料的纯度；

V —定容体积，L；

A_r —目标元素相对原子质量；

M_r —原材料相对分子（原子）质量。

配制过程引入的不确定度包括原材料纯度引入的不确定度、称量引入的不确定度、定容引入的不确定度、目标元素相对原子质量引入的不确定度和原材料相对分子质量引入的不确定度。配制过程不确定度的公式为：

$$\frac{u_{\text{char}(c)}}{c} = \sqrt{\left[\frac{u_c(P)}{P}\right]^2 + \left[\frac{u_c(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u_c(V)}{V}\right]^2 + \left[\frac{u_c(A_r)}{A_r}\right]^2 + \left[\frac{u_c(M_r)}{M_r}\right]^2} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 4})$$

1) 原材料纯度引入的不确定度

原材料 La_2O_3 的质量分数为 99.99%，相对扩展不确定度为 0.020%， $k=2$ 。则原材料纯度引入的相对标准不确定度：

$$u_{\text{rel}}(P) = \frac{0.020\%}{2 \times 99.99\%} = 0.01 \times 10^{-2} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 5})$$

2) 称量引入的不确定度

称量引入的不确定度主要来源于天平检定证书给出的最大允许误差、重复性和称量过程中由浮力修正引入的质量变化。

①天平最大允差引入的不确定度

天平的最大允许误差为 ± 0.05 mg, 按均匀分布 ($k=\sqrt{3}$) 进行不确定度计算, 氧化镧的称样量为 0.58706 g, 原材料的净重按两次称量结果之差 (一次去皮, 一次称重) 所得, 天平最大允差引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(m_1)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(m_1) = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.05 \times 10^{-3} \text{ g}}{\sqrt{3} \times 0.58706 \text{ g}} \right)^2} = 6.96 \times 10^{-5} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 6})$$

②天平重复性引入的不确定度

由校准证书可知, 重复性引入的不确定度为 0.01 mg, 按照均匀分布进行不确定度计算, 可得重复性引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(m_2) = \frac{0.01 \times 10^{-3} \text{ g}}{\sqrt{3} \times 0.58706 \text{ g}} = 9.84 \times 10^{-6} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 7})$$

③浮力修正引入的不确定度

由于浮力修正的质量 Δm 只占称量质量 m 的万分之几, 浮力修正引入的不确定度可忽略不计。

因此, La 元素称量引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(m) = \sqrt{(6.96 \times 10^{-5})^2 + (9.84 \times 10^{-6})^2} = 7.03 \times 10^{-5} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 8})$$

3) 定容引入的不确定度

定容引入的不确定度主要有容量瓶校准引入的不确定度、温度引入的不确定度和重复性引入的不确定度。

①根据容量瓶证书, 5 L 玻璃容量瓶最大允许误差为 ± 2.40 mL, 按照三角分布 ($k=\sqrt{6}$) 进行不确定度计算。5 L 玻璃容量瓶校准引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{2.40 \times 10^{-3} \text{ L}}{\sqrt{6} \times 5 \text{ L}} = 1.96 \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 9})$$

②实验室温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, 水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 按照均匀分布进行不确定度计算, 5 L 玻璃容量瓶由温度引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{2 \text{ }^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}}{\sqrt{3}} = 2.43 \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 10})$$

③在 $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 将纯水转入 5 L 玻璃容量瓶中, 定容至刻度线, 称重; 重复 10 次, 计算所得标准偏差为 0.20 mL, 则重复性引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_3) = \frac{0.20 \times 10^{-3} \text{ L}}{5 \text{ L}} = 4.20 \times 10^{-5} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 11})$$

由定容引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V) = \sqrt{(1.96 \times 10^{-4})^2 + (2.43 \times 10^{-4})^2 + (4.20 \times 10^{-5})^2} = 3.15 \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 12})$$

4) 目标元素相对原子质量引入的不确定度

根据 2022 年 IUPAC 颁布的国际原子量表, La 的相对原子质量为 138.91, 其扩展不确定度为 0.01, 按照均匀分布计算, La 相对原子质量引入的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(La) = \frac{0.01}{\sqrt{3} \times 138.91} = 4.16 \times 10^{-5} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 13})$$

5) 原材料相对分子质量引入的不确定度

La 的相对原子质量为 138.91，其扩展不确定度为 0.01；O 的相对原子质量为 15.999，其扩展不确定度为 0.001，计算可得 La_2O_3 相对分子质量为 325.817，由 La_2O_3 分子质量引入的相对标准不确定度：

$$u_{\text{rel}}(\text{La}_2\text{O}_3) = \frac{\sqrt{2u^2(\text{La}) + 3u^2(\text{O})}}{325.817} = \frac{\sqrt{2 \times (\frac{0.01}{\sqrt{3}})^2 + 3 \times (\frac{0.001}{\sqrt{3}})^2}}{325.817} = 2.53 \times 10^{-5} \dots\dots (L. 14)$$

由于 (1) ~ (5) 之间不存在相关性，因此由配制过程引入的相对不确定度为：

$$u_{\text{char,rel}} = \sqrt{(0.01 \times 10^{-2})^2 + (7.03 \times 10^{-5})^2 + (3.15 \times 10^{-4})^2 + (4.16 \times 10^{-5})^2 + (2.53 \times 10^{-5})^2} = 3.42 \times 10^{-4} \dots\dots (L. 15)$$

L. 2 均匀性引入的不确定度

均匀性引入的不确定度 u_{bb} 计算公式见式 (L. 16)；当测量重复性欠佳时，均匀性引入的不确定度 u_{bb} 的计算见公式 (L. 17)。

$$u_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{1}{n} \left(\frac{Q_1}{v_1} - \frac{Q_2}{v_2} \right)^2} \dots\dots (L. 16)$$

$$u'_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{M_{\text{within}}}{n_0}} \cdot \sqrt{\frac{2}{v_{M_{\text{within}}}}} \dots\dots (L. 17)$$

经计算 La 元素均匀性引入的相对不确定度为：

$$u_{\text{bb,rel}} = \frac{0.18 \text{mg/L}}{100.0 \text{mg/L}} = 0.18 \times 10^{-2} \dots\dots (L. 18)$$

L. 3 稳定性引入的不确定度

稳定性引入的不确定度包括长期稳定性和短期稳定性引入的不确定度。短期稳定性引入的不确定度由 -20 °C 和 60 °C 放置 15 天的统计数据所得，取两者较大者作为短期稳定性引入的不确定度。

长期稳定性数据和短期稳定性数据经分析无显著趋势，采用公式 (L. 19) 来推算由稳定性引入的不确定度 u_s 。

$$u_s = s(b_1) \times t \dots\dots (L. 19)$$

式中：

$s(b_1)$ — 斜率的标准偏差；

t — 稳定性考察的时间。

La 元素长期稳定性引入的相对不确定度为：

$$u_{\text{Its,rel}} = \frac{0.15 \text{mg/L}}{100.0 \text{mg/L}} = 0.15 \times 10^{-2} \dots\dots (L. 20)$$

La 元素短期稳定性引入的相对不确定度为：

$$u_{\text{sts,rel}} = \frac{0.27 \text{mg/L}}{100.0 \text{mg/L}} = 0.27 \times 10^{-2} \dots\dots (L. 21)$$

L. 4 合成不确定度和扩展不确定度

La 元素的不确定度分量见表 L. 4。

表 L. 4 La 元素引入的不确定度分量

元素	$u_{\text{char,rel}}$ /%	$u_{\text{bb,rel}}$ /%	$u_{\text{its,rel}}$ /%	$u_{\text{sts,rel}}$ /%
La	0.036	0.18	0.15	0.27

La 元素的合成不确定度为：

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{char,rel}}^2 + u_{\text{bb,rel}}^2 + u_{\text{its,rel}}^2 + u_{\text{sts,rel}}^2} \quad \dots\dots\dots (\text{L. 22})$$

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{(0.036 \times 10^{-2})^2 + (0.18 \times 10^{-2})^2 + (0.15 \times 10^{-2})^2 + (0.27 \times 10^{-2})^2} = 0.36 \times 10^{-2}$$

$$U_{\text{rel}} = k \times u_{\text{rel}} = 2 \times 0.36 \times 10^{-2} \approx 1.0\% \quad \dots\dots\dots (\text{L. 23})$$

因此，100.0 mg/L 镧溶液标准样品的相对扩展不确定度为 1.0% ($k=2$)。

附录 M

(资料性)

国家(行业)标准样品证书封面格式及内容

M.1 国家标准样品证书封面格式

中华人民共和国 国家标准样品证书

GSB - -

(标准样品中文名称)

(标准样品英文名称)

研制单位:

定值日期: 年 月

有效日期: 年 月

发布日期 年 月 日

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 批准



有色金属行业
标准样品证书

(名称中文)

(名称英文)

(编号: YSS_{xxx}-20_{xx})

研制单位:

定值日期: 年 月

有效日期: 年 月

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

M.3 国家（行业）有色金属标准样品证书内容

M.3.1 标准样品的描述

M.3.1.1 一般描述及预期用途

应包括原料来源，大致组成，物理状态、规格、颗粒大小，预期用途等内容。

M.3.1.2 制备方法

M.3.1.2.1 特性设计

M.3.1.2.2 研制技术路线

M.3.1.2.3 成品标准样品加工方法（选填）

M.3.1.3 均匀性评估

M.3.1.3.1 均匀性初检（选填）

M.3.1.3.2 均匀性研究

应写明样品总数量，抽样方式及数量，均匀性研究所采用的检测方法和统计方法，最小取样量及检验结果。

M.3.1.4 稳定性评估

应写明稳定性研究所采用的检测方法、统计方法及检验结果，有效期 xx 年，并承诺研制单位将持续跟踪监测本标准样品的稳定性，如发现量值变化，将及时通知用户。

M.3.1.5 定值方法

定值方法详见表 M.1。

表 M.1

定值项目	分析方法名称
XX	GB/T XXXX.X-XXXX 《标准名称》
	YS/T XXXX-XXXX 《标准名称》
	分析方法名称

表 M.1 (续)

定值项目	分析方法名称

M.3.1.6 定值结果

定值结果见表 M.2。

表 M.2

样号 (选填)	特征量	定值项目					
	标准值 (%)						
	单次测量标准偏差 (%)						
	扩展不确定度 (%)						
	数据组数						
	标准值 (%)						
	单次测量标准偏差 (%)						
	扩展不确定度 (%)						
	数据组数						
	标准值 (%)						
	单次测量标准偏差 (%)						
	扩展不确定度 (%)						
	数据组数						
	标准值 (%)						
	单次测量标准偏差 (%)						
	扩展不确定度 (%)						
	数据组数						
注：扩展不确定度包含内容的说明。							

M.3.1.7 计量溯源性描述

M.3.1.6.1

M.3.1.6.2

M.3.1.6.3

M.3.1.8 包装及储存方法

M.3.1.9 协作定值单位

协作定值单位及相关信息见表 M.3。

表 M. 3

单位名称	地址	邮编	联系电话

M. 3. 2 使用说明

M. 3. 2. 1 标准样品在使用或前处理过程中存在危险情况时，应说明细节，并说明防止危险情况发生的方法。

M. 3. 2. 2 工作曲线线性及分析线对是有色金属光谱标准样品的重要技术指标。应将全部信息提供给用户，使用户结合本实验室的仪器快捷的选择到最佳分析条件。

M. 3. 2. 3 必要时，应注明取样部位、取样方法、取样量等要求。

M. 3. 3 研制单位及负责人基本信息

研制单位：

地 址：

邮 编：

联系电话：

电子邮箱：

项目负责人姓名：

负责人职责：组织开展本标准样品的研制工作，并对批准发布后的标准样品进行持续跟踪与维护。

参 考 文 献

- [1] GB/T 22553-2023 利用重复性、再现性和正确度的估计值评定测量不确定度的指南
- [2] ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories