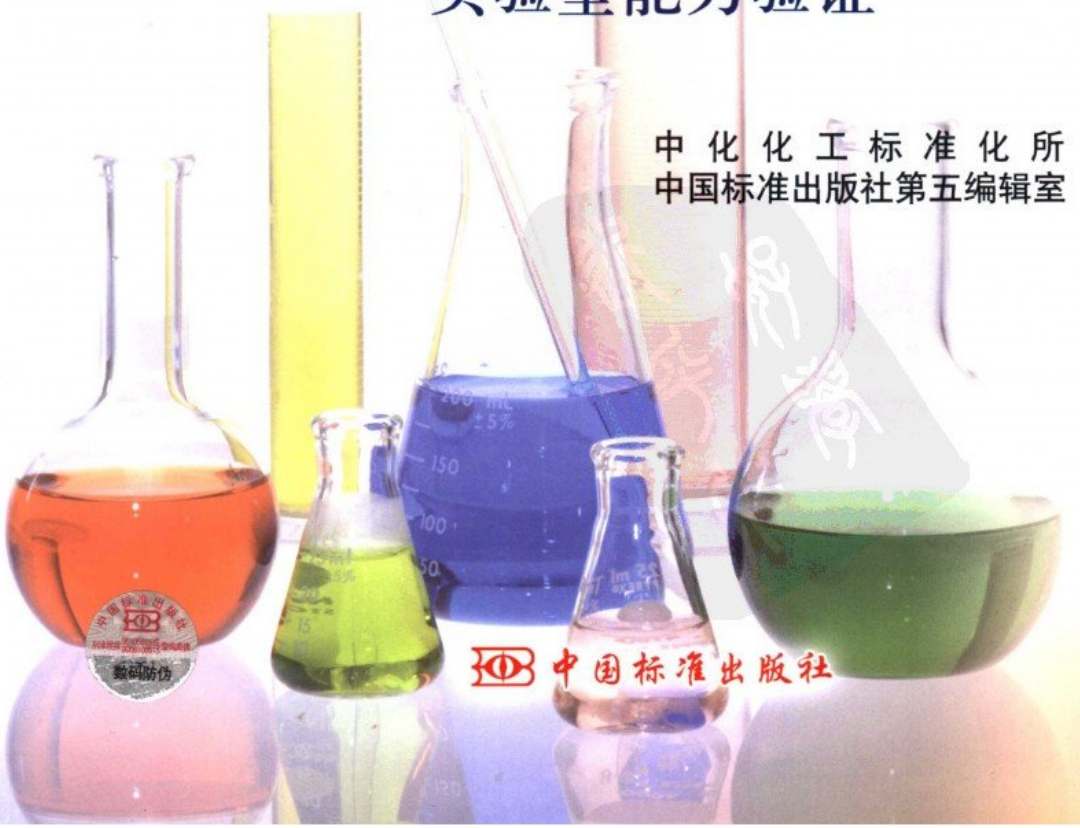
化学实验室常用标准汇编

（下）

基本物理性能测定
仪器分析方法通则
数据处理
实验室能力验证

中化化工标准化所
中国标准出版社第五编辑室 编



中国标准出版社

化学实验室常用标准汇编(下)

基础物理性能测定
仪器分析方法通则
数　据　处　理
实验室能力验证

中化化工标准化所
中国标准出版社第五编辑室　编

中国标准出版社

图书在版编目（CIP）数据

化学实验室常用标准汇编．下/中化化工标准化所，中国标准出版社第五编辑室编．—北京：中国标准出版社，2006

ISBN 7-5066-4034-1

Ⅰ．化…　Ⅱ．①中…②中…　Ⅲ．化学-实验室-标准-汇编-中国　Ⅳ．06-31

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2006）第 015657 号

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码：100045
网址 www.bzcbs.com
电话：68523946　68517548
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销
*
开本 880×1230　1/16　印张 44.5　插页 2　字数 1 338 千字
2006 年 4 月第一版　2006 年 4 月第一次印刷
*
定价 135.00 元

如有印装差错　由本社发行中心调换
版权专有　侵权必究
举报电话：(010)68533533

出 版 说 明

当前，我国正进入完善社会主义市场经济体制，走新型工业化道路，实现经济社会和人的和谐发展，全面建设小康社会的新时期。大众对环境、健康、安全和产品质量等方面的要求也越来越高。实验室正是通过试验、化验、检验、检测和分析等手段为大众提供各种相关数据和信息的机构。根据权威部门的最新统计，我国各类对外开展检验检测服务的实验室资源总量约为2万家。为满足实验室及相关行业广大从业人员的工作需要和使用上的方便，我们编辑出版了《化学实验室常用标准汇编》，该汇编分上、下两册。

下册主要汇集了截止2005年12月由国家质量监督检验检疫总局和国家标准化管理委员会发布的现行有效的国家标准60项。

汇编收集的国家标准的属性已在本目录上标明(GB或GB/T)，年号用四位数表示。鉴于部分国家标准是在国家标准清理整顿前出版的，现尚未修订，故正文部分仍保留原样；读者在使用这些国家标准时，其属性以本目录上标明的为准(标准正文“引用标准”中标准的属性请读者注意查对)。

本汇编所包括的标准由于出版年代不同，其格式、符号、计量单位乃至名词术语不尽相同。这次汇编时，只对原标准中技术内容上的错误以及其他方面明显不妥之处做了更正。

由于编者的时间和水平有限，书中不当之处请读者批评指正。

编　　者

2006年2月

目　　录

三、基本物理性能测定

GB/T 265—1988　石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法 …… 3
GB/T 266—1988　石油产品恩氏粘度测定法 …… 12
GB/T 267—1988　石油产品闪点与燃点测定法(开口杯法) …… 18
GB/T 604—2002　化学试剂　酸碱指示剂 pH 变色域测定通用方法 …… 21
GB/T 605—1988　化学试剂　色度测定通用方法 …… 33
GB/T 606—2003　化学试剂　水分测定通用方法　卡尔·费休法 …… 39
GB/T 611—1988　化学试剂　密度测定通用方法 …… 46
GB/T 613—1988　化学试剂　比旋光度测定通用方法 …… 50
GB/T 614—1988　化学试剂　折光率测定通用方法 …… 52
GB/T 615—1988　化学试剂　沸程测定通用方法 …… 54
GB/T 616—1988　化学试剂　沸点测定通用方法 …… 65
GB/T 617—1988　化学试剂　熔点范围测定通用方法 …… 68
GB/T 618—1988　化学试剂　结晶点测定通用方法 …… 73
GB/T 2366—1986　化工产品中水分含量的测定　气相色谱法 …… 76
GB/T 3143—1982　液体化学产品颜色测定法(Hazen 单位——铂-钴色号) …… 80
GB/T 4472—1984　化工产品密度、相对密度测定通则 …… 82
GB/T 5332—1985　可燃液体和气体引燃温度试验方法 …… 115
GB/T 5816—1995　催化剂和吸附剂表面积测定法 …… 123
GB/T 6283—1986　化工产品中水分含量的测定　卡尔·费休法(通用方法) …… 126
GB/T 6284—1986　化工产品中水分含量测定的通用方法　重量法 …… 140
GB/T 6324.1—2004　有机化工产品试验方法　第 1 部分:液体有机化工产品水混溶性试验 …… 143
GB/T 6324.2—2004　有机化工产品试验方法　第 2 部分:挥发性有机液体水浴上蒸发后干残渣的测定 …… 149
GB/T 6488—1986　化工产品折光率测定法 …… 154
GB/T 6536—1997　石油产品蒸馏测定法 …… 155
GB/T 7531—1987　有机化工产品灰分的测定 …… 180
GB/T 7533—1993　有机化工产品结晶点的测定方法 …… 182
GB/T 7534—2004　工业用挥发性有机液体　沸程的测定 …… 189
GB/T 8021—2003　石油产品皂化值测定法 …… 205
GB/T 9168—1997　石油产品减压蒸馏测定法 …… 219
GB/T 9724—1988　化学试剂　pH 值测定通则 …… 249
GB/T 9736—1988　化学试剂　酸度和碱度测定通用方法 …… 253
GB/T 9738—1988　化学试剂　水不溶物测定通用方法 …… 255
GB/T 14827—1993　有机化工产品酸度、碱度的测定方法　容量法 …… 258

四、仪器分析方法通则

GB/T 6040—2002 红外光谱分析方法通则 …… 265
GB/T 6041—2002 质谱分析方法通则 …… 275
GB/T 9721—1988 化学试剂 分子吸收分光光度法通则(紫外和可见光部分) …… 281
GB/T 9722—1988 化学试剂 气相色谱法通则 …… 288
GB/T 9723—1988 化学试剂 火焰原子吸收光谱法通则 …… 299
GB/T 9725—1988 化学试剂 电位滴定法通则 …… 306
GB/T 15337—1994 原子吸收光谱分析法通则 …… 313
GB/T 16631—1996 柱液相色谱分析法通则 …… 327
GB/T 19501—2004 电子背散射衍射分析方法通则 …… 353
GB/T 19502—2004 表面化学分析 辉光放电发射光谱方法通则 …… 361

五、数 据 处 理

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法 …… 375
GB/T 3359—1982 数据的统计处理和解释 统计容许区间的确定 …… 379
GB/T 3360—1982 数据的统计处理和解释 均值的估计和置信区间 …… 396
GB/T 3361—1982 数据的统计处理和解释 在成对观测值情形下两个均值的比较 …… 402
GB/T 4882—2001 数据的统计处理和解释 正态性检验 …… 408
GB/T 4883—1985 数据的统计处理和解释 正态样本异常值的判断和处理 …… 439
GB/T 4889—1985 数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差的估计与检验方法 …… 454
GB/T 4890—1985 数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差检验的功效 …… 484
GB/T 6379.1—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第1部分:总则与定义 …… 525
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 …… 545
GB/T 6683—1997 石油产品试验方法精密度数据确定法 …… 590
GB/T 8170—1987 数值修约规则 …… 621
GB/T 10092—1988 测试结果的多重比较 …… 624
GB/T 11792—1989 测试方法的精密度 在重复性或再现性条件下所得测试结果可接受性的检查和最终测试结果的确定 …… 647

六、实验室能力验证

GB/T 15481—2000 检测和校准实验室能力的通用要求 …… 659
GB/T 15483.1—1999 利用实验室间比对的能力验证 第1部分:能力验证计划的建立和运作 …… 681
GB/T 15483.2—1999 利用实验室间比对的能力验证 第2部分:实验室认可机构对能力验证计划的选择和使用 …… 698

三、基本物理性能测定

中华人民共和国国家标准

UDC 665.52/.59
:532.13
GB/T 265—88

代替 GB 265—83

石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法

Petroleum products — Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity

本方法适用于测定液体石油产品（指牛顿液体）的运动粘度，其单位为m^2/s；通常在实际中使用为mm^2/s。动力粘度可由测得的运动粘度乘以液体的密度求得。

注：本方法所测之液体认为是剪切应力和剪切速率之比为一常数，也就是粘度与剪切应力和剪切速率无关，这种液体称为牛顿液体。

1 方法概要

本方法是在某一恒定的温度下，测定一定体积的液体在重力下流过一个标定好的玻璃毛细管粘度计的时间，粘度计的毛细管常数与流动时间的乘积，即为该温度下测定液体的运动粘度。在温度t时运动粘度用符号ν_t表示。

该温度下运动粘度和同温度下液体的密度之积为该温度下液体的动力粘度。在温度t时的动力粘度用符号η_t表示。

2 仪器与材料

2.1 仪器

2.1.1 粘度计：

2.1.1.1 玻璃毛细管粘度计应符合SH/T 0173《玻璃毛细管粘度计技术条件》的要求。也允许采用具有同样精度的自动粘度计。

2.1.1.2 毛细管粘度计一组，毛细管内径为0.4，0.6，0.8，1.0，1.2，1.5，2.0，2.5，3.0，3.5，4.0，5.0和6.0mm（见下图）。

2.1.1.3 每支粘度计必须按JJG 155《工作毛细管粘度计检定规程》进行检定并确定常数。

测定试样的运动粘度时，应根据试验的温度选用适当的粘度计，务使试样的流动时间不少于200s，内径0.4mm的粘度计流动时间不少于350s。

2.1.2 恒温浴：

带有透明壁或装有观察孔的恒温浴，其高度不小于180mm，容积不小于2 L，并且附设着自动搅拌装置和一种能够准确地调节温度的电热装置。

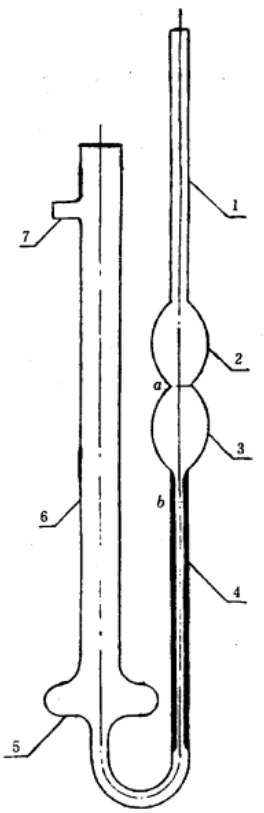
在0 ℃和低于0 ℃测定运动粘度时，使用筒形开有看窗的透明保温瓶，其尺寸与前述的透明恒温浴相同，并设有搅拌装置。

根据测定的条件，要在恒温浴中注入如表1中列举的一种液体。

2.1.3 玻璃水银温度计：

符合GB/T 514《石油产品试验用液体温度计技术条件》分格为0.1℃。测定－30℃以下运动粘度时，可以使用同样分格值的玻璃合金温度计或其他玻璃液体温度计。

中国石油化工总公司1988-05-23批准　　1989-04-01实施



毛细管粘度计图

1,6—管身；2,3,5—扩张部分；4 —毛细管；a、b—标线

2.1.4 秒表：

分格为0.1s。

用于测定粘度的秒表、毛细管粘度计和温度计都必须定期检定。

2.2 材料

2.2.1 溶剂油：符合 SH 0004 橡胶工业用溶剂油要求，以及可溶的适当溶剂。

2.2.2 铬酸洗液。

3 试剂

3.1 石油醚：60～90℃，分析纯。

3.2 95%乙醇：化学纯。

表 1　在不同温度使用的恒温浴液体

测定的温度，℃	恒　温　浴　液　体
50～100	透明矿物油、丙三醇（甘油）或25%硝酸铵水溶液（该溶液的表面会浮着一层透明的矿物油）
20～50	水
0～20	水与冰的混合物，或乙醇与干冰（固体二氧化碳）的混合物
0～－50	乙醇与干冰的混合物；在无乙醇的情况下，可用无铅汽油代替

注：恒温浴中的矿物油最好加有抗氧化添加剂，延缓氧化，延长使用时间。

4　准备工作

4.1　试样含有水或机械杂质时，在试验前必须经过脱水处理，用滤纸过滤除去机械杂质。

对于粘度大的润滑油，可以用瓷漏斗，利用水流泵或其他真空泵进行吸滤，也可以在加热至50～100℃的温度下进行脱水过滤。

4.2　在测定试样的粘度之前，必须将粘度计用溶剂油或石油醚洗涤，如果粘度计沾有污垢，就用铬酸洗液、水、蒸馏水或95%乙醇依次洗涤。然后放入烘箱中烘干或用通过棉花滤过的热空气吹干。

4.3　测定运动粘度时，在内径符合要求且清洁、干燥的毛细管粘度计内装入试样。在装试样之前，将橡皮管套在支管7上，并用手指堵住管身6的管口，同时倒置粘度计，然后将管身1插入装着试样的容器中；这时利用橡皮球、水流泵或其他真空泵将液体吸到标线b，同时注意不要使管身1，扩张部分2和3中的液体发生气泡和裂隙。当液面达到标线b时，就从容器里提起粘度计，并迅速恢复其正常状态，同时将管身1的管端外壁所沾着的多余试样擦去，并从支管7取下橡皮管套在管身1上。

4.4　将装有试样的粘度计浸入事先准备妥当的恒温浴中，并用夹子将粘度计固定在支架上，在固定位置时，必须把毛细管粘度计的扩张部分2浸入一半。

温度计要利用另一只夹子来固定，务使水银球的位置接近毛细管中央点的水平面，并使温度计上要测温的刻度位于恒温浴的液面上10mm处。

使用全浸式温度计时，如果它的测温刻度露出恒温浴的液面，就依照式（1）计算温度计液柱露出部分的补正数Δt，才能准确地量出液体的温度：

$$\Delta t = k \cdot h(t_1 - t_2) \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：k——常数，水银温度计采用$k = 0.00016$，酒精温度计采用$k = 0.001$；

h——露出在浴面上的水银柱或酒精柱高度，用温度计的度数表示；

t_1——测定粘度时的规定温度，℃；

t_2——接近温度计液柱露出部分的空气温度，℃（用另一支温度计测出）。

试验时取t_1减去Δt作为温度计上的温度读数。

5　试验步骤

5.1　将粘度计调整成为垂直状态，要利用铅垂线从两个相互垂直的方向去检查毛细管的垂直情况。将恒温浴调整到规定的温度，把装好试样的粘度计浸在恒温浴内，经恒温如表2规定的时间。试验的温度必须保持恒定到±0.1℃。

表 2　粘度计在恒温浴中的恒温时间

试 验 温 度，℃	恒 温 时 间，min
80，100	20
40，50	15
20	10
0～-50	15

5.2 利用毛细管粘度计管身 1 口所套着的橡皮管将试样吸入扩张部分3，使试样液面稍高于标线a，并且注意不要让毛细管和扩张部分 3 的液体产生气泡或裂隙。

5.3 此时观察试样在管身中的流动情况，液面正好到达标线 a 时，开动秒表；液面正好流到标线b时，停止秒表。

试样的液面在扩张部分 3 中流动时，注意恒温浴中正在搅拌的液体要保持恒定温度，而且扩张部分中不应出现气泡。

5.4 用秒表记录下来的流动时间，应重复测定至少四次，其中各次流动时间与其算术平均值的差数应符合如下的要求：在温度100～15℃测定粘度时，这个差数不应超过算术平均值的 ±0.5%；在低于15～-30℃测定粘度时，这个差数不应超过算术平均值的 ±1.5%；在低于 -30℃测定粘度时，这个差数不应超过算术平均值的 ±2.5%。

然后，取不少于三次的流动时间所得的算术平均值，作为试样的平均流动时间。

6 计算

6.1 在温度t时，试样的运动粘度 ν_t（mm^2/s）按式（2）计算：

$$\nu_t = c \cdot \tau_t \qquad (2)$$

式中：c ——粘度计常数，mm^2/s^2；

τ_t——试样的平均流动时间，s 。

例：粘度计常数为0.4780mm^2/s^2，试样在50℃时的流动时间为318.0，322.4，322.6和321.0s，因此流动时间的算术平均值为

$$\tau_{50} = \frac{318.0 + 322.4 + 322.6 + 321.0}{4} = 321.0s$$

各次流动时间与平均流动时间的允许差数为$\frac{321.0 \times 0.5}{100} = 1.6s$

因为318.0s与平均流动时间之差已超过1.6s，所以这个读数应弃去。计算平均流动时间时，只采用322.4，322.6和321.0s的观测读数，它们与算术平均值之差，都没有超过1.6s。

于是平均流动时间为

$$\tau_{50} = \frac{322.4 + 322.6 + 321.0}{3} = 322.0s$$

试样运动粘度测定结果为

$$\nu_{50} = c \cdot \tau_{50} = 0.4780 \times 322.0 = 154.0 mm^2/s$$

6.2 在温度t时，试样的动力粘度η_t的计算如下：

6.2.1 按 GB/T 1884《石油和液体石油产品密度测定法（密度计法）》和 GB/T 1885《石油计量换算表》测定试样在温度 t 时的密度 ρ_t（g/cm^3）。

6.2.2 在温度t时，试样的动力粘度η_t（mPa.s）按式（3）计算：

$$\eta_t = \nu_t \cdot \rho_t \qquad \cdots\cdots(3)$$

式中：ν_t——在温度 t 时，试样的运动粘度，mm^2/s；

ρ_t——在温度 t 时，试样的密度，g/cm^3。

7 精密度

用下述规定来判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

7.1 重复性

同一操作者，用同一试样重复测定的两个结果之差，不应超过下列数值：

测定粘度的温度，℃	重复性，%
100～15	算术平均值的 1.0
低于 15～－30	算术平均值的 3.0
低于－30～－60	算术平均值的 5.0

7.2 再现性

由不同操作者，在两个实验室提出的两个结果之差，不应超过下列数值：

测定粘度的温度，℃	再现性，%
100～15	算术平均值的 2.2

8 报告

8.1 粘度测定结果的数值，取四位有效数字。

8.2 取重复测定两个结果的算术平均值，作为试样的运动粘度或动力粘度。

附 录 A
（参考件）

表 A1 运动粘度与恩氏粘度（条件度）换算表

mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度
1.00	1.00	4.00	1.29	7.00	1.57	10.0	1.86	15.0	2.37	21.0	3.07
1.10	1.01	4.10	1.30	7.10	1.58	10.1	1.87	15.2	2.39	21.2	3.09
1.20	1.02	4.20	1.31	7.20	1.59	10.2	1.88	15.4	2.42	21.4	3.12
1.30	1.03	4.30	1.32	7.30	1.60	10.3	1.89	15.6	2.44	21.6	3.14
1.40	1.04	4.40	1.33	7.40	1.61	10.4	1.90	15.8	2.46	21.8	3.17
1.50	1.05	4.50	1.34	7.50	1.62	10.5	1.91	16.0	2.48	22.0	3.19
1.60	1.06	4.60	1.35	7.60	1.63	10.6	1.92	16.2	2.51	22.2	3.22
1.70	1.07	4.70	1.36	7.70	1.64	10.7	1.93	16.4	2.53	22.4	3.24
1.80	1.08	4.80	1.37	7.80	1.65	10.8	1.94	16.6	2.55	22.6	3.27
1.90	1.09	4.90	1.38	7.90	1.66	10.9	1.95	16.8	2.58	22.8	3.29
2.00	1.10	5.00	1.39	8.00	1.67	11.0	1.96	17.0	2.60	23.0	3.31
2.10	1.11	5.10	1.40	8.10	1.68	11.2	1.98	17.2	2.62	23.2	3.34
2.20	1.12	5.20	1.41	8.20	1.69	11.4	2.00	17.4	2.65	23.4	3.36
2.30	1.13	5.30	1.42	8.30	1.70	11.6	2.01	17.6	2.67	23.6	3.39
2.40	1.14	5.40	1.42	8.40	1.71	11.8	2.03	17.8	2.69	23.8	3.41
2.50	1.15	5.50	1.43	8.50	1.72	12.0	2.05	18.0	2.72	24.0	3.43
2.60	1.16	5.60	1.44	8.60	1.73	12.2	2.07	18.2	2.74	24.2	3.46
2.70	1.17	5.70	1.45	8.70	1.73	12.4	2.09	18.4	2.76	24.4	3.48
2.80	1.18	5.80	1.46	8.80	1.74	12.6	2.11	18.6	2.79	24.6	3.51
2.90	1.19	5.90	1.47	8.90	1.75	12.8	2.13	18.8	2.81	24.8	3.53
3.00	1.20	6.00	1.48	9.00	1.76	13.0	2.15	19.0	2.83	25.0	3.56
3.10	1.21	6.10	1.49	9.10	1.77	13.2	2.17	19.2	2.86	25.2	3.58
3.20	1.21	6.20	1.50	9.20	1.78	13.4	2.19	19.4	2.88	25.4	3.61
3.30	1.22	6.30	1.51	9.30	1.79	13.6	2.21	19.6	2.90	25.6	3.63
3.40	1.23	6.40	1.52	9.40	1.80	13.8	2.24	19.8	2.92	25.8	3.65
3.50	1.24	6.50	1.53	9.50	1.81	14.0	2.26	20.0	2.95	26.0	3.68
3.60	1.25	6.60	1.54	9.60	1.82	14.2	2.28	20.2	2.97	26.2	3.70
3.70	1.26	6.70	1.55	9.70	1.83	14.4	2.30	20.4	2.99	26.4	3.73
3.80	1.27	6.80	1.56	9.80	1.84	14.6	2.33	20.6	3.02	26.6	3.76
3.90	1.28	6.90	1.56	9.90	1.85	14.8	2.35	20.8	3.04	26.8	3.78

续表 A1

mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度
27.0	3.81	33.0	4.59	39.0	5.37	45.0	6.16	51.0	6.94	57.0	7.73
27.2	3.83	33.2	4.61	39.2	5.39	45.2	6.18	51.2	6.96	57.2	7.75
27.4	3.86	33.4	4.64	39.4	5.42	45.4	6.21	51.4	6.99	57.4	7.78
27.6	3.89	33.6	4.66	39.6	5.44	45.6	6.23	51.6	7.02	57.6	7.81
27.8	3.92	33.8	4.69	39.8	5.47	45.8	6.26	51.8	7.04	57.8	7.83
28.0	3.95	34.0	4.72	40.0	5.50	46.0	6.28	52.0	7.07	58.0	7.86
28.2	3.97	34.2	4.74	40.2	5.52	46.2	6.31	52.2	7.09	58.2	7.88
28.4	4.00	34.4	4.77	40.4	5.54	46.4	6.34	52.4	7.12	58.4	7.91
28.6	4.02	34.6	4.79	40.6	5.57	46.6	6.36	52.6	7.15	58.6	7.94
28.8	4.05	34.8	4.82	40.8	5.60	46.8	6.39	52.8	7.17	58.8	7.97
29.0	4.07	35.0	4.85	41.0	5.63	47.0	6.42	53.0	7.20	59.0	8.00
29.2	4.10	35.2	4.87	41.2	5.65	47.2	6.44	53.2	7.22	59.2	8.02
29.4	4.12	35.4	4.90	41.4	5.68	47.4	6.47	53.4	7.25	59.4	8.05
29.6	4.15	35.6	4.92	41.6	5.70	47.6	6.49	53.6	7.28	59.6	8.08
29.8	4.17	35.8	4.95	41.8	5.73	47.8	6.52	53.8	7.30	59.8	8.10
30.0	4.20	36.0	4.98	42.0	5.76	48.0	6.55	54.0	7.33	60.0	8.13
30.2	4.22	36.2	5.00	42.2	5.78	48.2	6.57	54.2	7.35	60.2	8.15
30.4	4.25	36.4	5.03	42.4	5.81	48.4	6.60	54.4	7.38	60.4	8.18
30.6	4.27	36.6	5.05	42.6	5.84	48.6	6.62	54.6	7.41	60.6	8.21
30.8	4.30	36.8	5.08	42.8	5.86	48.8	6.65	54.8	7.44	60.8	8.23
31.0	4.33	37.0	5.11	43.0	5.89	49.0	6.68	55.0	7.47	61.0	8.26
31.2	4.35	37.2	5.13	43.2	5.92	49.2	6.70	55.2	7.49	61.2	8.28
31.4	4.38	37.4	5.16	43.4	5.95	49.4	6.73	55.4	7.52	61.4	8.31
31.6	4.41	37.6	5.18	43.6	5.97	49.6	6.76	55.6	7.55	61.6	8.34
31.8	4.43	37.8	5.21	43.8	6.00	49.8	6.78	55.8	7.57	61.8	8.37
32.0	4.46	38.0	5.24	44.0	6.02	50.0	6.81	56.0	7.60	62.0	8.40
32.2	4.48	38.2	5.26	44.2	6.05	50.2	6.83	56.2	7.62	62.2	8.42
32.4	4.51	38.4	5.29	44.4	6.08	50.4	6.86	56.4	7.65	62.4	8.45
32.6	4.54	38.6	5.31	44.6	6.10	50.6	6.89	56.6	7.68	62.6	8.48
32.8	4.56	38.8	5.34	44.8	6.13	50.8	6.91	56.8	7.70	62.8	8.50

续表 A1

mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度
63.0	8.53	67.0	9.06	71.0	9.61	75.0	10.2	95.0	12.8	115	15.6
63.2	8.55	67.2	9.08	71.2	9.63	76.0	10.3	96.0	13.0	116	15.7
63.4	8.58	67.4	9.11	71.4	9.66	77.0	10.4	97.0	13.1	117	15.8
63.6	8.60	67.6	9.14	71.6	9.69	78.0	10.5	98.0	13.2	118	16.0
63.8	8.63	67.8	9.17	71.8	9.72	79.0	10.7	99.0	13.4	119	16.1
64.0	8.66	68.0	9.20	72.0	9.75	80.0	10.8	100	13.5	120	16.2
64.2	8.68	68.2	9.22	72.2	9.77	81.0	10.9	101	13.6		
64.4	8.71	68.4	9.25	72.4	9.80	82.0	11.1	102	13.8		
64.6	8.74	68.6	9.28	72.6	9.82	83.0	11.2	103	13.9		
64.8	8.77	68.8	9.31	72.8	9.85	84.0	11.4	104	14.1		
65.0	8.80	69.0	9.34	73.0	9.88	85.0	11.5	105	14.2		
65.2	8.82	69.2	9.36	73.2	9.90	86.0	11.6	106	14.3		
65.4	8.85	69.4	9.39	73.4	9.93	87.0	11.8	107	14.5		
65.6	8.87	69.6	9.42	73.6	9.95	88.0	11.9	108	14.6		
65.8	8.90	69.8	9.45	73.8	9.98	89.0	12.0	109	14.7		
66.0	8.93	70.0	9.48	74.0	10.0	90.0	12.2	110	14.9		
66.2	8.95	70.2	9.50	74.2	10.0	91.0	12.3	111	15.0		
66.4	8.98	70.4	9.53	74.4	10.1	92.0	12.4	112	15.1		
66.6	9.00	70.6	9.55	74.6	10.1	93.0	12.6	113	15.3		
66.8	9.03	70.8	9.58	74.8	10.1	94.0	12.7	114	15.4		

注：对于更高的运动粘度（mm^2/s），需按下式换算：

$$E_t = 0.135\nu_t$$

式中：E_t——石油产品在温度t时的恩氏粘度，条件度；

ν_t——石油产品在温度t时的运动粘度，mm^2/s。

附加说明：

本标准由中国石油化工总公司高桥石油化工公司炼油厂提出。

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由高桥石油化工公司炼油厂负责起草。

本标准首次发布于1964年4月4日。

GB/T 265—1988《石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法》更正

第5页缺第1行：

$$\eta_t = \gamma_t \cdot \rho_t \quad \cdots\cdots (3)$$

中华人民共和国国家标准

UDC 665.52
/.54.001.4

GB/T 266—88

代替 GB 266—77

石油产品恩氏粘度测定法

Petroleum products—Determination of engler viscosity

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用恩氏粘度计测定粘度的方法。

本标准适用于测定石油产品的恩氏粘度。

液体受外力作用移动时，在液体分子间发生的阻力称为粘度。

2 引用标准

GB/T 514 石油产品试验用液体温度计技术条件

SH 0004 橡胶工业用溶剂油

3 方法概要

恩氏粘度是试样在某温度从恩氏粘度计流出200mL所需的时间与蒸馏水在20℃流出相同体积所需的时间（s）（即粘度计的水值）之比。在试验过程中，试样流出应成为连续的线状。温度t时的恩氏粘度，用符号E_t表示，恩氏粘度的单位为条件度，用符号^0E代表。

4 仪器与材料

4.1 仪器

4.1.1 恩氏粘度计（图1）：包括装试样的容器，堵塞流出管用的木塞，金属三脚架。

中国石油化工总公司1988-07-27批准

1989-06-01实施

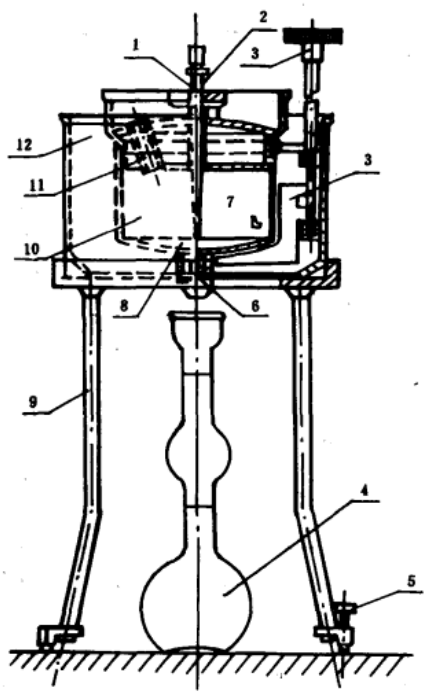


图 1

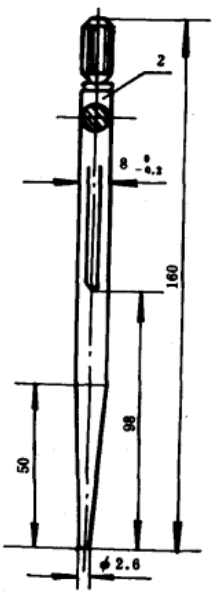


图 2

1—木塞插孔；2—木塞；3—搅拌器；4—接受瓶；5—水平调节螺钉；
6—流出孔；7—小尖钉；8—球面形底；9—铁三脚架；10—内容器；
11—温度计插孔；12—外容器

盛试样的内容器10是装在作水浴或油浴用的外容器12中。这两个容器都用黄铜制造。内容器的底部8制成球面形，内表面要经过磨光并镀金。内容器设有黄铜制的中空的凸形盖，盖上带有两个孔口1及11，供插入木塞和温度计使用。木塞2（图2）是用来堵塞仪器的流出孔6。

在内容器中，从底部起以等距离在器壁上安装有三个向上弯成直角的小尖钉7，作为控制油面高度和仪器水平的指示器。在外容器中设有搅拌器3和温度计，此温度计利用外容器壁上的夹子来固定。

内容器要用三根支持杆及流出管固定在外容器中。流出管要利用通过盖上中心孔的木塞堵着。这木塞是用硬木（黄杨木及其他）制成，其规格见图2。用来放置仪器的铁三脚架9，是由一圆圈和三条长脚所组成，其中有两条脚要设置水平调节螺钉5。

恩氏粘度计的主要尺寸见下表所示。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

恩氏粘度计的主要部位尺寸 mm

零件名称	尺寸	公差
内容器		
内径	106.0	±1.00
底部至扩大部分之间的高度	70.0	±1.00
底部突出部分的深度	7.0	±0.10
扩大部分的内径	115.0	±1.00
扩大部分的高度	30.0	±2.00
从钉尖的水平面至流出管下边缘的距离	52.0	±0.50
流出管		
总长	20.0	±0.10
突出部分的长度	3.0	±0.30
在器底水平面处的内径	2.9	±0.02
下方末端的内径	2.8	±0.02

每件恩氏粘度计应在外容器的表面上注明粘度计名称及生产工厂的厂号或厂标，并注明粘度计的编号。

恩氏粘度计的水值，每四个月至少校正一次。

4.1.2 温度计：共两支，符合GB/T 514 中恩氏粘度用温度计要求。

4.1.3 恩氏粘度计用的接受瓶：接受瓶有两种（图 3），其一瓶颈刻线为100mL；另一为宽口而带有两道刻线的接受瓶，这两道刻线应表示100mL 和200mL 。每种接受瓶的最高刻线至瓶口的容量不小于60mL 。接受瓶的刻线必须在20℃时刻划。刻线的位置应在瓶颈细狭部分的中间。瓶颈的内径是 18±2 mm。

每只接受瓶刻上“100mL”或“200mL”、“+20℃”、“恩氏粘度计用”等字样。

4.1.4 电加热装置。

4.1.5 吸量管：5 mL。

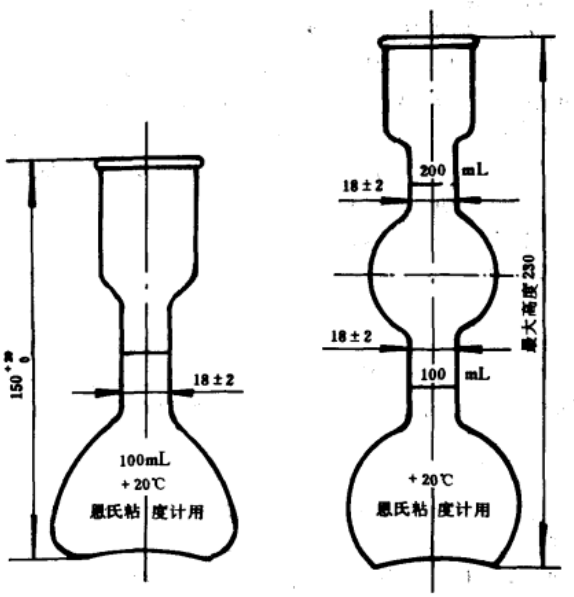


图 3

4.1.6 秒表：分度值为0.2s。

4.2 材料

4.2.1 润滑油：50℃运动粘度为20～60mm²/s，开口杯法闪点不低于180℃。

4.2.2 溶剂油：符合 SH/T 0004 橡胶工业用溶剂油规格。

5 试剂

5.1 石油醚：30～60℃ 分析纯；或乙醚：化学纯。

5.2 95%乙醇：化学纯。

6 准备工作

6.1 测定粘度计的水值

恩氏粘度计的水值，是蒸馏水在20℃时从粘度计流出200mL所需的时间（s）。

在测定水值前，粘度计的内容器要依次用石油醚（或乙醚）95%乙醇和蒸馏水洗涤，并用空气吹干。然后将粘度计的短腿放入铁三脚架的孔内，用固定螺钉固定。此时，将洁净、干燥的木塞插入流出管的上孔内。

利用预先依次用铬酸洗液，水和蒸馏水仔细洗涤过的接受瓶，将新蒸馏的蒸馏水（20℃）注入粘度计内容器中；直至内容器中的三个尖钉的尖端刚刚露出水面为止。此外，又用相同温度的水装在粘度计的外容器中，直至浸到内容器的扩大部分为止。

旋转铁三脚架的调整螺钉，调整粘度计的位置，使内容器中三个尖钉的尖端都处在同一水平面上。

将未经干燥的空接受瓶放在内容器的流出管下面。稍微提起木塞，使内容器中的水全部放入接受瓶内，但这次不计算水的流出时间。此时流出管内要装满水，并使流出管的底端悬着一大滴水珠。

立即将木塞插入流出管内，重新将接受瓶中的水沿着玻璃棒小心地注入内容器中，切勿溅出。随后，将空接受瓶放在内容器上倒置 1 ～ 2 min，使瓶中的水完全流出，然后将接受瓶放回流出管下面。

内容器中的水和外容器中的液体都要充分搅拌：首先将插有温度计的盖围绕木塞旋转以便搅拌水；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

然后用安装在外容器中的叶片式搅拌器搅拌保温液体。当两个容器中的水和液体温度等于20℃（在5 min内温度差数不超过±0.2 ℃）而且内容器调整为水平状态（三个尖钉的尖端刚好露出水面）时，迅速提起木塞（应能自动卡着并保持提起的状态，不允许拔出木塞），同时开动秒表。此时，观察水从内容器流出的情况，当凹液面的下边缘到接受瓶的200mL环状标线时，立即停住秒表。

蒸馏水流出200mL的时间要连续测定四次。如果各次测定观察结果与其算术平均值的差数不大于0.5s，就用这个算术平均值作为第一次测定的平均流出时间。此外，以同样要求进行另一次平行测定，并计算符合要求的平均流出时间。如果重复测定的平均流出时间之差不大于0.5s，就取这重复测定的两次结果的算术平均值作为仪器的水值，其符号为K_{20}。

标准粘度计的水值应等于51 ± 1 s。如果水值不在此范围内就不允许使用该仪器测定粘度。

6.2 准备试样

测定粘度前，用每一平方厘米有至少576个孔眼的金属滤网过滤试样。如果试样中含水，应加入新煅烧并冷却的食盐、硫酸钠或粒状的无水氯化钙进行摇动，经过静置沉降后才用滤网过滤。

注：试样中含有不易消失的气泡时，允许在试样瓶连接真空泵减压10min来除去。

7 试验步骤

7.1 每次测定粘度前，用滤过的清洁溶剂油仔细洗涤粘度计的内容器及其流出管，然后用空气吹干。内容器不准擦拭，只允许用剪齐边缘的滤纸吸去剩下的液滴。

7.2 测定试样在规定温度的粘度时，先将木塞严密塞住粘度计的流出孔（但不可过分用力压着木塞，以免木塞很快磨坏），然后将预先加热到稍高于规定温度的试样（按第6章准备）注入内容器中，这时试样中不应产生气泡。注入的油面必须稍高于尖钉的尖端。

向粘度计的外容器注入水（测定温度在80 ℃以下时）或润滑油（测定温度在80～100 ℃时），该液体应预先加热到稍高于规定温度。为了使试样的温度在试验过程中能保持恒定并能符合规定温度，应使内容器中的试样温度恰好达到规定的温度，此时保持5 min，内容器中试样温度应恒定到±0.2℃。然后记下外容器中液体的温度。在试验过程中要保持外容器的液体温度恒定到±0.2℃（可以用搅拌器搅拌外容器中的液体，必要时可以用电加热装置稍微加热外容器）。

稍微提起木塞，使多余的试样流下，直至三个尖钉的尖端刚好露出油面为止。如果流出的试样过多，就逐滴补添试样满至尖钉的尖端，但油中不要留有气泡。

粘度计加上盖之后，在流出孔下面放置洁净、干燥的接受瓶。然后绕着木塞小心地旋转插有温度计的盖，利用温度计搅拌试样。

试样中的温度计恰好达到规定温度时，再保持5 min（但不进行搅拌），就迅速提起木塞，同时开动秒表。木塞提起的位置应保持与测定水值时相同（也不允许拔出木塞）。当接受瓶中的试样正好达到200mL的标线时（泡沫不予计算），立即停住秒表，并读取试样的流出时间，准确至0.2s。

注：① 仲裁试验时，每次重复试验前都要按7.1清洗仪器，并向内容器注入一份未经试验的试样。

② 燃料油重复测定的两次结果超出精密度的要求时，进行第三次测定前必须按7.1清洗仪器，并向内容器注入一份未经试验的试样。

8 计算

试样在温度t时的恩氏粘度E_t，其单位为条件度，按下式计算：

$$E_t = \frac{\tau_t}{K_{20}}$$

式中：τ_t——试样在试验温度t时从粘度计中流出200mL所需的时间，s；

K_{20}——粘度计的水值，s。

例：粘度计的水值K_{20} = 51.1s。设燃料油在80℃时从粘度计流出200mL的时间为τ_{80} = 472.8s。

该燃料油在80℃时的恩氏粘度测定结果为

$$E_{80}=\frac{\tau_{80}}{K_{20}}=\frac{472.8}{51.1}=9.2\text{条件度}$$

9 精密度

重复性：同一操作者重复测定两个流出时间之差不应大于下列数值：

流出时间，s	重复性，s
<250	1
251～500	3
501～1 000	5
>1 000	10

10 报告

取重复测定两个结果的算术平均值，作为试样的恩氏粘度。

附加说明：

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由石油化工科学研究院负责起草。

本标准首次发布于1964年4月。

本标准参照采用苏联国家标准ГОСТ 6258—52《石油产品条件度测定法》。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 665.52
/.54.001.4

GB/T 267—88

代替 GB 267—77

石油产品闪点与燃点测定法（开口杯法）

Petroleum products—Determination of flash and fire points—Open cup

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用开口杯测定闪点和燃点的方法。

本标准适用于测定润滑油和深色石油产品。

2 引用标准

GB/T 514 石油产品试验用液体温度计技术条件

SH/T 0004 橡胶工业用溶剂油

SH/T 0318 开口闪点测定器技术条件

3 方法概要

把试样装入内坩埚中到规定的刻线。首先迅速升高试样的温度，然后缓慢升温，当接近闪点时，恒速升温。在规定的温度间隔，用一个小的点火器火焰按规定通过试样表面，以点火器火焰使试样表面上的蒸气发生闪火的最低温度，作为开口杯法闪点。继续进行试验，直到用点火器火焰使试样发生点燃并至少燃烧 5 s 时的最低温度，作为开口杯法燃点。

4 仪器与材料

4.1 仪器

4.1.1 开口闪点测定器：符合 SH/T 0318 要求。

4.1.2 温度计：符合 GB/T 514 要求。

4.1.3 煤气灯、酒精喷灯或电炉（测定闪点高于200℃试样时，必须使用电炉）。

4.2 材料

溶剂油：符合 SH 0004 要求。

5 准备工作

5.1 试样的水分大于0.1%时，必须脱水。脱水处理是在试样中加入新煅烧并冷却的食盐、硫酸钠或无水氯化钙进行。

闪点低于100℃的试样脱水时不必加热；其他试样允许加热至50～80℃时用脱水剂脱水。

脱水后，取试样的上层澄清部分供试验使用。

5.2 内坩埚用溶剂油洗涤后，放在点燃的煤气灯上加热，除去遗留的溶剂油。待内坩埚冷却至室温时，放入装有细砂（经过煅烧）的外坩埚中，使细砂表面距离内坩埚的口部边缘约12mm，并使内坩埚底部与外坩埚底部之间保持厚度 5 ～ 8 mm的砂层。对闪点在300℃以上的试样进行测定时，两只坩埚底部之间的砂层厚度允许酌量减薄，但在试验时必须保持6.1.1规定的升温速度。

中国石油化工总公司1988-07-27批准　　1989-06-01实施

5.3 试样注入内坩埚时，对于闪点在210℃和210℃以下的试样，液面距离坩埚口部边缘为12mm（即内坩埚内的上刻线处）；对于闪点在210℃以上的试样，液面距离口部边缘为18mm（即内坩埚内的下刻线处）。

试样向内坩埚注入时，不应溅出，而且液面以上的坩埚壁不应沾有试样。

5.4 将装好试样的坩埚平稳地放置在支架上的铁环（或电炉）中，再将温度计垂直地固定在温度计夹上，并使温度计的水银球位于内坩埚中央，与坩埚底和试样液面的距离大致相等。

5.5 测定装置应放在避风和较暗的地方并用防护屏围着，使闪点现象能够看得清楚。

6 试验步骤

6.1 闪点

6.1.1 加热坩埚，使试样逐渐升高温度，当试样温度达到预计闪点前60℃时，调整加热速度，使试样温度达到闪点前40℃时能控制升温速度为每分钟升高 4 ± 1 ℃。

6.1.2 试样温度达到预计闪点前10℃时，将点火器的火焰放到距离试样液面10～14mm处，并在该处水平面上沿着坩埚内径作直线移动，从坩埚的一边移至另一边所经过的时间为2～3s。试样温度每升高 2 ℃应重复一次点火试验。

点火器的火焰长度，应预先调整为 3 ～ 4 mm。

6.1.3 试样液面上方最初出现蓝色火焰时，立即从温度计读出温度作为闪点的测定结果，同时记录大气压力。

注：试样蒸气的闪火同点火器火焰的闪光不应混淆。如果闪火现象不明显，必须在试样升高 2 ℃时继续点火证实。

6.2 燃点

6.2.1 测得试样的闪点之后，如果还需要测定燃点，应继续对外坩埚进行加热，使试样的升温速度为每分钟升高 4 ± 1 ℃。然后，按6.1.2所述用点火器的火焰进行点火试验。

6.2.2 试样接触火焰后立即着火并能继续燃烧不少于 5 s，此时立即从温度计读出温度作为燃点的测定结果。

6.3 大气压力对闪点和燃点影响的修正

6.3.1 大气压力低于99.3kPa（745mmHg）时，试验所得的闪点或燃点t_0（℃）按式（1）进行修正（精确到1 ℃）：

$$t_0 = t + \Delta t \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：t_0——相当于101.3kPa（760mmHg）大气压力时的闪点或燃点，℃；

t——在试验条件下测得的闪点或燃点，℃；

Δt——修正数，℃。

6.3.2 大气压力在72.0～101.3kPa（540～760mmHg）范围内，修正数Δt（℃）可按式（2）或式（3）计算：

$$\Delta t = (0.00015t + 0.028)(101.3 - P)\,7.5 \quad \cdots\cdots (2)$$

$$\Delta t = (0.00015t + 0.028)(760 - P_1) \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：P——试验条件下的大气压力，kPa；

t——在试验条件下测得的闪点或燃点（300℃以上仍按300℃计），℃；

0.00015，0.028——试验常数；

7.5——大气压力单位换算系数；

P_1——试验条件下的大气压力，mmHg。

注：对64.0～71.9kPa（480～539mmHg）大气压力范围，测得闪点或燃点的修正数Δt（℃）也可参照采用式（2）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

或式（3）进行计算。

此外，修正数Δt（℃）还可以从下表查出：

闪点或燃点 ℃	在下列大气压力〔kPa（mmHg）〕时修正数Δt，℃										
	72.0 (540)	74.6 (560)	77.3 (580)	80.0 (600)	82.6 (620)	85.3 (640)	88.0 (660)	90.6 (680)	93.3 (700)	96.0 (720)	98.6 (740)
100	9	9	8	7	6	5	4	3	2	2	1
125	10	9	8	8	7	6	5	4	3	2	1
150	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
175	12	11	10	9	8	6	5	4	3	2	1
200	13	12	10	9	8	7	6	5	4	2	1
225	14	12	11	10	9	7	6	5	4	2	1
250	14	13	12	11	9	8	7	5	4	3	1
275	15	14	12	11	10	8	7	6	4	3	1
300	16	15	13	12	10	9	7	6	4	3	1

7 精密度

7.1 重复性

7.1.1 同一操作者重复测定的两个闪点结果之差不应大于下列数值：

闪点，℃	重复性，℃
＜150	4
＞150	6

7.1.2 同一操作者重复测定的两个燃点结果之差不应大于6 ℃。

8 报告

8.1 取重复测定两个闪点结果的算术平均值，作为试样的闪点。

8.2 取重复测定两个燃点结果的算术平均值，作为试样的燃点。

附加说明：

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由石油化工科学研究院负责起草。

本标准首次发布于1964年4月。

本标准参照采用苏联国家标准ГОСТ 4333—48《润滑油和深色石油产品闪点与燃点开口杯测定法（布林克法）》。

ICS 71.040.40;71.040.30
G 60

中华人民共和国国家标准

GB/T 604—2002
代替 GB/T 604—1988

化学试剂
酸碱指示剂pH变色域测定通用方法

Chemical reagent—
General method for the determination of pH ranges corresponding the colour transition of acid-base indicators

2002-10-15 发布　　2003-04-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局　发布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

本标准代替 GB/T 604—1988《化学试剂　酸碱指示剂 pH 变色域测定通用方法》。

本标准与 GB/T 604—1988 相比主要变化如下：

——取消了原标准一般规定中“所用乙醇均指 95%(体积分数)乙醇，应呈中性。”将标准中所用水及试剂的质量要求合并为一条(1988 年版的 3.1、3.2；本版的 3.1)；

——取消了原标准一般规定中“待检指示剂溶液用量规定为 0.1 mL～0.5 mL”(1988 年版的 3.7)；

——取消了 pH0.1、pH0.28、pH0.74 三种缓冲溶液(1988 年版的表 1)；

——增加了 pH10.1、pH10.3、pH10.5、pH10.7、pH10.9 五种缓冲溶液(本版的表 6)；

——修改了百里香酚蓝、溴酚蓝、溴甲酚绿、溴甲酚紫、甲基红和溴酚红的制备方法，将间甲酚紫的两种制备方法改为一种(1988 年版的表 8；本版的表 8)；

——取消了对-二甲苯酚蓝、喹啉蓝、1-萘酚苯、泡依蓝 C_4B 及 1,3,5-三硝基苯五种指示剂和甲基紫 pH0.1～pH1.5 的变色域，并修改了茜素黄 R、溴酚蓝、间甲酚绿、甲基红、苯酚红、间甲酚紫、酚酞、百里香酚蓝等八种指示剂的 pH 变色域(1988 年版的表 A.1；本版的表 A.1)。

本标准中附录 A 为资料性附录。

本标准由原国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会归口。

本标准起草单位：北京化学试剂研究所。

本标准主要起草人：关瑞宝、刘冬霓、强京林、郝玉林、王素芳。

本标准于 1965 年首次发布，1977 年第一次修订、1988 年第二次修订。

化 学 试 剂
酸碱指示剂 pH 变色域测定通用方法

1 范围

本标准规定了化学试剂酸碱指示剂 pH 变色域测定通用方法中所需缓冲溶液、指示剂溶液的制备方法及酸碱指示剂 pH 变色域的测定方法。

本标准适用于化学试剂酸碱指示剂 pH 变色域的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

3 一般规定

3.1 本标准除另有规定外，所用试剂的纯度应在分析纯以上，实验用水为按 GB/T 603—2002 的规定制备的无二氧化碳的水。

3.2 本标准表 1～表 7 中盐酸溶液和氢氧化钠溶液的体积是规定浓度下的体积，制备缓冲溶液时应依据标定浓度(见 5.4 条、5.5 条)，对各表中规定浓度下的体积进行换算。

3.3 本标准所用氯化钠、氯化钾应在 500℃～600℃灼烧至恒重后使用；磷酸二氢钾、邻苯二甲酸氢钾和氨基乙酸应在 105℃±2℃干燥至恒重后使用；硼酸应在 80℃±2℃干燥至恒重后使用。

3.4 在常温(15℃～25℃)下，本标准中所列 pH10 以上缓冲溶液，保存期为两个月；pH10 以下缓冲溶液，保存期为三个月，当出现浑浊、沉淀或发霉等现象时，应重新制备。

3.5 本标准制备的缓冲溶液应置于聚乙烯瓶中密闭保存。

3.6 本标准中所用溶液以(%)表示的均指质量分数；只有“乙醇(95%)”中的(%)为体积分数。

4 方法原理

酸碱指示剂 pH 变色域是指其颜色因溶液 pH 值的改变而引起明显变化的范围。pH 变色域内指示剂颜色是逐渐变化的，颜色呈混合色。pH 变色域两端变色点，其中一变色点呈酸式色，另一变色点呈碱式色，颜色不变点应符合产品标准规定的颜色。根据酸碱指示剂在不同 pH 值缓冲溶液中而引起颜色变化的特性，测定不同酸碱指示剂 pH 变色域。

5 试剂

5.1 邻苯二甲酸氢钾溶液[$c(C_6H_4CO_2HCO_2K)=0.2$ mol/L]

称取 20.423 g 邻苯二甲酸氢钾，溶于水，移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

5.2 氨基乙酸溶液[$c(NH_2CH_2COOH)=0.2$ mol/L]

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

称取 7.506 g 氨基乙酸，溶于水，移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

5.3 氯化钠溶液[c(NaCl)=0.2 mol/L]

称取 5.844 g 氯化钠，溶于水，移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

5.4 盐酸溶液

5.4.1 盐酸溶液[c(HCl)=0.1 mol/L]

按 GB/T 601—2002 的规定制备。

5.4.2 盐酸溶液[c(HCl)=0.2 mol/L]

用 GB/T 601—2002 中制备的盐酸标准滴定溶液[c(HCl)=1 mol/L]稀释五倍。

5.5 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]、[c(NaOH)=0.1 mol/L]、[c(NaOH)=1 mol/L]

按 GB/T 601—2002 的规定制备。

5.6 硼酸溶液[$c(H_3BO_3)$=0.4 mol/L]

称取 12.276 g 硼酸，溶于水，移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

5.7 氯化钾溶液[c(KCl)=0.4 mol/L]

称取 14.910 g 氯化钾，溶于水，移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

5.8 氯化钾溶液[c(KCl)=0.2 mol/L]

称取 7.455 g 氯化钾，溶于水，移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

5.9 磷酸二氢钾溶液[$c(KH_2PO_4)$=0.2 mol/L]

称取 13.609 g 磷酸二氢钾，溶于水，移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

5.10 不同 pH 值缓冲溶液的制备

5.10.1 pH1.0～pH2.2

按表 1 中规定的体积量取，注入 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

表 1 pH1.0～pH2.2 缓冲溶液的制备

pH	盐酸溶液[c(HCl)=0.200 0 mol/L]的体积 V/mL	氯化钾溶液[c(KCl)=0.2 mol/L]的体积 V/mL
1.0	67.0	25.0
1.1	52.8	25.0
1.2	42.5	25.0
1.3	33.6	25.0
1.4	26.6	25.0
1.5	20.7	25.0
1.6	16.2	25.0
1.7	13.0	25.0
1.8	10.2	25.0
1.9	8.1	25.0
2.0	6.5	25.0
2.1	5.1	25.0
2.2	3.9	25.0

5.10.2 pH2.2～pH4.0

按表2中规定的体积量取，注入100 mL容量瓶中，稀释至刻度。

表2 pH2.2～pH4.0缓冲溶液的制备

pH	盐酸溶液[c(HCl)=0.100 0 mol/L]的体积V/mL	邻苯二甲酸氢钾溶液[c($C_6H_4CO_2HCO_2K$)=0.2 mol/L]的体积V/mL
2.2	49.5	25.0
2.3	45.8	25.0
2.4	42.2	25.0
2.5	38.8	25.0
2.6	35.4	25.0
2.7	32.1	25.0
2.8	28.9	25.0
2.9	25.7	25.0
3.0	22.3	25.0
3.1	18.8	25.0
3.2	15.7	25.0
3.3	12.9	25.0
3.4	10.4	25.0
3.5	8.2	25.0
3.6	6.3	25.0
3.7	4.5	25.0
3.8	2.9	25.0
3.9	1.4	25.0
4.0	0.1	25.0

5.10.3 pH4.1～pH5.9

按表3中规定的体积量取，注入100 mL容量瓶中，稀释至刻度。

表3 pH4.1～pH5.9缓冲溶液的制备

pH	氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.100 0 mol/L]的体积V/mL	邻苯二甲酸氢钾溶液[c($C_6H_4CO_2HCO_2K$)=0.2 mol/L]的体积V/mL
4.1	1.3	25.0
4.2	3.0	25.0
4.3	4.7	25.0
4.4	6.6	25.0
4.5	8.7	25.0
4.6	11.1	25.0
4.7	13.6	25.0
4.8	16.5	25.0
4.9	19.4	25.0

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 3(续)

pH	氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.100 0 mol/L]的体积 V/mL	邻苯二甲酸氢钾溶液[c($C_6H_4CO_2HCO_2K$)=0.2 mol/L]的体积 V/mL
5.0	22.6	25.0
5.1	25.5	25.0
5.2	28.8	25.0
5.3	31.6	25.0
5.4	34.1	25.0
5.5	36.6	25.0
5.6	38.8	25.0
5.7	40.6	25.0
5.8	42.3	25.0
5.9	43.7	25.0

5.10.4 pH5.8～pH8.0

按表 4 中规定的体积量取，注入 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

表 4 pH5.8～pH8.0 缓冲溶液的制备

pH	氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.100 0 mol/L]的体积 V/mL	磷酸二氢钾溶液[c(KH_2PO_4)=0.2 mol/L]的体积 V/mL
5.8	3.6	25.0
5.9	4.6	25.0
6.0	5.6	25.0
6.1	6.8	25.0
6.2	8.1	25.0
6.3	9.7	25.0
6.4	11.6	25.0
6.5	13.9	25.0
6.6	16.4	25.0
6.7	19.3	25.0
6.8	22.4	25.0
6.9	25.9	25.0
7.0	29.1	25.0
7.1	32.1	25.0
7.2	34.7	25.0
7.3	37.0	25.0
7.4	39.1	25.0
7.5	40.9	25.0
7.6	42.4	25.0

表 4(续)

pH	氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.100 0 mol/L]的体积 V/mL	磷酸二氢钾溶液[$c(KH_2PO_4)$=0.2 mol/L]的体积 V/mL
7.7	43.5	25.0
7.8	44.5	25.0
7.9	45.3	25.0
8.0	46.1	25.0

5.10.5 pH8.0～pH10.2

按表 5 中规定的体积量取，注入 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

表 5 pH8.0～pH10.2 缓冲溶液的制备

pH	氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.100 0 mol/L]的体积 V/mL	硼酸溶液[$c(H_3BO_3)$=0.4 mol/L]的体积 V/mL	氯化钾溶液[c(KCl)=0.4 mol/L]的体积 V/mL
8.0	3.9	12.5	12.5
8.1	4.9	12.5	12.5
8.2	6.0	12.5	12.5
8.3	7.2	12.5	12.5
8.4	8.6	12.5	12.5
8.5	10.1	12.5	12.5
8.6	11.8	12.5	12.5
8.7	13.7	12.5	12.5
8.8	15.8	12.5	12.5
8.9	18.1	12.5	12.5
9.0	20.8	12.5	12.5
9.1	23.6	12.5	12.5
9.2	26.4	12.5	12.5
9.3	29.3	12.5	12.5
9.4	32.1	12.5	12.5
9.5	34.6	12.5	12.5
9.6	36.9	12.5	12.5
9.7	38.9	12.5	12.5
9.8	40.6	12.5	12.5
9.9	42.2	12.5	12.5
10.0	43.7	12.5	12.5
10.1	45.0	12.5	12.5
10.2	46.2	12.5	12.5

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

5.10.6 pH10.0～pH13.0

按表6中规定的体积量取，混匀。

表6 pH10.0～pH13.0缓冲溶液的制备

pH	氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.100 0 mol/L]的体积V/mL	氨基乙酸溶液[c(NH_2CH_2COOH)=0.2 mol/L]的体积V/mL	氯化钠溶液[c(NaCl)=0.2 mol/L]的体积V/mL
10.0	37.5	31.3	31.3
10.1	39.3	30.4	30.4
10.2	41.0	29.5	29.5
10.3	42.6	28.7	28.7
10.4	44.0	28.0	28.0
10.5	45.0	27.5	27.5
10.6	46.0	27.0	27.0
10.7	46.8	26.6	26.6
10.8	47.5	26.2	26.2
10.9	48.2	25.9	25.9
11.0	48.8	25.6	25.6
11.2	49.8	25.1	25.1
11.4	50.2	24.9	24.9
11.6	51.0	24.5	24.5
11.8	52.1	24.0	24.0
12.0	54.0	23.0	23.0
12.2	56.0	22.0	22.0
12.4	60.3	19.8	19.8
12.6	67.5	16.2	16.2
12.8	77.5	11.2	11.2
13.0	92.5	3.8	3.8

5.10.7 pH13.0～pH14.0

按表7中规定的体积量取，注入100 mL容量瓶中，稀释至刻度。

表7 pH13.0～pH14.0缓冲溶液的制备

pH	氢氧化钠溶液[c(NaOH)=1.000 mol/L]/mL
13.0	10.0
13.2	15.8
13.4	25.1
13.6	39.8
13.8	63.1
14.0	100

6 测定

6.1 待检指示剂溶液的制备

按“表 8 常用指示剂待检溶液的制备方法”制备。

表 8 常用指示剂待检溶液的制备方法

序号	名　称	制　备　方　法
1	百里香酚蓝（麝香草酚蓝）	称取 0.20 g 百里香酚蓝（麝香草酚蓝），溶于 21.5 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]中，稀释至 500 mL。
2	间甲酚紫	称取 0.10 g 间甲酚紫，溶于 13.1 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]中，稀释至 250 mL。
3	苯酚红	称取 0.10 g 苯酚红，溶于 14.2 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]中，稀释至 250 mL。
4	二苯胺橙（桔黄Ⅳ）	称取 0.10 g 二苯胺橙（桔黄Ⅳ），溶于 100 mL 水中。
5	甲基紫	称取 0.25 g 甲基紫，溶于 100 mL 水中。
6	2,6-二硝基酚	称取 0.10 g 2,6-二硝基酚，溶于 20 mL 乙醇（体积分数为 95%）中，稀释至 100 mL。
7	2,4-二硝基酚	称取 0.10 g 2,4-二硝基酚，溶于 20 mL 乙醇（体积分数为 95%）中，稀释至 100 mL。
8	对-二甲氨基偶氮苯（二甲基黄）	称取 0.10 g 对-二甲氨基偶氮苯（二甲基黄），溶于 200 mL 乙醇（体积分数为 95%）中。
9	溴酚蓝	称取 0.20 g 溴酚蓝，溶于 14.9 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]中，稀释至 500 mL。
10	刚果红	称取 0.10 g 刚果红，溶于 100 mL 水中。
11	甲基橙	称取 0.10 g 甲基橙，溶于 100 mL 水中。
12	溴氯酚蓝	称取 0.10 g 溴氯酚蓝，溶于 8.6 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]中，稀释至 250 mL。
13	茜素磺酸钠	称取 1.0 g 茜素磺酸钠，溶于 100 mL 水中。
14	溴甲酚绿	称取 0.20 g 溴甲酚绿，溶于 14.3 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]中，稀释至 500 mL。
15	2,5-二硝基酚	称取 0.10 g 2,5-二硝基酚，溶于 20 mL 乙醇（体积分数为 95%）中，稀释至 100 mL。
16	甲基红	称取 0.40 g 甲基红，溶于 14.9 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]中，稀释至 1 000 mL。
17	氯酚红	称取 0.10 g 氯酚红，溶于 11.8 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]中，稀释至 250 mL。
18	溴甲酚紫	称取 0.20 g 溴甲酚紫，溶于 18.5 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]中，稀释至 500 mL。
19	溴酚红	称取 0.20 g 溴酚红，溶于 19.5 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]中，稀释至 500 mL。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 8(续)

序号	名　称	制　备　方　法
20	对硝基酚	称取 0.25 g 对硝基酚,溶于 100 mL 水中。
21	溴百里香酚蓝 (溴麝香草酚蓝)	称取 0.10 g 溴百里香酚蓝(溴麝香草酚蓝),溶于 8.0 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]中,稀释至 250 mL。
22	姜黄	姜黄饱和水溶液。
23	甲酚红	称取 0.10 g 甲酚红,溶于 13.1 mL 氢氧化钠溶液[c(NaOH)=0.02 mol/L]中,稀释至 250 mL。
24	中性红	称取 0.10 g 中性红,溶于 70 mL 乙醇(体积分数为 95%)中,稀释至 100 mL。
25	树脂质酸(玫红酸)	称取 1.0 g 树脂质酸(玫红酸),溶于 50 mL 乙醇(体积分数为 95%)中,稀释至 100 mL。
26	1-萘酚酞	称取 0.10 g 1-萘酚酞,溶于 50 mL 乙醇(体积分数为 95%)中,稀释至 100 mL。
27	桔黄 I	称取 0.10 g 桔黄 I ,溶于 100 mL 水中。
28	酚酞	称取 0.10 g 酚酞,溶于 60 mL 乙醇(体积分数为 95%)中,稀释至 100 mL。
29	邻甲酚酞	称取 0.10 g 邻甲酚酞,溶于 250 mL 乙醇(体积分数为 95%)中。
30	百里香酚酞 (麝香草酚酞)	称取 0.10 g 百里香酚酞(麝香草酚酞),溶于 100 mL 乙醇(体积分数为 95%)中。
31	茜素黄 R	称取 0.10 g 茜素黄 R,加 100 mL 水,温热溶解。
32	茜素黄 GG	称取 0.10 g 茜素黄 GG,溶于 50 mL 乙醇(体积分数为 95%)中,稀释至 100 mL。
33	硝胺	称取 0.10 g 硝胺,溶于 70 mL 乙醇(体积分数为 95%)中,稀释至 100 mL。

6.2 测定方法

检验指示剂每个变色点时,采用甲、乙、丙三种缓冲溶液为一组。

乙缓冲溶液 pH 值等于该指示剂高或低变色点的 pH 值,甲缓冲溶液 pH 值比变色点的 pH 值低 0.2pH 单位,丙缓冲溶液 pH 值比变色点的 pH 值高 0.2pH 单位。

每种缓冲溶液取 10 mL,分别置于 25 mL 比色管中,准确加入产品标准中规定体积的指示剂待检溶液,摇匀,进行比色。

三种缓冲溶液的显色情况应符合下列规定:

6.2.1 测定变色域的低 pH 值变色点时,乙缓冲溶液所呈颜色与甲缓冲溶液所呈颜色应相近,且符合产品标准中规定的颜色,丙缓冲溶液所呈颜色与甲、乙缓冲溶液所呈颜色有差异,应趋向于该指示剂变色域的高 pH 值变色点的颜色。

6.2.2 测定变色域的高 pH 值变色点时,乙缓冲溶液所呈颜色与丙缓冲溶液所呈颜色应相近,且符合产品标准中规定的颜色,甲缓冲溶液所呈颜色与乙、丙缓冲溶液所呈颜色有差异,应趋向于该指示剂变色域的低 pH 值变色点的颜色。

6.3 示例

甲基红 pH 变色域(4.5 红～6.2 黄)的测定方法:

6.3.1 测定变色域的低 pH 值变色点(4.5 红)时是取 pH4.3(甲)、pH4.5(乙)、pH4.7(丙)三个缓冲溶液各 10 mL,加 0.1 mL 甲基红溶液(见表 8)。其中 pH4.5 与 pH4.3 缓冲溶液所呈红色应相近,pH4.7 缓冲溶液所呈颜色与以上两者有差异,应显色为红橙色。

6.3.2 测定变色域的高 pH 值变色点(6.2 黄)时是取 pH6.0(甲)、pH6.2(乙)、pH6.4(丙)三个缓冲溶液各 10 mL,加 0.1 mL 甲基红溶液(见表 8)。其中 pH6.2 与 pH6.4 缓冲溶液所呈黄色应相近,pH6.0 缓冲溶液所呈颜色与以上两者有差异,应显色为橙黄色。

附 录 A
（资料性附录）
酸碱指示剂的 pH 变色域

酸碱指示剂的 pH 变色域，见表 A.1。

表 A.1 酸碱指示剂的 pH 变色域

序号	指示剂名称	pH 变色域
1	百里香酚蓝（麝香草酚蓝）	1.2 红～2.8 黄；8.0 黄～9.6 蓝
2	间甲酚紫	1.2 粉红～2.8 黄；7.4 棕黄～9.0 紫
3	苯酚红	1.2 橙～3.0 黄；6.5 棕黄～8.0 紫红
4	二苯胺橙（桔黄Ⅳ）	1.3 红～3.0 黄
5	甲基紫	1.5 蓝～3.2 紫
6	2,6-二硝基酚	2.4 无色～4.0 黄
7	2,4-二硝基酚	2.4 无色～4.4 黄
8	对-二甲氨基偶氮苯（二甲基黄）	2.9 红～4.0 黄
9	溴酚蓝	3.0 黄～4.6 蓝紫
10	刚果红	3.0 蓝紫～5.2 红
11	甲基橙	3.0 红～4.4 黄
12	溴氯酚蓝	3.2 黄～4.8 紫
13	茜素磺酸钠	3.7 黄～5.2 紫
14	溴甲酚绿	3.8 黄绿～5.4 蓝
15	2,5-二硝基酚	4.0 无色～5.8 黄
16	甲基红	4.5 红～6.2 黄
17	氯酚红	5.0 黄～6.6 玫瑰红
18	溴甲酚紫	5.2 黄～6.8 紫
19	溴酚红	5.2 黄～7.0 红
20	对硝基酚	5.6 无色～7.4 黄
21	溴百里香酚蓝（溴麝香草酚蓝）	6.0 黄～7.6 蓝
22	姜黄	6.0 黄～8.0 棕红
23	甲酚红	6.5 黄～8.5 紫
24	中性红	6.8 红～8.0 黄
25	树脂质酸（玫红酸）	6.8 黄～8.2 红
26	1-萘酚酞	7.0 粉色～8.6 蓝绿
27	桔黄Ⅰ	7.6 橙～8.9 粉红
28	酚酞	8.0 无色～10.0 红紫色
29	邻甲酚酞	8.2 无色～9.8 红

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 A.1(续)

序号	指示剂名称	pH 变色域
30	百里香酚酞(麝香草酚酞)	9.3 无色～10.5 蓝
31	茜素黄 R	10.0 黄～12.0 红
32	茜素黄 GG	10.0 黄～12.0 棕黄
33	硝胺	11.0 黄～13.0 橙棕

中华人民共和国国家标准

化 学 试 剂
色度测定通用方法

UDC 543.06：54－41

GB 605—88

代替 GB 605－77

Chemical reagent
General method for the measurement of colour (in Hazen units)

本标准等效采用国际标准ISO 6353/1—1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中GM 36“以黑曾单位计的色度测定”，即国际标准ISO 2211－1973《液体化学产品——以黑曾单位计的色度测定（铂－钴标度）》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了以铂－钴标准液为标准色，用目视比色法测定色度的通用方法。

本标准适用于色调接近铂－钴标准液的、澄清透明、浅色液体试剂色度的测定。利用本标准测定色度时，检测下限为4黑曾单位。色度不大于40黑曾单位时，测定的误差为±2黑曾单位。

本标准不适用于易碳化物质的测定。

2 引用标准

GB 601 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB 6682 实验室用水规格

GB 9721 化学试剂 分子吸收分光光度法通则（紫外和可见光部分）

3 定义

在本标准中，色度的单位为黑曾，1黑曾单位系指每升含有1 mg以氯铂酸（H_2PtCl_6）形式存在的铂、2 mg氯化钴（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$）的铂－钴溶液的色度。

4 方法原理

按一定的比例将氯铂酸钾、氯化钴和盐酸配成水溶液（铂－钴标准溶液），所得溶液的色调与待测样品的色调在多数情况下是相近的，用目视法比较样品与铂－钴标准溶液，可得出样品的色度。

5 试剂

本标准中所用标准溶液、制剂及制品按GB 601、GB 603之规定配制。

实验用水应符合GB 6682中三级水的规格。

5.1 500黑曾单位铂－钴标准溶液。

准确称取2.000g[1]氯化钴、2.491g[1]氯铂酸钾，溶于200mL盐酸和适量水中，稀释至2000mL，摇匀。

中华人民共和国化学工业部1988－06－20批准 1989－04－01实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

注：1）称量前应按本标准A 2、A 3规定的方法测定氯化钴和氯铂酸钾的含量，如含量不足100%，称量时应根据含量的测定结果对称取的量做相应的修正。

用1 cm吸收池、以水为参比进行分光光度法测定，溶液的吸光度应在下表所列范围之内。

500黑曾单位铂－钴标准液吸光度允许范围

波长，nm	吸　光　度
430	0.110～0.120
455	0.130～0.145
480	0.105～0.120
510	0.055～0.065

500黑曾单位铂－钴标准溶液应在暗处密封保存，有效期为六个月。如储存期超过六个月，溶液的吸光度仍在表1所列的范围之内，还可继续使用。

5.2 稀铂－钴标准溶液

吸取不同体积的500黑曾单位铂－钴标准溶液，稀释至100 mL，可得不同黑曾单位的稀铂－钴标准溶液。计算公式如下：

$$V = \frac{N \times 100}{500}$$

式中：V——配制100 mL N黑曾单位的铂－钴标准溶液所需500黑曾单位铂－钴标准溶液之体积，mL；

N——欲配制的稀铂－钴标准溶液的黑曾单位数。

稀铂－钴标准溶液应在使用前配制。

6 仪器和装置

6.1 一般实验室仪器。

6.2 比色管：容积50 mL或100 mL，刻线高度不得小于100 mm，平底。一套比色管的玻璃颜色和刻线高度应相同。

6.3 分光光度计：符合GB 9721之规定。

7 操作步骤

将待测样品注入比色管中，在白色背景下，沿比色管轴线方向用目测法与规定黑曾单位的同体积铂－钴标准溶液比较。

附 录 A
氯化钴、氯铂酸钾含量的测定
（补充件）

A1 试剂

测定中所用的标准溶液、制剂及制品按GB 601、GB 603之规定配制。

实验用水应符合GB 6682中三级水的规格。

A2 氯化钴（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$）含量的测定

准确称取0.3g样品，称准至0.0001g，置于200mL磨口锥形瓶中，用5mL盐酸溶液（1%）溶解，加5mL过氧化氢溶液（3%）、10mL氢氧化钠溶液（270g/L），缓缓煮沸10min，静置冷却。加入60mL硫酸溶液（10%）和2g碘化钾，盖好瓶塞并缓缓摇动，使沉淀溶解，静置10min。用硫代硫酸钠标准溶液〔$c(Na_2S_2O_3)=0.1mol/L$〕滴定释放出来的碘，近终点时加入3mL淀粉指示液（10g/L），继续滴定至溶液蓝色消失。

氯化钴的百分含量按式（A 1）计算：

$$X=\frac{c\cdot V\times 0.2379}{m}\times 100 \qquad (A\ 1)$$

式中：X——氯化钴的百分含量，%；

c——硫代硫酸钠标准溶液之物质的量浓度，mol/L；

V——硫代硫酸钠标准溶液的用量，mL；

m——样品的质量，g；

0.2379——与1.00mL硫代硫酸钠标准溶液〔$c(Na_2S_2O_3)=1.000mol/L$〕相当的以克表示的氯化钴（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$）的质量。

A3 氯铂酸钾（K_2PtCl_6）含量的测定

称取0.5g样品，称准至0.0001g，加入130mL硫酸溶液（50%）[1]，加热溶解。加2g甲酸钠，于电炉上煮沸至反应完全、上层溶液澄清（可不断补充水，保持溶液体积不变）。冷却后，加入130mL水，搅匀，用慢速定量滤纸过滤，用热盐酸溶液〔$c(HCl)=0.1mol/L$〕洗至滤液无硫酸盐反应[2]。将沉淀置于已恒重的坩埚中，于800℃灼烧至恒重。

注：1）将50mL硫酸加入水中，稀释至130mL。

2）取10mL滤液，加2mL氯化钡溶液（100g/L），不得出现混浊。

氯铂酸钾的百分含量按式（A 2）计算：

$$X=\frac{m_1\times 2.491}{m}\times 100 \qquad (A\ 2)$$

式中：X——氯铂酸钾的百分含量，%；

m_1——沉淀的质量，g；

m——样品的质量，g；

2.491——换算系数。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 B
本标准与国际标准在技术内容上的差异
（参考件）

本标准除根据我国标准格式对国际标准ISO 2211—1973作编辑性修改外，在技术内容上的差异为：

B1 在“主题内容与适用范围”一章中，增加了用本标准测定色度的下限和误差，并明确规定本标准不适用于易碳化物质的测定。国际标准对这些未做规定。

B2 在“方法原理”一章中，对国际标准的叙述作了适当修改。

B3 在附录A中给出了氯化钴、氯铂酸钾含量的测定方法，删去了国际标准中规定的由铂制备氯铂酸的方法。

B4 在“试剂”一章中，增加了“500黑曾单位铂－钴标准溶液吸光度允许范围”一表及配制稀铂－钴标准溶液时所用的计算公式。

B5 国际标准规定，除用目视比色法之外，也可使用比较器、比色计、分光光度计进行色度的测定，本标准只规定用目视比色法测定。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂研究所负责起草。

本标准主要起草人齐荷兰、王化圣。

本标准于1965年首次发布，1977年修订。

GB/T 605—1988《化学试剂　色度测定通用方法》第1号修改单

本修改单经国家技术监督局于1994年3月4日以技监国标函[1994]041号文批准，自1994年7月1日起实施。

5.1条的表中波长一栏修改为：

波长，nm	
430 455 480 510	……

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

ICS 71.040.30
G 60

中华人民共和国国家标准

GB/T 606—2003
代替 GB/T 606—1988

化学试剂
水分测定通用方法 卡尔·费休法

Chemical reagent—
General method for the determination of water—
Karl Fischer method

2003-11-10 发布　　2004-05-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

本标准与 ISO 6353-1:1982《化学分析试剂　第 1 部分:一般试验方法》中 GM 12《水　卡尔·费休法》的一致性程度为非等效,主要差异如下:

——按照汉语习惯对一些编排格式进行了修改;

——将一些适用于国际标准的表述改为适用于我国标准的表述;

——增加了"配制卡尔·费休试剂所用的甲醇、乙二醇甲醚、吡啶用分子筛脱水,将碘在硫酸干燥器中放置 48 h 进行脱水"的规定;

——增加了由硫酸分解亚硫酸钠制备二氧化硫的装置示意图;

——本标准未采用"可用二水合酒石酸钠对卡尔·费休试剂进行标定"的规定,只规定了用水或甲醇-水标准溶液进行标定;

——本标准未采用反滴定测定水分的方法,只规定了直接滴定法。

本标准代替 GB/T 606—1988《化学试剂　水分测定通用方法(卡尔·费休法)》,与 GB/T 606—1988 相比主要变化如下:

——增加了"可依据样品性质选用市场上其它配方的卡尔·费休试剂"的内容(本版的第 4 章);

——增加了用水标定卡尔·费休试剂滴定度的方法(本版的 6.2.1);

——修改了原标准中用水标准溶液标定卡尔·费休试剂滴定度的计算公式(1988 年版的 6.2;本版的 6.2.2.2);

——取消了原标准中的附录 A、附录 B、附录 C,将相关内容编入正文(本版的第 4 章、第 5 章)。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会归口。

本标准起草单位:北京化学试剂研究所、湖南化学试剂总厂。

本标准主要起草人:刘冬霓、关瑞宝、强京林、郝玉林、王素芳、尹兆武。

本标准于 1965 年首次发布,1977 年第一次修订,1988 年第二次修订。

化 学 试 剂
水分测定通用方法 卡尔·费休法

1 范围

本标准规定了化学试剂中用卡尔·费休试剂测定微量水分的通用方法。

本标准适用于化学试剂产品中微量水分的测定.

本标准不适用能与卡尔·费休试剂的主要成分反应并生成水的样品以及能还原碘或氧化碘化物的样品中水分的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包含勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

3 原理

卡尔·费休试剂(碘、二氧化硫、吡啶和甲醇或乙二醇甲醚组成的溶液)能与样品中的水定量反应，反应式如下：

$$H_2O+I_2+SO_2+3C_5H_5N \longrightarrow 2C_5H_5N \cdot HI+C_5H_5N \cdot SO_3$$

$$C_5H_5N \cdot SO_3+ROH \longrightarrow C_5H_5NH \cdot OSO_2 \cdot OR$$

以合适的溶剂溶解样品(或萃取出样品中的水)，用已知滴定度的卡尔·费休试剂滴定，用永停法或目测法确定滴定终点，即可测出样品中水的质量分数。

4 试剂

4.1 水

实验用水应符合 GB/T 6682—1992 中三级水规格。

4.2 4A 分子筛

在 500℃±50℃的高温炉中灼烧 2 h，于干燥器(不得放干燥剂)中冷却至室温。

4.3 甲醇

分析纯。如水的质量分数大于 0.05%，用 4A 分子筛脱水，按每毫升溶剂 0.1 g 分子筛的比例加入，放置 24 h 以上。

4.4 乙二醇甲醚

分析纯。如水的质量分数大于 0.05%，用 4A 分子筛脱水，按每毫升溶剂 0.1 g 分子筛的比例加入，放置 24 h 以上。

4.5 碘

分析纯。于硫酸干燥器中干燥 48 h 以上。

4.6 吡啶

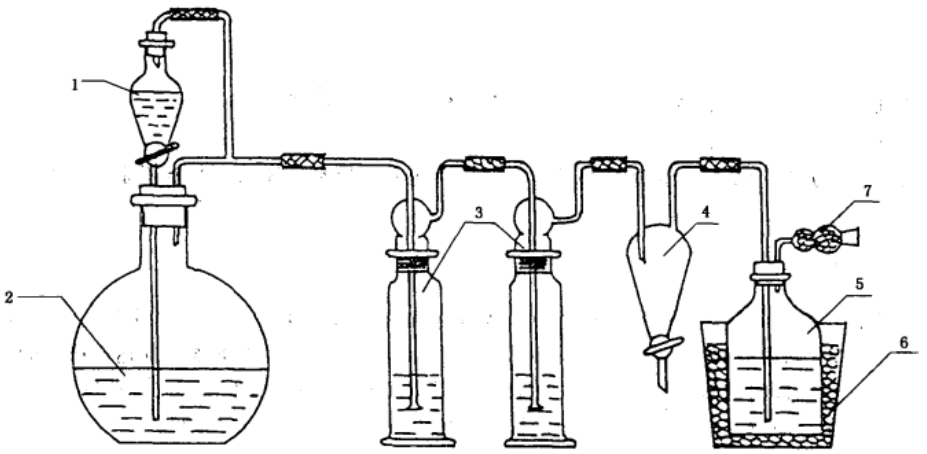
分析纯。如水的质量分数大于 0.05%，用 4A 分子筛脱水，按每毫升溶剂 0.1 g 分子筛的比例加入，放置 24 h 以上。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

4.7 二氧化硫

用硫酸分解亚硫酸钠制得或由二氧化硫钢瓶直接取得。

二氧化硫制备及吸收装置见图1。



1——浓硫酸；

2——亚硫酸钠饱和溶液；

3——浓硫酸洗瓶；

4——分离器；

5——盛有碘、吡啶、甲醇或乙二醇甲醚溶液的吸收瓶；

6——冰水浴；

7——干燥管。

图1 二氧化硫制备及吸收装置示意图

4.8 卡尔·费休试剂

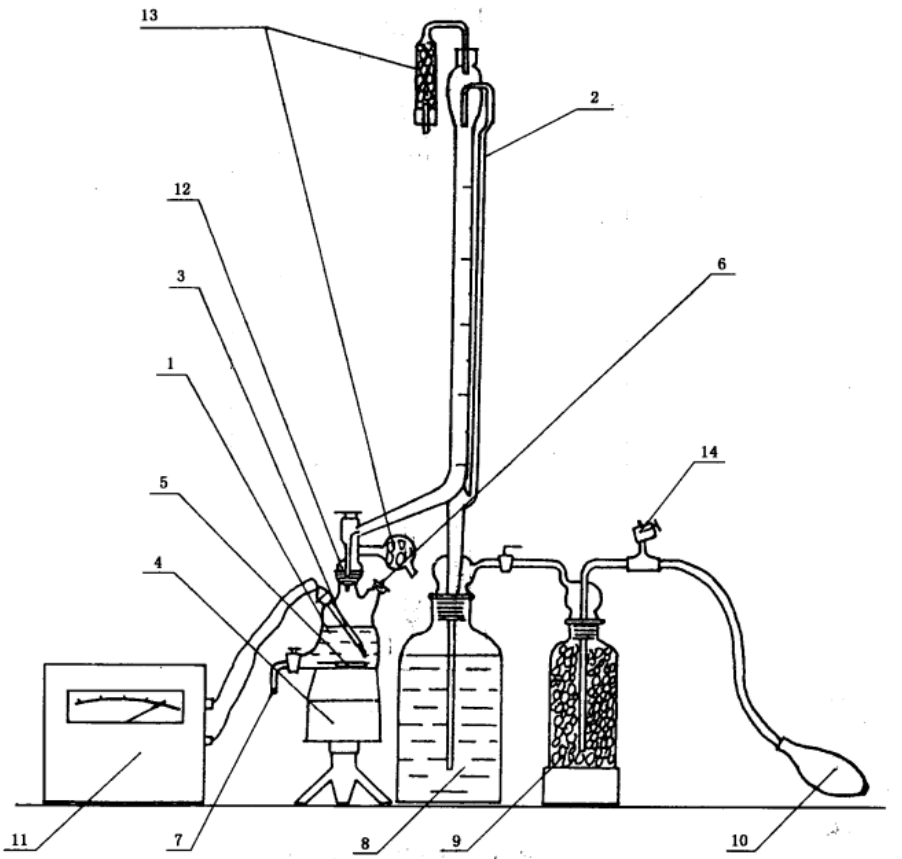
量取670 mL甲醇(或乙二醇甲醚)，于1 000 mL干燥的磨口棕色瓶中，加入85 g碘，盖紧瓶塞，振摇至碘全部溶解，加入270 mL吡啶，摇匀，于冰水浴中冷却，缓慢通入二氧化硫，使增加的质量约为65 g，盖紧瓶塞，摇匀，于暗处放置24 h以上。使用前标定卡尔·费休试剂的滴定度。

含有活泼羰基的样品水分测定应使用乙二醇甲醚配制的卡尔·费休试剂。

目前市场上有其他配方的卡尔·费休试剂出售，其中也包括不含吡啶的卡尔·费休试剂，使用者可依据样品性质选用。但应注意，选用后的测定结果应与按本标准规定配制的卡尔·费休试剂测定结果一致，如不一致，应以按本标准配制的卡尔·费休试剂测定结果为准。

5 滴定装置

滴定装置见图2。



1——反应瓶；
2——自动滴定管，分度值为 0.05 mL；
3——铂电极；
4——电磁搅拌器；
5——搅拌子；
6——进样口；
7——废液排放口；
8——试剂贮瓶；
9——干燥塔；
10——压力球；
11——终点电测装置；
12——磨口接头；
13——硅胶干燥管；
14——螺旋夹。

图 2　滴定装置示意图

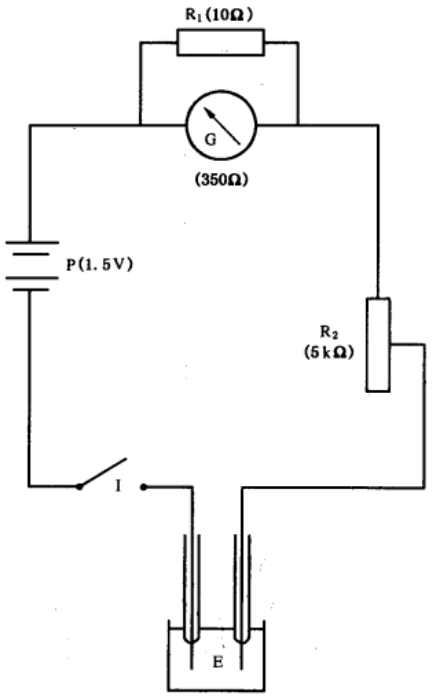
安装前，玻璃器皿均应于约 130℃的电烘箱中干燥。

滴定装置应注意密封，凡与空气相通处均应与硅胶干燥管相连。

目前市场上已有“卡尔·费休法水分测定仪器”出售，使用者也可按仪器性能进行选用。

终点电测装置线路方框图，见图 3：

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



P——电池；
I——开关；
E——铂电极；
R_1 和 R_2——电阻；
G——微安表。

图 3　终点电测装置线路方框图

6　测定

6.1　终点的确定

6.1.1　永停法

永停法确定终点，其原理为：在浸入溶液中的两铂电极间加一电压，若溶液中有水存在，则阴极极化，两电极之间无电流通过。滴定至终点时，溶液中同时有碘及碘化物存在，阴极去极化，溶液导电，电流突然增加至一最大值，并稳定 1 min 以上，此时即为终点。

6.1.2　目测法

目测法确定终点，其原理为：滴定至终点时，因有过量碘存在，溶液由浅黄色变为棕黄色。

6.2　卡尔·费休试剂滴定度的标定

6.2.1　用水标定卡尔·费休试剂滴定度

于反应瓶中加一定体积的甲醇(浸没铂电极)，在搅拌下用卡尔·费休试剂滴定至终点。加入 0.01 g 水，精确至 0.000 1 g，用卡尔·费休试剂滴定至终点，并记录卡尔·费休试剂的用量(V)。

卡尔·费休试剂的滴定度 T_1，数值以“g/mL”表示，按式(1)计算：

$$T_1 = \frac{m}{V} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

m——加入水的质量的数值，单位为克(g)；

V——滴定 0.01 g 水所用卡尔·费休试剂体积的数值，单位为毫升(mL)。

6.2.2 用水标准溶液标定卡尔·费休试剂滴定度

6.2.2.1 水标准溶液(0.002 g/mL)的制备

称取 0.2 g 水，精确至 0.000 1 g，置于 100 mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，摇匀。临用前制备。

6.2.2.2 标定方法

于反应瓶中加入一定体积的甲醇(浸没铂电极)，在搅拌下用卡尔·费休试剂滴定至终点。再加入 5.0 mL 甲醇(应与制备水标准溶液所用的甲醇是同一瓶的)，用卡尔·费休试剂滴定至终点，并记录卡尔·费休试剂的用量(V_1)，此为水标准溶液的溶剂空白。加入 5.0 mL 水标准溶液，用卡尔·费休试剂滴定至终点，并记录卡尔·费休试剂的用量(V_2)。

卡尔·费休试剂的滴定度 T_2，数值以“g/mL”表示，按式(2)计算：

$$T_2 = \frac{5.0 \times c}{V_2 - V_1} \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：

5.0——加入水标准溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

c——水标准溶液浓度的准确数值，单位为克每毫升(g/mL)；

V_1——滴定溶剂空白时卡尔·费休试剂体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_2——滴定水标准溶液时卡尔·费休试剂体积的数值，单位为毫升(mL)。

6.3 样品中水分的测定

于反应瓶中加一定体积的甲醇或产品标准中规定的溶剂(浸没铂电极)，在搅拌下用卡尔·费休试剂滴定至终点。迅速加入产品标准中规定量的样品，用卡尔·费休试剂滴定至终点。

样品中水的质量分数 w，数值以“%”表示，按式(3)或式(4)计算：

$$w = \frac{V_1 T}{m} \times 100 \qquad \cdots\cdots(3)$$

或

$$w = \frac{V_1 T}{V_2 \rho} \times 100 \qquad \cdots\cdots(4)$$

式中：

V_1——滴定样品时卡尔·费休试剂体积的数值，单位为毫升(mL)；

T——卡尔·费休试剂的滴定度的准确数值，单位为克每毫升(g/mL)；

m——样品质量的数值，单位为克(g)；

V_2——液体样品体积的数值，单位为毫升(mL)；

ρ——液体样品的密度，单位为克每毫升(g/mL)。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 543.06:54-41

GB 611-88

代替 GB 611—77
GB 612—77

化学试剂 密度测定通用方法

Chemical reagent
General method for the determination of density

本标准参照采用国际标准ISO 6353/1-1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中GM24“密度测定法”。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用密度瓶法及韦氏天平法测定液体化学试剂密度的通用方法。

本标准适用于液体化学试剂密度的测定。

2 引用标准

GB 6682 实验室用水规格

3 术语及符号

3.1 密度ρ（density）

在本标准中，物质的密度系指在20℃时单位体积物质的质量。单位为g/mL。

4 试剂

4.1 水

测定中所用水应符合GB 6682中三级水的规格。

5 测定方法

5.1 密度瓶法

5.1.1 方法原理

在20℃时，分别测定充满同一密度瓶（比重瓶）的水及样品的质量，由水的质量可确定密度瓶的容积即样品的体积，根据样品的质量及体积即可计算其密度。

5.1.2 仪器

5.1.2.1 分析天平

感量为0.1mg。

5.1.2.2 密度瓶（比重瓶）

容积为15～25mL，温度计分度值为0.2℃（见图1）。

中华人民共和国化学工业部1988-06-20批准　　1989-04-01实施

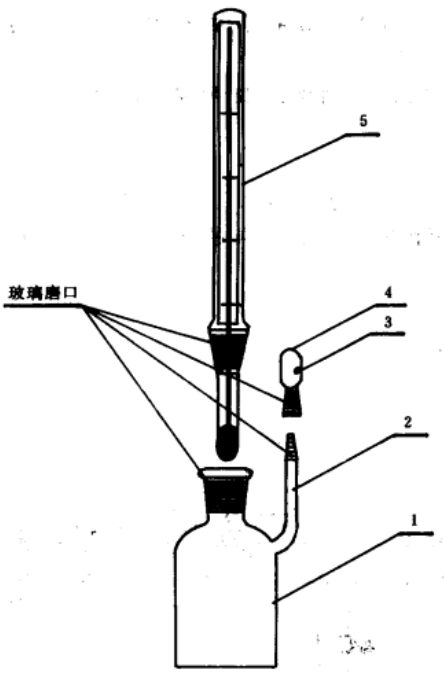


图 1　密度瓶（比重瓶）

1—密度瓶主体；2—侧管；3—侧孔；4—侧孔罩；5—温度计

5.1.2.3 恒温水浴

温度可控制在20.0±0.1℃。

5.1.3 操作步骤

5.1.3.1 将密度瓶洗净并干燥，带温度计及侧孔罩称量。然后取下温度计及侧孔罩，用新煮沸并冷却至15℃左右的蒸馏水充满密度瓶，不得带入气泡，插入温度计，将密度瓶置于20.0±0.1 ℃的恒温水浴中，至密度瓶温度计达到20℃，并使侧管中的液面与侧管管口齐平，立即盖上侧孔罩，取出密度瓶，用滤纸擦干其外壁上的水，立即称量。

5.1.3.2 将密度瓶中的水倒出，洗净并使之干燥，带温度计及侧孔罩称量。然后用样品代替水重复5.1.3.1的操作。

5.1.4 结果的表示

样品在20℃时的密度按式（1）计算：

$$\rho = \frac{m_1 + A}{m_2 + A} \times \rho_0 \quad \cdots\cdots (1)$$

$$A = \rho_a \times \frac{m_2}{0.9970} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：ρ ——样品在20℃时的密度，g/mL；

m_1 ——20℃时充满密度瓶所需样品的表观质量，g；

m_2 ——20℃时充满密度瓶所需蒸馏水的表观质量，g；

ρ_0 ——20.0℃时蒸馏水的密度（=0.998 20g/mL）；

A ——空气浮力校正值；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

ρ_a ——干燥空气在20℃，1013.25hPa[1]时的密度值（≈0.0012g/mL[2]）。

注：1）1 hPa = 1 mbar 。

2）该值随气压条件略有变化，但这种变化一般对密度测定没有影响。

5.2 韦氏天平法

5.2.1 方法原理

在20℃时，分别测量浮锤在水及样品中的浮力。由于浮锤所排开的水的体积与所排开的样品的体积相同，所以，根据水的密度及浮锤在水与样品中的浮力即可计算出样品的密度。

5.2.2 仪器

5.2.2.1 韦氏天平

浮锤内温度计分度值为0.1℃。

5.2.2.2 恒温水浴

温度可控制在20.0 ± 0.1 ℃。

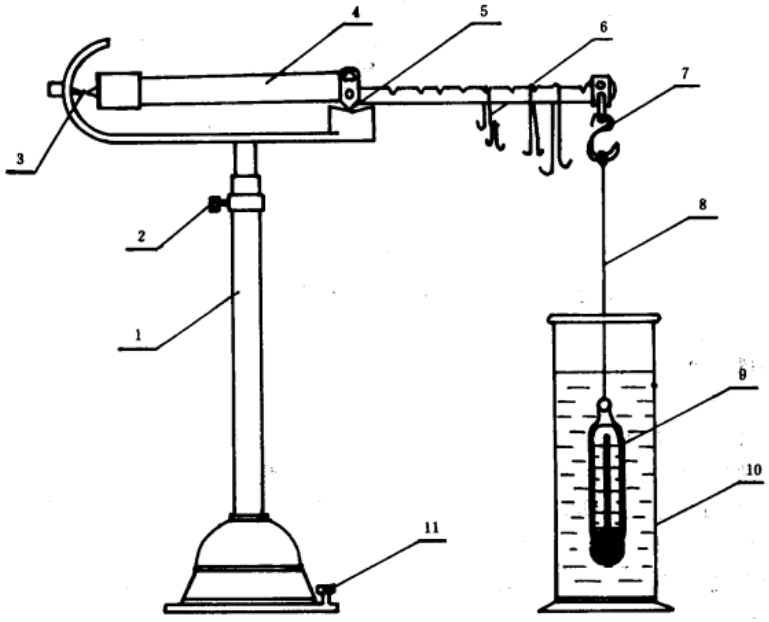


图 2 韦氏天平

1 —支架；2 —调节器；3 —指针；4 —横梁；5 —刀口；6 —骑码；

7 —小钩；8 —细铂丝；9 —浮锤；10—玻璃筒；11—调整螺丝

5.2.3 操作步骤

5.2.3.1 如图 2 所示安装韦氏天平。将浮锤用细铂丝悬于天平横梁末端，并调整底座上的螺丝，使横梁与支架的指针尖相互对正。

5.2.3.2 将浮锤全部浸入盛有经煮沸并冷却至约20℃左右蒸馏水的玻璃筒中，不得带入气泡，玻璃筒置于恒温水浴中，恒温至20.0 ± 0.1 ℃，调整天平骑码使指针重新对正，记录读数。

5.2.3.3 将浮锤取出，使其完全干燥，在相同的温度下，用样品代替水重复5.2.3.2的操作。

5.2.4 结果的表示

样品在20℃时的密度按式（3）计算：

$$\rho = \frac{\rho_2}{\rho_1} \times \rho_0 \cdots\cdots (3)$$

式中：ρ ——样品在20℃时的密度，g/mL；

ρ_1 ——浮锤浸于水中时骑码的读数；

ρ_2 ——浮锤浸于样品中时骑码的读数；

ρ_0 ——20.0℃时蒸馏水的密度（=0.998 20g/mL）。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂研究所负责起草。

本标准主要起草人王沛。

本标准于1965年首次发布，1977年修订。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

化学试剂 比旋光度测定通用方法

UDC 543.06:54-41

GB 613—88

代替 GB 613—77

Chemical reagent
General method for the determination of specific optical rotation

本标准参照采用国际标准ISO 6353/1—1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中GM 26“旋光测定法”。

1 主题内容与适用内容

本标准规定了用旋光仪测定化学试剂比旋光度的方法。

本标准适用于液体有机试剂及溶液的比旋光度测定。

2 术语及符号

2.1 比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ (specific optical rotation)

2.1.1 液体的比旋光度

在本标准中，液体的比旋光度系指在液层长度为1 dm，密度为1 g/mL，温度为20℃及用钠光谱D线波长测定时的旋光度。单位为（°）(度）。

2.1.2 溶液的比旋光度

在本标准中，溶液的比旋光度系指在液层长度为1 dm，浓度为1 g/mL，温度为20℃及用钠光谱D线波长测定时的旋光度。单位为（°）(度）。

3 方法原理

从起偏镜透射出的偏振光经过样品时，由于样品物质的旋光作用，使其振动方向改变了一定的角度α，将检偏器旋转一定角度，使透过的光强与入射光强相等，该角度即为样品的旋光度。

4 仪器

4.1 旋光仪

可读准至0.01°。

4.2 旋光管

其长度的测量精度为±0.1mm。

5 操作步骤

5.1 按产品标准的规定取样并配制溶液。

5.2 按仪器说明书的规定调整旋光仪，待仪器稳定后，用纯溶剂校准旋光仪的零点。

5.3 将待测液体或溶液充满洁净、干燥的旋光管，小心地排出气泡，将盖旋紧后放入旋光仪内。在

中华人民共和国化学工业部1988－06－20批准　　1989－04－01实施

20±0.5℃的条件下，按仪器说明书的规定进行操作并读取旋光度，准确至0.01°，左旋以负号表示，右旋以正号表示。

6 结果的表示

液体的比旋光度按式（1）计算：

$$[\alpha]_D^{20}=\frac{\alpha}{l\cdot\rho} \quad \cdots\cdots(1)$$

溶液的比旋光度按式（2）计算：

$$[\alpha]_D^{20}=\frac{100\times\alpha}{l\cdot c} \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：$[\alpha]_D^{20}$——20℃时，用钠光谱D线波长测定时的比旋光度，（°）；

α——测得的旋光度，（°）；

l——旋光管的长度，dm；

ρ——液体在20℃时的密度，g/mL；

c——溶液中有效组分的浓度，g/100mL。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂研究所负责起草。

本标准主要起草人王沛。

本标准于1965年首次发布，1977年修订。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

化学试剂 折光率测定通用方法

UDC 543.06:54-41

GB 614—88

代替 GB 614—77

Chemical reagent
General method for the determination of refractive index

本标准参照采用国际标准ISO 6353/1—1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中GM27“折光测定法”。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用阿贝型折光仪测定液体有机试剂折光率的通用方法。

本标准适用于浅色、透明、折光率范围在1.300 0～1.700 0的液体有机试剂。

2 引用标准

GB 6682 实验室用水规格

3 术语及符号

3.1 折光率n_D^{20}（refractive index）

在本标准中，折光率系指在钠光谱D线、20℃的条件下，空气中的光速与被测物中的光速之比值；或光自空气通过被测物时的入射角的正弦与折射角的正弦之比值。

4 方法原理

当光从折光率为n的被测物质进入折光率为N的棱镜时，入射角为i，折射角为r，则

$$\frac{\sin i}{\sin r}=\frac{N}{n} \quad \cdots\cdots (1)$$

在阿贝折光仪中，入射角$i=90°$，代入式（1）得

$$\frac{1}{\sin r}=\frac{N}{n}$$

$$n=N\cdot\sin r \quad \cdots\cdots (2)$$

棱镜的折光率N为已知值，则通过测量折射角r即可求出被测物质的折光率n。

5 试剂

5.1 水

校正仪器用水应符合GB 6682中二级水的规格。

中华人民共和国化学工业部1988-06-20批准　　1989-04-01实施

6 仪器

6.1 折光仪

阿贝型，精密度为±0.0002。

6.2 恒温水浴及循环泵

可向棱镜提供温度为20.0±0.1℃的循环水。

7 操作步骤

7.1 将恒温水浴与棱镜连接，调节恒温水浴温度，使棱镜温度保持在20.0±0.1℃。

7.2 用二级水或标准玻璃块校正折光仪。校正方法及标准玻璃块的折光率由仪器说明书给出。二级水的折光率n_D^{20}=1.3330。

7.3 在每次测定前都应清洗棱镜表面。如无特殊说明，可用适当的易挥发性溶剂清洗棱镜表面，再用镜头纸或医药棉将溶剂吸干。

7.4 用滴管向棱镜表面滴加数滴20℃左右的样品，立即闭合棱镜并旋紧，应使样品均匀、无气泡并充满视场，待棱镜温度计读数恢复到20.0±0.1℃。

7.5 调节反光镜使视场明亮。调节棱镜组旋钮，使视场中出现明暗界线，调节补偿棱镜旋钮，使界线处所呈彩色完全消失，再调节棱镜组旋钮，使明暗界线与叉丝中心重合。

7.6 读出折光率值，估读至小数点后第四位。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂研究所负责起草。

本标准主要起草人王沛。

本标准于1965年首次发布，1977年修订。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 543.06:54-41

GB 615—88

代替 GB 615—77

化学试剂 沸程测定通用方法

Chemical reagent
General method for the determination of distillation range

本标准参照采用国际标准ISO 6353/1—1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中GM25.1“沸程”，即国际标准ISO 918—1983《工业用易挥发有机液体——蒸馏特性的测定》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用蒸馏法测定液体有机试剂沸程的通用方法。

本标准适用于沸点在30～300℃范围以内，并且在蒸馏过程中化学性能稳定的液体有机试剂沸程的测定。

2 术语

2.1 沸程

在本标准中，沸程系指在标准状况下（1013.25hPa[1]，0℃），在产品标准规定的温度范围内的馏出物体积。

注：1）1 hPa = 1 mbar。

3 方法原理

用蒸馏的方法测定已知温度范围的馏出体积。

4 仪器

4.1 支管蒸馏瓶

用硼硅酸盐玻璃制成，有效容积100mL，见图1。

中华人民共和国化学工业部1988-06-20批准　　1989-04-01实施

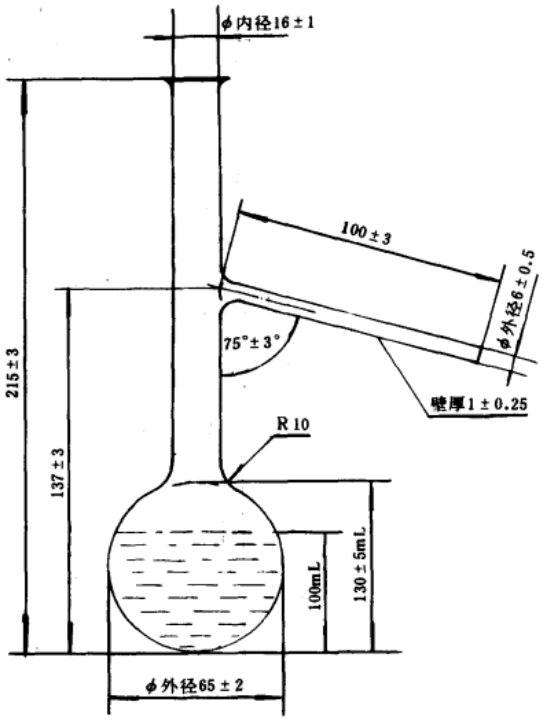


图 1　支管蒸馏瓶

4.2　测量温度计

水银单球内标式，分度值为0.1℃，量程适合于所测样品的温度范围。

4.3　辅助温度计

分度值为1℃。

4.4　冷凝器

用硼硅酸盐玻璃制成。水冷凝器见图2，空气冷凝器不设冷凝水套管，其余尺寸均如图2所示。冷凝器出口处直径适当缩小，使之能够插入接收器。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

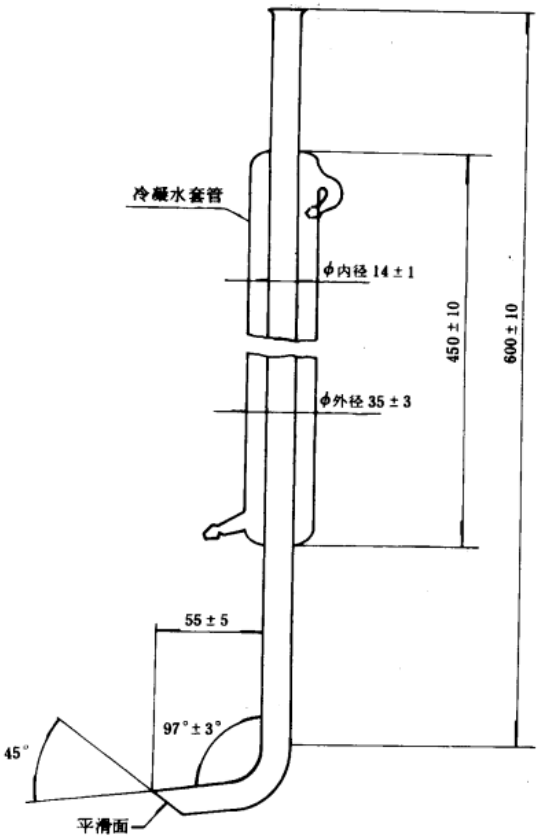


图 2 冷凝器

4.5 接收器

容积为100mL，两端分度值为0.5mL，见图3。

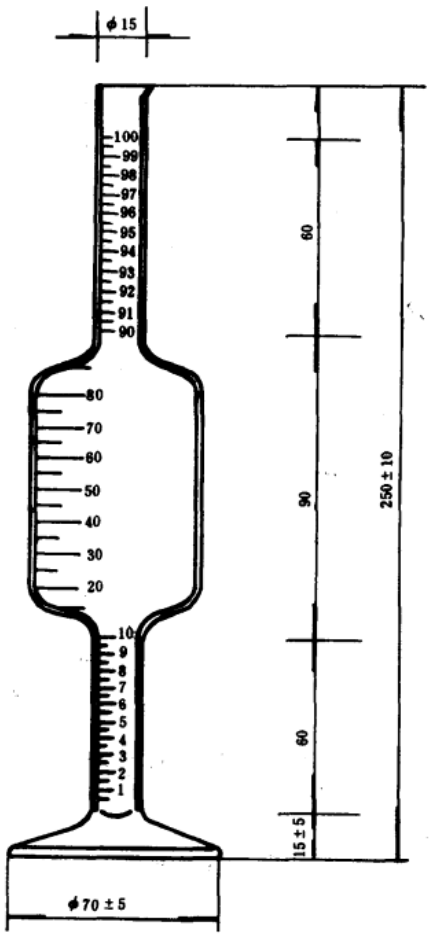


图 3　接收器

4.6　蒸馏瓶外罩

横断面呈矩形且上下两端开口，尺寸如图 4 所示，用0.7m m 厚的金属板制成。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

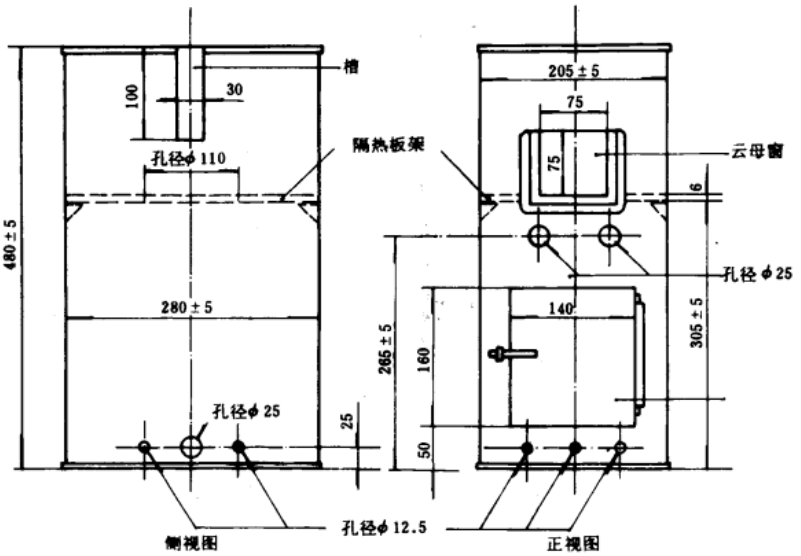


图 4　蒸馏瓶外罩

在外罩的正面和后面位于隔热板下方，各有两个直径为25mm的气孔。

在外罩各面的底部各有三个中心距底边25mm的气孔。位于两侧面中央的气孔直径为25mm，其余10个气孔直径均为12.5mm。

在外罩的两个侧面上各开有一垂直的槽，用于放置蒸馏瓶的支管，尺寸见图4。

硬质隔热板架厚度为6mm，中央孔径为110mm，水平安置于罩内，并与罩的内壁密合，以保证热源的热气流不与蒸馏瓶壁或颈部接触。隔热板架用三角形金属板固定于罩内四角。

在外罩正面设一活动门，尺寸如图4所示，其四周约比开口宽5mm。

在外罩的正面和后面，各设一云母窗置于正中，其底边与隔热板架顶部水平，尺寸如图4所示。

4.7　隔热板

厚度为6mm，边长为150mm的正方形，中央孔径为50mm。

4.8　热源

可使用煤气灯或电加热装置，当样品沸程下限温度低于80℃时应除去外罩用水浴加热，水浴液面应始终不得超过样品液面。

5　操作步骤

5.1　仪器的安装

如图5所示安装蒸馏装置。

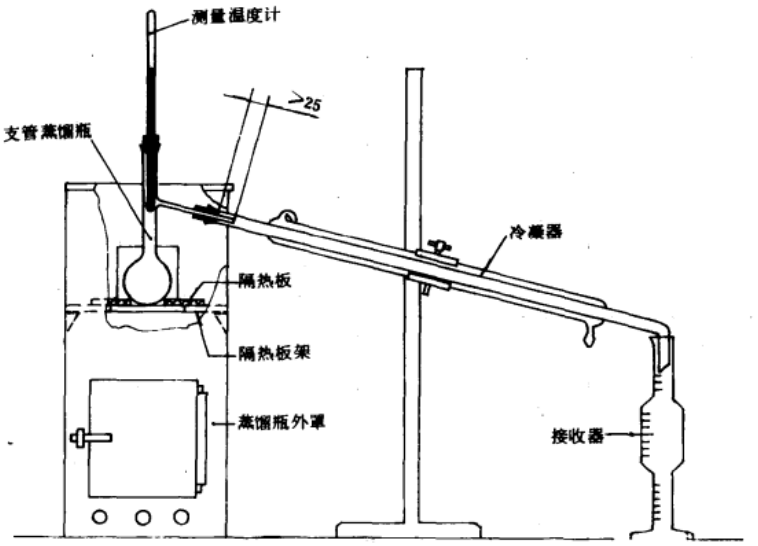


图 5　蒸馏仪器安装图

使测量温度计水银球上端与蒸馏瓶的瓶颈和支管接合部的下沿保持水平。

将隔热板放置在隔热板架上，使两个孔基本上同心。将蒸馏瓶置于隔热板的孔上。

5.2　气压计读数的校正

5.2.1　温度校正

气压计的读数应先按仪器检验证书要求进行校正，然后从气压计读数中减去表 1 所给的校正值，将其校正为 0 ℃时的气压值。

表 1　气压计读数的校正值

室温 ℃	气压计读数 hPa							
	925	950	975	1000	1025	1050	1075	1100
10	1.51	1.55	1.59	1.63	1.67	1.71	1.75	1.79
11	1.66	1.70	1.75	1.79	1.84	1.88	1.93	1.97
12	1.81	1.86	1.90	1.95	2.00	2.05	2.10	2.15
13	1.96	2.01	2.06	2.12	2.17	2.22	2.28	2.33
14	2.11	2.16	2.22	2.28	2.34	2.39	2.45	2.51
15	2.26	2.32	2.38	2.44	2.50	2.56	2.63	2.69
16	2.41	2.47	2.54	2.60	2.67	2.73	2.80	2.87
17	2.56	2.63	2.70	2.77	2.83	2.90	2.97	3.04
18	2.71	2.78	2.85	2.93	3.00	3.07	3.15	3.22
19	2.86	2.93	3.01	3.09	3.17	3.25	3.32	3.40
20	3.01	3.09	3.17	3.25	3.33	3.42	3.50	3.58

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表 1

室温 ℃	气压计读数 hPa							
	925	950	975	1000	1025	1050	1075	1100
21	3.16	3.24	3.33	3.41	3.50	3.59	3.67	3.76
22	3.31	3.40	3.49	3.58	3.67	3.76	3.85	3.94
23	3.46	3.55	3.65	3.74	3.83	3.93	4.02	4.12
24	3.61	3.71	3.81	3.90	4.00	4.10	4.20	4.29
25	3.76	3.86	3.96	4.06	4.17	4.27	4.37	4.47
26	3.91	4.01	4.12	4.23	4.33	4.44	4.55	4.66
27	4.06	4.17	4.28	4.39	4.50	4.61	4.72	4.83
28	4.21	4.32	4.44	4.55	4.66	4.78	4.89	5.01
29	4.36	4.47	4.59	4.71	4.83	4.95	5.07	5.19
30	4.51	4.63	4.75	4.87	5.00	5.12	5.24	5.37
31	4.66	4.79	4.91	5.04	5.16	5.29	5.41	5.54
32	4.81	4.94	5.07	5.20	5.33	5.46	5.59	5.72
33	4.96	5.09	5.23	5.36	5.49	5.63	5.76	5.90
34	5.11	5.25	5.38	5.52	5.66	5.80	5.94	6.07
35	5.26	5.40	5.54	5.68	5.82	5.97	6.11	6.25

5.2.2 纬度校正

将气压计读数加上表 2 所给的校正值。

表 2 纬度校正值

纬度	气压计读数，hPa							
	925	950	975	1000	1025	1050	1075	1100
0	-2.48	-2.55	-2.62	-2.69	-2.76	-2.83	-2.90	-2.97
5	-2.44	-2.51	-2.57	-2.64	-2.71	-2.77	-2.84	-2.91
10	-2.35	-2.41	-2.47	-2.53	-2.59	-2.65	-2.71	-2.77
15	-2.16	-2.22	-2.28	-2.34	-2.39	-2.45	-2.51	-2.57
20	-1.92	-1.97	-2.02	-2.07	-2.12	-2.17	-2.23	-2.28
25	-1.61	-1.66	-1.70	-1.75	-1.79	-1.84	-1.89	-1.94
30	-1.27	-1.30	-1.33	-1.37	-1.40	-1.44	-1.48	-1.52

续表 2

纬 度	气压计读数，hPa							
	925	950	975	1000	1025	1050	1075	1100
35	-0.89	-0.91	-0.93	-0.95	-0.97	-0.99	-1.02	-1.05
40	-0.48	-0.49	-0.50	-0.51	-0.52	-0.53	-0.54	-0.55
45	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05
50	+0.37	+0.39	+0.40	+0.41	+0.43	+0.44	+0.45	+0.46
55	+0.79	+0.81	+0.83	+0.86	+0.88	+0.91	+0.93	+0.95
60	+1.17	+1.20	+1.24	+1.27	+1.30	+1.33	+1.36	+1.39
65	+1.52	+1.56	+1.60	+1.65	+1.69	+1.73	+1.77	+1.81
70	+1.83	+1.87	+1.92	+1.97	+2.02	+2.07	+2.12	+2.17

5.3 气压对沸程的校正的计算

沸点随气压的变化值按式（1）计算：

$$\Delta t_p = CV\ (1013.25 - p) \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：Δt_p——沸点随气压的变化值，℃；

CV——沸点随气压的变化率（见表 3），℃/hPa；

p——经5.2.1和5.2.2校正后的气压值，hPa。

表 3 沸程温度随气压变化的校正值

标准中规定的沸程温度，℃	气压相差 1 hPa 的校正值，℃
10～30	0.026
30～50	0.029
50～70	0.030
70～90	0.032
90～110	0.034
110～130	0.035
130～150	0.038
150～170	0.039
170～190	0.041
190～210	0.043
210～230	0.044
230～250	0.047
250～270	0.048
270～290	0.050
290～310	0.052
310～330	0.053
330～350	0.056
350～370	0.057
370～390	0.059
390～410	0.061

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

观测气压下的沸程温度按式（2）计算：

$$t_p = t_0 - \Delta t_p \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：t_p ——观测气压下的沸程温度，℃；

t_0——产品标准中所规定的沸程温度，℃；

Δt_p——沸点随气压的变化值，℃。

5.4 测量温度计读数校正值的计算

若使用全浸式温度计进行测量，则应对水银柱露出塞外部分进行校正。

在与测定样品同样的条件下进行蒸馏（按5.6的规定），然后按式（3）计算水银柱露出塞外部分的校正值：

$$\Delta t = 0.00016h(t_p - t_a) \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：Δt ——水银柱露出塞外部分的校正值，℃；

h——温度计露出塞外部分的水银柱度数，℃；

t_p——观测气压下的沸程温度，℃；

t_a——露出塞外部分的水银柱的平均温度（用辅助温度计测量，其液球应位于测量温度计露出塞外部分水银柱高度的中点处），℃。

5.5 观测沸程温度的计算

观测沸程温度按式（4）计算：

$$t = t_0 - \Delta t_p - \Delta t \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：t ——观测沸程温度，℃；

t_0——产品标准中所规定的沸程温度，℃；

Δt_p——沸点随气压的变化值，℃；

Δt ——水银柱露出塞外部分的校正值，℃。

5.6 蒸馏

注意：蒸馏应在通风良好的通风橱内进行。

用接收器量取100±1mL样品。若样品的沸程温度范围下限低于80℃，则应在5～10℃的温度下量取样品及测量馏出液体积（将接收器距顶端25mm处以下浸入5～10℃的水浴中）；若样品的沸程温度范围下限高于80℃，则在常温下量取样品及测量馏出液体积；上述测量均采用水冷。若样品的沸程温度范围上限高于150℃，则应采用空气冷凝，在常温下量取样品及测量馏出液体积。

将样品全部转移至蒸馏瓶中，不得使之流入支管，向蒸馏瓶中加入几粒清洁、干燥的沸石，装好温度计，将接收器（不必经过干燥）置于冷凝管下端，使冷凝管口进入接收器部分不少于25mm，也不低于100mL刻度线，接收器口塞以棉塞。并确保向冷凝管稳定地提供冷却水。

调节蒸馏速度，对于沸程温度低于100℃的样品，应使自加热起至第一滴冷凝液滴入接收器的时间为5～10min；对于沸程温度高于100℃的样品，上述时间应控制在10～15min，然后将蒸馏速度控制在3～4mL/min。

记录观测沸程温度范围内的馏出物体积。

附 录 A
沸程温度校正示例
（参考件）

二甲苯（分析纯）的沸程温度校正。

已知：规定的沸程温度t_0　　137～140℃
室温　　24.5℃
气压（室温下的气压）　　999.92hPa
测量处纬度　　30°
辅助温度计读数t_a　　35.0℃
胶塞上沿处温度计刻度　　109.0℃

a. 温度校正

999.92－4.06＝995.86（hPa）

b. 纬度校正

995.86＋（－1.37）＝994.49（hPa）

c. 按式（1）求出沸点随气压的变化值Δt_p，然后按式（2）计算在观测气压下的沸程温度t_p：

$\Delta t_p = 0.038\ (1013.25 - 994.49) = 0.71$（℃）

137℃：$t_p = 137 - 0.71 = 136.29$（℃）

140℃：$t_p = 140 - 0.71 = 139.29$（℃）

d. 按式（3）求出温度计校正值：

136.29℃：$\Delta t = 0.000\,16(136.29 - 109.0)(136.29 - 35.0)$
$= 0.44$（℃）

139.29℃：$\Delta t = 0.000\,16(139.29 - 109.0)(139.29 - 35.0)$
$= 0.51$（℃）

e. 按式（4）求出观测沸程温度：

137℃：$t = 137 - 0.71 - 0.44 = 135.9$（℃）

140℃：$t = 140 - 0.71 - 0.51 = 138.8$（℃）

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂研究所负责起草。

本标准主要起草人王沛。

本标准于1965年首次发布，1977年修订。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

GB/T 615—1988《化学试剂　沸程测定通用方法》更正

一、5.2.1 条中第一行“气压计的读数应先按仪器说明书的要求进行校正”，应为“气压计的读数应先按仪器检验证书的要求进行校正”。

二、5.4 条中第八行“（用辅助温度计测量，其液球应位于主温度计露出塞外部分水银柱高度的中点处），℃。”，应为“（用辅助温度计测量，其液球应位于测量温度计露出塞外部分水银柱高度的中点处），℃。”。

中华人民共和国国家标准

UDC 543.06:54-41

GB 616—88

代替 GB 616—77

化学试剂 沸点测定通用方法

Chemical reagent
General method for the determination of boiling point

1 主题内容与适用范围

本标准规定了液体有机试剂沸点测定的通用试验方法。

本标准适用于受热易分解、氧化的液体有机试剂的沸点测定。

2 方法原理

当液体温度升高时，其蒸气压随之增加，当液体的蒸气压与大气压相等时，开始沸腾。液体在一个大气压的沸腾温度即为该液体的沸点。

3 仪器

3.1 三口圆底烧瓶：有效容积为500mL。

3.2 试管：长190～200mm，距试管口约15mm处有一直径为2mm的侧孔。

3.3 胶塞：外侧具有出气槽。

3.4 测量温度计：内标式单球温度计，分度值为0.1℃，量程适合于所测样品的沸点温度。

3.5 辅助温度计：分度值为1℃。

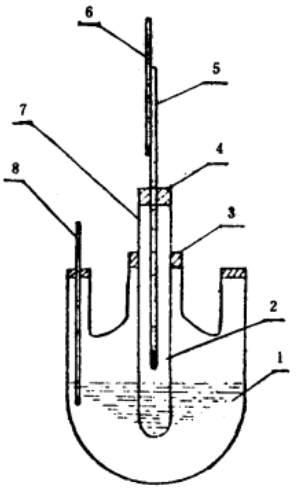
4 测定方法

4.1 仪器的安装

如图所示，将三口圆底烧瓶、试管及测量温度计以胶塞连接，测量温度计下端与试管液面相距20mm。将辅助温度计附在测量温度计上，使其水银球在测量温度计露出胶塞上的水银柱中部。烧瓶中注入约为其体积的二分之一硫酸。

中华人民共和国化学工业部1988－06－20批准　　1989－04－01实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



沸点测定装置图

1—三口圆底烧瓶；2—试管；3、4—胶塞；5—测量温度计；
6—辅助温度计；7—侧孔；8—温度计

4.2 操作步骤

量取适量样品，注入试管中，其液面略低于烧瓶中硫酸的液面。加热，当温度上升到某一定数值并在相当时间内保持不变时，此温度即为待测样品的沸点。记录下室温及气压。

4.3 气压对沸点影响的校正

根据测定时的室温及气压，按式（1）换算出0 ℃时的气压：

$$p_0 = p_t - \Delta p \qquad \cdots\cdots (1)$$

式中：p_0——0 ℃时的气压，hPa；

p_t——室温时的气压，hPa；

Δp——由室温时之气压换算至0 ℃时气压之校正值[1]，hPa。

根据0 ℃时的气压与标准气压之差数及标准中规定的沸点温度，按GB 615《化学试剂 沸程测定通用方法》中表3求出相应的温度校正值。当0 ℃时的气压高于1013hPa时，自测得的温度减去此校正值，反之则加。

注：1）校正值见GB 615中表1。

4.4 测量温度计读数校正值的计算

若使用全浸式温度计进行测量，则应对温度计水银柱露出塞外部分进行校正。

温度计水银柱露出塞外部分的校正值按式（2）计算：

$$\Delta t = 0.00016 h (t_1 - t_2) \qquad \cdots\cdots (2)$$

式中：Δt——温度计水银柱露出塞外部分的校正值，℃；

h——温度计露出塞外部分的水银柱度数，℃；

t_1——观测温度，℃；

t_2——附着于$\frac{1}{2}h$处的辅助温度计温度，℃。

经第4.3条校正后的温度加上此校正值，即得到该样品的沸点温度。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂总厂负责起草。

本标准于1965年首次发布，1977年修订。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

化学试剂 熔点范围测定通用方法

UDC 543.06
:54-41
GB 617—88

Chemical reagent
General method for the determination of melting range

代替 GB 617—77

本标准参照采用国际标准ISO 6353/1—1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中GM 25.2“熔点范围”。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用毛细管法测定有机试剂熔点的通用方法。

本标准适用于结晶或粉末状的有机试剂熔点的测定。

2 术语及符号

2.1 熔点范围（melting range）

在本标准中，物质的熔点范围系指用毛细管法所测定的从该物质开始熔化至全部熔化时的温度范围。

3 方法原理

以加热的方式，使熔点管中的样品从低于其初熔时的温度逐渐升至高于其终熔时的温度，通过目视观察初熔及终熔的温度，以确定样品的熔点范围。

4 仪器

4.1 熔点管

用中性硬质玻璃制成的毛细管，一端熔封，内径0.9～1.1 mm，壁厚0.10～0.15mm，长度以安装后上端高于传热液体液面为准（约100 mm）。

4.2 温度计

4.2.1 测量温度计（用于测定熔点范围）

单球内标式，分度值为0.1℃，并具有适当的量程。

4.2.2 辅助温度计（用于校正）

分度值为1 ℃，并具有适当的量程。

4.3 加热装置

必须使用可控制温度的加热装置。可选用以下装置：

a. 高型烧杯

容积约为600 mL。蛇形玻璃管中固定一功率为300 W的电热丝。线路见图1。其他装置见图2。

中华人民共和国化学工业部1988-06-20批准　　1989-04-01实施

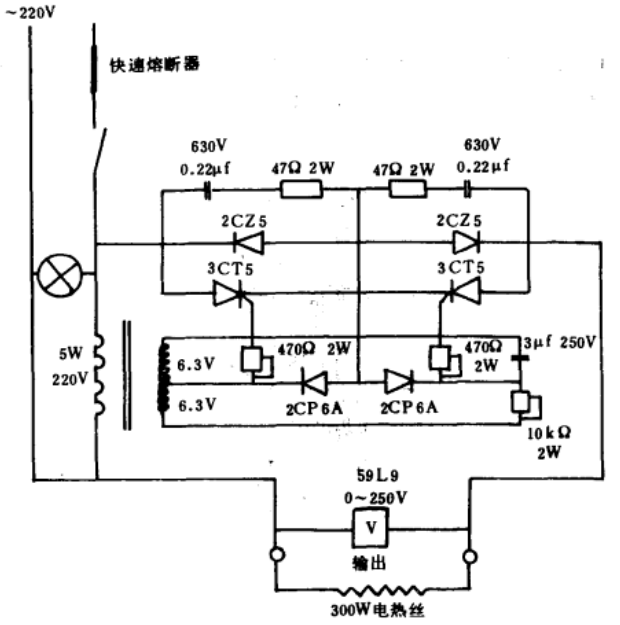


图 1

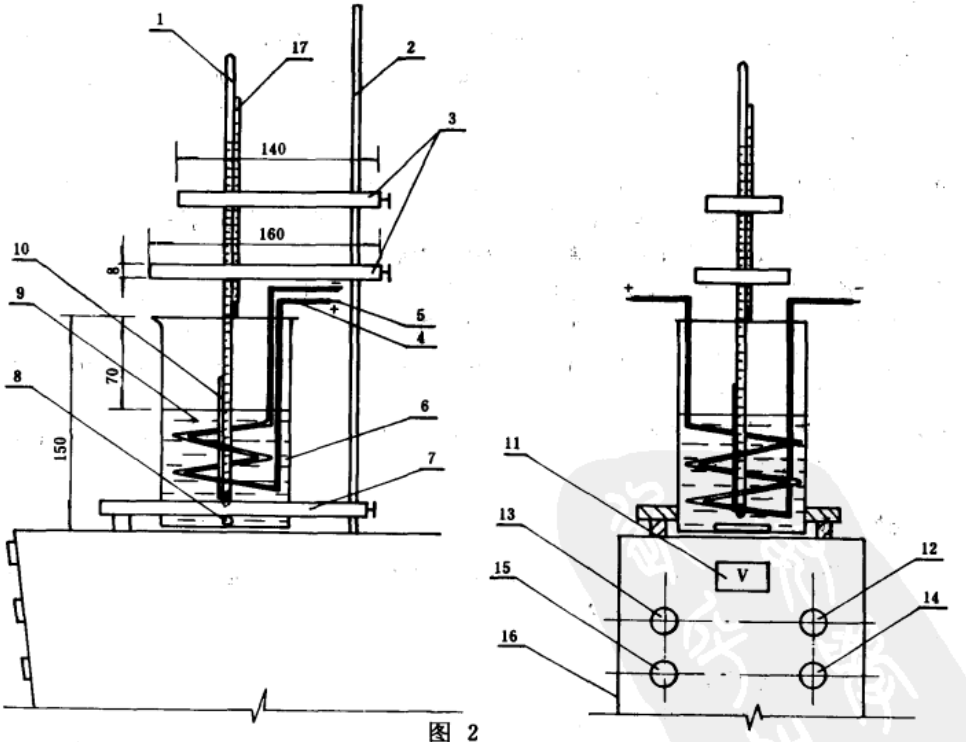


图 2

1—测量温度计；2—金属支架；3—固定架；4—ϕ2 mm玻璃套管；5—300W电热丝；6—600mL高型烧杯；7—固定支架；8—ϕ8 mm磁棒（外包玻璃）；9—硅油；10—熔点管；11—电压表；12—搅拌开关；13—加热器开关；14—电源开关；15—调节器；16—壳体；17—辅助温度计。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

b. 圆底烧瓶

容积约为250 mL，球部直径约为80 mm，颈长20～30 mm，口径约为30 mm；试管长为100～110 mm，其直径为20 mm，胶塞外侧应具有出气槽。装置见图3。

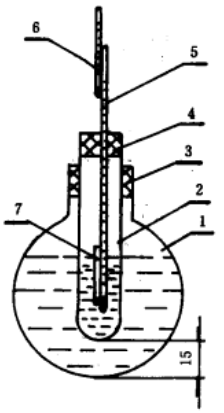


图 3

1—圆底烧瓶；2—试管；3、4—胶塞；5—测量温度计；
6—辅助温度计；7—熔点管

4.4 传热液体

应选用沸点高于被测物终熔温度，而且性能稳定、清澈透明、粘度较小的液体作为传热液体。终熔温度在150℃以下的可采用甘油或液体石蜡；终熔温度在300℃以下的可采用硅油。

5 操作步骤

5.1 将样品研成尽可能细密的粉末，装入清洁、干燥的熔点管中，取一长约800 mm的干燥玻璃管，直立于玻璃板上，将装有试样的熔点管在其中投落数次，直到熔点管内样品紧缩至2～3 mm高。如所测的是易分解或易脱水样品，应将熔点管另一端熔封。

5.2 先将传热液体的温度缓缓升至比样品规格所规定的熔点范围的初熔温度低10℃，此时，将装有样品的熔点管附着于测量温度计上，使熔点管样品端与水银球的中部处于同一水平，测量温度计水银球应位于传热液体的中部。使升温速率稳定保持在1.0±0.1℃/min。如所测的是易分解或易脱水样品，则升温速率应保持在3 ℃/min。

5.3 当样品出现明显的局部液化现象时的温度即为初熔温度；当样品完全熔化时的温度即为终熔温度。记录初熔温度及终熔温度。

6 结果的表示

如测定中使用的是全浸式温度计，则应对所测得的熔点范围值进行校正，校正值按下式计算：

$$\Delta t = 0.00016\ (t_1 - t_2)\ h$$

式中：Δt——校正值，℃；

h——温度计露出液面或胶塞部分的水银柱高度，℃；

t_1——测量温度计读数，℃；

t_2——露出液面或胶塞部分的水银柱的平均温度，℃。该温度由辅助温度计测得，其水银球位于露出液面或胶塞部分的水银柱中部。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂研究所负责起草。

本标准主要起草人王沛。

本标准于1965年首次发布，1977年修订。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

GB/T 617—1988《化学试剂　熔点范围测定通用方法》更正

一、4.3 条 b 款图中注释中“5—温度计”，应为“5—测量温度计”。

二、6 条中第五行“t_1—测量计读数，℃；”，应为“t_1—测量温度计读数，℃；”。

中华人民共和国国家标准

化学试剂 结晶点测定通用方法

UDC 543.06
:54-41

GB 618—88

Chemical reagent
General method for the determination of crystallizing point

代替 GB 618—77

本标准等效采用国际标准ISO 6353/1—1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中GM25.3“结晶点”，即国际标准ISO 1392—1977《结晶点的测定——通用方法》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用双套管法测定结晶点的通用方法。

本标准适用于结晶点在－7～70℃范围内的有机试剂结晶点的测定。

2 定义

在本标准中，物质的结晶点系指液体在冷却过程中由液态转变为固态时的相变温度。

3 方法原理

冷却液态样品，当液体中有结晶（固体）生成时，体系中固体、液体共存，两相成平衡，温度保持不变。在规定的实验条件下，观察液态样品在结晶过程中温度的变化，就可测出其结晶点。

4 仪器和装置

4.1 一般实验室仪器。

4.2 结晶管：外径约25mm，长约150 mm。

4.3 套管：内径约28mm，长约120mm，壁厚2 mm。

4.4 冷却浴：容积约500 mL的烧杯，盛有合适的冷却液（水、冰水或冰盐水），并带普通温度计。

4.5 温度计：分度值为0.1℃。

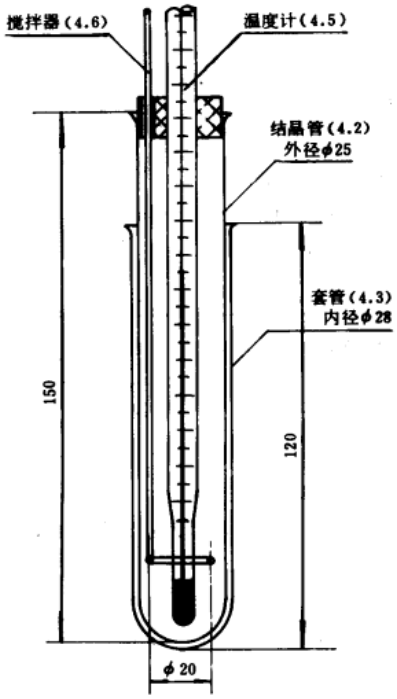
4.6 搅拌器：用玻璃或不锈钢绕成直径约20mm的环。

4.7 热浴：容积合适的烧杯，放在电炉上，用调压器控温，并带普通温度计。

测定装置如图所示。

中华人民共和国化学工业部1988－06－20批准　　1989－04－01实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



测定结晶点的装置

5 操作步骤

加样品于干燥的结晶管中，使样品在管中的高度约为60mm（固体样品应适当大于60mm），样品若为固体，应在温度超过其熔点的热浴内将其熔化，并加热至高于结晶点约10℃。插入搅拌器装好温度计，使水银球至管底的距离约为15mm，勿使温度计接触管壁。装好套管，并将结晶管连同套管一起置于温度低于样品结晶点5～7℃的冷却浴中，当样品冷却至低于结晶点3～5℃时开始搅拌并观察温度。出现结晶时，停止搅拌，这时温度突然上升，读取最高温度，准确至0.1℃，并进行温度计刻度误差校正，所得温度即为样品的结晶点。

如果某些样品在一般冷却条件下不易结晶，可另取少量样品，在较低温度下使之结晶，取少许作为晶种加入样品中，即可测出其结晶点。

附 录 A
本标准与国际标准在技术内容上的差异
（参考件）

本标准除根据我国标准格式对国际标准ISO 1392—1977作编辑性修改外，在技术内容上的差异为：

A 1 本标准适用于－7～70℃范围内结晶点的测定，国际标准的适用范围为－50～250℃。

A 2 本标准规定用烧杯作冷却浴和热浴，未采用国际标准规定的杜瓦瓶和热浴器；本标准规定的冷却液为水、冰水和冰盐水，未采用国际标准规定的干冰－丙酮，也未采用国际标准规定的硅油或其他合适的介质作为传热液体。

A 3 本标准删去了国际标准中干燥样品的有关规定。

A 4 国际标准规定，从开始冷却样品之时起就进行搅拌，不使液体极度过冷，如果结晶出现后温度的上升超过1～2℃，应重新测定。本标准规定冷却样品时不搅拌，待温度降低至结晶点以下3～5℃时，再进行搅拌。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂研究所负责起草。

本标准主要起草人王化圣、方文华、胡玉芙。

本标准于1965年首次发布，1977年修订。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

化工产品中水分含量的测定 气相色谱法

UDC 661.002.6
:546.212

GB 2366—86

代替 GB 2366—80

Chemical products for industrial use—Determination of water content—Gas chromatographic method

1 适用范围

本标准适用于一般液体有机化工产品中的水分测定，其中包括醇类、酮类、烃类、卤代烃、酯类等。测定水分的范围为0.05～1.00%。

2 方法原理

液体样品在气化室气化后通过色谱柱，使要测定的水分与其他组分分离，用热导检测器检测，将得到的水分色谱峰高与其选定的外标水峰高相比较，计算样品中的水含量。

3 主要材料及试剂

3.1 载气

氢气（纯度优于99.9%）或氮气（纯度优于99.99%）。

3.2 试剂

3.2.1 丙酮，分析纯。

3.2.2 苯，分析纯。

3.2.3 4 A或5 A分子筛，在高温炉中500℃活化4 h，置于干燥器中备用。

3.2.4 固定相，高分子多孔微球，40～60目或60～80目（如GDX类、上海试剂一厂生产的有机担体类，或国外chromosorb类、porapak类等）。

4 仪器

备有热导检测器的色谱仪，对第1章中水的测定范围内所示含量下产生的峰高要大于仪器噪声的二倍。当分析高沸点样品时仪器应配备反吹装置。

4.1 恒温箱

使色谱柱在适合样品分离条件的柱温下能够保持温度稳定在±1℃以内。

4.2 色谱柱

4.2.1 色谱柱

4.2.1.1 柱管：长为2 m，内径3mm的不锈钢柱管。根据样品的分离要求及所使用仪器的情况，柱管可适当改变。

4.2.1.2 固定相：高分子多孔微球，国内外此类固定相只要满足如下指标要求均可使用。

a. 对水敏感度≥3mm/μg。

配制含水量为0.2%的水样，进样10μl于色谱柱中，求取每微克水所相当的水峰高，即为该色谱柱对水的敏感度。

国家标准局1986-04-18发布　　1987-04-01实施

b. 峰底宽度＜55s。

水峰峰底宽度用所使用的记录仪纸速换算为以时间（秒）为单位。

c. 调节柱温及载气流速，使被测样品中的水峰与其后之相邻峰的分辨率$R>1$。

固定相装入量＞2.9g/m。

4.2.2 色谱柱的老化：在分离柱断开检测器，高于使用温度20℃下老化12h以上（老化时载气流速与分析时相同，温度要从低温至高温分阶段老化）。冷却至室温后，联接检测器，使用老化后的色谱柱应能得到稳定的基线。

4.2.3 任何类似色谱柱或复合柱，都要符合同样的要求方可使用。

4.3 检测器

热导检测器。

4.4 记录系统

记录仪、积分仪或微处理机等。

5 样品

5.1 样品

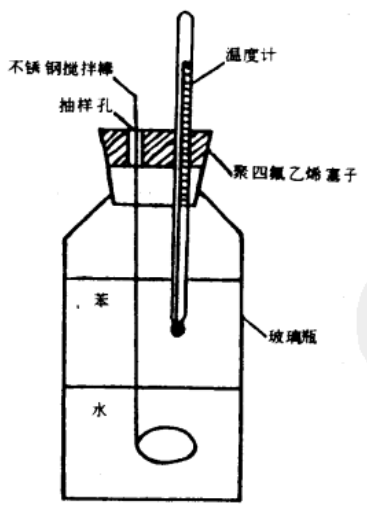
以合适的取样方法采取具有代表性的样品待分析用。

5.2 标准样品的制备

所使用的配样瓶、注射器在烘箱中烘干，置于干燥器中备用。

5.2.1 苯-水平衡溶液

5.2.1.1 制备方法：将适量的苯（3.2.2）置于分液漏斗中，加同体积的蒸馏水振荡，洗去水溶性物质，洗涤次数不少于五次，最后一次充分振荡后连水一起装入自制的苯-水平衡瓶中（见下图），静置10min后即可使用。每次使用前需搅拌30s以上，静止2min后则可作为该室温下的水标准使用。根据室温查“苯中饱和水溶解度表”得出相应水含量。



苯-水平衡瓶

5.2.1.2 苯中饱和水溶解度：当被测样品的水含量在0.05～0.1%范围内，外标可采用中国科学院化学研究所关于苯中饱和水的数据为基准，数据见表1。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 1 苯中饱和水溶解度

温度 ℃	水含量 %	温度 ℃	水含量 %	温度 ℃	水含量 %
10	0.0440	20	0.0614	30	0.0859
11	0.0457	21	0.0635	31	0.0888
12	0.0474	22	0.0655	32	0.0918
13	0.0491	23	0.0676	33	0.0947
14	0.0508	24	0.0696	34	0.0977
15	0.0525	25	0.0716	35	0.1006
16	0.0543	26	0.0745	36	0.1055
17	0.0561	27	0.0773	37	0.1104
18	0.0579	28	0.0802	38	0.1153
19	0.0597	29	0.0830	39	0.1202

5.2.2 称重配样法

如果被测样品含水范围为0.1～0.5%或0.5～1.0%时，则采用称重配样法。被测样品含水量在0.5～1.0%的范围内，称重配样的底液必须较容易溶解0.5～1.0%的水。

估计被分析样品的大致水含量。在配有翻口胶塞的三角瓶中加入预先备好的无水有机溶剂，用称重法配一个在数量级上与被分析样品含量相近的标准水样。

标准水样，必须在使用当天配置。

6 操作步骤

6.1 色谱仪操作条件

6.1.1 色谱仪启动后，进行必要的调节，以达到下述色谱分析条件。

柱温：高分子多孔微球类色谱柱柱温一定在100 ℃以上，能得到合适分离且不改变最低检测浓度的温度；

气化室温度：由使用者选择适宜温度；

检测器温度：由使用者选择适宜温度；

载气：为保证水的敏感度，载气干燥管需加长，并定期活化。载气流路最好是不锈钢管或尼龙管。流速由使用者选择能得到合适分离的流速；

桥流：根据所使用的仪器允许桥流值和载气种类而定。

6.1.2 色谱仪各部分在达到上述色谱分析条件并稳定之后，即得到一条稳定的基线。

6.2 校正、测定和计算

6.2.1 定性

采用相对保留值或纯物追加法定性。

6.2.2 校正

必须严格地在给定的色谱分析条件下用标准样进行外标校正，连续注射两次以上，从色谱图上测出水的色谱峰高之平均值以供定量计算用。每次分析样品都要用标准水样进行校正。

6.2.3 测定

在与分析标准样品完全相同的操作条件下，注入样品，进行色谱分析（由使用者选择应得到合适分离并能检测出规定范围内水分的进样量）。记录试样色谱图，量得水峰峰高值。

6.2.4 计算

$$m = \frac{V_s \cdot \rho_s \cdot h \cdot m_s}{V \cdot \rho \cdot h_s}$$

式中：m——被测样品中的水分质量百分含量；

V——被测样品进样量；μl；

ρ——被测样品的密度，g/cm^3；

h——被测样品水峰高，mm；

m_s——所用标准水样的水分质量百分含量；

V_s——标准水样进样量，μl；

ρ_s——配标准水样的有机溶剂密度，g/cm^3；

h_s——标准水样的水峰高，mm。

要求被测样品与标准水样的进样量、衰减档数相同。

7 结果的表示

7.1 分析结果

对于任一被测样品中之水分含量，均用两次以上测定值的算术平均值来表示其分析结果。

7.2 重复性

同一操作人员使用同一仪器，对已知浓度的同一样品在相同操作条件下，用正常和正确的操作方法进行多次重复分析，分析结果的相对标准偏差见表 2。

表 2

水分含量，%	相对标准偏差
0.05～0.10	＜20
0.11～1.00	＜10

8 报告

报告应包括如下内容：

a. 有关样品的全部资料、批号、日期、时间、采样地点等；

b. 分析结果：水在样品中的质量百分含量；

c. 在测定过程中观察到的异常现象；

d. 不包括在本方法中的任何操作或自选操作。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出，由化学工业部北京化工研究院归口。

本标准由化学工业部北京化工研究院负责起草。

本标准主要起草人贾文兰、孙小林。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 661:535.65

GB 3143—82

液体化学产品颜色测定法（Hazen 单位——铂-钴色号）

Color determination method of liquid chemicals
(Hazen unit — platinum - cobalt scale)

本标准适用于测定透明或稍带接近于参比的铂-钴色号的液体化学产品的颜色，这种颜色特征通常为“棕黄色”。

1 方法概要

试样的颜色与标准铂-钴比色液的颜色目测比较，并以Hazen（铂-钴）颜色单位表示结果。Hazen（铂-钴）颜色单位即：每升溶液含1毫克铂（以氯铂酸计）及2毫克六水合氯化钴溶液的颜色。

2 仪器

2.1 72型分光光度计或类似的分光光度计。

2.2 纳氏比色管：50或100毫升，在底部以上100毫米处有刻度标记。

2.3 比色管架：一般比色管架底部衬白色底板，底部也可安有反光镜，以提高观察颜色的效果。

3 试剂

3.1 六水合氯化钴（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$）：分析纯。

3.2 盐酸：分析纯，符合GB 622《盐酸》要求。

3.3 氯铂酸（H_2PtCl_6）：

氯铂酸的制法：在玻璃皿或瓷皿中用沸水浴上加热法，将1.00克铂溶于足量的王水中，当铂溶解后，蒸发溶液至干，加4毫升盐酸溶液再蒸发至干，重复此操作两次以上，这样可得2.10克氯铂酸。

3.4 氯铂酸钾（K_2PtCl_6）：分析纯。

4 准备工作

4.1 标准比色母液的制备（500 Hazen 单位）：

在1000毫升容量瓶中溶解1.00克六水合氯化钴（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$）和相当于1.05克的氯铂酸或1.245克的氯铂酸钾于水中，加入100毫升盐酸溶液，稀释到刻线，并混合均匀。

注：标准比色母液可以用分光光度计以1厘米的比色皿按下列波长进行检查，其消光值范围是：

波　长（毫微米）	消　光　值
430	0.110～0.120
455	0.130～0.145
480	0.105～0.120
510	0.055～0.065

4.2 标准铂-钴对比溶液的配制：

在10个500毫升及14个250毫升的两组容量瓶中，分别加入如下表所示的标准比色母液的体积数，

国家标准局1982-07-20发布　　1983-03-01实施

用蒸馏水稀释到刻线并混匀。

500毫升容量瓶		250毫升容量瓶	
标准比色母液的体积	相 应 颜 色	标准比色母液的体积	相 应 颜 色
毫 升	Hazen 单位 铂-钴色号	毫 升	Hazen 单位 铂-钴色号
		30	60
5	5	35	70
10	10	40	80
15	15	45	90
20	20	50	100
25	25	62.5	125
30	30	75	150
35	35	87.5	175
40	40	100	200
45	45	125	250
50	50	150	300
		175	350
		200	400
		225	450

4.3 贮存：

标准比色母液和稀释溶液放入带塞棕色玻璃瓶中，置于暗处，标准比色母液可以保存1年，稀释溶液可以保存1个月，但最好应用新鲜配制的。

5 试验步骤

5.1 向一支纳氏比色管中注入一定量的试样，使注满到刻线处，同样向另一支纳氏比色管中注入具有类似颜色的标准铂-钴对比溶液注满到刻线处。

5.2 比较试样与标准铂-钴对比溶液的颜色，比色时在日光或日光灯照射下，正对白色背景，从上往下观察，避免侧面观察，提出接近的颜色。

6 结果报告

试样的颜色以最接近于试样的标准铂-钴对比溶液的Hazen（铂-钴）颜色单位表示。如果试样的颜色与任何标准铂-钴对比溶液不相符合，则根据可能估计一个接近的铂-钴色号，并描述观察到的颜色。

附加说明：

本标准由中华人民共和国石油工业部提出，由石油化工科学研究院归口。

本标准由大连石油七厂负责起草。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 661:531.75

GB 4472—84

化工产品 密度、相对密度测定通则

General rule for determination of density and relative density for chemical products

本通则适用于一般化工产品密度、相对密度* 的测定；不适用于炭黑和开孔式泡沫橡胶或塑料等特殊状态的化工产品密度、相对密度的测定。

1 定义、单位与符号

1.1 定义

1.1.1 固体或液体的密度：指在规定温度下单位体积物质的质量。

1.1.2 固体或液体的相对密度：指一定体积的物质在t_1温度下的质量与等体积参考物质在t_2温度下的质量之比，亦称密度之比（$d_{t_2}^{t_1}$），无量纲。

$$d_{t_2}^{t_1}=\frac{\text{一定体积物质在}t_1\text{的质量}}{\text{等体积参考物质在}t_2\text{的质量}}$$

常用参考物质蒸馏水在不同温度t（℃）下的密度值见附录A。

1.1.3 气体的密度：指在规定的温度和压力下单位体积气体的质量。

1.1.4 气体的相对密度：指一定体积气体的质量与同温、同压下等体积干燥空气的质量之比，亦称密度之比（$d_{t,p}$），无量纲。

$$d_{t,p}=\frac{\text{一定体积气体在}t,p\text{的质量}}{\text{等体积空气在}t,p\text{的质量}}$$

干燥空气在不同温度t（℃）和不同压力P（mm Hg）下的密度值见附录B。

1.2 单位与符号

单位与符号按GB 3100—82《国际单位制及其应用》的规定（见下表）：

量	符号	单位名称	单位符号	注　　释
密度	ρ	千克每立方米	kg/m^3	或用其倍数单位，克每立方厘米（g/cm^3）及克每立方分米（g/dm^3）
相对密度	d			无量纲
质量	m	千克(公斤)	kg	或用其倍数单位，克（g）
体积	V	立方米	m^3	或用其倍数单位，立方厘米（cm^3）或用与SI并用单位，升（L）及毫升（ml）
热力学温度	T	开[尔文]	K	或用摄氏温度t（℃）
压力	P	帕[斯卡]	p_a	或用与SI暂并用的单位，毫米汞柱（mmHg） 1 mmHg=133.3224pa

* 我国化工行业在过去习惯用“比重”这一名称，它系指一定体积的物质在t_1（℃）的质量与等体积水在4℃的质量之比，这一名称将逐步停止使用。

国家标准局1984-06-05发布　　1985-03-01实施

2 测定方法

2.1 一般要求

2.1.1 所有仪器必须清洁，使用之前应干燥、校正。

2.1.2 当试样加热时，必须避免由于挥发性组分的损失而引起的误差。

2.1.3 为了测定结果的准确，应该在相继时间内进行试验。

2.2 固体密度的测定

2.2.1 对试样的要求

2.2.1.1 粉、粒状试样取 2 ～ 5 g；板、棒管状试样取 1 ～30g。

2.2.1.2 成型试样应清洁，无裂缝、气泡等缺陷。

2.2.1.3 试样需要进行干燥处理时，处理条件要严格按产品标准规定进行。

2.2.1.4 试样在试验前，应在规定室温下放置不少于 2 h，当试样温度与室温相差大时，应延长放置时间，以达温度均衡。

2.2.1.5 试样在存放期间，应避免阳光照射，远离热源。

2.2.2 比重瓶法

2.2.2.1 原理

把试样放进已知体积的比重瓶中，加入测定介质，试样的体积可由比重瓶体积减去测定介质的体积求得，则试样密度为试样质量与其体积之比。

2.2.2.2 仪器

a. 分析天平：分度值不低于0.0001g；

b. 比重瓶：25cm^3（见图 1 、 2），图 1 所示比重瓶在测定温度高于天平室温度时使用；

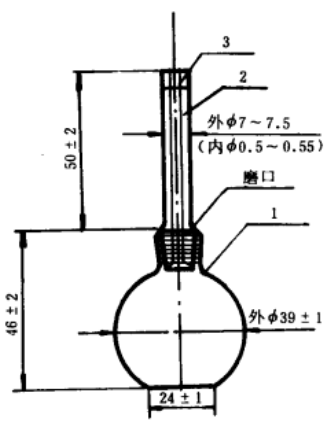


图 1 比重瓶

1 —主体； 2 —盖； 3 —毛细管

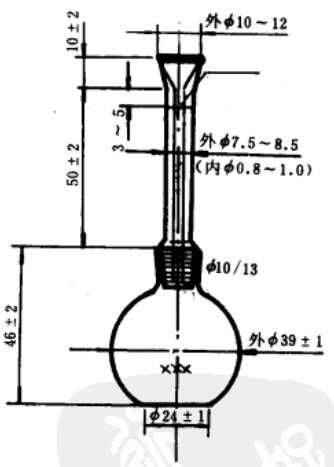


图 2 比重瓶

c. 恒温水浴：温度控制在23 ± 0.5℃；

d. 温度计：分度值为0.5℃；

e. 烧杯等。

2.2.2.3 试验条件

a. 测定介质应纯净并且不能使试样溶解、溶涨及起反应，但试样表面必须为介质所湿润；

b. 测定介质一般用蒸馏水，也可选用其他介质（如二甲苯、煤油等）。

2.2.2.4 操作步骤

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

2.2.2.4.1 称空比重瓶的质量，再加入试样称量，然后注入部分测定介质，轻微振荡，试样充分湿润后，继续将比重瓶注满，试样表面和介质中不得有气泡，当以蒸馏水为测定介质时，若有悬浮或湿润不好的现象可加0.5～1滴湿润剂（如磺化油等）。

2.2.2.4.2 将装满测定介质和试样的比重瓶，盖严瓶盖，放入23±0.5℃水浴中，恒温30min以上（若使用图2所示比重瓶需调节液面至比重瓶刻线处），取出擦干，立即称量。

2.2.2.4.3 将比重瓶清洗、干燥，充满测定介质，放入恒温水浴后重复上述操作。

2.2.2.5 试验结果

2.2.2.5.1 比重瓶的体积V（cm^3）按式（1）计算：

$$V=\frac{m_1-m}{\rho_0} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：m——空比重瓶的质量，g；

m_1——充满测定介质的比重瓶的质量，g；

ρ_0——测定温度下测定介质的密度，g/cm^3。

2.2.2.5.2 比重瓶里测定介质的体积V_1（cm^3）按式（2）计算：

$$V_1=\frac{m_2-m_3}{\rho_0} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：m_2——放入适量试样并充满测定介质的比重瓶质量，g；

m_3——放入适量试样的比重瓶质量，g。

2.2.2.5.3 试样的密度ρ（g/cm^3）按式（3）计算：

$$\rho=\frac{m_3-m}{V-V_1} \quad \cdots\cdots (3)$$

2.2.3 天平法

2.2.3.1 原理

用天平分别称量固体试样在空气中和在测定介质中的质量，当试样浸没于测定介质中时，其质量小于在空气中的质量，减少值为试样排开同体积测定介质的质量，试样的体积等于排开测定介质的体积。

2.2.3.2 仪器

a. 分析天平：分度值为0.0001g；

b. 烧杯：250ml；

c. 天平盘跨架：尺寸应适合于放置在天平盘和吊篮的空档中（见图3）。

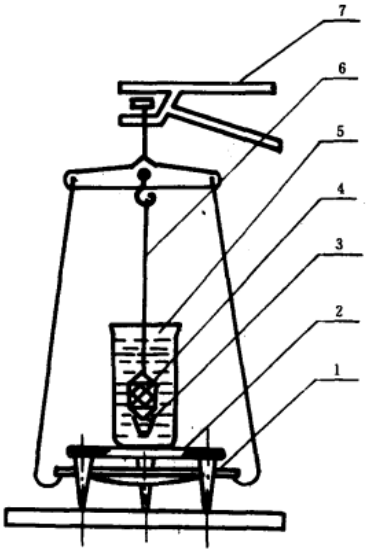


图 3 固体密度测定装置示意图

1—天平盘；2—跨架；3—坠子；4—试样；5—烧杯；6—吊丝；7—天平梁臂

2.2.3.3 操作步骤

2.2.3.3.1 称量试样在空气中的质量；

2.2.3.3.2 把跨架置于天平盘和吊篮的空档中，彼此不能有任何部分接触；

2.2.3.3.3 把盛有测定介质的烧杯置于跨架上；

2.2.3.3.4 将所使用的毛发丝挂在天平钩上，称其在测定介质中的质量；

2.2.3.3.5 将已知质量的试样，先用测定介质完全湿润其表面，然后用毛发丝将试样套好，放入温度为23 ± 0.5℃的测定介质中，不得有气泡，试样的任何部位不得与烧杯接触，待试样与测定介质温度一致时，称其在测定介质中的质量；

2.2.3.3.6 当固体的密度小于1g/cm³时，则在毛发丝上另挂一个坠子，把试样坠入测定介质中进行称量，但应测定坠子及毛发丝在测定介质中的质量。

2.2.3.4 试验结果

试样在试验温度下的密度ρ（g/cm³）按式（4）计算：

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_0}{m_1 - m_2} \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：m_1——试样在空气中的质量，g；

m_2——试样在测定介质中的质量，g；

ρ_0——测定介质在试验温度下的密度，g/cm³。

当使用坠子时，计算公式为：

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_0}{m_1 + m_3 - m_4} \quad \cdots\cdots (5)$$

式中：m_1——试样在空气中的质量，g；

m_3——坠子在测定介质中的质量，g；

m_4——试样和坠子在测定介质中的质量，g；

ρ_0——测定介质在试验温度下的密度，g/cm³。

当用蒸馏水为测定介质时，可以实测水的温度，然后根据附录A查得该温度下的实际密度代入公

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

式计算。

2.3 液体密度的测定

2.3.1 比重瓶法

2.3.1.1 原理

在同一温度下，将比重瓶用蒸馏水标定其体积，然后测定同体积试样的质量以求其密度。

2.3.1.2 仪器

a. 分析天平：分度值为0.0001g；

b. 比重瓶：25～50cm³（见图1、4）；

c. 恒温水浴：温度控制在20±0.1℃；

d. 温度计：分度值为0.1℃。

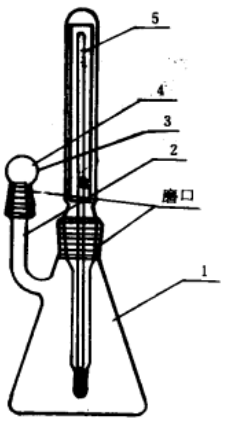


图 4 比重瓶

1—主体；2—毛细管；3—侧孔；4—罩；5—温度计

2.3.1.3 操作步骤

a. 洗净并干燥比重瓶，带塞称量。

b. 用新煮沸并冷却至约20℃的蒸馏水注满比重瓶，不得带入气泡，装好后立即浸入20±0.1℃的恒温水浴中，恒温20min以上取出，用滤纸除去溢出毛细管的水，擦干后立即称量。

c. 将比重瓶里的水倾出，清洗、干燥后称量。以试样代替水，同上操作，即得试样的质量。

2.3.1.4 试验结果

密度ρ（g/cm³）按式（6）计算：

$$\rho=\frac{m_1+A}{m_2+A}\times\rho_0 \qquad \cdots\cdots (6)$$

式中：m_1——充满比重瓶所需试样的质量，g；

m_2——充满比重瓶所需水的质量，g；

ρ_0——在20℃时蒸馏水的密度，g/cm³；

A——浮力校正为$\rho_1 \cdot V$。其中ρ_1是干燥空气在20℃、760mmHg的密度；V是所取试样的体积（cm³）；但一般情况下，A的影响很小，可忽略不计。

2.3.2 韦氏天平法

2.3.2.1 原理

在水和被测试样中，分别测量“浮锤”的浮力，由游码的读数计算出试样的密度。

2.3.2.2 仪器

a. 韦氏天平（见图 5）；

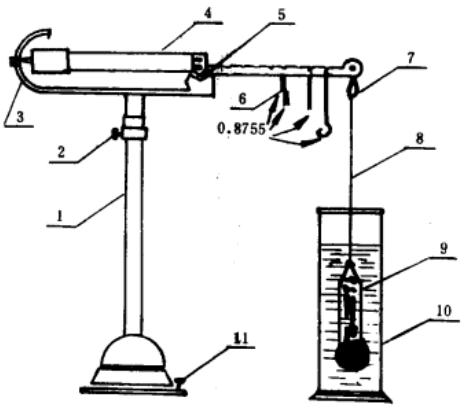


图 5 韦氏天平

1 —支架；2 —调节器；3 —指针；4 —横梁；5 —刀口；6 —游码；
7 —小钩；8 —细铂丝；9 —游锤；10—玻璃筒；11—调整螺丝

b. 恒温水浴：温度控制在20 ± 0.1 ℃；

c. 温度计：分度值为0.1 ℃。

2.3.2.3 操作步骤

a. 将韦氏天平安装好，浮锤通过细铂丝挂在小钩上，旋转调整螺丝，使两个指针对正为止。

b. 向玻璃筒缓慢注入预先煮沸并冷却至约20 ℃的蒸馏水，将浮锤全部浸入水中，不得带入气泡，把玻璃筒置于20 ± 0.1 ℃的恒温水浴中，恒温20 min以上，待温度一致时，通过调节天平的游码，使天平梁平衡，记录读数。

c. 取出浮锤，干燥后在相同温度下，用待测的试样同样操作。

2.3.2.4 试验结果

密度ρ（g/cm³）按式（7）计算：

$$\rho = \frac{\rho_2}{\rho_1} \times \rho_0 \qquad \cdots\cdots (7)$$

式中：ρ_1——在水中游码的读数，g/cm³；

ρ_2——在被测试样中游码的读数，g/cm³；

ρ_0——20 ℃时水的密度，g/cm³。

2.3.3 密度计法

2.3.3.1 原理

由密度计在被测液体中达到平衡状态时所浸没的深度读出该液体的密度。

2.3.3.2 仪器

a. 密度计：分度值为0.001 g/cm³（见图 6）；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

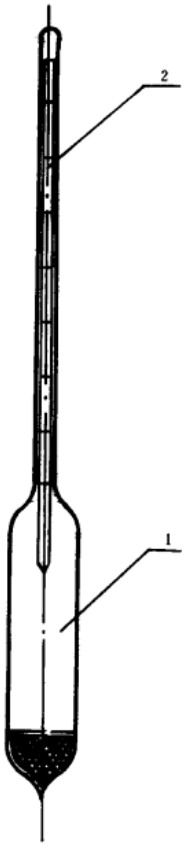


图 6 密度计

1—躯体；2—颈部

b. 恒温水浴：温度控制在20±0.1℃；

c. 玻璃量筒：250～500ml；

d. 温度计：0～50℃，分度值为0.1℃。

2.3.3.3 操作步骤

a. 在恒温（20℃）下的测定：将待测试样注入清洁、干燥的量筒内，不得有气泡，将量筒置于20℃的恒温水浴中。待温度恒定后，将清洁、干燥的密度计缓缓地放入试样中，其下端应离筒底2cm以上，不能与筒壁接触，密度计的上端露在液面外的部分所沾液体不得超过2～3分度，待密度计在试样中稳定后，读出密度计弯月面下缘的刻度（标有读弯月面上缘刻度的密度计除外），即为20℃试样的密度。

b. 在常温下的测定：按上述操作在常温下进行。

2.3.3.4 试验结果

2.3.3.4.1 常温t(℃)下测定试样的密度ρ_t（g/cm³）按式（8）计算：

$$\rho_t = \rho_t' + \rho_t' \cdot \alpha (20 - t) \quad \cdots\cdots (8)$$

式中：ρ_t'——试样在t（℃）时密度计的读数值，g/cm³；

α ——密度计的玻璃膨胀系数，一般为0.000025；

20 ——密度计的标准温度，℃；

t ——测定时的温度，℃。

2.3.3.4.2 常温t（℃）试样的密度换算为20℃时的密度ρ_{20}（g/cm³）按式（9）计算：

$$\rho_{20}=\rho_t+k\ (t-20) \quad \cdots\cdots\cdots\

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

b. 校正方法：将缓慢通过干燥管的洁净空气充入比重瓶，测定它在室温和大气压下的质量m_1。再充满新煮沸并冷却至室温的蒸馏水，然后擦干并用滤纸除净1、2两个活塞口上的水，测定其质量m_2。记录大气压P_1*（mmHg）和室温t_1**(℃)。

2.4.1.4 操作步骤

a. 测比空气轻的气体（气体取样装置见图8）：

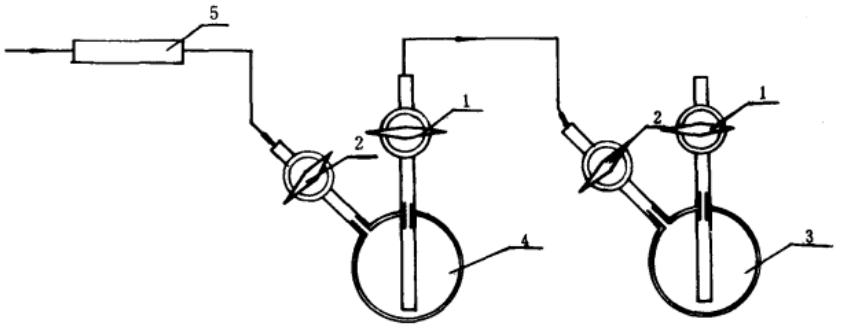


图 8 气体比重瓶法密度测定取样装置图

1—真空活塞；2—真空活塞；3—测定瓶；4—充气瓶；5—干燥管

将干燥的、已校正的比重瓶（简称测定瓶）与另一类似的取样用比重瓶（简称充气瓶）相连，使前者的侧管与后者的直管连接，在充气瓶的侧管上接一个干燥管。在保证正压的情况下，通过干燥管徐徐通入试样，充分置换，待两个比重瓶都充满试样后，立即关闭测定瓶的活塞1和充气瓶的活塞2。当两个比重瓶达到天平室温度时，迅速打开充气瓶的活塞2，待瓶内气压与大气压平衡时，立即关闭测定瓶的活塞2，拆下充气瓶，称量测定瓶（m_3）。

b. 测比空气重的气体（气体取样装置见图9）：

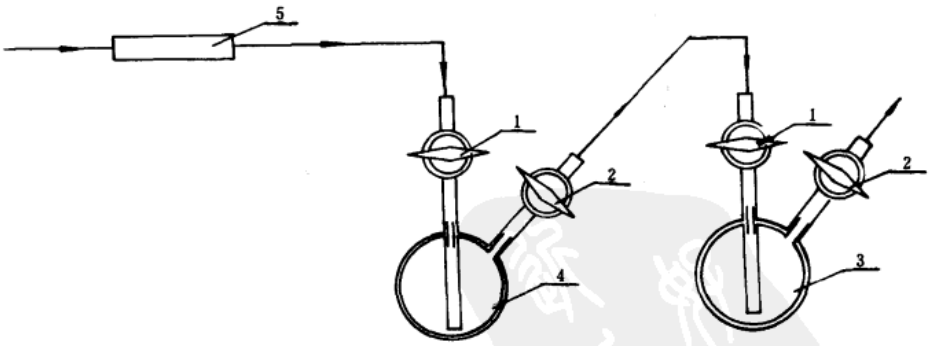


图 9 气体比重瓶法密度测定取样装置图

1—真空活塞；2—真空活塞；3—测定瓶；4—充气瓶；5—干燥管

将干燥管与充气瓶的直管连接，测定瓶的直管与充气瓶的侧管连接。经干燥管通入试样进行充分

* 大气压应准确测量至0.4 mmHg。

** 天平室温度应准确测量至0.1℃。

置换，待两个比重瓶都充满试样后，立即关闭测定瓶的活塞2和充气瓶的活塞1。当两个比重瓶达到天平室室温时，迅速打开充气瓶的活塞1，使瓶内气压与大气压平衡，立即关闭测定瓶的活塞1，拆下充气瓶，称量测定瓶（m_3）。

b. 用干燥、洁净的空气充分置换测定瓶中的气体，待测定瓶达到室温和大气压后，称量测定瓶（m_4）。

c. 记录大气压P_2（mmHg）和室温t_2（℃）。

2.4.1.5 试验结果

2.4.1.5.1 比重瓶体积V（dm^3）按式（10）计算：

$$V=\frac{m_2-m_1}{(\rho_0-\rho_a)\times 1000} \quad \cdots\cdots (10)$$

式中：m_1——充满空气的比重瓶在室温t_1（℃）和大气压P_1（mmHg）下的质量，g；

m_2——装满蒸馏水的比重瓶在室温t_1（℃）下的质量，g；

ρ_0——在室温t_1（℃）下蒸馏水的密度（见附录A），g/cm^3；

ρ_a——在室温t_1（℃）和大气压P_1（mmHg）下的空气密度（见附录B），g/cm^3。

2.4.1.5.2 测定试样在标准状态（0 ℃，760mmHg）下的密度ρ（g/dm^3）按式（11）计算：

$$\rho=\frac{m_3-(m_4-A)}{V\cdot k}=\frac{m_3-m_4}{V\cdot k}+1.2928 \quad \cdots\cdots (11)$$

$$A=V\cdot k\times 1.2928 \quad \cdots\cdots (12)$$

式中：m_3——充满试样的比重瓶在室温t_2（℃）和大气压P_2（mmHg）下的质量，g；

m_4——充满空气的比重瓶在室温t_2（℃）和大气压P_2（mmHg）下的质量，g；

A——比重瓶内的空气在室温t_2（℃）和大气压P_2（mmHg）下的质量，克；

V——比重瓶的体积，dm^3；

k——把气体体积换算成标准状态下的系数（见附录C）；

1.2928——干燥空气在标准状态下的密度，g/dm^3。

2.4.2 气体流出法（扩散法）*

2.4.2.1 原理

在同温、同压下，等体积的气体流过锐孔的时间和气体密度的平方根成正比。

2.4.2.2 仪器

a. 气体扩散计（见图10）；

* 如果要求更准确的结果，则应采用比重瓶法。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

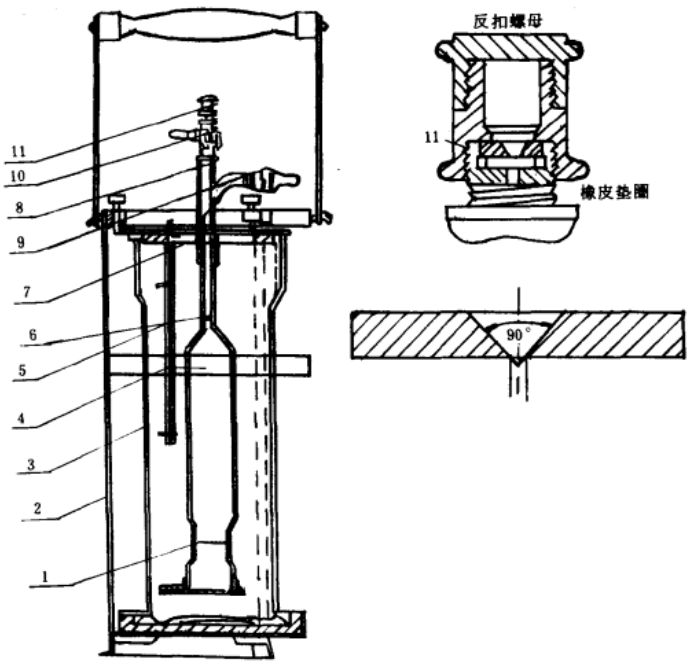


图 10 气体扩散计

1—下部刻线；2—支柱；3—外部圆形容器；4—内部玻璃圆管；5—温度计；6—上部刻线；7—带衬套的盖子；8—叉式金属管；9—阀门；10—阀门；11—喷嘴

b. 温度计：0～50℃，分度值为0.1℃；

c. 秒表：分度值为0.1 s。

2.4.2.3 操作步骤*

a. 把蒸馏水充入外部圆筒3，打开阀门9，水进入玻璃内管4，待水温稳定后，从阀门9处压入空气至下部刻线1，停留数分钟，打开阀门10，气体由“喷嘴”流出，水面上升，记录水面从刻线1上升至刻线6所需的时间，准确到0.1s，重复2或3次。

b. 将空气排尽，并用试样充分置换后，在相同条件下，重复上述操作，测定试样流出时间。

2.4.2.4 试验结果

2.4.2.4.1 一般情况下，气体相对密度d按式（13）计算：

$$d = \frac{\tau^2}{\tau_1^2} \qquad \cdots\cdots (13)$$

式中：τ——试样平均流出时间，s；

τ_1——空气平均流出时间，s。

* 易燃、易爆、有毒的气体应在通风橱内测定。

2.4.2.4.2 若空气和试样被水蒸气饱和，则干燥气体的相对密度d按式（14）计算：

$$d=\frac{\tau^2}{\tau_1^2}+\frac{0.627\times P_1}{P+P_2-P_1}\times\left(\frac{\tau^2}{\tau_1^2}-1\right) \quad \cdots\cdots (14)$$

$$P_2=\frac{h}{2\times 13.546} \quad \cdots\cdots (15)$$

式中：P——测定时外部大气压，mm；

P_1——测定温度下的饱和水蒸气压（见附录D），mmHg；

P_2——两刻线（1、6）之间水位差造成的平均压力，mmHg；

h——水位差高度，mm；

13.546——水银的相对密度。

2.4.2.4.3 被测气体密度ρ（g/dm³）按式（16）计算：

$$\rho=d\times 1.2928 \quad \cdots\cdots (16)$$

式中：1.2928——干燥空气在标准状态下的密度，g/dm³。

2.5 精密度

2.5.1 测定方法精密度可根据GB 4471—84《化工产品试验精密度 室间试验确定重复性与再现性》确定；

2.5.2 测定结果为两次测定值的平均值，两次测定值之差必须符合精密度要求。

2.6 试验报告

报告产品密度或相对密度时必须使用上述规定的单位与符号。报告固体和液体密度时，需注明温度，例如：ρ_t；报告气体密度时，还应注明压力，例如：$\rho_{t,p}$；报告固体和液体相对密度时，必须同时注明t_1（℃）和t_2（℃），例如d_{20}^{20}或d_4^{20}；报告气体相对密度时，必须同时注明温度和压力，例如：$d_{t,p}$。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 A
蒸馏水密度表
（补充件）

kg/m³

t (℃)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	999.8396	999.8463	999.8528	999.8591	999.8653	999.8713	999.8771	999.8827	999.8882	999.8934
1	999.8985	999.9035	999.9082	999.9128	999.9172	999.9214	999.9254	999.9293	999.9330	999.9365
2	999.9399	999.9431	999.9461	999.9489	999.9516	999.9541	999.9565	999.9587	999.9607	999.9625
3	999.9642	999.9657	999.9670	999.9682	999.9692	999.9701	999.9708	999.9713	999.9717	999.9719
4	999.9720	999.9718	999.9716	999.9711	999.9705	999.9698	999.9689	999.9678	999.9666	999.9652
5	999.9637	999.9620	999.9602	999.9582	999.9560	999.9537	999.9513	999.9487	999.9459	999.9430
6	999.9399	999.9367	999.9334	999.9299	999.9262	999.9224	999.9184	999.9143	999.9101	999.9057
7	999.9011	999.8964	999.8916	999.8866	999.8815	999.8762	999.8708	999.8652	999.8595	999.8537
8	999.8477	999.8416	999.8353	999.8289	999.8223	999.8157	999.8088	999.8019	999.7947	999.7875
9	999.7801	999.7726	999.7649	999.7571	999.7492	999.7411	999.7329	999.7246	999.7161	999.7075
10	999.6987	999.6898	999.6808	999.6717	999.6624	999.6530	999.6434	999.6337	999.6239	999.6140
11	999.6039	999.5937	999.5834	999.5729	999.5623	999.5516	999.5408	999.5298	999.5187	999.5074
12	999.4961	999.4846	999.4730	999.4612	999.4494	999.4374	999.4253	999.4130	999.4007	999.3882
13	999.3756	999.3628	999.3500	999.3370	999.3239	999.3106	999.2973	999.2838	999.2702	999.2565
14	999.2427	999.2287	999.2146	999.2004	999.1861	999.1717	999.1571	999.1424	999.1276	999.1127
15	999.0977	999.0826	999.0673	999.0519	999.0364	999.0208	999.0051	998.9892	998.9733	998.9572
16	998.9410	998.9247	998.9083	998.8917	998.8751	998.8583	998.8414	998.8244	998.8073	998.7901
17	998.7728	998.7553	998.7378	998.7201	998.7023	998.6845	998.6665	998.6483	998.6301	998.6118
18	998.5934	998.5748	998.5562	998.5374	998.5185	998.4995	998.4804	998.4612	998.4419	998.4225
19	998.4030	998.3833	998.3636	998.3438	998.3238	998.3037	998.2836	998.2633	998.2429	998.2224
20	998.2019	998.1812	998.1604	998.1395	998.1185	998.0973	998.0761	998.0548	998.0334	998.0119
21	997.9902	997.9685	997.9467	997.9247	997.9027	997.8805	997.8583	997.8360	997.8135	997.7910
22	997.7683	997.7456	997.7227	997.6998	997.6767	997.6536	997.6303	997.6070	997.5835	997.5600
23	997.5363	997.5126	997.4887	997.4648	997.4408	997.4166	997.3924	997.3680	997.3436	997.3191
24	997.2944	997.2697	997.2449	997.2200	997.1950	997.1699	997.1446	997.1193	997.0939	997.0685
25	997.0429	997.0172	996.9914	996.9655	996.9396	996.9135	996.8873	996.8611	996.8347	996.8083
26	996.7818	996.7551	996.7284	996.7016	996.6747	996.6477	996.6206	996.5934	996.5661	996.5388
27	996.5113	996.4837	996.4561	996.4284	996.4005	996.3726	996.3446	996.3165	996.2883	996.2600
28	996.2316	996.2032	996.1746	996.1460	996.1172	996.0884	996.0595	996.0305	996.0014	995.9722
29	995.9430	995.9136	995.8842	995.8546	995.8250	995.7953	995.7655	995.7356	995.7056	995.6756
30	995.6454	995.6152	995.5848	995.5544	995.5239	995.4934	995.4627	995.4319	995.4011	995.3701
31	995.3391	995.3080	995.2768	995.2456	995.2142	995.1828	995.1512	995.1196	995.0879	995.0561
32	995.0243	994.9923	994.9603	994.9282	994.8960	994.8637	994.8313	994.7988	994.7663	994.7337
33	994.7010	994.6682	994.6353	994.6024	994.5693	994.5362	994.5030	994.4697	994.4364	994.4029
34	994.3694	994.3358	994.3021	994.2683	994.2345	994.2005	994.1665	994.1324	994.0982	994.0640
35	994.0296	993.9952	993.9607	993.9261	993.8915	993.8567	993.8219	993.7870	993.7521	993.7170
36	993.6819	993.6467	993.6114	993.5760	993.5406	993.5050	993.4694	993.4338	993.3980	993.3622
37	993.3263	993.2903	993.2542	993.2181	993.1818	993.1455	993.1092	993.0727	993.0362	992.9996
38	992.9629	992.9261	992.8893	992.8524	992.8154	992.7784	992.7412	992.7040	992.6668	992.6294
39	992.5920	992.5545	992.5169	992.4792	992.4415	992.4037	992.3658	992.3279	992.2899	992.2518
40	992.2136									

注：本表摘自PTB-MITTEILUNGEN 6/71，P.414。

附 录 B
干燥空气密度表
（补充件）

密度 (kg/m³) 压力 (mmHg) / 温度 (℃)	600	605	610	615	620
0	1.02065425	1.029163758	1.037673333	1.046182974	1.054692683
1	1.016920951	1.025399247	1.033877607	1.042356033	1.050834524
2	1.013214927	1.02166224	1.030109616	1.038557055	1.047004558
3	1.009535881	1.017952437	1.026369055	1.034785735	1.043202477
4	1.00588352	1.014269543	1.022655627	1.031041772	1.039427976
5	1.002257553	1.010613266	1.018969038	1.027324869	1.035680758
6	0.9986576958	1.006983318	1.015308997	1.023634734	1.031960528
7	0.9950836676	1.003379416	1.011675219	1.019971079	1.028266994
8	0.9915351912	0.9998012797	1.008067422	1.01633362	1.024599871
9	0.9880119936	0.996248635	1.004485329	1.012722076	1.020958876
10	0.9845138057	0.99272121	1.000928666	1.009136173	1.017343732
11	0.9810403621	0.9892187372	0.9973971623	1.005575637	1.013754163
12	0.9775914012	0.9857409526	0.9938905528	1.002040202	1.010189899
13	0.9741666649	0.9822875963	0.9904085749	0.998529601	1.006650674
14	0.9707658991	0.9788584116	0.9869509701	0.9950435747	1.003136225
15	0.9673888529	0.9754531457	0.9835174833	0.9915818656	0.9996462927
16	0.9640352791	0.9720715493	0.980107863	0.9881442203	0.996180621
17	0.9607049337	0.9687133764	0.9767218613	0.9847303886	0.9927389581
18	0.9573975763	0.9653783844	0.9733592336	0.9813401239	0.9893210553
19	0.954112969 6	0.9620663342	0.9700197387	0.9779731831	0.9859266674
20	0.950850879 7	0.9587769899	0.9667031388	0.9746293264	0.9825555527
21	0.947611075 9	0.9555101187	0.9634091991	0.971308317	0.9792074725
22	0.9443933306	0.9522654912	0.9601376882	0.9680099217	0.9758821917
23	0.9411974193	0.9490428809	0.9568883779	0.9647339103	0.972579478
24	0.9380231204	0.9458420645	0.9536610429	0.9614800556	0.9692991026
25	0.9348702156	0.9426628217	0.950455461	0.9582481337	0.9660408395
26	0.9317384891	0.939504935	0.9472714131	0.9550379235	0.962804466
27	0.9286277284	0.9363681901	0.9441086829	0.951849207	0.9595897622
28	0.9255377237	0.9332523752	0.940967057	0.948681769	0.9563965112
29	0.9224682678	0.9301572817	0.9378463249	0.9455353973	0.953224499
30	0.9194191565	0.9270827035	0.9347462789	0.9424098824	0.9500735143

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表

密度 (kg/m³) 压力 (mmHg) 温度 (℃)	625	630	635	640	645
0	1.063202458	1.0717123	1.080222209	1.088732185	1.097242227
1	1.05931308	1.067791702	1.076270386	1.08474914	1.093227956
2	1.055452124	1.063899754	1.072347448	1.080795205	1.089243025
3	1.05161928	1.060036146	1.068453073	1.076870062	1.085287113
4	1.047814241	1.056200567	1.064586952	1.072973398	1.081359904
5	1.044036706	1.052392714	1.060748779	1.069104904	1.077461087
6	1.040286379	1.048612287	1.056938253	1.065264275	1.073590355
7	1.036562965	1.044858992	1.053155074	1.061451212	1.069747406
8	1.032866176	1.041132536	1.049398951	1.057665419	1.065931942
9	1.029195729	1.037432634	1.045669593	1.053906604	1.062143668
10	1.025551342	1.033759003	1.041966716	1.05017448	1.058382296
11	1.021932738	1.030111363	1.038290039	1.046468764	1.054647539
12	1.018339645	1.02648944	1.034639284	1.042789176	1.050939117
13	1.014771795	1.022892963	1.031014179	1.039135441	1.047256751
14	1.011228922	1.019321665	1.027414453	1.035507288	1.043600169
15	1.007710765	1.015775281	1.023839843	1.031904449	1.0399691
16	1.004217065	1.012253553	1.020290084	1.028326659	1.036363277
17	1.00074757	1.008756224	1.01676492	1.024773659	1.03278244
18	0.9973020277	1.005283041	1.013264096	1.021245191	1.029226328
19	0.9938801916	1.001833756	1.00978736	1.017741003	1.025694687
20	0.9904818178	0.9984081215	1.006334464	1.014260845	1.022187265
21	0.9871066656	0.9950058963	1.002905165	1.01080447	1.018703814
22	0.9837544981	0.991626841	0.9994992203	1.007371636	1.015244088
23	0.9804250811	0.9882707195	0.996116 3933	1.003962103	1.011807847
24	0.9771181838	0.9849372994	0.9927564492	1.000575633	1.008394852
25	0.9738335786	0.9816263509	0.9894191565	0.9972119953	1.005004867
26	0.9705710408	0.9783376477	0.9861042869	0.9938709582	1.001637662
27	0.9673303487	0.9750709663	0.9828116151	0.9905522951	0.9982930063
28	0.9641112836	0.9718260862	0.979540919	0.987255782	0.9949706752
29	0.9609136299	0.96860279	0.9762919793	0.9839811979	0.9916704456
30	0.9577371745	0.9654008629	0.9730645796	0.9807283246	0.9883920978

续表

密度(kg/m³) 压力(mmHg) 温度(℃)	650	655	660	665	670
0	1.105752336	1.114262513	1.122772756	1.131283065	1.139793442
1	1.101706838	1.110185785	1.118664798	1.127143875	1.135623017
2	1.097690909	1.106138857	1.114586868	1.123034942	1.13148308
3	1.093704226	1.102121401	1.110538638	1.118955936	1.127373297
4	1.089746471	1.098133098	1.106519785	1.114906532	1.12329334
5	1.085817329	1.09417363	1.10252999	1.110886408	1.119242885
6	1.081916493	1.090242687	1.098568939	1.106895247	1.115221614
7	1.078043656	1.086339961	1.094636322	1.102932739	1.111229211
8	1.074198519	1.08246515	1.090731835	1.098998575	1.107265369
9	1.070380785	1.078617955	1.086855177	1.095092452	1.103329781
10	1.066590163	1.074798081	1.083006051	1.091214073	1.099422145
11	1.062826365	1.07100524	1.079184166	1.087363141	1.095542167
12	1.059089107	1.067239145	1.075389232	1.083539367	1.091689552
13	1.055378109	1.063499514	1.071620966	1.079742465	1.087864012
14	1.051693096	1.059786069	1.067879087	1.075972152	1.084065263
15	1.048033795	1.056098535	1.064163321	1.07222815	1.080293025
16	1.044399939	1.052436644	1.060473393	1.068510185	1.076547021
17	1.040791263	1.048800128	1.056809036	1.064817985	1.072826978
18	1.037207506	1.045188724	1.053169984	1.061151285	1.069132627
19	1.033648411	1.041602174	1.049555977	1.05750982	1.065463703
20	1.030113724	1.038040221	1.045966757	1.053893331	1.061819945
21	1.026603195	1.034502613	1.042402069	1.050301563	1.058201094
22	1.023116577	1.030989102	1.038861664	1.046734261	1.054606896
23	1.019653627	1.027499442	1.035345293	1.043191178	1.0510371
24	1.016214104	1.024033391	1.031852712	1.039672068	1.047491458
25	1.012797772	1.020590711	1.028383683	1.036176687	1.043969725
26	1.009404397	1.017171165	1.024937965	1.032704798	1.040471662
27	1.006033749	1.013774522	1.021515327	1.029256163	1.03699703
28	1.002685599	1.010400552	1.018115536	1.02583055	1.033545594
29	0.9993597226	1.007049029	1.014738364	1.022427729	1.030117123
30	0.9960558994	1.003719729	1.011383587	1.019047473	1.026711388

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表

密度 (kg/m³) 压力 (mmHg) 温度 (℃)	675	680	685	690	695
0	1.148303885	1.156814396	1.165324973	1.173835616	1.182346327
1	1.144102225	1.152581498	1.161060835	1.169540238	1.178019706
2	1.139931282	1.148379546	1.156827875	1.165276267	1.173724722
3	1.135790719	1.144208204	1.15262575	1.161043357	1.169461027
4	1.131680208	1.140067136	1.148454124	1.156841173	1.165228282
5	1.127599421	1.135956015	1.144312668	1.15266938	1.161026151
6	1.123548037	1.131874517	1.14020105	1.14852765	1.156854302
7	1.11952574	1.127822324	1.136118963	1.144415658	1.152712409
8	1.115532217	1.12379912	1.132066076	1.140333087	1.148600152
9	1.111567161	1.119804595	1.128042082	1.136279621	1.144517213
10	1.107630269	1.115838445	1.124046672	1.13225495	1.140463279
11	1.103721242	1.111900367	1.120079543	1.128258768	1.136438044
12	1.099839784	1.107990066	1.116140396	1.124290775	1.132441202
13	1.095985606	1.104107247	1.112228936	1.120350672	1.128472455
14	1.09215842	1.100251623	1.108344872	1.116438167	1.124531507
15	1.088357944	1.096422908	1.104487917	1.11255297	1.120618068
16	1.0845839	1.092620822	1.100657788	1.108694798	1.116731851
17	1.080836012	1.088845088	1.096854207	1.104863368	1.112872571
18	1.07711401	1.085095434	1.093076898	1.101058404	1.109039951
19	1.073417626	1.081371588	1.089325591	1.097279633	1.105233715
20	1.069746597	1.077673287	1.085600017	1.093526785	1.101453591
21	1.066100663	1.074000269	1.081899912	1.089799594	1.097699312
22	1.062479567	1.070352274	1.078225017	1.086097798	1.093970614
23	1.058883056	1.066729048	1.074575075	1.082421138	1.090267235
24	1.055310882	1.06313034	1.070949832	1.078769359	1.08658892
25	1.051762797	1.059555901	1.067349039	1.07514221	1.082935414
26	1.048238559	1.056005487	1.063772448	1.071539441	1.079306467
27	1.044737928	1.052478857	1.060219818	1.067960809	1.075701832
28	1.041260668	1.048975772	1.056690907	1.064406072	1.072121267
29	1.037806546	1.045495998	1.053185479	1.06087499	1.06856453
30	1.034375331	1.042039302	1.049703301	1.057367328	1.065031384

续表

密度(kg/m³) 压力(mmHg) 温度(℃)	700	705	710	715	720
0	1.190857104	1.199367948	1.207878859	1.216389837	1.224900881
1	1.18649924	1.194978838	1.203458501	1.211938229	1.220418023
2	1.18217324	1.190621823	1.199070468	1.207519177	1.21596795
3	1.177878759	1.186296552	1.194714407	1.203132325	1.211550303
4	1.173615451	1.182002681	1.190389971	1.198777321	1.207164731
5	1.16938298	1.177739868	1.186096814	1.19445382	1.202810884
6	1.165181011	1.173507777	1.181834601	1.190161481	1.198488419
7	1.161009216	1.169306078	1.177602996	1.185899979	1.194196999
8	1.156867271	1.165134445	1.173401673	1.181668955	1.189936291
9	1.152754858	1.160992555	1.169230306	1.17746810	1.185705965
10	1.14867166	1.156880093	1.165088576	1.173297111	1.181505698
11	1.144617369	1.152796745	1.16097617	1.169155645	1.17733517
12	1.140591678	1.148742203	1.156892776	1.165043398	1.173194068
13	1.136594286	1.144716163	1.152838088	1.160960061	1.16908208
14	1.132624894	1.140718327	1.148811806	1.156905331	1.164998901
15	1.128683211	1.136748399	1.144813631	1.152878908	1.160944229
16	1.124768947	1.132806087	1.14084327	1.148880497	1.156917767
17	1.120881817	1.128891104	1.136900434	1.144909806	1.15291922
18	1.117021539	1.125003168	1.132984838	1.140966549	1.148948301
19	1.113187837	1.121141999	1.1290962	1.137050441	1.145004723
20	1.109380437	1.117307321	1.125234243	1.133161205	1.141088204
21	1.105599069	1.113498862	1.121398694	1.129298563	1.137198469
22	1.101843467	1.109716356	1.117589282	1.125462244	1.133335242
23	1.098113369	1.105959537	1.113805741	1.12165198	1.129498254
24	1.094408515	1.102228144	1.110047808	1.117867506	1.125687238
25	1.090728651	1.098521921	1.106315225	1.114108562	1.121901931
26	1.087073524	1.094840614	1.102607735	1.110374889	1.118142075
27	1.083442886	1.091183971	1.098925087	1.106666235	1.114407413
28	1.079836492	1.087551747	1.095267032	1.102982347	1.110697693
29	1.076254098	1.083943697	1.091633324	1.09932298	1.107012666
30	1.072695468	1.08035958	1.088023721	1.095687889	1.103352086

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表

密度 (kg/m³) 压力 (mmHg) 温度 (℃)	725	730	735	740	745
0	1.233411992	1.24192317	1.250434415	1.258945726	1.267457104
1	1.228897881	1.237377805	1.245857794	1.254337847	1.262817966
2	1.224416786	1.232865685	1.241314648	1.249763674	1.258212764
3	1.219968344	1.228386447	1.236804611	1.245222837	1.253641125
4	1.215552201	1.223939732	1.232327323	1.240714974	1.249102685
5	1.211168006	1.219525188	1.227882428	1.236239727	1.244597084
6	1.206815414	1.215142466	1.223469576	1.231796742	1.240123966
7	1.202494084	1.210791225	1.219088421	1.227385673	1.235682981
8	1.198203681	1.206471125	1.214738624	1.223006177	1.231273784
9	1.193943873	1.202181835	1.210419849	1.218657916	1.226896035
10	1.189714335	1.197923024	1.206131765	1.214340557	1.2225494
11	1.185514746	1.193694371	1.201874046	1.210053771	1.218233546
12	1.181344787	1.189495555	1.197646371	1.205797236	1.213948149
13	1.177204147	1.185326261	1.193448423	1.201570632	1.209692887
14	1.173092518	1.181186181	1.189279889	1.197373644	1.205467444
15	1.169009596	1.177075006	1.185140462	1.193205962	1.201271507
16	1.16495508	1.172992437	1.181029838	1.189067281	1.197104768
17	1.160928677	1.168938175	1.176947716	1.184957299	1.192966924
18	1.156930094	1.164911927	1.172893802	1.180875718	1.188857675
19	1.152959043	1.160913404	1.168867805	1.176822245	1.184776725
20	1.149015243	1.15694232	1.164869436	1.17279659	1.180723783
21	1.145098413	1.152998394	1.160898413	1.168798469	1.176698563
22	1.141208277	1.149081348	1.156954456	1.164827599	1.17270078
23	1.137344563	1.145190908	1.153037288	1.160883704	1.168730154
24	1.133507004	1.141326805	1.149146639	1.156966508	1.164786411
25	1.129695334	1.137488771	1.14528224	1.153075742	1.160869278
26	1.125909293	1.133676543	1.141443826	1.14921114	1.156978487
27	1.122148623	1.129889863	1.137631135	1.145372438	1.153113772
28	1.118413069	1.126128474	1.13384391	1.141559376	1.149274873
29	1.114702381	1.122392124	1.130081897	1.1377717	1.145461531
30	1.111016311	1.118680564	1.126344845	1.134009155	1.141673493

续表

密度 (kg/m³) 压力 (mmHg) 温度 (℃)	750	755	760	765	770
0	1.275968549	1.28448006	1.292991639	1.301503284	1.310014995
1	1.27129815	1.279778399	1.288258713	1.296739092	1.305219536
2	1.266661917	1.275111133	1.283560413	1.292009756	1.300459162
3	1.262059475	1.270477886	1.27889636	1.287314895	1.295733492
4	1.257490457	1.265878289	1.274266181	1.282654133	1.291042145
5	1.2529545	1.261311975	1.269669508	1.2780271	1.286384751
6	1.248451247	1.256778584	1.265105979	1.273433431	1.281760941
7	1.243980344	1.252277763	1.260575237	1.268872768	1.277170353
8	1.239541445	1.247809161	1.25607693	1.264344754	1.272612632
9	1.235134208	1.243372433	1.251610711	1.259849041	1.268087424
10	1.230758294	1.23896724	1.247176237	1.255385285	1.263594384
11	1.226413371	1.234593246	1.242773171	1.250953146	1.25913317
12	1.222099111	1.230250122	1.238401181	1.246552288	1.254703445
13	1.217815191	1.225937541	1.234059939	1.242182384	1.250304876
14	1.213561291	1.221655183	1.229749121	1.237843106	1.245937136
15	1.209337097	1.217402731	1.22546841	1.233534134	1.241599902
16	1.205142299	1.213179873	1.22121749	1.229255151	1.237292855
17	1.200976591	1.208986301	1.216996053	1.225005846	1.233015682
18	1.196839672	1.204821711	1.212803791	1.220785911	1.228768073
19	1.192731245	1.200685804	1.208640404	1.216595043	1.224549722
20	1.188651015	1.196578285	1.204505594	1.212432942	1.220360328
21	1.184598694	1.192498863	1.200399069	1.208299313	1.216199594
22	1.180573996	1.188447249	1.196320539	1.204193864	1.212067226
23	1.17657664	1.184423162	1.192269718	1.20011631	1.207962937
24	1.172606349	1.18042632	1.188246326	1.196066365	1.203886439
25	1.168662847	1.176456449	1.184250084	1.192043752	1.199837453
26	1.164745865	1.172513276	1.180280719	1.188048194	1.195815701
27	1.160855137	1.168596533	1.17633796	1.184079419	1.191820908
28	1.156990399	1.164705955	1.172421542	1.180137158	1.187852805
29	1.153151392	1.160841281	1.1685312	1.176221148	1.183911125
30	1.149337859	1.157002253	1.164666875	1.172331126	1.179995604

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表

密度 (kg/m³) 压力 (mmHg) 温度 (℃)	775	780	785	790	795	800
0	1.318526774	1.327038619	1.335550531	1.344062509	1.352574554	1.361086666
1	1.313700045	1.322180619	1.330661258	1.339141962	1.347622731	1.356103565
2	1.308908632	1.317358166	1.325807763	1.334257423	1.342707146	1.351156933
3	1.30415215	1.312570871	1.320989653	1.329408497	1.337827403	1.34624637
4	1.299430218	1.307818351	1.316206544	1.324594797	1.33298311	1.341371483
5	1.29474246	1.303100228	1.311458054	1.31981594	1.328173883	1.336531886
6	1.290088507	1.29841613	1.306743811	1.315071549	1.323399343	1.331727195
7	1.285467995	1.293765692	1.302063444	1.310361252	1.318659116	1.326957036
8	1.280880564	1.28914855	1.29741659	1.305684685	1.313952833	1.322221036
9	1.27632586	1.284564349	1.29280289	1.301041484	1.309280131	1.317518831
10	1.271803535	1.280012738	1.288221991	1.296431296	1.304640652	1.312850059
11	1.267313245	1.275493369	1.283673544	1.291853768	1.300034042	1.308214366
12	1.26285465	1.271005903	1.279157205	1.287308555	1.295459954	1.303611402
13	1.258427415	1.266550002	1.274672635	1.282795316	1.290918045	1.29904082
14	1.254031212	1.262125334	1.270219502	1.278313716	1.286407975	1.294502281
15	1.249665715	1.257731572	1.265797474	1.273863421	1.281929412	1.289995448
16	1.245330603	1.253368394	1.261406228	1.269444106	1.277482027	1.285519991
17	1.24102556	1.249035481	1.257045443	1.265055447	1.273065494	1.281075583
18	1.236750275	1.244732519	1.252714803	1.260697128	1.268679495	1.276661902
19	1.232504441	1.240459199	1.248413997	1.256368835	1.264323713	1.27227863
20	1.228287753	1.236215216	1.244142718	1.252070258	1.259997837	1.267925455
21	1.224099912	1.232000268	1.239900662	1.247801093	1.255701561	1.263602067
22	1.219940625	1.227814059	1.235687531	1.243561038	1.251434582	1.259308162
23	1.215809599	1.223656296	1.231503029	1.239349797	1.2471966	1.255043438
24	1.211706548	1.21952669	1.227346867	1.235167077	1.242987322	1.250807601
25	1.207631188	1.215424955	1.223218756	1.23101259	1.238806457	1.246600357
26	1.20358324	1.211350811	1.219118415	1.22688605	1.234653717	1.242421417
27	1.199562429	1.20730398	1.215045563	1.222787177	1.23052882l	1.238270497
28	1.195568482	1.203284189	1.210999925	1.218715692	1.22643149	1.234147317
29	1.191601131	1.199291166	1.20698123	1.214671324	1.222361446	1.230051598
30	1.187660111	1.195324646	1.20298921	1.210653801	1.21831842	1.225983068

注：本表由中国计量科学研究院提供的由计算机算出的原始数据，使用时请按需要进行修约。

附 录 C

将气体体积换算至标准状态的常数K值表（$V_0 = KV$）

（补充件）

温度（℃） \ 压力（mmHg）	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643
0	0.8290	0.8303	0.8316	0.8329	0.8342	0.8355	0.8368	0.8382	0.8395	0.8408	0.8421	0.8440	0.8447	0.8461
1	0.8259	0.8272	0.8286	0.8299	0.8312	0.8325	0.8338	0.8351	0.8364	0.8377	0.8390	0.8404	0.8417	0.8430
2	0.8229	0.8242	0.8255	0.8268	0.8281	0.8294	0.8307	0.8320	0.8334	0.8347	0.8360	0.8373	0.8386	0.8399
3	0.8199	0.8212	0.8225	0.8238	0.8252	0.8265	0.8278	0.8291	0.8304	0.8317	0.8330	0.8343	0.8356	0.8360
4	0.8170	0.8182	0.8196	0.8209	0.8222	0.8235	0.8248	0.8261	0.8274	0.8287	0.8300	0.8312	0.8325	0.8338
5	0.8141	0.8154	0.8167	0.8180	0.8193	0.8205	0.8218	0.8231	0.8244	0.8257	0.8270	0.8283	0.8296	0.8309
6	0.8111	0.8124	0.8137	0.8150	0.8163	0.8176	0.8189	0.8201	0.8214	0.8227	0.8240	0.8253	0.8266	0.8279
7	0.8082	0.8095	0.8108	0.8121	0.8134	0.8146	0.8159	0.8172	0.8185	0.8198	0.8211	0.8223	0.8236	0.8249
8	0.8053	0.8066	0.8079	0.8092	0.8104	0.8117	0.8130	0.8143	0.8156	0.8168	0.8181	0.8194	0.8207	0.8219
9	0.8025	0.8038	0.8050	0.8063	0.8076	0.8089	0.8101	0.8114	0.8127	0.8140	0.8152	0.8165	0.8178	0.8191
10	0.7997	0.8009	0.8022	0.8035	0.8047	0.8060	0.8073	0.8085	0.8098	0.8111	0.8124	0.8136	0.8149	0.8162
11	0.7968	0.7980	0.7994	0.8006	0.8019	0.8031	0.8044	0.8057	0.8069	0.8082	0.8095	0.8107	0.8120	0.8133
12	0.7941	0.7953	0.7966	0.7978	0.7991	0.8004	0.8016	0.8029	0.8041	0.8054	0.8067	0.8078	0.8092	0.8104
13	0.7913	0.7925	0.7938	0.7950	0.7963	0.7976	0.7988	0.8001	0.8013	0.8026	0.8038	0.8051	0.8064	0.8076
14	0.7885	0.7898	0.7910	0.7923	0.7935	0.7948	0.7960	0.7973	0.7984	0.7998	0.8010	0.8023	0.8035	0.8048
15	0.7858	0.7870	0.7883	0.7895	0.7908	0.7920	0.7933	0.7945	0.7958	0.7979	0.7983	0.7995	0.8008	0.8020
16	0.7831	0.7843	0.7856	0.7868	0.7881	0.7892	0.7905	0.7918	0.7930	0.7943	0.7955	0.7968	0.7980	0.7992
17	0.7804	0.7816	0.7829	0.7841	0.7853	0.7866	0.7878	0.7891	0.7903	0.7915	0.7928	0.7940	0.7952	0.7965
18	0.7777	0.7789	0.7801	0.7814	0.7826	0.7838	0.7851	0.7863	0.7875	0.7888	0.7900	0.7913	0.7925	0.7937
19	0.7750	0.7763	0.7775	0.7787	0.7799	0.7812	0.7824	0.7836	0.7849	0.7861	0.7873	0.7886	0.7898	0.7910
20	0.7724	0.7736	0.7748	0.7761	0.7773	0.7785	0.7797	0.7810	0.7822	0.7834	0.7846	0.7859	0.7871	0.7883
21	0.7697	0.7710	0.7722	0.7734	0.7746	0.7758	0.7771	0.7783	0.7795	0.7807	0.7820	0.7832	0.7844	0.7856
22	0.7672	0.7684	0.7696	0.7708	0.7720	0.7732	0.7745	0.7757	0.7769	0.7781	0.7793	0.7805	0.7818	0.7830
23	0.7646	0.7658	0.7670	0.7682	0.7694	0.7706	0.7718	0.7731	0.7743	0.7755	0.7767	0.7779	0.7791	0.7803
24	0.7618	0.7630	0.7642	0.7654	0.7666	0.7678	0.7691	0.7703	0.7715	0.7727	0.7739	0.7751	0.7763	0.7775
25	0.7594	0.7606	0.7618	0.7630	0.7642	0.7654	0.7666	0.7678	0.7690	0.7703	0.7715	0.7727	0.7739	0.7751
26	0.7569	0.7581	0.7593	0.7605	0.7617	0.7629	0.7641	0.7653	0.7665	0.7677	0.7689	0.7701	0.7713	0.7725
27	0.7544	0.7556	0.7568	0.7580	0.7592	0.7603	0.7615	0.7627	0.7639	0.7651	0.7663	0.7675	0.7687	0.7699
28	0.7518	0.7530	0.7542	0.7554	0.7566	0.7578	0.7590	0.7602	0.7614	0.7626	0.7638	0.7650	0.7662	0.7674
29	0.7493	0.7505	0.7517	0.7529	0.7541	0.7553	0.7565	0.7576	0.7588	0.7600	0.7612	0.7624	0.7636	0.7648
30	0.7469	0.7481	0.7492	0.7504	0.7516	0.7528	0.7540	0.7552	0.7563	0.7575	0.7587	0.7599	0.7611	0.7623
31	0.7444	0.7456	0.7468	0.7480	0.7491	0.7502	0.7515	0.7527	0.7539	0.7550	0.7562	0.7574	0.7586	0.7598
32	0.7420	0.7431	0.7443	0.7455	0.7467	0.7479	0.7490	0.7502	0.7514	0.7526	0.7537	0.7549	0.7561	0.7573
33	0.7396	0.7407	0.7419	0.7431	0.7443	0.7454	0.7466	0.7478	0.7489	0.7501	0.7513	0.7525	0.7536	0.7548
34	0.7372	0.7383	0.7395	0.7407	0.7418	0.7430	0.7442	0.7454	0.7465	0.7477	0.7489	0.7500	0.7512	0.7524
35	0.7348	0.7359	0.7371	0.7383	0.7394	0.7406	0.7418	0.7429	0.7441	0.7453	0.7464	0.7476	0.7488	0.7499
36	0.7324	0.7334	0.7347	0.7357	0.7370	0.7382	0.7394	0.7405	0.7417	0.7428	0.7440	0.7457	0.7463	0.7475
37	0.7300	0.7312	0.7324	0.7335	0.7347	0.7358	0.7370	0.7382	0.7393	0.7405	0.7416	0.7428	0.7439	0.7451
38	0.7277	0.7288	0.7300	0.7311	0.7323	0.7334	0.7346	0.7357	0.7369	0.7380	0.7392	0.7404	0.7415	0.7427
39	0.7253	0.7265	0.7276	0.7288	0.7299	0.7311	0.7322	0.7334	0.7345	0.7357	0.7368	0.7380	0.7391	0.7403
40	0.7230	0.7241	0.7253	0.7264	0.7276	0.7287	0.7299	0.7310	0.7322	0.7333	0.7345	0.7356	0.7368	0.7379

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表

温度 (℃) \ 压力 (mmHg) K	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657
0	0.8474	0.8487	0.8500	0.8513	0.8526	0.8540	0.8553	0.8566	0.8579	0.8592	0.8605	0.8618	0.8632	0.8645
1	0.8443	0.8456	0.8469	0.8482	0.8495	0.8508	0.8522	0.8535	0.8548	0.8561	0.8574	0.8587	0.8600	0.8613
2	0.8412	0.8425	0.8438	0.8451	0.8464	0.8477	0.8490	0.8503	0.8516	0.8529	0.8543	0.8556	0.8569	0.8582
3	0.8382	0.8395	0.8408	0.8421	0.8434	0.8447	0.8460	0.8473	0.8486	0.8499	0.8512	0.8525	0.8538	0.8551
4	0.8351	0.8364	0.8377	0.8390	0.8403	0.8416	0.8429	0.8442	0.8455	0.8468	0.8481	0.8494	0.8507	0.8520
5	0.8322	0.8335	0.8348	0.8361	0.8373	0.8386	0.8399	0.8412	0.8425	0.8438	0.8451	0.8464	0.8477	0.8490
6	0.8292	0.8304	0.8317	0.8330	0.8343	0.8356	0.8369	0.8382	0.8395	0.8407	0.8420	0.8433	0.8446	0.8459
7	0.8262	0.8275	0.8288	0.8300	0.8313	0.8326	0.8339	0.8352	0.8365	0.8377	0.8390	0.8403	0.8416	0.8429
8	0.8232	0.8245	0.8258	0.8271	0.8283	0.8296	0.8309	0.8322	0.8335	0.8347	0.8360	0.8373	0.8386	0.8398
9	0.8203	0.8216	0.8229	0.8241	0.8254	0.8267	0.8280	0.8292	0.8305	0.8318	0.8331	0.8343	0.8356	0.8369
10	0.8174	0.8187	0.8200	0.8212	0.8225	0.8238	0.8250	0.8263	0.8276	0.8289	0.8301	0.8314	0.8327	0.8339
11	0.8145	0.8158	0.8171	0.8183	0.8196	0.8209	0.8221	0.8234	0.8246	0.8259	0.8272	0.8284	0.8297	0.8310
12	0.8117	0.8130	0.8142	0.8155	0.8167	0.8180	0.8193	0.8205	0.8218	0.8230	0.8243	0.8256	0.8268	0.8281
13	0.8089	0.8101	0.8114	0.8126	0.8139	0.8151	0.8164	0.8177	0.8189	0.8202	0.8214	0.8227	0.8238	0.8252
14	0.8060	0.8073	0.8085	0.8098	0.8110	0.8123	0.8135	0.8148	0.8160	0.8173	0.8185	0.8198	0.8210	0.8223
15	0.8033	0.8045	0.8058	0.8070	0.8083	0.8095	0.8107	0.8120	0.8132	0.8145	0.8157	0.8170	0.8182	0.8195
16	0.8005	0.8017	0.8030	0.8042	0.8055	0.8067	0.8080	0.8092	0.8104	0.8117	0.8129	0.8142	0.8154	0.8167
17	0.7977	0.7990	0.8002	0.8014	0.8027	0.8039	0.8052	0.8064	0.8076	0.8089	0.8101	0.8113	0.8126	0.8138
18	0.7950	0.7962	0.7974	0.7987	0.7999	0.8011	0.8024	0.8036	0.8048	0.8061	0.8073	0.8085	0.8098	0.8110
19	0.7922	0.7935	0.7947	0.7959	0.7972	0.7984	0.7996	0.8009	0.8021	0.8033	0.8046	0.8058	0.8070	0.8082
20	0.7895	0.7908	0.7920	0.7932	0.7944	0.7957	0.7969	0.7981	0.7994	0.8006	0.8018	0.8030	0.8043	0.8055
21	0.7868	0.7881	0.7893	0.7905	0.7917	0.7929	0.7942	0.7954	0.7966	0.7978	0.7991	0.8003	0.8015	0.8027
22	0.7842	0.7854	0.7866	0.7879	0.7891	0.7903	0.7915	0.7927	0.7939	0.7952	0.7964	0.7976	0.7988	0.8000
23	0.7816	0.7828	0.7840	0.7852	0.7864	0.7876	0.7888	0.7901	0.7913	0.7925	0.7937	0.7949	0.7961	0.7973
24	0.7787	0.7799	0.7811	0.7824	0.7836	0.7848	0.7860	0.7872	0.7884	0.7896	0.7908	0.7920	0.7932	0.7944
25	0.7763	0.7775	0.7787	0.7799	0.7811	0.7823	0.7835	0.7847	0.7859	0.7871	0.7883	0.7895	0.7907	0.7919
26	0.7737	0.7749	0.7761	0.7773	0.7785	0.7797	0.7809	0.7821	0.7833	0.7845	0.7857	0.7869	0.7881	0.7893
27	0.7711	0.7723	0.7735	0.7748	0.7759	0.7771	0.7783	0.7795	0.7807	0.7819	0.7831	0.7843	0.7855	0.7867
28	0.7685	0.7697	0.7709	0.7721	0.7733	0.7745	0.7757	0.7769	0.7781	0.7793	0.7805	0.7817	0.7829	0.7841
29	0.7660	0.7672	0.7684	0.7695	0.7707	0.7719	0.7731	0.7743	0.7755	0.7767	0.7779	0.7791	0.7802	0.7814
30	0.7635	0.7646	0.7658	0.7670	0.7682	0.7694	0.7706	0.7718	0.7730	0.7741	0.7753	0.7765	0.7777	0.7789
31	0.7610	0.7621	0.7633	0.7645	0.7657	0.7669	0.7680	0.7692	0.7704	0.7716	0.7728	0.7739	0.7751	0.7763
32	0.7584	0.7596	0.7608	0.7620	0.7631	0.7643	0.7655	0.7667	0.7679	0.7690	0.7702	0.7714	0.7726	0.7737
33	0.7560	0.7572	0.7583	0.7595	0.7607	0.7619	0.7630	0.7642	0.7654	0.7666	0.7677	0.7689	0.7701	0.7713
34	0.7535	0.7547	0.7559	0.7571	0.7582	0.7594	0.7606	0.7617	0.7629	0.7641	0.7652	0.7664	0.7676	0.7688
35	0.7510	0.7523	0.7534	0.7546	0.7558	0.7569	0.7581	0.7593	0.7604	0.7616	0.7628	0.7639	0.7651	0.7663
36	0.7487	0.7498	0.7510	0.7521	0.7533	0.7545	0.7556	0.7568	0.7580	0.7591	0.7603	0.7614	0.7626	0.7638
37	0.7463	0.7474	0.7486	0.7497	0.7509	0.7521	0.7532	0.7544	0.7555	0.7567	0.7579	0.7590	0.7602	0.7613
38	0.7438	0.7450	0.7461	0.7473	0.7484	0.7496	0.7508	0.7519	0.7531	0.7542	0.7554	0.7565	0.7577	0.7588
39	0.7414	0.7426	0.7437	0.7449	0.7460	0.7472	0.7483	0.7495	0.7506	0.7518	0.7530	0.7541	0.7553	0.7564
40	0.7391	0.7402	0.7413	0.7425	0.7436	0.7448	0.7459	0.7471	0.7482	0.7494	0.7505	0.7517	0.7528	0.7540

续表

压力 (mmHg) / K / 温度 (℃)	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671
0	0.8658	0.8671	0.8684	0.8697	0.8711	0.8724	0.8737	0.8750	0.8763	0.8776	0.8790	0.8803	0.8816	0.8829
1	0.8626	0.8639	0.8653	0.8666	0.8679	0.8692	0.8705	0.8718	0.8731	0.8744	0.8757	0.8770	0.8784	0.8797
2	0.8595	0.8608	0.8621	0.8634	0.8647	0.8660	0.8673	0.8686	0.8699	0.8712	0.8725	0.8738	0.8752	0.8765
3	0.8564	0.8577	0.8590	0.8603	0.8616	0.8629	0.8642	0.8655	0.8668	0.8681	0.8694	0.8707	0.8720	0.8733
4	0.8533	0.8546	0.8559	0.8572	0.8585	0.8598	0.8611	0.8624	0.8637	0.8650	0.8663	0.8676	0.8689	0.8702
5	0.8503	0.8516	0.8529	0.8541	0.8554	0.8567	0.8580	0.8593	0.8606	0.8619	0.8632	0.8645	0.8658	0.8671
6	0.8472	0.8485	0.8498	0.8510	0.8523	0.8536	0.8549	0.8562	0.8575	0.8588	0.8601	0.8613	0.8626	0.8639
7	0.8441	0.8454	0.8467	0.8480	0.8493	0.8506	0.8518	0.8531	0.8544	0.8557	0.8570	0.8583	0.8595	0.8608
8	0.8411	0.8424	0.8437	0.8450	0.8462	0.8475	0.8488	0.8501	0.8513	0.8526	0.8539	0.8552	0.8565	0.8577
9	0.8382	0.8394	0.8407	0.8420	0.8433	0.8445	0.8458	0.8471	0.8484	0.8496	0.8509	0.8522	0.8534	0.8547
10	0.8352	0.8365	0.8377	0.8390	0.8403	0.8415	0.8428	0.8441	0.8454	0.8466	0.8479	0.8492	0.8504	0.8517
11	0.8322	0.8335	0.8348	0.8360	0.8373	0.8386	0.8408	0.8411	0.8424	0.8436	0.8449	0.8462	0.8474	0.8487
12	0.8293	0.8306	0.8319	0.8331	0.8344	0.8356	0.8369	0.8382	0.8394	0.8407	0.8419	0.8432	0.8445	0.8457
13	0.8264	0.8277	0.8290	0.8302	0.8315	0.8327	0.8340	0.8352	0.8365	0.8378	0.8390	0.8403	0.8415	0.8428
14	0.8236	0.8248	0.8286	0.8298	0.8286	0.8298	0.8311	0.8323	0.8336	0.8348	0.8361	0.8373	0.8386	0.8398
15	0.8207	0.8220	0.8232	0.8245	0.8257	0.8270	0.8282	0.8295	0.8307	0.8319	0.8332	0.8344	0.8357	0.8369
16	0.8179	0.8192	0.8204	0.8216	0.8229	0.8241	0.8254	0.8266	0.8278	0.8291	0.8303	0.8316	0.8328	0.8341
17	0.8151	0.8163	0.8175	0.8188	0.8200	0.8213	0.8225	0.8237	0.8250	0.8262	0.8275	0.8287	0.8299	0.8312
18	0.8122	0.8135	0.8147	0.8159	0.8172	0.8184	0.8196	0.8209	0.8221	0.8233	0.8246	0.8258	0.8270	0.8283
19	0.8095	0.8107	0.8119	0.8132	0.8144	0.8156	0.8169	0.8181	0.8193	0.8205	0.8218	0.8230	0.8242	0.8255
20	0.8067	0.8079	0.8092	0.8104	0.8116	0.8123	0.8141	0.8153	0.8165	0.8177	0.8190	0.8202	0.8214	0.8226
21	0.8039	0.8052	0.8064	0.8076	0.8088	0.8101	0.8113	0.8125	0.8137	0.8149	0.8162	0.8174	0.8186	0.8198
22	0.8012	0.8025	0.8037	0.8049	0.8061	0.8073	0.8086	0.8098	0.8110	0.8122	0.8134	0.8146	0.8159	0.8171
23	0.7985	0.7998	0.8010	0.8022	0.8034	0.8046	0.8058	0.8070	0.8083	0.8095	0.8107	0.8119	0.8131	0.8143
24	0.7957	0.7969	0.7981	0.7993	0.8005	0.8017	0.8029	0.8041	0.8053	0.8065	0.8077	0.8090	0.8102	0.8114
25	0.7932	0.7944	0.7956	0.7968	0.7980	0.7992	0.8004	0.8016	0.8028	0.8040	0.8052	0.8064	0.8076	0.8088
26	0.7905	0.7914	0.7929	0.7941	0.7953	0.7965	0.7977	0.7989	0.8001	0.8013	0.8025	0.8037	0.8049	0.8061
27	0.7879	0.7891	0.7903	0.7915	0.7927	0.7939	0.7951	0.7963	0.7975	0.7987	0.7999	0.8011	0.8023	0.8035
28	0.7853	0.7865	0.7876	0.7888	0.7900	0.7912	0.7924	0.7936	0.7948	0.7960	0.7972	0.7984	0.7996	0.8008
29	0.7826	0.7838	0.7850	0.7862	0.7874	0.7886	0.7898	0.7910	0.7921	0.7933	0.7945	0.7957	0.7969	0.7981
30	0.7801	0.7812	0.7824	0.7836	0.7848	0.7860	0.7872	0.7884	0.7895	0.7907	0.7919	0.7931	0.7943	0.7955
31	0.7775	0.7787	0.7799	0.7810	0.7822	0.7834	0.7846	0.7858	0.7869	0.7881	0.7893	0.7905	0.7917	0.7929
32	0.7749	0.7761	0.7773	0.7785	0.7796	0.7808	0.7820	0.7832	0.7843	0.7855	0.7867	0.7879	0.7891	0.7902
33	0.7724	0.7736	0.7748	0.7759	0.7771	0.7783	0.7795	0.7806	0.7818	0.7830	0.7842	0.7853	0.7865	0.7877
34	0.7699	0.7711	0.7723	0.7734	0.7746	0.7758	0.7769	0.7781	0.7793	0.7805	0.7816	0.7828	0.7840	0.7851
35	0.7674	0.7686	0.7698	0.7709	0.7721	0.7733	0.7744	0.7756	0.7768	0.7779	0.7781	0.7803	0.7814	0.7826
36	0.7649	0.7661	0.7673	0.7684	0.7696	0.7707	0.7719	0.7731	0.7742	0.7754	0.7765	0.7777	0.7789	0.7800
37	0.7625	0.7636	0.7648	0.7660	0.7671	0.7683	0.7694	0.7706	0.7718	0.7729	0.7741	0.7752	0.7764	0.7776
38	0.7600	0.7611	0.7623	0.7635	0.7646	0.7658	0.7669	0.7681	0.7692	0.7704	0.7715	0.7727	0.7739	0.7750
39	0.7576	0.7587	0.7599	0.7610	0.7622	0.7633	0.7645	0.7656	0.7668	0.7679	0.7691	0.7702	0.7714	0.7725
40	0.7551	0.7563	0.7574	0.7586	0.7597	0.7609	0.7620	0.7632	0.7643	0.7654	0.7665	0.7677	0.7689	0.7700

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表

压力 (mmHg) / K / 温度 (℃)	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685
0	0.8842	0.8855	0.8868	0.8882	0.8895	0.8908	0.8921	0.8934	0.8947	0.8961	0.8974	0.8987	0.8999	0.9013
1	0.8810	0.8823	0.8836	0.8849	0.8862	0.8875	0.8889	0.8902	0.8915	0.8928	0.8941	0.8954	0.8967	0.8980
2	0.8778	0.8791	0.8804	0.8817	0.8830	0.8843	0.8856	0.8869	0.8882	0.8895	0.8908	0.8921	0.8934	0.8947
3	0.8746	0.8759	0.8772	0.8785	0.8798	0.8811	0.8824	0.8837	0.8850	0.8863	0.8876	0.8889	0.8902	0.8915
4	0.8714	0.8727	0.8740	0.8753	0.8766	0.8779	0.8792	0.8805	0.8818	0.8831	0.8844	0.8857	0.8870	0.8883
5	0.8684	0.8697	0.8709	0.8722	0.8735	0.8748	0.8761	0.8774	0.8787	0.8800	0.8813	0.8826	0.8839	0.8852
6	0.8652	0.8665	0.8678	0.8691	0.8704	0.8716	0.8729	0.8742	0.8755	0.8768	0.8781	0.8794	0.8807	0.8819
7	0.8621	0.8634	0.8647	0.8660	0.8672	0.8685	0.8698	0.8711	0.8724	0.8737	0.8749	0.8762	0.8775	0.8788
8	0.8590	0.8603	0.8616	0.8629	0.8641	0.8654	0.8667	0.8680	0.8692	0.8705	0.8718	0.8731	0.8744	0.8756
9	0.8560	0.8573	0.8585	0.8598	0.8611	0.8624	0.8636	0.8649	0.8662	0.8675	0.8687	0.8700	0.8713	0.8726
10	0.8530	0.8542	0.8555	0.8568	0.8580	0.8593	0.8606	0.8619	0.8631	0.8644	0.8657	0.8669	0.8682	0.8695
11	0.8499	0.8512	0.8525	0.8537	0.8550	0.8563	0.8575	0.8588	0.8601	0.8613	0.8626	0.8639	0.8651	0.8664
12	0.8470	0.8482	0.8495	0.8508	0.8520	0.8533	0.8546	0.8558	0.8571	0.8583	0.8596	0.8609	0.8621	0.8634
13	0.8440	0.8453	0.8465	0.8478	0.8491	0.8503	0.8516	0.8528	0.8541	0.8553	0.8566	0.8578	0.8591	0.8604
14	0.8411	0.8423	0.8436	0.8448	0.8461	0.8473	0.8486	0.8498	0.8511	0.8523	0.8536	0.8548	0.8561	0.8573
15	0.8382	0.8394	0.8407	0.8419	0.8432	0.8444	0.8457	0.8469	0.8482	0.8494	0.8507	0.8519	0.8532	0.8544
16	0.8353	0.8365	0.8378	0.8390	0.8403	0.8415	0.8428	0.8440	0.8452	0.8465	0.8477	0.8490	0.8502	0.8515
17	0.8324	0.8336	0.8349	0.8361	0.8374	0.8386	0.8398	0.8411	0.8423	0.8436	0.8448	0.8460	0.8473	0.8485
18	0.8295	0.8308	0.8320	0.8332	0.8345	0.8357	0.8369	0.8382	0.8394	0.8406	0.8419	0.8431	0.8443	0.8456
19	0.8267	0.8279	0.8292	0.8304	0.8316	0.8328	0.8341	0.8353	0.8365	0.8378	0.8390	0.8402	0.8415	0.8427
20	0.8239	0.8251	0.8263	0.8276	0.8288	0.8300	0.8312	0.8325	0.8337	0.8349	0.8361	0.8374	0.8386	0.8398
21	0.8210	0.8223	0.8235	0.8247	0.8259	0.8272	0.8284	0.8296	0.8308	0.8320	0.8333	0.8345	0.8357	0.8369
22	0.8182	0.8195	0.8207	0.8219	0.8232	0.8244	0.8256	0.8268	0.8280	0.8293	0.8305	0.8317	0.8329	0.8341
23	0.8155	0.8168	0.8180	0.8192	0.8204	0.8216	0.8228	0.8240	0.8252	0.8265	0.8277	0.8289	0.8301	0.8313
24	0.8126	0.8138	0.8150	0.8162	0.8174	0.8186	0.8198	0.8210	0.8223	0.8235	0.8247	0.8259	0.8271	0.8283
25	0.8100	0.8112	0.8124	0.8136	0.8149	0.8161	0.8173	0.8185	0.8197	0.8209	0.8221	0.8233	0.8241	0.8257
26	0.8073	0.8085	0.8097	0.8109	0.8121	0.8133	0.8145	0.8158	0.8170	0.8182	0.8194	0.8206	0.8218	0.8230
27	0.8047	0.8059	0.8070	0.8082	0.8094	0.8106	0.8118	0.8130	0.8142	0.8154	0.8166	0.8178	0.8190	0.8202
28	0.8020	0.8032	0.8044	0.8055	0.8067	0.8079	0.8091	0.8103	0.8115	0.8127	0.8139	0.8151	0.8163	0.8175
29	0.7993	0.8005	0.8017	0.8028	0.8040	0.8052	0.8064	0.8076	0.8088	0.8100	0.8112	0.8124	0.8135	0.8147
30	0.7967	0.7978	0.7990	0.8002	0.8014	0.8026	0.8038	0.8050	0.8061	0.8073	0.8085	0.8097	0.8109	0.8121
31	0.7940	0.7952	0.7964	0.7976	0.7988	0.7999	0.8011	0.8023	0.8035	0.8047	0.8059	0.8070	0.8082	0.8094
32	0.7914	0.7926	0.7938	0.7949	0.7961	0.7973	0.7985	0.7997	0.8008	0.8020	0.8032	0.8044	0.8055	0.8067
33	0.7889	0.7900	0.7912	0.7924	0.7936	0.7947	0.7959	0.7971	0.7983	0.7994	0.8006	0.8018	0.8029	0.8041
34	0.7863	0.7875	0.7886	0.7898	0.7910	0.7922	0.7933	0.7945	0.7957	0.7968	0.7980	0.7992	0.8003	0.8015
35	0.7838	0.7848	0.7861	0.7873	0.7884	0.7896	0.7908	0.7919	0.7931	0.7943	0.7954	0.7966	0.7977	0.7989
36	0.7812	0.7824	0.7835	0.7847	0.7859	0.7870	0.7882	0.7893	0.7905	0.7917	0.7928	0.7940	0.7952	0.7963
37	0.7787	0.7799	0.7810	0.7822	0.7833	0.7845	0.7857	0.7868	0.7880	0.7897	0.7903	0.7915	0.7926	0.7938
38	0.7762	0.7773	0.7786	0.7796	0.7808	0.7819	0.7831	0.7842	0.7854	0.7866	0.7877	0.7889	0.7900	0.7912
39	0.7737	0.7748	0.7760	0.7771	0.7783	0.7794	0.7806	0.7817	0.7829	0.7840	0.7852	0.7863	0.7875	0.7886
40	0.7712	0.7723	0.7735	0.7746	0.7758	0.7769	0.7781	0.7792	0.7804	0.7815	0.7827	0.7838	0.7850	0.7861

续表

温度(℃) \ 压力(mmHg) K	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699
0	0.9026	0.9040	0.9053	0.9066	0.9079	0.9092	0.9105	0.9118	0.9132	0.9145	0.9158	0.9171	0.9184	0.9197
1	0.8993	0.9007	0.9020	0.9033	0.9046	0.9059	0.9072	0.9085	0.9098	0.9111	0.9125	0.9138	0.9151	0.9164
2	0.8961	0.8974	0.8987	0.9000	0.9013	0.9026	0.9039	0.9052	0.9065	0.9078	0.9091	0.9104	0.9117	0.9130
3	0.8928	0.8941	0.8954	0.8967	0.8980	0.8993	0.9006	0.9019	0.9032	0.9045	0.9058	0.9071	0.9084	0.9097
4	0.8896	0.8909	0.8922	0.8935	0.8948	0.8961	0.8974	0.8987	0.9000	0.9013	0.9026	0.9039	0.9052	0.9065
5	0.8864	0.8877	0.8890	0.8902	0.8916	0.8929	0.8942	0.8955	0.8968	0.8981	0.8994	0.9007	0.9020	0.9032
6	0.8832	0.8845	0.8858	0.8871	0.8884	0.8897	0.8910	0.8922	0.8935	0.8948	0.8961	0.8974	0.8987	0.9000
7	0.8801	0.8814	0.8826	0.8839	0.8852	0.8865	0.8878	0.8890	0.8903	0.8916	0.8929	0.8942	0.8955	0.8967
8	0.8769	0.8782	0.8795	0.8807	0.8820	0.8833	0.8846	0.8859	0.8871	0.8884	0.8897	0.8910	0.8923	0.8936
9	0.8738	0.8751	0.8764	0.8776	0.8789	0.8802	0.8815	0.8827	0.8840	0.8853	0.8866	0.8878	0.8891	0.8904
10	0.8707	0.8720	0.8733	0.8745	0.8758	0.8771	0.8784	0.8796	0.8809	0.8822	0.8834	0.8847	0.8860	0.8872
11	0.8677	0.8689	0.8702	0.8714	0.8727	0.8740	0.8752	0.8765	0.8777	0.8790	0.8803	0.8816	0.8828	0.8841
12	0.8646	0.8659	0.8672	0.8684	0.8697	0.8709	0.8722	0.8736	0.8747	0.8760	0.8772	0.8785	0.8798	0.8810
13	0.8616	0.8629	0.8641	0.8654	0.8666	0.8679	0.8692	0.8704	0.8717	0.8729	0.8742	0.8754	0.8767	0.8778
14	0.8586	0.8598	0.8611	0.8624	0.8636	0.8649	0.8661	0.8674	0.8686	0.8699	0.8711	0.8724	0.8736	0.8749
15	0.8556	0.8569	0.8581	0.8594	0.8606	0.8619	0.8631	0.8644	0.8656	0.8669	0.8681	0.8694	0.8706	0.8719
16	0.8527	0.8539	0.8552	0.8564	0.8577	0.8589	0.8602	0.8614	0.8626	0.8639	0.8651	0.8664	0.8676	0.8689
17	0.8497	0.8510	0.8522	0.8535	0.8547	0.8559	0.8572	0.8584	0.8597	0.8609	0.8621	0.8634	0.8646	0.8659
18	0.8468	0.8480	0.8493	0.8505	0.8517	0.8530	0.8542	0.8554	0.8567	0.8579	0.8591	0.8604	0.8616	0.8628
19	0.8439	0.8451	0.8464	0.8476	0.8488	0.8501	0.8513	0.8525	0.8538	0.8550	0.8562	0.8574	0.8587	0.8599
20	0.8410	0.8423	0.8435	0.8447	0.8459	0.8472	0.8484	0.8496	0.8508	0.8521	0.8533	0.8545	0.8557	0.8570
21	0.8382	0.8394	0.8406	0.8418	0.8430	0.8443	0.8455	0.8467	0.8479	0.8492	0.8504	0.8516	0.8528	0.8540
22	0.8353	0.8366	0.8378	0.8390	0.8402	0.8414	0.8426	0.8439	0.8451	0.8463	0.8475	0.8487	0.8500	0.8512
23	0.8325	0.8337	0.8350	0.8362	0.8374	0.8386	0.8398	0.8410	0.8422	0.8435	0.8447	0.8459	0.8471	0.8483
24	0.8295	0.8307	0.8319	0.8331	0.8343	0.8356	0.8368	0.8380	0.8392	0.8404	0.8416	0.8428	0.8440	0.8452
25	0.8269	0.8281	0.8293	0.8305	0.8317	0.8329	0.8341	0.8353	0.8365	0.8378	0.8390	0.8402	0.8414	0.8426
26	0.8242	0.8254	0.8266	0.8278	0.8290	0.8302	0.8314	0.8326	0.8338	0.8350	0.8362	0.8374	0.8386	0.8398
27	0.8214	0.8226	0.8238	0.8250	0.8262	0.8274	0.8286	0.8298	0.8310	0.8322	0.8334	0.8346	0.8358	0.8370
28	0.8187	0.8199	0.8211	0.8223	0.8234	0.8246	0.8258	0.8270	0.8282	0.8294	0.8306	0.8318	0.8330	0.8342
29	0.8159	0.8171	0.8183	0.8195	0.8207	0.8219	0.8231	0.8243	0.8254	0.8266	0.8278	0.8290	0.8302	0.8314
30	0.8133	0.8144	0.8156	0.8168	0.8180	0.8192	0.8204	0.8216	0.8227	0.8239	0.8251	0.8263	0.8275	0.8287
31	0.8106	0.8118	0.8129	0.8141	0.8153	0.8165	0.8177	0.8188	0.8200	0.8212	0.8224	0.8236	0.8248	0.8260
32	0.8079	0.8091	0.8103	0.8114	0.8126	0.8138	0.8150	0.8161	0.8173	0.8185	0.8197	0.8209	0.8220	0.8232
33	0.8053	0.8065	0.8076	0.8088	0.8100	0.8112	0.8123	0.8135	0.8147	0.8159	0.8170	0.8182	0.8194	0.8206
34	0.8027	0.8039	0.8050	0.8062	0.8074	0.8085	0.8097	0.8109	0.8120	0.8132	0.8144	0.8155	0.8167	0.8179
35	0.8001	0.8012	0.8024	0.8036	0.8047	0.8059	0.8071	0.8082	0.8094	0.8106	0.8117	0.8129	0.8141	0.8152
36	0.7975	0.7986	0.7998	0.8010	0.8021	0.8033	0.8045	0.8056	0.8068	0.8079	0.8091	0.8103	0.8114	0.8126
37	0.7949	0.7961	0.7973	0.7984	0.7996	0.8007	0.8019	0.8030	0.8042	0.8054	0.8065	0.8077	0.8088	0.8100
38	0.7923	0.7935	0.7946	0.7958	0.7970	0.7981	0.7993	0.8004	0.8016	0.8027	0.8039	0.8050	0.8062	0.8073
39	0.7898	0.7909	0.7921	0.7932	0.7944	0.7955	0.7967	0.7979	0.7990	0.8002	0.8013	0.8025	0.8036	0.8048
40	0.7873	0.7884	0.7895	0.7907	0.7918	0.7930	0.7941	0.7953	0.7964	0.7976	0.7987	0.7999	0.8010	0.8022

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表

温度(℃) \ 压力(mmHg) K	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713
0	0.9211	0.9224	0.9237	0.9250	0.9263	0.9276	0.9290	0.9303	0.9302	0.9316	0.9329	0.9342	0.9355	0.9368
1	0.9177	0.9190	0.9203	0.9216	0.9229	0.9242	0.9256	0.9269	0.9282	0.9295	0.9308	0.9321	0.9334	0.9347
2	0.9143	0.9156	0.9170	0.9183	0.9196	0.9209	0.9222	0.9235	0.9248	0.9261	0.9274	0.9287	0.9300	0.9313
3	0.9110	0.9123	0.9136	0.9150	0.9163	0.9176	0.9189	0.9202	0.9215	0.9228	0.9241	0.9253	0.9267	0.9280
4	0.9078	0.9091	0.9104	0.9117	0.9129	0.9142	0.9155	0.9168	0.9181	0.9194	0.9207	0.9220	0.9233	0.9245
5	0.9045	0.9058	0.9071	0.9084	0.9097	0.9110	0.9123	0.9136	0.9149	0.9162	0.9175	0.9188	0.9200	0.9213
6	0.9012	0.9025	0.9038	0.9051	0.9064	0.9077	0.9090	0.9103	0.9115	0.9128	0.9141	0.9154	0.9167	0.9180
7	0.8980	0.8993	0.9006	0.9019	0.9032	0.9044	0.9057	0.9070	0.9083	0.9096	0.9109	0.9121	0.9134	0.9147
8	0.8948	0.8961	0.8974	0.8986	0.8999	0.9012	0.9025	0.9038	0.9050	0.9063	0.9076	0.9089	0.9101	0.9114
9	0.8917	0.8929	0.8942	0.8955	0.8968	0.8980	0.8993	0.9006	0.9019	0.9031	0.9044	0.9057	0.9069	0.9082
10	0.8885	0.8898	0.8910	0.8923	0.8936	0.8949	0.8961	0.8974	0.8987	0.8999	0.9012	0.9025	0.9037	0.9050
11	0.8853	0.8866	0.8879	0.8892	0.8904	0.8917	0.8929	0.8942	0.8955	0.8967	0.8980	0.8993	0.9005	0.9018
12	0.8823	0.8835	0.8848	0.8861	0.8873	0.8886	0.8898	0.8911	0.8924	0.8936	0.8949	0.8961	0.8974	0.8987
13	0.8792	0.8805	0.8817	0.8830	0.8842	0.8855	0.8867	0.8880	0.8892	0.8905	0.8918	0.8930	0.8943	0.8955
14	0.8761	0.8774	0.8786	0.8799	0.8811	0.8824	0.8836	0.8849	0.8861	0.8874	0.8886	0.8899	0.8911	0.8924
15	0.8731	0.8744	0.8756	0.8769	0.8781	0.8793	0.8806	0.8818	0.8831	0.8843	0.8856	0.8868	0.8881	0.8893
16	0.8701	0.8713	0.8726	0.8738	0.8751	0.8762	0.8776	0.8788	0.8800	0.8813	0.8825	0.8838	0.8850	0.8863
17	0.8671	0.8683	0.8696	0.8708	0.8720	0.8733	0.8745	0.8758	0.8770	0.8782	0.8795	0.8807	0.8820	0.8832
18	0.8641	0.8653	0.8665	0.8678	0.8690	0.8703	0.8715	0.8727	0.8740	0.8752	0.8764	0.8777	0.8789	0.8801
19	0.8611	0.8624	0.8636	0.8648	0.8661	0.8673	0.8685	0.8698	0.8710	0.8722	0.8734	0.8747	0.8759	0.8771
20	0.8582	0.8594	0.8607	0.8619	0.8631	0.8643	0.8656	0.8668	0.8680	0.8692	0.8705	0.8717	0.8729	0.8741
21	0.8553	0.8565	0.8577	0.8589	0.8601	0.8614	0.8626	0.8638	0.8650	0.8663	0.8675	0.8687	0.8699	0.8711
22	0.8524	0.8536	0.8548	0.8560	0.8573	0.8585	0.8597	0.8609	0.8621	0.8633	0.8646	0.8658	0.8670	0.8682
23	0.8495	0.8507	0.8519	0.8532	0.8544	0.8556	0.8568	0.8580	0.8592	0.8604	0.8617	0.8629	0.8641	0.8653
24	0.8464	0.8476	0.8489	0.8501	0.8513	0.8525	0.8537	0.8549	0.8561	0.8573	0.8585	0.8597	0.8610	0.8622
25	0.8438	0.8450	0.8462	0.8474	0.8486	0.8498	0.8510	0.8522	0.8534	0.8546	0.8558	0.8570	0.8582	0.8595
26	0.8410	0.8422	0.8434	0.8446	0.8458	0.8470	0.8482	0.8494	0.8506	0.8518	0.8530	0.8542	0.8554	0.8566
27	0.8382	0.8394	0.8406	0.8418	0.8430	0.8442	0.8454	0.8466	0.8478	0.8490	0.8502	0.8514	0.8525	0.8537
28	0.8354	0.8366	0.8378	0.8390	0.8402	0.8413	0.8425	0.8437	0.8449	0.8461	0.8473	0.8485	0.8497	0.8509
29	0.8326	0.8338	0.8350	0.8361	0.8373	0.8385	0.8397	0.8409	0.8421	0.8433	0.8445	0.8457	0.8469	0.8480
30	0.8299	0.8310	0.8322	0.8334	0.8346	0.8358	0.8370	0.8381	0.8393	0.8405	0.8417	0.8429	0.8440	0.8453
31	0.8271	0.8283	0.8295	0.8307	0.8318	0.8330	0.8342	0.8354	0.8366	0.8378	0.8389	0.8401	0.8413	0.8425
32	0.8244	0.8256	0.8267	0.8279	0.8291	0.8303	0.8315	0.8326	0.8338	0.8350	0.8362	0.8373	0.8385	0.8397
33	0.8217	0.8229	0.8241	0.8253	0.8264	0.8276	0.8288	0.8299	0.8311	0.8323	0.8335	0.8346	0.8358	0.8370
34	0.8191	0.8202	0.8214	0.8226	0.8238	0.8249	0.8261	0.8273	0.8284	0.8296	0.8308	0.8319	0.8331	0.8343
35	0.8164	0.8176	0.8187	0.8199	0.8211	0.8222	0.8234	0.8246	0.8257	0.8269	0.8281	0.8292	0.8304	0.8316
36	0.8138	0.8149	0.8161	0.8172	0.8184	0.8196	0.8207	0.8219	0.8231	0.8242	0.8254	0.8265	0.8277	0.8289
37	0.8112	0.8123	0.8135	0.8146	0.8158	0.8170	0.8181	0.8193	0.8204	0.8216	0.8227	0.8239	0.8251	0.8262
38	0.8085	0.8097	0.8108	0.8120	0.8131	0.8143	0.8154	0.8166	0.8177	0.8189	0.8201	0.8212	0.8224	0.8235
39	0.8059	0.8071	0.8082	0.8094	0.8105	0.8117	0.8128	0.8140	0.8151	0.8163	0.8174	0.8186	0.8197	0.8209
40	0.8033	0.8045	0.8056	0.8068	0.8079	0.8091	0.8102	0.8114	0.8125	0.8136	0.8148	0.8159	0.8171	0.8182

续表

压力 (mmHg) / K / 温度 (℃)	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727
0	0.9382	0.9395	0.9408	0.9421	0.9434	0.9447	0.9461	0.9487	0.9500	0.9513	0.9526	0.9540	0.9553	0.9566
1	0.9361	0.9374	0.9387	0.9400	0.9413	0.9426	0.9439	0.9452	0.9465	0.9479	0.9492	0.9505	0.9518	0.9531
2	0.9326	0.9339	0.9352	0.9365	0.9379	0.9392	0.9405	0.9418	0.9431	0.9444	0.9457	0.9470	0.9483	0.9496
3	0.9292	0.9306	0.9319	0.9332	0.9345	0.9358	0.9371	0.9384	0.9397	0.9410	0.9423	0.9436	0.9449	0.9462
4	0.9259	0.9272	0.9285	0.9298	0.9311	0.9324	0.9337	0.9350	0.9363	0.9376	0.9389	0.9402	0.9415	0.9428
5	0.9226	0.9239	0.9252	0.9265	0.9278	0.9291	0.9304	0.9317	0.9330	0.9343	0.9356	0.9368	0.9381	0.9394
6	0.9193	0.9206	0.9219	0.9231	0.9244	0.9257	0.9270	0.9283	0.9296	0.9309	0.9322	0.9334	0.9347	0.9360
7	0.9160	0.9173	0.9186	0.9198	0.9211	0.9224	0.9237	0.9250	0.9263	0.9275	0.9288	0.9301	0.9314	0.9327
8	0.9127	0.9140	0.9153	0.9165	0.9178	0.9191	0.9204	0.9217	0.9229	0.9242	0.9255	0.9268	0.9280	0.9293
9	0.9095	0.9108	0.9120	0.9133	0.9146	0.9159	0.9171	0.9184	0.9197	0.9210	0.9222	0.9235	0.9248	0.9261
10	0.9063	0.9075	0.9088	0.9100	0.9114	0.9126	0.9139	0.9152	0.9164	0.9177	0.9190	0.9202	0.9215	0.9228
11	0.9031	0.9043	0.9056	0.9069	0.9081	0.9094	0.9107	0.9119	0.9132	0.9145	0.9157	0.9170	0.9182	0.9195
12	0.8999	0.9012	0.9024	0.9037	0.9050	0.9062	0.9075	0.9087	0.9100	0.9113	0.9125	0.9138	0.9151	0.9163
13	0.8968	0.8980	0.8993	0.9006	0.9018	0.9031	0.9043	0.9056	0.9068	0.9081	0.9093	0.9106	0.9119	0.9131
14	0.8936	0.8949	0.8961	0.8974	0.8986	0.8999	0.9012	0.9024	0.9037	0.9049	0.9062	0.9074	0.9087	0.9099
15	0.8906	0.8918	0.8931	0.8943	0.8956	0.8968	0.8981	0.8993	0.9006	0.9018	0.9030	0.9043	0.9055	0.9068
16	0.8875	0.8887	0.8900	0.8912	0.8925	0.8937	0.8950	0.8962	0.8974	0.8987	0.8999	0.9012	0.9024	0.9037
17	0.8844	0.8857	0.8869	0.8881	0.8894	0.8906	0.8919	0.8931	0.8943	0.8956	0.8968	0.8981	0.8993	0.9005
18	0.8814	0.8826	0.8838	0.8851	0.8863	0.8875	0.8888	0.8900	0.8912	0.8925	0.8937	0.8949	0.8962	0.8974
19	0.8784	0.8796	0.8808	0.8821	0.8833	0.8845	0.8857	0.8870	0.8882	0.8894	0.8907	0.8919	0.8931	0.8944
20	0.8754	0.8766	0.8778	0.8790	0.8803	0.8815	0.8827	0.8839	0.8852	0.8864	0.8876	0.8889	0.8901	0.8913
21	0.8724	0.8736	0.8748	0.8760	0.8773	0.8785	0.8797	0.8809	0.8821	0.8834	0.8846	0.8858	0.8870	0.8882
22	0.8694	0.8707	0.8719	0.8731	0.8743	0.8755	0.8767	0.8780	0.8792	0.8804	0.8816	0.8828	0.8841	0.8853
23	0.8665	0.8677	0.8689	0.8702	0.8714	0.8726	0.8738	0.8750	0.8762	0.8774	0.8786	0.8799	0.8811	0.8823
24	0.8634	0.8646	0.8658	0.8670	0.8682	0.8694	0.8706	0.8718	0.8730	0.8743	0.8755	0.8767	0.8779	0.8791
25	0.8607	0.8619	0.8631	0.8643	0.8655	0.8667	0.8679	0.8691	0.8703	0.8715	0.8727	0.8739	0.8751	0.8763
26	0.8578	0.8590	0.8612	0.8614	0.8626	0.8638	0.8650	0.8662	0.8674	0.8686	0.8698	0.8710	0.8722	0.8734
27	0.8549	0.8561	0.8573	0.8585	0.8597	0.8609	0.8621	0.8633	0.8645	0.8657	0.8669	0.8681	0.8693	0.8705
28	0.8521	0.8533	0.8545	0.8557	0.8569	0.8581	0.8593	0.8604	0.8616	0.8628	0.8640	0.8652	0.8664	0.8676
29	0.8492	0.8504	0.8516	0.8528	0.8540	0.8552	0.8564	0.8576	0.8587	0.8599	0.8611	0.8623	0.8635	0.8647
30	0.8464	0.8476	0.8488	0.8500	0.8512	0.8524	0.8536	0.8547	0.8559	0.8571	0.8583	0.8595	0.8607	0.8619
31	0.8437	0.8448	0.8460	0.8472	0.8484	0.8496	0.8508	0.8519	0.8531	0.8543	0.8555	0.8567	0.8578	0.8590
32	0.8409	0.8421	0.8432	0.8444	0.8456	0.8468	0.8479	0.8491	0.8503	0.8515	0.8527	0.8539	0.8550	0.8562
33	0.8382	0.8393	0.8405	0.8417	0.8429	0.8440	0.8452	0.8464	0.8476	0.8487	0.8499	0.8511	0.8523	0.8534
34	0.8355	0.8366	0.8378	0.8390	0.8401	0.8413	0.8425	0.8436	0.8448	0.8460	0.8472	0.8483	0.8495	0.8507
35	0.8327	0.8339	0.8351	0.8362	0.8374	0.8386	0.8397	0.8409	0.8421	0.8432	0.8444	0.8456	0.8467	0.8479
36	0.8300	0.8312	0.8324	0.8335	0.8347	0.8358	0.8370	0.8382	0.8393	0.8405	0.8417	0.8428	0.8440	0.8451
37	0.8274	0.8285	0.8297	0.8309	0.8320	0.8332	0.8343	0.8355	0.8367	0.8378	0.8390	0.8401	0.8413	0.8424
38	0.8247	0.8258	0.8270	0.8281	0.8293	0.8304	0.8315	0.8328	0.8339	0.8351	0.8361	0.8374	0.8385	0.8397
39	0.8220	0.8232	0.8243	0.8255	0.8266	0.8278	0.8289	0.8301	0.8312	0.8324	0.8335	0.8347	0.8358	0.8370
40	0.8194	0.8205	0.8217	0.8228	0.8240	0.8251	0.8263	0.8274	0.8286	0.8297	0.8309	0.8320	0.8332	0.8343

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表

压力 (mmHg) / K / 温度 (℃)	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742
0	0.9579	0.9592	0.9605	0.9618	0.9632	0.9645	0.9658	0.9671	0.9684	0.9697	0.9711	0.9724	0.9737	0.9750	0.9763
1	0.9544	0.9557	0.9570	0.9583	0.9597	0.9610	0.9623	0.9636	0.9649	0.9662	0.9675	0.9688	0.9701	0.9715	0.9728
2	0.9509	0.9522	0.9535	0.9548	0.9561	0.9574	0.9588	0.9601	0.9614	0.9627	0.9640	0.9653	0.9666	0.9679	0.9692
3	0.9475	0.9488	0.9501	0.9514	0.9527	0.9540	0.9553	0.9566	0.9579	0.9592	0.9605	0.9618	0.9631	0.9644	0.9657
4	0.9441	0.9454	0.9467	0.9479	0.9493	0.9506	0.9519	0.9531	0.9544	0.9557	0.9570	0.9583	0.9596	0.9609	0.9622
5	0.9407	0.9420	0.9433	0.9446	0.9459	0.9472	0.9485	0.9498	0.9511	0.9524	0.9536	0.9549	0.9562	0.9575	0.9588
6	0.9373	0.9386	0.9399	0.9412	0.9425	0.9437	0.9450	0.9463	0.9476	0.9489	0.9502	0.9515	0.9528	0.9540	0.9553
7	0.9340	0.9352	0.9365	0.9378	0.9391	0.9404	0.9416	0.9429	0.9442	0.9455	0.9468	0.9481	0.9493	0.9506	0.9519
8	0.9305	0.9319	0.9332	0.9344	0.9357	0.9370	0.9383	0.9396	0.9408	0.9421	0.9434	0.9447	0.9459	0.9472	0.9485
9	0.9273	0.9286	0.9299	0.9311	0.9324	0.9337	0.9350	0.9362	0.9375	0.9388	0.9401	0.9413	0.9426	0.9439	0.9452
10	0.9241	0.9253	0.9266	0.9279	0.9291	0.9304	0.9317	0.9329	0.9342	0.9355	0.9367	0.9380	0.9393	0.9406	0.9418
11	0.9208	0.9220	0.9233	0.9246	0.9258	0.9271	0.9284	0.9296	0.9309	0.9322	0.9334	0.9347	0.9360	0.9372	0.9385
12	0.9176	0.9188	0.9201	0.9214	0.9226	0.9239	0.9251	0.9264	0.9277	0.9289	0.9302	0.9314	0.9327	0.9340	0.9352
13	0.9144	0.9156	0.9169	0.9181	0.9194	0.9206	0.9219	0.9232	0.9244	0.9257	0.9269	0.9282	0.9294	0.9307	0.9320
14	0.9112	0.9124	0.9137	0.9149	0.9162	0.9174	0.9187	0.9199	0.9212	0.9224	0.9237	0.9249	0.9262	0.9274	0.9287
15	0.9080	0.9093	0.9105	0.9118	0.9130	0.9143	0.9155	0.9168	0.9180	0.9193	0.9205	0.9218	0.9230	0.9242	0.9255
16	0.9049	0.9061	0.9074	0.9086	0.9099	0.9111	0.9124	0.9136	0.9148	0.9161	0.9173	0.9186	0.9198	0.9211	0.9223
17	0.9018	0.9030	0.9043	0.9055	0.9067	0.9080	0.9092	0.9104	0.9117	0.9129	0.9142	0.9154	0.9156	0.9179	0.9191
18	0.8986	0.8999	0.9011	0.9023	0.9036	0.9048	0.9060	0.9073	0.9085	0.9098	0.9110	0.9122	0.9135	0.9147	0.9159
19	0.8956	0.8968	0.8980	0.8993	0.9005	0.9017	0.9030	0.9042	0.9054	0.9067	0.9079	0.9091	0.9103	0.9116	0.9128
20	0.8925	0.8938	0.8950	0.8962	0.8974	0.8987	0.8999	0.9011	0.9023	0.9036	0.9048	0.9060	0.9072	0.9085	0.9097
21	0.8895	0.8907	0.8919	0.8931	0.8944	0.8956	0.8968	0.8980	0.8992	0.9005	0.9017	0.9029	0.9041	0.9054	0.9066
22	0.8865	0.8877	0.8889	0.8901	0.8914	0.8926	0.8938	0.8950	0.8962	0.8974	0.8987	0.8999	0.9011	0.9023	0.9035
23	0.8835	0.8847	0.8859	0.8871	0.8884	0.8896	0.8908	0.8920	0.8932	0.8944	0.8956	0.8969	0.8981	0.8993	0.9005
24	0.8803	0.8815	0.8827	0.8839	0.8851	0.8863	0.8875	0.8888	0.8900	0.8912	0.8924	0.8936	0.8948	0.8960	0.8972
25	0.8775	0.8787	0.8799	0.8811	0.8824	0.8836	0.8848	0.8860	0.8872	0.8884	0.8896	0.8908	0.8920	0.8932	0.8944
26	0.8746	0.8758	0.8770	0.8782	0.8794	0.8806	0.8818	0.8830	0.8842	0.8854	0.8866	0.8878	0.8890	0.8902	0.8914
27	0.8717	0.8729	0.8741	0.8753	0.8765	0.8777	0.8789	0.8801	0.8813	0.8825	0.8837	0.8849	0.8861	0.8873	0.8885
28	0.8688	0.8700	0.8712	0.8724	0.8736	0.8748	0.8760	0.8771	0.8783	0.8795	0.8807	0.8819	0.8831	0.8843	0.8855
29	0.8659	0.8671	0.8683	0.8695	0.8706	0.8718	0.8730	0.8742	0.8754	0.8766	0.8778	0.8790	0.8802	0.8813	0.8825
30	0.8630	0.8642	0.8654	0.8666	0.8678	0.8690	0.8702	0.8713	0.8725	0.8737	0.8749	0.8761	0.8773	0.8785	0.8796
31	0.8602	0.8614	0.8626	0.8637	0.8649	0.8661	0.8673	0.8685	0.8697	0.8708	0.8720	0.8732	0.8744	0.8756	0.8767
32	0.8574	0.8585	0.8597	0.8609	0.8621	0.8633	0.8644	0.8656	0.8668	0.8680	0.8691	0.8703	0.8715	0.8727	0.8739
33	0.8546	0.8558	0.8569	0.8581	0.8593	0.8605	0.8616	0.8628	0.8640	0.8651	0.8663	0.8675	0.8687	0.8699	0.8710
34	0.8518	0.8530	0.8542	0.8553	0.8565	0.8577	0.8589	0.8600	0.8612	0.8624	0.8635	0.8647	0.8659	0.8670	0.8682
35	0.8491	0.8502	0.8514	0.8526	0.8537	0.8549	0.8561	0.8572	0.8584	0.8596	0.8607	0.8619	0.8631	0.8642	0.8654
36	0.8463	0.8475	0.8486	0.8498	0.8510	0.8521	0.8533	0.8544	0.8556	0.8568	0.8579	0.8591	0.8603	0.8614	0.8626
37	0.8436	0.8448	0.8459	0.8471	0.8482	0.8494	0.8506	0.8517	0.8529	0.8540	0.8552	0.8564	0.8575	0.8587	0.8598
38	0.8408	0.8420	0.8432	0.8443	0.8455	0.8466	0.8478	0.8489	0.8501	0.8512	0.8524	0.8535	0.8547	0.8559	0.8570
39	0.8381	0.8393	0.8404	0.8416	0.8428	0.8439	0.8451	0.8462	0.8474	0.8485	0.8497	0.8508	0.8520	0.8531	0.8543
40	0.8355	0.8366	0.8377	0.8389	0.8400	0.8412	0.8423	0.8435	0.8446	0.8458	0.8469	0.8481	0.8492	0.8504	0.8515

续表

压力 (mmHg) / K / 温度 (℃)	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757
0	0.9776	0.9790	0.9803	0.9816	0.9829	0.9842	0.9855	0.9869	0.9882	0.9895	0.9908	0.9921	0.9934	0.9947	0.9961
1	0.9741	0.9754	0.9767	0.9780	0.9793	0.9806	0.9819	0.9833	0.9846	0.9859	0.9872	0.9885	0.9898	0.9911	0.9924
2	0.9705	0.9718	0.9731	0.9744	0.9757	0.9770	0.9783	0.9797	0.9810	0.9823	0.9836	0.9849	0.9862	0.9875	0.9888
3	0.9670	0.9683	0.9696	0.9709	0.9722	0.9735	0.9748	0.9761	0.9774	0.9787	0.9800	0.9813	0.9826	0.9839	0.9852
4	0.9635	0.9648	0.9661	0.9674	0.9687	0.9700	0.9713	0.9726	0.9739	0.9752	0.9765	0.9778	0.9791	0.9804	0.9817
5	0.9601	0.9614	0.9627	0.9640	0.9653	0.9666	0.9679	0.9692	0.9704	0.9717	0.9730	0.9743	0.9756	0.9769	0.9782
6	0.9566	0.9579	0.9592	0.9605	0.9618	0.9631	0.9643	0.9656	0.9669	0.9682	0.9695	0.9708	0.9721	0.9734	0.9746
7	0.9532	0.9545	0.9558	0.9570	0.9583	0.9596	0.9609	0.9622	0.9635	0.9647	0.9660	0.9673	0.9686	0.9699	0.9712
8	0.9498	0.9511	0.9523	0.9536	0.9549	0.9562	0.9574	0.9587	0.9600	0.9613	0.9626	0.9638	0.9651	0.9664	0.9677
9	0.9464	0.9477	0.9490	0.9503	0.9515	0.9528	0.9541	0.9554	0.9566	0.9579	0.9592	0.9604	0.9617	0.9630	0.9643
10	0.9431	0.9444	0.9456	0.9469	0.9482	0.9494	0.9507	0.9520	0.9532	0.9545	0.9558	0.9571	0.9583	0.9596	0.9609
11	0.9397	0.9410	0.9423	0.9435	0.9448	0.9461	0.9473	0.9486	0.9499	0.9511	0.9524	0.9537	0.9549	0.9562	0.9575
12	0.9365	0.9377	0.9390	0.9403	0.9415	0.9428	0.9440	0.9453	0.9466	0.9478	0.9491	0.9503	0.9516	0.9529	0.9541
13	0.9332	0.9345	0.9357	0.9370	0.9382	0.9395	0.9407	0.9420	0.9433	0.9445	0.9458	0.9470	0.9483	0.9495	0.9508
14	0.9299	0.9312	0.9324	0.9337	0.9349	0.9362	0.9374	0.9387	0.9400	0.9412	0.9425	0.9437	0.9450	0.9462	0.9475
15	0.9268	0.9280	0.9292	0.9305	0.9317	0.9330	0.9342	0.9355	0.9367	0.9380	0.9392	0.9405	0.9417	0.9430	0.9442
16	0.9235	0.9248	0.9260	0.9273	0.9285	0.9298	0.9310	0.9323	0.9335	0.9347	0.9360	0.9372	0.9385	0.9397	0.9410
17	0.9204	0.9216	0.9228	0.9241	0.9253	0.9265	0.9278	0.9290	0.9303	0.9315	0.9327	0.9340	0.9352	0.9365	0.9377
18	0.9172	0.9184	0.9196	0.9209	0.9221	0.9233	0.9246	0.9258	0.9270	0.9283	0.9295	0.9307	0.9320	0.9332	0.9344
19	0.9140	0.9153	0.9165	0.9177	0.9190	0.9202	0.9214	0.9227	0.9239	0.9251	0.9263	0.9276	0.9288	0.9300	0.9313
20	0.9109	0.9121	0.9134	0.9146	0.9158	0.9170	0.9183	0.9195	0.9207	0.9220	0.9232	0.9244	0.9256	0.9269	0.9281
21	0.9078	0.9090	0.9102	0.9115	0.9127	0.9139	0.9151	0.9164	0.9176	0.9188	0.9200	0.9212	0.9225	0.9237	0.9249
22	0.9048	0.9060	0.9072	0.9084	0.9096	0.9108	0.9121	0.9133	0.9145	0.9157	0.9169	0.9181	0.9194	0.9206	0.9218
23	0.9017	0.9029	0.9041	0.9053	0.9066	0.9078	0.9090	0.9102	0.9114	0.9126	0.9138	0.9151	0.9163	0.9175	0.9187
24	0.8984	0.8996	0.9008	0.9021	0.9033	0.9045	0.9057	0.9069	0.9081	0.9093	0.9105	0.9117	0.9129	0.9142	0.9154
25	0.8956	0.8968	0.8980	0.8992	0.9004	0.9016	0.9028	0.9041	0.9053	0.9065	0.9077	0.9089	0.9101	0.9113	0.9125
26	0.8926	0.8938	0.8950	0.8962	0.8974	0.8986	0.8998	0.9011	0.9023	0.9035	0.9047	0.9059	0.9071	0.9083	0.9095
27	0.8897	0.8909	0.8921	0.8933	0.8945	0.8957	0.8969	0.8981	0.8992	0.9004	0.9016	0.9028	0.9040	0.9052	0.9064
28	0.8867	0.8879	0.8891	0.8903	0.8915	0.8927	0.8939	0.8951	0.8962	0.8974	0.8986	0.8998	0.9010	0.9022	0.9034
29	0.8837	0.8849	0.8861	0.8873	0.8885	0.8897	0.8909	0.8921	0.8932	0.8944	0.8956	0.8968	0.8980	0.8992	0.9004
30	0.8808	0.8820	0.8832	0.8844	0.8856	0.8868	0.8879	0.8891	0.8903	0.8915	0.8927	0.8939	0.8951	0.8962	0.8974
31	0.8779	0.8791	0.8803	0.8815	0.8827	0.8838	0.8850	0.8862	0.8874	0.8886	0.8897	0.8909	0.8921	0.8933	0.8945
32	0.8750	0.8762	0.8774	0.8786	0.8797	0.8809	0.8821	0.8833	0.8845	0.8856	0.8868	0.8880	0.8892	0.8903	0.8916
33	0.8722	0.8734	0.8746	0.8757	0.8769	0.8781	0.8793	0.8804	0.8816	0.8828	0.8839	0.8851	0.8863	0.8875	0.8886
34	0.8694	0.8706	0.8717	0.8729	0.8741	0.8752	0.8764	0.8776	0.8787	0.8799	0.8811	0.8823	0.8834	0.8846	0.8858
35	0.8666	0.8677	0.8689	0.8701	0.8712	0.8724	0.8736	0.8747	0.8759	0.8771	0.8782	0.8794	0.8806	0.8817	0.8829
36	0.8637	0.8649	0.8661	0.8672	0.8684	0.8696	0.8701	0.8719	0.8730	0.8742	0.8754	0.8765	0.8777	0.8789	0.8800
37	0.8610	0.8621	0.8633	0.8645	0.8656	0.8668	0.8679	0.8691	0.8703	0.8714	0.8726	0.8737	0.8749	0.8761	0.8772
38	0.8582	0.8593	0.8605	0.8616	0.8628	0.8639	0.8651	0.8663	0.8674	0.8686	0.8697	0.8709	0.8720	0.8732	0.8743
39	0.8554	0.8566	0.8577	0.8589	0.8600	0.8612	0.8623	0.8635	0.8646	0.8658	0.8669	0.8681	0.8692	0.8704	0.8715
40	0.8527	0.8538	0.8550	0.8561	0.8573	0.8584	0.8596	0.8607	0.8618	0.8630	0.8641	0.8653	0.8664	0.8676	0.8687

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表

温度(℃) \ 压力(mmHg) K	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772
0	0.9974	0.9987	1.0000	1.0013	1.0026	1.0040	1.0053	1.0066	1.0079	1.0092	1.0105	1.0119	1.0132	1.0145	1.0158
1	0.9937	0.9950	0.9964	0.9977	0.9990	1.0003	1.0016	1.0029	1.0042	1.0055	1.0068	1.0082	1.0095	1.0108	1.0121
2	0.9901	0.9914	0.9927	0.9940	0.9953	0.9966	0.9979	0.9992	1.0005	1.0019	1.0032	1.0045	1.0058	1.0071	1.0084
3	0.9865	0.9878	0.9891	0.9904	0.9917	0.9930	0.9943	0.9956	0.9969	0.9983	0.9996	1.0009	1.0022	1.0035	1.0048
4	0.9830	0.9843	0.9856	0.9869	0.9882	0.9895	0.9908	0.9921	0.9933	0.9946	0.9959	0.9972	0.9985	0.9998	1.0011
5	0.9795	0.9808	0.9821	0.9834	0.9847	0.9860	0.9872	0.9885	0.9898	0.9911	0.9924	0.9937	0.9950	0.9963	0.9976
6	0.9759	0.9772	0.9785	0.9798	0.9811	0.9824	0.9837	0.9849	0.9862	0.9875	0.9888	0.9901	0.9914	0.9927	0.9940
7	0.9724	0.9737	0.9750	0.9763	0.9776	0.9789	0.9801	0.9814	0.9827	0.9840	0.9853	0.9866	0.9878	0.9891	0.9904
8	0.9690	0.9702	0.9715	0.9728	0.9741	0.9753	0.9766	0.9779	0.9792	0.9805	0.9817	0.9830	0.9843	0.9856	0.9868
9	0.9655	0.9668	0.9681	0.9694	0.9706	0.9719	0.9732	0.9745	0.9757	0.9770	0.9783	0.9796	0.9808	0.9821	0.9834
10	0.9621	0.9634	0.9647	0.9659	0.9672	0.9685	0.9697	0.9710	0.9723	0.9736	0.9748	0.9761	0.9774	0.9786	0.9799
11	0.9587	0.9600	0.9612	0.9625	0.9638	0.9650	0.9663	0.9676	0.9688	0.9701	0.9714	0.9726	0.9739	0.9752	0.9764
12	0.9554	0.9566	0.9579	0.9592	0.9604	0.9617	0.9629	0.9642	0.9655	0.9667	0.9680	0.9692	0.9705	0.9718	0.9730
13	0.9520	0.9533	0.9546	0.9558	0.9571	0.9583	0.9596	0.9608	0.9621	0.9634	0.9646	0.9659	0.9671	0.9684	0.9696
14	0.9487	0.9500	0.9512	0.9525	0.9537	0.9550	0.9562	0.9575	0.9587	0.9600	0.9612	0.9625	0.9637	0.9650	0.9662
15	0.9455	0.9467	0.9479	0.9492	0.9504	0.9517	0.9529	0.9542	0.9554	0.9567	0.9579	0.9592	0.9604	0.9617	0.9629
16	0.9422	0.9434	0.9447	0.9459	0.9472	0.9484	0.9497	0.9509	0.9521	0.9533	0.9546	0.9559	0.9571	0.9584	0.9596
17	0.9389	0.9402	0.9414	0.9427	0.9439	0.9451	0.9464	0.9476	0.9488	0.9501	0.9513	0.9526	0.9538	0.9550	0.9563
18	0.9357	0.9369	0.9381	0.9394	0.9406	0.9418	0.9431	0.9443	0.9456	0.9468	0.9480	0.9493	0.9505	0.9517	0.9530
19	0.9325	0.9337	0.9350	0.9362	0.9341	0.9386	0.9399	0.9411	0.9423	0.9436	0.9448	0.9460	0.9473	0.9485	0.9497
20	0.9293	0.9305	0.9318	0.9330	0.9342	0.9354	0.9367	0.9379	0.9391	0.9403	0.9416	0.9428	0.9440	0.9452	0.9465
21	0.9261	0.9273	0.9286	0.9298	0.9310	0.9322	0.9335	0.9347	0.9359	0.9371	0.9383	0.9396	0.9408	0.9420	0.9432
22	0.9230	0.9242	0.9255	0.9267	0.9279	0.9291	0.9303	0.9315	0.9328	0.9340	0.9352	0.9364	0.9376	0.9388	0.9401
23	0.9199	0.9211	0.9223	0.9235	0.9248	0.9260	0.9272	0.9284	0.9296	0.9308	0.9320	0.9333	0.9345	0.9357	0.9369
24	0.9166	0.9178	0.9190	0.9202	0.9214	0.9226	0.9238	0.9250	0.9262	0.9275	0.9287	0.9299	0.9311	0.9323	0.9335
25	0.9137	0.9149	0.9161	0.9173	0.9185	0.9197	0.9209	0.9221	0.9233	0.9245	0.9257	0.9270	0.9282	0.9294	0.9306
26	0.9107	0.9119	0.9131	0.9143	0.9155	0.9167	0.9179	0.9191	0.9203	0.9215	0.9227	0.9239	0.9251	0.9263	0.9275
27	0.9076	0.9088	0.9100	0.9112	0.9124	0.9136	0.9148	0.9160	0.9172	0.9184	0.9196	0.9208	0.9220	0.9232	0.9244
28	0.9046	0.9058	0.9070	0.9082	0.9094	0.9106	0.9118	0.9130	0.9141	0.9153	0.9165	0.9177	0.9189	0.9201	0.9213
29	0.9016	0.9028	0.9039	0.9051	0.9063	0.9075	0.9087	0.9099	0.9111	0.9123	0.9135	0.9147	0.9158	0.9170	0.9182
30	0.8986	0.8998	0.9010	0.9022	0.9034	0.9045	0.9057	0.9069	0.9081	0.9093	0.9105	0.9116	0.9128	0.9140	0.9152
31	0.8957	0.8968	0.8980	0.8992	0.9004	0.9016	0.9027	0.9039	0.9051	0.9063	0.9075	0.9087	0.9098	0.9110	0.9122
32	0.8927	0.8939	0.8951	0.8962	0.8974	0.8986	0.8998	0.9009	0.9021	0.9033	0.9045	0.9057	0.9068	0.9080	0.9092
33	0.8898	0.8910	0.8922	0.8933	0.8945	0.8957	0.8969	0.8980	0.8992	0.9004	0.9016	0.9027	0.9039	0.9051	0.9063
34	0.8869	0.8881	0.8893	0.8904	0.8916	0.8928	0.8940	0.8951	0.8963	0.8975	0.8986	0.8998	0.9010	0.9021	0.9033
35	0.8841	0.8852	0.8864	0.8876	0.8887	0.8899	0.8911	0.8922	0.8934	0.8946	0.8957	0.8969	0.8981	0.8992	0.9004
36	0.8812	0.8823	0.8835	0.8847	0.8858	0.8870	0.8882	0.8893	0.8905	0.8916	0.8928	0.8940	0.8951	0.8963	0.8975
37	0.8784	0.8795	0.8807	0.8818	0.8830	0.8842	0.8853	0.8865	0.8876	0.8888	0.8900	0.8911	0.8923	0.8934	0.8946
38	0.8755	0.8766	0.8778	0.8790	0.8801	0.8813	0.8824	0.8836	0.8847	0.8859	0.8870	0.8882	0.8894	0.8905	0.8917
39	0.8727	0.8738	0.8750	0.8761	0.8773	0.8784	0.8796	0.8807	0.8819	0.8830	0.8842	0.8853	0.8865	0.8877	0.8888
40	0.8699	0.8710	0.8722	0.8733	0.8745	0.8756	0.8768	0.8779	0.8791	0.8802	0.8814	0.8825	0.8837	0.8848	0.8859

注：本表摘自兰州化学工业公司石油化工厂编著《烯烃生产分析》—1974，P．326～346。

附 录 D
饱和水蒸气压表
（补充件）

Pa

温度(℃)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	611.2	615.7	620.2	624.7	629.2	633.8	638.4	643.0	647.7	652.4
1	657.1	661.8	666.6	671.4	676.2	681.1	686.0	691.0	695.9	700.9
2	705.9	711.0	716.1	721.2	726.4	731.6	736.8	742.1	747.3	752.7
3	758.0	763.4	768.8	774.3	779.8	785.3	790.9	796.5	802.1	807.8
4	813.5	819.2	825.0	830.8	836.6	842.5	848.4	854.4	860.4	866.4
5	872.5	878.6	884.7	890.9	897.1	903.4	909.7	916.0	922.4	928.8
6	935.2	941.7	948.2	954.8	961.4	968.1	974.8	981.5	988.3	995.1
7	1001.9	1008.8	1015.8	1022.7	1029.8	1036.8	1043.9	1051.1	1058.3	1065.5
8	1072.8	1080.1	1087.5	1094.9	1102.4	1109.9	1117.4	1125.0	1132.6	1140.3
9	1148.1	1155.8	1163.7	1171.5	1179.4	1187.4	1195.4	1203.5	1211.6	1219.7
10	1227.9	1236.2	1244.5	1252.8	1261.2	1269.7	1278.2	1286.7	1295.3	1304.0
11	1312.7	1321.4	1330.2	1339.1	1348.0	1356.9	1366.0	1375.0	1384.1	1393.3
12	1402.5	1411.8	1421.1	1430.5	1439.9	1449.4	1459.0	1468.6	1478.2	1488.0
13	1497.7	1507.5	1517.4	1527.4	1537.4	1547.4	1557.5	1567.7	1577.9	1588.2
14	1598.6	1609.0	1619.4	1630.0	1640.5	1651.2	1661.9	1672.6	1683.5	1694.4
15	1705.3	1716.3	1727.4	1738.5	1749.8	1761.0	1772.3	1783.7	1795.2	1806.7
16	1818.3	1829.9	1841.7	1853.4	1865.3	1877.2	1889.2	1901.2	1913.3	1925.5
17	1937.8	1950.1	1962.5	1974.9	1987.5	2000.1	2012.7	2025.5	2038.3	2051.1
18	2064.1	2077.1	2090.2	2103.4	2116.6	2129.9	2143.3	2156.8	2170.3	2183.9
19	2197.6	2211.3	2225.2	2239.1	2253.0	2267.1	2281.2	2295.4	2309.7	2324.1
20	2338.5	2353.1	2367.7	2382.4	2397.1	2412.0	2426.9	2441.9	2456.9	2472.1
21	2487.4	2502.7	2518.1	2533.6	2549.2	2564.8	2580.6	2596.4	2612.3	2628.3
22	2644.4	2660.6	2676.8	2693.2	2709.6	2726.1	2742.8	2759.4	2776.2	2793.1
23	2810.1	2827.1	2844.3	2861.5	2878.8	2896.2	2913.7	2931.3	2949.0	2966.8
24	2984.7	3002.7	3020.7	3038.9	3057.2	3075.5	3094.0	3112.5	3131.2	3149.9
25	3168.7	3187.7	3206.7	3225.8	3245.1	3264.4	3283.8	3303.4	3323.0	3342.8
26	3362.6	3382.5	3402.6	3422.7	3443.0	3463.3	3483.8	3504.4	3525.0	3545.8
27	3566.7									

注：本表摘自日本计量研究所报告 Vol.31.No.3—1982。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出，化学工业部标准化研究所归口。

本标准由化学工业部标准化研究所负责起草。

本标准主要起草人刘虹、肖仰惠、高君。

本标准验证试验负责人黄彬初、蒋玉茹、弓国志、邱书惠、汤华远、庞规蓉、赖涤、陈章强、陈绥英。

中华人民共和国国家标准

可燃液体和气体引燃温度试验方法

UDC 662.681.69
:662.612.5
GB 5332—85

Method of test for ignition temperature of flammable liquids and gases

本标准等效采用IEC79—4—1975年第二版《爆炸性气体环境中的电气设备—第四部分—引燃温度试验方法》。

1 范围

本试验方法用来测定化学上纯净的可燃液体和气体在空气中大气压下的引燃温度（自燃温度）。

2 定义

本标准使用的有关术语，采用下述定义：

2.1 引燃ignition

可燃液体或气体在被加热的试验烧瓶内，发生清晰可见的火焰和（或）爆炸的化学反应，这种反应的延迟时间不超过 5 min。

2.2 引燃温度ignition temperature

按本标准规定的方法试验，发生引燃时的最低温度。

2.3 引燃延迟时间ignition lag

试样完全注入烧瓶的瞬间到发生引燃所需要的时间。

3 试验方法概述

把一定量的可燃液体或气体试样注入被加热敞口的体积为200 ml 锥形烧瓶中，在暗室里观察烧瓶内是否发生引燃。通过采用不同温度和不同试样量重复试验，把发生引燃时烧瓶的最低温度作为该试样在空气中大气压下的引燃温度。

4 试验装置

试验装置在下列条款中说明：

4.1 试验烧瓶

应使用体积200 mL 硼硅酸盐玻璃制的锥形烧瓶。对每一种试样的试验及最后一组试验均应采用经化学方法清洗过的洁净烧瓶。

当试样的引燃温度超过硼硅酸盐玻璃烧瓶的软化点或试样对烧瓶有化学腐蚀时，可采用石英烧瓶或金属烧瓶，但要在试验报告中注明。

4.2 加热炉

采用加热炉对试验烧瓶进行均匀地加热。在附录A（补充件）中叙述了适合于这种用途的加热炉例。

当按照本标准的试验程序进行试验时，如果测得下表中物质的引燃温度在第 7 章所给的误差范围内，可以认为试验烧瓶被均匀地加热，所选择的温度测量位置是合适的。所使用的检验试样的纯度应不小于99.9%。

国家标准局1985－08－31 发布　　1986－05－01 实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

可燃物质	引燃温度，℃
正庚烷	220
乙烯	435
苯	560

4.3 热电偶

采用直径不大于0.8 mm并经标定的热电偶测量烧瓶的温度。热电偶应安装在烧瓶外壁所选定的位置上（见4.2），并应与烧瓶的外表面紧密接触。

4.4 试样注入器

4.4.1 注入液体试样应采用体积为0.25或1mL注射器，其分度值不大于0.01mL，配有内径不大于0.15mm的不锈钢针头。若采用经标定的1mL移液管注入液体试样，应能使1mL蒸馏水在室温下以35～40滴排出。

4.4.2 气体试样采用配有玻璃三通旋塞、阻火器和直角玻璃导管的200 mL注射器注入。所用方法见附录A（补充件）示意图A 4。

4.5 计时器

用分度值不大于1 s的计时器测定引燃延迟时间。

4.6 反射镜

为能方便地观察烧瓶内部试样的引燃情况，在烧瓶上方大约250 mm处安装反射镜。

5 试验步骤

5.1 试验前的准备

检查电路及注入系统等是否完好。准备好试样，液体试样应置于密闭容器中，当试样沸点接近室温时，要保证该试样注入烧瓶前状态不变。测定有毒试样的引燃温度时，试验应在通风橱内进行。

5.2 调节温度

调节加热炉的温度，使烧瓶达到所要求的温度，并保证其温度均匀。

5.3 注入试样

5.3.1 液体试样

用试样反复洗涤清洁的注射器或移液管后，吸入所需量的试样，以均匀的速度尽快使试样呈小滴状垂直注入到锥形试验烧瓶的底部中心，然后立即抽出注射器或移液管，整个操作要在2 s内完成。注入时要避免沾湿瓶壁。

5.3.2 气体试样

先将气体试样充满注射器及其连接系统，用试验气体反复冲洗注样系统后，再吸入所需量的气体试样。将直角玻璃导管垂直插入烧瓶的中心，以大约25mL/s的速度注入气体试样，在注样时尽可能保持速度稳定，然后尽快从烧瓶中抽出直角玻璃导管。

5.3.3 初始试样用量

初始试验时，液体试样量为0.07mL，气体试样量为20mL。

5.4 观察与计时

试样完全注入烧瓶后立刻开动计时器，当出现火焰和（或）爆炸时，应立即停止计时器，记录下对应的温度和引燃延迟时间。如没有发生上述现象，到5 min时停止计时器并中止试验。

5.5 清洗烧瓶

每次试验结束时，用清洁、干燥的空气彻底吹出烧瓶中的残余气体，如发现瓶内有吸附物，应及

时更换干净烧瓶。

5.6 连续性试验

在不同的温度下采用不同的试样量重复5.2～5.5操作。接近引燃温度时的试验应以 2 ℃的温度级差进行，直到取得发生引燃的最低温度。

5.7 确认试验

最后一组试验应重复 5 次。若都不引燃，结束试验。

6 引燃温度的确定

如果试验结果满足第 7 章的规定，那么按第 5 章所述的试验中发生引燃时的最低温度应记为引燃温度，同时记下相应的引燃延迟时间和大气压。

7 试验结果的有效性

7.1 重复性

同一个测试人员测得的重复试验结果，误差不应大于 2 %。

7.2 再现性

不同试验室测得的重复试验结果的平均值，误差不应大于 5 %。

8 报告内容

报告内应写明可燃物质的名称、来源、物理性质、试验编号、试验日期、环境温度、湿度、大气压、试样量、引燃温度和引燃延迟时间等。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 A
加 热 炉
（补充件）

根据下述条件制造的加热炉适合于本标准所述试验。

加热炉（见示意图 A1）是一个用耐火材料组成的圆柱体，炉膛内径127 mm，高127 mm。在圆柱体外围沿轴线的垂直方向按螺旋式、有间隔地、均匀地缠有功率为1200 W的镍铬电阻丝，加热炉上部装有功率为300 W的颈部加热器（见示意图A2 ）及石棉水泥板环形盖，通过凸肩与炉体上方固定的石棉水泥板外盘相吻合，加热炉下部装有功率为300 W的底部加热器（见示意图 A3）。

使用三支热电偶，其中两支热电偶安装在颈部加热器下方25mm和50mm处，另一支置于烧瓶底部的中心处。

三个加热器应能独立地进行控制，以使每支热电偶测得的温度在所需试验温度的 ± 1 ℃内。

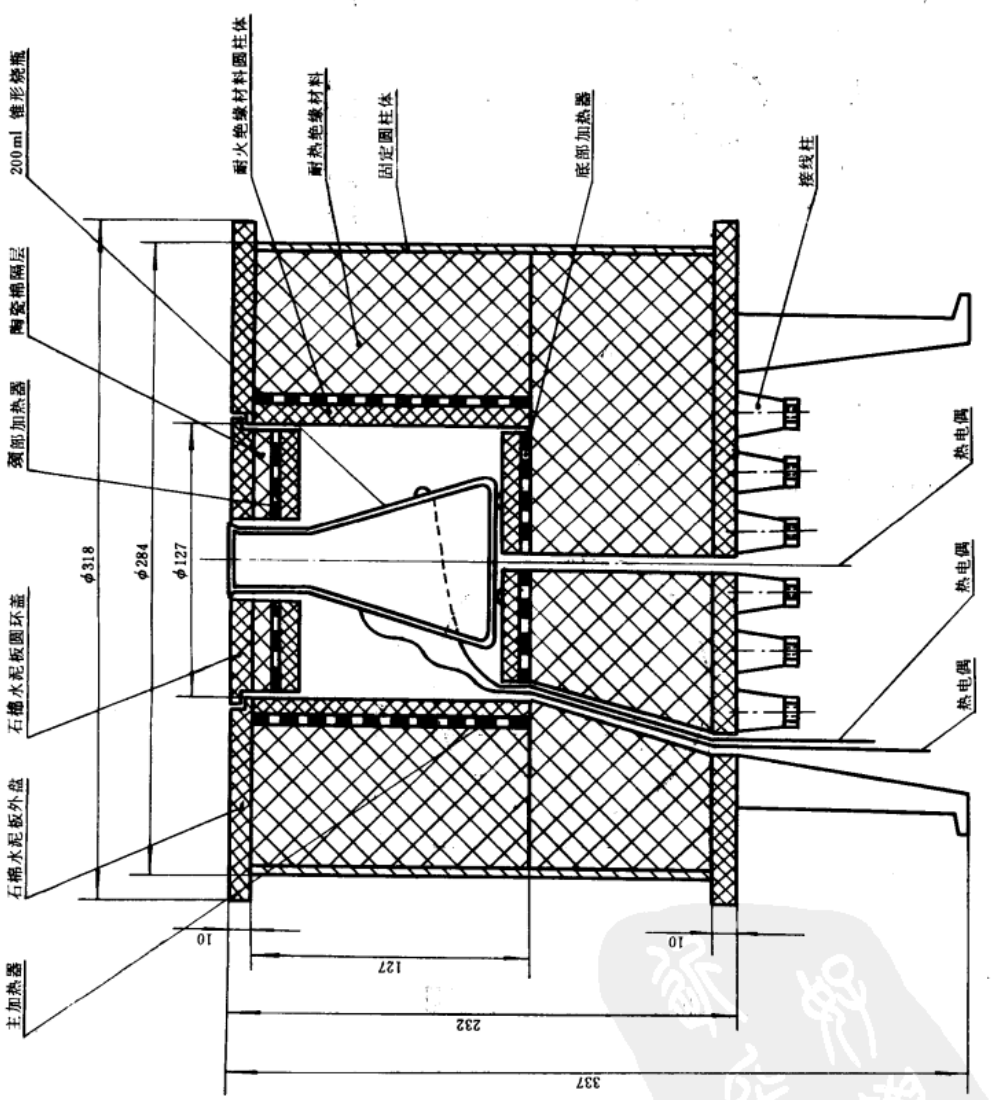

200ml 锥形烧瓶
陶瓷棉隔层
颈部加热器
石棉水泥板圆环盖
石棉水泥板外盘
主加热器
耐火绝缘材料圆柱体
耐热绝缘材料
固定圆柱体
底部加热器
接线柱
热电偶
热电偶
热电偶
φ318
φ284
φ127
10
127
232
337
10

图 A1 加热炉总装图

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

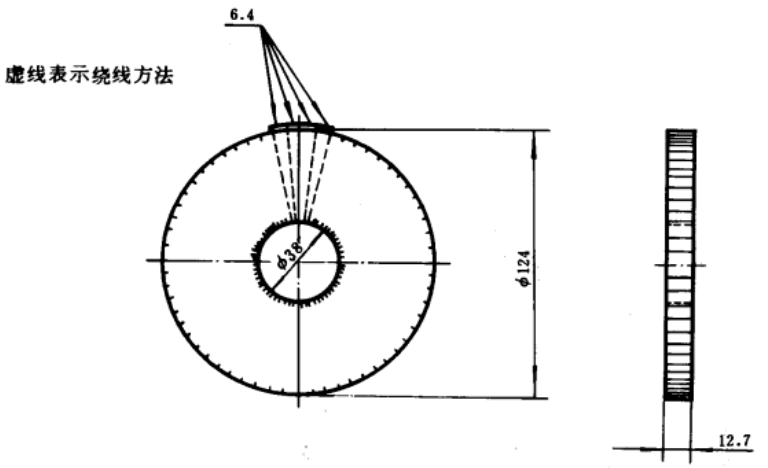


图 A2　颈部加热器

技术要求

圈之内外径上的刻槽宽1.5mm
深1.5mm镍铬丝长约4500mm
直径0.4mm。

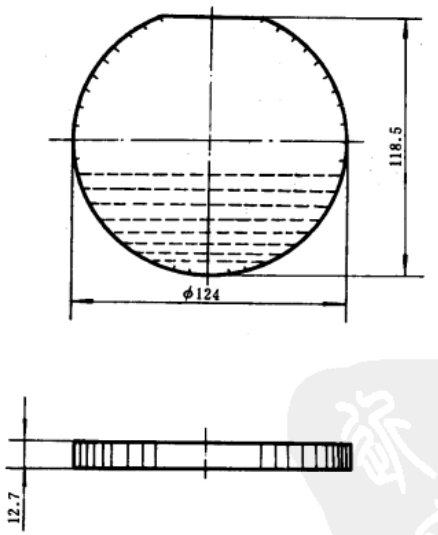


图 A3　底部加热器

技术要求

在盘的直径外边上切割的槽约宽
1.5mm深1.5mm镍铬丝长约
2500mm 直径0.4mm。
虚线表示绕线方法

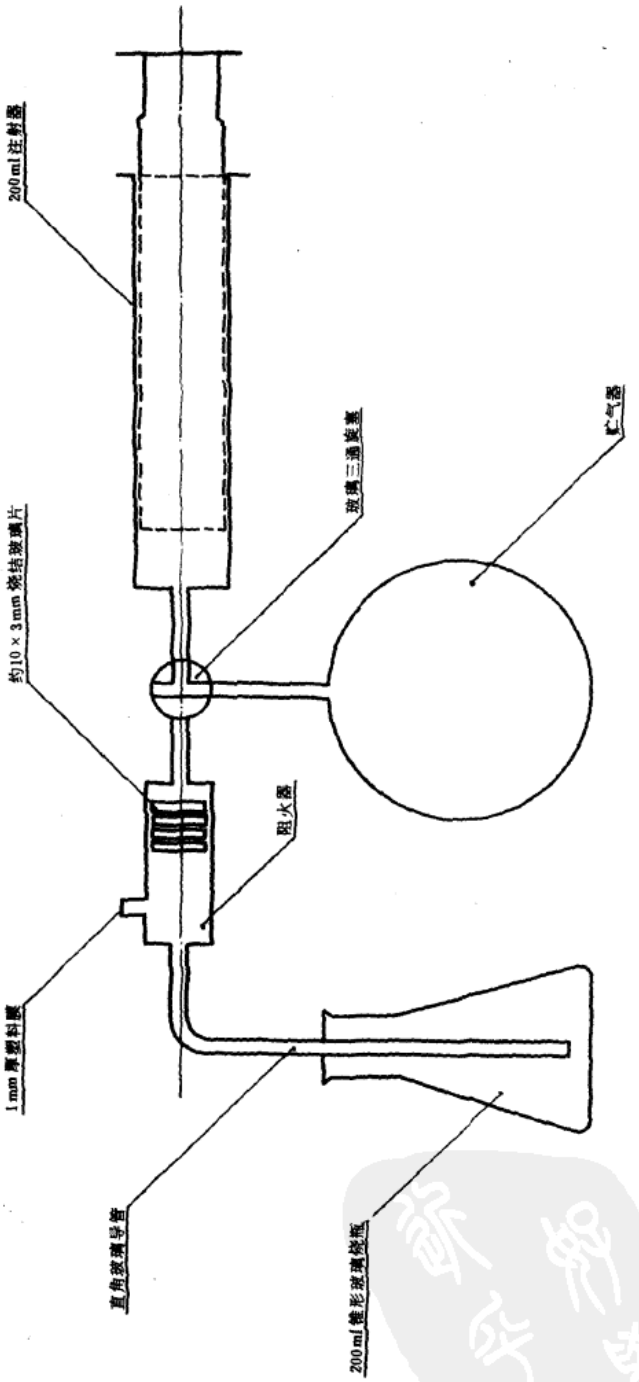


图 A4　气体样品注入系统

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附加说明：

本标准由中华人民共和国公安部提出。

本标准由公安部天津消防科研所和公安部四川消防科研所负责起草。

本标准主要起草人杜满香、傅学成、伊国明。

中华人民共和国国家标准

GB/T 5816—1995

代替 GB/T 5816—86

催化剂和吸附剂表面积测定法

Catalysts and adsorbents—Determination of surface area

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用静态氮吸附容量法测定催化剂、吸附剂的表面积。

本标准适用于具有Ⅱ型或Ⅳ型吸附等温线、表面积大于 1 m^2/g 的催化剂、吸附剂。

2 术语

2.1 催化剂、吸附剂的表面积：催化剂、吸附剂的总表面积，m^2/g。

2.2 死空间：装有试样的样品管浸于合适深度的液氮中时（见 6.2.5），样品管（包括样品阀）的空隙体积，cm^3。

3 方法概要

采用静态氮吸附容量法测量样品在不同低压下所吸附的氮气体积，至少要测得符合 BET 线性关系的四个试验点，应用 BET 二参数方程进行表面积计算。

4 仪器

4.1 凡符合静态氮吸附容量法基本原理的试验装置，无论经典的玻璃真空吸附装置或商品自动吸附仪，均可作为本标准的测定仪器，但要求真空度优于 1.3 Pa，体积量管恒温控制不大于±0.1℃，体积测量精度 0.05 cm^3，压力测量范围 0～133.3 kPa，精确到 13 Pa。对于玻璃真空吸附装置，应使用氮或氧蒸气温度计测量液氮温度，并给出液氮饱和蒸气压，如若使用测高仪，最小刻度 0.02 cm。

注：1torr＝133.3 Pa

4.2 分析天平：感量为 0.1 mg。

4.3 烘箱。

5 材料

5.1 氮气：钢瓶装，纯度不低于 99.9%。

5.2 氦气：钢瓶装，纯度不低于 99.9%。

5.3 液氮：蒸气压不高于当天大气压 5.3 kPa。

6 试验步骤

6.1 样品预处理和脱气：

6.1.1 将干净的空样品管置于仪器脱气系统。经抽真空后，充氦气达到常压。

6.1.2 从脱气口取下样品管，加塞子称量，精确至 0.1 mg。此质量记为 m_1。

6.1.3 取适量样品加入到样品管中，使估算的样品总表面积在 20～100 m^2 为宜。把样品管与各脱气口

国家技术监督局 1995-12-21 批准　　1996-08-01 实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

连接。设定加热温度300℃，套好加热套，开始对样品加热抽空。当加热温度达到300℃，系统真空度达到1.3 Pa时，再连续脱气至少4 h。允许对样品脱气过夜。

注：① 对某些经300℃加热可能分解或烧结的材料，允许在较低温度下脱气，但报告结果时应加注明。

② 如果样品中水分超过5%(m/m)，为避免粉末样品"爆沸"和"自身水蒸气处理"损失表面积，应控制加热速度。建议加热速度不要超过100℃/h。

6.1.4 取下加热套，待样品管冷却到室温，用氮气回充样品管达到常压。

6.1.5 从脱气口取下脱气后样品管，加塞子称量，精确至0.1 mg。此质量记为m_2，由m_2与m_1之差得到样品净重。

6.2 死空间测定：

6.2.1 向各样品杜瓦瓶加入液氮。

6.2.2 将装有试样的样品管置于分析系统样品接口。

6.2.3 压力传感器调零。

6.2.4 抽空排除待测样品管中的氮气，使系统压力低于1.3 Pa。

6.2.5 将样品管浸入液氮杜瓦瓶中，控制试样到液氮面距离不低于50 mm，并在整个测定过程中保持液氮面恒定。

6.2.6 向分析系统歧管充氮到79.9～119.9 kPa，并记录此压力和歧管温度。然后打开待测样品阀，使氮气充入样品管。

6.2.7 约平衡5 min后，记录平衡压力和歧管温度。根据记录的压力和歧管温度以及已知歧管体积，准确计算死空间。

6.2.8 抽空排除分析系统及样品管内氮气，使系统压力低于1.3 Pa。

6.3 吸附测定：

6.3.1 根据分析要求向系统充氮，在相对压力P/P_0为0.04～0.20或0.25之间实测四个以上吸附试验点。记录相应的平衡压力P，并计算吸附量V_a。

6.3.2 吸附测定时，压力变动在5 min内不超过13 Pa，可以视为达到吸附平衡。

6.3.3 测量并记录液氮饱和蒸气压P_0。

6.3.4 完成吸附测定后，抽空排除系统及样品管内的氮气，移去液氮杜瓦瓶，待样品管温度回升到室温，用氮气或氧气回充样品管至常压。

6.4 若采用自动物理吸附仪，通过计算机键盘输入待测试样分析信息，上述6.2.4～6.3.4的分析过程在计算机控制下自动完成。

7 计算

7.1 根据BET二参数方程式(1)：

$$\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)}=\frac{1}{V_m\cdot C}+\frac{C-1}{V_m\cdot C}\cdot P/P_0 \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：V_m——单层吸附量，cm^3 STP/g；

V_a——氮吸附量，cm^3 STP/g；

P/P_0——相对压力；

P_0——饱和蒸气压，kPa；

P——平衡压力，kPa；

C——与氮气净摩尔吸附热有关的常数。

以P/P_0对$\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)}$作BET直线图，直接由图解法或最小二乘法求出BET直线图的截距I，

即 $\frac{1}{V_m \cdot C}$；斜率 S，即 $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$。

要求在所选 BET 直线范围内，各试验点对直线的偏离不大于纵坐标值的 0.6%。

7.2 单层吸附量 V_m(cm^3 STP/g)按式(2)计算：

$$V_m = \frac{1}{S+I} \quad \cdots\cdots(2)$$

7.3 试样的表面积 S_{BET}(m^2/g)按式(3)计算(氮分子横截面积取 0.162 nm^2)：

$$S_{BET} = 4.353 \times V_m \quad \cdots\cdots(3)$$

8 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

8.1 重复性：同一实验室对同一试样测定的两个试验结果之差的绝对值不应大于下表规定的数值。

8.2 再现性：不同实验室对同一试样提供的两个试验结果之差的绝对值不应大于下表规定的数值。

表面积	重复性		再现性	
m^2/g	m^2/g	(%)	m^2/g	(%)
10.7	1.1	(10.4)	2.5	(23.0)
160	8.9	(5.6)	9.8	(6.1)
289	7.0	(2.4)	11.9	(4.1)

9 报告

9.1 取重复测定两个结果的算术平均值作为测定结果，并取三位有效数字。

9.2 报告应包括样品预处理和脱气温度。

附加说明：

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由石油化工科学研究院负责起草。

本标准主要起草人张和平、李国英。

本标准非等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D3663—92《催化剂表面积标准试验方法》。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 661.002.6
:546.212

GB 6283—86

化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法（通用方法）

Chemical products—Determination of water —Karl fischer method (general method)

本测定方法等效采用ISO 760—1978《水的测定——卡尔·费休法（通用方法）》。

1 适用范围

本标准规定用卡尔·费休法测定大部分有机和无机固、液体化工产品游离水或结晶水含量。

在某些情况下，样品需要采取预处理措施，它们均在相应的国家标准中作了规定。

本标准规定用目测和电量测定终点的两种滴定方法。当没有电量法的仪器时，可使用目测法，它是一种直接滴定法，但只能用于无色的溶液。电量法包括直接滴定和反滴定两种方法，无论采用哪一种，都是较为准确的，因此，推荐用电量法。

2 原理

存在于试样中的任何水分（游离水或结晶水）与已知水当量的卡尔·费休试剂（碘、二氧化硫、吡啶和甲醇组成的溶液）进行定量反应。

注：甲醇可用乙二醇甲醚代替。用此试剂，可得更为恒定的滴定体积，而且可在不使用任何专门技术下测定某些醛和酮类化工产品的水分。

3 反应

$$H_2O + I_2 + SO_2 + 3C_5H_5N \rightarrow 2C_5H_5N \cdot HI + C_5H_5N \cdot SO_3$$

$$C_5H_5N \cdot SO_3 + ROH \rightarrow C_5H_5NH \cdot OSO_2OR$$

4 试剂和溶液

4.1 甲醇（GB 683—79），分析纯，$H_2O < 0.05\%$ (m/m)。如试剂水含量大于0.05%，于500ml甲醇中加入5A分子筛（4.11.1）约50g，塞上瓶塞，放置过夜，吸取上层清液使用。

4.2 乙二醇甲醚，分析纯，$H_2O < 0.05\%$ (m/m)。如试剂水含量大于0.05%，处理方法按4.1条。

4.3 碘（GB 675—77），分析纯。

4.4 吡啶（GB 689—78），分析纯，$H_2O < 0.05\%$ (m/m)。如试剂水含量大于0.05%，处理方法按4.1条。

4.5 冰乙酸（GB 676—78），分析纯。

4.6 氯仿（GB 682—78），分析纯，$H_2O < 0.05\%$ (m/m)。如试剂水含量大于0.05%，处理方法按4.1条。

4.7 硫酸（GB 625—77），化学纯。

4.8 无水亚硫酸钠（HG3—1078—77），化学纯。

4.9 二氧化硫：钢瓶装二氧化硫或用硫酸（4.7）分解饱和亚硫酸钠（4.8）溶液制得的二氧化硫，均需经脱水干燥处理。

国家标准局1986-04-18发布　　1987-04-01实施

二氧化硫发生装置见附录D。

4.10 样品溶剂：含4体积甲醇（4.1）和1体积吡啶（4.4）的混合物，或含4体积乙二醇甲醚（4.2）和1体积吡啶（4.4）的混合物（尤适用于某些含羰基化合物）。在特殊情况下，其他溶剂也能应用，如冰乙酸（4.5）、吡啶（4.4）或含1体积甲醇（4.1）和3体积氯仿（4.6）的混合物。

4.11 干燥剂

4.11.1 5A分子筛，直径3～5 mm颗粒，用作干燥剂。使用前于500℃下焙烧2h并在内装分子筛的干燥器中冷却；使用过的分子筛可用水洗涤、烘干、焙烧再生后备用。

4.11.2 活性硅胶，用作填充干燥剂。

4.12 卡尔·费休试剂

置670ml甲醇（4.1）或乙二醇甲醚（4.2）于干燥的1L带塞的棕色玻璃瓶中，加约85g碘（4.3），塞上瓶塞，振荡至碘全部溶解后，加入270ml吡啶（4.4），盖紧瓶塞，再摇动至完全混合。用下述方法溶解65g二氧化硫于溶液中。

通入二氧化硫时，用橡皮塞取代瓶塞。橡皮塞上装有温度计、进气玻璃管（离瓶底10mm、管径约为6 mm）和通大气毛细管。

将整个装置及冰浴置于台秤上，称量，称准至1 g，通过软管使二氧化硫钢瓶（或二氧化硫发生器出口）与填充干燥剂（4.11.2）的干燥塔及进气玻璃管连接，缓慢打开进气开关。

调节二氧化硫流速，使其完全被吸收，进气管中液位无上升现象。

随着重量的缓慢增加，调节台秤砝码以维持平衡，并使溶液温度不超过20℃，当质量增加达到65g时，立即关闭进气开关。

迅速拆去连接软管，再称量玻璃瓶和进气装置，溶解二氧化硫的质量应为60～70g。稍许过量无妨碍。

盖紧瓶塞后，混合溶液，放置暗处至少24h后使用。

此试剂水当量为3.5～4.5mg/ml。若用甲醇制备，需逐日标定；若用乙二醇甲醚制备，则不必时常标定。

用样品溶剂（4.10）稀释所制备的溶液，可以制得较低滴定度的卡尔·费休试剂。

试剂宜贮存于棕色试剂瓶（5.1.1.5）中，放于暗处，并防止大气中湿气影响。

注：① 由于反应是放热的，因此必须从反应一开始就将棕色玻璃瓶冷却，并保持温度在0℃左右。例如，浸于冰浴或碎固体二氧化碳（干冰）中。

② 在新制备试剂中，由于存在不甚明瞭之反应，使试剂的水当量在开始时下降得很快，然后下降得极为缓慢。

4.13 酒石酸钠（$Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$，HG3—1101—77），分析纯；或纯水。

4.14 水-甲醇标准溶液，10g纯水/L：

用微量滴定管或吸液管注入1 ml纯水于含约50ml甲醇（4.1）之充分干燥的100ml容量瓶中，用同样甲醇稀释至刻度，混匀（用此溶液标定卡尔·费休试剂，参照附录A之A.1或A.2，可采用目测法或直接电量法）。

1 ml标准溶液含10mg纯水。

4.15 水-甲醇标准溶液，2g纯水/L：

用微量滴定管或吸液管注入1 ml纯水于含约100ml甲醇（4.1）之充分干燥的500ml容量瓶中，用同样甲醇稀释至刻度，混匀（此溶液与卡尔·费休试剂体积之间的对应值参照8.2.2款测得）。

1 ml标准溶液含2 mg纯水。

4.16 硅酮润滑脂，润滑磨砂玻璃接头用。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

5 仪器

所有使用的玻璃器在控制约130℃烘箱中预先干燥30min，然后在含干燥剂的干燥器中冷却和贮存。

5.1 直接滴定（目测法或电量法）

5.1.1 本方法之仪器，见附录B，此标准仪器由下述部分组成：

5.1.1.1 自动滴定管：25ml，细尖端，分度0.05ml，连接填充干燥剂（4.11.2）的保护管，防止大气中湿气进入管内。

5.1.1.2 滴定容器：有效容量100ml，以磨砂玻璃接头与自动滴定管（5.1.1.1）相连，并有两个支管，一支供电量法时插入铂电极用，另一支塞青霉素瓶塞，以便在不打开容器情况下用注射器注入液体试样。

5.1.1.3 铂电极（见附录B图B1、B2），焊接铂丝电极于玻璃管中，使其插到滴定容器(5.1.1.2）底部，同时与终点电量测定装置（5.1.1.7）之两根铜丝联接（用目测法时可省略）。

5.1.1.4 电磁搅拌器，固定在可调高度的底座上，使用外包玻璃或聚四氟乙烯的软钢棒搅拌，转速为150～300min^{-1}。

5.1.1.5 装卡尔·费休试剂的试剂瓶，容量约3L，棕色玻璃，通过磨砂塞插入自动滴定管(5.1.1.1)的加料管。

5.1.1.6 双连橡皮球，与填充干燥剂（4.11.2）的干燥瓶相连，以便压送干燥空气至试剂瓶（5.1.1.5）中，使试剂充满滴定管。

5.1.1.7 终点电量测定装置，见附录B图B3（目测法时可省略）。

5.1.2 医用注射器，容量适宜，体积经校正。

5.1.3 小玻璃管（称样管），一端封闭，另一端用橡皮塞密封，用于称量试样和加物料等到滴定容器中去，例如称量标定卡尔·费休试剂所用的酒石酸钠（4.13）（约0.250g）或称量固体试样。

5.2 电量反滴定法

5.2.1 本方法之仪器，见附录C，此标准仪器由下述部分组成：

5.2.1.1 两支自动滴定管，25ml，细尖端，直接与加液容器联接，供卡尔·费休试剂（4.12）使用的是棕色滴定管，另一支供标准水-甲醇溶液（4.15）之用。

5.2.1.2 滴定容器，有效容量100ml，以磨砂玻璃接头与自动滴定管（5.2.1.1）联接，有二个支管，一支插入铂电极，另一支塞青霉素瓶塞，使其在不打开容器情况下用注射器注入液体试样。

5.2.1.3 干燥管，连接滴定管（5.2.1.1）加料容器和滴定容器（5.2.1.1）塞成闭路。

5.2.1.4 铂电极（见附录C图C1、C2），焊接铂丝电极于玻璃管中，使其插到滴定容器(5.2.1.2)底部，同时与终点电量测定装置（5.2.1.6）之两根铜线联接。

5.2.1.5 电磁搅拌器，固定在可调高度的底座上，使用外包玻璃或聚四氟乙烯的软钢棒搅拌，转速为150～300min^{-1}。

5.2.1.6 终点电量测定装置，简图见附录C中图C3。

5.2.2 医用注射器，容量适宜，体积经校正。

5.2.3 小玻璃管（称样管），一端封闭，另一端用橡皮塞密封，用于称量试样和加物料等到滴定容器中去，例如称量标定卡尔·费休试剂所用的酒石酸钠（4.13）（约0.250g）或称量固体试样。

6 目测法

6.1 终点测定原理

卡尔·费休试剂中碘的颜色遇待测试样中水逐渐消失，过量第一滴试剂则显示出颜色。

6.2 操作步骤

6.2.1 卡尔·费休试剂的标定

6.2.1.1 按附录B所示装配仪器。用硅酮润滑脂（4.16）润滑接头，用注射器经青霉素瓶塞注入25ml甲醇（4.1）到滴定容器（5.1.1.2）中，打开电磁搅拌器（5.1.1.4），为了与存在于甲醇中的微量水反应，由自动滴定管（5.1.1.1）滴加卡尔·费休试剂（4.12）至溶液呈现棕色。

6.2.1.2 在小玻璃管（5.1.3）中，称取约0.250g酒石酸钠（4.13），称准至0.0001g，移去青霉素瓶塞，在几秒钟内迅速地将它加到滴定容器中，然后再称量小玻璃管，通过减差确定使用的酒石酸钠（4.13）质量（m_1）。

也可由滴瓶加入约0.040g纯水进行标定。称量加到滴定容器前、后滴瓶的质量，通过减差确定使用的纯水质量（m_2）。

用水-甲醇标准溶液（4.14）标定，见附录A中A.1。

用待标定的卡尔·费休试剂滴定加入的已知量水，到溶液呈现与6.2.1.1项同样棕色，记录消耗卡尔·费休试剂的体积（V_1）。

6.2.2 测定

通过排泄嘴将滴定容器中残液放完，用注射器经青霉素瓶塞注入25ml（或按待测试样规定的体积）甲醇（4.1）或其他溶剂（4.4或4.10），打开电磁搅拌器（5.1.1.4），为了与存在于甲醇中的微量水反应，由自动滴定管（5.1.1.1）滴加卡尔·费休试剂（4.12）至溶液呈现棕色。

试样的加入，若是液体，用注射器注入；若是固体粉末，用小玻璃管(5.1.3)加入，称准至0.0001g，用卡尔·费休试剂滴定至溶液呈现同样棕色，记录测定时消耗卡尔·费休试剂的体积（V_2）。

注：为了精确地测定试样的水分，可根据其水含量，称取适量试样，使滴定用去卡尔·费休试剂的体积能精密地读取出来，必要时，按比例增加试样量和溶剂，并使用合适容积的滴定容器。

6.3 结果表示

6.3.1 卡尔·费休试剂（4.12）的水当量T，以mg/ml表示，按式（1）或式（2）计算：

$$T=\frac{m_1\times 0.1566}{V_1} \quad \cdots\cdots (1)$$

$$T=\frac{m_2}{V_1} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：m_1——若用酒石酸钠（4.13）标定，表示所加入酒石酸钠（4.13）的质量，mg；

m_2——若用纯水标定（6.2.1.2），表示所加入纯水的质量，mg；

V_1——标定时，消耗卡尔·费休试剂（4.12）的体积，ml；

0.1566——酒石酸钠（4.13）的质量换算为水的质量系数。

6.3.2 试样水含量

试样水含量X以质量百分数表示，按式（3）或式（4）计算：

$$X=\frac{V_2\cdot T}{m_0\times 10} \quad \cdots\cdots (3)$$

$$X=\frac{V_2\cdot T}{V_0\cdot \rho\times 10} \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：m_0——试样的质量（固体试样），g；

V_0——试样的体积（液体试样），ml；

ρ——20℃时试样的密度（液体试样），g/ml；

V_2——测定时，消耗卡尔·费休试剂（4.12）的体积，ml；

T——按6.3.1款计算的卡尔·费休试剂的水当量，mg/ml。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

7 直接电量滴定法

7.1 终点测定原理

使浸入溶液中的两铂电极有一电位差，当溶液中存在水时，阴极极化反抗电流通过，由阴极去极化伴随着突然增加的电流（由合适的电装置示出）指示滴定终点。

7.2 操作步骤

7.2.1 卡尔·费休试剂的标定

7.2.1.1 按附录B图B1所示装配仪器，用硅酮润滑脂（4.16）润滑接头，用注射器经青霉素瓶塞注入25ml甲醇（4.1）到滴定容器（5.1.1.2）中，打开电磁搅拌器（5.1.1.4），并连接终点电量测定装置（5.1.1.7）。

调节仪器，使电极间有1～2 V电位差，同时电流计指示出低电流，通常为几个微安。为了与存在于甲醇中的微量水反应，加入卡尔·费休试剂(4.12)，直到电流计指示电流突然增加至约10～20μA，并至少保持稳定1 min。

7.2.1.2 在小玻璃管（5.1.3）中，称取约0.250g酒石酸钠（4.13），称准至0.0001g，移去青霉素瓶塞，在几秒钟内迅速地将它加到滴定容器中，然后再称量小玻璃管，通过减差确定使用的酒石酸钠质量（m_3）。

也可由滴瓶加入约0.040g纯水进行标定。称量加到滴定容器前、后滴瓶的质量，通过减差确定使用的纯水质量（m_4）。

用水-甲醇标准溶液标定，见附录A中A.2。

用待标定的卡尔·费休试剂（4.12）滴定加入的已知量水，到电流计指针达到同样偏斜度，并至少保持稳定1 min，记录消耗卡尔·费休试剂的体积（V_3）。

7.2.2 测定

通过排泄嘴将滴定容器（5.2.1.2）中残液放完，用注射器经青霉素瓶塞注入25ml（或按待测试样规定的体积）甲醇（4.1）或其他溶剂（4.4或4.10），打开电磁搅拌器（5.1.1.4），为了与存在于甲醇中的微量水反应，按7.2.1款规定加入卡尔·费休试剂（4.12），直到电流计指针产生突然偏斜，并至少保持稳定1 min。

试样的加入，若是液体，以注射器注入；若是固体粉末，用小玻璃管(5.1.3)称取适量试样加入，称准至0.0001g。使用同样终点电量测定的操作步骤，用卡尔·费休试剂滴定至终点，记录测定时消耗卡尔·费休试剂的体积（V_4）。

注：为了精确地测定试样的水分，可根据其水含量，称取适量试样，使滴定用去卡尔·费休试剂的体积能够精密地读取出来，必要时，按比例增加试样量和溶剂，并使用合适容积的滴定容器。

7.3 结果表示

7.3.1 卡尔·费休试剂（4.12）的水当量T，以mg/ml表示，按式（5）或式（6）计算：

$$T = \frac{m_3 \times 0.1566}{V_3} \quad \cdots\cdots (5)$$

$$T = \frac{m_4}{V_3} \quad \cdots\cdots (6)$$

式中：m_3——若用酒石酸钠（4.13）标定（7.2.1），表示所加入酒石酸钠(4.13)的质量，mg；

m_4——若用纯水标定，表示所加入纯水的质量，mg；

V_3——标定时，消耗卡尔·费休试剂（4.12）的体积，ml；

0.1566——酒石酸钠（4.13）质量换算为水的质量系数。

7.3.2 试样水含量

试样水含量X以质量百分数表示，按式（7）或式（8）计算：

$$X = \frac{V_4 \cdot T}{m_0 \times 10} \quad \cdots\cdots (7)$$

$$X = \frac{V_4 \cdot T}{V_0 \cdot \rho \times 10} \quad \cdots\cdots (8)$$

式中：m_0——试样的质量（固体试样），g；

V_0——试样的体积（液体试样），ml；

ρ——20℃时试样的密度（液体试样），g/ml；

V_4——测定时，消耗卡尔·费休试剂（4.12）的体积，ml；

T——按7.3.1款计算的卡尔·费休试剂的水当量，mg/ml。

8 电量反滴定法

8.1 终点测定原理

加过量卡尔·费休试剂，用水-甲醇标准溶液反滴定。在反滴定开始时，电极有一很小的电位差，但足以引起电流计指针的大偏转，通过阴极极化伴随着电流的突然中断（由合适的电装置示出）指示滴定终点。

8.2 操作步骤

8.2.1 卡尔·费休试剂的标定

8.2.1.1 按附录C所示装配仪器，用硅酮润滑脂（4.16）润滑接头，由一自动滴定管（5.2.1.1）加过量卡尔·费休试剂（4.12）到滴定容器（5.2.1.2）中，使之能淹没电极（5.2.1.4），打开电磁搅拌器（5.2.1.5），并连接终点电量测定装置（5.2.1.6），由第二支自动滴定管（5.2.1.1）滴入标准水-甲醇溶液（4.15），直到电流计的指针突然回到零。

8.2.1.2 在小玻璃管(5.2.3)中，称取约0.250g酒石酸钠（4.13），称准至0.0001g，移去青霉素瓶塞，在几秒钟内迅速地将它加到滴定容器中，然后再称量小玻璃管，通过减差确定使用的酒石酸钠（4.13）质量（m_5）。

也可由滴瓶加入约0.040g纯水进行标定。称量加到滴定容器前、后滴瓶的质量，通过减差确定使用的纯水质量（m_6）。

然后加入已知过量体积（V_5）卡尔·费休试剂，至溶液变棕色为止，等待30s，用标准水-甲醇溶液（4.15）反滴定过量的试剂，直到电流计的指针突然回到零，记录消耗此标准溶液（4.15）的体积（V_6）。

8.2.2 卡尔·费休试剂与标准水-甲醇溶液之间的对应值

部分地放空滴定容器（5.2.1.2），使电极仍淹没在按8.2.1款所述的液体中。

由第一支滴定管（5.2.1.1）加入待测定的20ml卡尔·费休试剂（4.12），用第二支滴定管中的水-甲醇标准溶液（4.15）滴定，到电流计的指针突然回到零，记录消耗此标准溶液(4.15)的体积(V_7)。

8.2.3 测定

通过排泄嘴将滴定容器（5.2.1.2）中残液放完，用注射器经青霉素瓶塞注入25ml（或按待测试样规定的体积）甲醇（4.1），打开电磁搅拌器（5.2.1.5），为了与存在于甲醇中的微量水反应，加入稍过量（约2ml）的卡尔·费休试剂（4.12），然后滴加水-甲醇标准溶液（4.15），到电流计指针突然回到零。

试样的加入，若是液体，以注射器注入；若是固体粉末，用小玻璃管(5.2.3)称取适量试样加入，称准至0.0001g。

加入已知过量体积（V_8）卡尔·费休试剂，至溶液变为棕色为止，等待30s，用水-甲醇标准溶液（4.13）反滴定过量的试剂，直到电流计的指针突然回到零，记录消耗此标准溶液(4.15)的体积(V_9)。

注：为了精确地测定试样的水分，可根据其水含量，称取适量试样，使滴定用去卡尔·费休试剂的体积能够精密

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

地读取出来，必要时，按比例增加试样量和溶剂，并使用合适容积的滴定容器。

8.3 结果表示

8.3.1 卡尔·费休试剂（4.12）的水当量T，以mg/ml表示，按式（9）或式（10）计算：

$$T = \frac{m_5 \times 0.1566}{V_5 - \left(V_6 \times \frac{20}{V_7}\right)} \quad \cdots\cdots (9)$$

$$T = \frac{m_6}{V_5 - \left(V_6 \times \frac{20}{V_7}\right)} \quad \cdots\cdots (10)$$

式中：m_5 ——若用酒石酸钠（4.13）标定（8.2.1.2），表示所加入酒石酸钠(4.13)的质量，mg；

m_6 ——若用纯水标定（8.2.1.2），表示所加入纯水的质量，mg；

V_5 ——在8.2.1.2项中加入的已知过量卡尔·费休试剂（4.12）的体积，ml；

V_6 ——在8.2.1.2项反滴定消耗水-甲醇标准溶液（4.15）的体积，ml；

V_7 ——在8.2.2款（同卡尔·费休试剂对应值）中消耗水-甲醇标准溶液（4.15)的体积，ml；

0.1566——酒石酸钠（4.13）质量换算为水的质量系数。

8.3.2 试样水含量

试样水含量X用质量百分数表示，按式（11）或式（12）计算：

$$X = \left[V_8 - \left(V_9 \times \frac{20}{V_7}\right)\right] \times \frac{T}{m_0 \times 10} \quad \cdots\cdots (11)$$

$$X = \left[V_8 - \left(V_9 \times \frac{20}{V_7}\right)\right] \times \frac{T}{V_0 \cdot \rho \times 10} \quad \cdots\cdots (12)$$

式中：m_0 ——试样的质量（固体试样），g；

V_0 ——试样的体积（液体试样），ml；

ρ ——20℃时试样的密度，g/ml（液体试样）；

V_7 ——同8.3.1款；

V_8 ——在8.2.3款中所加入的已知过量卡尔·费休试剂（4.12）的体积，ml；

V_9 ——在8.2.3款中反滴定消耗水-甲醇标准溶液（4.15）的体积，ml；

T ——按8.3.1款计算，卡尔·费休试剂的水当量，mg/ml。

附 录 A
水-甲醇标准溶液标定卡尔·费休试剂
（补充件）

A.1 目测法

A.1.1 如用水-甲醇标准溶液代替酒石酸钠（4.13）标定卡尔·费休试剂（4.12），有关目测滴定的6.2.1.2项修改如下：

用注射器（5.1.2）注10.0ml甲醇（4.1）于滴定容器中，用卡尔·费休试剂（4.12）滴定到溶液呈现6.2.1.1项同样棕色，记录消耗试剂（4.12）的体积（V_{10}）。

以同样方式，注入10.0ml水-甲醇标准溶液（4.14），用待标定的卡尔·费休试剂（4.12）滴定加入已知量的水，到溶液呈现同样棕色，记录消耗试剂（4.12）的体积（V_{11}）。

A.1.2 此外，6.3.1款修改如下：

卡尔·费休试剂（4.12）的水当量T，以mg/ml表示，按式（A1）计算：

$$T=\frac{100}{V_{11}-V_{10}} \quad \cdots\cdots (A1)$$

式中：100——10ml水-甲醇标准溶液（4.14）所含水的质量，mg；

V_{10}——滴定10ml甲醇（4.1）消耗卡尔·费休试剂（4.12）的体积，ml；

V_{11}——滴定10ml水-甲醇标准溶液（4.14）消耗卡尔·费休试剂（4.12）的体积，ml。

A.2 直接电量滴定法

A.2.1 如用水-甲醇标准溶液（4.14）代替酒石酸钠（4.13）标定卡尔·费休试剂（4.12），有关直接电量滴定的7.2.1.2项修改如下：

用注射器（5.1.2）注10.0ml甲醇（4.1）于滴定容器中，用卡尔·费休试剂（4.12）滴定至电流计指针达到同样偏斜度，并至少保持稳定1 min，记录消耗试剂（4.12）的体积（V_{12}）。

以同样方式，加入10.0ml水-甲醇标准溶液（4.14），用待标定的卡尔·费休试剂(4.12)滴定由此加入的已知量水，到电流计指针达到同样偏斜度，并至少保持稳定1 min，记录消耗试剂（4.12）的体积（V_{13}）。

A.2.2 此外，7.3.1款修改如下：

卡尔·费休试剂（4.12）的水当量T，以mg/ml表示，按式（A2）计算：

$$T=\frac{100}{V_{13}-V_{12}} \quad \cdots\cdots (A2)$$

式中：100——10ml水-甲醇标准溶液（4.14）中所含水的质量，mg；

V_{12}——滴定10ml甲醇（4.1）消耗卡尔·费休试剂（4.12）的体积，ml；

V_{13}——滴定10ml水-甲醇标准溶液（4.14）消耗卡尔·费休试剂（4.12）的体积，ml。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 B
目测*或直接电量滴定仪器
（补充件）

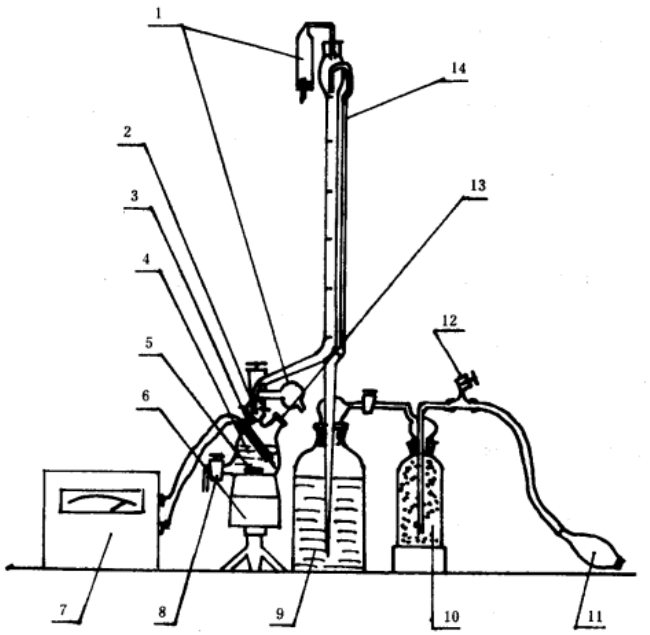


图 B1 一般装置

1—填充干燥剂（4.11.2）的保护管（见5.1.1.1），2—球磨玻璃接头；3—铂电极（5.1.1.3）；4—滴定容器（5.1.1.2）；5—外套玻璃或聚四氟乙烯的软钢棒（见5.1.1.4）；6—电磁搅拌器(5.1.1.4)；7—终点电量测定装置（5.1.1.7）；8—排泄嘴；9—装卡尔、费休试剂（4.12）的试剂瓶（5.1.1.5）；10—填充干燥剂(4.11.2)的干燥瓶（见5.1.1.6）；11—双连橡皮球（5.1.1.6）；12—螺旋夹；13—塞青霉素瓶塞作进样口；14—25ml自动滴定管(5.1.1.1)，分度0.05ml

* 目测滴定，省略电极和其相联接的电器装置。

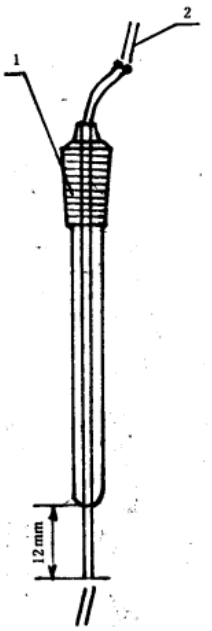


图 B2 铂电极

1—12/12锥形磨口玻璃接头；2—铜线，一根用塑料套绝缘

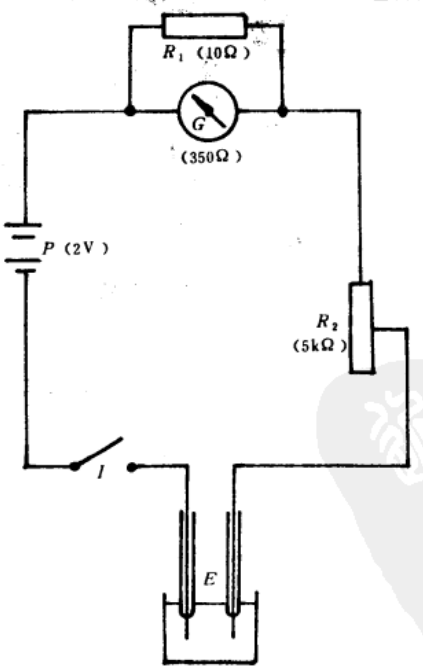


图 B3 终点电量测定装置线路（直接滴定）

P—电池；I—开关；E—铂电极；R_1、R_2—电阻；G—电流计

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 C
电量反滴定仪器
（补充件）

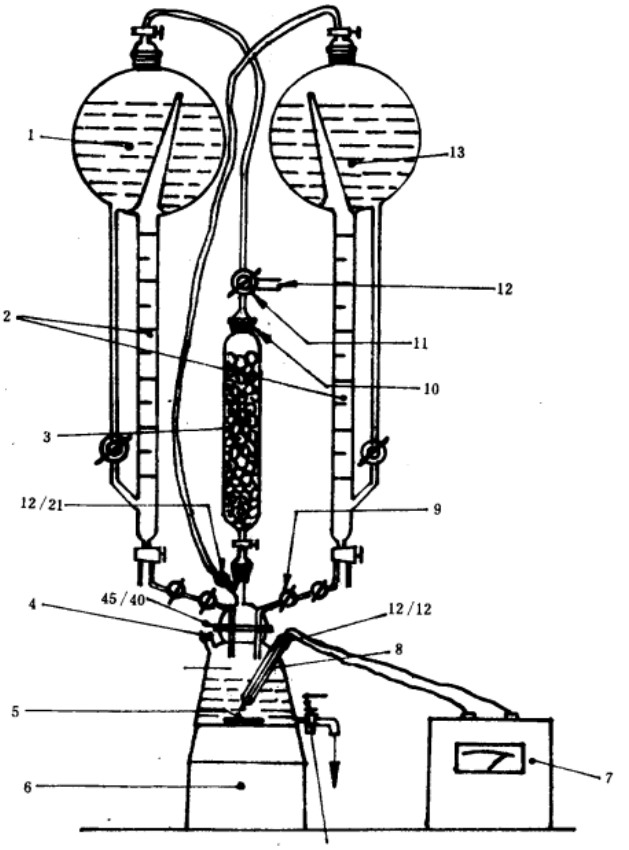


图 C1 一般装置

1—水-甲醇标准溶液（4.13）容器（见5.2.1.1）；2—25ml自动滴定管（5.2.1.1），3—填充干燥剂（4.11.2）的干燥管（5.2.1.3）；4—塞青霉素瓶塞，作进样口；5—外套玻璃或聚四氟乙烯的软钢棒（见5.2.1.5）；6—电磁搅拌器（5.2.1.5）；7—终点电量测定装置；8—铂电极；9—球磨玻璃接头；10—29/32锥形磨口玻璃接头；11—三通活塞；12—干燥空气入口；13—卡尔·费休试剂（4.12）容器（见5.2.1.1）

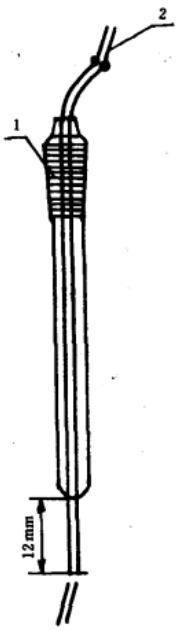


图 C2　铂电极

1 —12/12锥形磨口玻璃接头；2 —铜线，一根用塑料套绝缘

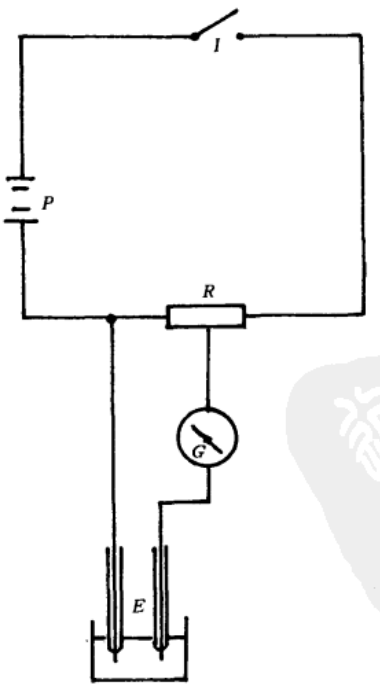
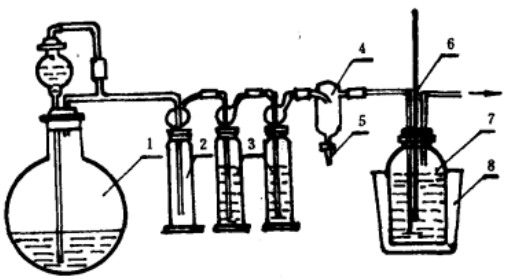


图 C3　终点电量测定装置线路（反滴定）

P —电池；*I*—开关；*E* —铂电极；*R* —可变电阻；*G* —电流计

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 D
二氧化硫发生装置
（补充件）



一般装置

1—二氧化硫气体发生器；2—空洗气瓶；3—浓硫酸洗气瓶；4—分离器；5—接水泵；6—温度计；7—盛有甲醇、碘、吡啶溶液的吸收瓶；8—冰浴

附 录 E
等效采用ISO 760—1978的说明
（参考件）

本标准根据我国标准格式对ISO 760－1978标准稍作编辑性修改，删略ISO 760－1978第9章试验报告和参考资料，增加我国试剂标准编号。

本标准根据我国实际情况，与ISO 760－1978标准技术上差异为：

a. 本标准对有机试剂，如甲醇、乙二醇甲醚、吡啶等的干燥，由蒸馏改用5 A分子筛脱水。

b. 本标准4.1.1，4.2.1推荐使用ISO 760－1978仪器装置，规定各种型号卡尔·费休测定仪器均可使用。

c. 本标准增加由浓硫酸分解饱和亚硫酸钠溶液获得二氧化硫。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出，由化学工业部上海化工研究院归口。

本标准由化学工业部上海化工研究院负责起草。

本标准主要起草人张玉春、韩仃战、王坚。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 661.002.6
:546.212

GB 6284—86

化工产品中水分含量测定的通用方法 重量法

Chemical products for industrial use—General method for determination of water content—Gravimetric method

1 适用范围

本标准规定了用重量法测定固体化工产品中湿存水含量的通用方法。

本方法适用于稳定性好的无机，有机化工产品、化学试剂、化肥等产品中水分含量的测定。

本方法规定所取试样中水分含量不小于0.001g。

2 原理

在一定的温度下，将试样烘干至恒重，然后测定试样减少的质量。

3 试样

称取充分混匀，具有代表性的试样，操作中应避免试样中水分的损失或从空气中吸收水分，试样的粒度在有关产品的标准中另行规定。

4 仪器设备

4.1 一般实验室仪器。

4.2 带盖称量瓶。

4.3 烘箱：灵敏度能控制在± 2 ℃，装有温度计，温度计插入烘箱的深度应使水银球与待测试样在同一水平面上。

4.4 干燥器：内盛适当的干燥剂（如硅胶、五氧化二磷等）。

5 测定手续

除另有规定外，试样的烘干温度一般规定为105～110℃。特殊产品，烘干温度可根据产品性质，在有关产品的标准中另行规定。

5.1 试样量

根据被测试样的水分含量来确定试样的质量（g），参见下表：

水分含量，%	试样量，g
0.01～0.1	不少于10
0.1～1.0	10～5
1.0～10	5～1
＞10	1

国家标准局1986-04-18发布　　1987-04-01实施

称取一定的试样（称准至0.0002g），置于预先在105～110℃下干燥至恒重的称量瓶(4.1)中。

5.2 测定

将盛有试样（5.1）的称量瓶（4.1）的盖子稍微打开，置于105～110℃的烘箱（4.2）中，称量瓶应放在温度计水银球的周围。烘干2h之后，将瓶盖盖严，取出称量瓶，置于干燥器（4.3）内，冷却至室温（不得少于30min），称量。再烘干1h，按上述操作，取出称量瓶，冷却相同时间，称量，直至恒重。

所谓恒重即两次连续称量操作其结果之差不大于0.0003g。取最后一次测量值做为测定结果。

6 结果的表示

用质量百分数表示的水分含量X按下式计算：

$$X = \frac{(m_1 - m_2)}{m_0} \times 100$$

式中：m_0——试样（5.1）的质量，g；

m_1——称量瓶及试样（5.1）在干燥前质量，g；

m_2——称量瓶及试样（5.1）在干燥后质量，g。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 A
重复性和再现性
（参考件）

对硫酸铵、硝酸钠、硝酸铵、酸式磷酸锰在八个实验室作了试验，每种试样代表一个水平的水分含量，对每个水平的试样平行测定3次，下表列出了统计结果。

试样名称 / 水平 / 计算项目	硫酸铵	硝酸钠	硝酸铵	酸式磷酸锰
	1	2	3	4
水平值m	0.049	0.724	1.14	16.38
重复性r	0.01	0.08	0.2	0.5
再现性R	0.2	0.2	0.5	0.6

附加说明：

本标准参照采用苏联国家标准ГОСТ14870—77《水分的测定——恒温干燥箱法》。

本标准由中华人民共和国化学工业部提出，由化学工业部天津化工研究院归口。

本标准由化学工业部天津化工研究院负责起草。

本标准主要起草人刘淑英。

ICS 71.080.01
G 15

中华人民共和国国家标准

GB/T 6324.1—2004
代替 GB/T 6324.1—1986

有机化工产品试验方法 第1部分:液体有机化工产品水混溶性试验

Test method of organic chemical products—Part 1: Water miscibility test of liquid organic chemical products

2004-03-15 发布　　2004-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

GB/T 6324《有机化工产品试验方法》分为六个部分：

——第1部分：液体有机化工产品水混溶性试验

——第2部分：挥发性有机液体水浴上蒸发后干残渣的测定

——第3部分：有机化工产品还原高锰酸钾物质的测定方法

——第4部分：有机液体产品微量硫的测定　微库仑法

——第5部分：有机化工产品中羰基化合物含量的测定　容量法

——第6部分：有机化工产品中微量羰基化合物含量的测定　光度法

本部分为GB/T 6324的第1部分。

本部分采用重新起草方法修改采用美国试验与材料协会标准ASTM D 1722:1998《试验方法标准水溶性溶剂的水混溶性》(英文版)。在附录A中列出了本部分章条编号与ASTM D 1722:1998章条编号的对照一览表。

考虑到我国国情，在采用ASTM D 1722:1998时，本部分做了一些修改，技术性差异如下：

——将ASTM D 1722:1998中3.1规定的试样与水混溶的比例1∶9修改为对不同产品的样品选择合适的样品与水混溶的比例(本部分的第7章)。因为不同产品含有不同杂质，对样品与水混溶产生混浊程度的影响不同，不宜固定一个比例；

——将ASTM D 1722:1998中1.3规定的试验温度为室温或供需双方专指的其他温度修改为试验温度为(20±1)℃(本部分的第7章)。因为温度对物质的溶解度有一定影响，为保证试验条件的一致性，本部分明确规定了试验温度。

本部分代替GB/T 6324.1—1986《液体有机化工产品　水混溶性试验方法》。

本部分与GB/T 6324.1—1986相比主要变化如下：

——增加了“术语和定义”及“方法的意义和应用”两章(见第3章和第5章)；

——将本部分名称由“有机化工产品水溶性试验方法”修改为“有机化工产品试验方法　第1部分：液体有机化工产品　水混溶性试验方法”(见封面)；

——将样品与水混溶的比例由“选择试样与水混溶的比例在1∶2、1∶3或1∶4，或者其他规定的比例”修改为“根据不同产品的样品所含的难溶于水的杂质及产品规格的要求，选择合适的样品与水混溶的比例。”(1986年版的第4章，本版的第7章)；

——将结果的表述中“报告试样与蒸馏水混溶后澄清或微浑浊来表示试样测定结果”修改为“如果样品-水混合溶液如空白试液一样澄明或无混浊，报告样品为‘通过试验’。若检验是不澄明的或混浊的，报告‘试验不合格’”(1986年版的第5章，本版的第9章)；

——规定了在产品标准使用本试验方法时，对“不澄明的或混浊的”定义可预先给出具体的规定(见5.3)。

本部分的附录A为资料性附录。

本部分由中国石油和化学工业协会提出。

本部分由全国化学标准化技术委员会有机分会(SAC/TC 63/SC 2)归口。

本部分起草单位：中国石油化工股份有限公司北京化工研究院。

本部分主要起草人：胡延风。

本部分于1986年4月首次发布。

有机化工产品试验方法　第1部分：液体有机化工产品水混溶性试验

1　范围

GB/T 6324的本部分规定了定性检验液体有机化工产品中所含难溶于水的杂质的试验方法。

本部分适用于以任何比例都能与水完全混溶并保持化学稳定性的液体有机化工产品。

2　规范性引用文件

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

GB/T 6325—1994　有机化工产品分析术语

GB/T 6682　分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992，neq ISO 3696:1987)

3　术语和定义

下列术语和定义适用于GB/T 6324的本部分。

3.1

水混溶性试验　water miscibility test

在规定条件下，液体试样与水混合，观察浊度变化。

[GB/T 6325—1986，定义1.12]

3.2

澄明　clear and bright

本部分的“澄明”系指试验溶液的澄清度相同于作为空白试液的水。

4　方法提要

按确定比例量取一定体积的样品于比色管中，加水至100 mL，检查混合溶液是否不澄明或混浊。

5　方法的意义和应用

5.1　能与水完全混溶的液体有机化工产品中常含有烷烃、烯烃、高级醇或酮、芳香烃等难溶于水的杂质，这些杂质可能影响液体有机化工产品在多方面的用途，利用液体有机化工产品与这些杂质和水混溶性的差异，在规定条件下，定性检验其中是否含有难溶于水的杂质。

5.2　当产品标准使用本试验方法时，其结果可以作为产品标准的规格。

5.3　对于“不澄明的或混浊的”解释对不同的化工产品可在产品标准或供需合同中预先给出具体规定。

6　试剂

水，GB/T 6682，三级。

7　仪器

7.1　比色管：容量100 mL，有刻度，无色透明玻璃材质，具玻璃磨口塞；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

7.2 恒温装置：能使温度控制在(20±1)℃的恒温水浴、恒温室等。

8 试验方法

根据不同产品的样品所含的难溶于水的杂质及产品规格的要求，选择合适的样品与水混溶的比例。

按确定的比例，量取一定体积的样品注入清洁、干燥的比色管中，缓缓加水至 100 mL 刻度，盖紧塞子，充分摇匀，静置至所有气泡消失。将比色管置于(20±1)℃的恒温装置中(当使用恒温水浴时，应使水面高于比色管中试验溶液液面)30 min。

加 100 mL 水到另一支材质相同的 100 mL 比色管中作为空白试液。

30 min 后将比色管从恒温装置中取出，擦干比色管外壁，在黑色背景下轴向比较样品-水混合溶液与空白试液。如使用人工光源，应使光线横向通过比色管。

9 结果的表述

如果样品-水混合溶液如空白试液一样澄明或无混浊，报告样品为“通过试验”。若检验是不澄明的或混浊的，报告“试验不合格”。

附 录 A
（资料性附录）
本部分章条编号与 ASTM D 1722:1998 章条编号对照表

A.1 本标准章条编号与 ASTM D 1722:1998 章条编号对照表见表 A.1。

表 A.1

本部分章条编号	对应的 ASTM D 1722:1998 章条编号
1	1
2	2
3	—
4	3
5	4
6	6
7	5
8	7
9	8
—	9

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

ICS 71.080.01
G 15

中华人民共和国国家标准

GB/T 6324.2—2004
代替 GB/T 6324.2—1986

有机化工产品试验方法 第2部分：挥发性有机液体水浴上蒸发后干残渣的测定

Test method of organic chemical products—Part 2: Determination of dry residue after evaporation on a water bath for volatile organic liquids

(ISO 759:1981, Volatile organic liquids for industrial use—Determination of dry residue after evaporation on a water bath—General method, MOD)

2004-03-15 发布　　2004-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

GB/T 6324《有机化工产品试验方法》分为如下几部分：

——第1部分：液体有机化工产品水混溶性试验

——第2部分：挥发性有机液体水浴上蒸发后干残渣的测定

——第3部分：有机化工产品还原高锰酸钾物质的测定方法

——第4部分：有机液体产品微量硫的测定　微库仑法

——第5部分：有机化工产品中羰基化合物含量的测定　容量法

——第6部分：有机化工产品中微量羰基化合物含量的测定　光度法

本部分为GB/T 6324的第2部分。

本部分采用重新起草方法修改采用国际标准ISO 759:1981《工业用挥发性有机液体　水浴上蒸发后干残渣的测定　通用方法》(英文版)。在附录A中列出了本部分章条编号与ISO 759:1981章条编号的对照一览表。

考虑到我国国情，在采用ISO 759:1981时，本部分做了一些修改，主要差异为删除了ISO 759:1981的第8章试验报告。

本部分代替GB/T 6324.2—1986《挥发性有机液体　水浴上蒸发后干残渣测定的通用方法》。

本部分与GB/T 6324.2—1986相比主要变化如下：

——增加了“警告”的内容和采样一章(见本版的警告和第5章)；

——将本部分适用于蒸发残渣量不小于5 mg/kg的挥发性有机液体修改为适用于蒸发残渣量不小于10 mg/kg[0.001(mg/mL)]的挥发性有机液体(1986年版的第1章，本版的第1章)；

——将蒸发皿在烘箱中加热1 h取出，放入干燥器中冷却45 min后称量，重复上述操作至质量恒定修改为蒸发皿在烘箱中加热2 h取出，放入干燥器中冷却至周围环境温度后称量，(1986年版的第4章，本版的第6章)；

——将有残渣的蒸发皿在烘箱中加热2 h取出，放入干燥器中冷却45 min后称量，再放入烘箱中加热1 h，放入干燥器中冷却45 min，称量至质量恒定修改为将有残渣的蒸发皿在烘箱中加热2 h取出，放入干燥器中冷却至周围环境温度后称量，重复上述操作至质量恒定(1986年版的第4章，本版的第6章)；

——结果计算所用试样密度由20℃下的修改为试验温度下的密度(1986年版的第5章，本版的第7章)；

——结果计算增加了毫克每升(mg/L)、毫克每公斤(mg/kg)、毫克每100毫升(mg/100 mL)的表示方法(见第7章)。

本部分的附录A为资料性附录。

本部分由中国石油和化学工业协会提出。

本部分由全国化学标准化技术委员会有机分会(CSBTS/TC 63/SC 2)归口。

本部分起草单位：中国石化股份有限公司北京化工研究院。

本部分主要起草人：胡延风。

本部分于1986年4月首次发布。

有机化工产品试验方法　第2部分：挥发性有机液体水浴上蒸发后干残渣的测定

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

需要注意的是，许多产物有挥发、易燃、反应或毒害等潜在危险；有些溶剂和化学中间体如醚、不饱和物在贮放中可能会形成过氧化物，过氧化物的存在会引起强烈爆炸的危险。因此，在应用本试验方法时，要慎重地考虑到消除这些潜在危险的预防措施。

另外，所有操作应在具有充分通风的橱柜中进行。

1　范围

GB/T 6324 的本部分规定了挥发性有机化工液体产品在水浴上蒸发后干残渣测定的通用试验方法。

本部分适用于蒸发残渣量大于等于 10 mg/kg[质量分数为 0.001%]的挥发性有机液体。如果蒸发残渣量小于 10 mg/kg[质量分数为 0.001%]可适当增加取样量。

2　规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而构成本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分，然而，鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本部分。

GB/T 4472　化工产品密度、相对密度测定通则

3　方法提要

将试样在水浴上蒸发至干后，于烘箱中(110±2)℃下干燥至恒量。

4　仪器

4.1　铂、石英或硅硼酸盐玻璃蒸发皿，容积约 150 mL；

4.2　恒温水浴：能使温度控制在试验样品沸点的附近；

4.3　烘箱：可控温在(110±2)℃

5　采样

5.1　试样的采取和针对个别产品的制样，在相应产品标准中规定。

5.2　实验室样品应储存在清洁、干燥、有玻璃磨口塞的玻璃容器中，使样品充满。如有需要，应仔细密封容器，防止任何污染样品的危险。

6　试验方法

将蒸发皿放入烘箱中，于(110±2)℃下加热 2 h，放入干燥器中冷却至周围环境温度，称量，精确至 0.1 mg。

移取(100±0.1) mL 试样于已恒量的蒸发皿中，放于水浴上，维持适当温度，在通风橱中蒸发至干。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

将蒸发皿外面用擦镜纸擦干净，置于预先已恒温至(110±2)℃的烘箱中加热 2 h，放入干燥器中冷却至周围环境温度，称量，精确至 0.1 mg。重复上述操作，直至质量恒定，即相邻两次称量的差值不超过0.2 mg。

7 结果计算

蒸发残渣以质量分数 w_{a1} 计，数值以%表示，按公式(1)计算：

$$w_{a1} = \frac{m - m_0}{\rho \times V} \times 100 \qquad \cdots\cdots(1)$$

蒸发残渣以 w_{a2} 计，数值以毫克每升(mg/L)表示，按公式(2)计算：

$$w_{a2} = \frac{(m - m_0) \times 1\,000}{V/1\,000} = \frac{m - m_0}{V} \times 10^6 \qquad \cdots\cdots(2)$$

蒸发残渣以 w_{a3} 计，数值以毫克每公斤(mg/kg)表示，按公式(3)计算：

$$w_{a3} = \frac{(m - m_0) \times 1\,000}{(\rho \times V)/1\,000} = \frac{m - m_0}{\rho \times V} \times 10^6 \qquad \cdots\cdots(3)$$

蒸发残渣以 w_{a4} 计，数值以毫克每 100 毫升(mg/100 mL)表示，按公式(4)计算：

$$w_{a4} = (m - m_0) \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(4)$$

(1)(2)(3)(4)式中：

m——蒸发残渣加空皿的质量的数值，单位为克(g)；

m_0——空皿的质量的数值，单位为克(g)；

ρ——试验温度下试样的密度值，单位为克每毫升(g/mL)(按 GB/T 4472 的规定测得)；

V——试样的体积，单位为毫升(mL)。

附 录 A
（资料性附录）
本标准章条编号与 ISO 759:1981 章条编号对照表

A.1 本标准章条编号与 ISO 759:1981 章条编号对照表见表 A.1。

表 A.1

本部分章条编号	对应的国际标准章条编号
警告	警告
1	1
2	2
3	3
4	4
5.1、5.2	5
6	6.1、6.2
7	7
—	8

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 661.7:543.45

GB 6488—86

化工产品折光率测定法

Test method for refractive index of chemical products

1 适用范围

本标准适用于液体化工产品折光率的测定。

2 定义

光线自一种透明介质进入另一种透明介质时，产生折光现象，这种现象是由于光线在各种不同的介质中进行的速度不同造成的。折光率系指光线在空气中传播的速度与在其它物质中传播速度之比值。

3 测定方法

3.1 仪器

3.1.1 阿贝型折光仪：测量范围为1.300～1.700，测量精度为0.0003。

3.1.2 超级恒温水浴：准确度0.1℃。

3.2 折光仪的校正

折光仪使用前应用标准玻璃块或二次蒸馏水校正，20℃时水的折光率为1.3330。

校正时，按照3.3中规定的操作步骤，当读数镜内的折光率值指示于标准值时，观察望远镜内明暗分界线是否在十字线中间，若有偏差，则用方孔调节扳手转动示值调节螺钉，使明暗分界线调整至中央，在以后的测定过程中，螺钉不允许再动。

3.3 操作步骤

折光仪放置在光线充足的位置，与恒温水浴连接好。向折光仪通规定温度的水（一般为恒温在20±0.1℃的水），在折光仪棱镜指示温度达到规定温度时，分开两面棱镜，注入样品，使试样均匀地附在上下棱镜表面，立即闭合棱镜。待温度计读数恢复到原规定温度时，调节棱镜之旋钮至视场分为明暗两部分，转动补偿器旋钮，消除彩虹，并使明暗分界线清晰，继续调节旋钮使明暗分界线对准在十字线上。读取此时的刻度值，读数应精确至小数点后第四位（最后一位为估计数字）。轮流从一边再从另一边将分界线对准在十字线上，重复观察及记录读数三次，读数间的最大误差不得大于0.0003，所得读数的算术平均值即为样品的折光率。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出，由山西省化工研究所归口。

本标准由山西省化工研究所负责起草。

本标准主要起草人白润玲。

国家标准局1986－04－26发布　　1987－04－01实施

前　言

本标准等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D86—95《石油产品蒸馏测定法》。

结合国情，本标准与 ASTM D86—95 的主要差异如下：

未全部采用引用标准，并将有关内容编入附录；未采用第 6 章仪器中图 1a、1b 及图 2 规定的蒸馏烧瓶、塞子及有关内容，仍保留用 GB/T 6536—86(91)中规定的蒸馏烧瓶、塞子及有关内容；未采用以华氏为温度单位的相关内容和 2%回收百分数这一点的重复性和再现性内容。

根据 ASTM D86—95，对 GB/T 6536—86(91)主要进行了如下修订：

适用范围增加了 0 组天然汽油；试验仪器增加了可以用自动蒸馏仪及有关内容；增加了温度变化率的计算公式和有关附录。

本标准的附录 A 和附录 B 都是标准的附录。

本标准的附录 C、附录 D、附录 E 和附录 F 都是提示的附录。

本标准由中国石油化工总公司提出。

本标准由中国石油化工总公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位：中国石油化工总公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人：黎家秀、徐美瑾。

本标准首次发布于 1986 年 6 月，1991 年曾复审确认。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

GB/T 6536—1997

石油产品蒸馏测定法

代替 GB/T 6536—86(91)

Petroleum products—Determination of distillation

1 范围

1.1 本标准规定了测定石油产品蒸馏的方法。

1.2 本标准适用于天然汽油(稳定轻烃)、车用汽油、航空汽油、喷气燃料、特殊沸点的溶剂、石脑油、石油溶剂油、煤油、柴油、粗柴油、馏分燃料和相似的石油产品。本标准可以用手工测定,也可以用自动仪器测定。

1.3 在有争议时,仲裁试验的方法应按所指组别的手工方法进行。

1.4 本标准没有提出与其应用时有关的全部安全问题。在使用前,本标准的使用者有责任制定相应的安全和保健措施,并明确其受限制的适用范围。

2 引用标准[1)]

下述标准包括的条文,通过引用而构成为本标准的一部分。除非在标准中另有明确规定,下述引用标准都应是现行有效标准。

GB/T 4756 石油和液体石油产品取样法(手工法)

GB/T 8017 石油产品蒸气压测定法(雷德法)

3 术语

本标准采用下列术语。

3.1 分解点 decomposition point

蒸馏烧瓶中液体开始呈现热分解时的温度计读数,以℃表示。

注:热分解时蒸馏烧瓶中出现烟雾,温度发生波动,即使调节加热,温度仍明显下降。

3.2 干点 dry point

蒸馏烧瓶中最低点的最后一滴液体气化时一瞬间所观察到的温度计读数,以℃表示。在蒸馏烧瓶壁或温度计上的任何液滴或液膜则不予考虑。

注:一般是用终点(终馏点)而不用干点。对于特殊用途的石脑油(例如,涂料工业用石脑油),可以报告干点。当某些样品的终点(终馏点)的精密度总是不能符合精密度这一章规定时,也可以用干点代替终点(终馏点)。

3.3 终点或终馏点 end point or final boiling point

在试验过程中得到的温度计最高读数,以℃表示,通常是在蒸馏烧瓶底部全部液体都蒸发后才出现。经常采用的同义词是术语"最高温度"。

3.4 初馏点 initial boiling point

从冷凝管较低的一端滴下第一滴冷凝液的一瞬间观察到的温度计读数,以℃表示。

采用说明:

1) 本标准未全部采用 ASTM D86—95 第 2 章中引用标准,并将有关内容编入附录。

国家技术监督局 1997-06-16 批准　　1997-12-01 实施

3.5 蒸发百分数 percent evaporated

回收百分数与损失百分数之和，以百分数表示。

3.6 损失百分数 percent loss

100%减去总回收百分数，以百分数表示。

3.7 回收百分数或回收体积 percent recovered or volume recovered

与温度计读数同时观察到在接受量筒内的冷凝液体的体积，以百分数表示或以毫升表示。

3.8 最大回收百分数 maximum percent recovery

按 9.10 观察到的最大回收体积，以百分数表示或以毫升表示。

3.9 残留百分数 percent residue

按 9.11 测得的残留体积，以百分数表示或以毫升表示。

3.10 总回收百分数 percent total recovery

按 9.12 测得的最大回收百分数和蒸馏烧瓶中的残留百分数之和，以百分数表示。

3.11 温度计读数 thermometer reading

在蒸馏烧瓶颈部低于支管位置测得的饱和蒸气的温度，以℃表示。

4 方法概要

100 mL 试样在适合其性质的规定条件下进行蒸馏。系统地观察温度计读数和冷凝液的体积，并根据这些数据，再进行计算和报告结果。

5 意义和用途

5.1 烃类的蒸馏(挥发性)特性通常在其安全和性能方面，特别是燃料和溶剂油，有重要的影响。挥发性是决定烃类产生潜在的爆炸蒸气趋势的主要决定因素。挥发性对车用汽油和航空汽油也是起着决定性的作用，在高温或高海拔地区或两种情况都具备的条件下使用时，可以影响启动、升温和气阻趋势。在车用汽油、航空汽油和其他燃料中，高沸点组分的存在能明显地影响燃烧时固体沉淀物的形成程度。

5.2 由于挥发性影响蒸发速率，因此，挥发性也是许多溶剂(特别是用于涂料的)应用中的重要因素。

5.3 石油产品规格通常包括馏程范围，以保证产品具有适当的挥发性能。

6 仪器

6.1 蒸馏烧瓶[1]：符合附录 A 中 A1。对天然汽油，用符合图 A1 100 mL 蒸馏烧瓶，或图 A2 125 mL 蒸馏烧瓶；对所有的其他产品，用符合图 A2 125 mL 蒸馏烧瓶。

注：对天然汽油，在有争议时，应该用 100 mL 蒸馏烧瓶。

6.2 冷凝器和冷浴：符合附录 A 中 A2。

6.3 金属罩或围屏：符合附录 A 中 A3。

6.4 加热器：符合附录 A 中 A4。

6.5 蒸馏烧瓶支架和支板：符合附录 A 中 A5。有三种孔径的支板，即 32 mm、38 mm 和 50 mm。

6.6 量筒：100 mL 和 5 mL。100 mL 符合附录 A 中 A6 和图 A5。

6.7 温度测量元件：对手工法，用符合附录 B 的低温蒸馏温度计或高温蒸馏温度计。

对自动仪器，使用热电偶或电阻温度计的温度测量系统必须与相当的水银玻璃温度计显示同样的温度滞后和精度。这些温度测量元件的校准可以根据探头的类型用标准精密电阻的电位测定来实现。

注：也可以用本标准手工法，用低温蒸馏温度计时，纯甲苯是在 109℃沸腾，而用高温蒸馏温度计时，纯甲苯是在

采用说明：

1) 本标准未采用 ASTM D86—95 第 6 章仪器中图 1a、1b 及图 2 规定的蒸馏烧瓶、塞子及有关内容，仍保留用 GB/T 6536—86(91)中规定的蒸馏烧瓶、塞子及有关内容。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

110℃沸腾。

7 取样

7.1 确定与被测样品相应组的特性(见表1)。当试验步骤与所属组有关时,在条文的开头将标记出组的顺序号。

表1 组的特性

	0组	1组	2组	3组	4组
样品特性:					
馏分类型	天然汽油				
蒸气压,37.8℃,kPa(GB/T 8017方法)		≥65.5	<65.5	<65.5	<65.5
蒸馏,初馏点,℃				≤100	>100
终馏点,℃		≤250	≤250	>250	>250

7.2 按GB/T 4756和表2所述进行取样。

表2 取样

	0组	1组	2组	3组	4组
取样瓶的温度,℃	0～4	0～10			
贮存样品的温度,℃	0～4	0～10	0～10	室 温 高于倾点11℃	室 温 高于倾点11℃
如果样品含有水	重新取样	重新取样	重新取样	按7.3.2进行干燥	按7.3.2进行干燥

7.2.1 0组:将样品收集在已预先冷却至0℃～4℃的取样瓶中(如有可能,最好将取样瓶浸在冷却液体中),并弃去第一次收集的样品。如不可能将取样瓶浸在冷却液体中,则应该将样品吸入已预先冷却的取样瓶中(抽吸时,要尽可能避免样品搅动)。立即用一个能紧密塞住的塞子密封取样瓶,并将样品保存在冰浴或冰箱中。

7.2.2 1组和2组:按7.2.1所述,将样品收集并保存在0℃～10℃的温度下。

7.2.3 3组和4组:将样品保持在室温下。如果样品在室温下不是流体,则将其保存在高于其倾点11℃的温度下。

7.3 如果样品含有可见水,则不适合做试验用。

7.3.1 0组、1组和2组:如果样品含水,则应该另取一份供试验用的无悬浮水的样品。

7.3.2 3组和4组:在没有无水样品的情况下,将样品与无水硫酸钠或其他适合的干燥剂一起摇动,再用倾注法将样品从干燥剂中分离出来的办法,能除去悬浮水。

8 仪器的准备

8.1 按表3要求,选择被测样品所需的蒸馏烧瓶、蒸馏烧瓶支板和温度计。把蒸馏烧瓶、蒸馏烧瓶支板、温度测量元件、量筒、金属罩和样品达到所规定温度。按表4要求,把冷浴和量筒的冷却浴(或周围温度)达到所规定的温度。

表 3 仪器的准备

	0 组	1 组	2 组	3 组	4 组
蒸馏烧瓶，mL	100 或 125 (图 A1 或图 A2)	125 (图 A2)	125 (图 A2)	125 (图 A2)	125 (图 A2)
蒸馏温度计	低温范围	低温范围	低温范围	低温范围	高温范围
蒸馏烧瓶支板孔径，mm	32	38	38	50	50
开始试验的温度					
蒸馏烧瓶和温度计，℃	0～4	13～18	13～18	13～18	不高于室温
蒸馏烧瓶支板和金属罩	不高于室温	不高于室温	不高于室温	不高于室温	—
量筒和 100 mL 试样，℃	0～4	13～18	13～18	13～18	13～室温

表 4 在试验过程中的条件

	0 组	1 组	2 组	3 组	4 组
冷浴的温度，℃	0～1	0～1	0～4	0～4	0～60[1)]
量筒周围浴的温度，℃	0～4	13～18	13～18	13～18	试样温度±3
开始加热到初馏点的时间，min	2～5	5～10	5～10	5～10	5～15
初馏点到 5%回收体积的时间，s	—	60～75	60～75	—	—
初馏点到 10%回收体积的时间，min	3～4	—	—	—	—
从 5%回收体积到蒸馏烧瓶中残留物为 5 mL的冷凝平均速率，mL/min	—	4～5	4～5	4～5	4～5
从 10%回收体积到蒸馏烧瓶中残留物为 5 mL的冷凝平均速率，mL/min	4～5	—	—	—	—
从蒸馏烧瓶中残留物为 5 mL 到终馏点的时间，min	3～5	3～5	3～5	不大于 5	不大于 5
1) 适合的冷浴温度应该取决于试样的蒸馏馏分和蜡含量。应该使用满意操作允许的最低温度					

8.2 采取任何所需的措施，使冷浴和量筒的温度维持在其各自所需的温度。冷浴中介质的液面必须高于冷凝器的最高点。如有需要，可以采取合适的措施，如循环、搅拌或通入空气吹风，以使整个冷浴有一个均匀的温度。量筒必须放在另一个冷却浴(见附录 A 中 A7)中，以达到所规定的温度。

8.2.1 0 组、1 组、2 组和 3 组：用于做低温浴的合适的介质，包括碎冰和水、冷冻的盐水或冷冻的乙二醇。

8.2.2 4 组：用于做室温和较高温浴的合适的介质，包括冷水、热水或加热的乙二醇。

8.3 用缠在一根绳上或铜丝上的一块无绒软布擦洗冷凝管内的残存液。

8.4 0 组、1 组、2 组和 3 组：用一个打孔良好的软木塞或硅酮橡胶塞，将低温蒸馏用温度计紧密地装在取样瓶的颈部，并将样品的温度达到表 3 所规定的温度。

8.5 用量筒取 100 mL 试样，并尽可能地将量筒中的试样全部倒入蒸馏瓶中，要注意不能有液体流入蒸馏烧瓶的支管中。

8.6 用一个打孔良好的软木塞或硅酮橡胶塞，将温度测量元件紧密地装在蒸馏烧瓶的颈部。当用温度计时，水银球应位于蒸馏烧瓶颈部的中央，毛细管的低端与蒸馏烧瓶的支管内壁底部的最高点齐平(见图 1)。当用热电偶或电阻热电偶时，按生产厂说明书规定的位置安放。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

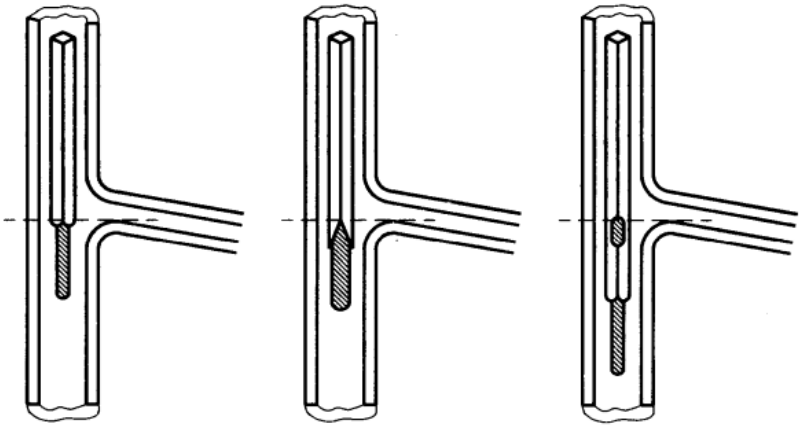


图 1 温度计在蒸馏烧瓶中的位置

8.7 用一个打孔良好的软木塞或硅酮橡胶塞，将蒸馏烧瓶的支管紧密地装在冷凝管上。将蒸馏烧瓶调整在垂直位置，并使蒸馏烧瓶的支管伸入冷凝管内 25 mm～50 mm。升高和调整蒸馏烧瓶支板，使其对准并接触蒸馏烧瓶底部。

8.8 将取试样的量筒不经干燥，放入冷凝管下端的量筒冷却浴内，使冷凝管的下端位于量筒的中心，并伸入量筒内至少 25 mm，但又不低于 100 mL 刻线。用一块吸水纸或相似的材料将量筒盖严密，这块吸水纸应剪成紧贴冷凝管。

8.9 记录室温和大气压力。立即按试验步骤中的条文规定进行蒸馏。

9 试验步骤

9.1 将装有试样的蒸馏烧瓶加热。按表 4 要求调节加热速度，必须掌握好开始加热到初馏点之间的时间间隔。

9.2 观察和记录初馏点。如果没有使用接受器导向装置，则立即移动量筒，使冷凝管的尖端与量筒内壁接触。

9.3 调整加热，使从初馏点到 5%或 10%回收体积的时间是符合表 4 规定。

9.4 继续调整加热，使从 5%或 10%回收体积到蒸馏烧瓶中 5 mL 残留物的冷凝平均速率是 4 mL/min～5 mL/min。

9.5 不符合上述条件，则要重新进行蒸馏。

9.6 如果观察到分解点，则停止加热，并按 9.10 规定进行。

9.7 从初馏点到蒸馏结束这个间隔内，观察和记录用于计算和报告试验结果所需的所有数据。这些观察的数据包括在规定回收百分数或回收体积时的温度计读数，或在规定温度计读数时的回收百分数或回收体积，或两种情况。根据所用的仪器，记录所有的量筒中液体体积，要精确至 0.5 mL(手工)或 0.1 mL(自动)，记录所有的温度计读数，要精确至 0.5℃(手工)或 0.1℃(自动)。

9.7.1 0 组：在无规定数据要求的情况下，记录初馏点、终馏点和从 10%～90%每 10%回收百分数或回收体积的倍数的温度计读数。

9.7.2 1 组、2 组、3 组和 4 组：在无规定数据要求的情况下，记录初馏点、终馏点或干点，或后两种情况，和 5%、15%、85%、95%回收百分数或回收体积及从 10%～90%每 10%回收百分数或回收体积的倍数的温度计读数。

9.8 当在蒸馏烧瓶中的残留液体约为 5 mL 时，作加热的最后调整，使从蒸馏烧瓶中 5 mL 液体残留物到终馏点的时间应符合表 4 规定的范围。如果这个条件不能满足，则按修改的最后加热调整，重新进行试验。

9.9 按要求观察和记录终馏点或干点、或两种情况，并停止加热。

9.10 在冷凝管继续有液体滴入量筒时，每隔 2 min 观察一次冷凝液的体积，直至两次连续观察的体积一致为止。精确地测量体积，并记录。根据所用的仪器，精确至 0.5 mL 或 0.1 mL，报告为最大回收百分数。如果出现分解点而预先停止了蒸馏，则从 100%减去最大回收百分数，报告此差值为残留量和损失，并省去 9.11 步骤。

9.11 待蒸馏烧瓶已冷却后，将其内容物倒入 5 mL 量筒中，并将蒸馏烧瓶悬垂在 5 mL 量筒上，让蒸馏烧瓶排油，直至观察到 5 mL 量筒中液体体积没有明显的增加为止。

9.11.1 0 组：将量筒冷却至 0℃～4℃，记录量筒中的液体体积，精确至 0.1 mL，作为残留百分数。

9.11.2 1 组、2 组、3 组和 4 组：记录量筒中的液体体积，精确至 0.1 mL，作为残留百分数。

9.12 最大回收百分数(见 9.10)和残留百分数(见 9.11)之和是总回收百分数。从 100%减去总回收百分数得出损失百分数。

10 计算和报告

10.1 对每一次试验，都应该计算和报告产品规格所需的，或在试验过程中(见 9.7)对样品预先确定的各项数据。根据所用仪器要求，记录所有的百分数精确至 0.5%或 0.1%和温度计读数精确至 0.5℃或 0.1℃。报告大气压力精确至 0.1 kPa(1 mmHg)。

10.2 4 组：当用高温蒸馏温度计进行喷气燃料或类似的产品试验时，所需的温度计读数可能被软木塞遮住，为了得到所需的数据，可按第 3 组规定将试样再做一次试验。从低温蒸馏温度计上读数可以报告代替被遮住的高温蒸馏温度计的读数，并在试验报告中应该注明。如果按协议，双方同意放弃这个遮住的温度计读数，则在试验报告中也要注明。

10.3 除非在产品标准中规定，或买卖双方协商同意不需要进行大气压力修正，或在其他大气压力下进行修正外，一般情况下，温度计读数都应该修正到 101.3 kPa(760 mmHg)。报告应包括观察的大气压力和说明是否已进行了大气压力修正。

当用修正到 101.3 kPa(760 mmHg)标准大气压力的温度计读数来报告时，则观察到的温度计读数应该加上的修正值 C(℃)按式(1)或式(2)，即悉尼扬(Sydney Young)公式，进行计算；或用表 5，对每点温度进行修正：

$$C = 0.000\,9(101.3 - p_k)(273 + t) \qquad \cdots\cdots(1)$$

或

$$C = 0.000\,12(760 - p)(273 + t) \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：p_k——试验时大气压力，kPa；

p——试验时大气压力，mmHg；

t——观察到的温度计读数，℃。

表 5 近似的温度计读数修正值

温度范围，℃	每 1.3 kPa(10 mmHg)压力差的修正值[1]，℃
10～30	0.35
>30～50	0.38
>50～70	0.40
>70～90	0.42
>90～110	0.45
>110～130	0.47
>130～150	0.50
>150～170	0.52
>170～190	0.54

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 5(完)

温度范围,℃	每 1.3 kPa(10 mmHg)压力差的修正值[1),℃
>190～210	0.57
>210～230	0.59
>230～250	0.62
>250～270	0.64
>270～290	0.66
>290～310	0.69
>310～330	0.71
>330～350	0.74
>350～370	0.76
>370～390	0.78
>390～410	0.81

1) 当大气压力低于 101.3 kPa(760 mmHg)时,则加上修正值;当大气压力高于 101.3 kPa(760 mmHg)时,则减去修正值

根据所用的仪器,在对温度计读数进行修正,并将修正的结果修约精确至 0.5℃或 0.1℃后,此数据才能用于以后的计算和报告。

10.4 如有需要(见 10.3),在温度计读数进行大气压力修正后,初馏点、干点、终馏点、分解点和包括回收百分数或回收体积和温度计读数所有各点相应的数据不必作进一步计算。

10.5 在温度计读数修正到 101.3 kPa(760 mmHg)压力时,真实的(修正后的)损失 L_c(%)应该按式(3)修正到 101.3 kPa(760 mmHg):

$$L_c = AL + B \qquad \cdots\cdots(3)$$

式中:L——从试验数据计算得出的损失百分数,%;

A 和 B——数字常数。

10.5.1 表 6 列出了取决于大气压力的 A 和 B 值,它可以代替修正后的损失 L_c(%)的计算式(4)或式(5):

$$L_c = \{(L - 0.499\,287)/(13.656\,51 - 0.124\,929\,14p_k)\} + 0.499\,729\,9 \qquad \cdots\cdots(4)$$

或

$$L_c = \{(L - 0.499\,287)/(13.656\,51 - 0.016\,651\,74p)\} + 0.499\,729\,9 \qquad \cdots\cdots(5)$$

式中:L——从试验数据计算得出的损失百分数,%;

p_k——试验时大气压力,kPa;

p——试验时大气压力,mmHg。

表 6 用于修正蒸馏损失的常数 A 和 B 值

观察的大气压力		A	B
kPa	mmHg		
74.6	560	0.231	0.384
76.0	570	0.240	0.380
77.3	580	0.250	0.375
78.6	590	0.261	0.369
80.0	600	0.273	0.363

表 6(完)

观察的大气压力		A	B
kPa	mmHg		
81.3	610	0.286	0.357
82.6	620	0.300	0.350
84.0	630	0.316	0.342
85.3	640	0.333	0.333
86.6	650	0.353	0.323
88.0	660	0.375	0.312
89.3	670	0.400	0.300
90.6	680	0.428	0.286
92.0	690	0.461	0.269
93.3	700	0.500	0.250
94.6	710	0.545	0.227
96.0	720	0.600	0.200
97.3	730	0.667	0.166
98.6	740	0.750	0.125
100.0	750	0.857	0.071
101.3	760	1.000	0.000

10.5.2 相应的修正后的最大回收百分数 R_c(%)按式(6)计算：

$$R_c = R_{max} + (L - L_c) \quad \cdots\cdots(6)$$

式中：R_{max}——观察的最大回收百分数，%；

L——从试验数据计算得出的损失百分数，%；

L_c——修正后的损失百分数，%。

10.5.3 当温度计读数还未修正到 101.3 kPa(760 mmHg)时，残留百分数和损失百分数分别地按 9.11 和 9.12 观察到的数据报告。

10.5.4 在报告数据时，要叙述是否已进行了修正。

10.5.5 修正后的损失不应该用于计算蒸发百分数。

10.6 对汽油或其他属于第 1 组或蒸发损失大于 2.0 的产品，最好是报告温度计读数与蒸发百分数之间的关系。其他产品，则可以报告温度计读数与蒸发百分数或回收百分数(或回收体积)之间的关系。每个报告应指明所使用的是蒸发百分数对温度的关系，还是回收百分数对温度的关系。

10.7 在规定的温度计读数报告蒸发百分数时，将每个规定的温度计读数的回收百分数加上观察的损失百分数。

蒸发百分数 P_e(%)按式(7)计算：

$$P_e = P_r + L \quad \cdots\cdots(7)$$

式中：P_r——回收百分数，%；

L——从试验数据计算得出的损失百分数，%。

10.8 报告规定的蒸发百分数时的温度计读数，可以采用计算法或图解法，并在报告中注明。

10.8.1 计算法：从每个规定的蒸发百分数减去观察的损失百分数，求得相应的回收百分数。所得回收百分数对应的温度计读数，即在规定的蒸发百分数时的温度计读数 T(℃)按式(8)计算：

$$T = T_L + \frac{(T_H - T_L)(R - R_L)}{R_H - R_L} \quad \cdots\cdots(8)$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

式中：R——对应于规定的蒸发百分数的回收百分数，%；

R_H——邻近并高于 R 的回收百分数，%；

T_H——在 R_H 时观察到的温度计读数，℃；

R_L——邻近并低于 R 的回收百分数，%；

T_L——在 R_L 时观察的温度计读数，℃。

由计算法得出的值受蒸馏曲线的非线性程度影响。在试验中，任何阶段相继两点数据的间隔要在9.7指出的小范围间隔内，决不能以外推法进行计算。

注：计算法的举例，见附录C。

10.8.2 图解法：用均匀的细格图纸，如有需要(见10.3)，将每个经大气压力修正后的温度计读数对其相应的回收百分数绘制曲线图。初馏点画在0%回收百分数或回收体积处。连接各点画一条平滑的曲线。将每个规定的蒸发百分数减去损失百分数得出其相应的回收百分数，从绘制的曲线图中，得到在此回收百分数时指示的温度计读数。从图解内插法得到的值，受人为绘制曲线的精度影响。

11 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

注：除0组外。

11.1 重复性

11.1.1 0组：同一操作者，在严格注意操作的情况下，终馏点的重复测定的两个结果之差不应大于3.5℃。对每个规定的百分点的重复测定的两个温度计读数之差不应大于每个百分点温度变化率乘2 mL所得的温度值。

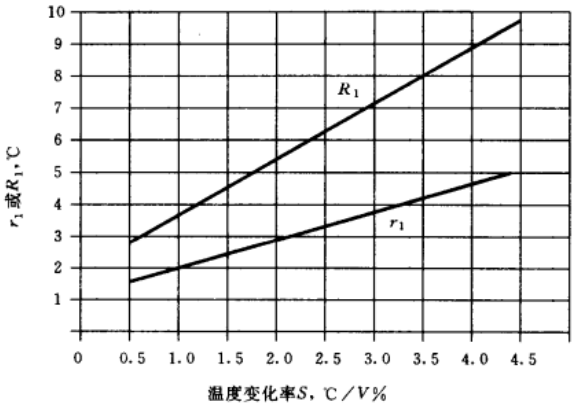
11.1.2 1组：同一操作者，重复测定的两个结果之差不应大于表7(手工)和表8(自动)中所示的数值。

表7 1组(手工)的重复性和再现性 ℃

蒸发点(或回收点)	重复性[1)]	再现性[1)]
初馏点	3.3	5.6
5%	$r_1+0.66$	$R_1+1.11$
10%～80%	r_1	R_1
90%	r_1	$R_1-1.22$
95%	r_1	$R_1-0.94$
终馏点	3.9	7.2
1) 由图2读得 r_1 和 R_1		

表8 1组(自动)的重复性和再现性 ℃

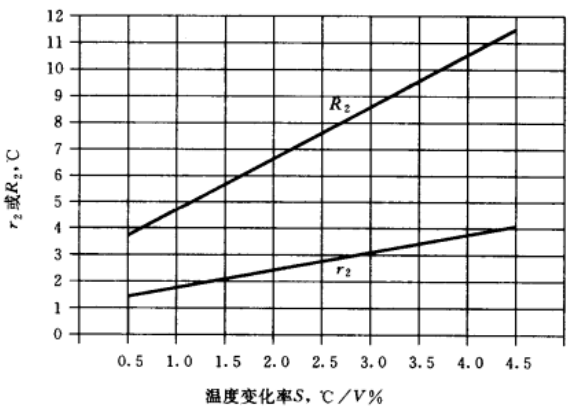
蒸发点(或回收点)	重复性[1)]	再现性[1)]
初馏点	3.9	7.2
5%	$r_2+1.0$	$R_2+1.78$
10%	$r_2+0.56$	$R_2+0.72$
20%	r_2	$R_2+0.72$
30%～70%	r_2	R_2
80%	r_2	$R_2-0.94$
90%	r_2	$R_2-1.9$
95%	$r_2+1.4$	R_2
终馏点	4.4	8.9
1) 由图3读得 r_2 和 R_2		



注：$r_1=0.864S+1.214$ ……(9)

$R_1=1.736S+1.994$ ……(10)

图 2　1 组(手工)：重复性，r_1 和再现性，R_1



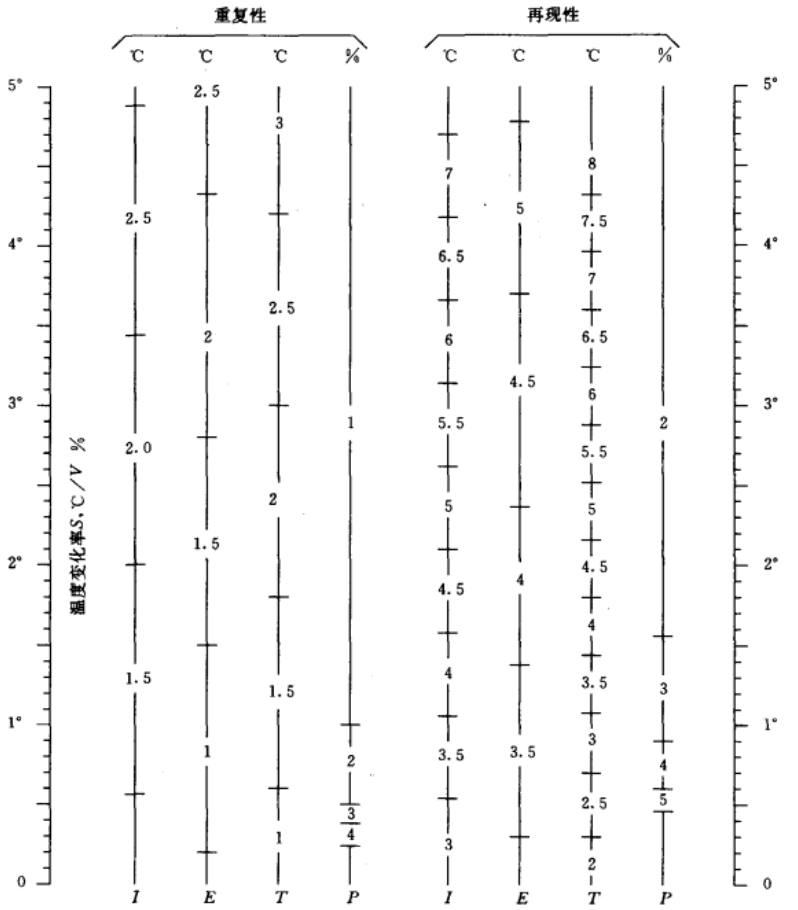
注：$r_2=0.673S+1.131$ ……(11)

$R_2=1.998S+2.617$ ……(12)

图 3　1 组(自动)：重复性，r_2 和再现性，R_2

11.1.3　2 组、3 组和 4 组：同一操作者，重复测定的两个结果之差不应大于图 4(手工)或表 9(手工)和表 10(自动)中所示的数值。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



I—初馏点，℃；*E*—终馏点或干点，℃；*T*—在规定回收百分数(%)时的温度计读数，℃；
P—在规定温度计读数(℃)时的回收百分数，%

图 4　2 组、3 组和 4 组(手工)精密度

表 9　2 组、3 组和 4 组(手工)的重复性和再现性[1)]　　℃

回收点	重复性	再现性
初馏点	$(S+3.13)/2.92$	$(S+2.84)/1.04$
5%～95%	$(S+2.46)/2.44$	$(S+1.39)/0.76$
终馏点	$(S+1.82)/2.66$	$(S+6.95)/2.24$

采用说明：

1) 参照 ISO/CD 3405 增加了表 9。经验算，与图 4 结果基本一致。如有争议，以图 4 结果为准。

表 9(完)　　℃

回收点	重复性	再现性
注 1　对规定的温度计读数对应的回收百分数的重复性，可按下式计算： $r(V\%) = 1.93(1 - \log S)$　　(13) 2　对规定的温度计读数对应的回收百分数的再现性，可按下式计算： $R(V\%) = 3.81(1 - \log S)$　　(14) 3　对初馏点，5%～95%和终馏点的温度计算结果，修约到 0.5℃；对式(13)和(14)回收百分数的计算结果，修约到整数。 4　S 是按 11.4 计算的温度变化率(平均斜率)，单位为℃/V%		

表 10　2 组、3 组和 4 组(自动)的重复性和再现性　　℃

回收点	重复性	再现性
初馏点	3.5	8.5
5%	1.1+1.08S	2.0+2.53S
10%	1.2+1.42S	3.0+2.64S
20%～70%	1.2+1.42S	2.9+3.97S
80%	1.2+1.42S	3.0+2.64S
90%，95%	1.1+1.08S	2.0+2.53S
终馏点	3.5	10.5
注：S 是按 11.4 计算的温度变化率(平均斜率)，单位为℃/V%		

11.2　再现性

11.2.1　0 组：目前尚未确定再现性。

11.2.2　1 组：不同操作者测定的两个结果之差应不大于表 7(手工)和表 8(自动)中所示的数值。

11.2.3　2 组、3 组和 4 组：不同操作者测定的两个结果之差应不大于图 4(手工)或表 9(手工)和表 10(自动)中所示的数值。

11.3　确定重复性和再现性的总结见附录 D。

11.4　为了便于使用表和图，假设在 10%和 90%点之间的任何点每回收百分数或回收体积的温度变化率与该点上或下等距离的两数据点之间的平均变化率是相同的。从该点与其他数据点的间距，在任何情况下不能大于 10%回收百分数或回收体积，而如果该点是 5%点，则不能大于 5%。2 组、3 组和 4 组(自动)温度变化率的典型值的精密度值规定在表 11 中。

11.4.1　下述公式可用作指导计算温度变化率 S(℃/V%)。如果在 95%之前蒸馏终馏点出现，则对所用的公式必须进行适当的修改。

11.4.2　对 1 组手工法和所有组自动法，初馏点、终馏点或干点都不要求温度变化率 S(℃/V%)。

11.4.3　对 2 组、3 组和 4 组手工法使用图 4 和表 9 时，温度变化率[℃/V%(回收)]应该从初馏点、终馏点或干点的最接近的读数和相应的初馏点、终馏点或干点来计算。对初馏点来讲，其最接近的读数为 5%。对终馏点或干点来讲，其最接近的读数为 90%或 95%。

11.4.4　5%回收百分数的温度变化率 S(℃/V%)按式(15)计算：

$$S = 0.1(T_{10} - T_I) \qquad \cdots\cdots(15)$$

11.4.5　10%～80%回收百分数的温度变化率 S(℃/V%)按式(16)计算：

$$S = 0.05(T_{(V+10)} - T_{(V-10)}) \qquad \cdots\cdots(16)$$

11.4.6　90%回收百分数的温度变化率 S(℃/V%)按式(17)计算：

$$S = 0.1(T_{90} - T_{80}) \qquad \cdots\cdots(17)$$

11.4.7　95%回收百分数的温度变化率 S(℃/V%)按式(18)计算：

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$S = 0.2(T_{95} - T_{90}) \quad \cdots\cdots(18)$$

式中：T——用脚注表示在该回收百分数时的温度，℃；

脚标：V——回收百分数的体积；

$V-10$——比该回收百分数的体积小10%；

$V+10$——比该回收百分数的体积大10%；

I——初馏点；

5，10，80，90，95——表示相应的回收百分数。

表11 2组、3组和4组(自动)温度变化率典型值的精密度值

回收点	温度变化率 S，℃/V%	重复性，℃	再现性，℃
20%～70%	0.5	1.5	4.5
	1.0	2.5	6.5
	1.5	3.0	8.5
	2.0	4.0	10.5
	2.5	4.5	12.5
10%和80%	0.5	1.5	4.0
	1.0	2.5	5.5
	1.5	3.0	7.0
	2.0	4.0	8.0
	2.5	4.5	9.5
5%、90%和95%	1.0	2.0	4.5
	2.0	3.0	7.0
	3.0	4.0	9.5
	4.0	5.0	12.0
初馏点	…	3.5	8.5
终馏点	…	3.5	10.5

11.5 偏差

11.5.1 绝对偏差：由于使用了为模拟本标准中的蒸馏温度而设计的全浸温度计或温度测量元件系统，因此，本标准中的蒸馏温度比真实的温度稍低些。目前尚未确定绝对偏差的数值。

11.5.2 相对偏差：由本标准得到的蒸馏性能的经验结果与实沸点蒸馏所测得的蒸馏曲线之间存在一个偏差。目前尚未确定两个方法之间的相对偏差的数值。

11.5.3 1组、2组、3组和4组：手工与自动蒸馏结果比较的概述见附录E。

附 录 A
（标准的附录）
蒸馏仪器的规格

仪器的总装图如图 A3 和图 A4 所示。

A1 蒸馏烧瓶

用耐热玻璃制造，其尺寸见图 A1 和图 A2。

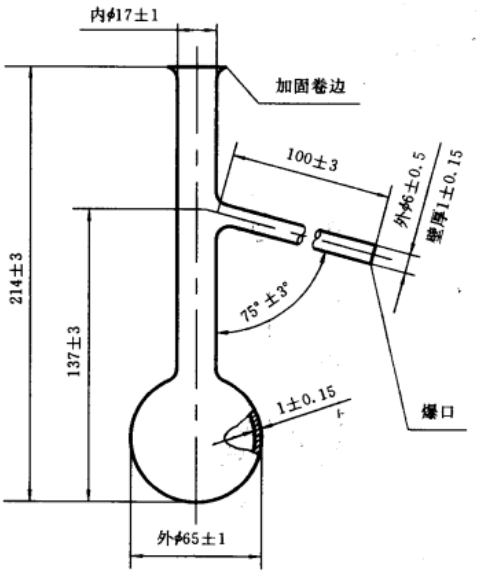


图 A1 100 mL 蒸馏烧瓶

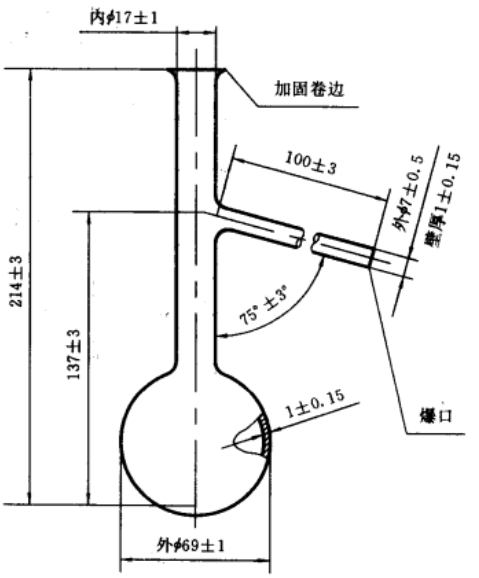


图 A2 125 mL 蒸馏烧瓶

A2 冷凝器和冷浴

典型的冷凝器和冷浴的型式如图 A3 和图 A4 所示。如其他型式仪器能满足本标准第 11 章规定的精密度要求，则也可使用。

A2.1 冷凝管应为无缝铜管制成，长为 560 mm，外径为 14 mm，壁厚为 0.8 mm～0.9 mm。

A2.2 冷凝器内的铜管长约为 390 mm，全浸在冷却介质中。在冷浴外的部分，上端约为 50 mm，下端约为 114 mm，上端伸出部分与垂直方向成 75°角。在冷浴内的铜管可以是直管式也可以是弯成连续平滑的曲管。每毫米冷凝弯曲管的平均梯度为 0.26 mm（相当于正弦 15°角）。浸入部分的每毫米梯度应不小于 0.24 mm，也不应大于 0.28 mm。下端伸出部分稍偏后向下弯曲，其长为 76 mm，使管的末端能与在位的量筒在接受馏出液时与玻璃量筒顶部 25 mm～32 mm 处相接触。冷凝管下端应切成锐角，使顶端能与量筒壁相接触。

A2.3 冷浴的体积至少应容纳 5.5 L 冷却介质。冷凝管的中心线在入口处应该离冷浴顶部至少32 mm，出口处应该离冷浴底部至少19 mm。

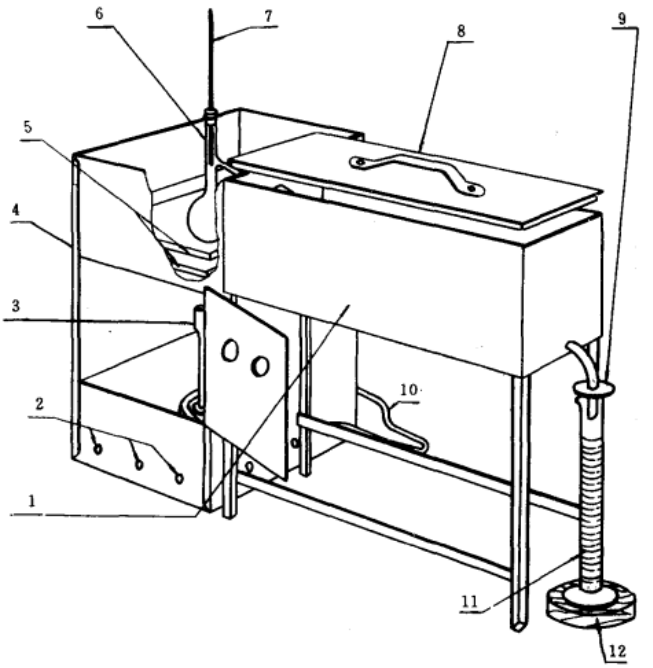
A2.4 除邻近于进口处和出口处点外，冷凝管与冷浴壁的间距至少为 13 mm。

A3 蒸馏烧瓶用的金属罩或围屏

A3.1 第一种型式金属罩（见图 A3）是用厚为 0.8 mm 金属制成。罩的高为 480 mm，长为 280 mm，宽

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

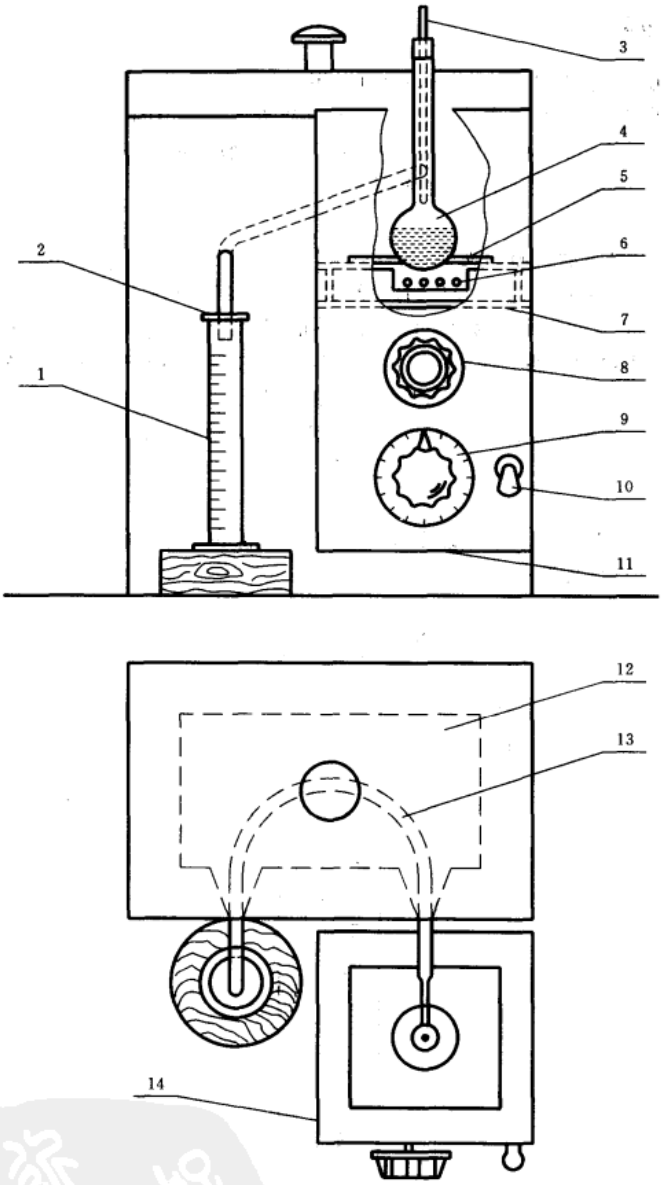
为 200 mm。在罩的一个窄面上有一个门。在两个窄面上等位地各开有两个 25 mm 的孔。罩的另一面开有一个通蒸馏烧瓶支管的窄条。这四个孔的中心线应该离罩顶 215 mm。在四个面的每个面上都有三个孔径为 13 mm 的小孔，孔的中心离罩底部为 25 mm。



1—冷浴；2—通风孔；3—喷灯；4—金属罩；5—石棉板；6—蒸馏烧瓶；7—温度计；
8—冷浴盖；9—吸水纸；10—煤气管线；11—量筒；12—底座

图 A3　采用喷灯的仪器总装图

A3.2　第二种型式金属罩(见图 A4)是用厚为 0.8 mm 金属制成。罩的高为 440 mm，长为 200 mm，宽为 200 mm。罩前方的一面有一个窗。罩的开口端离装置基底约 50 mm。罩后方的一面有通蒸馏烧瓶支管的椭圆形孔。用于调节蒸馏烧瓶支板(石棉板)的旋钮应该位于罩的正面。如用电炉加热(图 A4)，则应该使用带有指示盘的连续式的热控装置。加热器和热控装置都应置于罩的下部，在蒸馏烧瓶支板以上的罩的其他部件安装应该与使用气体加热器的装置相同，只是可以不用罩的下部，加热器、控制装置以及上部罩均可用任何方便的形式予以支撑。



1—量筒；2—吸水纸；3—温度计；4—蒸馏烧瓶；5—石棉板；6—电加热元件；
7—蒸馏烧瓶支架平台；8—蒸馏烧瓶调节旋钮；9—热量调节盘；10—开关；
11—无底罩；12—冷凝器；13—冷凝管；14—金属罩

图 A4　采用电加热器的仪器总装图

A4　加热器

A4.1　气体加热器(见图 A3)，能燃烧气体提供足够的热量，使被测试样按规定速度进行蒸馏。为了更好地控制加热，可采用一个灵敏的调节阀和气体压力控制器。

A4.2　电加热器(见图 A4)，0 W～1 000 W 可调节的电加热器能满足要求。用于代替气体加热器，只要能使被测试样按规定速度进行蒸馏。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

A5 蒸馏烧瓶支架及支板

A5.1 第一种型式，用于气体加热器(见图 A3)。可以用一般实验室用的直径为 100 mm 的环形支架，或比此直径大一些的环形支架，支在罩内的支架上，或支在罩外的可调节的平台上。

A5.1.1 两块厚为 3 mm～6 mm 的陶瓷或硬石棉板应该放在所采用的环形支架或平台上。直接放在环形支架或平台上的第一块支板应该有一个直径为 76 mm～100 mm 的中心孔，其外缘尺寸应该稍小于罩的内缘。

A5.1.2 第二块用于支放蒸馏烧瓶的支板，其外缘尺寸应该稍小于第一块支板，其中心有一个直径为 32 mm 或 38 mm 或 50 mm 的孔。在中心孔的边缘，支板的厚度应该为 3 mm～6 mm。这块蒸馏烧瓶支板可根据蒸馏烧瓶放置的方向而稍作移动，并应该使蒸馏烧瓶只能通过支板孔被直接加热。

A5.2 第二种型式，用于电加热器(见图 A4)。电加热器的上面有一块中心孔直径为 32 mm 或 38 mm 或 50 mm 的陶瓷或硬石棉板。在中心孔的边缘，支板的厚度应该为 3 mm～6 mm。加热装置和其上面的支板应该可以移动，以便在放置蒸馏烧瓶后，使其只能通过支板孔被直接加热。

A6 量筒

容积为 100 mL，分度为 1 mL，量筒底部型式不作规定，但在置于倾斜 15°角的台面上时，应该不倾倒。量筒的详细结构和公差见图 A5。

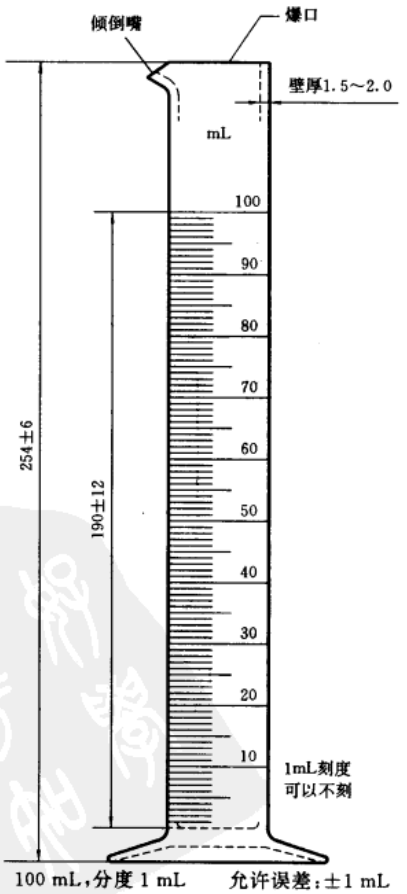


图 A5 量筒

对自动仪器，仪器的液面跟踪器或记录机构应该对±1 mL 精度有 0.1 mL 的分辨力。装置的校准应该定期地按生产厂的说明书进一步证实。典型的校准步骤包括分别地检验装有 5 mL 和 100 mL 物质的接受器的输出。

A7 量筒的冷却浴

任何高型透明的玻璃或塑料烧杯，只要其高度能将量筒浸入冷却液中至 100 mL 刻线处即可。也可以采用将整个量筒由空气循环流动的小室围住的办法。

A8 温度计

符合附录 B 要求。

A9 塞子

软木塞或硅酮橡胶塞。

附 录 B
（标准的附录）
温 度 计 规 格

B1 水银玻璃温度计：棒状。符合表 B1 要求。

表 B1 温度计规格

项 目	低温范围	高温范围
测量范围	−2℃～300℃	−2℃～400℃[1)]
最小分度值	1℃	1℃
浸入型式	全浸	全浸
总长度	381 mm～391 mm	381 mm～391 mm
棒径	6 mm～7 mm	6 mm～7 mm
感温泡长度	10 mm～15 mm	10 mm～15 mm
感温泡直径	5 mm～6 mm	5 mm～6 mm
感温泡底至 0℃刻线的距离	100 mm～110 mm	25 mm～45 mm
感温泡底至 300℃刻线的距离	333 mm～354 mm	—
感温泡底至 400℃刻线的距离	—	333 mm～354 mm
中线刻度间隔	5℃	5℃
数字刻度间隔	10℃	10℃
刻度允许误差	0.5℃，直至 300℃	1.0℃，直至 370℃
刻线最大宽度	0.23 mm	0.23 mm
安全泡允许加热的最高温度	350℃	不超过最高温度读数
示值稳定性	2)	2)

1) 温度计在指示温度 371℃以上使用后，不经零位校正，就不应再次使用。

2) 示值稳定性检验方法：

a. 在上限温度处理 30 min 后，取出自然冷却至室温，测定零位。

b. 在上限温度处理 24 h 后，取出自然冷却至室温，测定零位。

c. 在上限温度处理 30 min 后，然后关闭恒温槽的加热电源，使温度计在介质中缓慢地冷却至接近室温后取出，测定零位。由 b 中测得的零位，减去 a 中测得的零位即为零位上升值。由 b 中测得的零位，减去 c 中测得的零位即为零位低降值。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 C
（提示的附录）
报告数据的计算举例

C1 修正到 101.3 kPa(760 mmHg)压力的温度计读数，见表 C1。

表 C1

大气压力	观 察 的 98.6 kPa(740 mmHg)	修正后的 101.3 kPa(760 mmHg)
初馏点，℃	25.5	26.0
回收 5%，℃	33.0	33.5
回收 10%，℃	39.0	40.0
回收 15%，℃	45.5	46.5
回收 20%，℃	54.0	55.0
回收 30%，℃	74.0	75.0
回收 40%，℃	93.0	94.0
回收 50%，℃	108.0	109.0
回收 60%，℃	123.0	124.0
回收 70%，℃	142.5	143.5
回收 80%，℃	167.0	168.0
回收 85%，℃	180.5	181.5
回收 90%，℃	200.0	201.0
回收 95%，℃	…	…
终馏点，℃	215.0	216.0
最大回收百分数，%	94.2	95.3
残留，%	1.1	1.1
损失，%	4.7	3.6

C1.1 修正到 101.3 kPa 的温度计读数修正值 C(℃)(见 10.3)按式(C1)计算：

$$C = 0.000\,9(101.3 - 98.6)(273 + t_c) \quad \cdots\cdots (C1)$$

C1.2 修正到 101.3 kPa 的损失 L_c(%)(见 10.5)按式(C2)计算：

$$L_c = (0.750 \times 4.7) + 0.125 = 3.6 \quad \cdots\cdots (C2)$$

C1.3 修正到 101.3 kPa 的最大回收百分数 R_c(%)(见 10.5.2)按式(C3)计算：

$$R_c = 94.2 + (4.7 - 3.6) = 95.3 \quad \cdots\cdots (C3)$$

C2 在规定蒸发百分数时的温度计读数

C2.1 在 10%蒸发百分数(5.3%回收百分数)时的温度计读数 T_{10E}(℃)(见 10.8.1)按(C4)计算：

$$T_{10E} = 33.5 + [(40.0 - 33.5)(5.3 - 5)/(10 - 5)]$$
$$= 33.9 \quad \cdots\cdots (C4)$$

C2.2 在 50%蒸发百分数(45.3%回收百分数)时的温度计读数 T_{50E}(℃)(见 10.8.1)按式(C5)计算：

$$T_{50E} = 94.0 + [(109.0 - 94.0)(45.3 - 40)/(50 - 40)]$$
$$= 102.0 \quad \cdots\cdots (C5)$$

C2.3 在90%蒸发百分数(85.3%回收百分数)时的温度计读数 T_{90E}(℃)(见10.8.1)按式(C6)计算：

$$T_{90E}=181.5+[(201.0-181.5)(85.3-85)/(90-85)]$$
$$=182.7 \quad \cdots\cdots(C6)$$

C2.4 在90%蒸发百分数(85.3%回收百分数)不修正到101.3 kPa压力时的温度计读数 T'_{90E}(℃)(见10.8.1)按式(C7)计算：

$$T'_{90E}=180.5+[(200.0-180.5)(85.3-85)/(90-85)]$$
$$=181.7 \quad \cdots\cdots(C7)$$

C3 精密度计算实例

C3.1 实测某汽油蒸馏数据(手工)修正到101.3 kPa的温度计读数，见表C2。

表C2

蒸馏结果	实验室1			实验室2
	第一次	第二次	平均值	
初馏点，℃	36.0	37.0	36.5	38.5
回收5%，℃	44.5	46.5	45.5	48.0
回收10%，℃	53.5	54.5	54.0	56.0
回收15%，℃	62.0	63.0	62.5	64.0
回收20%，℃	65.0	66.0	65.5	67.5
回收30%，℃	76.5	77.5	77.0	78.0
回收40%，℃	89.0	90.0	89.5	91.0
回收50%，℃	101.0	102.0	101.5	102.0
回收60%，℃	115.0	115.0	115.0	116.0
回收70%，℃	131.0	131.0	131.0	132.0
回收80%，℃	148.5	149.5	149.0	150.0
回收85%，℃	163.0	164.0	163.5	164.5
回收90%，℃	170.5	171.5	171.0	172.0
回收95%，℃	186.0	187.0	186.5	188.0
终馏点，℃	208.0	210.0	209.0	211.0
最大回收百分数，%	97.5	97.5	97.5	97.5
残留，%	1.0	1.0	1.0	1.0
损失，%	1.5	1.5	1.5	1.5

C3.2 计算回收5%对应温度的精密度

C3.2.1 计算回收5%温度变化率

对重复测定的初馏点温度分别是36.0℃和37.0℃，回收10%温度分别是53.5℃和54.5℃，则温度变化率 S(℃/V%)按式(15)计算：

$$S=0.1(T_{10}-T_I)$$
$$=0.1\left[\frac{(53.5+54.5)}{2}-\frac{(36.0+37.0)}{2}\right]=1.75$$

对再现测定的初馏点温度分别是36.5℃和38.5℃，回收10%温度分别是54.0℃和56.0℃，则温度变化率 S(℃/V%)按式(15)计算：

$$S=0.1(T_{10}-T_I)$$
$$=0.1\left[\frac{(54.0+56.0)}{2}-\frac{(36.5+38.5)}{2}\right]=1.75$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

C3.2.2 计算精密度

查本标准图2或式(9)或式(10)，由温度变化率1.75得$r_1=2.7$，$R_1=5.0$。再查表7得：

$r=r_1+0.66$

$=2.7+0.66=3.36\approx3.5$℃

$R=R_1+1.11$

$=5.0+1.11=6.11\approx6.0$℃

实测回收5%温度，对重复测定的两个结果分别是44.5℃和46.5℃，其差值为2.0℃，小于3.5℃，符合精密度要求；对再现测定的两个结果分别是45.5℃和48.0℃，其差值为2.5℃，小于6.0℃，也符合精密度要求。

C3.3 计算回收50%对应温度的精密度

C3.3.1 计算回收50%温度变化率

对重复测定的回收40%温度分别是89.0℃和90.0℃，回收60%温度分别是115.0℃和115.0℃，则温度变化率S(℃/V%)按式(16)计算：

$$S=0.05(T_{(V+10)}-T_{(V-10)})$$

$$=0.05\left[\frac{(115.0+115.0)}{2}-\frac{(89.0+90.0)}{2}\right]=1.28$$

对再现测定的回收40%温度分别是89.5℃和91.0℃，回收60%温度分别是115.0℃和116.0℃，则温度变化率S(℃/V%)按式(16)计算：

$$S=0.05(T_{(V+10)}-T_{(V-10)})$$

$$=0.05\left[\frac{(115.0+116.0)}{2}-\frac{(89.5+91.0)}{2}\right]=1.26$$

C3.3.2 计算精密度

查本标准图2或式(9)或式(10)，由温度变化率1.28得$r_1=2.3$；由温度变化率1.26得$R_1=4.2$。再查表7得：

$r=r_1=2.3\approx2.5$℃

$R=R_1=4.2\approx4.0$℃

实测回收50%温度，对重复测定的两个结果分别是101.0℃和102.0℃，其差值为1.0℃，小于2.5℃，符合精密度要求；对再现测定的两个结果分别是101.5℃和102.0℃，其差值为0.5℃，小于4.0℃，也符合精密度要求。

C3.4 计算回收90%对应温度的精密度

C3.4.1 计算回收90%温度变化率

对重复测定的回收80%温度分别是148.5℃和149.5℃，回收90%温度分别是170.5℃和171.5℃，则温度变化率S(℃/V%)按式(17)计算：

$$S=0.1(T_{90}-T_{80})$$

$$=0.1\left[\frac{(170.5+171.5)}{2}-\frac{(148.5+149.5)}{2}\right]=2.2$$

对再现测定的回收80%温度分别是149.0℃和150.0℃，回收90%温度分别是171.0℃和172.0℃，则温度变化率S(℃/V%)按式(17)计算：

$$S=0.1(T_{90}-T_{80})$$

$$=0.1\left[\frac{(171.0+172.0)}{2}-\frac{(149.0+150.0)}{2}\right]=2.2$$

C3.4.2 计算精密度

查本标准图2或式(9)或式(10)，由温度变化率2.2得$r_1=3.1$，$R_1=5.8$。再查表7得：

$r=r_1=3.1\approx3.0$℃

$R=R_1-1.22=5.8-1.22=4.58\approx4.5$℃

实测回收 90%温度，对重复测定的两个结果分别是 170.5℃和 171.5℃，其差值为 1.0℃，小于 3.0℃，符合精密度要求；对再现测定的两个结果分别是 171.0℃和 172.0℃，其差值为 1.0℃，小于 4.5℃，也符合精密度要求。

C3.5 2 组、3 组和 4 组(手工)精密度计算

喷气燃料、煤油和柴油等使用图 4 或表 9 计算。温度变化率计算与 C3.2.1、C3.3.1 和 C3.4.1 一样。查图 4 时，是在两边找温度变化率的点，此两点连一条水平线。这水平线与所要求的初馏点或终馏点或回收百分数时的温度计读数等线相交，其交点就是重复性(r)或再现性(R)的数值。

附 录 D
(提示的附录)
确定重复性和再现性的总结

表 D1

组	蒸馏方法	使用的条文、表和图
0	手工或自动	11.1.1 和 11.2.1
1	手工	表 7 和图 2
1	自动	表 8 和图 3
2,3,4	手工	图 4 或表 9
2,3,4	自动	表 10 或表 11

附 录 E
(提示的附录)
手工与自动蒸馏结果比较的概述

表 E1、表 E2 和表 E3 中，全部温度计读数都校正到 101.3 kPa(760 mmHg)。

表 E1 ℃

汽油：由二十六个实验室和十四个样品得出														
样品	初馏点	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	终馏点	样品
1	+1.1	+1.9	+2.2	+1.6	+1.4	+0.7	+0.8	+0.7	+0.7	+0.1	+0.4	+0.7	−0.4	1
2	(+0.9)**	(0.0)**	+0.8	+0.5	+0.4	+0.6	+0.2	+0.1	+0.1	+0.4	(+4.7)**	(+1.3)**	(−1.2)**	2
3	+0.7	+1.4	+1.6	+1.0	+0.8	+0.6	+0.3	+0.1	+0.2	+0.9	+0.5	+0.1	−0.8	3
4	+0.3	+0.6	+0.8	+0.8	+0.3	+0.7	+0.6	+0.8	+1.1	+1.2	+0.8	+0.5	−0.9	4
5	+0.5	+1.3	+1.3	+1.3	+1.2	+1.0	+0.9	+0.6	+0.8	+1.0	+0.4	+0.4	−0.9	5
6	+1.2	+1.2	+1.6	+1.2	+1.2	+1.1	+0.8	+1.1	+1.2	+0.2	−0.1	+0.2	−0.3	6
7	+0.3	+0.8	+0.8	+0.7	+0.8	+0.8	+1.0	+1.5	+1.6	+1.6	+1.5	+1.7	−0.7	7
8	+0.3	+0.5	+0.7	+0.6	+0.7	+1.2	+1.2	+1.1	+1.3	+1.9	+1.1	+1.2	−0.8	8
9	+1.7	+2.0	+1.8	+1.5	+1.5	+1.5	+1.2	+0.9	+1.3	+0.6	−0.4	+0.4	−1.2	9
10	+1.5	+1.5	+1.2	+0.7	+0.4	+0.6	+0.9	+1.0	+1.4	+1.9	+0.9	+0.1	−2.1	10
11	+0.9	+1.1	+1.2	+0.8	+0.7	+0.6	+1.1	+1.0	+0.4	+0.5	−0.4	+0.1	−0.8	11
12	+1.0	(+2.4)**	+2.3	+1.2	+1.2	+1.2	+1.2	+0.9	+1.1	+0.2	−0.7	(−0.8)**	−0.9	12

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 E1(完)

℃

汽油:由二十六个实验室和十四个样品得出														
样品	初馏点	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	终馏点	样品
13*	+0.3	+0.3	+0.4	+0.3	+0.2	+0.9	+1.4	+1.0	+0.1	+1.1	+1.2	+1.0	−1.2	13*
14*	+0.5	+0.4	+0.7	+0.5	+0.8	+1.1	+1.7	+1.7	+1.0	+0.8	+0.3	+0.0	−0.8	14*

注:本表数据基于美国试验与材料协会(ASTM)与英国石油学会(IP)的数值的平均值。

* 含氧化物汽油。

** ( )点不包括在精密度分析内。

表 E2

℃

煤油:手工蒸馏数值是由四个实验室、八次试验得出;自动蒸馏数值是由三个实验室、六次试验得出										
	初馏点		10%		50%		90%		终馏点	
最大	176.5	174.5	193.5	193.0	215.5	215.5	248.0	248.5	268.0	268.5
最小	171.5	172.0	191.0	190.5	213.5	214.0	245.5	246.5	264.0	265.0
平均	174.5	173.5	191.5	191.5	214.5	214.5	246.0	247.0	265.5	266.5

注:每栏左边的数字是手工得出的,右边的数字是自动仪器得出的。

表 E3

℃

柴油:手工蒸馏和自动蒸馏数值均由五个实验室、十次试验得出										
	初馏点		10%		50%		90%		终馏点	
最大	190.5	189.0	215.0	218.0	268.5	269.0	322.0	323.0	341.5	343.0
最小	179.5	179.5	208.5	208.5	264.0	264.0	318.0	316.0	337.0	338.5
平均	185.5	184.4	213.0	214.0	266.0	266.0	319.5	318.5	340.0	340.5

注:每栏左边的数字是手工得出的,右边的数字是自动仪器得出的。

附 录 F

(提示的附录)

在规定的温度计读数时回收或蒸发体积百分数的重复性和再现性的计算

F1 某些规格要求报告在规定温度下的回收或蒸发体积百分数。在实验室之间的计划中,对0组或1组在规定温度下的回收或蒸发体积百分数精密度的统计试验未直接进行测定。下述步骤给出的假设是在规定温度下的回收或蒸发体积百分数的精密度等于在该点时温度测量的精密度除以对回收或蒸发体积百分数的温度变化率。在高斜率值时,此估算值变得不太正确。

F2 按11.4,用较高于或较低于上述规定温度值计算温度变化率 S(℃/V%)。

F3 按F2得到的 S 值和表D1所指定的相应的表或图计算温度的重复性[r_1(或 r_2)]或再现性[R_1(或 R_2)]或两者。

F4 在规定温度下回收或蒸发体积百分数的重复性(r_{vol}%)或再现性(R_{vol}%)或两者,按式(F1)或(F2)得到:

$$r_{vol}\% = r_1/S \qquad \cdots\cdots(F1)$$

$$R_{vol}\% = R_1/S \qquad \cdots\cdots(F2)$$

式中：r_1——在规定温度下温度的重复性，℃；

R_1——在规定温度下温度的再现性，℃；

S——温度变化率，℃/V%(回收或蒸发)。

F5 举例计算

第1组样品手工法蒸馏的蒸馏数据列于表F1。

表F1 第1组样品手工法蒸馏的蒸馏数据

回收蒸馏点，mL	温度，℃	在93.3℃时回收体积，mL
		18.0
10	84	
20	94	
30	103	
40	112	
蒸发蒸馏点，mL	温度，℃	在93.3℃时蒸发体积，mL
		18.4
10	83	
20	94	
30	103	
40	111	

F5.1 对第1组样品，按表F1中每个所示的蒸馏特性，为了得到在93.3℃时蒸发体积的r_{vol}%，可按11.4.5中式(16)计算。

$$S = 0.05(T_{(V+10)} - T_{(V-10)})$$
$$= 0.05(T_{30} - T_{10})$$
$$= 0.05(103 - 83)$$
$$= 0.05(20)$$
$$= 1.0$$

F5.2 从图2得到：

$$r_1 = 0.864S + 1.214$$
$$= 0.864(1.0) + 1.214$$
$$= 2.078$$

F5.3 从F4得到：

$$r_{vol}\% = r_1/S$$
$$= 2.078/1.0$$
$$= 2.1$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 661.7
:543.275

GB 7531—87

有机化工产品灰分的测定

Determination of ash for organic chemical products

本标准参照采用国际标准 ISO 6353/1—1982《化学分析用试剂——第1部分：通用试验方法》。

1 适用范围

本标准规定了有机化工产品直接测定灰分的通用方法。

2 原理

试样经炭化、高温灼烧，使炭还原成灰，称量。

3 仪器

3.1 分析天平：感量为0.0001g。

3.2 高温炉：可控制温度650～850 ± 25℃。

3.3 坩埚：容积50～100 ml的瓷坩埚、石英坩埚、铂坩埚均可。

3.4 干燥器：内装变色硅胶或无水氯化钙。

3.5 坩埚钳。

3.6 电炉：1000W可调节。

4 试剂

4.1 无水氯化钙（HGB 3208—60）。

4.2 变色硅胶。

4.3 硝酸（GB 626—78）。

5 测定步骤

5.1 用1∶1盐酸溶液浸泡瓷坩埚24h；浸泡石英坩埚、铂坩埚2 h，然后洗净，烘干。

5.2 将已经处理过的坩埚放在高温炉中，在选定的试验温度下灼烧适当时间，取出坩埚，在空气中冷却1～3 min，然后移入干燥器中冷却至室温（约45min），称量（称准至0.0002g）。重复上述试验至恒重，即两次称量结果之差不大于0.3 mg。

5.3 每个测定试样的称样质量，应以能获得5～30mg残渣为依据。对于灰分含量低的产品，由于称样质量大，可采取分次加样的方法，直到全部试样炭化或挥发完全为止。

5.4 用已经恒重的坩埚（5.2）称取规定的试样，放在电炉上缓慢加热，直到试样全部炭化或挥发；如是升华性质的试样，应采用缓慢燃烧至炭化。最后将坩埚移入高温炉中，以下按（5.2）操作。

5.5 较难灼烧的试样，可在炭化后的坩埚中加入0.5～1.0 mg硝酸溶液（4.3），使炭化物湿润，在电炉上加热，以排除硝酸，然后移入高温炉中，以下按（5.2）操作。

注：在同一试验中，必须使用同一个干燥器，放入相同数量的坩埚，严格控制在空气中和在干燥器中的冷却时间。

国家标准局1987-03-26批准　　1987-12-01实施

5.6 灼烧温度应根据不同产品从下列温度中选择：650 ±25℃、750 ±25℃、850 ±25℃。

4 结果表示

灰分含量（X）按下式计算：

$$X(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

式中：m_1——坩埚加灰分质量，g；

m_2——坩埚质量，g；

m——试样质量，g。

平行测定结果的相对平均偏差不得超过表中规定的数值。

灰分含量，%	平均偏差，%
0.1以下	20
0.1～2.0	10

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出，由化学工业部北京化工研究院归口。

本标准由锦西化工总厂负责起草。

本标准主要起草人高风林、阎桂云。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

GB/T 7533—93

有机化工产品结晶点的测定方法

代替 GB 7533—87

Determination for crystallizing point of organic chemical products for industrical use

本标准参照采用国际标准 ISO 1392—1977《结晶点测定——通用方法》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了有机化工产品结晶点的测定方法。

本标准适用于结晶点在－10～150℃范围的有机化工产品。

2 方法提要

液体或熔化的有机化工产品在常压下降温，从液相到结晶的相变过程中，由于释放出潜热，观察到保持的恒定阶段的最高温度为结晶点。

3 试剂

本标准所用试剂，在没有注明其他要求时，均使用分析纯试剂。

3.1 干燥剂

3.1.1 无水硫酸钙。

3.1.2 无水氯化钙。

3.1.3 氢氧化钠。

3.1.4 5A 分子筛，使用前需经高温 500±50℃活化 2 h。

3.2 传热介质

3.2.1 碎冰和食盐的混合物，适用于作－10～0℃范围内的冷却介质。

3.2.2 碎冰和水的混合物或水，适用于作 0℃至室温范围内的冷却介质。

3.2.3 甘油：适用于室温至 150℃范围内的冷却或加热介质。

4 仪器

一般实验室仪器及

4.1 主温度计：玻璃棒状水银温度计，分刻度 0.1℃。水银球与中间泡距离不得大于 5 mm，全浸式并经过校正。

4.2 辅助温度计：玻璃棒状水银温度计，范围 0～100℃，分刻度 1℃。

4.3 结晶管：玻璃制，外径 25 mm，壁厚 2 mm，长 150 mm。

4.4 保护管：玻璃制，内径 28 mm 或 38 mm，壁厚 2 mm，长 120 mm。

4.5 秒表。

4.6 搅拌器：玻璃棒（直径 3 mm），或不锈钢丝制（直径 1～3 mm），长 160 mm 以上，绕成与轴成直角的环，直径约为 20 mm。见图 1。

国家技术监督局 1993-12-30 批准　　1994-10-01 实施

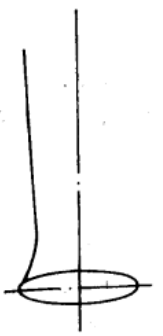


图 1 搅拌器

4.7 加热浴：400 mL 或 500 mL 烧杯。

4.8 冷却浴：

4.8.1 400 mL 或 500 mL 烧杯。

4.8.2 杜瓦瓶：玻璃制，内壁镀银，容积 500～600 mL。

4.9 石棉板盖：硬质石棉板，厚 5～7 mm。

5 仪器的安装

5.1 加热浴：填充加热用介质。

5.2 冷却浴：填充冷却用介质。

5.3 杜瓦瓶：填充冷却用介质，装在适合的座上。

5.4 辅助温度计的位置：附于主温度计上，使其水银球位于主温度计露出试样液面与结晶点温度之间距离的二分之一处。

5.5 主温度计的位置：用软木或橡胶塞子固定在结晶管口的中心处。水银球底部距结晶管底部 15 mm 以上。

5.6 搅拌器的位置：在主温度计旁的塞子上钻一孔，将搅拌器从孔中插入结晶管里，使之位于主温度计与结晶管壁之间，三者不得碰撞。

5.7 浴用温度计的位置：穿过石棉板盖上的孔，插入浴内的介质中，使水银球底部距浴底部 40 mm 处。

5.8 结晶管的位置：装入保护管里。

5.9 保护管的位置：固定在石棉板盖中心孔洞上，垂直于介质中。

6 试样的制备

液体试样，直接取样倾入结晶管里。

固体试样，装入广口瓶或玻璃管里，盖紧塞子，放入烘箱或加热浴中，控制温度高于结晶温度 10～15℃，使其全部熔化，摇匀，倾入结晶管里。

在室温下是小块、片、粉末等固体试样，混匀，倒入结晶管里，然后放在加热浴中的保护管中，控制加热浴温度高于结晶温度 10～15℃，使其全部熔化。

测定前需要干燥的试样，根据试样性质和含水量的多少，分别采用不同的干燥剂干燥，并按产品标准规定的方法进行干燥。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

将干燥剂加入已熔化了的试样里，干燥剂的量约为试样的二分之一，在与熔化试样相同的温度下干燥 15～20 min，同时应振摇或搅拌。将干燥后的上部液体试样倾入结晶管里。注意不要带入干燥剂。

7 分析步骤

测定时使用的结晶管、温度计、搅拌器必须洁净干燥。

液体试样结晶点的测定，使用杜瓦瓶作冷却浴的测定装置见图 2。

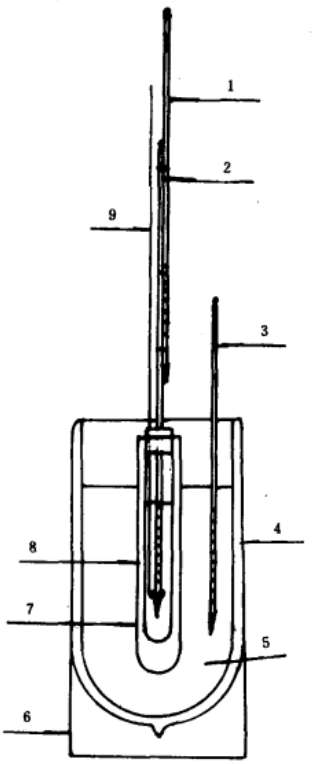


图 2 液体试样结晶点测定装置

1—辅助温度计；2—主温度计；3—浴温度计；4—杜瓦瓶；5—冷却介质；6—杜瓦瓶座；7—保护管；8—结晶管；9—搅拌器

固体试样结晶点的测定，使用烧杯作冷却浴的测定装置见图 3。

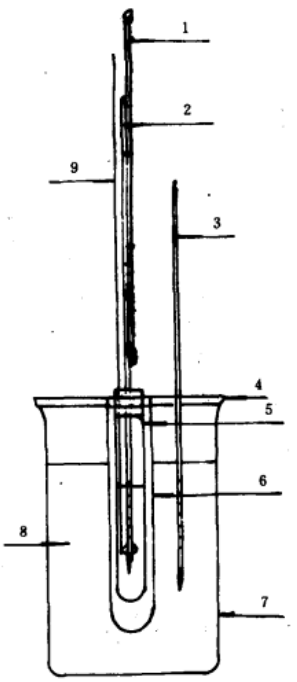


图 3　固体试样结晶点测定装置

1—辅助温度计；2—主温度计；3—浴温度计；4—石棉盖；5—结晶管；6—保护管；7—加热浴或冷却浴；8—加热或冷却介质；9—搅拌器

将按第 6 章制备的试样，倒入结晶管里，调节试样液面，高于主温度计中间泡上缘约 15 mm，试样填充高度约在 60 mm。将已经装好温度计、搅拌器的塞子塞在结晶管口处，使温度计水银球底部距离结晶管底部 15 mm，并处于垂直状态。控制结晶管内试样温度不超过结晶点 5℃，然后将结晶管插入保护管里，放入烧杯冷却浴或杜瓦瓶冷却浴中。控制冷却介质的温度低于结晶点 5～7℃。

当试样温度下降至高于结晶温度 3℃时，开动秒表，记录时间和温度，同时开始上下搅拌，上下移动 30 mm，搅拌速度 60 次/min 左右。搅拌器不得接触结晶管壁和温度计，开始温度每下降 0.5℃记录一次，接近结晶温度时，每下降 0.1℃记录一次。

测定有过冷现象的试样时，开始温度下降低于结晶温度，随后迅速自然回升，达到一定最高温度（此时停止搅拌），并在此温度停留一段时间（见图 4），然后温度又重新下降。此时最高温度即为结晶点。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

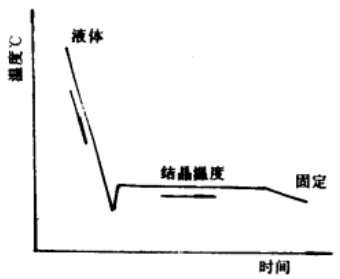


图 4　有过冷现象试样的冷却曲线

温度自然回升之前，最低温度不应比所测结晶点低 3℃。

测定无过冷现象的试样时，在温度下降过程中，某一段时间里温度处于恒定(此时应停止搅拌)不再升高，继而重新下降(见图 5)，此恒定温度即为结晶点。

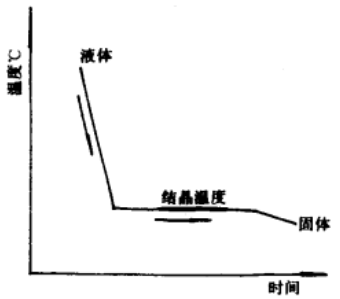


图 5　无过冷现象试样的冷却曲线

在测定过程中，当出现温度下降到比结晶点低 3℃，试样仍处于液态时，表示已经出现过冷现象，应用原样或重新取样进行测定。

8　分析结果的表述和计算

8.1　冷却曲线法：

在测定过程中记录的温度为纵坐标，时间为横坐标，绘制冷却曲线。曲线中水平线段所表示的温度为试样的结晶点。

8.2　观察法：

在测定过程中可不做温度、时间的记录，直接观察到保持的恒定阶段的最高温度为试样的结晶点。

8.3　当对测定结果发生争议时，以冷却曲线法为准。

8.4　分析结果的计算：

结晶点(t)按下式计算：

$$t = t_1 + \Delta t_1 + 0.000\ 16h(t_1 - t_2)$$

式中：　t_1 ——主温度计读数，视结晶点，℃；

Δt_1 ——主温度计的校正值，℃；

t_2 ——辅助温度计的读数，℃；

h ——主温度计露出试样液面的读数与视结晶点的读数差；

0.000 16——水银的视膨胀系数。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果之差不得大于 0.1℃。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化工部北京化工研究院归口。

本标准由北京化工研究院、锦西化工总厂负责起草。

本标准主要起草人胡玉芳、马秀生。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



ICS 71.080.01
G 15

中华人民共和国国家标准

GB/T 7534—2004
代替 GB/T 7534—1987

工业用挥发性有机液体　沸程的测定

**Volatile organic liquids for industrial use—
Determination of boiling range**

(ISO 4626:1980, Volatile organic liquids—Determination of boiling range of organic solvents used as raw materials, MOD)

2004-03-15 发布　　2004-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

本标准修改采用 ISO 4626:1980《挥发性有机液体　原料用有机溶剂沸程的测定》(英文版)。

本标准根据 ISO 4626:1980 重新起草。在附录 A 中列出了本标准章条编号与 ISO 4626:1980 章条编号对照一览表。

考虑到我国国情,本标准在采用 ISO 4626:1980 时做了一些修改。有关技术性差异已编入正文中并在它们所涉及的条款的页边空白处用垂直单线标识。在附录 B 中给出了本标准与 ISO 4626:1980 技术性差异及其原因的一览表以供参考。

本标准代替 GB/T 7534—1987《工业用挥发性有机液体　沸程的测定》。

本标准与 GB/T 7534—1987 相比主要变化如下:

——将标准适用的沸点范围由(50～200)℃修改为(30～300)℃(1987 年版的第一段,本版的第 1 章);

——增加 200 mL 蒸馏烧瓶规格(1987 年版的 3.1;本版的 5.1);

——调整了温度计的尺寸规格(1987 年版的 3.2;本版的 5.2);

——增加了使用电加热器的蒸馏装置图(见图 3);

——增加了安全及预防措施和引起过热的因素及操作注意事项(见第 6 章和第 9 章);

——调整了对冷却水温度的要求(1987 年版的第 4 章;本版的 7.4);

——增加了对试样温度的要求(见 7.4);

——对于回收总体积的要求由不小于 98 mL 修改为:对于非粘稠液体不应小于 97%(体积分数)和对于粘稠液体不应少于 95%(体积分数)(1987 年版的第 5 章;本版的 8.6);

——增加了沸点随压力变化校正值表中化合物的种类(见附录 C);

——给出了方法精密度(见 10.4)。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会(CSBTS/TC 63/SC 2)归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司北京化工研究院。

本标准主要起草人:郭燕玲、董蔚。

本标准于 1987 年 3 月首次发布。

工业用挥发性有机液体　沸程的测定

警告——本标准未提及同标准使用有关的所有安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。有关的安全和预防措施的说明见第6章。

1　范围

本标准规定了挥发性有机液体沸程的测定方法。

本标准适用于常压下沸点在(30～300)℃，并且在蒸馏过程中化学稳定的有机液体(如烃、酯、醇、酮、醚及类似的有机化合物)。

2　规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 3723　工业用化学产品采样安全通则(GB/T 3723—1999，idt ISO 3165:1976)

3　术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

初馏点　initial boiling point

在标准条件下蒸馏，第一滴冷凝液滴从冷凝管末端滴下时观察到的瞬间温度(必要时进行校正)。

3.2

干点　dry point

在标准条件下蒸馏，蒸馏瓶底最后一滴液体蒸发时观察到的瞬间温度。忽略不计蒸馏瓶壁和温度计上的任何液体(必要时进行校正)。

3.3

沸程　boiling range

初沸点与干点之间的温度间隔。

3.4

终点，终馏点　end point，final boiling point

在标准条件下蒸馏，蒸馏进行到最后阶段观察到的最高温度(必要时进行校正)。

4　方法提要

在规定条件下，对100 mL试样进行蒸馏。有规律地观察温度计读数和冷凝液体积，从温度计上读取初馏点和干点，观测数据经计算得到被测试样的沸程，结果校正到标准状况下。

5　仪器

5.1　蒸馏烧瓶

耐热玻璃制成，容量为100 mL或200mL，如图1所示。

注：为防止在新烧瓶中的液体过热现象，可在烧瓶的底部放少量酒石酸，经加热分解生成碳沉积在烧瓶的底部，再将烧瓶用水冲洗，用丙酮淋洗、干燥备用(例外：对于双丙酮醇的蒸馏，为避免其初馏点的不稳定，蒸馏烧瓶应是

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

清洁的且无残留的碳分解物)。

5.2 温度计

棒状水银-玻璃型,充氮、搪瓷衬底,且符合表1要求。若采用全浸式温度计,分度值应为0.1℃或0.2℃,并应采用辅助温度计对主温度计在蒸馏过程中露出塞上部分的水银柱进行校正。辅助温度计一般为棒状水银-玻璃型,温度范围为(0～50)℃,分度值为1℃。

使用者可根据被测物质的特点选择满足精度要求的其他温度计。

温度计在使用之前应进行检定。

表1 温度计规格

牌号[a]	38C-75	39C-75	40C-75	41C-62	42C-62	102C-65	103C-65	104C-75	105C-65	106C-75	107C-75
浸没/mm	100										
范围/℃	24～78	48～102	72～126	98～152	95～255	123～177	148～202	173～227	198～252	223～277	248～302
分刻度/℃	0.2				0.5	0.2					
每一较长刻度线/℃	1										
每一标刻度/℃	2				5	2					
最大允许误差/℃	0.2				0.5	0.2 (≤150℃) 0.3 (>150℃)	0.4		0.4 (≤255℃) 0.6 (>255℃)	0.8	1.0
总长/mm	395±5										
直径/mm	6.0～7.0										
球长/mm	15～20										
最低标刻度/℃	24	48	72	98	95	123	148	173	198	223	248
球底至最低标刻度距离/mm	125～145										
最高标刻度/℃	78	102	126	152	255	177	202	227	252	277	302
球底至最高标刻度距离/mm	335～360										
膨胀腔允许加热至/℃	105	130	150	180	280	200	225	250	275	300	325

[a] 这些牌号符合ASTM E1"ASTM温度计标准规格"(为ISO 4626原注)。

5.3 通风罩和耐热隔板

使用煤气灯的通风罩,截面为矩形,上顶和下底均开口,用0.7 mm或0.8 mm厚的金属板制成,通风罩的两个正面各有两个直径为25 mm的圆孔,其中心应低于罩顶端约215 mm。通风罩的四个面上,每一面都有3个直径为12.5 mm的圆孔,其中心应在通风罩底端以上25 mm。通风罩两侧顶端向下开有竖直的槽,用于安装冷凝管。通风罩正面开门。通风罩尺寸及孔的位置如图2所示。

通风罩中水平支撑两块硬质的6 mm厚的石棉耐热隔板。中间开有圆孔,上块孔径约为50 mm。下块孔径约为110 mm,两孔在同一圆心上。耐热隔板应与通风罩的四壁严密吻合,确保热源产生的热量不从四边散发出来。石棉耐热隔板也可用陶瓷架和陶瓷板代替。

当使用电加热器时,可用一个厚度为(3～6)mm、中心孔直径为32 mm或38 mm、边长为150 mm

的正方形陶瓷板，直接放在电加热器上。当使用电加热器时，通风罩下部可用调节支架来调节，使加热器适合蒸馏烧瓶的高度，见图 3。

单位为毫米

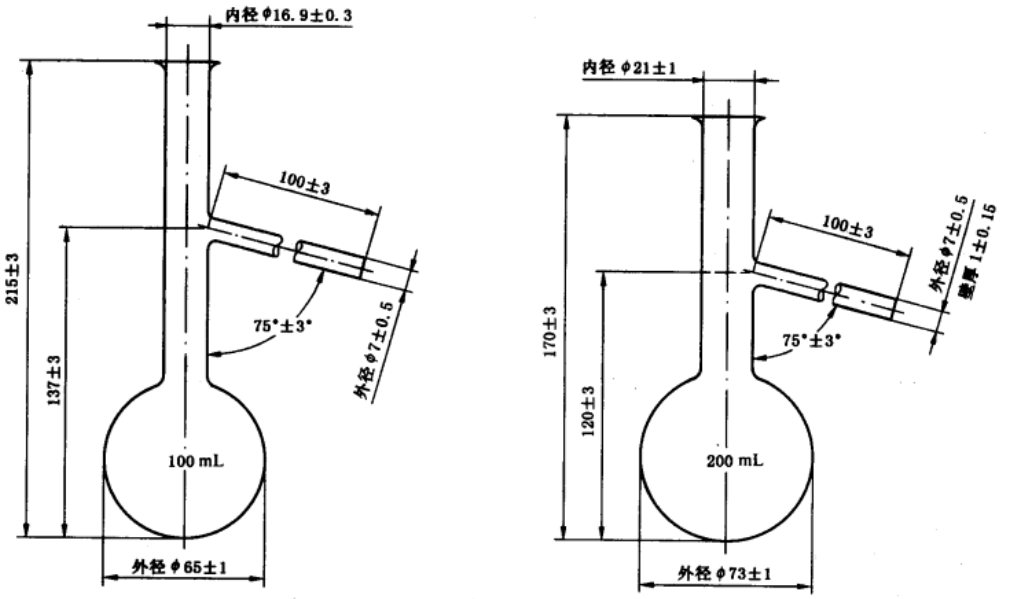


图 1　蒸馏烧瓶

单位为毫米

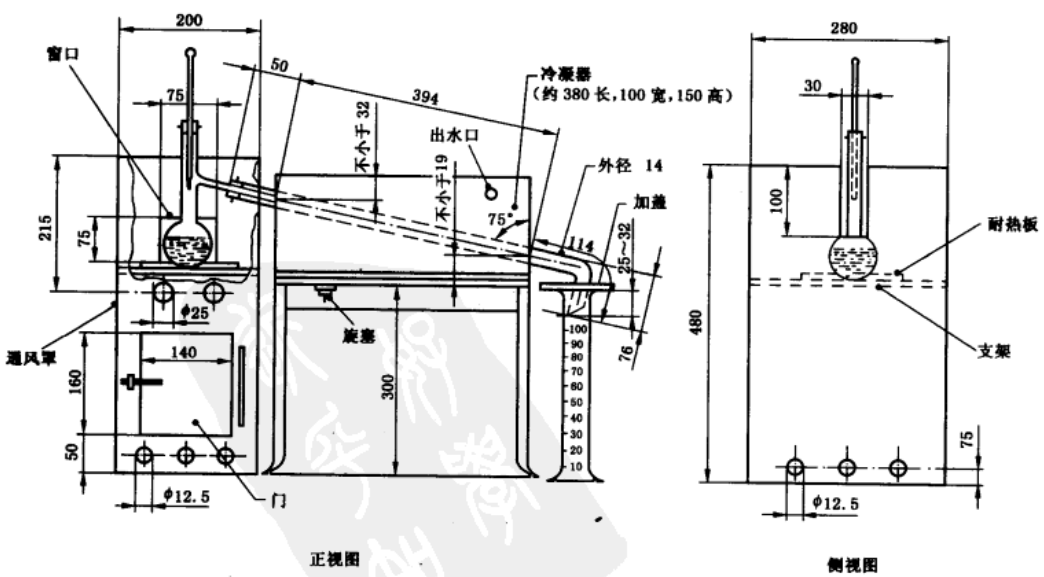


图 2　使用煤气灯的蒸馏装置

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

单位为毫米

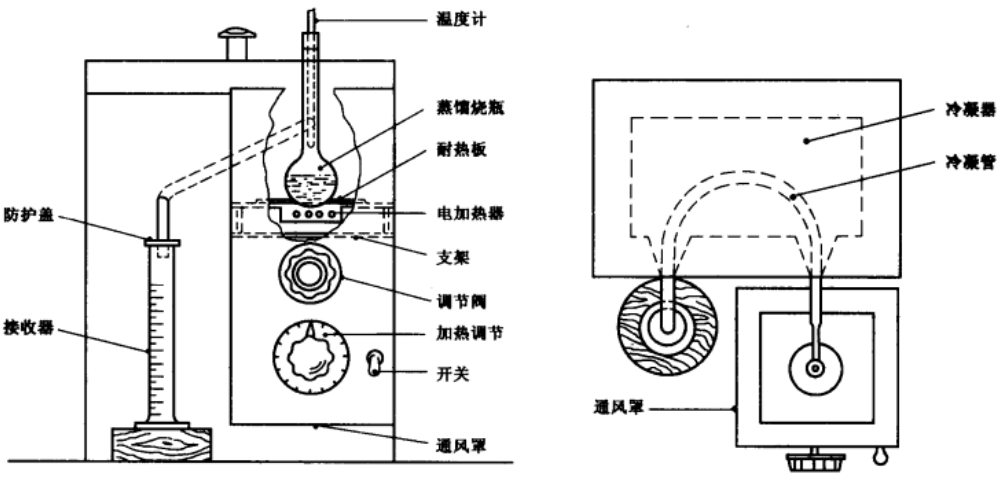


图 3 使用电加热器的蒸馏装置

5.4 热源

可调节的煤气灯或电加热器。应能产生足够的热量，使流出液按 8.3 所规定的蒸馏速率流出。应使用与煤气灯加热相比较能得到满意结果的电加热器，并应考虑引起过热的因素。其他能满足试验要求的热源也可使用。

注：若使用电炉加热，炉盘直径应尽量小，一般为 75 mm 左右；电炉丝功率应从 0～1 000 W 可调。

单位为毫米

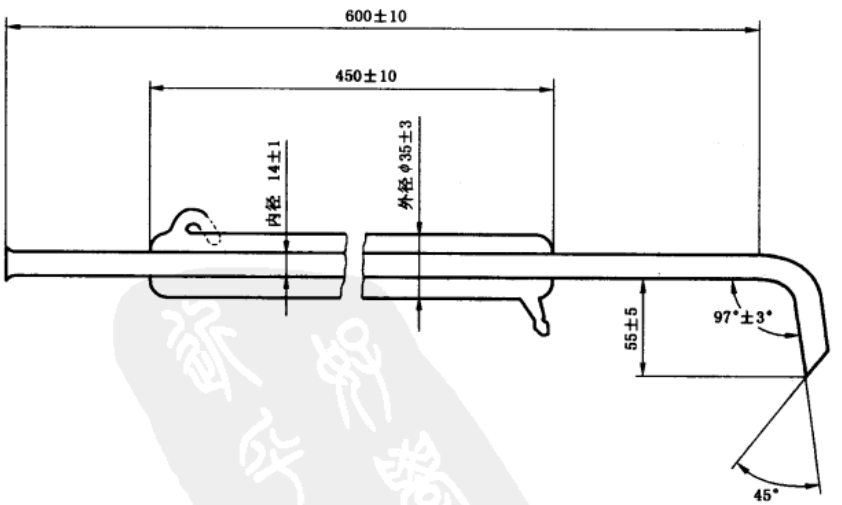


图 4 Ⅱ型冷凝器

5.5 冷凝器

5.5.1 Ⅰ型冷凝器如图 2 中所示，冷凝管由长约 560 mm 无缝黄铜管制成，其外径 14 mm，壁厚(0.8～0.9)mm，外围是金属槽，冷凝管在槽中与冷却液的接触长度约为 390 mm，上端露出部分长约 50 mm，

底端露出部分约为 115 mm，向下弯曲部分长约 76 mm，向下弯曲使其在蒸馏时能与接收器内壁接触，接触点应在接收器顶端以下(25～32)mm。冷凝管下端切成锐角。金属槽容积不少于 5.5 L。底端有进水口，上端有出水口。

5.5.2 Ⅱ型冷凝器如图 4 所示，硼硅酸盐玻璃制。冷凝器内管：内径：(14.0±1.0)mm；壁厚：(1.0～1.5)mm；直管部分长：(600±10)mm；尾部弯管长：(55±5)mm；弯管角度：97°±3°；冷凝器水夹套长度：(450±10)mm；水夹套外径：(35±3)mm。

5.6 接收器

容量为 100 mL 的量筒，分刻度 1 mL。见图 5。

单位为毫米

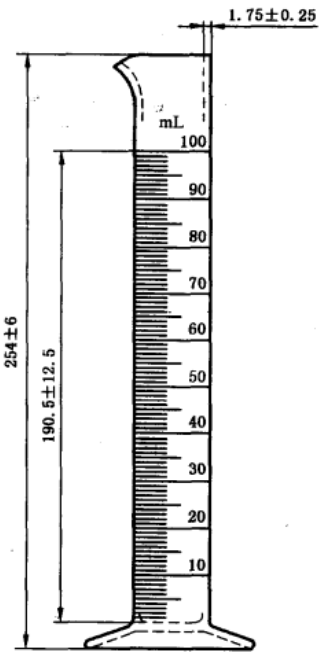


图 5 接收器

5.7 气压计

精度为 0.1 kPa。

6 安全和预防措施

6.1 有关采样的安全应符合 GB/T 3723 的规定。

6.2 某些溶剂和化学中间体，特别是醚类和不饱和化合物，在存放过程中可能产生过氧化物。当蒸馏这些化学品时，特别是在接近干点时，这些过氧化物可能存在爆炸的危险。如有必要，应预先进行过氧化物的试验，或采取适当的预防措施。

注：过氧化物试验：在与试样等体积的预先加入约 100mg 碘化钠或碘化钾的冰乙酸中加入(0.5～1.0)mL 的被测试样。出现黄色，指示试样中有低浓度的过氧化物；出现棕色，指示试样中有较高浓度的过氧化物。

6.3 绝大多数有机溶剂和化学中间体都会燃烧，蒸馏时可能着火，应采取预防措施。如：检查烧瓶是否有裂缝，检查装置的密封性及备有防护罩等。应有足够的通风设施，使在蒸馏装置周围溶剂的蒸气浓度低于爆炸极限，并且在整个工作区域内的溶剂蒸气浓度低于阈值。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

7 仪器的组装和试验准备

7.1 组装蒸馏装置如图 2 或图 3 所示。检查各部件的完好性和各连接处的严密性。用柔软不起毛的布清洁冷凝管并使其干燥。

7.2 参照附录 C 表 C.1 选取温度计或使用被测产品标准中要求的温度计。选取的温度计刻度应包括该产品的全部馏程。将温度计用合适的胶塞或木塞固定在烧瓶颈中，使温度计收缩泡的上端与蒸馏烧瓶颈与烧瓶支管连接处的下端成水平。若使用全浸式温度计，则辅助温度计附在主温度计上，使其水银球位于在沸点时主温度计露出塞上部分的水银柱高度的二分之一处。

7.3 将蒸馏瓶固定在紧靠耐热隔板孔圈的位置上，其支管用塞子与冷凝管上端紧密连接，且使支管插入冷凝管约 25 mm，并在同一中心线上。

7.4 在冷凝器内装入足够量的适当温度的冷却水，应能保证蒸馏开始时和蒸馏过程中的冷却水温度符合表 2 要求。

表 2 冷却水温度和试样温度

单位为摄氏度(℃)

初馏点	冷却水温度	试样温度
50 以下	0～3	0～3
50～70	0～10	10～20
70～150	25～30	20～30
150 以上	35～50	20～30

8 分析步骤

8.1 用清洁干燥的 100 mL 量筒(5.6)量取(100±0.5)mL 按表 2 调节好温度的试样，倒入蒸馏烧瓶中，将量筒沥干 15 s～20 s。对于粘稠液体，应使量筒沥干更长时间，但不应超过 5 min。避免试样流入蒸馏烧瓶支管。

8.2 将蒸馏烧瓶和冷凝器接好，插好温度计。取样量筒不需干燥直接放在冷凝管下端作为接收器。冷凝管末端进入量筒的长度不应少于 25 mm，也不低于 100 mL 刻度线。量筒口应加适当材料的盖子，以减少液体的挥发或潮气进入，若样品的沸点在 70℃以下，将量筒放在透明水浴中，并保持温度如表 2 所示。

8.3 对于不同馏出温度的试样，需经判断选择最佳操作条件以得到可接受的精密度。一般情况下，初馏点低于 150℃的试样，可选用孔径为 32 mm 的耐热板，从开始加热到馏出第一滴液体的时间为(5～10)min，蒸气从烧瓶颈部上升到支管的时间为(2.5～3.5)min；初馏点高于 150℃的试样，可选用孔径为 38 mm 的耐热板，从开始加热到馏出第一滴液体的时间为(10～15)min，蒸气从烧瓶颈部上升到支管应有足够的速率，使得馏出第一滴液体的时间在 15 min 以内。记录流出第一滴蒸馏液体时的温度(校正到标准状况)为初馏点。移动量筒，使量筒内壁接触冷凝管末端，使馏出液沿着量筒壁流下。适当调节热源，使蒸馏速度约为(4～5)mL/min。如有需要，记录不同温度下的馏出体积或不同馏出体积下的温度。记录蒸馏瓶底最后一滴液体汽化时的瞬间温度(校正到标准状况)为干点。立即停止加热。

如不能获得干点(在达到干点前试样就发生分解，即有蒸气或浓烟雾迅速逸出，或在温度计上已观察到最高温度而在烧瓶的底部尚有液体残留)，记录此现象。

8.4 当不能获得干点时，将所观察到温度计最高温度作为终点报告。在试样发生分解时，随着蒸气和浓烟雾的迅速逸出，蒸馏温度常会有缓慢的下降，记录温度并以分解点报告。如未发生降温，则达到馏出 95%(体积分数)点后 5 min 记录所观察到的最高温度，并以“终点，5 min”报告，表明在给定的时间限度内不能达到真实的终点。终点不得超过到达馏出 95%(体积分数)点后 5 min。

8.5 读取和记录大气压，精确到 0.1 kPa。同时记录室温。

8.6 对不粘稠的沸程小于10℃的液体，所获得的馏出液总收率应不少于97%(体积分数)，而对粘稠性且沸程大于10℃的液体，应达到馏出95%(体积分数)的收率，如果收率达不到以上要求，应重复试验。

8.7 如有任何残液存在，冷至室温，将残液倒入一个具有0.1 mL分刻度的量筒中，量取其体积作为残液记录。在冷凝器管已沥干后，读取馏出液的总体积作为回收记录。100减去残液及回收量所得的差作为蒸馏损耗。

9 引起过热的因素及操作注意事项

9.1 导言

通常，引起蒸气周围的温度超过与液体达成平衡的蒸气温度的任何条件都将造成过热。以下为导致过热的特定因素，应加以避免。

9.2 火焰与蒸馏烧瓶接触

应用以下方法避免煤气火焰与蒸馏烧瓶接触：

9.2.1 保持石棉板的尺寸准确和规定的孔径，开孔应呈圆形，无不规则形状；

9.2.2 使用没有裂缝的石棉板；

9.2.3 将蒸馏烧瓶紧密地安装在耐热板的孔上。

9.3 加热的应用

对煤气灯的放置位置和火焰的特性应注意如下：

9.3.1 将热源直接放置在蒸馏烧瓶下加热，任何偏离都会使周围空气温度升高至高于蒸馏烧瓶的温度；

9.3.2 所用的火焰不应比需要的有更大的横截面，而且火焰应不发光；

9.3.3 煤气灯的位置：使不发光的安全燃烧区在耐热隔板下面约20 mm处。

9.4 外来热源

外来热源(例如阳光直射)会造成过热。

9.5 设备条件

重新使用仪器时应仔细观察后再使用。对于低沸点物质，在开始试验前应将仪器冷却到室温。

9.6 电加热器的使用

通常，电加热器会引起过热现象，只有对比煤气灯的使用结果后才能使用。通过选择具有最小陶瓷材料结构并能够使加热面积集中在最小区域内的电加热器，可将电加热器所造成的过热效应减到最小，但不能完全消除。同样的，以上措施只能减少但不能完全消除围绕在置于蒸馏烧瓶下方的耐热板周围的多余热量辐射。

10 结果计算

10.1 按照一定的标准方法或经有关检定部门对温度计内径和水银球收缩进行校正。

10.2 按照式(1)对温度计读数进行气压偏离标准大气压校正，取温度计读数和校正值的代数和为测定结果。校正值(δ_t)的计算如下：

$$(\delta_t) = K(101.3 - P) \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

K——沸点随压力的变化率，单位为摄氏度每千帕(℃/kPa)，由附录C表C.1给出；

P——通过表C.2校正到0℃的试验大气压，单位为千帕(kPa)。

注：未列于表C.1中其他纯化合物的K值可从文献中取得。对窄沸程烃类物质K值可定为标准沸点(绝对温标)的0.000 12倍。

10.3 如果蒸馏范围不超过2℃，温度计和气压的综合校正，可按观察到的馏出50%(体积分数)的沸点和表C.1中给出的在101.3 kPa的标准沸点之差进行校正。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

10.4 试样的沸程由初馏点和干点之间的温度间隔表示，单位为摄氏度(℃)。

11 精密度

通过统计分析，试验室内试验结果的精密度与试样的纯度和沸点有关。一般而言，精密度随试样纯度的提高和沸点的降低而提高，对于在蒸发温度下沸程较宽的混合物其精密度较差。

11.1 重复性(*r*)

在同一试验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表3所示的值，以大于表3所示的值的情况不超过5%为前提。

11.2 再现性(*R*)

在不同的试验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表3所示的值，以大于表3所示的值的情况不超过5%为前提。

表3 精密度

试验材料			精密度/℃							
单一化合物	沸程/℃	50%点/℃	初馏点		50%点		干点		沸程	
			r	*R*	*r*	*R*	*r*	*R*	*r*	*R*
丙酮	0.5	56	0.1	0.45	0.15	0.35	0.25	0.5	0.3	0.7
乙二醇单乙醚乙酸酯	4.7	218	0.9	1.5	0.6	1.2	0.6	1.4	1.1	2.1
混合物										
乙二醇	12	193	0.5	1.9	0.4	1.6	0.8	3.4	0.9	3.9
芳香烃	28	146	0.4	2.4	0.8	1.8	1.2	2.7	1.3	3.6
溶剂汽油	37	175	2.1	2.2	0.5	1.2	0.8	3.5	2.3	4.1

12 实验报告

实验报告至少应包括下列内容：

a) 被测试样的类型和特性；

b) 对本标准或相应的国家标准的引用；

c) 在产品说明书中要求记录的试验结果。如果不需要报告详细的结果，则报告每一观察体积下的校正温度，残液、回收及蒸馏损失的体积分数；

d) 与产品说明书中的规定有任何的偏差；

e) 试验数据。

附 录 A
（资料性附录）
本标准章条编号与 ISO 4626:1980 章条编号对照

A.1 表 A.1 给出了本标准章条编号与 ISO 4626:1980 章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ISO 4626:1980 章条编号对照

本标准章条编号	对应的国际标准章条编号
1	1.1、1.2
2	2
3	3.1、3.2、3.3、3.4
4	4
5.1、5.2	5.1、5.2
5.3	5.3、5.3.1、5.3.2、5.4
5.4	5.5
5.5.1	5.6
5.5.2	—
5.6	5.7
5.7	5.8
6.1	—
—	6
6.2	A
6.3	B
7.1、7.2	7.1、7.1.1、7.1.2、7.1.3
7.3	7.2
7.4	7.3
8.1、8.2	8.1、8.2
8.3	8.3、8.3.1、8.3.2、8.4、8.5、8.6
8.4	8.7
8.5	8.8
8.6	8.9
8.7	8.10
9	9
10.1	10.1、10.2
10.2	10.3
10.3	10.4
10.4	—
11.1、11.2	10.5、10.5.1、10.5.2
12	11

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 B
（资料性附录）
本标准与 ISO 4626:1980 技术性差异及其原因

B.1 表 B.1 给出了本标准与 ISO 4626:1980 的技术性差异及其原因的一览表。

表 B.1 本标准与 ISO 4626:1980 技术性差异及其原因

本标准的章条编号	技术性差异	原 因
1	将 ISO 4626:1980 第 1 章中的“注意”内容在第 6 章中列出。 增加了关于安全问题的提示语。	本标准不适于这种叙述。
2	引用了我国的相应标准，而未引用国际标准。	以适合我国国情。
5.1	增加 100 mL 规格的蒸馏烧瓶。	此规格蒸馏烧瓶在我国使用较普遍。
5.2	增加对若采用全浸式温度计的精度要求和辅助温度计的基本要求。	允许采用全浸式温度计。
5.5.2	增加Ⅱ型冷凝器。	此种冷凝器在我国使用较普遍。
6.1	增加引用有关采样安全的国家标准。	以适合我国国情。
7.2	增加了对使用全浸式温度计时辅助温度计的位置要求。	以适合我国国情。
11	在精密度的文字叙述上有所调整。	根据我国标准编写规则进行编写。

附 录 C
（资料性附录）
正常沸点及沸点随压力变化校正值

C.1 使用的温度计、正常沸点及沸点随压力变化的校正值见表 C.1，气压计读数校正到 0℃的校正值见表 C.2。

表 C.1 使用的温度计、正常沸点及沸点随压力变化的校正值

化合物	温度计牌号	沸点(101.3 kPa) t/℃	沸点随压力的变化率 K/(℃/kPa)
丙酮	39C	56.1	0.29
乙腈	40C	81.6	0.32
丙烯醇	40C	96.9	0.28
3-氯丙烯	38C	45.1	0.29
乙酸正戊酯	102C	149.5	0.36
正戊醇	41C	138.0	0.31
芳烃溶剂石脑油	42C	—	0.37
苯	40C	80.1	0.32
乙酸异丁酯	41C	117.3	0.34
乙酸正丁酯	41C	126.1	0.34
乙酸仲丁酯	40C	112.4	0.34
异丁醇	40C	107.9	0.27
正丁醇	40C	117.7	0.28
仲丁醇	40C	99.5	0.26
叔丁醇	40C	82.5	0.25
对叔丁基甲苯	104C	192.8	0.42
异丙基苯	102C	152.4	0.38
环己烷	40C	80.7	0.33
环己酮	102C	155.7	0.38
二丙酮醇	102C	169.2	0.38
二异丁基酮	103C	169.3	0.38
二异丁烯	40C	101.4	0.34
1,2-二氯乙烷	40C	83.5	0.32
二氯甲烷	38C	39.8	0.28
二乙二醇	106C	245.8	0.38
二乙二醇单丁醚	105C	230.4	0.38
二乙二醇单乙醚	104C	201.9	0.36
二乙二醇单甲醚	104C	193.8	0.35
二甲基甲酰胺	102C	153.0	0.33
双丙甘醇	106C	232.8	0.38
二异丙基醚	39C	68.3	0.31
乙醇	39C	78.3	0.25

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 C.1(续)

化合物	温度计牌号	沸点(101.3 kPa) t/℃	沸点随压力的变化率 K/(℃/kPa)
乙酸乙酯	39C	77.2	0.31
乙苯	41C	136.2	0.37
乙二醇	104C	197.6	0.32
乙二醇单正丁醚(2-丁氧基乙醇)	103C	171.2	0.35
乙二醇单乙醚(2-乙氧基乙醇)	102C	135.1	0.33
乙二醇单乙醚乙酸酯(乙酸乙氧基乙酯)	102C	156.3	0.35
乙二醇单甲醚	41C	124.5	0.31
乙二醇单异丙醚	102C	142.8	0.33
2-乙基己醇	104C	184.8	0.34
乙基异戊酮	103C	158.2	0.37
乙酸正己酯	103C	171.6	0.38
己二醇	104C	197.1	0.34
异佛尔酮(3,5,5-三甲基-环己烯-2-酮-1)	105C	215.3	0.43
异亚丙基丙酮;茉基化氧(4-甲基-3-戊烯-2-酮)	41C	129.8	0.35
4-甲氧基-4-甲基-戊烯-2-酮	103C	160.6	0.37
甲醇	39C	64.6	0.25
甲乙酮	39C	79.6	0.32
乙酸异戊酯	102C	146.2	0.36
甲基异戊基酮	102C	144.9	0.36
甲基异丁基甲醇	41C	131.8	0.31
甲基异丁基酮	41C	116.2	0.35
乙醇胺	103C	170.7	0.30
全氯乙烯	41C	121.2	0.36
乙酸正丙酯	40C	101.6	0.32
乙酸异丙酯	40C	88.5	0.31
正丙醇	40C	97.2	0.26
异丙醇	40C	82.3	0.25
丙二醇	104C	187.6	0.32
氧化丙烯(1,2-环氧丙烷)	38C	34.3	0.27
吡啶	41C	115.4	0.35
甲苯	41C	110.6	0.35
三甘醇	107C	287.6	0.38
三甘醇单乙醚	106C	255.4	0.38
三氯乙烯	40C	87.1	0.32
醋酸乙烯	39C	72.7	0.30
石油溶剂油	103C	—	0.41
二甲苯(混合异构体)	41C	—	0.37
邻二甲苯	41C	144.4	0.37
间二甲苯	41C	139.1	0.37
对二甲苯	41C	138.3	0.37

表 C.2　气压计读数校正到 0℃ 的校正值

气压计温度 t/℃	气压计读数 P/kPa							
	92.5	95.0	97.5	100.0	102.5	105.0	107.5	110.0
10	0.151	0.155	0.159	0.163	0.167	0.171	0.175	0.179
11	0.166	0.170	0.175	0.179	0.184	0.188	0.193	0.197
12	0.181	0.186	0.190	0.195	0.200	0.205	0.210	0.215
13	0.196	0.201	0.206	0.212	0.217	0.222	0.228	0.233
14	0.211	0.216	0.222	0.228	0.234	0.239	0.245	0.251
15	0.226	0.232	0.238	0.244	0.250	0.256	0.263	0.269
16	0.241	0.247	0.254	0.260	0.267	0.273	0.280	0.287
17	0.256	0.263	0.270	0.277	0.283	0.290	0.297	0.304
18	0.271	0.278	0.285	0.293	0.300	0.307	0.315	0.322
19	0.286	0.293	0.301	0.309	0.317	0.325	0.332	0.340
20	0.301	0.309	0.317	0.325	0.333	0.342	0.350	0.358
21	0.316	0.324	0.333	0.341	0.350	0.359	0.367	0.376
22	0.331	0.340	0.349	0.358	0.367	0.376	0.385	0.394
23	0.346	0.355	0.365	0.374	0.383	0.393	0.402	0.412
24	0.361	0.371	0.381	0.390	0.400	0.410	0.420	0.429
25	0.376	0.386	0.396	0.406	0.417	0.427	0.437	0.447
26	0.391	0.401	0.412	0.423	0.433	0.444	0.455	0.466
27	0.406	0.412	0.428	0.439	0.450	0.461	0.472	0.483
28	0.421	0.432	0.444	0.455	0.466	0.478	0.489	0.501
29	0.436	0.447	0.459	0.471	0.483	0.495	0.507	0.519
30	0.451	0.463	0.475	0.487	0.500	0.512	0.524	0.537

注 1：气压计读数减去校正值。

注 2：本表引自 ISO 918:1983《工业用挥发性有机液体　蒸馏特性测定》，单位由 mbar 换算为 kPa。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

ICS 75.080
E 30

中华人民共和国国家标准

GB/T 8021—2003
代替 GB/T 8021—1987

石油产品皂化值测定法

Petroleum products—Determination of saponification number

2003-03-28 发布　　2003-09-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局　发布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D94—2000《石油产品皂化值测定法》。

本标准根据 ASTM D94—2000 重新起草。

为了方便起见，在资料性附录 B 中列出了本国家标准条款和 ASTM D94—2000 条款的对照一览表。

为了更适合我国国情，本标准在采用 ASTM D94—2000 时进行了修改。这些技术性差异用垂直单线标识在它们所涉及的条款的页边空白处。本标准与 ASTM D94—2000 的主要差异如下：

——在方法 A 的滴定过程中，为了进一步增大锥形瓶中溶液的振荡强度，在滴定溶液中加入了搅拌棒；

——在方法 A 的滴定过程中，为了消除空气中二氧化碳的影响，在滴定时加了氮气保护；

——在方法 A 中，以注的形式补充：也可用盐酸乙醇溶液，在不加氮气保护的条件下进行滴定，因为用盐酸乙醇溶液代替盐酸水溶液作为滴定剂时，可以防止空气中的二氧化碳水解生成碳酸并消耗氢氧化钾而引入的系统误差。

为使用方便，本标准还做了如下编辑性修改：

——取消了 ASTM D94—2000 的关键词章；

——重复性和再现性的文字表述按我国的习惯进行了修改。

本标准代替 GB/T 8021- 1987《石油产品皂化值测定法》。GB/T 8021—1987 非等效采用ISO 6293:1983。

本标准与 GB/T 8021—1987《石油产品皂化值测定法》相比主要变化如下：

——本方法增加了方法 B(电位滴定法)；

——在方法 A 的滴定过程中，为了进一步增大锥形瓶中溶液的振荡强度，本方法在滴定溶液中加入了搅拌棒(GB/T 8021—1987 的 5.1 条、6.2 条，GB/T 8021—2003 的 8.1.1 条、8.3.4 条)；

——在方法 A 的滴定过程中，为了消除空气中二氧化碳对滴定的影响，本方法在滴定时加了氮气保护(GB/T 8021—1987 的 5.1 条、6.2 条，GB/T 8021—2003 的 8.1.1 条、8.3.4 条)；

——删除了原标准的 7.2 条；

——本标准增加了附录 A 和附录 B。

本标准的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

本标准由原石油和化学工业局提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位：中国石油天然气股份有限公司兰州润滑油研究开发中心。

本标准主要起草人：高俊、薛永红、周亚斌。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 8021--1987。

石油产品皂化值测定法

1 范围

1.1 本标准适用于测定在试验条件下石油产品(如润滑油、添加剂、传动液等)中可皂化的组分含量。

本标准包括两种测定法:方法 A——颜色指示剂法(第 6 章～第 11 章)和方法 B——电位滴定法(第 12 章～第 19 章)。

1.2 由于有些加入石油产品中的硫、磷、卤素化合物以及其他一些元素的化合物也能消耗酸或碱,因此,测定结果除了取决于油品中现存的可皂化组分之外,还受上述外界因素的影响。对含有这类化合物的石油产品以及用过的内燃机油、曲轴箱油及汽轮机油的皂化值测定结果要对外界影响因素加以详细说明。

注:上述影响皂化值测定的物质包括无机酸和某些有机酸,以及大多数非碱性皂类等等,这些物质通常被认为是不易皂化的物质。这些物质的存在可导致方法所规定的脂肪类可皂化物质的皂化值测定结果偏高。在反滴定测定皂化值的过程中当接近终点时若有硫化氢臭味,就表明试样中存在某类活性硫化物。而当试样中有其他一些含有活性硫、氯、磷元素的化合物及其他干扰物时,在测定过程中并没有能判别这些物质存在的明显的试验现象,用重量法测定脂肪酸的实际含量可能是测定这些化合物最可靠的方法。

1.3 本标准只对某些与试验过程有关的特殊危险予以说明,而没有提及所有的安全问题。因此,用户在使用本标准之前应建立适当的安全和防护措施,并制定相应的管理制度。

2 规范性引用文件

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

GB/T 4756 石油液体手工取样法(GB/T 4756—1998,eqv ISO 3170:1988)

GB/T 6682 分析试验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992,neq ISO 3696:1987)

SH 0005 油漆工业用溶剂油

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

皂化 saponify

在碱性条件下使脂肪水解成脂肪酸盐和醇的过程。

3.2

皂化值 saponification number

每 1 g 试样在试验条件下消耗的氢氧化钾的毫克数。

注:本标准测得的皂化值受其他一些易与碱反应的物质存在的影响,见 1.2 中的注。

4 方法概要

4.1 将一定量的试样溶解在适宜的溶剂中,如丁酮(甲基乙基酮)、二甲苯、溶剂油或它们的混合溶剂中,并与定量的氢氧化钾乙醇溶液一起加热。过量的碱用酸标准溶液进行滴定,最后计算出皂化值。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

4.2 可以用颜色指示剂法(方法 A)或电位滴定法(方法 B)来确定滴定终点。

5 意义和用途

5.1 石油产品含有一些能与碱形成金属皂的添加剂,例如脂类。此外,有些用过的机械润滑油,尤其是用过的汽轮机油和内燃机油,也含有一些能与碱发生类似反应的化合物。皂化值就是指每 1 g 试样以特定的方式与碱共热时所消耗碱的量。这样,就可估计试样中存在的酸的量,即在加热条件下已转化成金属皂的任何游离酸以及复合酸(如酯中酸)。

5.2 润滑油和添加剂的产品规格中规定了皂化值的指标。

方法 A——颜色指示剂法

6 仪器与设备

6.1 锥形瓶和冷凝管:容量为 250 mL 或 300 mL 的耐碱锥形瓶,可以接直形或球形回流冷凝管。直形冷凝管通过磨口与锥形瓶紧密连接;球形冷凝管与锥形瓶连接较松可以透气。回流水冷凝管也可用空气冷凝管代替。

注:禁止使用有划痕或蚀痕的锥形瓶,因为氢氧化钾会在划痕或蚀痕处反应。玻璃器皿应进行化学清洗,推荐使用铬酸洗液(警告——铬酸洗液会严重灼伤人体,是一种已经确认的致癌物;并且是一种强氧化剂,与其他物质接触会导致着火;还具有吸湿性)。也可以使用无铬洗液或其他类似的洗液。

6.2 水浴:利用电或蒸汽加热的适宜的水浴。

6.3 滴定管:25 mL 或 50 mL,分度为 0.1 mL。

6.4 移液管:25 mL。

6.5 容量瓶:100 mL。

7 试剂与材料

7.1 试剂

除另有说明外,全部试验用的化学试剂均为分析纯试剂。水需符合 GB/T 6682 中三级水的规格。

7.1.1 乙醇:95%乙醇,或无水乙醇,或 95%乙醇和甲醇的混合液(体积比为 9∶1)。

注 1:易燃品。

注 2:已经发现用 99%的异丙醇代替乙醇可以得到非常满意的结果,但是在做仲裁实验时,不能用异丙醇代替乙醇。

7.1.2 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液:用氢氧化钾乙醇标准溶液(见 7.1.6)标定,标定时精确到0.000 5 mol/L。

注:当测定皂化值小于 1 mg KOH/g 的试样时,为了保证测定精度,在测定过程中的 0.5 mol/L 氢氧化钾乙醇标准溶液和 0.5 mol/L 盐酸标准溶液都改用相应的 0.1 mol/L 标准溶液。

7.1.3 丁酮:化学纯,装在深色或棕色瓶中。

注:易燃物。

7.1.4 石油醚:60℃～90℃。

注:易燃,吸入时有害。

7.1.5 中性酚酞指示剂溶液:将 1.0 g±0.1 g 酚酞溶解在 100 mL 乙醇中(见 7.1.1)。用 0.1 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液调至淡红色,即为中性。

7.1.6 0.5 mol/L 氢氧化钾乙醇标准溶液:用乙醇配制 0.5 mol/L 的氢氧化钾乙醇溶液。把此溶液放置在暗处,在使用之前静置 24 h,并过滤或虹吸后使用。氢氧化钾乙醇溶液用邻苯二甲酸氢钾标准溶

液进行标定(见本条的注 2 和 7.1.7)。

注 1：另外可用市售的氢氧化钾安瓿(无碳酸盐)和 95%的乙醇混合配制 0.5 mol/L 或 0.1 mol/L 的氢氧化钾乙醇标准溶液。用这种溶液可得到连续稳定的空白值。

注 2：由于醇类等有机液体的体积膨胀系数较大，因此，上述标准溶液在标定时的温度应与滴定试样时的温度接近。

7.1.7 0.1 mol/L 邻苯二甲酸氢钾标准溶液：把邻苯二甲酸氢钾在 110℃±5℃下烘干恒重，然后精确称取 2.042 2 g±0.000 2 g 并装入 100 mL 容量瓶中，用水溶解。为促进溶解可以稍微加热，待冷却后用水稀释到 100 mL。

7.1.8 二甲苯。

注：极易燃，吸入时有害。

7.1.9 溶剂油：符合 SH 0005 中的要求。

7.2 材料

氮气：普氮，纯度大于 99%。

8 试验步骤

8.1 空白试验

8.1.1 每批试样(一个或更多个)在测定时都要同时测定空白值。测定步骤如下：用滴定管或移液管精确量取 25 mL±0.03 mL 的氢氧化钾乙醇标准溶液，加入到锥形烧瓶中，并加入 25 mL±1 mL 的丁酮或其他可选溶剂。将冷凝管和锥形瓶连接并加热，加热回流时间和测定样品时的加热回流时间一样长。当回流结束后立即沿冷凝管小心加入 50 mL 的石油醚(当用球形冷凝管时，要稍稍松开冷凝管与锥形瓶的接口)，滴定时滴入 3 滴中性酚酞指示剂溶液。为了加入振荡强度，此时把一枚大小适宜的搅拌棒放入溶液中，并在加氮气保护的条件下用 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液趁热滴定。空白滴定过程中不需要再加热。

注 1：也可以用以下滴定条件：滴定剂为 0.5 mol/L(或 0.1 mol/L)盐酸乙醇标准溶液，滴定时不加氮气保护。但在发生争议时，必须用盐酸标准溶液，并在滴定过程中加氮气保护。

注 2：对于精度要求很高的试样，应做两次空白试验取其平均值。常规试验时，只需测定一个空白值。

注 3：当用移液管移取氢氧化钾乙醇标准溶液时，需把移液管尖端在锥形瓶壁上挂靠 30 s 以保证排液完全。

注 4：必须夹紧回流冷凝管以防止其倒在热浴上使玻璃器皿破裂。

注 5：虽然回流的标准时间需要 30 min，而某些酯类在 10 min 内便能皂化安全。另外，某些难皂化物质则需要两个多小时才能皂化完全。除非与相关部门协调并达成一致外，不允许缩短或延长皂化时间。

注 6：在皂化结束后加入 50 mL 石油醚不仅能清洗冷凝管，还可冷却反应混合物。

注 7：对于绝缘油，不需要加入 50 mL 石油醚。

注 8：加热温度要高于丁酮的沸点 10℃～15℃(丁酮沸点为 78℃)，回流时要经常震荡，并旋转锥形瓶。

8.1.2 当指示剂的颜色消失后，再加入几滴指示剂溶液。如果加入指示剂后滴定溶液又呈现了颜色，则继续滴定至颜色消失，再加入几滴指示剂，如果需要，继续滴定直至终点。当指示剂的颜色完全消失，再加入指示剂后，滴定溶液不再呈现颜色，则表明已到滴定终点，记录空白值 V_1。

注：当快到滴定终点时，为了防止滴定混合液发生乳化，应剧烈旋转锥形瓶以保证两相间充分接触。

8.2 样品准备

8.2.1 取样

按 GB/T 4756 标准进行取样。

8.2.2 试样在测定之前必须呈均相状态。适当地选择试样量，使试样滴定时消耗滴定剂的量占空白滴定所消耗滴定剂的量的 40%～80%，但是试样量不要超过 20 g。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

推荐采用下述试样量：

皂化值/(mgKOH/g)	试样量/g
181～400	1
111～180	2
71～110	3
31～70	5
16～30	10
0～15	20

8.3 样品测定

8.3.1 将试样从小烧杯称入锥形瓶中，并称准至 0.01 g，加入 25 mL±1 mL 丁酮或其他可选溶剂，然后用滴定管或移液管精确量取 25 mL±0.03 mL 氢氧化钾乙醇标准溶液并注入其中。

8.3.2 对于那些难以溶解的试样如润滑油或添加剂，在加入丁酮之前应先加入 15 mL～25 mL 的溶剂油或二甲苯。

8.3.3 连接冷凝管和锥形瓶并加热，当回流开始后继续加热 30 min(见 8.1.1 中注 5)。然后立即把 50 mL的石油醚小心地沿着冷凝管内壁倒入锥形瓶(见 8.1.1 中注 7)(警告——不要把石油醚倒在水浴上)。如果用球形冷凝管，在加入石油醚之前，稍稍松开冷凝管与锥形瓶的接口。

8.3.4 向锥形瓶中的试样溶液中加入 3 滴中性酚酞指示剂。为了加大振荡强度，把一枚大小适宜的搅拌棒放入此溶液中，并在加氮气保护的条件下用 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液趁热滴定(不用再加热)。当指示剂的颜色消失后，再加入几滴指示剂溶液。如果加入指示剂后滴定溶液又呈现了颜色，则继续滴定至颜色消失，再加入几滴指示剂。如果需要，继续滴定直到终点。当指示剂的颜色完全消失，再加入指示剂后溶液不呈现颜色时，则表明已到滴定终点，计此时的滴定剂消耗量为 V_2。当测定含蜡样品时，为了防止在滴定过程中试样固化，若有必要，可以再加热溶液。

9 计算

9.1 试样皂化值 A(mgKOH/g)按式(1)计算：

$$A = 56.1c(V_1 - V_2)/m \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

c——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

56.1——氢氧化钾的摩尔质量，g/mol；

V_1——滴定空白所消耗的盐酸标准溶液的体积，mL；

V_2——滴定试样所消耗的盐酸标准溶液的体积，mL；

m——试样量，g。

10 报告

10.1 对于皂化值低于 50 mgKOH/g 的试样，报告结果精确到 0.5 mgKOH/g。

10.2 对于皂化值大于或等于 50 mgKOH/g 的试样，报告结果精确到整数。

10.3 对于电气绝缘油，报告结果精确到 0.1 mgKOH/g。

10.4 报告皂化值结果时，要注明引用方法，如：GB/T 8021 的方法 A。

11 精密度和偏差

11.1 精密度

按图 1 所示判断测定结果的可靠性(95%置信水平)。

注：在图 1 中并没有给出深颜色的新油、旧油或在皂化过程中溶液颜色变深的油品的精密度数据。因为深色油品

会干扰滴定终点的判断。对于这类油样，可以用电位滴定法(方法 B)测定。

11.1.1 重复性——同一操作者用同样的仪器、在相同的试验条件下对同一试样进行重复测定，所得的两个结果之差不能超过图 1 所示数据。

11.1.2 再现性——不同的操作者在不同的试验室对同一试样进行测定，其中所得的两个独立的结果之差不能超过图 1 所示数据。

11.2 偏差

由于本方法是一个试验方法，并且没有可以参照的材料进行对比，因此，没有建立本方法的偏差数据。

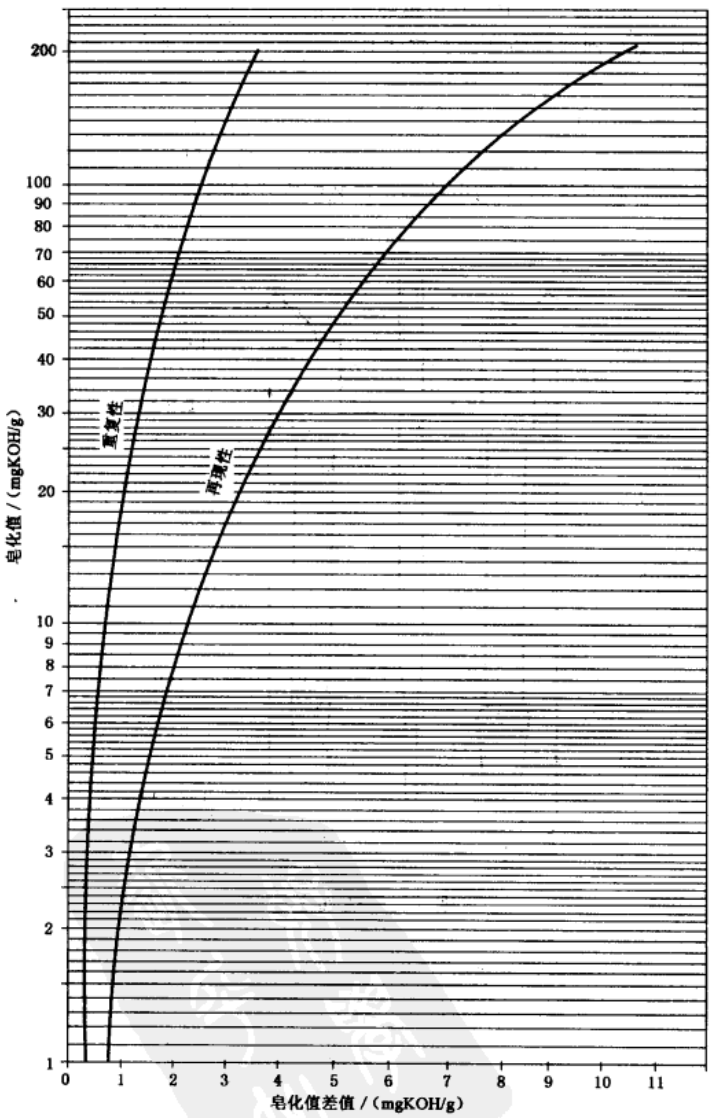


图 1 精密度图

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

方法 B——电位滴定法

12 仪器与设备

12.1 锥形瓶和冷凝器：容量为 250 mL 或 300 mL 的耐碱锥形瓶，可以接直形或球形回流冷凝管。直形冷凝管通过磨口与锥形瓶紧密连接，球形冷凝管与锥形瓶连接较松可以透气。回流水冷凝管可用空气冷凝管代替。

12.2 水浴：利用电或蒸汽加热的适宜的水浴。

12.3 可以手动或自动记录的电位滴定仪。

12.4 电极：必须用高质量电极。可用复合电极或适宜的玻璃电极和参比电极，也可用氯化银/饱和氯化锂醇溶液或装有饱和氯化钾溶液的玻璃套管式甘汞电极。对电极进行日常的清洗和维护是非常重要的。

12.5 烧杯：250 mL 或 300 mL。

注：除非用复合电极，否则电位滴定不能在加热回流后的锥形瓶中进行，因为锥形瓶的小口容不下电极对。

12.6 搅拌器、滴定容器、滴定台：典型的电位滴定池装配方式如图 2 所示。

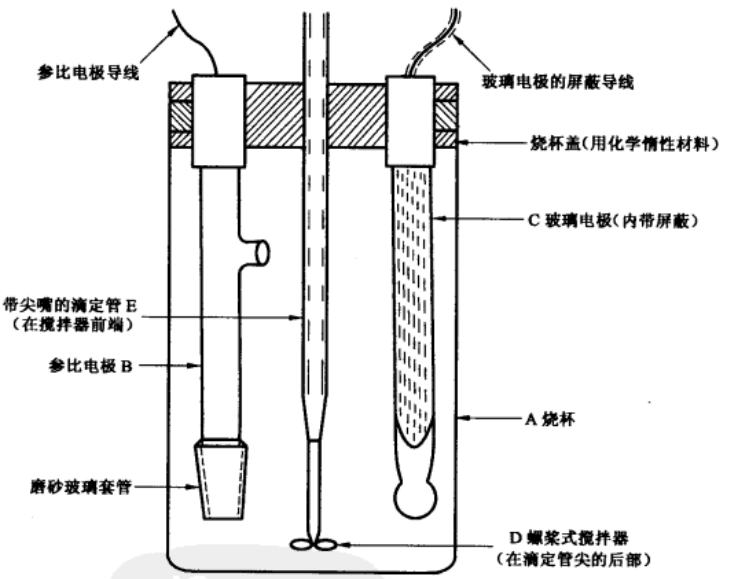


图 2 电位滴定池

12.6.1 可调速的搅拌器：磁力搅拌器或电动搅拌器，都必须是化学惰性的。当用电动搅拌器时，必须接地，以消除与马达相连或不相连的部分对滴定过程中的读数产生的影响。当遇到此种情况时，最好选用磁力搅拌器。

12.6.2 滴定管：10 mL 或 20 mL。分度为 0.05 mL，精度为 ±0.02 mL，或选用相似精度的自动滴定管。

12.6.3 滴定台：可以放置烧杯、电极、搅拌器、滴定管。并且在移动烧杯时不会碰到电极、滴定管或搅拌器。

注：有些仪器很灵敏且易受静电场的干扰。当操作者接近滴定装置(烧杯和电极)时，可以看到电位计的指针来回不稳定的摆动。为了防止这种情况，可以用一个接地的圆柱形的铜网套在烧杯上，形成一个电屏蔽。

12.7 磁力搅拌棒：由于在滴定过程中会出现不相溶的两相并沉降出氯化钾，这样，搅拌条件很关键，因此剧烈的搅拌是非常必要的。

注：如果用大的磁力搅拌棒，较低的速度就可以了；若用太小的搅拌棒，既使用最高的速度也不能充分搅拌大部分溶液。最适宜的磁力搅拌棒是长 2.5 cm，外裹 0.5 cm 厚的聚四氟乙烯的圆柱形搅拌棒。也可以用螺旋形或桨状搅拌。

13 试剂

除另有说明外，全部试验所用的试剂均为分析纯试剂。水需符合 GB/T 6682 中三级水的规格。

13.1 乙醇：95%乙醇，或无水乙醇，或 95%乙醇和甲醇的混合液(体积比为 9∶1)。

13.2 0.5 mol/L 盐酸标准溶液：用氢氧化钾乙醇标准溶液标定(见 7.1.2 的注和 13.6 条)。标定时精确到 0.000 5 mol/L。

13.3 丁酮：化学纯，装在深色或棕色瓶中。

13.4 石油醚：60℃～90℃。

13.5 0.5 mol/L 氢氧化钾乙醇标准溶液：用乙醇配制 0.5 mol/L 的氢氧化钾乙醇溶液。把此溶液放置在暗处，在使用之前静置 24 h，并过滤或虹吸后使用。

注：可用市售的氢氧化钾安瓿(无碳酸盐)和 95%的乙醇混合配制 0.5 mol/L 或 0.1 mol/L 的氢氧化钾乙醇标准溶液。用这种溶液可得到连续稳定的空白值(见 7.1.6 中注 2)。

氢氧化钾乙醇溶液用邻苯二甲酸氢钾标准溶液进行标定(见 7.1.6 的注 2 和 13.6 条)。

13.6 0.1 mol/L 邻苯二甲酸氢钾标准溶液：把邻苯二甲酸氢钾在 110℃±5℃下烘干恒重，然后精确称取 2.042 2 g±0.000 2 g 并装入 100 mL 容量瓶中，用水溶解。若有必要可以稍微加热以促进溶解，待冷却后用水稀释到 100 mL。

13.7 3.0 mol/L 氯化钾水溶液：用水与 225.2 g 氯化钾配制成 1.0 L 溶液。

13.8 二甲苯。

13.9 氯苯。

13.10 溶剂油：符合 SH 0005 中的要求。

14 电极体系的准备、检测和维护

14.1 电极的准备

14.1.1 若要把甘汞电极内液从非水溶液盐桥换成水溶液盐桥，先排空非水溶液，用水和甲醇(或无水乙醇)洗几次，然后再用 3.0 mol/L 的氯化钾电解液漂洗外套管(盐桥)几次。最后，从注入口处向电极内充满3.0 mol/L氯化钾水溶液。

14.1.2 如果用套管式电极，首先小心地松开玻璃套管，彻底擦拭套管的磨砂面，然后较松动地把套管复位，并在上面滴上几滴电解液使其完全润湿套管磨砂面。旋紧套管，从注入口处向电极内充满 3.0 mol/L氯化钾水溶液，并用氯苯清洗电极。

14.1.3 使用时，甘汞电极中电解液的液面必须高于滴定杯中的液面，以防止滴定杯中的组分进入甘汞电极污染盐桥。不用时，用 3.0 mol/L 的氯化钾水溶液充满甘汞电极，用塞子塞住注入口，然后把甘汞电极和玻璃电极都插入装有水的烧杯中，并要始终保持甘汞电极中电解液的液面高于水的液面。

14.2 电极的检测：新的电极或一个月使用一次的电极都要用 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液标定 10 mL 的 0.5 mol/L 的氢氧化钾乙醇标准溶液的方法加以检测。

14.3 电极的维护

14.3.1 玻璃电极在连续使用时，至少每周用冷铬酸洗液或非铬洗液清洗一次。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

14.3.2 甘汞电极中的3.0 mol/L氯化钾水溶液至少每周换充一次，每次充到注入口处，并要保证溶液中有氯化钾晶体存在。在任何时候，都要保持甘汞电极中电解液的液面高于滴定杯中溶液的液面。

14.3.3 不用时，把电极对的下半部插入装有水的烧杯中。当相邻两次滴定之间相隔较长时间时，不能把电极对仍留在滴定溶液中。电极在操作时应当轻拿轻放。

注：彻底地清洗电极，清除套管接口处的异物并进行日常的检测，对获得好的重复性结果非常重要。因为外界污染物会引起不可预测的、不稳定的和不易发觉的液体接界电势，导致测定结果重复性差。

14.3.4 在滴定空白结束时和在两次连续滴定过程之间，都会有一薄层氯化钾晶体裹住电极和滴定管尖端。此时，可以用装有水的带喷嘴的塑料洗瓶清洗，以除去氯化钾晶体，并把电极插入装有水的烧杯中漂洗几分钟，然后用滤纸吸干电极表面的水，但不要擦拭电极。

14.3.5 在连续测定一批样品后，会有氯化钾晶体和样品微粒的混合物覆盖在电极和滴定管尖端上。此时，可以把电极和滴定管尖端插入盛有下述溶液的烧杯中漂洗：

50 mL的溶剂油；

38 mL的异丙醇；

38 mL的水。

搅拌足够长的时间(少于5 min)以使覆盖物完全溶解，用水冲去残留的洗涤液。接着把电极插入盛有水的烧杯再漂洗几秒钟。然后用滤纸吸干电极表面的水，但不要擦拭电极。

14.3.6 电极必须牢牢地固定在支架上，以防止剧烈搅拌时电极颤动。电极颤动会引起电子噪音，进而干扰滴定终点的检测，降低测定结果的重复性。

15 试验步骤

15.1 空白试验

15.1.1 每批试样(一个或更多个)(见8.1.1中注2)在测定时都要同时测定空白值。测定步骤如下：用滴定管或移液管(见8.1.1中注3)精确量取25 mL±0.03 mL的氢氧化钾乙醇标准溶液加入到锥形瓶中，并加入25 mL±1 mL丁酮或其他可选溶剂。连接冷凝管和锥形瓶并加热(见8.1.1中注8)，从回流开始继续加热30 min后(见8.1.1中注5)，立即将50 mL的石油醚(见8.1.1中注7)小心的沿着冷凝管内壁倒入锥形瓶，此过程要非常小心以防止石油醚冲出冷凝管(当用球形冷凝管时，要稍稍松开冷凝管与锥形瓶的接口)，然后趁热(不用再加热)用0.5 mol/L的盐酸标准溶液进行电位滴定。

15.1.2 将锥形瓶中的溶液移入200 mL的烧杯中，然后分别用10 mL石油醚仔细地清洗锥形瓶两遍，并把洗液倒入烧杯中。

15.1.3 把一枚磁力搅拌棒放入盛有滴定溶液的烧杯中，然后把此溶液放在磁力搅拌台上。把电极插入溶液并尽量远离搅拌棒。调整转速，使其在不产生气泡和溶液飞溅的情况下尽可能大。

15.1.4 在电位滴定仪上用0.5 mol/L的盐酸标准溶液以2 mL/min的速度滴定空白。与等当点相对应的有两个拐点。一个是游离的氢氧化钾的拐点(在17.1中计为V_B)，另一个是市售的氢氧化钾中含有的少量碳酸钾和滴定过程中溶液吸收空气中的二氧化碳生成碳酸钾的拐点(见图3)。

15.1.5 在空白滴定初期可以先加入一定量的滴定剂以加快滴定过程。

15.2 样品准备

试样在测定之前必须呈均相状态。适当选择试样量，使试样消耗滴定剂的量占空白滴定所消耗滴定剂量的40%～80%，但是试样量不要超过20 g(见8.2.2)。

15.3 样品测定

15.3.1 将试样从小烧杯称入锥形瓶中，并称准至0.01 g。加入25 mL±1 mL丁酮或其他可选溶剂，然后用滴定管或移液管(见8.1.1中注3)精确量取25 mL±0.03 mL氢氧化钾乙醇标准溶液并注入其中。

15.3.2 对于那些难以溶解的试样如润滑油或添加剂，在加入丁酮之前，先加入15 mL～25 mL的溶剂

油或二甲苯。

15.3.3 连接冷凝管和锥形瓶并加热，当回流开始后继续加热 30 min(见 8.1.1 中注 4、注 5)。然后立即把 50 mL 的石油醚小心地沿着冷凝管内壁倒入锥形瓶中(警告——不要把石油醚倒在水浴上)。如果用球状冷凝管，在加入石油醚之前，稍稍松开冷凝管与锥形瓶的接口。

15.3.4 趁热用 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴定上述溶液(不用再加热)。滴定程序同空白滴定的步骤(见 15.1 条)。图 3 给出了一个完整的试样滴定曲线。试样滴定和空白滴定的差别在于空白滴定不预加滴定剂，此外，滴定条件也不是太苛刻。

15.3.4.1 电位读数是相对稳定的。在不加滴定剂前，电位大约为－520 mV。第一个拐点较为尖锐，出现在－300 mV 附近，第二个拐点很尖锐，出现在 50 mV 附近。

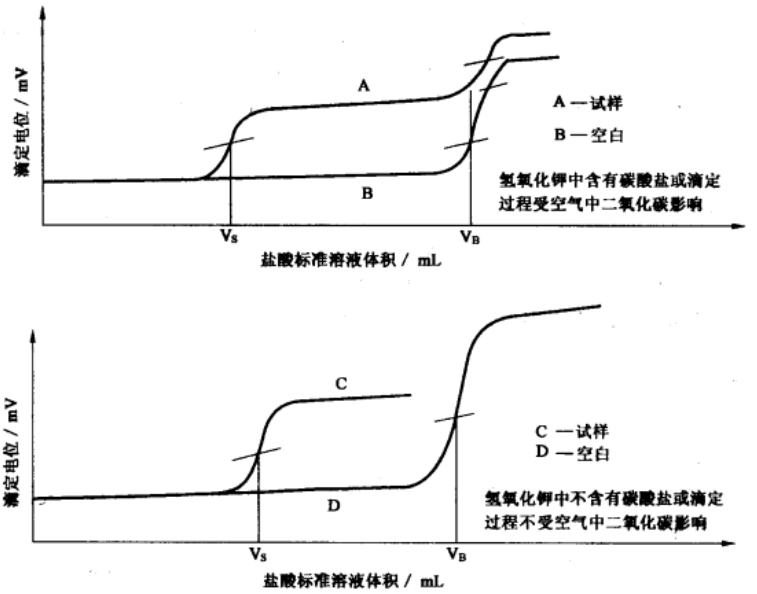


图 3 电位滴定曲线

16 质量控制检查

16.1 通过测量质量控制样品的方法，来保证测定方法的准确性，应尽可能地选择具有代表性的样品进行测试。

16.2 用户在使用本标准之前应通过实测以确定质量控制样品皂化值的平均值及上下限。

16.3 利用质量控制图表和其他统计对比方法对质量控制数据进行记录和分析，得到整个测试过程的质量控制资料。任何失常的质量控制数据都应受到调查并找到根本原因，这些调查结果促使标准的引用者校正整个测试过程。

16.4 质量控制评价的频率取决于测试的严格程度、测试过程的稳定性以及客户的实际需要。一般来讲，质量控制样品必须在每个测定工作日内得到分析，如果有大量的样品需要做常规性分析，就必须提高质量控制评价的频率。但是当测试结果的控制范围之内时，质量控制试验可以相应减少。根据本方法的精密度数据定期检查质量控制试验的精密度，以保证测试数据的质量。

16.5 建议尽可能地选择能代表日常测试的那些样品作为质量控制试验的样品。在计划测试期内，必

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

须提供足够的质量控制样品，并且这些样品在预定保存条件下必须均匀而稳定。

17 计算

17.1 试样的皂化值 A(mgKOH/g)按式(2)计算：

$$A = 56.1c(V_B - V_S)/m \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：

56.1——氢氧化钾的摩尔质量，g/mol；

c——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_B——滴定空白所消耗的盐酸标准溶液的体积，mL；

V_S——滴定试样所消耗的盐酸标准溶液的体积，mL；

m——试样量，g。

17.2 第一个拐点是氢氧化物的等当点，因此，被确认是滴定终点。如果加入的氢氧化钾中含有碳酸盐污染物或滴定过程中溶液吸收空气中的二氧化碳生成碳酸盐，就会出现第二个拐点(见图3)。如果发现这种情况，就以第一个拐点作为空白滴定终点的 V_B 和试样滴定终点的 V_S。

18 报告

18.1 对于皂化值低于 50 mgKOH/g 的试样，报告结果精确到 0.5 mgKOH/g。

18.2 对于皂化值大于或等于 50 mgKOH/g 的试样，报告结果精确到整数。

18.3 对于电气绝缘油，报告结果精确到 0.1 mgKOH/g。

18.4 报告皂化值结果时，要注明引用方法：如 GB/T 8021 的方法 B。

19 精密度和偏差

19.1 精密度

按下述规定判断结果的可靠性(95%置信水平)。

19.1.1 重复性——同一操作者用同样的仪器、在相同的试验条件下对同一试样重复测定，所得两个结果之差不超过 2.76 mgKOH/g。

19.1.2 再现性——不同操作者在不同的试验室对同一试样进行测定，其中所得两个独立结果之差不超过 10.4 mgKOH/g。

19.2 偏差

由于本方法是一个试验方法，并且没有可以参照的材料进行对比，因此，没有建立本方法的偏差数据。

附 录 A
（资料性附录）
关于 GB/T 8021 的分析提示

下述为用本标准进行测试时的帮助信息，但决不能代替本标准。

A.1 不要用有划痕或蚀痕的锥形瓶，因为氢氧化钾更易与它们进行反应。锥形瓶应该用冷铬酸洗液或其他非铬强氧化性的洗液进行清洗。

A.2 用氢氧化钾乙醇标准溶液标定盐酸水溶液，以便能测出 0.000 5 mol/L 的浓度变化。

A.3 用邻苯二甲酸氢钾溶液标定氢氧化钾乙醇溶液。

A.4 超过使用期限后，氢氧化钾乙醇溶液会变色，在这种情况下，应废弃不用。

A.5 更好的方法是用市售的氢氧化钾安瓿配制氢氧化钾乙醇溶液，这种溶液的空白值较恒定。由于它不含碳酸盐，所以不会因此而产生复杂拐点。

A.6 当预测样品的皂化值小于 1 mgKOH/g 时，用 0.1 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液和盐酸溶液代替 0.5 mol/L的氢氧化钾乙醇溶液和盐酸溶液，这样测定就会更加准确。

A.7 测得的空白值适用于在同一时间内待测的所有样品。

A.8 用方法中的建议称量样品，但是不要超过 20 g 的上限。

A.9 一些样品皂化的时间可能比 30 min 长一点。对未知样品，应该确定最佳的皂化时间。

A.10 对于带色或深色样品，最好用电位滴定法而不用颜色指示剂法，因为电位滴定法指示终点时很灵敏。

A.11 在滴定过程中，由于两相很难混溶并且易生成氯化钾沉淀，这样，搅拌条件就很关键，所以强烈搅拌是十分必要的。磁力搅拌棒用聚四氟乙烯包裹。

A.12 当试验操作者靠近滴定仪时若指针发生来回不稳定的摆动，此时，仪器需要加屏蔽。

A.13 彻底清洗电极，除去参比电极的环形套管接触面异物，定期的校验电极对于获得重复性好的电位值很重要。

A.14 在空白滴定和相邻两次滴定之间，电极或滴定管尖端上会沉积一层薄薄的氯化钾晶体膜，用水冲洗掉，并用水浸泡。

A.15 用滤纸吸干电极上的水，但不要擦拭。

A.16 在每一批滴定结束之后，用水洗去电极表面的氯化钾晶体和样品残留物，然后把电极浸泡在 50 mL溶剂油，38 mL 异丙醇和 38 mL 水配成的溶液中约 1 min。然后用水进一步清洗电极，并用滤纸吸干。

A.17 在滴定过程中，电极必须牢牢地固定在支架上。电极颤动时产生的电子噪音会影响结果的重复性。

A.18 如果在氢氧化钾溶液中含有少量的碳酸钾、滴定过程中溶液吸收空气中的二氧化碳生成碳酸钾，则会在电位滴定曲线上产生两个拐点，第一个拐点指示的是氢氧化钾，第二个拐点指示的是碳酸钾。

A.19 皂化值不能由总酸值进行换算。有时计算值高于实际皂化值，这是由于某些石油产品水解产生了游离酸。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 B
（资料性附录）
本标准章条编号与 ASTM D94—2000 章条编号对照

表 B.1 给出了本标准章条编号与 ASTM D94—2000 章条编号对照一览表

表 B.1 本标准章条编号与 ASTM D94—2000 章条编号对照

本标准章条编号	ASTM D94—2000 章条编号
—	1.3
6.3～6.5	—
8.1	8
8.2	9
8.3	10
9	11
10	12
11	13
12	14
13	15
14	16
15.1	17
15.2	18
15.3	19
16	20
17	21
18	22
19	23
—	24
注：表中的章条以外的本标准其他章条编号和 ASTM D94—2000 章条编号均相同且内容相对应。	

前　言

本标准等效采用美国试验与材料协会标准 ASTM D1160—95《石油产品减压蒸馏测定法》。

本标准与 ASTM D1160—95 的主要技术差异：

用国产十六烷代替了 ASTM 十六烷标准燃料。

本标准对 GB/T 9168—88 的修改要点：

1　蒸馏速度由原来的 4 mL/min～8 mL/min 改为 6 mL/min～8 mL/min；

2　增加了不同大气压力下温度-压力换算表，报告试验结果以常压等同温度(℃)表示；

3　对精密度做了修订；

4　增加了温度传感器的校准及测定温度响应时间的操作。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F、附录 G、附录 H 和附录 J，都是标准的附录。

本标准由中国石油化工总公司提出。

本标准由中国石油化工总公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位：中国石油化工总公司锦西炼油化工总厂。

本标准主要起草人：张锦春、崔素芹。

本标准首次发布于 1988 年 4 月。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

石油产品减压蒸馏测定法

GB/T 9168—1997

代替 GB/T 9168—88

Petroleum products—Determination of distillation at reduced pressure

1 范围

1.1 本标准是在减压下测定液体最高温度达 400℃时，能部分或全部蒸发的石油产品的沸点范围。

本标准对于手工测定方法和自动测定方法都作了详细说明。

1.2 如有争议，以在相互同意的压力下的手工测定方法作为仲裁试验方法。

1.3 本标准采用国际单位制的数值，圆括号中的值仅作为参考。

1.4 本标准涉及某些有危险性的材料、操作和设备，但是无意对与此有关的所有安全问题都提出建议。因此，用户在使用本标准之前应建立适当的安全和防护措施并确定有适用性的管理制度。

2 引用标准

下述标准包括的条文，通过引用而构成本标准的一部分。除非在标准中另有明确规定，下述引用标准都应是现行有效标准。

GB/T 386 柴油着火性质测定法(十六烷值法)

GB/T 1884 石油和液体石油产品密度测定法(密度计法)

GB/T 1885 石油计量换算表

GB/T 4756 石油和液体石油产品取样法(手工法)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SH/T 0604 液体密度和相对密度测定法(数字密度计法)

3 术语

3.1 本标准采用下列术语。

3.1.1 常压等同温度 atmospheric equivalent temperature(AET)

这个温度是将观察的温度用式(G1)算得或用表 1～表 6 转换而得的。常压等同温度是指在常压下蒸馏而无热分解的蒸馏温度。

3.1.2 终点 end point(EP)或终馏点(final boiling point)(FBP)

在试验中达到的最高蒸气温度。

3.1.3 初馏点 inital boiling point(IBP)

从冷凝管下端流下第一滴液体时观察的瞬间蒸气温度。

4 方法概要

在 0.13 kPa～6.7 kPa(1 mmHg～50 mmHg)之间某个准确控制的规定压力下，用约一个理论塔板的分馏装置蒸馏试样，可以得到初馏点、终馏点和回收体积百分数与常压等同温度相关的曲线。

国家技术监督局 1997-12-11 批准　　1998-07-01 实施

5 意义与用途

5.1 本标准用于测定在常压下蒸馏可能分解的石油产品及馏分的蒸馏特性。用约一个理论塔板的分馏装置蒸馏试样获得的沸点范围，可用于设计蒸馏装置、为工业生产准备适当的混合物料、确立与规章条例的一致性、为精制过程进料确定合适的产品和为其他目的所进行的工程计算。

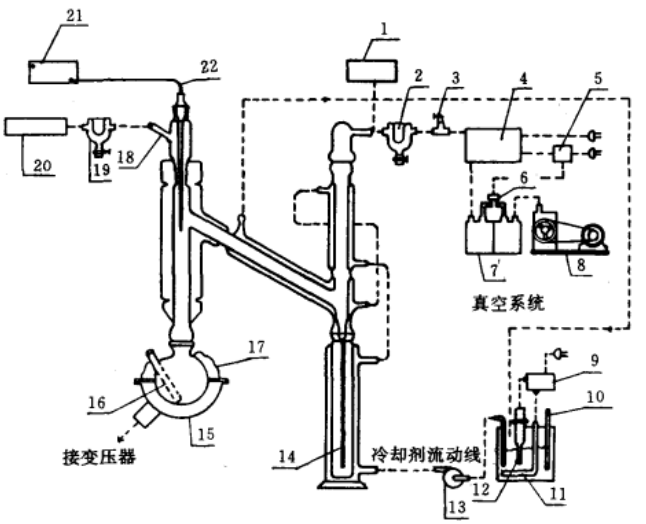
5.2 沸点范围直接与粘度、蒸气压、热值、平均分子量和许多其他的化学、物理和机械性质有关。这些性质对产品的使用起决定因素。

5.3 石油产品规格通常包括由本标准测得的蒸馏界限。

5.4 依据本标准，还建立了很多与工程设计有关的标准，这些相关的标准广泛地用在现代工程操作中。

6 仪器

6.1 真空蒸馏装置：见图 1。主要包括下述部分元件，图中有一部分元件没有规定、也没有设计图或性能要求。对于从试验中获得满意的结果这些元件不是必不可少的。但是为提高仪器的使用效率和便于操作，这些元件又是需要的。自动和手工的仪器都必须符合下述要求，对自动仪器附加的要求见附录 J。



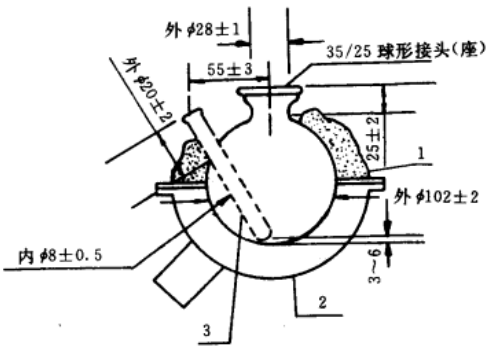
1,20—真空计(任选其一：第一个，第二个)；2,19—冷阱；3—充压接头；4—压力调节系统；5，9—继电器；6—电磁阀；7—平衡罐；8—真空泵；10—温度计；11—循环液加热器；12—温度调节器；13—循环泵；14—滴链；15—加热套；16—温度计套管；17—保温层；18—温度传感器或真空接头；21—数字温度指示器；22—铂电阻温度计传感器

注：如果需要或者对于象麦克劳德(Mcleod)压力计这类需要有蒸气保护装置的真空计，可将冷阱连接在可供选择的第二个真空计前。

图 1 真空蒸馏仪的组装

6.1.1 蒸馏烧瓶：500 mL，用硼硅玻璃或石英制成，符合图 2 所给尺寸，并带一个有保温层的加热套。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



单位:mm

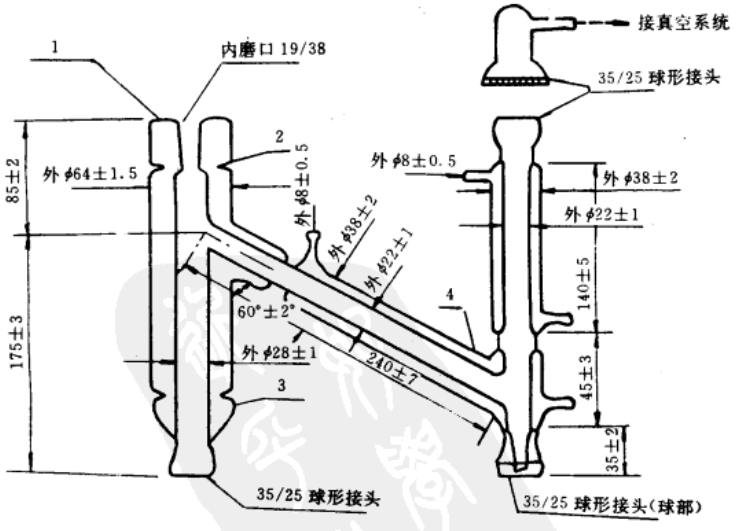
1—保温层;2—加热套;3—温度计套管

注:温度计套管可以用封闭法,也可以用 19/38 的磨口接头,将温度计套管装入蒸馏烧瓶,对温度不能超过 400℃的蒸馏可去掉温度计套管。套管外径不能超过蒸馏烧瓶的中心线。

图 2 蒸馏烧瓶和加热套

6.1.2 真空夹套蒸馏柱组合件:由硼硅玻璃制成,包括一个蒸馏头和一个联接的冷凝器,其剖面尺寸见图 3。蒸馏头被完全镀银的玻璃真空夹套密封。真空夹套内的恒定压力为少于 10^{-5} Pa(10^{-7} mmHg),相连的冷凝部分应被密封在如图所示的水夹套中,并且在它的顶部有一个接头和真空系统相连。一个轻滴链应悬挂在冷凝器滴尖上,并悬至接受器 10 mL 刻度线下 5 mm 处,如图 4 所示。还可用金属槽作管道代替金属滴链,使馏出物沿接收器内壁流下。金属槽也可和冷凝器滴尖相连,见图 4,或固定在接受器颈内部。

注:没有简单的办法测定完全密封的真空夹套内的真空度,可用泰斯拉(Tesla)线圈检测,但是火花能在夹套的薄弱点上产生一个小孔。即使用视觉也不容易检测出来的轻微的小孔或裂缝,也会使夹套失去真空。

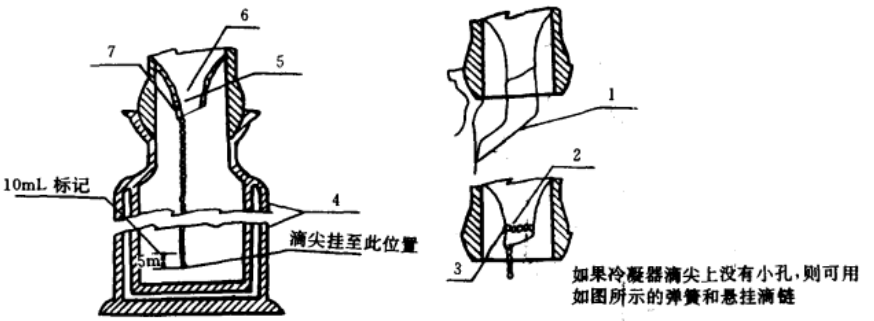


单位:mm

1—蒸馏头;2—膨胀室;3—真空夹套(镀银,有 2 mm~3 mm 宽窗口);4—冷凝器

注:滴尖和冷凝器之间要求平滑连接,以避免挡住液体。

图 3 真空夹套蒸馏柱组合件



1—金属槽；2—弹簧；3—钩；4—接受器；5—挂金属丝的小孔；
6—冷凝器滴尖；7—金属丝钩，30 号或更细的

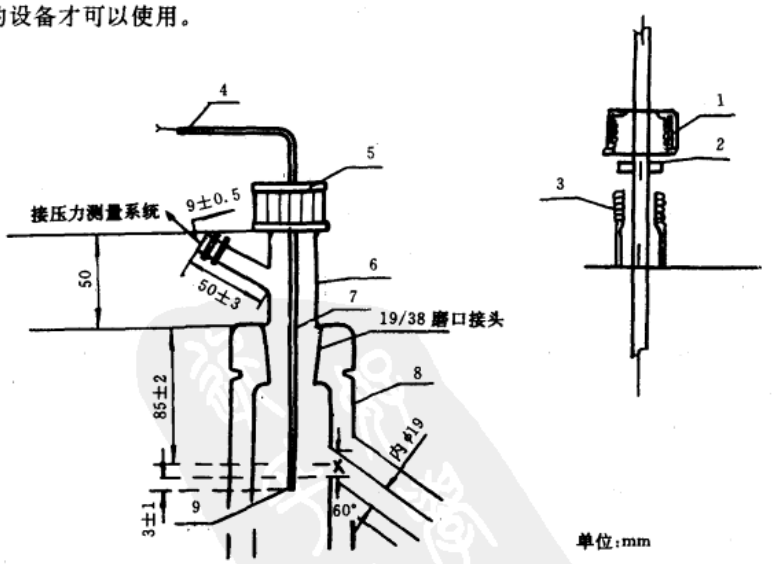
注：滴链在 200 mL 刻度以下的液体代排量应不超过 0.1 mL。

图 4　滴链或金属槽和冷凝器连接图

6.1.3　铂电阻温度计(PRT)传感器和有关的信号及操作装置：用于测量蒸气温度，见附录 A。在 0℃～400℃范围内测量精度为±0.5℃和响应时间小于 200 s，见附录 B。蒸气温度传感器的位置是极为严格的，如图 5 所示，传感器元件要放在颈部中心，并且其尖端位于溢出点下 3 mm±1 mm。传感器应该用一个固定在玻璃温度传感器(真空接头)上压缩的环形垫圈固定。沸点温度传感器可以是热电偶也可以是铂电阻温度计，并且应按照上述规定校准过。

6.1.4　接受器：由硼硅玻璃制成，尺寸见图 6。如果是自动装置上的接受器并固定在恒温室，则不需要套管。

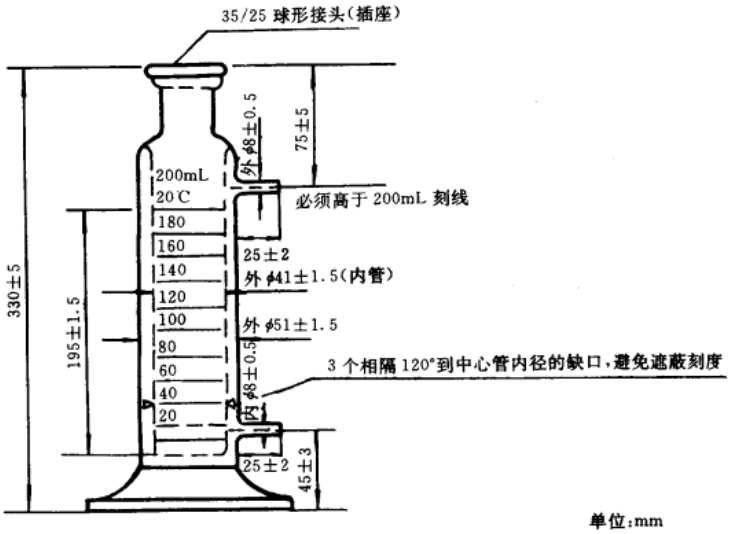
注意：仪器的玻璃部分常在苛刻的高温条件下工作。为了减少试验中失败的几率，只有经偏振光试验证明不变形的设备才可以使用。



1，5—螺旋帽；2—压缩环(聚四氟乙烯涂层的硅树脂)；3—细丝(长度 20)；4—铂电阻温度计传感器；
6—温度传感器或真空接头；7—温度传感元件；8—蒸馏柱的上部；9—传感器端部

图 5　温度传感器的位置

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



注:如果是自动装置上的接受器并固定在恒温室,则不需套管。否则,就要配置套管连接接受器,以使刻度读数不受干扰。

图 6 接受器

6.1.5 真空计:在 1 kPa 以下测量绝对压力精度为 0.01 kPa,在 1 kPa 以上精度为 1%。当正确使用麦克劳德(McLeod)压力计时可达到这个精度。带有良好测高计(一种基于安装在游标尺上光学仪器测量水平很精确的装置)的水银压力计在压力为约 1 kPa 时也能达到这个精度。经麦克劳德(Mcleod)压力计校准的电子压力计象巴雷特罗(Baratron)压力计也可使用,但必须定期按附录 A3 重新检查。合适的压力校准装置见图 C1。不推荐使用以热丝、辐射或导电率检测器为基础的真空计。

注:在实验中测量系统压力合适的仪器是流体压力计或电子压力计。对一般压力计(非倾斜式麦克劳德压力计)提供的测量结果可显示出来。

6.1.5.1 组装仪器时,连接真空计与蒸馏柱的温度传感器(或真空接头)的支管,或者连接真空计与冷凝器的传感器(或真空接头)的支管。管线长度应尽可能短,且连接管的内径不小于 8 mm。

6.1.6 压力调节系统:在低于 1 kPa 绝对压力时,应能保持恒定在 0.01 kPa 以内。在 1 kPa 或高于 1 kPa绝对压力以上,应能保持系统压力恒定在绝对压力的 1%以内,合适的仪器见附录 D。将压力调节系统与冷凝器顶部的支管联上。管线长度应尽可能短,且连接管的内径不小于 8 mm。

6.1.7 真空装置:例如,包括一个或更多的真空泵与几个平衡罐,在操作压力全量程范围内将压力恒定在 1%以内。用内径为 8 mm 或大一些的真空接头将真空装置与冷凝器的上部相连(图 1),在使用时,管线应尽可能短。作为真空装置,在 100 kPa 压力下流量至少为 850 L/min 的单级泵是合适的。如果蒸馏需在低于 0.5 kPa 压力下进行,则建议使用一个流量与此相当或更大一些的双级泵。平衡罐容量至少应为 5 L,以减少压力波动。

6.1.8 冷阱

6.1.8.1 固定在冷凝器顶部与真空系统之间的冷阱是用以回收蒸馏时在冷凝器中没有冷却的低沸点组分。冷阱用冷却液致冷,使温度保持在−40℃以下,可用液氮做冷却液。

注意:如果系统有大量空气泄漏,并且用液氮作冷却液,则就会使冷阱内的空气(氧气)冷凝。如果冷阱内也有烃类,则当冷阱在 10.12 步骤升温时,能引起着火或爆炸。

6.1.8.2 固定在温度传感器(或真空接头)与真空计之间的冷阱是用以防止在蒸馏时低沸点组分污染真空计。

6.1.9 低压空气或二氧化碳源:用于冷却蒸馏结束后的蒸馏烧瓶和加热器。

6.1.10 低压氮气源：放出氮气，使系统内恢复到常压。

6.1.11 安全屏或安全罩：将操作者与蒸馏仪器隔开，用 6 mm 厚的有机玻璃或其他有相当强度的透明材料制成。

6.1.12 冷却剂循环系统：在 30℃～80℃温度范围内控制在±3℃，能把冷却剂供给接受器和冷却器系统。自动仪器的接受器固定在恒温室，冷却剂循环系统只把冷却剂供给冷却器系统。

7 试剂与材料

7.1 试剂

7.1.1 正十四烷：分析纯。

7.1.2 正十六烷：化学纯或符合 GB/T 386 规定的十六烷标准燃料。[1]

注：有争议时，用十六烷标准燃料。

7.1.3 甲苯：化学纯。

7.1.4 环己烷：化学纯。

7.2 材料

7.2.1 硅润滑脂：专门为高真空度应用而生产的高真空硅润滑脂。

7.2.2 硅油：经过厂家认可，能在 350℃以上长期使用。

8 样品和采样要求

8.1 采样按 GB/T 4756 进行。在实验室内将 4 L～8 L 有代表性的样品用在一系列测定和分析中，本试验需要稍超过 200 mL 试样。

8.2 用于本标准的样品应该脱水，如果有明显的水分迹象（容器壁上有水滴，容器底有液层等），则将用附录 F 中 F1 步骤进行脱水，然后将脱水后的 200 mL 试样装在蒸馏烧瓶中。

8.3 在接受器温度下，用 GB/T 1884、SH/T 0604 或 GB/T 1885 测得样品的密度。

8.4 如果采来的样品不能立即做实验，则就把它放在室温或低于室温下。如果样品装在塑料容器中，则在贮存前将样品转移到玻璃或金属容器中。

8.5 样品在装进蒸馏烧瓶前应完全呈液态。如果样品中有可见的结晶，则应把它加热到某一允许温度，使晶体溶解。然后根据样品的量多少、粘度大小及其他因素，样品必须被剧烈地搅拌 5 min～15 min，使其混合均匀。如果在 70℃以上还有可见固体，则这些固体颗粒就是自然界中的无机物而不是样品的可蒸馏部分。用过滤或倾析样品的方法将大部分固体除去。

8.5.1 有些物质，象减粘裂化残渣和高熔点石蜡，在 70℃时还不能完全变为液体。因为这些固体和半固体物质是烃类进料的一部分，所以它们不应被除去。

9 仪器的准备、校准和定量

9.1 按附录 A 校准温度传感器。

9.2 按附录 D 检查压力调节系统工作状态。

9.3 清洁和干燥玻璃元件，并重新润滑接头，可用硅润滑脂，但不要太多。在玻璃上形成均匀的薄层即可。过量的脂能引起泄漏，并在开始时有助于形成泡沫。

9.4 安装未装试样的仪器并按照附录 C 中 C3.2 所述做试漏试验。

9.5 按附录 E，用 7.1.1 或 7.1.2 中的一种试剂检查整套仪器。

采用说明：

1] ASTM D1160—95 中，正十六烷采用的是 ASTM 十六烷标准燃料，根据我国具体情况，国产化学纯能满足要求。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

10 试验步骤

10.1 当温度传感器经校准后就开始测定。如果超过了附录B所指定的时间，就按附录A重新校准。

10.2 调整冷凝器冷却液的温度，使其至少比试验中观测的最低蒸气温度低30℃。

注：对很多物料的蒸馏适宜冷却液温度是60℃。

10.3 在接受器温度下，根据样品的密度确定相当于200 mL试样的质量，精确到0.1 g。将试样称入蒸馏烧瓶中。

10.4 用极少量适当的硅润滑脂涂蒸馏仪器的球形接头。涂之前要保证接头表面干净，仅用极少量脂将蒸馏烧瓶与蒸馏头下部的球形接头相连接，将蒸馏烧瓶放在加热器上，放上顶部的套筒，用可调弹簧夹连接仪器的其余部分，将连接处夹紧。

注：硅润滑脂可用于此目的，但过量使用这种润滑脂于蒸馏烧瓶接头处，蒸馏时会使样品起泡。

10.5 将蒸馏烧瓶的温度计套管底部放一些硅油，将温度传感器插入底部。在温度计套管顶部用一束玻璃纤维将温度传感器固定。

10.6 启动真空泵，观察蒸馏烧瓶中泡沫标记的容积。如果试样起泡，则可使仪器压力稍微增加直到泡沫退去为止。可用轻微加热的方法加速除去溶解的气体。抑制试样泡沫过多的一般方法见附录F中F2部分。

10.7 将仪器抽真空，达到蒸馏所要求的压力为止。随着泵的关闭，蒸馏压力遭到破坏或仪器内压力持续的增加，证明系统严重漏气而使空气进入系统内，此时应用氮气源使系统恢复到常压，重新将所有的接头涂硅润滑脂。如果这样还得不到密闭的真空系统，则就要用适当的方法检查系统其他部件的漏气。

注：最通常规定的压力是1.3 kPa(10 mmHg)，对大量馏分的蒸馏温度超过500℃和重油产品来说，通常规定操作压力为0.13 kPa(1 mmHg)或0.27 kPa(2 mmHg)。

10.8 压力达到要求后，接通加热器并尽快加热蒸馏烧瓶，注意不要使试样产生过多的泡沫。一旦蒸馏烧瓶颈部出现蒸气或回流液体，则调整加热速度，使馏出物以6 mL/min～8 mL/min均匀的速度进行。

注：在蒸馏刚开始时达到这个速度是相当难的，但在回收10%馏分后应该达到这个速度。

10.9 当接受器收集初馏点和5，10，20，30，40，50，60，70，80，90，95各回收体积百分数以及终点的馏出物时，记录相应的蒸气温度、时间和压力。如果在蒸馏终点之前观察到液体温度达400℃或蒸气达到最高温度，则记录蒸气温度和总回收体积，同时停止蒸馏。当试验产品符合已知规格时，要记录所有要观测的项目，不管这些项目是否列在本条中。

注：最高蒸气温度可用试样的完全蒸馏或开始分解时得出。

10.10 当观察到压力突然增加，并有白色蒸气出现和蒸气温度降低时，这说明被蒸馏的物质已分解了。应立即停止蒸馏并记录这个情况。如需要，可在较低压力下用新的样品重新蒸馏。

10.11 将蒸馏烧瓶的加热器降低5 cm～10 cm。用温和的空气流或二氧化碳流冷却蒸馏烧瓶和加热器。如果仪器需在冷却到低于200℃之前拆掉，则可向蒸馏烧瓶通干燥的氮气。假如没有用液氮冷阱，也可使用二氧化碳流增压。

注：最好用温和的二氧化碳流冷却蒸馏烧瓶是防止在试验或冷却循环时蒸馏烧瓶炸裂而着火。

注意：当蒸馏烧瓶中含有热的油蒸气时，向其通入空气则会引起着火或爆炸。

注意：蒸气最高温度达350℃以上时要停止蒸馏。蒸馏烧瓶在低于1 kPa压力下，350℃以上加热很长时间也可能造成其热变形。如有变形，此蒸馏烧瓶在用完之后就丢掉，再换一个石英蒸馏烧瓶。

10.12 将安装在真空系统前的冷阱的温度回到室温，回收、测量并记录在冷阱内收集的轻质产品的体积。

10.13 移去接受器，并放置另一个接受器。移去蒸馏烧瓶，再放置一个已装入适量清洗溶剂的蒸馏烧瓶，在常压下蒸馏来清洗装置。清洗结束后，拆下蒸馏烧瓶和接受器，并用温和的空气流或氮气流干燥装置。

注：可用甲苯和环己烷作清洗溶剂。

11 计算和报告

11.1 用表1～表6或附录G的公式将观察的蒸气温度读数换算成常压等同温度(AET)。如果有争议，应使用公式。

表1 石油烃类温度-压力换算表(0.13 kPa(1 mmHg))

蒸气温度 ℃	常压等同温度,℃ (在绝对压力为101.3 kPa(760 mmHg)时)									
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
35	195	196	196	198	198	199	199	201	201	202
40	202	203	203	205	205	206	206	207	207	209
45	209	210	210	211	211	213	213	214	214	216
50	216	217	217	218	218	220	220	221	221	222
55	222	224	224	225	225	226	226	228	228	229
60	229	230	230	232	232	233	233	234	234	236
65	236	237	237	238	238	240	240	241	241	242
70	242	244	244	245	245	247	247	248	248	249
75	249	251	251	252	252	253	253	255	255	256
80	256	257	257	259	259	260	260	261	261	263
85	263	264	264	265	265	266	266	268	268	269
90	269	270	270	272	272	273	273	274	274	276
95	276	277	277	278	278	280	280	281	281	282
100	282	284	284	285	285	286	286	288	288	289
105	289	290	290	292	292	293	293	294	294	295
110	295	297	297	298	298	299	299	301	301	302
115	302	303	303	305	305	306	306	307	307	308
120	308	310	310	311	311	312	312	314	314	315
125	315	316	316	318	318	319	319	320	320	321
130	321	323	323	324	324	325	325	327	327	328
135	328	329	329	330	330	332	332	333	333	334
140	334	336	336	337	337	338	338	339	339	341
145	341	342	342	343	343	345	345	346	346	347
150	347	348	348	350	350	351	351	352	352	353
155	353	355	355	356	356	357	357	359	359	360
160	360	361	361	362	362	364	364	365	365	366
165	366	367	367	369	369	370	370	371	371	372
170	372	374	374	375	375	376	376	377	377	379
175	379	380	380	381	381	382	382	384	384	385
180	385	386	386	387	387	389	389	390	390	391
185	391	392	392	394	394	395	395	396	396	397
190	397	399	399	400	400	401	401	402	402	404
195	404	405	405	406	406	407	407	409	409	410

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 1(完)

蒸气温度 ℃	常压等同温度,℃ (在绝对压力为 101.3 kPa(760 mmHg)时)									
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
200	410	411	411	412	412	414	414	415	415	416
205	416	417	417	419	419	420	420	421	421	422
210	422	423	423	425	425	426	426	427	427	428
215	428	430	430	431	431	432	432	433	433	434
220	434	436	436	437	437	438	438	439	439	441
225	441	442	442	443	443	444	444	445	445	447
230	447	448	448	449	449	450	450	451	451	453
235	453	454	454	455	455	456	456	458	458	459
240	459	460	460	461	461	462	462	464	464	465
245	465	466	466	467	467	468	468	470	470	471
250	471	472	472	473	473	474	474	476	476	477
255	477	478	478	479	479	480	480	482	482	483
260	483	484	484	485	485	486	486	488	488	489
265	489	490	490	491	491	492	492	493	493	495
270	495	496	496	497	497	498	498	499	499	501
275	501	502	502	503	503	504	504	505	505	506
280	506	508	508	509	509	510	510	511	511	512
285	512	514	514	515	515	516	516	517	517	518
290	518	519	519	521	521	522	522	523	523	524
295	524	525	525	526	526	528	528	529	529	530
300	530	531	531	532	532	533	533	535	535	536
305	536	537	537	538	538	539	539	540	540	542
310	542	543	543	544	544	545	545	546	546	547
315	547	548	548	550	550	551	551	552	552	553
320	553	554	554	555	555	557	557	558	558	559
325	559	560	560	561	561	562	562	563	563	565
330	565	566	566	567	567	568	568	569	569	570
335	570	571	571	573	573	574	574	575	575	576
340	576	577	577	578	578	579	579	581	581	582
345	582	583	583	584	584	585	585	586	586	587
350	587	588	588	590	590	591	591	592	592	592

表 2 石油烃类温度-压力换算表(0.27 kPa(2 mmHg))

蒸气温度 ℃	常压等同温度,℃ (在绝对压力为 101.3 kPa(760 mmHg)时)									
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
35	181	183	183	184	184	185	185	187	187	188
40	188	189	189	191	191	192	192	193	193	195
45	195	196	196	197	197	199	199	200	200	201
50	201	203	203	204	204	205	205	207	207	208
55	208	209	209	211	211	212	212	213	213	215
60	215	216	216	217	217	218	218	220	220	221
65	221	222	222	224	224	225	225	226	226	228
70	228	229	229	230	230	232	232	233	233	234
75	234	236	236	237	237	238	238	240	240	241
80	241	242	242	243	243	245	245	246	246	247
85	247	249	249	250	250	251	251	253	253	254
90	254	255	255	256	256	258	258	259	259	260
95	260	262	262	263	263	264	264	266	266	267
100	267	268	268	269	269	271	271	272	272	273
105	273	275	275	276	276	277	277	278	278	280
110	280	281	281	282	282	284	284	285	285	286
115	286	287	287	289	289	290	290	291	291	293
120	293	294	294	295	295	296	296	298	298	299
125	299	300	300	301	301	303	303	304	304	305
130	305	307	307	308	308	309	309	310	310	312
135	312	313	313	314	314	315	315	317	317	318
140	318	319	319	321	321	322	322	323	323	324
145	324	326	326	327	327	328	328	329	329	331
150	331	332	332	333	333	334	334	336	336	337
155	337	338	338	339	339	341	341	342	342	343
160	343	344	344	346	346	347	347	348	348	349
165	349	351	351	352	352	353	353	354	354	356
170	356	357	357	358	358	359	359	361	361	362
175	362	363	363	364	364	365	365	367	367	368
180	368	369	369	370	370	372	372	373	373	374
185	374	375	375	377	377	378	378	379	379	380
190	380	382	382	383	383	384	384	385	385	386
195	386	388	388	389	389	390	390	391	391	393
200	393	394	394	395	395	396	396	397	397	391
205	399	400	400	401	401	402	402	404	404	405
210	405	406	406	407	407	408	408	410	410	411
215	411	412	412	413	413	414	414	416	416	417

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 2(完)

蒸气温度 ℃	常压等同温度,℃ (在绝对压力为 101.3 kPa(760 mmHg)时)									
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
220	417	418	418	419	419	420	420	422	422	423
225	423	424	424	425	425	427	427	428	428	429
230	429	430	430	431	431	433	433	434	434	435
235	435	436	436	437	437	439	439	440	440	441
240	441	442	442	443	443	444	444	446	446	447
245	447	448	448	449	449	450	450	452	452	453
250	453	454	454	455	455	456	456	458	458	459
255	459	460	460	461	461	462	462	463	463	465
260	465	466	466	467	467	468	468	469	469	471
265	271	472	472	473	473	474	474	475	475	476
270	476	478	478	479	479	480	480	481	481	482
275	482	484	484	485	485	486	486	487	487	488
280	488	489	489	491	491	492	492	493	493	494
285	494	495	495	496	496	498	498	499	499	500
290	500	501	501	502	502	503	503	504	504	506
295	506	507	507	508	508	509	509	510	510	511
300	511	513	513	514	514	515	515	516	516	517
305	517	518	518	520	520	521	521	522	522	523
310	523	524	524	525	525	526	526	528	528	529
315	529	530	530	531	531	532	532	533	533	534
320	534	536	536	537	537	538	538	539	539	540
325	540	541	541	542	542	544	544	545	545	546
330	546	547	547	548	548	549	549	550	550	552
335	552	553	553	554	554	555	555	556	556	557
340	557	558	558	559	559	561	561	562	562	563
345	563	564	564	565	565	566	566	567	567	569
350	569	570	470	571	571	572	572	573	573	574

表 3 石油烃类温度-压力换算表(0.67 kPa(5 mmHg))

蒸气温度 ℃	常压等同温度,℃ (在绝对压力为 101.3 kPa(760 mmHg)时)									
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
35	162	163	163	165	165	166	166	167	167	169
40	169	170	170	171	171	172	172	174	174	175
45	175	176	176	178	178	179	179	180	180	181
50	181	183	183	184	184	185	185	187	187	188
55	188	189	189	191	191	192	192	193	193	194
60	194	196	196	197	197	198	198	200	200	201
65	201	202	202	203	203	205	205	206	206	207
70	207	208	208	210	210	211	211	212	212	214
75	214	215	215	216	216	217	217	219	219	220
80	220	221	221	223	223	224	224	225	225	226
85	226	228	228	229	229	230	230	231	231	233
90	233	234	234	235	235	236	236	238	238	239
95	239	240	240	242	242	243	243	244	244	245
100	245	247	247	248	248	249	249	250	250	252
105	252	253	253	254	254	255	255	257	257	258
110	258	259	259	260	260	262	262	263	263	264
115	264	265	265	267	267	268	268	269	269	270
120	270	272	272	273	273	274	274	275	275	277
125	277	278	278	279	279	280	280	282	282	283
130	283	284	284	285	285	287	287	288	288	289
135	289	290	290	292	292	293	293	294	294	295
140	295	296	296	298	298	299	299	300	300	301
145	301	303	303	304	304	305	305	306	306	308
150	308	309	309	310	310	311	311	312	312	314
155	314	315	315	316	316	317	317	319	319	320
160	320	321	321	322	322	323	323	325	325	326
165	326	327	327	328	328	330	330	331	331	332
170	332	333	333	334	334	336	336	337	337	338
175	338	339	339	341	341	342	342	343	343	344
180	344	345	345	347	347	348	348	349	349	350
185	350	351	351	353	353	354	354	355	355	356
190	356	357	357	359	359	360	360	361	361	362
195	362	363	363	365	365	366	366	367	367	368
200	368	369	369	371	371	372	372	373	373	374
205	374	375	375	377	377	378	378	379	379	380
210	380	381	381	383	383	384	384	385	385	386
215	386	387	387	389	389	390	390	391	391	392

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 3(完)

蒸气温度 ℃	常压等同温度,℃ (在绝对压力为 101.3 kPa(760 mmHg)时)									
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
220	392	393	393	395	395	396	396	397	397	398
225	398	399	399	400	400	402	402	403	403	404
230	404	405	405	406	406	408	408	409	409	410
235	410	411	411	412	412	413	413	415	415	416
240	416	417	417	418	418	419	419	421	421	422
245	422	423	423	424	424	425	425	426	426	428
250	428	429	429	430	430	431	431	432	432	433
255	433	435	435	436	436	437	437	438	438	439
260	439	440	440	442	442	443	443	444	444	445
265	445	446	446	447	447	449	449	450	450	451
270	451	452	452	453	453	454	454	456	456	457
275	457	458	458	459	459	460	460	461	461	462
280	462	464	464	465	465	466	166	467	467	468
285	468	469	469	471	471	472	472	473	473	474
290	474	475	475	476	476	477	477	479	479	480
295	480	481	481	482	482	483	483	484	484	485
300	485	487	487	488	488	489	489	490	490	491
305	491	492	492	493	493	495	495	496	496	497
310	497	498	498	499	499	500	500	501	501	503
315	503	504	504	505	505	506	506	507	507	508
320	508	509	509	510	510	512	512	513	513	514
325	514	515	515	516	516	517	517	518	518	519
330	519	521	521	522	522	523	523	524	524	525
335	525	526	526	527	527	529	529	530	530	531
340	531	532	532	533	533	534	534	535	535	536
345	536	537	537	539	539	540	540	541	541	542
350	542	543	543	544	544	545	545	546	546	547

表 4 石油烃类温度-压力换算表(1.33 kPa(10 mmHg))

蒸气温度 ℃	常压等同温度,℃ (在绝对压力为 101.3 kPa(760 mmHg)时)									
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
35	147	148	148	149	149	151	151	152	152	153
40	153	154	154	156	156	157	157	158	158	159
45	159	161	161	162	162	163	163	164	164	166
50	166	167	167	168	168	170	170	171	171	172
55	172	173	173	175	175	176	176	177	177	178
60	178	180	180	181	181	182	182	183	183	185
65	185	186	186	187	187	188	188	190	190	191
70	191	192	192	193	193	195	195	196	196	197
75	197	198	198	200	200	201	201	202	202	203
80	203	205	205	206	206	207	207	208	208	210
85	210	211	211	212	212	213	213	215	215	216
90	216	217	217	218	218	219	219	221	221	222
95	222	223	223	224	224	226	226	227	227	228
100	228	229	229	231	231	232	232	233	233	234
105	234	235	235	237	237	238	238	239	239	240
110	240	242	242	243	243	244	244	245	245	247
115	247	248	248	249	249	250	250	251	251	253
120	253	254	254	255	255	256	256	258	258	259
125	259	260	260	261	261	262	262	264	264	265
130	265	266	266	267	267	269	269	270	270	271
135	271	272	272	273	273	275	275	276	276	277
140	277	278	278	279	279	281	281	282	282	283
145	283	284	284	285	285	287	287	288	288	289
150	289	290	290	292	292	293	293	294	294	295
155	295	296	296	298	298	299	299	300	300	301
160	301	302	302	304	304	305	305	306	306	307
165	307	308	308	310	310	311	311	312	312	313
170	313	314	314	316	316	317	317	318	318	319
175	319	320	320	321	321	323	323	324	324	325
180	325	326	326	327	327	329	329	330	330	331
185	331	332	332	333	333	335	335	336	336	337
190	337	338	338	339	339	341	341	342	342	343
195	343	344	344	345	345	346	346	348	348	349
200	349	350	350	351	351	352	352	354	354	355
205	355	356	356	357	357	358	358	359	359	361
210	361	362	362	363	363	364	364	365	365	366
215	366	368	368	369	369	370	370	371	371	372

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 4(完)

蒸气温度 ℃	常压等同温度,℃ (在绝对压力为 101.3 kPa(760 mmHg)时)									
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
220	372	373	373	375	375	376	376	377	377	378
225	378	379	379	380	380	382	382	383	383	384
230	384	385	385	386	386	387	387	389	389	390
235	390	391	391	392	392	393	393	394	394	396
240	396	397	397	398	398	399	399	400	400	401
245	401	403	403	404	404	405	405	406	406	407
250	407	408	408	410	410	411	411	412	412	413
255	413	414	414	415	415	416	416	418	418	419
260	419	420	420	421	421	422	422	423	423	425
265	425	426	426	427	427	428	428	429	429	430
270	430	431	431	433	433	434	434	435	435	436
275	436	437	437	438	438	439	439	441	441	442
280	442	443	443	444	444	445	445	446	446	447
285	447	449	449	450	450	451	451	452	452	453
290	453	454	454	455	455	456	456	458	458	459
295	459	460	460	461	461	462	462	463	463	464
300	464	466	466	467	467	468	468	469	469	470
305	470	471	471	472	472	473	473	475	475	476
310	476	477	477	478	478	479	479	480	480	481
315	481	482	482	484	484	485	485	486	486	487
320	487	488	488	489	489	490	490	491	491	493
325	493	494	494	495	495	496	496	497	497	498
330	498	499	499	500	500	502	502	503	503	504
335	504	505	505	506	506	507	507	508	508	509
340	509	510	510	512	512	513	513	514	514	515
345	515	516	516	517	517	518	518	519	519	520
350	520	522	522	523	523	524	524	525	525	525

表 5 石油烃类温度-压力换算表(2.67 kPa(20 mmHg))

蒸气温度 ℃	常压等同温度,℃ (在绝对压力为 101.3 kPa(760 mmHg)时)									
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
35	131	132	132	133	133	135	135	136	136	137
40	137	138	138	139	139	141	141	142	142	143
45	143	144	144	146	146	147	147	148	148	149
50	149	151	151	152	152	153	153	154	154	155
55	155	157	157	158	158	159	159	160	160	162
60	162	163	163	164	164	165	165	166	166	168
65	168	169	169	170	170	171	171	173	173	174
70	174	175	175	176	176	177	177	179	179	180
75	180	181	181	182	182	183	183	185	185	186
80	186	187	187	188	188	190	190	191	191	192
85	192	193	193	194	194	196	196	197	197	198
90	198	199	199	200	200	202	202	203	203	204
95	204	205	205	206	206	208	208	209	209	210
100	210	211	211	212	212	214	214	215	215	216
105	216	217	217	218	218	220	220	221	221	222
110	222	223	223	224	224	226	226	227	227	228
115	228	229	229	230	230	232	232	233	233	234
120	234	235	235	236	236	238	238	239	239	240
125	240	241	241	242	242	244	244	245	245	246
130	246	247	247	248	248	250	250	251	251	252
135	252	253	253	254	254	256	256	257	257	258
140	258	259	259	260	260	261	261	263	263	264
145	264	265	265	266	266	267	267	269	269	270
150	270	271	271	272	272	273	273	274	274	276
155	276	277	277	278	278	279	279	280	280	282
160	282	283	283	284	284	285	285	286	286	287
165	287	289	289	290	290	291	291	292	292	293
170	293	294	294	296	296	297	297	298	298	299
175	299	300	300	301	301	303	303	304	304	305
180	305	306	306	307	307	308	308	310	310	311
185	311	312	312	313	313	314	314	315	315	317
190	317	318	318	319	319	320	320	321	321	322
195	322	324	324	325	325	326	326	327	327	328
200	328	329	329	331	331	332	332	333	333	334
205	334	335	335	336	336	338	338	339	339	340
210	340	341	341	342	342	343	343	344	344	346
215	346	347	347	348	348	349	349	350	350	351

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 5(完)

蒸气温度 ℃	常压等同温度,℃ (在绝对压力为 101.3 kPa(760 mmHg)时)									
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
220	351	353	353	354	354	355	355	356	356	357
225	357	358	358	359	359	361	361	362	362	363
230	363	364	364	365	365	366	366	367	367	369
235	369	370	370	371	371	372	372	373	373	374
240	374	375	375	377	377	378	378	379	379	380
245	380	381	381	382	382	383	383	385	385	386
250	386	387	387	388	388	389	389	390	390	391
255	391	393	393	394	394	395	395	396	396	397
260	397	398	398	399	399	400	400	402	402	403
265	403	404	404	405	405	406	406	407	407	408
270	408	410	410	411	411	412	412	413	413	414
275	414	415	415	416	416	417	417	419	419	420
280	420	421	421	422	422	423	423	424	424	425
285	425	426	426	428	428	429	429	430	430	431
290	431	432	432	433	433	434	434	435	435	437
295	437	438	438	439	439	440	440	441	441	442
300	442	443	443	444	444	445	445	447	447	448
305	448	449	449	450	450	451	451	452	452	453
310	453	454	454	456	456	457	457	458	458	459
315	459	460	460	461	461	462	462	463	463	464
320	464	466	466	467	467	468	468	469	469	470
325	470	471	471	472	472	473	473	474	474	475
330	475	477	477	478	478	479	479	480	480	481
335	481	482	482	483	483	484	484	485	485	487
340	487	488	488	489	489	490	490	491	491	492
345	492	493	493	494	494	495	495	496	496	498
350	498	499	499	500	500	501	501	502	502	502

表 6　石油烃类温度-压力换算表(6.7 kPa(50 mmHg))

蒸气温度 ℃	常压等同温度,℃ (在绝对压力为 101.3 kPa(760 mmHg)时)									
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
35	109	110	110	111	111	112	112	113	113	115
40	115	116	116	117	117	118	118	119	119	121
45	121	122	122	123	123	124	124	125	125	126
50	126	128	128	129	129	130	130	131	131	132
55	132	133	133	135	135	136	136	137	137	138
60	138	139	139	141	141	142	142	143	143	144
65	144	145	145	146	146	148	148	149	149	150
70	150	151	151	152	152	153	153	155	155	156
75	156	157	157	158	158	159	159	160	160	162
80	162	163	163	164	164	165	165	166	166	167
85	167	169	169	170	170	171	171	172	172	173
90	173	174	174	176	176	177	177	178	178	179
95	179	180	180	181	181	183	183	184	184	185
100	185	186	186	187	187	188	188	190	190	191
105	191	192	192	193	193	194	194	195	195	196
110	196	198	198	199	199	200	200	201	201	202
115	202	203	203	205	205	206	206	207	207	208
120	208	209	209	210	210	212	212	213	213	214
125	214	215	215	216	216	217	217	218	218	220
130	220	221	221	222	222	223	223	224	224	225
135	225	226	226	228	228	229	229	230	230	231
140	231	232	232	233	233	234	234	236	236	237
145	237	238	238	239	239	240	240	241	241	243
150	243	244	244	245	245	246	246	247	247	248
155	248	249	249	251	251	252	252	253	253	254
160	254	255	255	256	256	257	257	259	259	260
165	260	261	261	262	262	263	263	264	264	265
170	265	266	266	268	268	269	269	270	270	271
175	271	272	272	273	273	274	274	276	276	277
180	277	278	278	279	279	280	280	281	281	282
185	282	283	283	285	285	286	286	287	287	288
190	288	289	289	290	290	291	291	293	293	294
195	294	295	295	296	296	297	297	298	298	299
200	299	300	300	302	302	303	303	304	304	305
205	305	306	306	307	307	308	308	309	309	311
210	311	312	312	313	313	314	314	315	315	316
215	316	317	317	318	318	320	320	321	321	322

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 6(完)

蒸气温度 ℃	常压等同温度,℃ (在绝对压力为 101.3 kPa(760 mmHg)时)									
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
220	322	323	323	324	324	325	325	326	326	327
225	327	329	329	330	330	331	331	332	332	333
230	333	334	334	335	335	336	336	337	337	339
235	339	340	340	341	341	342	342	343	343	344
240	344	345	345	346	346	348	348	349	349	350
245	350	351	351	352	352	353	353	354	354	355
250	355	356	356	358	358	359	359	360	360	361
255	361	362	362	363	363	364	364	365	365	366
260	366	368	368	369	369	370	370	371	371	372
265	372	373	373	374	374	375	375	376	376	377
270	377	379	379	380	380	381	381	382	382	383
275	383	384	384	385	385	386	386	387	387	389
280	389	390	390	391	391	392	392	393	393	394
285	394	395	395	396	396	397	397	398	398	400
290	400	401	401	402	402	403	403	404	404	405
295	405	406	406	407	407	408	408	409	409	411
300	411	412	412	413	413	414	414	415	415	416
305	416	417	417	418	418	419	419	420	420	421
310	421	423	423	424	424	425	425	426	426	427
315	427	428	428	429	429	430	430	431	431	432
320	432	433	433	435	435	436	436	437	437	438
325	438	439	439	440	440	441	441	442	442	443
330	443	444	444	445	445	447	447	448	448	449
335	449	450	450	451	451	452	452	453	453	454
340	454	455	455	456	456	457	457	458	458	460
345	460	461	461	462	462	463	463	464	464	465
350	465	466	466	467	467	468	468	469	469	470

11.2 报告在接受器中与回收液体的体积百分数相对应的常压等同温度,以摄氏温度取至整数。也要报告样品的密度(8.3 中测量的)和在接受器中回收的液体体积与连接在真空系统前的冷阱中液体的体积总和及任何偶发事件,象起泡或崩溅,还有为校正而进行的各种测量。

12 精密度和偏差

12.1 精密度:

本标准精密度是由九个实验室参与做八个样品的试验所得到的。这个方案中,有一个实验室是用自动真空蒸馏分析仪器,且测得的数据已用于确定精密度。按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

12.1.1 重复性:

由同一操作者对同一样品重复测得的两个结果之差不应大于表 7 所列数值。

12.1.2 再现性：

不同实验室对同一样品各自提出的两个独立结果之差不应大于表 7 所列数值。

12.1.3 在表 7 中，每回收体积百分数的温度，℃(AET)，变化率写成 S[℃(AET)/V%]。可假定在10%～90%之间任意一点与所述等距上下两点的平均温度变化率相同。两点间隔不能大于 20%。5%点是例外的，这种情况下，两点间隔没超过 10%。见附录 H 的例子。

12.2 表 7 的精密度数据是由下列方程式算得的。这个方程式可算出没有列出温度变化率 S[℃(AET)/V%]值的精密度值。

12.2.1 重复性(r)可按式(1)计算：

$$r = M[e^{a+b\ln(1.8s)}]/1.8 \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：r——重复性，℃(AET)；

e——约 2.718 281 828 自然对数的底数；

a，b 和 M——从 12.5.1 得出的系数；

S——每回收体积百分数的温度变化率，℃(AET)/V%。

12.2.2 再现性(R)可按式(2)计算：

$$R = M'[e^{a'+b'\ln(1.8s)}]/1.8 \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：R——再现性，℃(AET)；

e——约 2.718 281 828 自然对数的底数；

a'，b' 和 M'——从 12.5.2 得出的系数；

S——每回收体积百分数的温度变化率，℃(AET)/V%。

12.2.3 精密度计算的例子见附录 H。

12.3 为了计算 0.13 kPa 和 1.3 kPa(1 mmHg 和 10 mmHg)之间的精密度数据，要用从 12.5.1 和 12.5.2给定的数据，按线性内插法计算得到的系数。

12.4 偏差：因为目前尚未找到按本标准试验步骤测定偏差的标准材料，故本标准不作说明。

12.5 计算表 7 的系数：

12.5.1 计算重复性(r)时的系数：

回收体积

0.13 kPa(1 mmHg)

	初馏点	5%～50%	60%～95%	终馏点
a	2.372	0.439	0.439	0.718
b	0	0.241	0.241	0
M	2.9	2.9	3.0	2.9

1.3 kPa(10 mmHg)

	初馏点	5%～50%	60%～95%	终馏点
a	2.246	0.240	0.240	1.521
b	0	0.350	0.350	0
M	2.8	2.8	2.9	2.8

12.5.2 计算再现性(R)时的系数：

回收体积

0.13 kPa(1 mmHg)

	初馏点	5%～50%	60%～95%	终馏点
a'	3.512	1.338	0.815	2.931
b'	0	0.639	0.639	0
M'	3.0	3.3	3.3	3.0

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

1.3 kPa(10 mmHg)

	初馏点	5%～50%	60%～95%	终馏点
a'	3.424	1.415	1.190	2.815
b'	0	0.409	0.409	0
M'	2.9	3.2	3.1	2.9

表 7 精 密 度

	重复性				再现性			
标准压力	0.13 kPa(1 mmHg)		1.3 kPa(10 mmHg)		0.13 kPa(1 mmHg)		1.3 kPa(10 mmHg)	
初馏点	17		15		56		49	
终馏点	3.3		7.1		31		27	
回收体积	5%～50%	60%～90%	5%～50%	60%～90%	5%～50%	60%～90%	5%～50%	60%～90%
C(AET)/V%								
0.5	2.4	2.5	1.9	2.0	6.5	3.9	7.0	5.4
1.0	2.9	3.0	2.4	2.5	10	6.0	9.3	7.2
1.5	3.2	3.3	2.8	2.9	13	7.8	11	8.5
2.0	3.4	3.5	3.1	3.2	16	9.4	12	9.6
2.5	3.6	3.7	3.3	3.5	18	11	14	11
3.0	3.8	3.9	3.6	3.7	21	12	15	11
3.5	3.9	4.0	3.8	3.9	23	13	16	12
4.0	4.0	4.2	3.9	4.1	25	15	16	13
4.5	4.1	4.3	4.1	4.3	27	16	17	13
5.0	4.2	4.4	4.3	4.4	29	17	18	14
5.5	4.3	4.5	4.4	4.6	30	18	19	15
6.0	4.4	4.6	4.5	4.7	32	19	19	15
6.5	4.5	4.7	4.7	4.8	34	20	20	16
7.0	4.6	4.8	4.8	5.0	35	21[2]	21	16
7.5	4.7	4.8	4.9	5.1	37	22	21	16
8.0	4.8	4.9	5.0	5.2	38	23	22	17
8.5	4.8	5.0	5.1	5.3	40	24	22	17
9.0	4.9	5.1	5.2	5.4	41	25	23	18
9.5	5.0	5.1	5.3	5.5	43	25	23	18
10.0	5.0	5.2	5.4	5.6	44	26	24	19
10.5	5.1	5.2	5.5	5.7	46	27	24	19
11.0	5.1	5.3	5.6	5.8	47	28	25	19
11.5	5.2	5.4	5.7	5.9	48	29	25	20
12.0	5.2	5.4	5.8	6.0	50	30	26	20
12.5	5.3	5.5	5.9	6.1	51	30	26	20
13.0	5.3	5.5	6.0	6.2	52	31	27	21
13.5	5.4	5.6	6.0	6.3[1]	54	32	27	21
14.0	5.4	5.6	6.1	6.3	55	33	27	21
14.5	5.5	5.7	6.2	6.4	56	33	28	22
15.0	5.5	5.7	6.3	6.5	57	34	28	22

注：本表的主体部分是常压等同温度，C。

采用说明：

1] ASTM D 1160—95 中此值为 5.3，经计算此值应为 6.3。

2] ASTM D 1160—95 中此值为 23，经计算此值应为 21。

附 录 A
（标准的附录）
温度传感器的校准

A1 原理：本附录论述的是蒸气温度传感器的校准。其他温度传感器也可用本方法校准。

A2 温度传感器在第一次使用和无论何时修理了温度传感器或其有关的仪器时要校准整个温度范围。用于蒸气温度装置的传感器应每月在一个温度或多个温度进行检查。

A3 由记录水的冰点及在试剂与材料中(A6)所列的纯金属和合金的熔点来校准温度传感器和有关的仪器。

A4 仪器：适合的仪器如图 A1 所示。对水的冰点，可以用在真空瓶内至少装 50%碎冰的冰水混合物。

A5 试验步骤

A5.1 在温度计套管底部要放入足够的硅油或惰性液体，以使套管内松散安装的温度传感器与套管的尖部有好的物理接触。这些温度传感器将按下述方法校准。

A5.2 在熔点池中的温度计套管底部放入大约 0.3 mL 硅油。放进温度传感器校准，硅油必须盖住端部。

A5.3 加热熔点池，使温度比它里面的金属熔点高 5℃～10℃。保持此温度 5 min，使里面的金属全部熔化。

A5.4 停止加热熔点池并进行观察，记录冷却曲线。建议用长图记录纸记录。当冷却曲线显示出平稳恒定温度至少 1 min 时，这个记录平稳的温度就认为是校准温度。

A5.5 记录中加一个修正值。如需要，可给出修正温度。在记录纸上画出按内插法算出的修正温度。如果是自动仪器，则修正值必须输到记录中并必须是可校准的。

A5.6 如果冷却平稳线段太短，在冷却循环时稍加热温度立即上升的话，则这说明熔点池被污染或氧化了。这种情况下，重新更换金属。

A6 试剂与材料

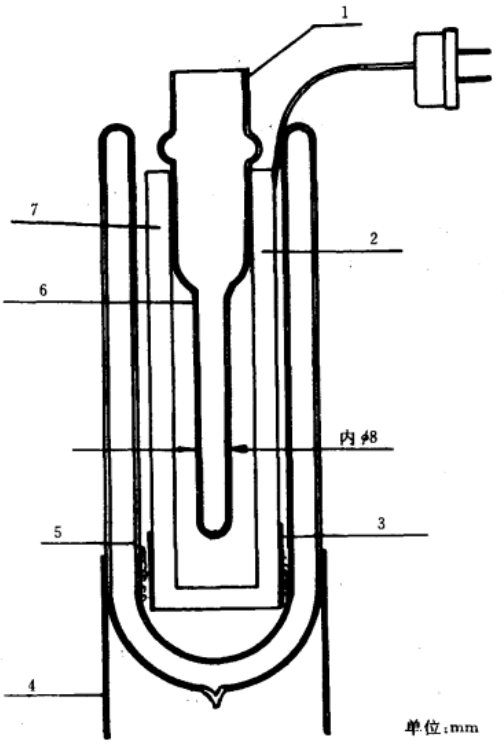
A6.1 蒸馏水：符合 GB/T 6682 中三级水，冰点 0℃。

A6.2 锡 50%(*m*/*m*)，铅 32%(*m*/*m*)，镉 18%(*m*/*m*)合金：熔点 145.0℃。

A6.3 锡 100%：熔点 231.9℃。

A6.4 铅 100%：熔点 327.4℃。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



1—温度计套管；2—纯石墨坩埚(外 φ25×300)；3—电加热器 100 W；4—金属支架；
5—缠绕的石棉带使坩埚及其里面的真空瓶紧密配合；6—用试剂级纯金属填到此位置；
7—标准真空瓶

图 A1 温度校准用的熔点池

附 录 B
(标准的附录)
测定温度响应时间的操作

B1 范围

这个测定温度响应时间的操作是依据在规定条件下冷却速率。

B2 意义与用途

执行这个操作是确保温度传感器能快速、有效地响应温度的变化。由于采用了隔热套，在快速增加的温度曲线中，温度没有明显误差。

在低压条件下，当蒸气的含热量极小时，这个试验的重要性是显著的。

B3 试验步骤

B3.1 将装有 1 L 水的烧杯放在热钢板上，水中竖直插一个玻璃温度计套管，水温度保持在 90℃±5℃。

B3.2 将温度传感器和能清晰显示出 0.1℃变化的数字计数器相连。另外将它与能内插到 0.1℃合适范围的长图记录纸相连。为了读数容易，纸速至少控制在 30 cm/h。

B3.3 将温度传感器放入边长为 30 cm 立方体硬纸板盒一面的中心孔内。温度传感器由它与孔的摩擦

力所固定，当盒子稳定后记录盒内温度。

B3.4 将温度传感器取出并放入盛水烧杯的温度计套管内。当温度传感器的温度达到80℃后，将它立即放入盒子的孔内。

B3.5 用秒表观察(或在长图记录纸上记录)温度传感器显示的温度从30℃冷却到比B3.3中所记录的温度高5℃所需的时间间隔。

B3.6 时间间隔不能超过200 S。

附 录 C
(标准的附录)
真空计的校准操作

C1 原理

真空元件的校准是依据麦克劳德(McLeod)压力计。它是唯一适合测量这个范围压力的主要压力计。

麦克劳德压力计构造的基本原理已被确定了。压力0.1 kPa～5 kPa满足6.1.5要求的压力计的尺寸和公差是：毛细管长度为200 mm±5 mm，毛细管直径为2.7 mm(读准到0.002 mm)，球容积加毛细管容积为10.5 mL±0.5 mL(读准到0.05 mL)，靠调节系统压力臂的水银水平面到对毛细管封闭端的直点的办法，使用这种压力计。系统压力P(Pa)按式(C1)计算：

$$P = Kbh^2/(V - bh) \qquad \cdots\cdots(C1)$$

式中：K——133.32，这是将mm换算成N/m^2的尺寸换算系数；

b——单位长度毛细管的体积，mL/mm；

h——没有被水银充满的左边毛细管长度，mm；

V——球和毛细管的总体积，mL。

此公式包括在系统压力是没有被水银充满的左边毛细管的明显部分长度时需要的修正项。成功地使用这种压力计测定100 Pa～200 Pa(0.75 mmHg～1.5 mmHg)范围的系统压力必要条件是：确定h具有精度为0.2 mmHg；因此，压力在0.2 kPa～2 kPa(1.5 mmHg～15mmHg)时，0.5 mmHg的精度是足够的。

C2 仪器

合适的试验装置如图C1所示。压力在1 kPa或1 kPa以上，准确度在1%以内；压力在1 kPa以下，准确度在0.01 kPa。

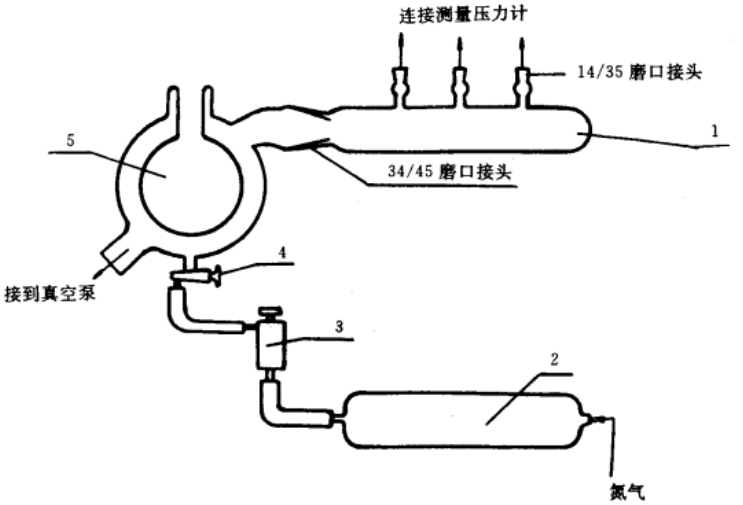
当麦克劳德(McLeod)真空计用做标准压力计时，必须在重新加入清洁的水银前，在低于0.01 kPa压力下加热烘烤、倒空，防止它暴露在空气的水蒸气中。建议备用两种不同压力范围的麦克劳德(McLeod)压力计。如果与测定压力一致，则它表明系统是非潮湿或其它冷凝状态。

注意：水银是有毒的。如果吸入或咽下，则有害健康或致死。

C3 试验步骤

C3.1 建立一个试验岐管，如图C1所示。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



1—支管(外 φ35～40);2—干燥管;3—自动真空控制或放气阀;
4—倾斜钻 2 mm 活塞孔;5—500 mL 球形真空阱

图 C1 真空计的校准

C3.2 确保试验岐管不漏,在所需要的压力水平压力稳定。一个适当的试漏试验是用泵将压力降到 0.1 kPa以下,将泵关闭。观察压力至少 1 min。在这段时间内,如果压力升高而不超过 0.01 kPa,则仪器就可使用。

C3.3 连接主真空计和被校准的真空计,将压力调到所需要的数值,并按上述方法做最后的试漏试验。

C3.4 读出并记录所有压力计所指示的读数,尽可能接近同步。

C3.5 在 0.13 kPa,1.3 kPa 和 6.7 kPa(1 mmHg,10 mmHg 和 50 mmHg)压力下重复上述步骤。

C3.6 在每次压力计测定的每个压力点下都加入修正值,做成图表。如需要时,此图表能用于内插法计算。

附 录 D
(标准的附录)
压力调节系统

D1 下面推荐一个满意的压力调节系统实例。将一个低效率、高容量的泵连接在两个平衡罐的一个罐上,每个罐具有 10 L～20 L 的容量。两个罐串联在一起,在两个罐中间的连接处装一个电磁螺线管阀或其他类型的调节阀,以便维持第一个罐为泵压,第二个罐为蒸馏仪器的压力。

D1.1 某些仪器可满意地向控制操作的第二个罐每隔一定时间轻微放气,以保证蒸馏顺利地进行。然而,经验表明,应以最小的气流放气,以防止蒸气通过蒸馏柱顶部的压力计连接处漏气。

D1.2 由第二个罐到真空蒸馏仪器的连接管线长度应尽量短,而直径应尽量加大,建议 12 mm 的直径作为这些连接管的最小内径。

D1.3 对多级蒸馏装置,可使用一个大的泵和一个大的低压平衡罐。用各自的压力调节器将各种蒸馏压力下操作的几个较小些的平衡罐连到这个大的低压平衡罐上,只要能使压力恒定在 6.1.7 规定范围内,也可使用其他装置。

注:如果使用电磁螺线管阀或其他电操作调节器,则为使调节装置灵活,需要一台合适的稳压器。很多这样的稳压器在文献中有描述,或从实验室设备供应场所能买到。还可使用浮沉子稳压器代替单独使用的稳压器和电磁螺线管阀。此装置能保持系统压力低至大约 1 kPa 的规定范围。

附 录 E
（标准的附录）
用试剂燃料检查仪器

E1 检查安装的仪器，包括预先校准压力测量系统、温度传感器及有关的仪器，以表示正确的安装和操作控制。用一个专门的样品在要求压力下检查，用正十六烷或正十四烷在两个或更多的压力下检查装置。

E1.1 如果用正十六烷，则在10%～90%馏出物范围内（包括10%和90%）所得到的平均蒸馏温度应符合表E1的数据。

表E1 参考物质的蒸馏温度

压力		温度范围，℃	
kPa	mmHg	正十四烷	正十六烷
0.13	1.0	78.9～81.9	104.3～107.6
0.67	5.0	106.4～109.4	133.1～136.4
1.33	10.0	120.2～123.2	147.5～150.8
2.7	20.0	135.5～138.5	163.3～166.7
5.3	40.0	152.5～155.5	181.1～184.4
6.7	50.0	158.3～161.3	187.2～190.6

E1.2 表E1中没有给出低于0.1kPa的压力，平均温度范围不应比式(E1)中或式(E2)所给温度 t 高1.5℃的偏差。

$$t_{16} = [1831.316/(6.14438 - \log p)] - 154.53 \quad \cdots\cdots(E1)$$

式中 p 是kPa；t 是℃。或

$$t_{16} = [1831.316/(7.01944 - \log p')] - 154.53 \quad \cdots\cdots(E2)$$

式中 p' 是mmHg；t 是℃。

E1.3 如果用正十四烷，则在10%～90%馏出物范围内（包括10%和90%）所得到的平均蒸馏温度应符合表E1的数据。

E1.4 表E1中没有给出低于0.1 kPa的压力，平均温度范围不应比式(E3)或(E4)所给的温度 t 高1.5℃的偏差。

$$t_{14} = [1747.452/(6.1471 - \log p)] - 168.44 \quad \cdots\cdots(E3)$$

式中 p 是kPa；t 是℃。或

$$t_{14} = [1747.452/(7.02216 - \log p')] - 168.44 \quad \cdots\cdots(E4)$$

式中 p' 是mmHg；t 是℃。

附 录 F
（标准的附录）
样品的脱水和泡沫的抑制

F1 样品的脱水

蒸馏试验所用的样品脱水的简便方法推荐如下：将300 mL样品加热到80℃，然后加10 g～15 g的8～12目筛孔的熔融氯化钙，并强烈地搅拌10 min～15 min。停止搅拌，冷却混合物，用倾析法取出油层。

F2 样品的泡沫和暴沸的抑制

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

F2.1 样品暴沸或过多起泡的倾向，往往是石油产品真空蒸馏的严重障碍。在某些情况下是由于样品中有水或溶解的气体，但许多样品即使没有混进这些物质也会起泡。关于将过多的泡沫减少到能控制程度的最好方法，至今没有统一见解。下面介绍的只是为达到此目的的已成功使用的实例。

F2.2 排气：按 10.6 所述的步骤促进排气，放慢压力降低的速度或放慢增加蒸馏烧瓶中油温的速度或两种方法都用，是排气法达到成功的重要因素。另一种排气技术是称量之前，在真空下过滤样品。

F2.3 钢丝绒的应用：将约 10 g 团在一起的中级钢丝绒分开，拆散并分成 8～10 段松散的股。然后将每一股分别放在蒸馏烧瓶的球部，要避免填充的太紧或形成大的空隙。用钢丝绒填至球上部的一半，但不允许任何一股伸进蒸馏烧瓶颈部 6 mm 以上。或者取 0.5 g～0.6 g 二级钢丝绒卷成五个球。每个球的直径约为 8 mm～10 mm。然后将其放在蒸馏烧瓶中。

F2.4 沸石：蒸馏开始前，将干燥瓷片碎块或破碎的铝套管放在蒸馏烧瓶中。克氏定氮法所使用的普通型 Hengar 颗粒也可作为此方法的沸石。

注：使用防暴沸物质能影响蒸馏曲线，所以对它的使用要限制。在蒸馏绝对需要时，才能使用。

F2.5 硅酮液：在许多情况下，往蒸馏烧瓶中加一滴或两滴硅酮液(350 mm^2/s)抑制起泡是有效的。但是，用本标准进行分析试验，存在硅酮液能引起偏差，所以报告中就注明使用了硅酮液。

F2.6 蒸馏烧瓶预处理：某些实验室在蒸馏前，对蒸馏烧瓶内壁进行处理，以便得到有效的沸腾表面。处理方法包括用 100 mL 33%氢氧化钠溶液煮沸 15 min～20 min；用氢氟酸烟雾侵蚀蒸馏烧瓶底内壁；和将细金刚砂粒或多孔玻璃熔化倒入蒸馏烧瓶底的内壁。

附 录 G
(标准的附录)
将观察的蒸气温度换算成常压等同温度(AET)

用式(G1、G2 或 G3)将观察到的温度换算成常压等同温度 AET，℃：

$$AET = \{(748.1 \times A)/[1/(VT,K)] + (0.3861 \times A - 0.000\,516\,06)\} - 273.1 \quad \cdots(G1)$$

$$A = \{5.143\,836 - (0.977\,447\,2 \times \log p)\}/\{2579.33 - (95.76 \times \log p)\} \quad \cdots\cdots(G2)$$

$$\text{或 } A = \{5.999\,197\,2 - (0.977\,447\,2 \times \log p')\}/\{2\,663.129 - (95.76 \times \log p')\} \cdots(G3)$$

式中：A——在式(G2)或式(G3)中得到的值；

VT，K——观察到的蒸气温度，K；K＝℃＋273.1；

p——读取蒸气温度时观察的系统压力，kPa；

p'——读取蒸气温度时观察的系统压力，mmHg。

附 录 H
(标准的附录)
精密度计算例子

H1 步骤

H1.1 对于给定压力(0.13 kPa 或 1.3 kPa)下，用从蒸馏时得到一个给定回收体积百分数，计算每个回收体积百分数的温度变化率 S[℃(AET)/V%]。

H1.2 从表 7 中查找想要的精密度(重复性或再现性)。当温度变化率 S[℃(AET)/V%]不是整数时，用线性内插法计算精密度。

H2 举例：计算在 0.13 kPa(1 mmHg)下 30%回收体积的再现性：

40%回收体积时　443℃(AET)

30%回收体积时　427℃(AET)

20%回收体积时　　409℃(AET)

$S=(443-409)/(40-20)=34/20=1.7$

从表7查得，在0.13 kPa(1 mmHg)下，在5%～50%回收体积的再现性R：

当温度变化率S为1.5℃(AET)/V%时所对应的R=13℃(AET)

当温度变化率S为2.0℃(AET)/V%时所对应的R=16℃(AET)

由此，在温度变化率S为1.7℃(AET)/V%时：

$R=13+(0.2/0.5)(16-13)=14.2$　　取整数为14℃。

附　录　J
（标准的附录）
石油产品减压蒸馏自动测定法

J1　范围

本方法是在减压下用自动蒸馏仪测定液体最高温度达400℃时，能部分或全部蒸发的石油产品的沸点范围。

J2　方法概要

在手工方法中的蒸馏条件下，用自动蒸馏仪蒸馏样品，可得到初馏点、终馏点和回收体积百分数与常压等同温度相关的曲线。

J3　仪器

自动蒸馏仪(包括元件)在6.1已介绍过元件，而对另一部分元件生产厂未作出规定。对于从试验中获得满意的结果这些元件不是必不可少的。但是为提高仪器的使用效率和便于操作这些元件又是需要的。

J3.1　液面跟踪或记录装置：测量接受器中回收的液体体积。分度为0.1 mL，精度为±1 mL。应按制造厂的说明来校准装置。

J3.2　真空计：在低于1 kPa(7.5 mmHg)时测量绝对压力的精度为±10 Pa(±0.08 mmHg)。真空计通常是电子压力测量系统。在1 kPa以上测量精度为±1%。电子膜计可以满足这个精度要求，但是它们一定要按附录C校准和定期复查。

J3.3　接受器温度控制系统：控制接受器内温度为32℃～78℃。

J4　样品和采样要求

样品和采样要求按第8章。

J5　仪器的准备

准备仪器按制造厂的说明进行。

J6　试验步骤

J6.1　调整冷却液的温度，使其至少比试验中观测的最低蒸气温度低30℃，对很多材料的蒸馏的适宜冷却液温度是接近60℃。

J6.2　在接受器温度下，用GB/T 1884、SH/T 0604或GB/T 1885测得样品的密度。

J6.3　在接受器温度下，根据样品的密度确定相当于200 mL试样的质量，精确到0.1 g。将试样称入蒸馏烧瓶中。

J6.4　用极少量适当的硅润滑脂涂蒸馏仪器的球形接头。将蒸馏烧瓶与蒸馏头下部的球形接头相连接，将蒸馏烧瓶放在加热器上，用可调弹簧夹连接仪器的其余部分，将连接处夹紧。

J6.5　将温度传感器放进蒸馏烧瓶的温度计套管内。

J6.6　调整蒸馏压力到规定值。压力应该逐级地自动减少，防止试样起泡沫。

J6.7　将初始的加热速率调到规定值。仪器应该能调整加热速度，使馏出物以6 mL/min～8 mL/min

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

均匀的速度进行回收。

J6.8 在确认按照制造厂的说明调整好仪器后，开始蒸馏。

J6.9 仪器将自动记录初馏点、终馏点和与真实温度相对应的回收体积百分数及蒸馏速率。记录的真实温度将按制造厂提供的软件程序自动换算成常压等同温度。此换算应依据附录 G 中式(G1)得到。

J6.10 如果在蒸馏终点之前观察到液体温度达到 400℃或蒸气达到最高温度，则蒸馏仪器就关闭并停止蒸馏。仪器将自动记录蒸气温度和在停止蒸馏前的总回收体积百分数。

J6.11 蒸馏结束，仪器将自动进入冷循环。当温度降到安全值以下(通常 100℃)，蒸馏压力逐渐增大到大气压力。然后移出蒸馏烧瓶和接受器清洗。如果仪器需要在冷却到低于 100℃之前拆掉，则可使用干燥氮气使系统压力回到大气压力。

J6.12 清洗仪器，详见 10.13。

J6.13 收集冷阱内所有物质，详见 10.12。

J7 精密度和偏差

J7.1 石油产品减压蒸馏自动测定法的精密度正在进行测定中。

J7.2 确定手工和自动试验方法之间的偏差正在进行测定中。

中华人民共和国国家标准

UDC 543.06:54-41

GB 9724—88

化学试剂 pH值测定通则

Chemical reagent

General rules for the determination of pH

本标准等效采用国际标准ISO 6353/1—1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中GM 31.1“pH值测定”。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用电位法测定水溶液pH值的通则。

本标准适用于化学试剂水溶液pH值的测定。测定范围为pH 1～12。

2 引用标准

GB 601 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB 6682 实验室用水规格

3 方法原理

将规定的指示电极和参比电极浸入同一被测溶液中，构成一电池，其电动势与溶液的pH值有关，通过测量原电池的电动势即可得出溶液的pH值。

4 试剂

本标准中所用标准溶液、制剂及制品按GB 601、GB 603之规定配制。

实验用水应符合GB 6682中三级水的规格。

4.1 草酸盐标准缓冲溶液：称取12.71g四草酸钾〔$KH_3(C_2O_4)_2\cdot 2H_2O$〕，溶于无二氧化碳的水，稀释至1000mL。此溶液的浓度c〔$KH_3(C_2O_4)_2\cdot 2H_2O$〕为0.05mol/L。

4.2 酒石酸盐标准缓冲溶液：在25℃时，用无二氧化碳的水溶解外消旋的酒石酸氢钾($KHC_4H_4O_6$)，并剧烈振摇至成饱和溶液。

4.3 苯二甲酸盐标准缓冲溶液：称取10.21g于110℃干燥1h的苯二甲酸氢钾($C_6H_4CO_2HCO_2K$)，溶于无二氧化碳的水，稀释至1000mL。此溶液的浓度c($C_6H_4CO_2HCO_2K$)为0.05mol/L。

4.4 磷酸盐标准缓冲溶液：称取3.40g磷酸二氢钾（KH_2PO_4）和3.55g磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)，溶于无二氧化碳的水，稀释至1000mL。磷酸二氢钾和磷酸氢二钠需预先在120±10℃干燥2 h。此溶液的浓度c(KH_2PO_4)为0.025mol/L，c(Na_2HPO_4)为0.025mol/L。

4.5 硼酸盐标准缓冲溶液：称取3.81g四硼酸钠（$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$），溶于无二氧化碳的水，稀释至1000mL。存放时应防止空气中二氧化碳进入。此溶液的浓度c($Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$)为0.01mol/L。

4.6 氢氧化钙标准缓冲溶液：于25℃，用无二氧化碳的水制备氢氧化钙的饱和溶液。氢氧化钙溶液的浓度c〔$\frac{1}{2}Ca(OH)_2$〕应在0.0400～0.0412mol/L。存放时应防止空气中二氧化碳进入。一旦出现混

中华人民共和国化学工业部1988-06-20批准 1989-04-01实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

浊，应弃去重配。

氢氧化钙溶液的浓度可以酚红为指示剂，用盐酸标准溶液〔$c(HCl)=0.1mol/L$〕滴定测出。

上述标准缓冲溶液必须用pH基准试剂配制。不同温度时各标准缓冲溶液的pH值列于下表。

温度 ℃	草酸盐标准缓冲溶液	酒石酸盐标准缓冲溶液	苯二甲酸盐标准缓冲溶液	磷酸盐标准缓冲溶液	硼酸盐标准缓冲溶液	氢氧化钙标准缓冲溶液
0	1.67	—	4.00	6.98	9.46	13.42
5	1.67	—	4.00	6.95	9.40	13.21
10	1.67	—	4.00	6.92	9.33	13.00
15	1.67	—	4.00	6.90	9.27	12.81
20	1.68	—	4.00	6.88	9.22	12.63
25	1.68	3.56	4.01	6.86	9.18	12.45
30	1.69	3.55	4.01	6.85	9.14	12.30
35	1.69	3.55	4.02	6.84	9.10	12.14
40	1.69	3.55	4.04	6.84	9.06	11.98

5 仪器和装置

5.1 一般实验室仪器。

5.2 酸度计：精度为0.1pH单位。

5.3 指示电极

5.3.1 玻璃电极：使用前须在水中浸泡24h以上，使用后应立即清洗，并浸于水中保存。

5.3.2 锑电极：使用前用细砂纸将表面擦亮，使用后应清洗擦干。

5.4 参比电极

5.4.1 饱和甘汞电极：使用时电极上端小孔的橡皮塞必须拔出，以防止产生扩散电位，影响测定结果。电极内氯化钾溶液中不能有气泡，以防止断路。溶液中应保持有少许氯化钾晶体，以保证氯化钾溶液的饱和。注意电极液络部不被沾污或堵塞，并保持液络部适当的渗出流速。

6 操作步骤

将样品用无二氧化碳的水配成5％（特殊情况例外）的溶液。

制备两种标准缓冲溶液，使其中一种的pH值大于并接近试液的pH值，另一种小于并接近试液的pH值。用这两种标准缓冲溶液校正酸度计，将温度补偿旋钮调至标准缓冲溶液的温度处，如酸度计不具备电极系数调节功能，相互校正的误差不得大于0.1pH单位。用与试液的pH值接近的标准缓冲溶液定位。用水冲洗电极，再用试液洗涤电极，调节试液的温度至25±1℃，并将酸度计的温度补偿旋钮调至25℃，测定试液的pH值。为了测得准确的结果，可将试液分成几份，重复操作，直到pH读数至少稳定1min为止。

附 录 A

本标准与国际标准在技术内容上的差异

（参考件）

本标准除根据我国标准格式对国际标准ISO 6353/1—1982中GM 31.1作编辑性修改外，在技术内容上的差异为：

A1 本标准给出了各标准缓冲溶液的浓度。

A2 本标准给出了 0 ～40℃范围内各标准缓冲溶液的pH值，国际标准只给出15～35℃范围内的数值。

A3 本标准规定，如酸度计不具备电极系数调节功能，在用两种标准缓冲溶液校正酸度计时，互相校正的误差不得大于 0.1pH 单位。国际标准对此未做规定。

A4 本标准规定，在校正酸度计时，应将酸度计的温度补偿旋钮调至标准缓冲溶液的温度处，以补偿温度对校正的影响。国际标准规定在 25±1℃条件下校正。

A5 本标准对指示电极和参比电极的使用和维护作了说明。

A6 本标准规定，测定pH值时，溶液的浓度一般应为 5 %，国际标准对此未做规定。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂研究所负责起草。

本标准主要起草人杨葆真、王化圣。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

GB/T 9724—1988《化学试剂　pH 值测定通则》更正

一、6 条第三行中“将温度补偿旋钮调至标准缓冲溶液的温度处，互相校正的误差不得大于 0.1pH 单位”，应为“将温度补偿旋钮调至标准缓冲溶液的温度处，如酸度计不具备电极系数调节功能，相互校正的误差不得大于 0.1pH 单位”。

二、附录 A 的 A3 条中“本标准规定，在用两种标准缓冲溶液校正酸度计时，”应为“本标准规定，如酸度计不具备电极系数调节功能，在用两种标准缓冲溶液校正酸度计时，”。

三、附录 A 的 A4 条中“在测定 pH 值时，应将酸度计的温度补偿旋钮调至被测溶液的温度处，以补偿温度对测定的影响。国标标准规定在 25±1℃条件下测定”，应为“在校正酸度计时，应将酸度计的温度补偿旋钮调至标准缓冲溶液的温度处，以补偿温度对校正的影响。国际标准规定在 25℃±1℃条件下校正”。

中华人民共和国国家标准

化 学 试 剂
酸度和碱度测定通用方法

UDC 543.06
:54-41

GB 9736—88

Chemical reagent
General method for the determination of acidity and alkalinity

本标准参照采用国际标准ISO 6353/1—1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中GM13“酸度和碱度”。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用滴定分析法测定酸度、碱度的通用方法。

本标准适用于水溶性液体试剂中酸、碱的测定。非水溶性液体试剂中可溶于水的酸、碱，在用水萃取之后，也可用本法在水相中测定。

用本标准测定酸度或碱度时，按规格值和取样量计算，所用的碱标准溶液或酸标准溶液的最大允许体积不得小于0.1mL。

2 引用标准

GB 601 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB 6682 实验室用水规格

3 方法原理

样品经过适当处理，使存在于其中的酸或碱转移到水或水与有机溶剂的混合液中，在合适的指示剂存在下，用规定浓度的碱标准溶液或酸标准溶液滴定，就可测出样品的酸度或碱度。

4 试剂

本标准中所用标准溶液、制剂及制品按GB 601、GB 603之规定配制。

实验用水应符合GB 6682中三级水的规格。

滴定所用碱标准溶液应用氢氧化钠配制，浓度$c(OH^-)$不得低于0.01mol/L；滴定所用酸标准溶液应用硫酸或盐酸配制，浓度$c(H^+)$不得低于0.01mol/L。

5 仪器和装置

5.1 一般实验室仪器。

6 操作步骤

6.1 水溶性样品的酸度或碱度

中华人民共和国化学工业部1988-06-20批准 1989-04-01 实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

取100mL 不含二氧化碳的水，加入规定的指示剂，用规定的碱标准溶液或酸标准溶液中和，到达终点时，指示剂终点颜色应至少保持30s。加入规定量的样品，用规定的碱标准溶液或酸标准溶液滴定，到达终点时，指示剂终点颜色应至少保持30s。

6.2 水不溶性样品的酸度或碱度

取100mL 不含二氧化碳的水，加入规定的指示剂，用规定的碱标准溶液或酸标准溶液中和，到达终点时，指示剂终点颜色应至少保持30s。加入规定量的样品，在分液漏斗中振摇 3min，静置分层。分出50mL 水相，用规定的碱标准溶液或酸标准溶液滴定。到达终点时，指示剂终点颜色应至少保持30s 。

7 结果的表示

样品的酸度或碱度以每百克样品中所含氢离子或氢氧离子的毫摩尔数表示，按式（1）、式（2）计算：

水溶性样品

$$\text{酸度或碱度} = \frac{V \cdot c}{m} \times 100 \quad \cdots\cdots (1)$$

水不溶性样品

$$\text{酸度或碱度} = \frac{2V \cdot c}{m} \times 100 \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：V ——滴定时碱标准溶液或酸标准溶液的用量，mL；

c ——滴定时所用碱标准溶液或酸标准溶液的浓度$c(OH^-)$或$c(H^+)$，mol/L；

m ——样品的质量，g 。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂研究所负责起草。

本标准主要起草人杨葆真、王化圣。

中华人民共和国国家标准

化 学 试 剂
水不溶物测定通用方法

UDC 543.06
:54-41

GB 9738—88

Chemical reagent
General method for the determination of
water insoluble matter

本标准等效采用国际标准ISO 6353/1—1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中GM1“水不溶物”。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用重量法测定水不溶物的通用方法。

本标准适用于水溶性固体化学试剂中水不溶物的测定。用本标准测定水不溶物时，按取样量和规格值计算所得到的不溶物质量不得小于1mg。

本标准不适用于在沸水中不稳定或者腐蚀玻璃滤埚的化学试剂中水不溶物的测定。

2 引用标准

GB 6682 实验室用水规格

3 方法原理

用水溶解样品，将不溶物滤出，用水洗涤滤渣，使之与样品主体完全分离，烘干后可用天平称出不溶物的质量。

4 试剂

实验用水应符合GB 6682中三级水的规格。

5 仪器和装置

5.1 一般实验室仪器。

5.2 玻璃滤埚：孔径为5～15μm。

5.3 减压吸滤装置。

5.4 电烘箱：温度可保持在105±2℃。

5.5 分析天平：感量0.1mg。

6 操作步骤

取规定量的样品，溶解在规定体积的沸水中，冷却至室温，用已在105±2℃恒重的玻璃滤埚过滤，用热水洗涤滤渣至吸附在滤渣上的样品主体完全洗去，于105±2℃的电烘箱中干燥至恒重。

中华人民共和国化学工业部1988-06-20批准　　1989-04-01实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

7 结果的表示

水不溶物的质量百分数按下式计算：

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100$$

式中：X ——水不溶物的质量百分数，%；

m_2 ——滤渣和玻璃滤埚的质量，g；

m_1 ——玻璃滤埚的质量，g；

m ——样品的质量，g。

附 录 A
本标准与国际标准在技术内容上的差异
（参考件）

本标准除根据我国标准格式对国际标准ISO 6353/1—1982中GM 1 作编辑性修改外，在技术内容上的差异为：

A 1 玻璃滤埚的孔径由16～40μm 改为 5 ～15μm 。

A 2 本标准规定用沸水溶解样品后冷却至室温过滤，国际标准只规定冷却，未规定冷却至何种程度。

A 3 本标准规定空玻璃滤埚、滤渣和玻璃滤埚应在105 ± 2 ℃干燥至恒重,国际标准规定在105 ± 2 ℃干燥 1 h ，未规定恒重。

A 4 本标准规定用热水洗涤滤渣，并规定洗至吸附在滤渣上的样品主体完全洗去，国际标准只规定用水洗涤，未规定洗至何种程度。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂研究所负责起草。

本标准主要起草人杨葆真、王化圣。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

有机化工产品酸度、碱度的测定方法 容量法

GB/T 14827—93

Organic chemical products for industrial use—Test method for the determination of acidity and alkalinity—Volumetric method

本标准参照采用国际标准 ISO 1393—1977《工业用液体卤代烃酸度的测定——滴定法》、ISO 2887—1987《工业用仲丁醇、甲乙酮、异丁甲酮、异戊乙酮、双丙酮醇和乙二醇酸度的测定——以酚酞为指示剂——容量法》、ISO 6353/1—1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中 GM 13 "酸度和碱度"。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用容量分析法测定有机化工产品酸度、碱度的试验方法。

本标准适用于有机化工产品中以杂质形式存在的酸或碱性物质含量的测定，该含量称作酸度或碱度。

用本标准测定有机化工产品酸度、碱度时，所用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液的滴定体积不得少于 0.01 mL。

2 引用标准

GB 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 试验方法

本标准所用试剂，除另有注明外，均使用分析纯试剂。

本标准所用标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB 601、GB 603 之规定配制。

实验室用水应符合 GB 6682 中三级水的规格。

3.1 标准滴定溶液以水为介质的酸度、碱度测定

3.1.1 方法提要

样品经过适当处理后，在规定的操作条件下，加入指示剂，用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定，计算出样品的酸度或碱度。

3.1.2 试剂和溶液

3.1.2.1 盐酸或硫酸标准滴定溶液，其浓度 $c(H^+)$ 不得低于 0.01 mol/L。

3.1.2.2 氢氧化钠标准滴定溶液，其浓度 $c(OH^-)$ 不得低于 0.01 mol/L。

3.1.3 仪器

一般实验室仪器及半微量滴定管，分刻度 0.10 mL；或微量滴定管，分刻度 0.02 mL。

国家技术监督局 1993-12-30 批准　　1994-10-01 实施

3.1.4 分析步骤

3.1.4.1 萃取溶剂为水介质的滴定

在锥形瓶中加入一定体积无二氧化碳的水及规定的指示剂，用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定至终点，不计消耗标准滴定溶液的体积。

将已中和好的水立即转移至分液漏斗中并加入规定量的试样，充分振摇，静置分层后分出水层，加入适量指示剂，用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定至终点。记录所消耗标准滴定溶液的体积。

对于加入水介质后可直接滴定的样品，将规定量的试样加入已中和好的水里，充分振摇，混合，静置片刻后，直接用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定至终点。记录所消耗标准滴定溶液的体积。

3.1.4.2 萃取溶剂为有机介质的滴定

在锥形瓶中加入规定体积的某种有机介质及指示剂，用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定至终点，不计消耗标准滴定溶液的体积。

将已中和好的有机介质转移至分液漏斗中并加入规定量的试样，充分振摇，静置分层后，分出萃取的有机介质层，加入适量的指示剂，在规定的操作条件下，用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定至终点。记录所消耗标准滴定溶液的体积。

对于加入有机介质后可直接滴定的样品，将规定量的试样加入已中和好的有机介质里，充分振摇，混匀，静置片刻后，在规定的操作条件下，用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定至终点。记录所消耗标准滴定溶液的体积。

3.2 标准滴定溶液以有机溶剂为介质的酸度、碱度测定

3.2.1 方法提要

样品经过适当处理后，在规定的操作条件下，加入指示剂或用电位滴定计、酸度计指示终点，用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定，计算出样品的酸度或碱度。

3.2.2 试剂和溶液

3.2.2.1 高氯酸标准滴定溶液，冰乙酸介质。

3.2.2.2 氢氧化钾标准滴定溶液，乙醇介质；配制、标定方法见附录 B。

对于不同的有机化工产品，根据滴定要求，也可选用其他酸或碱标准滴定溶液。

3.2.3 仪器

3.2.3.1 半微量滴定管，分刻度 0.10 mL，或微量滴定管，分刻度 0.02 mL。

3.2.3.2 电位滴定计或酸度计，并配有相应电极。

3.2.4 分析步骤

在锥形瓶中加入规定体积的某种有机介质及指示剂，用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定至终点，不计消耗标准滴定溶液的体积。

将已中和好的有机介质转移至分液漏斗中并加入规定量的试样，充分振摇，静置分层后，分出萃取的有机介质层，加入适量的指示剂或插入电极，在规定的操作条件下，用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定至终点。记录所消耗标准滴定溶液的体积。

3.3 某些液体样品的酸度、碱度测定——直接滴定

在锥形瓶中加入规定量的试样和指示剂，用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定至终点。记录所消耗标准滴定溶液的体积。

3.4 滴定样品时所用指示剂应与标定标准滴定溶液时所用指示剂一致。

3.5 根据有机化工产品性质的不同，本标准规定，在滴定到终点时，指示剂终点颜色应保持 15 s 或30 s 不褪色。

4 分析结果的计算

样品的酸度 x_a（以 A 计）或碱度 x_b（以 B 计）以质量百分数计，按下式计算：

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$x_a(\text{或 } x_b) = \frac{cVM}{m} \times 100$$

式中：A——代表某种酸性物质；

B——代表某种碱性物质；

c——滴定时所用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V——滴定时消耗碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液的体积，L；

M——与 1.00 L 碱或酸标准滴定溶液[$c(OH^-)=1.000$ mol/L 或 $c(H^+)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的 A 物质或 B 物质的质量，g；

m——试样的质量，g；

当取样量以体积计时，$m=\rho_t V_t$，其中：

V_t——试验温度下样品的体积，mL；ρ_t——试验温度下样品的密度，g/cm³。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

当酸度或碱度不大于 0.05%，两次平行测定结果的相对偏差不大于 20%。

当酸度或碱度不大于 0.5%，两次平行测定结果的相对偏差不大于 10%。

当酸度或碱度不大于 1.5%，两次平行测定结果的相对偏差不大于 5%。

附 录 A
有机化工产品酸度、碱度测定采用通氮保护措施的滴定方法
（补充件）

A1 适用范围

本方法适用于在空气中不稳定、易氧化的有机化工产品和由于吸收空气中二氧化碳致使滴定终点不易确定的体系。

A2 方法提要

将氮气通入溶液体系一定时间后，用碱或酸标准滴定溶液滴定至终点，计算出样品的酸或碱度。

A3 试剂

氮气：纯度 99.8%以上。

A4 仪器

磁力搅拌器。

A5 分析步骤

在锥形瓶中加入一定体积的水或规定的有机介质，加入指示剂，通入氮气（约 200～500 mL/min）3～5 min 后，在磁力搅拌下，用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定至终点（不计消耗溶液体积）。在上述溶液中加入规定量的试样，以同样操作条件，用碱标准滴定溶液或酸标准滴定溶液滴定至终点，记录消耗标准滴定溶液的体积。

附 录 B
氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的配制和标定
（参考件）

B1 试剂和溶液：

B1.1 无醛乙醇。

B1.2 酚酞指示液：10 g/L 乙醇溶液。

B1.3 盐酸标准溶液：$c(HCl)=0.5$ mol/L 或 $c(HCl)=0.1$ mol/L。

B2 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的配制：

B2.1 0.5 mol/L 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液

称取约 35 g 氢氧化钾，溶于 20 mL 水，加无醛乙醇配制成 1 000 mL，将此溶液放入有磨口塞或胶塞的密闭容器中，放置 24 h，将上层清液迅速倒入另一合适、密闭的容器中，备用。

B2.2 0.1 mol/L 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液

称取约 7 g 氢氧化钾，溶于 5 mL 水，以下步骤同 B2.1。

B3 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的标定：

准确量取 25 mL 盐酸标准溶液[$c(HCl)=0.5$ mol/L 或 0.1 mol/L]于锥形瓶中，加 50 mL 水，2 滴

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

酚酞指示液，用上述相应浓度的氢氧化钾乙醇标准滴定溶液滴定至产生稳定的淡粉色。计算氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的浓度。

$$c(\mathrm{KOH}) = \frac{c_1 V_1}{V} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (B1)$$

式中：c_1——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_1——盐酸标准溶液的体积，mL；

c——氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V——氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的体积，mL。

B4 该标准滴定溶液在密闭、避光条件下贮存。

附 录 C
各类有机化工产品适用的指示剂名称
（参考件）

表 C1

品种名称	指示剂名称
醇类(包括高级醇、多元醇)	酚酞、溴百里酚蓝
酸、酸酐及酯类	酚酞、溴酚蓝、溴百里酚蓝
醛、酮及醚类	酚酞、甲基红、溴酚蓝、溴百里酚蓝
环氧烷类	酚酞
卤代烃、氟氯代烃类	酚酞、甲基红、溴甲酚绿
胺及芳胺类	酚酞、甲基红-甲基蓝、溴酚蓝、紫罗蓝
芳烃及其衍生物	酚酞、溴酚蓝、溴甲酚绿

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化工部北京化工研究院归口。

本标准由化工部北京化工研究院负责起草。

本标准主要起草人胡延风。

四、仪器分析方法通则

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

本标准是等效采用日本工业标准 JIS K 0117:2000《红外光谱分析方法通则》对 GB/T 6040—1985《化工产品用红外光谱定量分析方法通则》的修订。

本标准与 JIS K 0117:2000 在编写规则及格式上有些差异。

本标准与 GB/T 6040—1985 的主要差异:采用 JIS K 0117:2000 将标准名称由《化工产品用红外光谱定量分析方法通则》修改为《红外光谱分析方法通则》;增加了引用标准和定性分析等内容。

本标准从实施之日起,同时替代 GB/T 6040—1985。

本标准由原国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司北京化工研究院。

本标准主要起草人:赵梅君、张颖。

本标准于 1985 年 5 月首次发布。

本标准委托全国化学标准化技术委员会有机分会负责解释。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

GB/T 6040—2002

红外光谱分析方法通则

代替 GB/T 6040—1985

General rules for infrared analysis

1 范围

本标准规定了用红外光谱仪吸收光谱法定性或定量分析有机物及无机物的通用规则。

本标准适用于波数范围为 4 000 cm^{-1}～400 cm^{-1}(波长 2.5 μm～25 μm)的红外光谱分析。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 7764—2001 橡胶鉴定 红外光谱法

GB/T 14666—1993 分析化学术语

3 定义

本标准涉及的主要用语的定义除了 GB/T 14666 中所规定的之外,还包括下列定义:

3.1 透过率 transmittance

透过样品的辐射能与入射的辐射能之比。

3.2 基线 baseline

在吸收光谱上,按一定方式绘制的直线或曲线,用它来表示吸收带不存在时的背景吸收曲线。

3.3 样品厚度 sample thickness

辐射光束在样品中通过的距离,通常以厘米为单位。

3.4 标准样品 standard sample

作为标准用的已知组成的物质,其化学结构和分析波长与被测物质一致或非常接近。

3.5 干涉图形 interferogram

利用迈克尔逊干涉仪得到的信号,以横轴为光的光程差,纵轴为光的强度所显示的图形。

3.6 变迹函数 apodization

为了减少因干涉仪的扫描距离有限而产生的复原光谱的畸变,在干涉图形上进行适当参数重叠的数学操作。

3.7 K-M 变换 kubelka-munk transformation

把漫反射法测定的光谱变换成吸收光谱的方法。

3.8 K-K 变换 kramers-kroning transformation

把测定的正反射光谱变换成吸收光谱的方法。

3.9 正反射法 specular reflection method

用样品表面光的正反射(镜面反射)测定反射光的方法。由于与反射率相关,修正光谱时必须进行变换。

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 2002-09-24 批准　　2003-04-01 实施

3.10 衰减全反射(ATR)法 attenuated total reflection method

对于高吸收样品或样品表面的测定方法，红外光以大于临界角的角度入射到紧贴在样品表面的高折射指数晶体时，由于样品折光指数低于晶体，发生全反射，红外光只进入样品极浅的表层，只有某些频率被吸收，测量这一被衰减了的辐射即得到样品的衰减全反射光谱。

3.11 电比率法 electric ratio method

在多光束红外光谱仪中，对样品光束与参比光束的光通量的电信号进行比较的方法。

4 仪器装置

4.1 仪器的概要

通常使用的红外光谱仪的构成如图1、图2和图3所示。红外光谱仪按照测光方式大致可以分为：具有傅立叶变换方式的傅立叶变换红外光谱仪和分光方式的色散型红外光谱仪。

图1所示为傅立叶变换红外光谱仪的构成，由光源、样品室、测光部分(干涉仪、检测器、放大器、A/D变换器、脉冲信号发生器)、傅立叶变换、数据处理、显示记录等部分组成。图2所示为测光方式使用光学零位法的色散型红外光谱仪的构成，由光源、样品室、分光测光部分(减光器、扇型旋转镜、分光器、检测器、放大器)、数据处理、显示记录等部分组成。图3所示为使用电比率法的色散型红外光谱仪的构成，由光源、样品室、分光测光部分(扇型旋转镜、分光器、检测器、放大器、计算器)、数据处理、显示记录等部分组成。

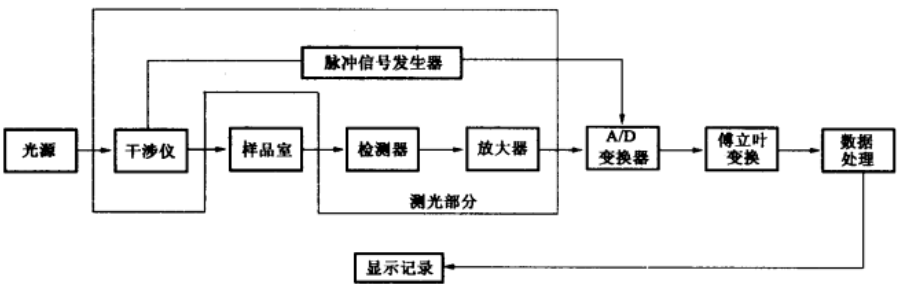


图1 傅立叶变换型红外光谱仪构成示意图

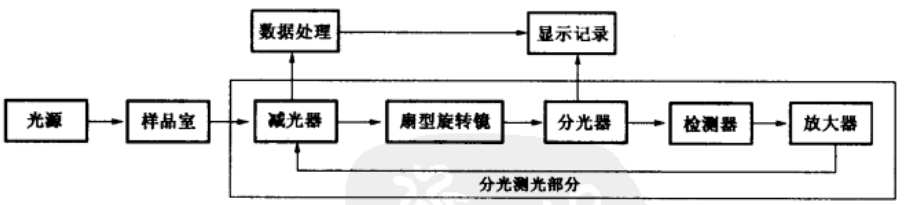


图2 色散型红外光谱仪(光学零位法)构成示意图

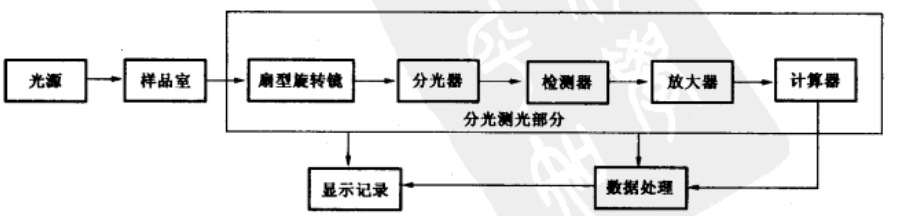


图3 色散型红外光谱仪(电比率法)构成示意图

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

4.2 红外光谱仪

4.2.1 傅立叶变换红外光谱仪

4.2.1.1 光源 光源由光源用发射体、光源用电源等组成。

a) 光源发射体使用碳化硅、镍铬合金、陶瓷等发射材料，目的是发射稳定的红外线。

b) 光源用电源向光源提供稳定的电压和电流。

4.2.1.2 样品室 样品室由样品池、样品架、可组装附件的样品架组成。傅立叶变换红外光谱仪通常是单光束光谱仪，光路中设置一个样品架。多光束红外光谱仪在样品光路和参比光路分别设置样品架。

4.2.1.3 测光部分 测光部分由干涉仪、检测器、放大器、A/D 变换器、脉冲信号发生器等组成。

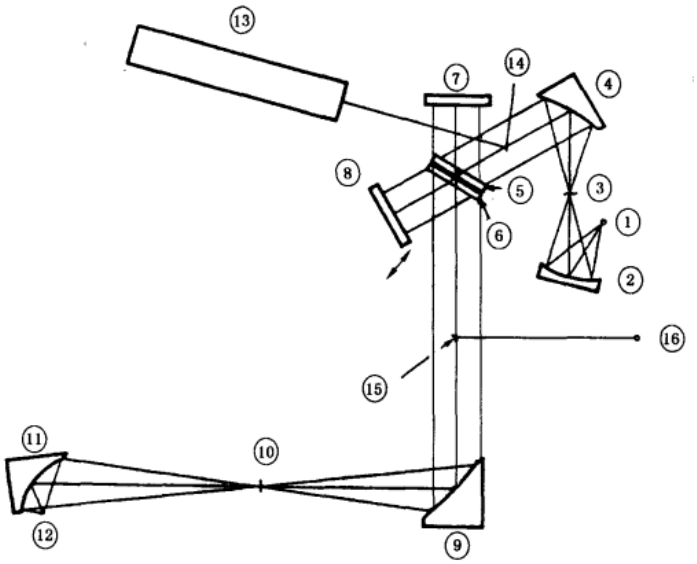
a) 干涉仪 一般使用迈克尔逊干涉仪，其光学系统如图 4 所示。

b) 检测器 根据入射光的强度变换成电信号，使用热电型检测器、半导体检测器、光声检测器等。

c) 放大器 放大检测器传出的模拟信号，使以后的信号处理系统处理方便。

d) A/D 变换器 为了使放大器的信号储存在计算机的存储器中，把模拟信号变为数字信号。

e) 脉冲信号发生器 测定干涉图形时作为脉冲使用，通常使用氦氖激光。



1—光源；2—球面镜；3—狭缝；4—视准仪；5—分束器；6—补偿；7—固定镜；
8—移动镜；9—聚光镜；10—样品；11—聚光镜；12—检测器；13—激光；
14—激光镜；15—半透明反射镜(激光用)；16—激光检测器

图 4 迈克尔逊干涉仪光学系统示意图

4.2.1.4 傅立叶变换 数字化的干涉图形经过傅立叶变换变化成光谱。

4.2.1.5 数据处理 对得到的数据，进行透过率吸光度变换、峰检测、定量计算、光谱差计算、基线校正、K-M 变换、K-K 变换、光谱数据检索等处理。

4.2.1.6 显示记录 在屏幕上显示分析结果、数据处理结果，由显示器、记录器组成。

4.2.2 色散型红外光谱仪

4.2.2.1 光源 同 4.2.1.1。

4.2.2.2 样品室 样品室由样品池、样品架、可组装附件的样品架组成。色散型红外光谱仪通常是双光束光谱仪，样品光路和参比光路分别设置样品架。

4.2.2.3 分光测光部分 由减光器、分光器、检测器、放大器、演算器等组成。色散型红外光谱仪(光学零位法)的光学系统如图 5 所示。

a）减光器　光学零位法中，为减光使用的光学元件。设置在参比光路中，把通过参比光路光束的强度调节到几乎与通过样品光路光束的强度相同。

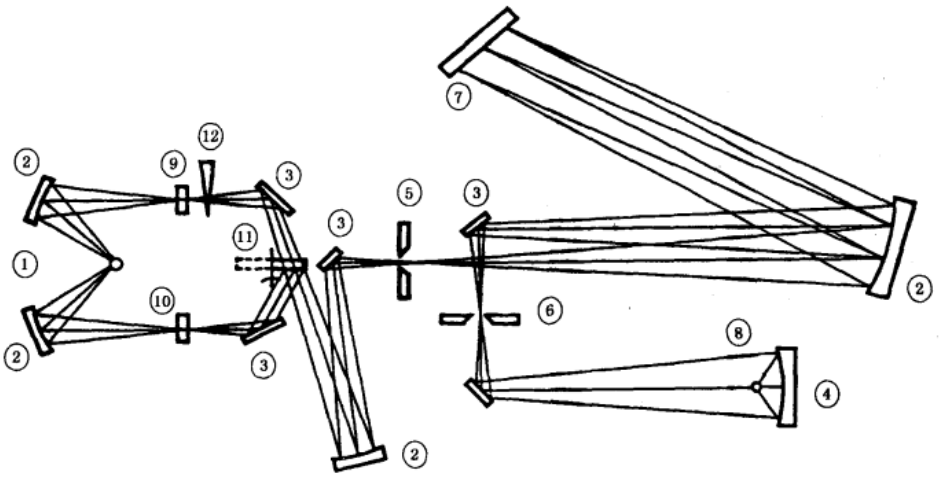
b）扇型镜　切换样品光束和参比光束的旋转镜。

c）分光器　由狭缝、反射镜、色散元件组成的光学系统。色散元件使用棱镜、衍射光栅或者其组配的光学元件，通常使用衍射光栅。

d）检测器　把入射光的强度变换成电信号，常使用真空热电偶、热电型检测器、半导体检测器等。

e）放大器　为了处理信号方便，放大检测器得到的信号。光学零位法中，由前置放大器、主放大器、同步整流器、调制器和电放大器组成。

f）计算器　在使用电比率法的信号处理系统中，把样品光束的电信号与参比光束的电信号分离，计算两信号的强度比。



1—红外光源；2—凹面镜；3—平面镜；4—聚光镜；5—入射狭缝；
6—出口狭缝；7—衍射光栅；8—检测器；9—参比样品；10—样品；11—旋转镜；12—减光器

图 5　色散型红外光谱仪（光学零位法）光学系统示意图

4.2.2.4　数据处理　具有将透过率变换为吸光度，作成检测线，进行光谱差计算的功能。

4.2.2.5　显示记录　同 4.2.1.6。

4.3　附属装置

下列附属装置根据需要使用。

4.3.1　压片装置　透过测定时，把粉末样品添加溴化钾等卤化碱金属盐，加压成型，制成片剂的设备。

4.3.2　偏光装置　偏光测定时，维持红外光偏光特性的装置。

4.3.3　液体池　测定液体样品使用的液体样品池。

4.3.4　气体池　测定气体样品使用的气体样品池。

4.3.5　多次反射气体池　测定低浓度气体样品时，利用多次反射增加光路长度的气体样品池。

4.3.6　变温池　测定各种温度下样品红外吸收时使用的可改变样品温度的样品池。

4.3.7　ATR 测定装置　测定高吸收样品或样品表面时使用的装置。

4.3.8　漫反射测定装置　直接测定粉末样品使用的装置。

4.3.9　反射测定装置　测定反射光谱的装置，有下列两种：

a）反射测定装置　利用反射光谱法对具有红外反射表面的物质测定其正反射光谱的装置。

b）高灵敏度反射测定装置　高灵敏度测定反射率高、表面平滑的样品时使用的装置。

4.3.10　辐射测定装置　测定加热样品辐射光谱的装置。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

4.3.11 光声光谱测定装置 当测定高散射样品或难于制样的样品时，使用光声检测器的测定装置。

4.3.12 显微红外测定装置 测定极少量样品的装置，可通过改变光路和光学镜，进行透过、反射、ATR、高灵敏度反射测定的装置。

4.3.13 气相色谱-红外(GC-IR)联用装置 用红外光谱分析经过气相色谱柱分离成分的装置。

4.3.14 液相色谱-红外(LC-IR)联用装置 用红外光谱分析经过液相色谱柱分离成分的装置。

4.3.15 热重-红外(TG-IR)测定装置 用红外光谱分析经热重装置产生气体成分的装置。

4.4 附加功能

根据需要使用下列附加数据处理功能。

4.4.1 光谱显示的放大缩小 在显示器上任意放大缩小谱图的功能。

4.4.2 平滑修正 减少干扰，去除高频率部分，平滑谱图的功能。

4.4.3 检索谱峰 自动检索谱峰位置的功能。

4.4.4 ATR 校正 使用 ATR 测定装置时，校正峰强度与波数相关性的功能。

4.4.5 K-K 变换 使用反射测定装置时，把测定的正反射光谱变换成吸收光谱的功能。

4.4.6 轴单位变换 根据需要变换轴单位的功能。

a) Y 轴单位变换 变换透过率、吸光度单位的功能。

b) X 轴单位变换 变换波数、波长单位的功能。

4.4.7 曲线拟合 把重叠峰分离成若干个峰的功能。

4.4.8 峰面积计算 指定波数、波长范围计算峰面积的功能。

4.4.9 微分计算 作成微分变换谱图的功能。

4.4.10 基线校正 谱图基线倾斜、弯曲时的校正功能。

4.4.11 差谱 计算两个谱图差的功能。

4.4.12 谱图数据检索 测定谱图与标准谱图比较进行定性的功能。

4.4.13 自建谱库 为谱图检索，积累谱图数据的功能。

4.4.14 定量计算 利用吸收强度计算成分浓度的功能。

4.4.15 数据保存 保存测定结果、数据处理结果的功能。

5 样品制备方法

本章规定了固体、粉末、液体、气体样品测定时样品制备方法的注意事项。

当使用附属装置或进行反射、辐射、光声光谱、TG-IR、GC-IR、LC-IR 等测定时，样品制备根据仪器使用说明书进行。

5.1 一般注意事项 进行红外光谱分析时，必须依照分析目的、样品的状态、分析方法、测定装置的性能，选择合适的样品制备方法。定性分析时，应把样品的浓度调节到使该样品最强吸收带的透过率为1%～10%的程度。定量分析时应选择适当的样品浓度、样品厚度以及样品池光路的长度，使得测定吸收带的吸光度与样品浓度的关系处于直线关系区域。

5.2 固体样品制备法

5.2.1 薄膜法 有以下四种方法。

a) 使用甲醇、丙酮、三氯甲烷等易挥发、溶解性强的溶剂溶解样品，将此样品溶液滴在红外透过性材料板上，扩展开，溶剂挥发后得到薄膜。

b) 把热稳定的热可塑性固体样品夹在两枚加热板中间，加压制成薄膜。

c) 希望尽可能不改变样品形状时，用切片机切成薄片。

d) 橡胶状、发泡状等有弹性的样品，使用菱形架加压成薄膜状进行测定。

5.2.2 压片法 使用乳钵、粉碎机将块状、颗粒状样品粉碎成粉末，混合溴化钾，使用压片装置，在常压或真空条件下加压成型，制成透明状片剂。

5.2.3 溶液法 使用二硫化碳、四氯化碳等红外吸收少的溶剂溶解样品制成溶液。

5.2.4 裂解法 适用于聚合物样品，制样方法见 GB/T 7764。

5.2.5 其他方法

使用附件时，除了以下方法外，参照附件说明书。

a) ATR 测定 当样品粉末化困难、没有合适的溶剂以及要测定厚样品的表面处理层时，将样品表面磨平，放在 ATR 棱镜上，从样品后侧加压，使样品与棱镜均匀接触。考虑到样品的折射率，应选择适当的棱镜材质、红外线入射角。参比样品使用棱镜。

b) 正反射测定 将样品的照射面磨平。应使用比较厚的样品，防止样品内侧反射对于光谱的影响，选择适当的样品架等。参比样品使用不锈钢板或反射镜为宜。

c) 高灵敏度反射吸收测定 将样品薄膜(100 nm 以下)置于金属板等高反射率基板上进行测定。基板金属的平面性必须保证尽量增大红外线的照射面积。适宜的红外线入射角与基板金属的种类和表面状态有关，应选择几个入射角进行测定。参比样品使用不加样品薄膜的金属板，也可以使用不锈钢板或反射镜。

d) 辐射测定 样品厚度应在 10 μm 以下，把样品放在反射率强的金属上，以防止样品架的辐射重叠。样品平面性的影响很小，但是样品过厚时会发生自吸收导致谱图变形。需要测定样品在同样温度下的黑体辐射，校正光谱的强度。

e) 光声光谱测定 将样品充满样品池。样品量过少时，应当用溴化钾粉末等基质充实。样品的形态对于测定影响很小，但是样品池内空间过大时信噪比会变差。

f) GC-IR 测定 选择与样品极性相匹配、溶解度高的溶剂将样品溶解。

g) LC-IR 测定 选择红外吸收少、与样品极性相匹配的 LC 流动相溶解样品。

h) TG-IR 测定 当样品是块状、颗粒状时，应把样品粉末化，以保证测定准确。

5.3 粉末样品制备法

5.3.1 压片法 同 5.2.2。

5.3.2 溶液法 同 5.2.3。

5.3.3 研糊法 将粉末样品与液体石蜡进行混合研磨，研糊夹在两枚盐片夹缝中。

5.3.4 其他方法 使用附件时，除下述方法外，参照附件使用说明书。

a) 漫反射法 将样品粉碎成粒径为数十微米以下的粉末，平铺在样品皿上。为减少正反射光的影响，通常混合溴化钾、氯化钾或氟化钾粉末。

b) 光声光谱法 同 5.2.5 e)。

c) GC-IR 法 同 5.2.5 f)。

d) LC-IR 法 同 5.2.5 g)。

e) TG-IR 法 同 5.2.5 h)。

5.4 液体样品制备法

5.4.1 液膜法 将 1～2 滴液体样品滴入两枚窗片缝隙间形成液膜。需要比较厚的液层时，选择适当的垫片。

5.4.2 溶液法 同 5.2.3。

5.4.3 其他方法 使用附件时，除下述方法外，参照附件使用说明书。

a) ATR 法 在棱镜表面涂敷液体样品。

b) GC-IR 法 同 5.2.5 f)。

c) LC-IR 法 同 5.2.5 g)。

5.5 气体样品制备法

气体池在 10^{-1} Pa 以下排气或经惰性气体置换后，在 0.06 Pa～1.0 Pa 压力下导入气体样品。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

6 操作方法

6.1 仪器的安装 按照下列条件安装仪器。仪器制造厂家有规定的安装条件时，按照其规定的条件进行。

a) 环境中没有腐蚀性气体，防尘。

b) 避免在测定范围内有红外吸收的气体。

c) 相对湿度在75%以下，不结露。

d) 环境温度为15℃～30℃，保持温度恒定。

e) 避免日光直射。

f) 避免震动。

g) 保持电源的电压、频率稳定。

h) 电源无高频率、尖状噪声。

i) 附近不存在电磁诱导的影响。

j) 安装地面要求水平。

k) 不直接面对空调机的排风。

l) 仪器周围留有维修的空间。

6.2 测定操作 按照使用说明书使用仪器。使用仪器时，事先按照规定的顺序进行检查，确认没有异常时，接通电源，预热仪器达到稳定状态。必要时测定标准物质，确认测定值、重复性在规定的范围内。按照下列内容设定仪器操作条件。

6.2.1 傅立叶变换红外光谱仪 根据需要，按照下列事项进行仪器调整、条件设定。

6.2.1.1 操作程序的启动 设定如下操作条件：

a) 波数范围；

b) 分辨率；

c) 扫描次数；

d) 放大器增益；

e) 检测器；

f) 移动镜的移动速度；

g) 变迹函数。

注：也有自动设定操作程序的仪器。

6.2.1.2 透过率、透过百分率、吸光度等的计算 单光束与多光束分光器的操作不同。

6.2.1.3 光谱的屏幕显示、数据保存、记录纸记录。

6.2.1.4 数据处理 同4.4。

6.2.2 色散型红外光谱仪 根据需要，按照下列事项进行仪器调整、条件设定。

6.2.2.1 光源电流的确认和调整；

6.2.2.2 狭缝程序的设定；

6.2.2.3 测定波数的范围；

6.2.2.4 扫描速度；

6.2.2.5 显示器、记录器的调整；

6.2.2.6 数据处理 同4.4。

6.3 仪器的校正和检查方法 按照下列事项进行校正、确认性能。

6.3.1 波数 利用标准物质已知吸收峰的波数对比仪器的指示位置，确认仪器波数刻度及其指示值的准确度。使用氦氖激光发生脉冲信号的傅立叶变换红外光谱仪，确认一个波数的准确性就可以保证在全波数范围内波数的准确性。

波数标准物质有二氧化碳、水蒸气、聚苯乙烯、氨、茚等。

6.3.2 透过率0% 在测定波数范围内，测定不透光的物质的透过率，定为透过率0%。表1列出了透过率0%的物质。

注：通过散射光及样品的二次发射光谱检查误差。

表1 透过率为0%的物质

名称	适用波数范围/cm^{-1}	厚度/mm
金属板	4 000～2 000	—
玻璃板	2 000～1 000	2
氟化锂	1 000～700	5
氟化钾	700～400	5

6.3.3 透过率100% 在测定波数范围内，不加样品测定透过率，定为透过率100%。

6.3.4 线性 把具有红外吸收的成分，制成不同浓度范围的样品，作出吸光度与浓度的关系曲线，考察关系曲线的直线性。

6.3.5 分辨率 使用氨、二氧化碳，测出吸收峰中透过率为20%～80%范围内两个相邻吸收峰的分离程度。

6.3.6 重复性 同一条件下短时间内对同一稳定的样品测定两次以上，确认波数和透过率测定值的偏差在规定的范围内。

7 定性分析

本章规定了利用吸收光谱的定性分析方法。

7.1 使用红外光谱的定性分析包括：吸收光谱解析方法和与已知化合物光谱进行比较的方法。

7.1.1 吸收光谱解析的方法是基于各官能团、原子团具有特定波数范围的吸收，对比测定的吸收光谱与特定吸收的重合情况，推测解析测定物中是否有显示特定吸收的已知官能团、原子团存在。

7.1.2 与已知化合物光谱进行比较的方法是对比测定样品的吸收光谱与已知纯化合物的吸收光谱或标准谱图的相似程度，对化合物进行定性。

7.2 利用上述方法确认化学物质或者利用官能团、原子团信息推测部分结构时，应当注意以下的事项。

7.2.1 使用特征吸收表、数据集进行解析。推测时应当注意测定物的官能团、原子团的红外吸收受到其邻近结合的原子、分子等的影响，吸收峰的位置、强度、形状会发生变化。

7.2.2 利用已知的化学性质、物理化学性质、分析化学等的信息。

7.2.3 仅利用红外吸收光谱解析，进行混合物的定性分析比较困难。应使用色谱把混合物分离成单一组分，综合其他分析化学手段得到的信息进行解析。

7.2.4 确认化合物或者利用部分构造推测化合物时，应当与同样条件下测定的吸收光谱比较，或者与已知的纯化合物的标准谱图进行比较。

7.2.5 与多种谱图数据比较推测化合物时，大多使用计算机及相应的数据库。

8 定量分析

8.1 概述

定量分析可以使用的红外光谱包括：吸收、ATR、经校正的漫反射、高灵敏度反射光谱、光声光谱、辐射光谱等，正反射光谱很难用于定量分析。

本标准只规定了吸收光谱法。其他方法可参照有关规定及仪器使用说明书。

使用红外吸收光谱的定量分析是利用已知浓度样品的吸收强度与测定样品的吸收强度进行比较。

8.2 定量方法

8.2.1 工作曲线法 使用已知浓度的标准样品，做出某一波数吸光度与浓度的工作曲线，利用工作曲

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

线计算被测样品的浓度；也可用吸光度比做工作曲线，其优点是不必考虑样品的厚度。

当朗伯比尔定律成立时，可以通过解联立方程式的方法进行多组分定量分析。

应当选择吸收强度高、共存物质影响小、工作曲线弯曲少的吸收峰。此外，因基线的画法不同，工作曲线可能发生弯曲，应通过各种基线的画法，求出吸收强度，做出工作曲线进行比较。

8.2.2 多变量解析法 解析时使用测定波数范围内的一部分或者全部光谱强度数据。

8.2.2.1 回归分析法 使用标准样品的光谱数据群，利用最小二乘法列出与测定样品光谱数据关联的计算公式，计算各组分的浓度。

8.2.2.2 因子解析法 将主成分用回归分析法、或者 PLS 回归分析法得到的光谱数据群，进行矩阵变换，确定少数定量必要的光谱数据，除去噪声引起的不必要因素，求出参数与浓度的关系，计算各组分的浓度。

9 安全和维修

9.1 安全 为确保仪器的使用安全必须认真阅读使用说明，熟悉相关的法律和规定，掌握化学物质的特性，加强操作者的培训。此外必须注意下列事项。

9.1.1 仪器带电状态下不得触摸高电压部分和带电部分，必须注意充分的绝缘和接地。

9.1.2 避免直视激光。

9.1.3 按照高压气体处理法操作高压气体。

9.1.4 使用液氮时必须使用保护用具，避免吸入高浓度气体。

9.1.5 充分注意铊、硒、砷化合物等窗片材料，各种卤化物、二硫化碳等有害溶剂及样品的安全使用。废弃时进行适当处理。

9.2 维修 确认安装场所满足 6.1 列出的条件，设定检查项目、维修项目、内容、时间等，按时进行检查。

10 测定结果的整理

按照下列事项整理测定结果：

a) 测定日期；

b) 测定者姓名；

c) 样品名；

d) 数据编号；

e) 测定方式/测定方法；

f) 测定条件；

g) 数据处理条件；

h) 参比样品；

i) 仪器名称及型号。

前　言

本标准是等效采用日本工业标准 JIS K 0118:1979(1989)《质谱分析方法通则》对 GB/T 6041—1985《化工产品用质谱分析方法通则》进行的修订。

本标准与 JIS K 0118:1979(1989)的主要差异是:在标准的适用范围上不只限于对气体和蒸汽样品的测定以及不只限于使用电子电离源的电离方法,在离子源中增加了化学电离源、表面电离源等。增加了直接进样和色/质联用进样方式。增加了术语部分及计算机控制和数据处理系统一节。

本标准对 GB/T 6041—1985 的主要修订内容为:为反映当前质谱发展的新技术,以附注的方式增加了其他离子化方式及质量分析器;增加了计算机控制和数据处理系统;增加了仪器安装条件;在术语部分,增加了定量分析常用的"总离子流图"、"信噪比"等。

本标准自实施之日起,代替 GB/T 6041—1985。

本标准由原国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司北京化工研究院。

本标准主要起草人:张颖、赵梅君。

本标准于 1985 年 5 月首次发布。

本标准委托全国化学标准化技术委员会有机分会负责解释。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

GB/T 6041—2002

质谱分析方法通则

代替 GB/T 6041—1985

General rules for mass spectrometric analysis

1 范围

本标准规定了用质谱仪进行物质定量分析的一般方法。

2 术语

本标准采用下列定义。

2.1 本底 background

在与分析样品相同的条件下，不送入样品时所产生的质谱。

2.2 灵敏度 sensitivity

在规定的条件下，对于某个质谱峰，仪器对单位样品所产生的响应值。

2.3 分辨能力 resolution

在给定的样品条件下，仪器对相邻的两个质谱峰的区分能力。相邻等高的两个质谱峰，其峰谷不大于峰高的10%时，就定义为可以区分。两个峰的分辨能力 R 的表示法是当峰谷为峰高的10%时，两峰所表示的质量的平均值与质量差的比值。当描述所用的质谱峰的质荷比时，列出对应的分辨能力数据是适宜的，因为不同的仪器，其分辨本领随质荷比的不同而有变化。

2.4 干扰 interference

在混合样品中测定一个组分的浓度时，妨碍准确度的因素。

2.5 检验用混合物 test mixture

已知组成的混合物，其组成与待测样品相近，通常是由纯物质配制而成。

2.6 仪器校准样品 samples for checking instruments

为检验仪器的灵敏度和操作条件，常取规定的纯物质的质谱作为一种判断依据。这种纯物质叫做仪器校准样品。

2.7 选择离子检测 selected ion monitoring

选择离子检测技术是混合物进行定量分析的一种常用方法。选择能够表征该成分的一个质谱峰进行检测，称为单离子检测(SID)，选择多个质谱峰进行检测，称为多离子检测(MID)。这种方法的灵敏度，高于全谱扫描方法，多用于痕量成分的测定。

注：通过数据处理从全谱中选出特定离子的质谱峰进行检测也是常用的方法，叫做选择离子检索(selected ion refrievel)，也叫质量碎片法或质量色谱法，它的灵敏度和选择离子检测相比约低2～3个数量级。

2.8 总离子流色谱图 total ion chromatogram

未经质量分离的各种质荷比离子所产生的总电流强度与时间相对应的关系图。

2.9 信噪比 signal to noise ratio

在质谱分析中，信号强度与噪声强度的比值。

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 2002-09-24 批准　　2003-04-01 实施

3 概要

质谱分析是通过将待测物质离子化，并按离子的质荷比分离，然后检测各离子的丰度（即谱峰强度）而实现的一种分析方法。质量是化合物（或单质）固有的特征之一，在一定条件下，不同的化合物有不同的质谱特征。利用化合物质谱特征与其结构的相关性，可以进行定性分析。谱峰的强度与它代表的化合物也有一定关系。混合物的质谱是各成分质谱的算术加和谱，利用质谱的可迭加性，可以进行定量分析。

注：质谱分析是化合物定性的重要手段之一，但确定化合物的结构一般需多种技术协同完成。质谱定性技术灵活多样，且新的技术不断出现，本标准暂不作统一的方法规定。

4 仪器

质谱仪通常由进样器、离子源、分析器、真空系统及数据系统构成，如图 1 所示。

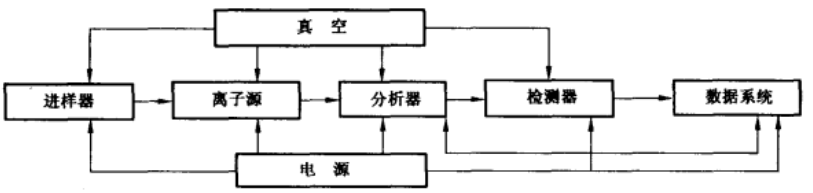


图 1 质谱仪的构成

4.1 进样器

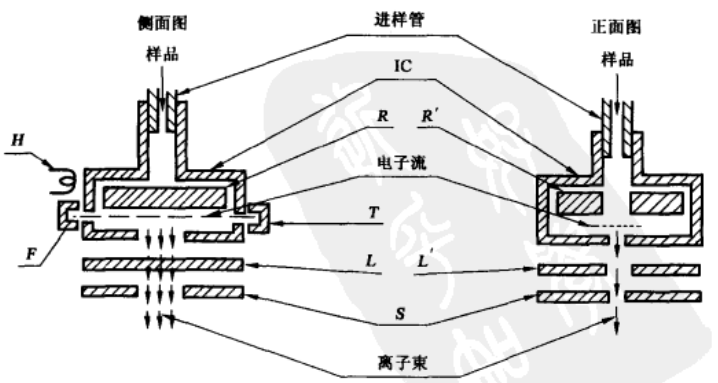
进样器是把样品引入仪器的离子源的装置。要求进样器在不改变样品的结构和组成及质谱仪真空状态的条件下，将样品引入离子源。常用的进样器，由样品导入装置、气体储罐、样品计量装置、抽空及加热装置和相应的控制阀件所构成。要求在测定过程中储罐的气压不发生明显的变化，以获得稳定的离子流。其他形式的进样器有直接进样器和气相色谱仪、液相色谱仪作为进样器。

4.2 离子源

离子源是质谱仪中最重要的部分，按使用的目的，有多种形式。电子电离源（EI）是定量分析中最常用的离子源。其他形式的离子源，如化学电离源（CI）、表面电离源（STI）等也可用于定量分析。

4.2.1 电子电离源（EI）

样品分子在离子源内经电子流“轰击”电离成离子的方法。电子电离源一般包括电离室、离子聚焦透镜系统、灯丝、电子收集极及磁铁等部分，用适当的绝缘件组合而成。图 2 电子电离源示意图所示的是电子电离源的一种设计形式，不同的设计在原理上是相同的。



IC—电离室；H—加热室；F—灯丝；R、R′—推斥电极；
T—电子收集极；L、L′—透镜极；S—接地电极

图 2 电子电离源示意图

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

由各种进样器导入的样品，经加热后形成的汽化分子，受通电的灯丝发射的热电子“轰击”，热电子能量通常是 70 eV(或在 20 eV～100 eV 之间可调)，大于有机化合物的离子化电位(一般在 7 eV～13 eV)，故能使有机分子电离，有机分子离子化后剩余的内能使得分子离子进一步裂解成许多碎片离子。

4.2.2 化学电离源(CI)

化学电离源与电子电离源结构相似，但电离室的气密性较高。向电离室通入少量的反应气，反应气分子受热电子“轰击”离子化，然后再与样品分子发生分子离子反应，使样品分子离子化，这种化学方法称为化学电离。常用的反应气是甲烷、异丁烷和氨。

4.2.3 表面电离源(STI)

表面电离源又叫热电离源。它的电离盒中通常装有彼此绝缘的三条或二条钨(或钽)带，各带通过的电流，可以分别调节，在 1 800 K～2 700 K 的温度范围内变化。样品涂布在侧面的钨带上，并通电加热。中心带温度高于侧带温度。在热能作用下，被分析的元素有一部分电离。这种电离源多用于同位素分析。

注：除上述离子源外，还有其他形式的离子源，其构造、原理各有不同。如快原子轰击电离源(FAB)；场解吸化学电离源(FD)、场致电离源(FI)、电喷雾电离源(ESI)、大气压化学电离源(APCI)、基质辅助激光解吸电离源(MALDI)等。

4.3 质量分析器

4.3.1 扇型磁质量分析器

a) 分析器由分析管、磁铁等组成。

b) 磁场质量分析器原理：在离子源内生成的质量为 m、电荷为 Z 的离子，在加速电压 U 的作用下，以速度 v 进入强度为 H 的均匀磁场，受到与离子运动方向和磁场方向垂直的力，沿着曲率半径为 r 的轨迹运动。离子经过质量分析器，按质荷比(m/Z)分离并聚焦。离子的质荷比与各参数的关系用式(1)表示：

$$m/Z = K \times \frac{r^2 \cdot H^2}{U} \qquad \cdots\cdots(1)$$

当 H 或 U 连续变化(扫描)时，各质量数所对应的离子束依次通过收集狭缝，进入检测器。

4.3.2 四极质量分析器

a) 四极质量分析器由四根平行的极杆组成。

b) 四极质量分析器的原理：在特定的四极场中，某一质荷比的离子能作稳定的振荡，通过四极场而被接收，其他质荷比的离子则被滤掉。因此，在保持直流电压和射频电压振幅比值恒定而连续改变它们的值(扫描)时，不同质荷比的离子依次通过四极场，实现质量分离。

注：除上述质量分析器的质谱仪外，还有其他形式的质谱仪，其原理各有不同。如离子阱质谱仪、飞行时间质谱仪、双聚焦质谱仪、回旋共振质谱仪、由相同或不同质量分析器串联而成的串联质谱仪等。

4.4 检测器

检测器由离子收集器、放大器构成。法拉第圆筒接收器是常用的离子收集器，其精确度高。电子倍增器是常用的放大器，有较高的灵敏度。光电二极管阵列检测器有更高的灵敏度。

4.5 计算机控制和数据处理系统

由接口、计算机、软件构成。用作数据采集、存储、处理、检索和仪器自动控制。

4.6 真空系统

真空系统包括高真空泵(扩散泵和分子涡轮泵较常用)、低真空泵及真空测量仪表和真空阀件、管路等，以获得仪器所需的真空度。

5 评价仪器的一般规定

质谱仪对于给定的分析任务的适应程度，通过下列条款进行评价。

5.1 仪器的设计及安装

5.1.1 仪器的设计

商品仪器，一般由制造厂家设计、组装及调试。制造厂家应向用户提供仪器的使用说明书，并推荐得到满意的分析结果的操作步骤。当对仪器的适用性存在疑问时，可通过分析检验用混合物，从结果的准确度和精确度作出判断。

5.1.2 仪器的安装条件

温度与湿度应符合仪器规定要求，温度应在20℃～30℃，相对湿度通常应小于70%。避免振动和阳光直接照射。工作环境中避免高浓度有机溶剂蒸气或腐蚀性气体。电源应符合规定，供电电源的电压及频率应稳定。避免各种强磁场、高频电场的干扰。

5.2 仪器的现状

当已经证明仪器的设计可以作某种分析时，还要判断它现在的条件是否可以完成这种分析。下面列出一般应考虑的内容，以有助于进行调节。

5.2.1 样品

质谱仪及其辅助的部件和应用的材料，不得与样品反应而显著地改变样品的组成。如果在进样系统中有分馏现象或选择吸附某些组分，并且其效应能够检测出来，则对分析方法进行校正时，必须考虑到这些效应。

5.2.2 本底

应保证在分析时得到满意的低水平本底，若本底信号过大，应检查原因。造成仪器本底过大的原因主要有：柱流失、进样器污染、连接处泄漏、离子源及分析器污染等。对本底水平的要求，取决于样品中某些组分的浓度。

5.2.3 灵敏度

质谱仪的灵敏度，须达到预期的待测样品最低浓度组分的水平，并且有合乎要求的准确度。其他如重现性、样品量及时间限制等因素，是必须考虑的。为获得最高灵敏度，在分析方法中，应对进样、离子源温度和电离能量的数据，作出规定。并应说明以正丁烷为基准时低质量端的灵敏度要求，及以正十六烷为基准时高质量端的灵敏度要求。

5.2.4 精密度

对于给定的物质，质谱仪的响应值会随短期因子及长期因子而变化。短期因子(short-term factors)是同一天中同一样品在同一台质谱仪上做多次试验所表现出来的统计现象。长期因子(long-term factors)是在较长时间间隔在一台质谱仪上进行分析试验所表现出来的统计现象。对分析方法的评价，应包括若干个样品的数据，并把操作者、时间周期、仪器、实验室等可能的影响因素考虑在内。这会比可变因素单次取样法提供更为可靠的精密度。

5.2.5 分辨能力

质谱仪所需的分辨能力取决于分析方法所要求的精密度、准确度和灵敏度，并取决于所测离子的质量数。仪器的分辨能力，应按分析任务要求的质量范围和质量精度来确定。

5.2.6 干扰

有时一台能够提供精确数据的质谱仪会产生不精确的结果，特别是在样品类型改变的时候。当样品混合物中的一种成分影响质谱仪准确测定其他成分的浓度时，是产生了干扰。这种干扰是由样品的记忆效应(memory effect)引起的。不同的化合物产生干扰的程度不同。通常无害的化合物偶然也会呈现干扰。若认为有任何干扰存在，应对仪器进行清洗、烘烤、检漏或采取其他校正措施。

6 仪器的性能测试

6.1 有两种质谱仪的性能检验方法被广泛采用。一种方法是仪器的常规检验，判断仪器性能是否适用。另一种方法是用质谱仪分析检验用混合物。两种方法都可使用，二者结合使用会更好。后一种方法在判

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

断质谱仪分析指定样品的性能方面，更为切实可行。

6.2 仪器的本底，标志着真空系统抽除先前样品后尚存留的物质或少量泄漏进来的空气。但少量吸附得很牢的物质，在检查本底时显示不出来，而样品分析时却会造成干扰。这种情况下，就要用净化气体（如纯氮）流过进样系统进行吹扫。更有效的办法是用待测样品冲刷（即放入样品，再加以抽除，反复进行多次），以减少这些残留物，使达到可以接受的水平。

6.3 仪器可达到的质量范围内各点上的灵敏度和分辨能力，可以通过扫描适当的化合物估算出来。仪器的精密度，可通过反复扫描检验用混合物测定出来。

6.4 评价干扰效应对准确度的影响，最有效的试验方法是进行检验用混合物的分析。如果得到了准确的分析结果，就可以认为：仪器的状况对于所用的检验用混合物来说，不存在干扰。但对于其他类型的样品，仍可能有干扰。若检验用混合物的分析结果不满意，则应根据仪器规定的办法进行校正处理。用重复分析的办法考核干扰的影响，直到质谱仪的分析结果可用为止。

6.5 检验用混合物的分析是仪器适用性的最权威的指标。复杂的、多组分的检验用混合物的制备是十分困难的，甚至是不可能的；使用与待测样品差别很大的检验用混合物以得到满意的分析结果，也是困难的，甚至是不可能的。在这种情况下，对几种检验用混合物进行折中使用是可取的。例如：一种检验用混合物可以由样品中预期的主要成分组成，然后把次要成分掺入，以配成与样品接近的检验用混合物。

7 定量方法

7.1 仪器的校准

用质谱法进行定量测定时，要准备标准样品（各待测成分的纯物质或检验用混合物），在一定的条件下测定其质谱，并整理得到的数据。在进行标准样品的测定前或测定后，要测定仪器校准样品及本底质谱。

标准样品的质谱，原则上在样品分析前后都要进行测定。但在日常分析中，可以只测仪器校准样品，以校正测定灵敏度。

7.2 样品的测定

按与标准样品同样的试验条件，测定仪器校准样品、待测样品及本底的质谱。

注：当一般方法的灵敏度达不到要求时，采用多离子检测定量法。使用标准样品或加入内标样品，测量选择离子的强度，作出校准曲线，再测未知样品。由校准曲线上求出待测成分的含量。

7.3 计算

按具体样品分析方法的规定，测量指定的质谱峰的强度，采用标准样品所使用的常数，求取组成的定量数据。

各成分的含量，应按具体的分析方法的规定，表示为质量分数、体积分数或物质的量浓度。

中华人民共和国国家标准

化 学 试 剂
分子吸收分光光度法通则
（紫外和可见光部分）

UDC 543.06：54－41

GB 9721—88

Chemical reagent

General rules for the molecular absorption spectrophotometry

(ultraviolet and visible)

1 主题内容与适用范围

本标准规定了化学试剂分子吸收分光光度法（紫外和可见光部分）对仪器的要求和测定方法。

本标准适用于波长在200～850nm之间，无机化学试剂中杂质含量的测定及有机化学试剂、指示剂和特效试剂的定性及定量分析。

2 引用标准

GB 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB 6682 实验室用水规格

3 术语及符号

3.1 波长λ（wavelength）

在周期波传播方向上，相邻两波同相位点间的距离。单位为nm。

3.2 吸收峰$\lambda_{最大}$（absorption peak）

吸收光谱中吸收最大的波长。单位为nm。

3.3 吸收光谱（absorption spectrum）

待测物浓度和吸收池厚度不变时，吸光度（或吸光度的任意函数）对应波长（或波长的任意函数）的曲线。

3.4 光谱带宽（spectral bandwidth）

用光谱强度的二分之一处的宽度表示。

3.5 入射光通量Φ_0（incident flux）

照射介质表面的光通量。单位为lm。

3.6 透射光通量$\Phi_{t\cdot r}$（transmitted flux）

穿过介质内部后射出的光通量。单位为lm。

3.7 透射比τ（transmittance）

透射光通量和入射光通量之比。

$$\tau=\frac{\Phi_{t\cdot r}}{\Phi_0} \quad \cdots\cdots (1)$$

中华人民共和国化学工业部1988－06－20批准　　1989－04－01实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

3.8 吸光度A (absorbance)

透射比倒数的对数。

$$A = \log\frac{1}{\tau} \quad (2)$$

3.9 参比光通量Φ_r (reference flux)

单色光通过参比物质，并到达检测器的光通量。单位为lm。

3.10 试样光通量Φ_s (sample flux)

单色光通过待测物质，并到达检测器的光通量。单位为lm。

3.11 百分透射率τ' (percentage transmittance)

试样光通量与参比光通量之比，用百分率表示。

$$\tau'(\%) = \frac{\Phi_s}{\Phi_r} \times 100 \quad (3)$$

3.12 厚度L (thickness)

吸收池的两个平行且透光的内表平面之间的距离。单位为cm。

3.13 光路长度 b (optical path length)

光通过吸收池内溶液的入射面和出射面之间的路程。

3.14 物质的量浓度c (amount-of-substance concentration)

溶质的物质的量和溶液体积之比。单位为mol/L。

3.15 摩尔吸收系数ε (molar absorptivity)

厚度以厘米表示、浓度以摩尔每升表示的吸收系数。单位为L/cm·mol。

4 方法原理

溶液中待测物分子中的价电子能够选择性地吸收紫外或可见光，从基态跃迁到激发态，形成紫外可见吸收光谱。根据紫外可见吸收光谱中的吸收峰和摩尔吸收系数，进行定性分析。

从光源辐射出的光，经过波长选择器成为单色光。当单色光通过待测溶液时，被溶液中具有一定特征吸收的化合物吸收，吸收大小与溶液中待测物浓度的关系符合朗伯-比尔定律：

$$A = \log\frac{\Phi_0}{\Phi_{tr}} = K \cdot b \cdot c \quad (4)$$

式中：A——吸光度；

Φ_0——入射光通量；

Φ_{tr}——透射光通量；

K——吸收系数；

b——光路长度；

c——溶液中待测物浓度。

当光路长度b与吸收系数K一定时，吸光度A与溶液中待测物浓度c成正比。利用此定律可进行定量分析。

5 试剂

5.1 水

校正仪器时配制溶液的水应符合GB 6682中二级水的规格。检验样品时所用的水，根据测定要求选择GB 6682中二级水或三级水。

5.2 有机溶剂

根据产品标准的要求选择适宜的溶剂，并检查所用溶剂在测定波长附近是否符合要求，不得有干扰吸收峰。

检定方法是用 1 cm 石英吸收池，以空气为参比，在规定波长下测定有机溶剂的吸光度。不同波长下的吸光度见表 1。

表 1

波长范围，nm	吸　光　度
220～240	<0.4
241～250	<0.2
251～300	<0.1
300 以上	<0.05

5.3　缓冲溶液

按产品标准规定配制，当在紫外光区测定时，所用试剂应无吸收。

5.4　标准样品溶液

按产品标准中规定，与待测样品溶液同时配制。

6　仪器

6.1　仪器主要组成部分

分光光度计的主要部件包括光源、波长选择器、吸收池、检测器及测量系统等。

6.1.1　光源

能发射所需波长范围的光的器件。可见光源常用钨丝灯（或碘钨灯），波长范围约为320～2500nm；紫外光源常用氢灯（或氘灯），波长范围约为200～350nm。

6.1.2　波长选择器

能从光源辐射光中分离出一定波长范围光的器件。通常为滤光片、棱镜或光栅。固定波长选择器常用滤光片，连续变化波长选择器常用棱镜或光栅。

6.1.3　吸收池

盛放待测样品溶液的容器。该容器应具有两面互相平行、透光且有精确厚度的平面。按材质可分为玻璃和石英两种。玻璃吸收池用于可见光波长范围的测定；石英吸收池用于紫外光及可见光波长范围的测定。

6.1.4　检测器

能把光信号转变为电信号的器件。通常为光电管或光电倍增管等。

6.1.5　测量系统

能放大电信号并将其转变为用百分透射率或吸光度显示的器件。由放大器及指示器等组成。

6.2　仪器性能要求及测定方法

6.2.1　光谱范围

光谱范围是指仪器能测量的波长范围。紫外光谱范围是200～380nm；可见光谱范围为380～850nm。

6.2.2　测量范围

仪器的测量范围即百分透射率或吸光度的测定范围。百分透射率为 0～100%，吸光度为 0～2。

6.2.3　波长准确度

单色光的最大强度波长值与波长指示值之差，应符合仪器规定的数值。可选择下述一种方法确定波长准确度：

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

a. 利用汞灯的较强光谱线253.65、296.73、313.16、365.02、404.66、435.83、546.07nm；

b. 利用氢灯光谱线486.13、656.28nm（或氘灯光谱线486.02、656.10nm）；

c. 利用钬玻璃或镨钕玻璃的特征吸收峰，其吸收峰以各仪器给定的波长数值为准。

若波长准确度大于规定的数值时，应按仪器说明书调整波长刻度至仪器规定的数值。

6.2.4 分辨率

是指仪器分开相邻的两条谱线的能力。

分辨率的确定可选择下述一种方法：

a. 用汞灯为光源时，当仪器狭缝较小（约0.2nm)时，汞灯的三条谱线365.02、365.48、366.33nm应能明显分清；

b. 用氢灯（或氘灯）为光源时，当仪器狭缝较小（约0.2nm）时，测定氢灯波长在486.13、656.28nm（或氘灯波长在486.02、656.10nm）的光谱带宽应小于0.5nm。

6.2.5 吸光度的准确度

吸光度的仪器读数与标准溶液的标准值之差。测定方法分为紫外光区和可见光区两部分。

6.2.5.1 紫外光区的测定

用1 cm石英吸收池，以硫酸溶液〔$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)=0.005mol/L$〕为参比溶液，在表2中规定的波长处测定重铬酸钾溶液[1]的吸光度，标准吸光度值见表2。测定相对误差为±1%。

表 2

波长，nm	235	257	313	350
吸 光 度	0.748	0.865	0.292	0.640

注：1）重铬酸钾溶液的配制：准确称取0.0600g在120℃干燥至恒重的基准重铬酸钾，用硫酸溶液〔$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)=0.005mol/L$〕溶解并稀释至1000mL。

6.2.5.2 可见光区的测定

用1 cm吸收池，以硫酸溶液（1+100）为参比溶液，在表3中规定的波长处测定硫酸铜溶液[1]的吸光度，标准吸光度值见表3。测定相对误差为±1%。

表 3

波长，nm	650	700	750
吸 光 度	0.224	0.527	0.817

注：1）硫酸铜溶液的配制：准确称取2.000g硫酸铜（$CuSO_4\cdot 5H_2O$），用硫酸溶液（1+100）溶解并稀释至100mL。

6.2.6 杂散光

检测器在给定标称波长处所接收的光线中夹杂有不属于入射光束的或带通外部的光线。

杂散光的测定：用1 cm石英吸收池，以水为参比溶液，在表4中规定的波长处分别测定碘化钠溶液（10g/L）及亚硝酸钠溶液（50g/L）的百分透射率。百分透射率应小于1%。

表 4

波长，nm	220	380
测定溶液	碘化钠溶液	亚硝酸钠溶液

6.2.7 吸收池的校准及配对

在定量工作中，尤其是在紫外光波长测定时，需对吸收池作校准及配对工作，以消除吸收池的误差。

校准及配对方法：在测定的波长下，于干净的吸收池中注入测定用的溶剂，以其中一个吸收池为参比，测定其他吸收池的吸光度。若测定的吸收池吸光度为零，或两个被测吸收池的吸光度相等，则为配对吸收池。若不能配对，则选出吸光度最小的吸收池为参比，测定其他吸收池的吸光度，并求出校正值。

测定样品时，将待测溶液注入校准过的吸收池中，将测定的吸光度值减去该吸收池的校正值，即为测定的真实值。

6.3 仪器试验室条件

仪器的设置条件应符合下述要求：

a. 在仪器的附近不应有产生强磁场、电场及高频电磁场等的设备；

b. 在仪器附近不应有强振动或连续的振动；

c. 室内无腐蚀性气体或灰尘，仪器不受阳光直射；

d. 室温在5～35℃之间，相对湿度在30～85%之间。

7 测定

7.1 测定条件的选择

7.1.1 光源

根据测定的波长选择光源。测定波长200～350nm时用氢灯（或氘灯），测定波长350～850nm时用钨丝灯（或碘钨灯）。

7.1.2 狭缝宽度

根据待测物的类别及检验要求，选择适宜的狭缝宽度。在保持入射光和透射光狭缝宽度一致的情况下，调节狭缝宽度，使狭缝透出的光谱带宽小于样品吸收带的带宽。狭缝宽度的选择，应以减少狭缝宽度时待测物的吸光度不再增加为准。通常测定时选用狭缝宽度为1 nm。

7.1.3 测定的波长

在制定产品标准时，根据待测物吸收峰的位置确定测定的波长，通常是在吸光度最大的波长范围内选择。若最大吸收峰很尖锐或有其他吸收峰干扰时，可选择吸收曲线中的其他波长。

7.1.4 吸收池

根据测定的波长选择不同材质的吸收池。波长为200～350 nm时用石英吸收池，波长为350～850nm时用玻璃或石英吸收池。若样品溶液有易挥发的有机溶剂、酸、碱时，应加盖防止挥发。测定强腐蚀性溶液时，应尽快测定，测定后迅速洗涤吸收池。

7.1.5 样品溶液

按产品标准规定配制。该溶液应均匀和非散射性，即不能有气泡和悬浮物等影响光线吸收的物质存在。

7.1.6 吸光度的读数范围

为了减少测定的误差，吸光度读数一般在0.2～0.8之间，必要时可调节溶液的浓度或改变吸收池厚度，使溶液的吸光度在此范围内。

7.1.7 其他仪器条件

根据测定方法及要求，对仪器波长扫描速度、记录纸速、满刻度表示的吸光度等仪器条件均按仪器说明书作适当选择。

7.2 测定方法

7.2.1 吸收曲线法

使用自动记录型仪器时，可自动扫描绘出吸收曲线。

使用非自动记录型仪器时，在规定的波长范围内每隔10 nm测定一次吸光度，在吸收峰附近时，

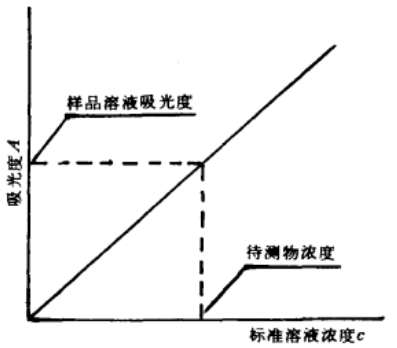
标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

可见光区每隔 2 nm、紫外光区每隔 1 n m测定一次。以波长为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制吸收曲线。

此方法适用于定性分析及样品纯度的确定。

7.2.2 工作曲线法

按产品标准的规定配制四个以上浓度成适当比例的标准溶液，以空白溶液为参比溶液[1]，在规定波长下，分别测定吸光度。以标准溶液浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。同时配制适当浓度的样品溶液，在上述条件下测定吸光度，并在工作曲线上查出待测物浓度[2]（见下图）。待测物的浓度应在工作曲线范围内。



此方法适用于杂质含量的测定。

注：1）必要时可选用溶剂作为参比溶液进行测定，同时用空白溶液的吸光度进行校正。

2）该浓度也可根据测定的吸光度用回归方程法计算。

7.2.3 分光含量测定

根据产品的不同性质确定测定方法。特效试剂可在测定条件下与金属离子生成有色络合物，测定其溶液的吸光度，用标准对照法计算含量；酸碱指示剂可采用柱层析等方法，将杂质分离后，测定主体溶液的吸光度，用标准对照法计算含量。

7.2.4 灵敏度测定

根据产品的不同性质确定测定方法。灵敏度可用摩尔吸收系数ε表示。

摩尔吸收系数按式（5）计算：

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot b} \qquad (5)$$

式中：ε ——摩尔吸收系数，L /cm ·m ol；

A——吸光度；

c ——被测物之物质的量浓度，m ol/L；

b ——光程长度（即吸收池厚度），cm。

8 精密度

杂质含量测定的相对标准偏差不大于 5 %。

分光含量及灵敏度测定的相对标准偏差不大于 2 %。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂总厂负责起草。

自本标准实施之日起，原化工部部标准HG 3—1005—76《化学试剂 分光光度法通则（可见和紫外部分）》作废。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

化学试剂 气相色谱法通则

UDC 543.06：54－41

GB 9722—88

Chemical reagent

General rules for the gas chromatography

1 主题内容与适用范围

本标准规定了化学试剂气相色谱法对仪器的要求和分析方法，所用检测器仅包括热导检测器和火焰离子化检测器两种，色谱柱为填充柱，尚未引入程序升温法。

本标准适用于含有可挥发成分的有机化学试剂的主要成分和杂质的测定。

2 引用标准

GB 2921 化学试剂 气相色谱固定液的分类和命名

GB 4946 气相色谱法术语

3 方法原理

样品及其被测组分被汽化后，随载气同时进入色谱柱，利用被测定的各组分与固定相进行气固或气液两相间的吸附或溶解、脱附或解析等物化性质的差异，在柱内形成组分迁移速度的差别而进行分离。分离后的各组分先后流出色谱柱，进入检测器，由记录仪绘制相应的色谱图。各组分的保留值和色谱峰面积或相应的峰高值分别作为定性和定量的依据。

4 试剂及材料

4.1 标准样品

其色谱法主体含量不得低于99.9%。

4.2 氢气和氮气

其纯度不低于99.8%。使用前需用脱水装置、硅胶、分子筛或活性炭等进行净化处理。

4.3 空气

应无腐蚀性杂质。使用前需进行脱油、脱水处理。

5 仪器性能要求及测定方法

5.1 整机稳定性

以氢气为载气（用热导检测器时）或以氮气为载气（用火焰离子检测器时），采用20%邻苯二甲酸二壬酯涂于白色硅藻土载体（60～80目）为固定相，柱长为2 m，柱温度为80℃，载气流量适当选择，仪器的灵敏度应接近整机灵敏度的要求。10min内仪器基线漂移值不得大于满量程的1%。

5.2 整机灵敏度

5.2.1 用热导检测器的仪器

中华人民共和国化学工业部1988－06－20批准 1989－04－01实施

以苯为试样，试验条件同第5.1条。整机灵敏度以灵敏度S_T表示。灵敏度S_T＞1000mV·mL/mg。

灵敏度按下式计算：

$$S_T = \frac{A_S \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot F_C}{m} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：S_T——灵敏度，mV·mL/mg；

A_S——试样色谱峰面积，cm^2；

C_1——记录仪灵敏度，mV/cm；

C_2——记录纸走速倒数，min/cm；

F_C——出口载气流量，mL/min；

m——试样质量，mg。

5.2.2 用火焰离子化检测器的仪器

以苯为试样，试验条件同第5.1条。整机灵敏度以检出限D表示。检出限$D < 1 \times 10^{-9}$g/s。

检出限按式（2）计算：

$$D = \frac{2N}{S_F} \quad \cdots\cdots (2)$$

$$S_F = \frac{60 \times A_S \cdot C_1 \cdot C_2}{m} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：D——检出限，g/s；

N——基线噪音，mV；

S_F——火焰离子化检测器灵敏度，mV·s/g；

A_S——试样色谱峰面积，cm^2；

C_1——记录仪灵敏度，mV/cm；

C_2——记录纸走速倒数，min/cm；

m——试样质量，g。

5.3 整机重复性

在第5.1条规定的仪器条件下，以苯为试样，进样量恒定。仪器连续运转8 h所产生的保留值及峰值相对偏差不大于±5%。

6 试验条件的选择

根据产品和待测组分的特性及规格要求，按下述规定的内容选择最佳条件：

a. 检测器；

b. 载气种类及流量；

c. 色谱柱柱长、内径及柱温度；

d. 固定液、载体及其固定液含量；

e. 分离度R：根据方法准确度和精密度的要求，规定被测组分与其难分离物质的分离度（两位有效数字）。测定方法见附录A（补充件）。

f. 不对称因子f_i根据方法准确度和精密度的要求，规定主峰的不对称因子（两位有效数字）。测定方法见附录A（补充件）；

g. 有效板高H_{eff}：在满足分离度和不对称因子要求的基础上，规定色谱柱有效板高（两位有效数字）。测定方法见附录A（补充件）；

h. 相对保留值$r_{i,s}$（三位有效数字），测定方法见附录A（补充件）；

i. 进样量：须控制在具有线性响应范围内，各杂质峰和内标物峰在该进样量时应记录清楚。当

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

采用归一法时，主体峰高（或衰减后）应在记录仪上占满标度70%以上；

j. 汽化室温度、桥流等其他仪器条件；

k. 定量方法。

7 操作方法

7.1 色谱柱

7.1.1 固定液涂渍法

将固定液溶于溶剂中，使其成为均匀相溶液，将载体浸泡在溶液中（必要时加热回流），轻轻搅拌或摇匀。勿使载体粉碎。置通风橱内，于低温下使溶剂挥发、干燥。

固定液含量按式（4）计算：

$$\text{固定液含量（\%）} = \frac{\text{固定液质量（g）}}{\text{固定液质量（g）} + \text{载体质量（g）}} \times 100 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

7.1.2 空柱预处理法

首先除去柱内的机械杂质，再用硝酸洗涤，用水洗涤至中性。用氢氧化钠溶液（100 g/L）洗涤，再用水洗涤至中性，烘干。

7.1.3 色谱柱填充法

将预处理过的柱一端用玻璃纤维和铜丝网塞紧，接真空泵减压抽空；另一端加入固定相，同时用按摩器振动，使载体均匀紧密装入色谱柱内。

7.1.4 色谱柱老化法

老化色谱柱须在氮气气流中缓缓升温，温度升至低于固定液最高使用温度后，保持4 h以上（温度切不可过高，以防流失）。老化完毕后须在载气流中逐渐降温。防止载体结块。

7.2 载气流量测定法

7.2.1 热导检测器载气流量测定法

将皂沫流量计接在载气出口处，测定载气流量（mL/min）。

7.2.2 火焰离子化检测器载气流速测定法

火焰离子化检测器的载气流速以平均线速$\bar{u}$表示。

平均线速按式（5）计算：

$$\bar{u} = \frac{L}{t_M} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

式中：$\bar{u}$——平均线速，cm/s；

L——色谱柱长度，cm；

t_M——甲烷气保留时间，s。

7.3 进样方法

将清洁干净的注射器（或其他进样装置），用样品抽洗三次后，抽取规定量样品，迅速插入汽化室，将样品一次推入，然后迅速取出进样器。

7.4 衰减比标定法

仪器稳定后，将仪器零点及记录位置均调至记录标尺的零位。标定16以前的衰减档，用热导检测器时，调节零旋钮；用火焰离子化检测器时，用基流补偿旋钮，加一恒定信号，然后逐档衰减，记录衰减后指定的位置。按式（6）计算出各档的衰减比。标定16以后的衰减档时，将衰减档置于16处，重复上述操作，各档衰减比按式（6）计算后乘以16档的衰减比。

衰减比按式（6）计算：

$$\text{衰减比} = \frac{\text{信号在记录标尺上的长度（mm）}}{\text{衰减后零点与指针间的距离（mm）}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

7.5 峰面积计算法

峰面积采用峰高乘以半高峰宽法。

$$A = h \cdot W_{h/2} \quad \cdots\cdots (7)$$

式中：A——峰面积，cm^2；

h——峰高，cm；

$W_{h/2}$——半高峰宽，cm。

测量峰面积可采用精度为0.02mm的测量工具或色谱数据处理机。

7.5.1 峰高测量法

从色谱峰顶点向峰底作一垂线，该垂线与色谱峰基线上沿相交的点到顶点的距离为峰高 h（见图1）。

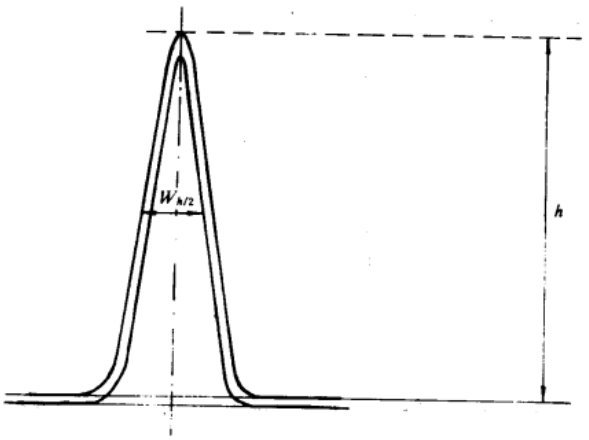


图 1

7.5.2 半高峰宽测量法

从峰高的中点作一条与峰底平行的直线，与峰两侧相交，峰线同侧两点之间的距离为半高峰宽 $W_{h/2}$（见图1）。

7.6 特殊峰形的处理

7.6.1 当相邻两组分分离超过峰高 2 / 3 时，可按图 2 处理。

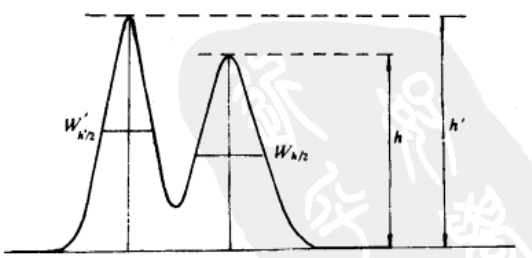


图 2

7.6.2 当相邻两组分分离未超过峰高 1 / 2 时，可按图 3 处理。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

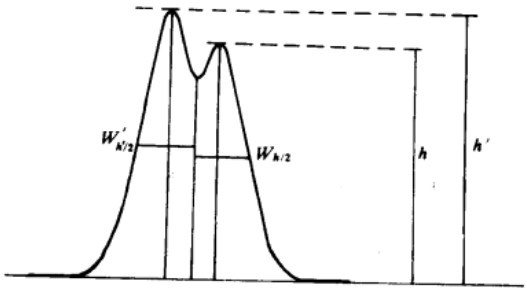


图 3

7.6.3 主峰前伸线或拖尾线上的微量杂质峰，可按图 4 处理。

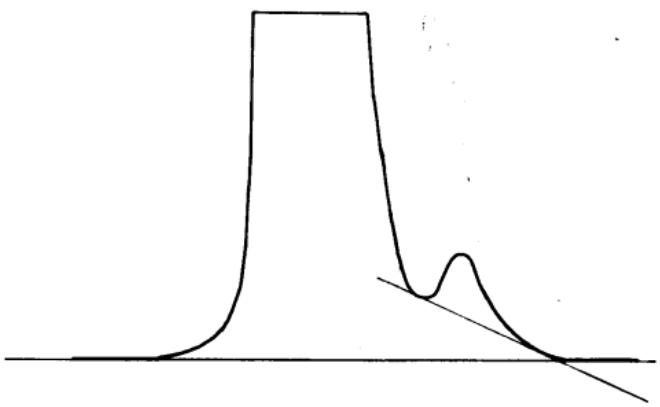


图 4

8 定量方法

8.1 校正因子

本标准采用组分i 相对于主体的质量校正因子。

8.1.1 采用校正因子原则

列入技术指标的单项组分，不论含量高低均应采用校正因子。在被测组分中，碳数比较接近的同系物或热导系数差异较小的物质，可视具体情况是否加校正因子。

8.1.2 校正因子测定法

用称量法（称准至0.0002g)配制数个与被校正组分指标相近的标准[1]，按样品的测定条件测定。测定结果按置信度95%取舍，求出平均值（两位有效数字）。

校正因子按式（8）计算：

$$f_i = \frac{A_s \cdot m_i}{A_i \cdot m_s} \quad \cdots\cdots (8)$$

式中：A_s——主体的峰面积，cm^2；

m_i——组分i的质量，g；

A_i——组分i的峰面积，cm^2；

m_s——主体的质量，g。

注：1）配制标准时，如无纯品，可用其他方法测出含量予以修正。

8.2 归一法

当采用归一法定量时，须满足下列要求：

a. 色谱图中所显示的色谱峰不能有平头峰和畸变峰；

b. 进样量须在检测器的线性范围内，所有组分在试验条件下应全部流出；

c. 仪器的衰减比值须严格标定。

归一法计算公式：

$$X_i = \frac{f_i \cdot A_i}{\Sigma (f_i \cdot A_i)} \times 100 \quad \cdots\cdots (9)$$

式中：X_i——试样中组分i的百分含量，%；

f_i——组分i的校正因子；

A_i——组分i的峰面积，cm^2。

8.3 内标法

当采用内标法定量时，须满足下列要求：

a. 内标物与试样应完全互溶，并不产生化学反应；

b. 内标物的保留值应接近被测物的保留值，不得有搭肩或严重拖尾，所在区域内不得有其他杂质峰；

c. 内标物配样量应接近或稍大于所测组分的量；

d. 进样量须在检测器的线性范围内，待测组分在试验条件下应全部流出。

内标法计算公式：

$$X_i = \frac{m_s \cdot A_i \cdot f_{s,i}}{m \cdot A_s} \times 100 \quad \cdots\cdots (10)$$

式中：X_i——试样中组分i的百分含量，%；

m_s——加入内标物的质量，g；

A_i——组分i的峰面积，cm^2；

$f_{s,i}$——组分i与内标物相比的校正因子；

m——试样质量，g；

A_s——内标物的峰面积，cm^2。

8.4 外标法

当采用外标法定量时，须满足下列要求：

a. 外标溶液采用称量法（称准至0.0002g）配制，其浓度应与待测组分含量接近；

b. 进样量须在检测器的线性范围内，待测组分在试验条件下应全部流出；同一样品需重复试验。

外标法计算公式：

$$X_i = E_i \frac{A_i}{A_E} \quad \cdots\cdots (11)$$

式中：X_i——试样中组分i的含量；

E_i——标准试样中组分i的含量；

A_i——试样中组分i的峰面积，cm^2；

A_E——标准试样中组分i的峰面积，cm^2。

8.5 叠加法

当采用叠加法定量时，须满足下列要求：

a. 当采用内标法或外标法定量时，无合适的标准物或溶剂，可采用叠加法；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

b. 进样量须在检测器的线性范围内，待测组分在试验条件下应全部流出；同一样品需重复试验。

叠加法计算公式：

$$X_i = \frac{m_i \cdot A_i \cdot A'}{m\ (A'_i A_j - A_i A'_j)} \times 100 \quad \cdots\cdots (12)$$

式中：X_i——试样中组分i的百分含量，%；

m_i——加入组分i的质量，g；

A_i——试样中组分i的峰面积，cm^2；

A'_j——m试样加入m_i组分i后，邻近组分j的峰面积，cm^2；

m——试样质量，g；

A'_i——m试样中加入m_i组分i后，组分i的峰面积，cm^2；

A_j——试样中组分i邻近组分j的峰面积，cm^2。

9 方法误差

9.1 精密度

同一样品测定不少于12次，取置信度95%，进行数据分析及取舍，计算标准偏差。

9.2 准确度

准确度以回收率表示，回收率应在80～120%范围内。

回收率按下式计算：

$$\text{回收率（%）} = \frac{i\text{组分检出量} - \text{原样品中}i\text{组分含量}}{\text{加入}i\text{组分量}} \times 100 \quad \cdots\cdots (13)$$

10 环境要求及安全事项

10.1 环境要求

仪器应在室温为5～35℃、相对湿度低于85%的条件下放置。防止腐蚀性气体侵入、振动、日光直射及强磁场对仪器的损害。操作场所必须有良好的通风。

10.2 安全事项

10.2.1 装置仪器电源必须良好接地。

10.2.2 采用氢气作载气或燃烧气时，管道应无渗漏。仪器操作场所不能有明火。

10.2.3 色谱柱出口的气体须排放至室外或通风处。

10.2.4 使用高压钢瓶时，按（79）劳总锅字第18号《气瓶安全监察规程》操作。

附 录 A
部分名词的图解及计算公式
（补充件）

A1 分离度 R

两个相邻色谱峰的分离程度，以两个组分保留值之差与其平均峰宽值之比表示（见图A 1）。

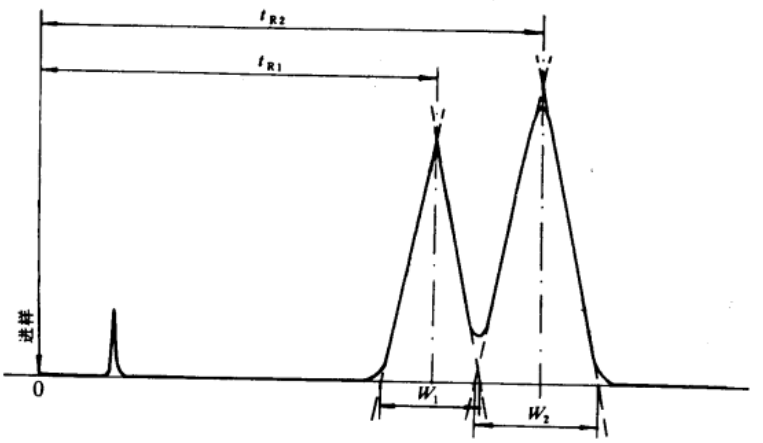


图 A 1

分离度按式（A 1）计算：

$$R = 2\left(\frac{t_{R2}-t_{R1}}{W_1+W_2}\right) \quad \cdots\cdots (A\ 1)$$

式中：R——分离度；

t_{R2}——组分 2 的保留时间，s[1]；（下同）

t_{R1}——组分 1 的保留时间，s[1]；（下同）

W_1——组分 1 的峰宽，mm；

W_2——组分 2 的峰宽，mm。

为便于测量，也可按下述近似计算公式计算：

$$R = \frac{1.18\ (t_{R2}-t_{R1})}{W_{h/2\,(1)}+W_{h/2\,(2)}} \quad \cdots\cdots (A\ 2)$$

式中：$W_{h/2\,(1)}$——组分 1 的半高峰宽，mm；

$W_{h/2\,(2)}$——组分 2 的半高峰宽，mm；

注：1）计算时将秒折算为毫米，或由谱图量取 t_R 值。

A2 不对称因子 f

描述色谱峰不对称程度的参数（见图A 2）。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

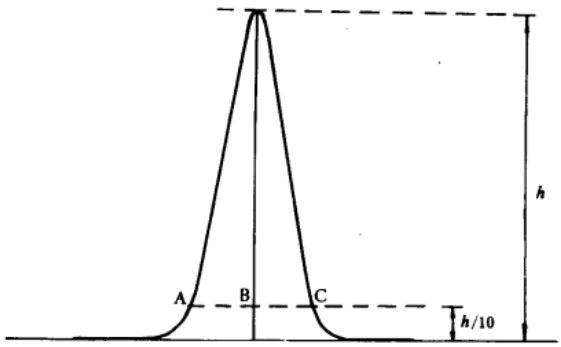


图 A 2

不对称因子按式（A 3）计算：

$$f=\frac{\overline{AC}}{2\overline{AB}} \quad \cdots\cdots (A\ 3)$$

式中：f——不对称因子；

$\overline{AC}$——见图 2 所示的线段，mm；

$\overline{AB}$——见图 2 所示的线段，mm。

A3 有效板高H_{eff}

单位有效板的长度（见图A 3）。

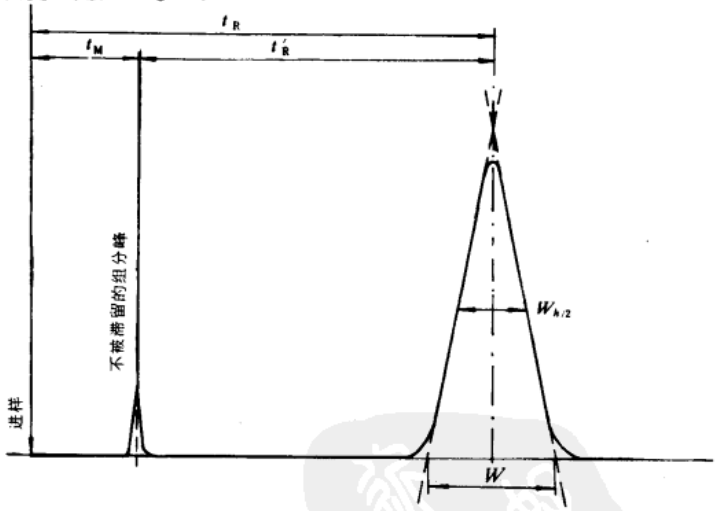


图 A 3

有效板高按式（A 4）计算：

$$H_{eff}=\frac{L}{n_{eff}} \quad \cdots\cdots (A\ 4)$$

$$n_{eff}=5.54\left(\frac{t_{R'}}{W_{h/2}}\right)^2=16\left(\frac{t'_R}{W}\right)^2 \quad \cdots\cdots (A\ 5)$$

式中：H_{eff}——有效板高，mm；

L——色谱柱长度，mm；

n_{eff}——有效板数；

t'_R——调整保留值，mm [1]；

$W_{h/2}$——半高峰宽，mm。

注：1）t'_R 可由谱图量取或由调整保留时间折算为毫米。

A4 相对保留值 $r_{i,s}$

各组分的调整保留值与主体组分的调整保留值之比。

相对保留值按式（A 6）计算：

$$r_{i,s}=\frac{t'_{R(i)}}{t'_{R(s)}} \quad \cdots\cdots (A\ 6)$$

式中：$r_{i,s}$——相对保留值；

$t'_{R(i)}$——组分 i 的调整保留值，mm或s；

$t'_{R(s)}$——主体组分的调整保留值；mm或s。

附 录 B
产品技术标准需给出的条件
（补充件）

B1 试验条件

a. 检测器；
b. 载气及流量；
c. 柱长；
d. 固定相；
e. 柱温度；
f. 汽化室温度；
g. 进样量；
h. 色谱柱有效板高；
i. 难分离物质对的分离度；
j. 不对称因子；
k. 组分相对主体的相对保留值。

B2 定量方法（包括需校正组分的校正因子法）

B3 补充说明

难分离物质对的分离度及相对主体的保留值可根据需要确定。

载气流量、柱温度、汽化室温度及进样量条件，在操作时可根据具体仪器性能作适当调整。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由上海化学试剂研究所负责起草。

自本标准实施之日起，原化工部部标准HG3 —1010—76《化学试剂 气相色谱法通则》作废。

中华人民共和国国家标准

UDC 543.06:54-41

GB 9723—88

化学试剂 火焰原子吸收光谱法通则

Chemical reagent

General rules for flame atomic absorption spectrometry

1 主题内容与适用范围

本标准规定了化学试剂火焰（乙炔－空气）原子吸收光谱法对仪器的要求和测定方法。

本标准适用于化学试剂中部分微量杂质元素的测定。

2 引用标准

GB 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB 4470 火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析法术语

GB 6682 实验室用水规格

GB 6819 溶解乙炔

3 方法原理

从光源辐射出待测元素的特征波长的光，通过火焰中样品蒸气时，被蒸气中待测元素的基态原子吸收。吸收的大小与火焰中原子浓度的关系符合朗伯－比尔定律：

$$A=\log\frac{\Phi_0}{\Phi_{tr}}=K\cdot l\cdot N \qquad (1)$$

式中：A——吸光度；

Φ_0——入射光通量；

Φ_{tr}——透射光通量；

K——吸收系数；

l——吸收程长度；

N——火焰中待测元素的原子浓度。

当吸收程长度l与吸收系数K一定时，吸光度A与火焰中待测元素的原子浓度N成正比。利用此定律可进行定量分析。

4 试剂及材料

试验中所用水应符合GB 6682中二级水或三级水的规格。

试验中所用试剂的纯度应在分析纯以上。

试验中所用乙炔应符合GB 6819之规定。

5 仪器

5.1 光源

中华人民共和国化学工业部1988－06－20批准　　1989－04－01实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

本标准规定使用空心阴极灯。光源辐射出的光，在通过火焰之前必须经过调制，即用机械方式或电学方式使光以一定的频率断续地发射。

5.2 原子化系统

主要由雾化器、雾化室和燃烧器组成。本系统要求各组件能耐腐蚀，噪音小，性能稳定，应有安全泄压装置，废液排放流畅。

5.3 分光系统

由光栅（或棱镜）以及若干块反射镜组成。波长范围为200～860nm。

5.4 检测系统

由光电倍增管、放大器及读数装置组成。放大器的工作频率和光源的调制频率同步。

6 测定

6.1 测定条件的选择

6.1.1 光源灯电流

在整机有足够稳定性的前提下，应使用较小的灯电流。

6.1.2 观察高度

调节燃烧器，使光源辐射出的光通过火焰中原子浓度较大的部分。

6.1.3 火焰

根据待测元素的性质，可选用氧化性火焰或还原性火焰。

6.1.4 通带

使共振线和非共振线分开。对谱线简单的元素可使用较宽的通带，谱线复杂的元素可使用较窄的通带。同时注意入射光通量Φ_0不能太弱。

6.1.5 待测元素的特征浓度及检出极限

按附录A （补充件）规定的方法测定。

6.1.6 非特征衰减（背景吸收）

在测定高浓度基体的溶液时，有时会产生非特征衰减（背景吸收），由于背景吸收的吸光度与原子吸收的吸光度叠加，造成分析误差。非特征衰减（背景吸收）的检定法和校正法见附录B （补充件）。

6.1.7 其他干扰

样品中共存物对待测元素可能存在干扰。减少或消除干扰的方法见附录C （补充件）。

6.2 测定方法

6.2.1 工作曲线法

按产品标准的规定，配制四至五个浓度成比例的标准溶液，以水或溶剂调零，在规定的仪器条件下，分别测定其吸光度。以标准溶液浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。同时配制适当浓度的样品溶液，在上述条件下测定吸光度，并在工作曲线上查出样品溶液中待测元素的浓度[1]（见图1）。待测元素的浓度应在工作曲线范围内。

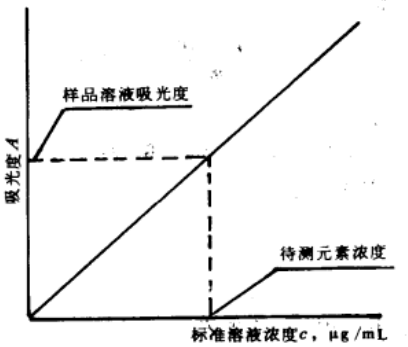


图 1

此方法适用于主体无干扰情况下的测定。

注：1）该浓度也可根据测定的吸光度用回归方程法计算。

6.2.2 标准加入法

称取适量样品（或处理后的样品溶液），称准至0.01g。溶于水或其他溶剂，稀释至规定体积。量取相同体积的上述溶液，共四份，（1）份不加标准溶液，（2）、（3）、（4）份分别加入成比例的标准溶液，均用水或溶剂稀释至100mL。以空白溶液调零，在规定的仪器条件下，分别测定其吸光度。以加入标准溶液浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制曲线，将曲线反向延长与横轴相交，交点X即为待测元素的浓度[1]（见图2）。待测元素在所测的浓度范围内应与吸光度成线性关系。待测元素标准加入的浓度应和样品稀释后待测元素规格量的浓度相当，且第（2）份中加入待测元素的浓度应是该元素检出极限的20倍。

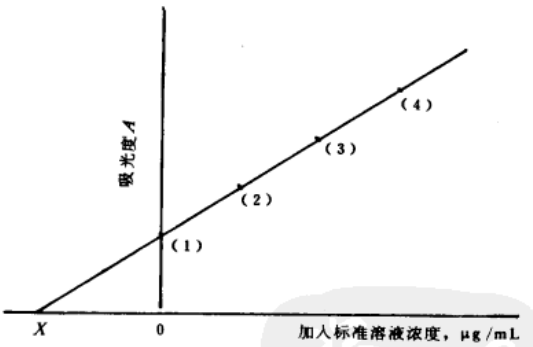


图 2

此方法适用于主体干扰不大时的测定，但不能消除非特性衰减引起的干扰。

注：1）该浓度也可根据测定的吸光度用回归方程法计算。

6.2.3 基体配制法

称取适量样品（或处理后的样品溶液），称准至0.01g。溶于水或溶剂，稀释至100mL。另取四至五份与样品溶液浓度相同的基体溶液，分别加入浓度成比例的待测元素标准溶液，稀释至100mL。以基体溶液调零，在规定的仪器条件下，分别测定其吸光度。按工作曲线法求出样品溶液中待测元素的浓度。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

6.2.4 待测元素百分含量的计算

待测元素含量按式（2）计算：

$$X = \frac{c \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：X——待测元素的百分含量，%；

c——由曲线上查出样品中被测元素之浓度，μg/mL；

V——样品溶液之体积，mL；

m——样品质量，g。

7 精密度

在测定次数不少于11次情况下，相对标准偏差不大于 5 %。

8 安全事项

8.1 仪器的燃烧器上方要安装排风装置。

8.2 两种气源离仪器适当距离。经常检查管道，防止气体泄漏，严格遵守有关操作规定。

附 录 A

特征浓度和检出极限的测定方法

（补充件）

A1 特征浓度的测定方法

配制一待测元素的标准溶液，其浓度应在线性范围内，调节仪器至最佳条件，测定标准溶液的吸光度。

特征浓度按式（A1）计算：

$$c_c = \frac{0.0044 \times \Delta c}{\Delta X} \quad \cdots\cdots (A1)$$

式中：c_c——特征浓度，μg/mL；

Δc——标准溶液之浓度，μg/mL；

ΔX——标准溶液之吸光度。

A2 检出极限的测定方法

配制一待测元素的标准溶液A，使其溶液的吸光度在仪器最佳条件下为0.003左右，在上述条件下，点火，吸入水，燃烧2～3 min以达到热平衡状态，调节读数装置（检流计、数字显示器或记录器）的基线（或零点）至最平稳。然后交替读取水和标准溶液的吸光度各十次以上，由此计算出标准偏差。

另配制一待测元素的标准溶液C，并使其溶液的吸光度为0.1左右，在上述测定条件下，测定标准溶液C的吸光度。

检出极限按式（A2）计算：

$$D = \frac{c \cdot 2S}{A} \quad \cdots\cdots (A2)$$

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma(X_i - \overline{X})^2}{n-1}} \quad \cdots\cdots (A3)$$

式中：D——检出极限，μg/mL；

c——标准溶液C之浓度，μg/mL；

S——标准偏差；

A——标准溶液C之吸光度；

X_i——每次测定时标准溶液A吸光度与空白（水）吸光度之差值；

$\overline{X}$——n次吸光度差值的平均值；

n——测定次数。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 B

非特征衰减（背景吸收）的检定和校正方法

（补充件）

B1 检定方法

B1.1 连续光谱灯检定方法

在待测元素的特征波长处，保持通带及仪器其他条件不变，用连续光谱灯代替空心阴极灯作光源，测定样品溶液的吸光度。如产生明显的吸收，表明存在非特征衰减。连续光谱灯可用氘灯（紫外区）或钨丝灯（可见区）。

B1.2 非吸收线检定方法

在待测元素特征波长邻近选择一非吸收线，保持仪器条件不变（可适当改变灯电流）的情况下，测定样品溶液的吸光度。如产生明显的吸收，表明存在非特征衰减。非吸收线可以是待测元素的谱线，也可以是其他元素的谱线（详见表B1、表B2）。

B1.3 基体溶液检定方法

配制一个基体溶液，使其浓度与样品溶液浓度相同，在测定样品溶液的条件下，测定基体溶液的吸光度。如有明显的吸收，表明存在非特征衰减。

B2 校正方法

B2.1 在第B1.1条情况下，从空心阴极灯测得的样品溶液吸光度减去连续光谱灯测得的样品溶液吸光度，其差值即为真实的原子吸光度。若仪器装有适当的光源，可以进行自动校正。

B2.2 在第B1.2条情况下，在待测元素的特征波长处测得的样品溶液吸光度减去其邻近非吸收线处测得的样品溶液吸光度，其差值即为真实的原子吸光度。

B2.3 在第B1.3条情况下，从样品溶液的吸光度减去基体溶液的吸光度，其差值即为真实的原子吸光度。

表 B1 待测元素的非吸收线 nm

被测元素	共振吸收波长	非吸收线波长
		被测元素本身的非吸收线
Cd	228.8	226.5
Co	240.7	238.3
Cu	324.7	296.1
Fe	248.3	251.1
Mg	285.2	281.7
Mn	279.5	257.6
Ni	232.0	231.6
Pb	217.0	220.4
	283.3	282.0
Sb	217.5	215.2
Se	196.0	198.1
V	318.4	319.6
Zn	213.9	210.4

表 B2 其他元素的非吸收线 nm

被测元素	共振吸收波长	非吸收线波长	
		其他元素的非吸收线	
Zn	213.9	Cu	213.6
		Tl	214.3
		Sb	217.6
Pb	217.0	Sb	217.6
	283.3	Cr	283.5
			283.9
Pd	247.6	Fe	247.3
Mg	285.2	Sn	286.3
Cu	324.7	In	325.6
Cd	228.8	Bi	227.7
	326.1	In	325.6

附 录 C
消除或减少干扰的方法
（补充件）

C1 适当稀释样品溶液。

C2 加入释放剂、络合剂、保护剂及电离缓冲剂等，以消除某些化学干扰和电离干扰。

C3 使用相同的溶剂或保持同样的酸碱度，以消除物理干扰。

C4 用沉淀、萃取等方法预先分离出干扰离子或待测元素。

C5 采用标准加入法。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由上海化学试剂研究所负责起草。

自本标准实施之日起，原化工部部标准HG 3—1013—76《化学试剂 原子吸收分光光度法通则》作废。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

化学试剂 电位滴定法通则

UDC 543.06
:54-41
GB 9725—88

Chemical reagent
General rules for potentiometric titration

本标准等效采用国际标准ISO 6353/1—1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中GM31.2“电位滴定”。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了通过测量电极电位来确定滴定终点的方法。

本标准适用于酸碱滴定、沉淀滴定、氧化还原滴定和非水滴定。特别适用于混浊、有色溶液的滴定以及缺乏合适指示剂的滴定分析方法。

2 引用标准

GB 601 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB 6682 实验室用水规格

3 方法原理

将规定的指示电极和参比电极浸入同一被测溶液中，在滴定过程中，参比电极的电位保持恒定，指示电极的电位不断改变。在化学计量点前后，溶液中被测物质浓度的微小变化，会引起指示电极电位的急剧变化，指示电极电位的突跃点就是滴定终点。

4 试剂

本标准中所用标准溶液按GB 601 之规定配制。

实验用水应符合GB 6682中三级水的规格。

5 仪器和装置

5.1 一般实验室仪器。

5.2 酸度计或电位计：应具有0.1pH单位或10mV的精确度。精确的实验应采用具有0.02pH单位或2mV精确度的仪器。

5.3 电极

5.3.1 指示电极

5.3.1.1 玻璃电极。

5.3.1.2 锑电极。

5.3.1.3 银电极。

5.3.1.4 铂电极。

5.3.2 参比电极

中华人民共和国化学工业部1988－06－20批准　　1989－04－01实施

5.3.2.1 饱和甘汞电极。

5.3.2.2 双盐桥型饱和甘汞电极。

5.3.2.3 钨电极。

5.4 电磁搅拌器。

6 操作步骤

6.1 滴定

按图 1 所示连好仪器。

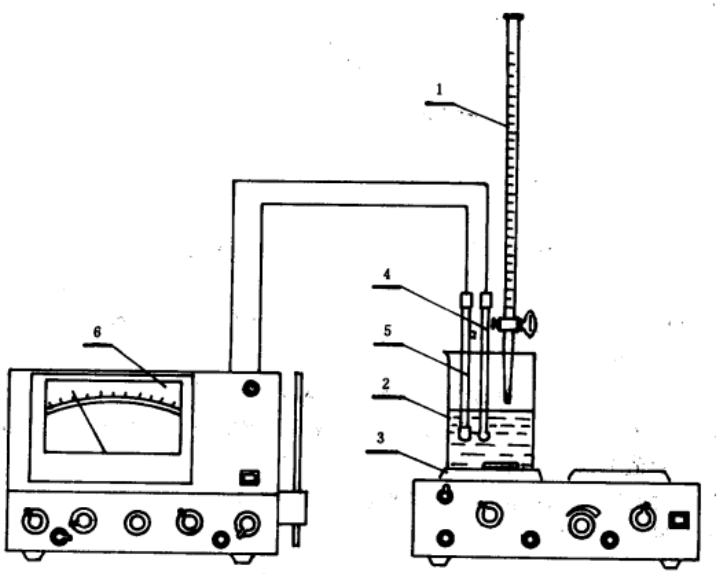


图 1

1—滴定管；2—烧杯；3—电磁搅拌器；4—指示电极；
5—参比电极；6—酸度计或pH 计

按产品标准的规定取样并制备试液。插入规定的指示电极和参比电极，开动电磁搅拌器，用规定的标准溶液滴定。从滴定管中滴入约为所需滴定体积的百分之九十的标准溶液，测量指示电极的电位或pH 值。以后每滴加 1 mL或适量标准溶液测量一次电位或pH 值，化学计量点前后，应每滴加0.1mL标准溶液，测量一次。继续滴定至电位或pH 值变化不大时为止。记录每次滴加标准溶液后滴定管的读数及测得的电位或pH 值，用作图法或二级微商法确定滴定终点。

6.2 终点的确定

6.2.1 作图法

以指示电极的电位（mV）或pH 值为纵坐标，以滴定管的读数（mL）为横坐标绘制滴定曲线。做两条与横坐标成45°的滴定曲线的切线，并在两切线间作一与两切线距离相等的平行线（见图 2），该线与滴定曲线的交点即为滴定终点。交点的横坐标为滴定终点时标准溶液的用量，交点的纵坐标为滴定终点时的电位或pH 值。本方法适用于滴定曲线对称的情况。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

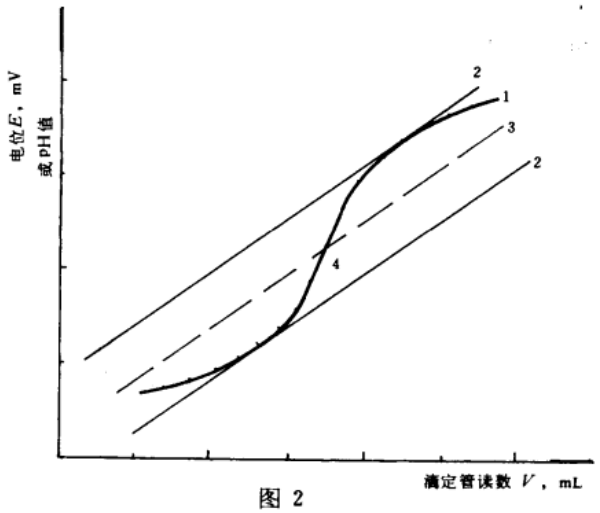


图 2

1—滴定曲线；2—切线；3—平行等距离线；4—滴定终点

6.2.2 二级微商法

将滴定管读数V（mL）和对应的电位E（mV）或pH值列成表格，并计算下列数值：

每次滴加标准溶液的体积（ΔV）。

每次滴加标准溶液引起的电位或pH值的变化（ΔE 或Δ pH）。

一级微商值。即单位体积标准溶液引起的电位或pH值的变化，数值上等于$\Delta E / \Delta V$ 或Δ pH $/ \Delta V$。

二级微商值。**数值上相当于相邻的一级微商之差。**

一级微商的绝对值最大，二级微商等于零时就是滴定终点。

滴定终点时标准溶液的用量按下式计算：

$$V_0 = V + \left(\frac{a}{a-b} \cdot \Delta V\right)$$

式中：V_0——滴定终点时标准溶液的用量，mL；

a——二级微商为零前的二级微商值；

b——二级微商为零后的二级微商值；

V——二级微商为a时标准溶液的用量，mL；

ΔV——由二级微商为a至二级微商为b，所加标准溶液的体积，mL。

典型实例见下表。

V mL	E mV	ΔE mV	ΔV mL	一级微商 $\Delta E/\Delta V$	二级微商
33.00	405	10	0.40	25	
33.40	415				10
33.60	422	7	0.20	35	
33.80	431	9	0.20	45	10
34.00	443	12	0.20	60	15
34.10	455	12	0.10	120	60
34.20	470	15	0.10	150	30
34.30	514	44	0.10	440	290
34.40	569	55	0.10	550	110
34.50	588	19	0.10	190	-360
34.60	599	11	0.10	110	-80
34.70	606	7	0.10	70	-40

在上表中，一级微商的最大值为550，二级微商为零之点在110和－360之间。由上表中查得$a=110$、$b=-360$、$V=34.30\text{mL}$、$\Delta V=0.1\text{mL}$。

$$V_0=34.30+\left(\frac{110}{110-(-360)}\times 0.1\right)$$

$$=34.30+0.023$$

$$=34.32\ (\text{mL})$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 A
电极选择参考表
（补充件）

滴 定 方 法	电 极 系 统 （指示－参比）	说 明
1. 水溶液中和法	玻璃－饱和甘汞	（1）玻璃电极：使用前须在水中浸泡24h以上，使用后立即清洗，并浸于水中保存。 （2）饱和甘汞电极：使用时电极上端小孔的橡皮塞必须拔出，以防止产生扩散电位，影响测定结果。电极内氯化钾溶液中不能有气泡，以防止断路。溶液内应保持有少许氯化钾晶体，以保证氯化钾溶液的饱和。注意电极液络部不被沾污或堵塞，并保证液络部有适当的渗出流速。
	锑－饱和甘汞	（3）锑电极：使用前用细砂纸将表面擦亮，使用后应冲洗并擦干
2. 氧化还原法	铂－饱和甘汞	（1）铂电极：使用前应注意电极表面不能有油污物质，必要时可在丙酮或铬酸洗液中浸洗，再用水洗涤干净。
	铂－钨	（2）钨电极
3. 银量法	银－饱和甘汞	（1）银电极：使用前用细砂纸将表面擦亮，然后浸入含有少量硝酸钠的稀硝酸（1+1）溶液中，直到有气体放出为止，取出用水洗干净。 （2）双盐桥型饱和甘汞电极：盐桥套管内装饱和硝酸铵或硝酸钾溶液。其他注意事项与饱和甘汞电极相同
4. 非水溶液酸量法	玻璃－饱和甘汞 （冰乙酸作溶剂）	（1）玻璃电极：用法与水溶液中和法相同。 （2）双盐桥型饱和甘汞电极：盐桥套管内装饱和氯化钾的无水乙醇溶液。其他注意事项与饱和甘汞电极相同
5. 非水溶液碱量法	玻璃－饱和甘汞 （醇或乙腈作溶剂） 锑－玻璃 （乙二胺等作溶剂）	（1）玻璃电极和双盐桥型饱和甘汞电极：用法与非水溶液酸量法相同。 （2）锑电极：用法与水溶液中和法相同

附 录 B
本标准与国际标准在技术内容上的差异
（参考件）

本标准除根据我国标准格式对国际标准 ISO 6353/1—1982 中 GM31.2 作编辑性修改外，在技术内容上的差异为：

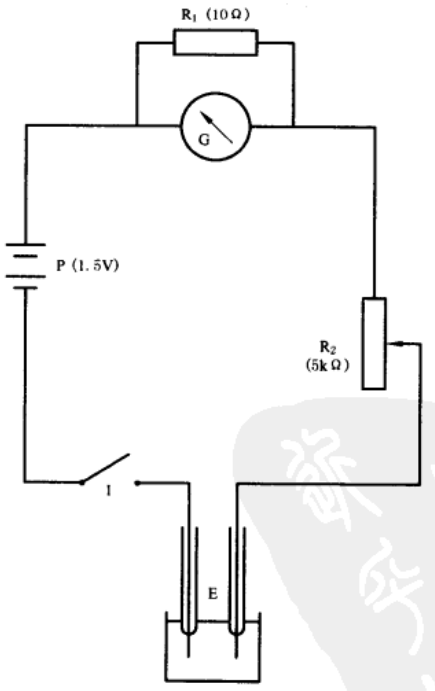
B1 电极种类比国际标准规定的多。指示电极除国际标准规定的玻璃电极外，增加了锑电极、银电极和铂电极，未规定氢电极；参比电极除国际标准规定的甘汞电极外，增加了双盐桥型饱和甘汞电极和钨电极。

在附录中列出了各种电极的应用范围、使用前后的处理方法及使用注意事项。国际标准对此未做规定。

B2 本标准规定在化学计量点前后应每滴加 0.1 mL 标准溶液，测量一次电位，国际标准对此未做规定。

B3 增加了作图法确定滴定终点的方法。

附 录 C
终点电测装置线路方框图
（补充件）



P—电池；I—开关；E—铂电极；R_1、R_2—电阻；G—微安表

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会化学试剂分会提出。

本标准由北京化学试剂总厂归口。

本标准由北京化学试剂研究所负责起草。

本标准主要起草人杨葆真、王化圣。

自本标准实施之日起，原化工部部标准HG 3—1014—76《化学试剂　电位滴定法通则》作废。

GB/T 9725—1988《化学试剂　电位滴定法通则》更正

一、6.2.1 条第三行中“交点的纵坐标为滴定终点时的电位或 pH 值。”后面应增加以下文字“本方法适用于滴定曲线对称的情况”。

二、6.2.2 条第五行中“数值上等于相邻的一级微商之差”，应为“数值上相当于相邻的一级微商之差”。

三、6.2.2 条第六行中“一级微商最大”，应为“一级微商的绝对值最大”。

四、6.2.2 条表内第一行中“$\frac{\text{一级微商}}{\Delta E \quad \Delta V}$”，应为“$\frac{\text{一级微商}}{\Delta E/\Delta V}$”。

五、6.2.2 条表内 ΔV 一栏中第 4 个数值“0.30”，应为“0.20”。

中华人民共和国国家标准

GB/T 15337—94

原子吸收光谱分析法通则

General rules for atomic absorption spectrometric analysis

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用原子吸收光谱仪进行定量分析的通用规则。

本标准适用于利用原子吸收光谱仪对从常量到痕量化学元素的定量分析。

2 引用标准

GB/T 4470 火焰发射原子吸收和原子荧光光谱分析法术语

GB/T 4471 化工产品试验方法精密度 室间试验重复性与再现性的确定

GB 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 6819 溶解乙炔

3 术语

3.1 火焰原子吸收光谱法 flame atomic absorption spectrometry

用火焰将欲分析试样中待测元素转变为自由原子，通过测量蒸气相中该元素的基态原子对特征电磁辐射的吸收，以确定化学元素含量的方法。

3.2 无火焰原子吸收光谱法 flameless atomic absorption spectrometry

用非火焰方法(如电热、激光或化学反应等)，将欲分析试样中待测元素转变为自由原子，通过测量蒸气相中该元素的基态原子对特征电磁辐射的吸收，以确定化学元素含量的方法。

3.3 电热原子吸收光谱法 electrothermal atomic absorption spectrometry

用电热(如石墨炉等)将欲分析试样中待测元素转变为自由原子，通过测量蒸气相中该元素的基态原子对特征电磁辐射的吸收，以确定化学元素含量的方法。

3.4 氢化物发生原子吸收光谱法 hydride generation atomic absorption spectrometry

基于待测元素还原生成氢化物，经加热(电热或火焰)分解成该元素的自由原子，通过测量蒸气相中元素的基态原子对特征电磁辐射的吸收，以确定化学元素含量的方法。

3.5 冷蒸气发生测汞原子吸收光谱法 mercury by cold vapour generation atomic absorption spectrometry

将欲分析试样中汞离子，还原成自由原子，通过测量该蒸气相中的基态原子对特征电磁辐射的吸收，以确定汞元素含量的方法。

3.6 保护气 sheath gas

分析操作时，防止被测元素及原子化系统周围材料氧化的惰性气体。

注：其他术语，引用 GB/T 4470。

4 方法原理

从光源辐射出待测元素的特征波长的电磁辐射，通过火焰或电热等原子化系统产生的样品蒸气时，

国家技术监督局 1994-12-22 批准　　1995-10-01 实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

被蒸气中待测元素的基态原子吸收，在一定的试验条件下，吸光度值与试样中待测元素的浓度关系符合光吸收定律：

$$A = \log\phi_0/\phi_{tr} = K \cdot L \cdot c \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：A——吸光度；

ϕ_0——入射电磁辐射通量；

ϕ_{tr}——透射电磁辐射通量；

K——吸收系数，在一定试验条件下为常数；

L——吸收光程长度；

c——待测元素的浓度。

利用此定律可进行定量分析。

5 试剂与材料

5.1 水

采用原子吸收光谱分析法进行常量分析时，所用水应符合 GB 6682 中二级水的规格；进行痕量元素分析时，所用水应符合 GB 6682 中一级水的规格；在贮存、使用时应符 GB 6682 中有关条款规定。

5.2 试剂

所用试剂的纯度，均应为分析纯或优于分析纯，并应在使用前检查试剂空白，试剂空白值必须符合要求。

无机酸是常用溶剂，它常含有痕量金属元素，使用前应严格检查。必要时，须经亚沸蒸馏提纯，蒸馏装置见附录 C(参考件)。

配制溶液应符合如下要求：

a. 应选用合适的溶剂，配制成的溶液不应有不溶解物析出，溶液要保存于十分洁净的合适的容器中。

b. 配制标准溶液的试剂，应采用纯度高、组成准确符合化学式、性质稳定的物质配制。如果用高纯度金属配制时，金属在溶解之前，要用酸清洗以除去表面的氧化层。

c. 标准贮备溶液的质量浓度一般为 1 mg/mL，有些元素的标准溶液需加入少量无机酸，以利于贮存。质量浓度小于 1 μg/mL 的标准溶液，一般要现用现配，浓度大于 1 μg/mL 的标准溶液可保持数天或更长时间，不同元素其保存时间有所不同。

标准溶液和标准贮备溶液需存放于聚四氟乙烯或高压聚乙烯塑料容器中，以防浓度改变或受污染，某些见光容易发生分解的溶液(如 Au、Ag)要贮存于棕色玻璃瓶中，必要时，应存放于清洁、低温和阴暗处，以防光照使浓度发生变化。

5.3 气体

火焰用的燃气通常为乙炔、氢等，助燃气为空气、氧和一氧化二氮等。应使用符合有关标准规定的气体产品。使用压缩空气时应充分除去尘埃。

无火焰法用的保护气如氩、氮和氢等，应不含待测元素。

6 仪器

6.1 仪器主要组成部分

原子吸收光谱仪主要由光源系统、原子化系统、分光系统、检测显示系统等四部分组成，另有背景校正系统、自动进样系统等。

6.1.1 光源系统

6.1.1.1 光源灯

它是用于分析的光源，它应能发射谱线尽可能窄，强度足够大的待测元素电磁辐射。常用的光源灯

有空心阴极灯与无极放电灯。

空心阴极灯能发射待测元素特征谱线的锐线，它是原子吸收光谱中应用最广的锐线光源。

无极放电灯是专用于砷、硒、锡、锑、铅、铋、锗和碲等元素的分析，它发射的元素特征谱线强度比空心阴极灯强，且谱线宽度窄，自吸变宽小，光谱纯度好，可改善分析灵敏度和检出限，但一般稳定性及寿命不如空心阴极灯。

6.1.1.2 氘灯

它是用于背景校正的光源，属于连续光谱灯。它可发射 190 nm 至 430 nm 附近的连续光谱。

6.1.1.3 光源灯电源

光源灯电源能使光源灯点亮，并稳定其光强度。

6.1.2 原子化系统

它的功能是使样品中待测元素转化为基态原子，以便能实现原子吸收测量。

常用的原子化系统有：火焰原子化系统、电热原子化系统、氢化物发生原子化系统和冷蒸气发生原子化系统等。

6.1.2.1 火焰原子化系统

火焰原子化系统由喷雾器，预混合室，燃烧器等主要部件组成。

它的功能是将试液雾化成气溶胶后，再与燃气混合，进入燃烧器产生的火焰中，以干燥、蒸发、离解试样，最后使待测元素形成基态原子。

火焰原子化系统的常用气体有乙炔、氢、空气、氧、一氧化二氮和氩等。

火焰原子化系统应具有一定雾化效率，能耐腐蚀、原子化效率高、噪声小及火焰稳定性能好，且应有安全保护装置，废液排放装置等。

6.1.2.2 电热原子化系统

电热原子化系统由电热炉及电源部分构成。

a. 电热炉：它的功能是将试样熔液干燥、灰化，最后使待测元素形成基态原子。一般以石墨作为发热体，炉中通入保护气，以防氧化及输送试样蒸气。

b. 电源部分：可分段或连续地加热电热炉的发热体到需要的温度。

6.1.2.3 氢化物发生原子化系统

氢化物发生原子化系统由氢化物发生器和原子吸收池组成。它用于砷、硒、锡、锑、铅、铋、锗和碲等元素的测定。

a. 氢化物发生器：它的功能是将待测元素在酸性介质中还原成氢化物，再由载气导入原子吸收池的一种装置。

b. 原子吸收池：它由石英管、加热器及温度控制器组成，它的功能是将氢化物加热分解成基态原子。

6.1.2.4 冷蒸气发生原子化系统

冷蒸气发生原子化系统由汞蒸气发生器和原子吸收池组成，它专用于汞元素的测定。

a. 汞蒸气发生器：它的功能是将试液中汞离子还原成汞蒸气，再由载气导入原子吸收池的一种装置。

b. 原子吸收池：两端具有石英窗，并可流通气体的石英原子吸收池。

6.1.3 分光系统

分光系统是由分光元件、入射和出射狭缝以及若干块反射镜组成，波长范围一般为 190.0～900.0 nm，它的功能是从光源发射的电磁辐射中分离出所需的电磁辐射。

6.1.4 检测系统

检测系统由检测器、信号处理器和指示记录器组成。

它的功能是通过检测器将微弱光信号转换为可测的电信号，通过信号处理器分离出所需要测定的

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

电信号，并通过指示记录器来读取以吸光度或元素浓度表示的测定值。

它应具有较高的灵敏度和较好的稳定性，并能及时跟踪吸收信号的急速变化。

6.1.5 背景校正系统

常用的背景校正系统有以下四种：

a. 连续光源背景校正系统

是利用空心阴极灯辐射的锐线光谱所测得原子吸收和背景吸收的总吸光度值与连续光源辐射的连续光谱所测得背景吸收的吸光度值之差，得到待测元素原子吸光度值，从而达到扣除背景的目的。

常用的连续光源有氘灯，它适用于 190～430 nm 波长范围内。

它适用于装有连续光谱校正装置的仪器。

b. 塞曼效应背景校正系统

利用塞曼效应扣除背景，有多种塞曼调制方式，对于恒定磁场横向塞曼调制，是将恒定磁场加于原子化系统上，并使磁场方向与光束方向垂直，在强磁场作用下，原子吸收线分裂为其偏振方向与磁场平行的 π 组分，和其偏振方向与磁场垂直的 $\sigma\pm$ 组分。来自光源的光在偏光元件作用下变为偏振光，与磁场平行和垂直的偏振光交替通过原子化系统，平行于磁场的偏振组分与吸收线塞曼分裂 π 组分波长相同，偏振方向相同，产生共振吸收，测得原子吸收和背景吸收的吸光度值，垂直于磁场的偏振组分和吸收线塞曼分裂 π 组分偏振不同，不为 π 组分吸收，仅能为背景吸收，测得背景吸光度值，两次测定吸光度值相减，得到待测元素原子吸光度值，从而达到扣除背景的目的。

它能在全波段校正背景。

它适用于装有塞曼效应背景校正装置的仪器。

c. 自吸效应背景校正系统

是利用双脉冲供电空心阴极灯来扣除背景的方法，即用低电流脉冲供电空心阴极灯产生的发射线，测得原子吸收和背景吸收的吸光度值，用高电流脉冲使空心阴极灯产生有强自吸的变宽谱线，测得背景吸收的吸光度值，两次测定吸光度值相减，得到待测元素原子吸光度值，从而达到扣除背景的目的。

它适用于装有自吸效应背景校正系统的仪器。

d. 非吸收线背景校正系统

是利用吸收线测得原子吸收和背景吸收的吸光度值，用非吸收线测得背景吸收的吸光度值，两次测定吸光度值相减，得到待测元素原子吸光度值，从而达到扣除背景的目的。

注：选用的非吸收线应符合下列原则：

a. 必须证实选用的确是非吸收线。

b. 选用非吸收线的波长应尽可能靠近吸收线，一般两者相差在 10.0 nm 以内为宜。

c. 光源辐射的非吸收线必须有足够的强度，以保证有较好的信噪比。

当仪器没有背景校正系统装置时，才可按本方法进行背景校正。

6.1.6 附属设备

根据需要可附加自动进样系统等设备。

6.2 仪器主要性能要求和测定方法

6.2.1 波长示值误差

是指元素灵敏吸收线的波长示值和波长标准值之差，它应不大于±0.5 nm。

6.2.2 波长重复性

在不考虑系统误差的情况下，仪器对某一波长测量值能给出相一致读数的能力，它应不大于 0.3 nm。

6.2.3 分辨率

分辨率是指仪器对元素灵敏吸收线与邻近谱线分开的能力，当仪器光谱带宽为 0.2 nm 时，它应能分辨锰 279.5 nm 和 279.8 nm 双线。

6.2.4 基线稳定性

是指在一段时间内，仪器保持其零吸光度值稳定性的能力。在 30 min 内，它的静态基线稳定性最大零漂应不大于±0.006 A 和最大瞬时噪声应不大于 0.006 A；其点火基线的稳定性最大零漂不大于±0.008 A和最大瞬时噪声不大于 0.008 A。

6.2.5 边缘能量

它是反映仪器边缘波长处对光源辐射集光的本领。在仪器边缘波长处，对砷 193.7 nm、铯 852.1 nm谱线进行测定，其背峰比应不大于±2%，且 5 min 内瞬时噪声应小于 0.03 A。

6.2.6 检出限〔$c_L(k=3)$或 $Q_L(k=3)$〕

是指以一定的置信度检测出试样溶液中元素的最低含量，它与仪器、待测元素及分析方法有关。当给定元素、分析方法之后，它是仪器的一项综合性指标。当仪器用火焰原子吸收光谱法测定铜时，应不大于 0.02 μg/mL；用石墨炉原子吸收光谱法测镉时，应不大于 4 pg。

6.2.7 特征浓度(或特征量)

是反映仪器灵敏度性能的一种指标，它与仪器、待测元素、分析方法有关，即在给定的试验条件下，相当于能产生 1%吸收信号(即 0.004 4 A 吸光度值)的待测元素浓度(或质量)。当仪器用火焰原子吸收光谱法测铜时，它应不大于 0.04 μg/mL；用石墨炉原子吸收光谱法测镉时，应不大于 2 pg。

6.2.8 仪器的精密度

是指仪器在给定的试验条件下，用同一试样经多次重复测定结果之间一致的程度，它与仪器、待测元素及分析方法有关。当仪器用火焰原子吸收光谱法测铜时，它应不大于 1.5%，用石墨炉原子吸收光谱法测镉时，应不大于 7%。

注：关于仪器主要性能的测定方法见附录 A(补充件)。

7 测定

测定时，必须根据样品和仪器的特点，采取直接测定或稀释或预富集制成试液进行测定，分离基体时待测元素不得损失或沾污。分离后，基体的残留量不应对待测元素的测定造成干扰，也不应对仪器有腐蚀。

必须同时制备相应的空白试验溶液及校准溶液。

7.1 测定方法的选择

根据样品与待测元素的特性与含量，可选用下述的一种测定方法。

a. 火焰原子吸收光谱法。

b. 电热原子吸收光谱法。

c. 氢化物发生原子吸收光谱法。

d. 冷蒸气发生测汞原子吸收光谱法。

7.2 测定条件的选择

7.2.1 火焰和无火焰原子吸收光谱法测定共性条件的选择

7.2.1.1 分析线

选用不受干扰且吸光度适度的谱线。

常测元素的分析线的波长值见附录 B。

7.2.1.2 光源灯电流值

在整机有足够稳定性的前提下，应选用信噪比最好的灯电流。

选择方法：在不同灯电流下测量某标准溶液的吸光度，绘制灯电流和吸光度的关系曲线，选择吸光度值大，稳定性好的灯电流。

7.2.1.3 通带宽度

在保证能量足够的前提下，选择尽可能窄的通带宽度。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

一般对谱线简单的元素，使用较宽的通带，多谱线元素需使用较窄的通带，且入射电磁辐射不能太弱。

7.2.1.4 吸光度读数范围

为了减少光度测量的误差，吸光度读数一般选在0.1～0.6之间，必要时可调节溶液的浓度或光程长度或扩展量程。

7.2.2 火焰原子吸收光谱法测定条件的选择

7.2.2.1 火焰类型

根据分析试样和待测元素的性质，可选用氧化性火焰、化学计量性火焰或还原性火焰。

7.2.2.2 燃气和助燃气的混合比

根据分析试样的性质及被测元素的灵敏度和稳定性加以选择。

选择方法：在固定助燃气（或燃气）的条件下，改变燃气（或助燃气）流量，测量标准溶液在不同流量时的吸光度，绘制吸光度和燃助比的关系曲线，选择吸光度值大，且火焰比较稳定的燃助比。

7.2.2.3 燃烧器高度与角度

调节燃烧器高度，使光源辐射的电磁辐射通过火焰中基态原子浓度最大的部分。

选择方法：在固定燃助比的条件下，测量标准溶液在不同燃烧器高度时的吸光度，绘制燃烧器高度与吸光度曲线，选择吸光度值大的燃烧器高度。

燃烧器的角度决定吸收光程的长度，根据待测元素含量的高低，选择合适的吸收光程长度。

7.2.3 石墨炉原子吸收光谱法测定条件的选择

7.2.3.1 干燥温度（或电流值）和时间

干燥的主要作用是脱溶剂。

选择的干燥温度（或电流值）和时间应以充分除去试样的溶剂又能避免试样的液滴飞溅。起始温度应选用略低于溶剂沸点的温度。

7.2.3.2 灰化温度（或电流值）和时间

灰化的主要作用是使有机物分解或使基体中的盐类挥发，以减轻或消除原子化时的背景吸收和元素间的相互干扰。

选择的灰化温度（或电流值）和时间应充分除去试样的基体，而又要防止被测元素挥发损失。

选择方法：绘制吸光度随灰化温度或时间的变化曲线，选择吸光度值大的最高灰化温度或时间。

7.2.3.3 原子化温度（或电流值）和时间

原子化的作用是使待测元素原子化，原子化温度由待测元素的性质决定。

选择的原子化温度（或电流值）和时间，应使被测元素得到充分原子化的前提下，原子化温度应尽可能的低，以延长石墨炉的使用寿命。

选择方法：以达到最大吸光度值的最低温度和时间。

7.2.3.4 保护气的种类和流量（或压力）

选用不使发热体被氧化为原则，石墨炉常用的保护气是氩气。

流量（或压力）的选择应根据分析试样的性质，被测元素灵敏度及稳定性等来确定。

7.2.3.5 石墨管

常用石墨管的种类有：普通石墨管、热解涂层石墨管、全热解石墨管等，可根据需要与可能进行选择。

7.2.4 待测元素的检出限及特征浓度

见6.2.6条、6.2.7条及附录A。

7.2.5 测定中对各种干扰的消除或减少的方法

7.2.5.1 消除电离干扰的方法

在分析试样溶液中加入电离缓冲剂。

7.2.5.2 消除物理干扰的方法

使校准溶液与试样溶液的组成保持一致。

7.2.5.3 消除化学干扰的方法

消除化学干扰的方法主要有：

a. 添加消除干扰的化学试剂，如释放剂、络合剂、表面活性剂等。

b. 添加过量的干扰元素，使干扰效应达到饱和点，以消除或抑制干扰元素的影响。

注：此法在干扰元素产生正干扰或当高浓度的干扰物质存在时，不会使待测元素的吸收显著降低的前提下使用。

c. 高温火焰法。

d. 添加基体改进剂。

e. 化学分离法。

7.2.5.4 消除光谱干扰的方法——背景校正法

背景校正法可采用连续光源、塞曼效应、非吸收线、自吸收等方法。

用作背景校正的非吸收线(校正线)见附录 B(补充件)。

另可采用无光谱干扰的谱线作分析线。

7.3 定量方法

使用指示记录器得到的吸光度值，按如下方法求出试样溶液中被测元素的浓度。但无论采用下述的哪一种方法，吸光度和浓度的关系曲线(校正曲线)的绘制必须与试样溶液的测定同时进行。

7.3.1 标准曲线法

按有关标准的规定，在仪器可能条件下，配制五个以上浓度成系列的校准溶液，在规定仪器条件下，用溶剂调零，测量试剂空白溶液的吸光度值以作空白校正，在相同条件下，依次测定其吸光度值，并绘制校正曲线，同时配制适当浓度的试样溶液，在上述条件下，测定吸光度值，根据测得吸光度值，在校正曲线上查出试样溶液中待测元素的浓度(见图 1)。待测元素的浓度应在校正曲线线性范围内。

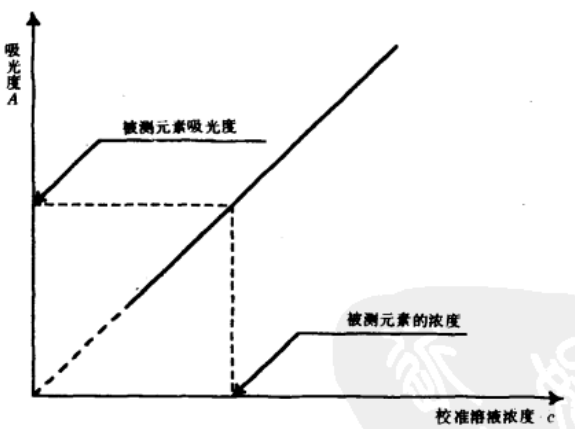


图 1 标准曲线法校正曲线

此方法只适用于基体无干扰情况下的测定。

在使用标准曲线法时应注意：

a. 尽量消除试样溶液中的干扰。

b. 校准溶液与试样溶液基体尽可能保持一致。

c. 基体有干扰的，应采用标准加入法。

7.3.2 标准加入法

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

在仪器可能条件下，分别吸取等量的待测试样溶液五份。一份不加校准溶液；其他四份分别按比例加入不同浓度校准溶液，溶液浓度通常分别为 c_x、c_x+c_0、c_x+2c_0、c_x+3c_0、c_x+4c_0。在规定仪器条件下，用溶剂调零；测量试剂空白溶液的吸光度值，以作空白校正。在相同条件下，依次测定吸光度值，用加入校准溶液浓度为横坐标，相应的吸光度为纵坐标绘制吸光度与浓度校正曲线，曲线反向延伸与浓度轴的交点 c_x，即为试样溶液中待测元素的浓度，见图 2。

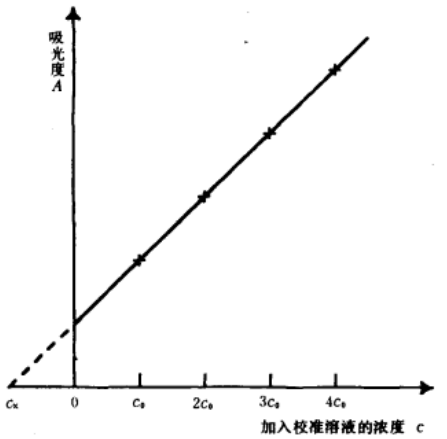


图 2　标准加入法校正曲线

使用标准加入法时应注意：

a.　此方法只适用于浓度和吸光度成线性的区域。

b.　至少应采用四点（包括试样溶液本身）来绘制外推关系曲线，同时首次加入校准溶液的浓度应和试样溶液浓度大致相同，即 $c_0 \approx c_x$，一般采用预测试样溶液和校准溶液，比较两者的吸光度值进行判断，然后按 $2c_0$、$4c_0$ 浓度分别配制第三份、第五份校准溶液。

c.　如有背景吸收，由仪器扣除背景，如没有背景校正系统装置的仪器，可利用非吸收线，单独测出背景吸收，作图时将浓度轴向上移一段距离，其大小为背景的吸光度值。

7.3.3　高精密度比例法

配制两份校准溶液，其浓度分别比试样溶液高及低 5%。按测定条件，吸喷较低浓度校准溶液，调节读数系统使吸光度值为零或低读数值；吸喷较高浓度标准溶液，将标尺扩展到读数最大。重新吸喷低浓度校准溶液，并重新调节到低读数，依次测定低浓度校准溶液、试样溶液和高浓度校准溶液，重复测定三次，得到三组读数，取每组读数值的平均值，按下面的比例式计算试样溶液的浓度

$$c_s = \frac{(R_s - R_l)(c_h - c_l)}{R_h - R_l} + c_l \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：c_s、c_h、c_l——分别为试样溶液、高浓度校准溶液和低浓度校准溶液的浓度，μg/mL；

R_s、R_h、R_l——分别为试样溶液、高浓度校准溶液和低浓度校准溶液的吸光度读数值。

本方法只用于由于用其他方法能引进较大的稀释误差的高浓度试样。

7.4　被测元素含量的计算与表示方法

由 7.3 条确定试样溶液中待测元素的浓度之后，按照分析方法的规定，计算出样品中该元素的含量，并以质量分数（%，mg/kg）和质量浓度（mg/L，μg/L）等表示。

8　精密度

按照 GB 4471 确定。

对于同一实验室室内重复性精密度可在同一台仪器相同测定条件下，由同一个人测定次数不少于11次情况下，确定室内标准偏差和室内重复性。

9 仪器实验室的条件和安全

9.1 仪器实验室的条件应符合下述要求：室内应无强烈电磁场干扰、无腐蚀性气体、灰尘或烟雾；室温应在10～35℃之间；相对湿度应不超过85%；仪器不应受阳光直射和不得受到影响使用的震动；供电电源的电压变化应不大于220 V±10%，频率变化不超过(50±1)Hz。

9.2 安全

原子吸收光谱分析法经常使用高压气体，易燃易爆气体及有害气体等，必须注意下列事项。

9.2.1 在原子吸收池上方要安装排风装置。

9.2.2 电源线不得置于暖气、散热器上。确认电路连接无误时，方可接电源。地线不能与其他仪器共用，应使用接地良好的专用地线。

9.2.3 气源离仪器应有适当距离，高压气瓶尽量放在户外，不得暴露于直射阳光、风雨冰雪下，同时保持于40 ℃以下，为防止可燃性气体瓶带静电，应放置在橡胶或合成树脂板等绝缘物上面，并将钢瓶固定在钢瓶架上，由管道将气体导入仪器，定期检查管道，防止气体泄漏，严格遵守有关操作规程。

9.2.4 使用乙炔气钢瓶时，管路不得靠近热源和电气设备，与明火的距离，一般不小于10 m。必须装有专用的减压阀、回火防止器。防止倾倒，严禁卧放使用。输入主机的压力不得超过0.15 MPa。严禁纯铜、纯银等及其制品与乙炔接触。必须使用铜合金时，含铜量应低于10%。瓶内气体严禁用尽；一般低于0.3 MPa时，要更换钢瓶。凡对乙炔压力有特殊要求的仪器，应按说明书规定及时更换钢瓶。有关乙炔气瓶使用规定可参见国家劳动总局《溶解乙炔气瓶安全监察规程》。

9.2.5 不得在使用可燃性气体或氧气的设备附近处理自燃或易燃物质，并不得放置这些物质。

9.2.6 燃烧点火时，先应导入助燃气，后导入燃气，关闭时，先停燃气，后停助燃气。遇特殊情况，如突然停电，应立即关闭乙炔阀门，避免回火事故发生。

9.2.7 乙炔-一氧化二氮点火时，首先点燃乙炔-空气火焰，待火焰稳定后，逐渐增加乙炔流量至火焰呈黄色光亮，然后迅速将阀门从“空气”转换到“一氧化二氮”，“一氧化二氮”流量在未点火前已调节好，熄灭时则是迅速从“一氧化二氮”转换到“空气”建立乙炔-空气火焰后再熄灭以免发生回火。

9.2.8 乙炔-一氧化二氮火焰必须使用专用的燃烧器，绝对禁止使用乙炔-空气火焰燃烧器，以免造成回火事故。

9.2.9 一氧化二氮的管道系统绝对禁油。凡疑有油污的管道和仪表，必须进行去油清洗。一氧化二氮的减压阀，应使用防冻型减压阀。

9.2.10 富氧空气-乙炔点火时，先点燃乙炔-空气火焰，逐渐增加乙炔流量至所需流量，按实验要求逐渐增加氧气流量至所需火焰状态，熄灭时，先关闭氧气气路再逐渐减少乙炔量至火焰熄灭，以防回火。

9.2.11 具有塞曼效应背景校正的仪器，应先开冷却水，再点火。

9.2.12 实验结束后，吸喷去离子水，将雾化系统清洗5 min。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 A
仪器主要性能的测定方法
（引用 JJG 694 原子吸收分光光度计）
（补充件）

A1 波长示值误差与波长重复性测定

按空心阴极灯上规定的工作电流，将汞灯点亮，待其稳定后，在光谱带宽 0.2 nm 条件下，从下列汞、氖谱线 253.7；365.0；435.8；546.1；640.2；724.5 和 871.6 nm 中按均匀分布原则，选取三至五条逐一作三次单向（从短波向长波方向）测量，以给出最大能量的波长示值作为测量值，按式（A1）和式（A2）分别计算波长示值误差（$\Delta\lambda$）和波长重复性（δ_λ）。

$$\Delta\lambda = \frac{1}{3}\sum_{1}^{3}\lambda_i - \lambda_r \qquad \cdots\cdots(A1)$$

式中：λ_r——汞、氖谱线的波长标准值；

λ_i——汞、氖谱线的波长测量值。

$$\delta_\lambda = \lambda_{max} - \lambda_{min} \qquad \cdots\cdots(A2)$$

式中：λ_{max}——某谱线三次波长测量值中的最大值；

λ_{min}——某谱线三次波长测量值中的最小值。

A2 分辨率测定

点亮锰灯，待其稳定后，光谱带宽为 0.2 nm 时调节光电倍增管高压，使 279.5 nm 谱线的能量为 100，然后扫描测量锰双线，此时应能明显分辨出 279.5 和 279.8 nm 两条谱线，且两线间峰谷能量应不超过 40%。

A3 基线稳定性测定

A3.1 静态基线稳定性测定

调节光谱带宽 0.2 nm，量程扩展 10 倍，点亮铜灯，在原子化系统未工作的状态下，按以下步骤测量。

A3.1.1 单光束仪器基线稳定性测定：将仪器与铜灯同时预热 30 min 后，用“瞬时”测量方式，或时间常数不大于 0.5 s，在 30 min 内测定 324.7 nm 谱线的稳定性，即为 30 min 内最大零漂和最大瞬时噪声（峰-峰值）。

A3.1.2 双光束仪器基线稳定性测定：将仪器预热 30 min，铜灯预热 3 min，再按“A3.1.1”规定测量 30 min内最大零漂和最大瞬时噪声（峰-峰值）。

A3.2 点火基线稳定性测定

按测铜的最佳条件，点燃乙炔——空气火焰，吸喷去离子水，10 min 后在吸喷去离子水的状况下，按“A3.1”条测量 30 min 内最大零漂和最大瞬时噪声。

A4 边缘能量测定

点亮砷和铯灯，待其稳定后，在光谱带宽为 0.2 nm，响应时间不大于 1.5 s 的条件下（使用中和修理后的仪器可用生产厂推荐的条件），对 As 193.7 nm 和 Cs852.1 nm 谱线，按下面规定进行测量。

A4.1 两谱线的峰值能量应该可以调到 100%，且背景值/峰值应不大于 2%；

A4.2 测量谱线的瞬时噪声，5 min 内最大瞬时噪声（峰-峰值）应不大于 0.03 A；

A4.3 两谱线调到能量为100%时，光电倍增管的高压不超过650 V，使用中和修理后的仪器可放宽到仪器的最大高压值的85%。

A5 检出限的测定

A5.1 火焰原子吸收光谱法检出限〔$c_L(k=3)$〕测定

A5.1.1 用铜为代表元素，将仪器各参数调至最佳工作状态，用试剂空白溶液调零，分别对三种不同浓度(c)的铜校准溶液进行三次吸光度(A)重复测定，取三次测定的平均值后，按线性回归法求出工作曲线的斜率。即为火焰原子吸收光谱法的灵敏度〔S_c，$A/(\mu g \cdot mL^{-1})$〕。

$$S_c = dA/dc \qquad \cdots\cdots(A3)$$

A5.1.2 在与"A5.1.1"条完全相同的条件下，将标尺扩展10倍，对试剂空白溶液(或浓度三倍于检出限的溶液)进行11次吸光度测量，并求出其标准偏差：

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(A_i - \overline{A})}{n-1}} \qquad \cdots\cdots(A4)$$

式中：S_A——标准偏差；

A_i——某一单次测量的吸光度值；

$\overline{A}$——11次测量的吸光度值的算术平均值；

n——测定次数。

A5.1.3 按式(A5)计算仪器测铜的检出限，其单位为μg/mL。

$$c_L(k=3) = 3S_A/S_c \qquad \cdots\cdots(A5)$$

A5.2 石墨炉原子吸收光谱法检出限〔$Q_L(k=3)$〕测定

A5.2.1 用镉为代表元素，将仪器各参数调至最佳工作状态，用试剂空白溶液调零，分别对三种不同浓度(c)的镉校准溶液进行三次吸光度(A)重复测定，取三次测定的平均值后，按线性回归法求出工作曲线的斜率，即为石墨炉原子吸收光谱法的灵敏度(S_Q，A/pg)。

$$S_Q = dA/dQ = dA/d(c \cdot V) \qquad \cdots\cdots(A6)$$

式中：c——镉校准溶液浓度，ng/mL；

V——取样体积，μL。

A5.2.2 在与"A5.2.1"条完全相同的条件下，对试剂空白溶液进行11次吸光度测定，并求出其标准偏差(S_A)，计算公式见A5.1.2条式(A4)。

A5.2.3 按式(A7)计算仪器测镉的检出限，其单位为pg。

$$Q_L(k=3) = 3S_A/S_Q \qquad \cdots\cdots(A7)$$

A6 特征浓度(或特征量)的测定

火焰原子吸收光谱法测铜的特征浓度($c.c$)与石墨炉原子吸收光谱法测镉的特征量($c.m$)可直接引用A5.1.1条与A5.2.1条测定结果，分别按式(A8)和式(A9)计算。

$$c.c = \frac{0.004\,4}{S_c} \qquad \cdots\cdots(A8)$$

$$c.m = \frac{0.004\,4}{S_Q} \qquad \cdots\cdots(A9)$$

式中：S_c——A5.1.1条中火焰原子吸收光谱法的灵敏度；

S_Q——A5.2.1条中石墨炉原子吸收光谱法的灵敏度；

$c.c$——火焰原子吸收光谱法测铜的特征浓度，μg/mL；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$c.m$——石墨炉原子吸收光谱法测镉的特征量，pg。

A7 仪器精密度的测定

A7.1 火焰原子吸收光谱法精密度测定：以铜为代表元素，当进行 A5.1.1 条的测定时，选择其中中等浓度的校准溶液，使吸光度为 0.1～0.3 范围，继续进行 7 次测定，求出其相对标准偏差，即为火焰原子吸收光谱法测铜的仪器精密度。

A7.2 石墨炉原子吸收光谱法的精密度测定：以镉为代表元素，当进行 A5.2.1 条的测定时，继续对中等浓度的镉校准溶液进行 7 次重复测定，并求出其相对标准偏差，即为石墨炉原子吸收光谱法测镉的仪器精密度。

附 录 B
用作背景校正的非吸收线
（补充件）

表 B1 待测元素的非吸收线 nm

被测元素	共振吸收波长	非吸收线波长
		被测元素本身的非吸收线
Cd	228.8	226.5
Co	240.7	238.3
Cu	324.7	296.1
Fe	248.3	251.1
Mg	285.2	281.7
Mn	279.5	257.6
Ni	232.0	231.6
Pb	217.0	220.4
	283.3	282.0
Sb	217.5	216.2
Se	196.0	198.1
V	318.4	319.6
Zn	213.9	210.4

表 B2 其他元素的非吸收线 nm

被测元素	共振吸收波长	非吸收线波长	
		其他元素的非吸收线	
Zn	213.9	Cu	213.6
		Tl	214.3
		Sb	217.6
Pb	217.0	Sb	217.6
	283.3	Cr	283.5
			283.9
Pd	247.6	Fe	247.3
Mg	285.2	Sn	286.3
Cu	324.7	In	325.6
Cd	228.8	Bi	227.7
	325.1	In	325.6

附 录 C
亚沸蒸馏提纯酸的装置和注意事项
（参考件）

C1 石英亚沸蒸馏器示意图

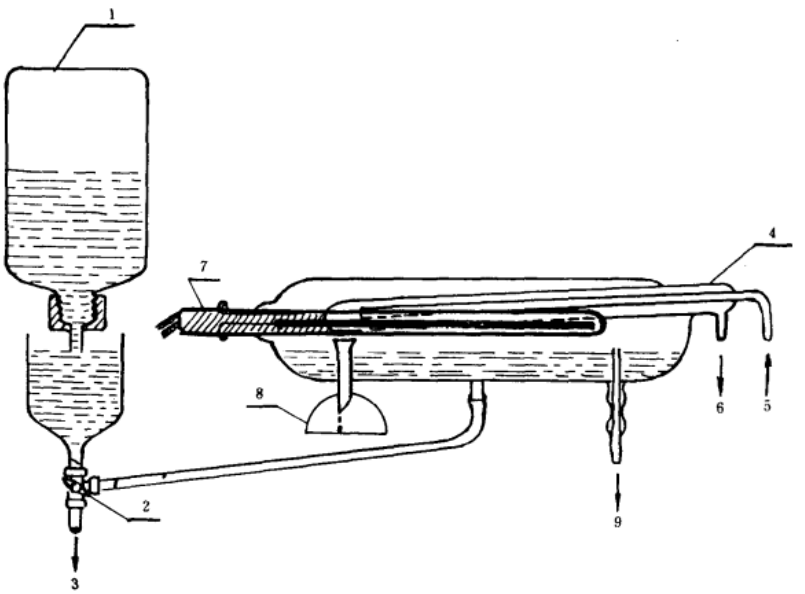


图 C1 石英亚沸蒸馏器示意图

1—分析纯无机酸瓶；2—三通活塞；3—排出口；4—冷凝管；
5—冷却水进口；6—冷却水出口；7—红外辐射加热器；
8—亚沸蒸馏提纯的无机酸；9—溢流口；

C2 注意事项

C2.1 温度严格控制在酸的沸点以下，溶液不能沸腾。

C2.2 蒸出液体流速应控制在 40 mL/h 左右。

C2.3 可使用亚沸蒸馏器提纯的酸有盐酸、硝酸、硫酸和高氯酸。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化工部标准化研究所归口。

本标准由化工部标准化研究所负责起草。

本标准主要起草人张兰芳、王玉梅。

前　言

本标准是参考日本 JIS K0124—1983《高效液相色谱分析通则》以及有关国内、国外资料按 GB/T 1.1—1993《标准化工作导则　第 1 单元：标准的起草与表述规则　第 1 部分：标准编写的基本规定》制定的。

日本 JIS K0124—1983 仅仅适用于高效液相色谱法，内容简单。本标准适用于柱液相色谱法（包括高效柱液相色谱法），并且增加了章、条及其相关的内容。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F、附录 G、附录 H、附录 J、附录 K、附录 L、附录 M、附录 N、附录 P 都是提示的附录。

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部标准化研究所归口。

本标准起草单位：化学工业部标准化研究所、天津大学。

本标准主要起草人：蔡建安、赵秋雯。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

柱液相色谱分析法通则

GB/T 16631—1996

General rules for analytical methods of liquid column chromatography

1 范围

本标准规定了柱液相色谱(简称液相色谱,下同)分析法通则,适用于采用液相色谱分析法对无机、有机化合物的定性、定量分析,以及对高分子化合物的分子量的测定的一般要求。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方面应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 9008—88 液相色谱法术语 柱液相色谱法和平面色谱法

3 方法概要

液相色谱分析法是在柱管内进行组分分离的液相色谱法。液体或固体试样用液态流体(溶剂或溶液)作为流动相使其通过色谱柱,由于试样在固定相和流动相中分配系数和其他作用力的差异、或流体力学体积的不同而被分离成各个组分,流动相中的各个组分通过特性检测器测量以及信号的记录,根据各组分的保留值、峰高、峰面积等进行定性、定量分析和分子量的测定。

4 仪器

液相色谱仪一般由分离、检测、记录等部件组成。如图 1 中所示。

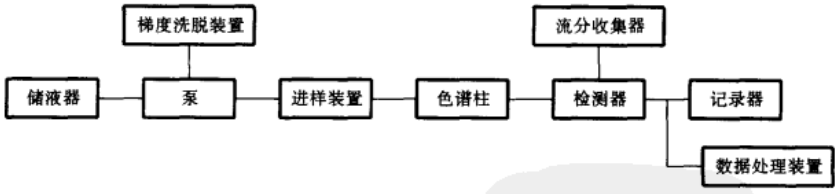


图 1 液相色谱仪示意图

4.1 分离部分

4.1.1 储液器

存储流动相的容器。有的包括加热器、搅拌器、真空口和通惰性气体的入口。容器中已经纯化的流动相,经烧结过滤头(5 μm),由泵输送到色谱柱。储流器的材质不应该被流动相侵蚀和污染。一般应该用玻璃,不锈钢或氟塑料等材质组成。

4.1.2 泵

输送流动相的部件。可以得到所需的压力并能调节及提供稳定的、精确的流量(一般是 0.1～9.9

国家技术监督局 1996-12-02 批准 1997-05-01 实施

mL/min)。使用于高效液相色谱的泵，可提供 0～35 MPa 的压力。泵有往复泵、注射泵、气动泵、蠕动泵等。泵体接触流动相的部分不应该被侵蚀和污染以及容易进行流动相的更换。

4.1.3 梯度洗脱装置

供给二元或多元混合溶剂可按需要并连续改变组分配比的部件。梯度洗脱装置有两类。

4.1.3.1 低压系统

流动相在常压下混合或流动相经电磁阀按比例进入泵，然后将其输入色谱柱系统。该装置所用的泵应该是内体积小，使流动相在泵内的混合影响减至最小。如往复泵。

4.1.3.2 高压系统

一般将两种流动相分别用泵增压，然后注入混合器中，再输入色谱柱系统。该装置所用的混合器的体积要尽量小，使在开始进行混合和在柱的入口处出现梯度之间只需要很短的时间。混合器应该易于清洗。

4.1.4 进样装置

能将试样注入色谱柱的部件。目前使用的有三种方法。

4.1.4.1 注射器

该法利用微量注射器(或一般注射器)将其针头穿过注射口处的隔膜直接把试样注入色谱柱。隔膜材料不仅能经受高压，还应对溶剂有良好的稳定性，一般应该使用氟橡胶垫片。当压力大于 10 MPa 时，应使用停流进样技术。

4.1.4.2 进样阀

该法利用六通阀和试样环管与色谱系统相连接，用微量注射器将试样注入并部分或完全充满环管，通过阀切换使流动相把环管中的试样携带入色谱柱。六通阀必须能耐高压。环管一般用不锈钢制成，其体积可从几个微升到几个毫升。对于使用小体积环管时，在阀的出口和色谱柱之间不能有明显的死体积。

当更换试样时，应该清洗六通阀，以免前后不同试样的干扰。

4.1.4.3 自动进样器

利用机械臂由微处理机控制，能将多个试样准确地、重现性地自动注入色谱系统，可以改变试样的处理、进样、分析等条件，进行连续自动分析，也能紧急插入分析。

4.1.5 柱箱

由加热、温度控制及测温元件等组成的容器。能够保持试验时所需要的温度和容纳试验所需用的色谱柱。

一般柱箱温度的控制精度应在 1%之内。在用于体积排除色谱法测定高分子化合物时，有时需要在较高的温度下操作，以增加试样在流动相中的溶解度及降低流动相的粘度。

4.1.6 柱管

一般用不锈钢、玻璃或其他合成材料等材质制成。必须能承受试验时的操作压力，不与流动相起化学作用，柱管洁净，内壁光滑，耐腐蚀。

玻璃材质制成的柱管通常不能在高于 7 MPa 时使用。

目前一般用内径 4～8 mm、长 5～30 cm 或内径 1～2 mm、长 10～25 cm 的柱管。柱管的尺寸应与柱填充剂的颗粒度相匹配。

4.2 检测部分

4.2.1 检测器

检测器有时放置在能保持温度或高于柱箱温度的容器中。

目前使用的液相色谱检测器有两类。

总体性能检测器。如示差折光率检测器、(激光)光散射检测器、电导率检测器等。

溶质性能检测器。如紫外—可见光检测器、荧光检测器、红外光度计检测器等。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

紫外—可见光检测器和示差折光率检测器是在液相色谱法中常用的二种检测器。

4.2.1.1 紫外—可见光检测器对温度和流速的变化相对地不敏感，对紫外—可见光有吸收的试样都能检测，其检测灵敏度由试样在该检测波长下的吸收系数决定，但在检测器波长范围内无吸收的试样则不能检测。

选用的流动相必须在检测器所用的波长处无吸收或低吸收，梯度洗脱时，若有微小的吸收，则必须进行背景扣除。用作流动相的溶剂，注意其紫外截止波长。

4.2.1.2 示差折光率检测器对任何组分的折光率和流动相的折光率有差别时都可以使用。检测器对温度的变化和流量的波动较敏感。

流动相组成的改变其折光率亦随之发生变化，因此，示差折光率检测器不能用于梯度洗脱。

4.2.1.3 二极管阵列检测器。这是采用光电二极管阵列作为检测元件的紫外—可见光检测器，可以多通道并列检测，或全光谱检测。

这种检测器主要特点：

——扫描速度快。可以在不停流的条件下获得洗脱组分的全光谱图，提供光谱资料；

——利用比较光谱法，判别色谱峰的纯度及分离状况。在色谱峰的前、后沿和峰高处各取一点，比较这三个位置的光谱图，若三个光谱图完全相互匹配时，说明是纯峰，若不完全匹配，说明峰中有杂质；

——能绘制三维色谱图。由于扫描速度快，约 10 ms 可以将 190～600 nm 整个光谱范围扫完，通过三维色谱图能观察到试样中所有组分对波长的响应值，又由于每个组分都有全波段的光谱吸收图，因此，可利用色谱保留值规律及光谱特征吸收曲线提高判别洗脱组分的性质的能力。

4.2.1.4 (激光)光散射检测器是测量分子溶液的散射光强度，一般测定高分子物质的分子量。

4.2.1.5 荧光检测器能测量某些组分在紫外光激发下所发射出的荧光，是一种很灵敏和选择性好的检测器。

4.2.1.6 电化学检测器可以在柱流出液中测量许多浓度很低的具有氧化或还原性、电导性以及一些离子型的组分，是一种有选择性和灵敏性的检测器。

4.2.2 流分收集器

用于收集流出液的装置。有手控和自动两种。

手控的流分收集器是根据需要分别收集保留值不同的组分于专用的管内。

自动的流分收集器是在确定收集保留值不同的组分，按照预定程序连续地打开或关闭相应的阀门，使流出液自动流向固定的管内。

多次进样时，可以重复收集所需组分的流出液，达到制备纯化试样的目的。

收集流出液一般使用玻璃材质的容器。

4.3 记录部分

4.3.1 记录器

能够在条状图纸上用记录笔记录色谱图，显示各组分的色谱峰。

4.3.2 数据处理装置

积分仪：按时间累积检测系统所产生的电信号，自动测定峰高及峰面积的数字积分器和打印机。

微处理机：通过微处理机与色谱仪的接口，将色谱信号及控制色谱仪各部分信号输送到微处理机。微处理机可以按指令控制一台或多台色谱仪，并处理各种色谱信号，进行计算及控制外部事件。

5 流动相

在液相色谱中由于流动相分子参与试样分子及固定相分子之间的作用，因此，在液相色谱法中流动相的选择是重要的分离因素。

液相色谱法中使用的流动相一般应该满足下列要求：

——与试样、固定相不发生反应；

——不使试样改变性质、而又能溶解试样；

——具有合适的溶剂强度；

——溶剂沸点应该高于分离温度 20～50℃，粘度在分离温度下不超过 0.5 cP；

——必须与检测器匹配；

——用作流动相的溶剂(二种或二种以上)要互相溶解；

——安全，低毒。

5.1 溶剂

在选择流动相时，必须考虑溶剂的各种性质。液相色谱法中用作流动相的溶剂的性质，见附录 A(提示的附录)。

5.2 分离度与 k' 值的关系

液相色谱法中相邻色谱峰的分离状况，可用分离度来表征。分离度可用公式(1)表示：

$$R = \frac{1}{4}\sqrt{n}\,\frac{\alpha-1}{\alpha}\cdot\frac{k'}{1+k'} \qquad \cdots\cdots(1)$$

上式表明分离度受 n(理论板数)、α(分离因子)及 k'(容量因子)三个独立的因素的影响(对分析一般希望 $R=1$。$R=1$，两色谱峰之间有 2%的重叠，$R=1.5$，两色谱峰达到基线分离)。

柱效率愈高，分离愈好，因此，高效填充剂及有效的柱填充方法是取得高效色谱柱的关键。

从上面等式中，在 n 与 α 相同的条件下，$R\propto\frac{k'}{1+k'}$，k' 在 1～5 之间对 R 值影响最大，一般在液相色谱中控制在 1～10 之间(对分离及分析时间都比较合适)，通过调节溶剂的配比，即调节溶剂强度，使组分在此范围内进行洗脱。若在此范围内仍有某些组分不能分离，可以保持此合适溶剂强度的情况下，改变流动相性质，达到改变 α 的目的(α 与试样分子、流动相分子之间相互作用力有关)。

5.3 溶剂强度与极性的表示

5.3.1 溶剂强度参数 ε^0。用硅胶，氧化铝柱填充剂测得。溶剂极性用溶剂强度参数 ε^0 表示，ε^0 值的大小表示该溶剂洗脱能力的大小，对于试样所有组分来说，增加 ε^0 值意味着溶剂强度的增加和 k' 值的减少。

在液固色谱法中，一般都采用二元溶剂混合物作为流动相，一个溶剂为惰性溶剂，另一个为极性稍强的溶剂，但混合后溶剂强度不呈线性变化。

二元溶剂体系的组成与其强度的关系，见附录 B(提示的附录)。

5.3.2 溶解度参数 δ。由沸点计算得到。是溶剂极性较好的表示方法，溶剂相对极性的量度。非极性溶剂的 δ 值小，极性溶剂的 δ 值大，溶剂的分子与试样分子之间有相互作用力，即色散作用力 δ_d，偶极作用力 δ_o，接受氢质子的能力 δ_a，氢质子给于能力 δ_b，一般由 δ 值来控制溶剂强度，当 k' 值调节到合适范围($1\leqslant k'\leqslant 10$)之后，根据试样的性质，可以用选择 δ 值相近，但 δ_d、δ_o、δ_a、δ_b 值不同的另一种溶剂来改变选择性。

5.3.3 溶剂极性参数 P'。是在溶解度基础上提出的，因此，在液-液色谱法中 P' 值可以提供一个具有一定精度的溶剂强度的量度。根据分子间的作用力用 X_d(质子给于体)，X_e(质子接受体)，X_n(偶极矩)来代表溶剂的不同的作用力，并且将常用的溶剂按照选择性分成八个组，见附录 C(提示的附录 图 1)，同一组内的溶剂具有相似的选择性，这样，当需要改变选择性时，在同一组内只需选择具有代表性的溶剂即可。正相和反相色谱法中，利用溶剂的选择性三角坐标，见附录 C(提示的附录 图 2)，可以大大地简化正相和反相色谱法中溶剂的选择。当他们仍不能满足选择性要求时，可以考虑使用其他组的溶剂，或者更精细地调节选择性时，可以采用三元溶剂体系，一般可以用基础溶剂浓度调节溶剂强度，用另外二种溶剂浓度比来调节选择性。

5.4 正相和反相色谱法中用流动相

正相色谱法中，柱填充剂一般都具有极性(如硅胶、腈基、二醇基等化学键合相)。通常应采用非极性溶剂、烃类溶剂(如正己烷、正庚烷、异辛烷等)作为基础溶剂，加入适当比例极性较强的溶剂组成混合溶剂作为流动相。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

溶剂强度可以通过改变混合溶剂中极性溶剂的比例来调整。当增大溶剂 P' 值时，溶剂强度增加，试样的 k' 值减少。如 k' 值超过 10 以后，组分仍达不到所需的分离度时，可以保持溶剂强度，用选择性三角坐标中提供的不同性质的溶剂来改善色谱峰重叠组分的分离度。

反相色谱法中，柱填充剂一般都是非极性的(如键合辛基、十八烷基化学键合相)。通常应采用极性较强的水作为基础溶剂，加入适当比例与之混合的极性较弱的溶剂(如甲醇)组成混合溶剂作为流动相。

溶剂强度一般通过改变加入水中溶剂的比例来调整，以达到组分的分离。当溶剂 P' 值增加时，溶剂强度会降低，试样的 k' 值增大。若个别组分达不到所需的分离度时，则可以根据分子间不同作用力性质的溶剂来改善，如用乙腈或四氢呋喃取代甲醇或加入到原来甲醇/水的溶剂体系中以改善分离。三元的水溶性流动相能对某些分离提供极好的选择性。

5.5 离子交换色谱法中用流动相

在离子交换色谱法中，流动相常用含盐的水溶液加入适当的改性剂(如甲醇、乙腈)，用缓冲溶液保持所需要的 pH 值。

溶剂强度和选择性由以下几种变量决定：缓冲离子和盐的类型和浓度；与水互溶的有机溶剂的类型和浓度；流动相的 pH 值。

流动相的离子强度影响组分的保留值，当离子强度增加，溶剂强度亦随之增加，因为流动相中离子的增加导致流动相离子对试样离子在离子交换位的竞争交换作用增大，致使试样离子加速洗脱。同时，流动相离子的类型对溶剂强度有关，在阴离子交换中，具有相同浓度而不同的流动相阴离子，流动相溶剂强度一般按以下顺序改变：

柠檬酸根＞硫酸根＞草酸根＞甲酸根＞乙酸根

在阳离子交换中，流动相离子类型的变化也影响溶剂强度，但差别很小，主要是各种阳离子的大小和电荷变化较小，但有时阳离子类型的变化，可能改变选择性。

在离子交换色谱法中，pH 值的变化对试样离子的离子化及柱填充剂的离子化程度都有影响，因此，控制 pH 值的变化能改变流动相的溶剂强度，也能改变选择性。

离子交换色谱法中常用的缓冲剂，见附录 D(提示的附录)。

5.6 离子对色谱法中用流动相

离子对色谱法中可用正相或反相离子对色谱分离系统，一般反相分离系统的使用更为广泛。

反相分离系统用辛基、十八烷基化学键合相时，可采用甲醇/水或乙腈/水的混合溶剂作为流动相，在适当的缓冲溶液中加入与试样分子形成非离子型的离子对。

组分的分离随流动相的 pH 值、缓冲溶液的盐离子浓度、离子对试剂烷基链的长短、溶剂的种类以及温度等因素的变化而改变。

当改变一给定二元组分混合溶剂的相对浓度时，选择性的改变通常是很小的，一般通过改变溶剂来改变选择性，而改变流动相的 pH 值是改善分离选择性的一个很有效的方法。

正相分离系统中，丁醇或戊醇与二氯乙烷、三氯甲烷和(或)正己烷的混合溶剂是通常使用的流动相。

一般通过改变流动相的组成来改变分离选择性。

磷酸四丁基氯化铵和磷酸四丁基溴化铵(用于酸性化合物)以及戊烷磺酸和庚烷磺酸(用于碱性化合物)是常用的离子对试剂。

5.7 离子色谱法中用流动相

5.7.1 抑制型

一般选择用作流动相的洗脱剂应该是离子型水溶液，能从色谱柱上置换阴、阳离子，并在抑制柱上发生交换反应，使洗脱离子变成低电导率物质(如水、碳酸等)后再进入电导检测系统，从而解决了洗脱剂本身具有很高检测信号，即背景电导的干涉。

阴离子分离时，常用碱性洗脱剂，如氢氧化钠、碳酸氢钠、碳酸钠、四硼酸钠等。碳酸氢钠和碳酸钠的

二元混合缓冲溶液是最通用的洗脱剂。

其他洗脱剂还有 3-对羟基丙氨酸、甘氨酸、硅酸盐、对氰酚等。

阳离子分离时，最基本的是酸性洗脱剂，如盐酸、硝酸等以及盐酸和间苯二胺或硝酸和硝酸锌二元混合溶液洗脱剂。

5.7.2 非抑制型

一般选择用作流动相的洗脱剂除和柱填充剂有足够的亲和力、并能将试样的阴、阳离子一一洗脱外，应该是本身背景电导率较低的物质。不用抑制柱，洗脱剂通过色谱柱后直接进入电导检测系统。

阴离子分离时，苯甲酸盐和邻苯二甲酸盐的缓冲溶液(pH＝4～7)是最常用的洗脱剂。

柠檬酸盐是一种具较强洗脱能力的洗脱剂，阴离子的洗脱顺序和邻苯二甲酸盐相同。

氢氧化钾和酚盐的混合碱性洗脱剂对弱酸阴离子能够得到有效的分离。

对于多价阴离子，如磷酸等，可用葡萄糖酸盐加入四硼酸钠和 H_3BO_3 的较强缓冲能力的洗脱剂洗脱。

阳离子分离时，一般采用硝酸、盐酸等洗脱剂以及乙二胺硝酸盐洗脱剂。

用具有选择性络合能力的洗脱液可以成功地分离很多阳离子，如乙二胺阳离子加酒石酸根或 α-羟基异丁酸根组成的洗脱剂都具有很好的分离效能。

在离子色谱法中，常常是通过改变流动相来改变选择性，选择适当的洗脱剂是改善分离的有效方法。其次，洗脱剂的离子强度和 pH 值也是选择性和分离的有效因素。

5.8 体积排除色谱法中用流动相

体积排除色谱法与其他液相色谱法不同，不采用改变流动相的方法来改善分离度。流动相的选择主要考虑其溶解试样的能力与柱填充剂的匹配以及在分离时的温度下是否具有低粘度，因为高粘度的流动相将限制扩散作用，降低分离度。

流动相必须与检测器匹配外，也必须考虑流动相与柱填充剂的匹配，用强极性溶剂丙酮，乙醇，二甲基亚砜和水作流动相时，通常不能用于聚苯乙烯柱填充剂。在使用软质凝胶时，必须在流动相中加入盐类以保持离子强度，防止离子型试样通过色谱柱时导致凝胶收缩及色谱柱的渗透性降低。而使用硬质凝胶(如硅胶)时，含水的流动相中的 pH 值必须保持在 2～8.5 之间，防止柱填充剂降解。

5.9 梯度洗脱

在分离 k' 值范围较宽的复杂的混合组分采用梯度洗脱技术，对流动相的要求应该是溶剂强度随时间而呈一定规律的变化，使得到的色谱图上的各个组分的谱带都有良好的分离。梯度洗脱可以改善分离，缩短组分洗脱的时间以及提高低含量组分检测的灵敏度。

5.10 溶剂的纯化

用作流动相的溶剂在使用之前，应该除去液体中的固体杂质，必要时，还应该纯化，纯化时通常使用硅胶、氧化铝、有时亦使用蒸馏。最好使用专门用于高效液相色谱的纯溶剂。

一般采用加热回流、超声波振荡、通入氦或氦气或真空方法脱气，除去溶解在流动相中的空气、避免在分离过程中在泵、色谱柱、检测器里形成气泡，消除流动相中存在的痕量氧气对试样、流动相、柱填充剂的氧化降解作用。

6 柱填充剂

高效色谱柱是现代液相色谱系统的核心，他能提供分离的组分生最小的谱带加宽。因此，良好的柱填充剂必须是能填充均匀，固定相传质阻力很小的物质。

一般使用的柱填充剂应该是：

——固定相与流动相必须是互不相溶的；

——具有高比表面积的粒状物质或一定孔径的多孔物质；

——具有良好的机械性能。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

6.1 液-固色谱法中柱填充剂

一般采用具有较大比表面积(50～100 m^2/g)的吸附剂,通常是硅胶、氧化铝等。有多孔型柱填充剂和薄壳型柱填充剂,前者有球形和无定型二种形状。

目前大多数液-固色谱法中使用的是 5～10 μm 范围的多孔型球形硅胶柱填充剂。

对酸敏感或者能起催化反应的试样,可以考虑使用氧化铝。

吸附剂表面上吸附的水分子,在吸附分离性能中具有重要作用,而吸附剂水含量的控制通常是依靠改变流动相中的水含量来实现,一般用等水溶剂作流动相。使用等水溶剂有以下益处:

——每次分离时,组分的保留值变化不大;

——在某些情况下可获得较高的柱效率和减少谱带的拖尾;

——部分补偿不同批号同类吸附剂之间的差别;

——在分离过程中,可减弱吸附剂对试样的不必要的催化反应。

其次,流动相中加入改性剂也能改善分离性能。

液-固色谱和液-液色谱法中用柱填充剂和载体,见附录 E(提示的附录 表 E1)。

6.2 液-液色谱法中柱填充剂

一般是在惰性载体上均匀地涂渍一层固定液或者是用在玻璃珠实心核的表面沉积一层多孔活性涂层(一般用硅胶,也可有氧化铝),形成表面多孔层颗粒,(多孔层厚度一般为 1～3 μm)在此表面多孔层上再涂渍一层固定液的薄壳型柱填充剂。

由于机械涂渍的固定液容易流失,因此,目前在液-液色谱法中多数都使用化学键合相填充剂。

6.2.1 化学键合相柱填充剂

化学键合相填充剂是为了克服机械涂渍固定液在液-液色谱法中的不足而发展起来的,由于固定液是经化学键合到载体上的,在使用过程中不易洗脱或者流失,所以,色谱柱性能相当稳定。

化学键合相填充剂一般是在硅胶表面上的硅醇基团与各种有机化合物或有机硅化合物反应,键合上各种特定的基团而成的。这些特定基团,除烷基外,还有芳香基、腈基、硝基、烷基胺、二醇基等,形成具有不同极性的化学键合相填充剂。

化学键合相填充剂有三种形式:

Si-O-R(硅酸酯) 该填充剂容易水解,热稳定性差,目前已较少使用。若使用硅酸酯填充剂时,只能用不含水和醇的流动相。

Si-C 和 Si-N 该填充剂的水解和热稳定性比硅酸酯填充剂性能好。但是,在填充剂表面常会留下一些无用的残基,影响组分的保留特性或使色谱峰拖尾。当使用水溶液作流动相时,必须将 pH 值限制在 4～8的范围之内。

Si-O-Si-R(硅氧烷) 该填充剂是通过硅醇基与单、二或三氯硅烷、二甲基、氨基、硅氧基或烷氧基硅烷反应而制得的单分子层的键合相填充剂。

这种填充剂在 2～8.5 的 pH 值范围内水解稳定性是很好的,热稳定性也好,是目前质量最好、应用最广泛的化学键合相填充剂。

如果键合的基团部分(R)含有官能团,如辛基、十八烷基等,得到的就是非极性化学键合相。若含有官能团,如磺酸基、氨基、羟基等,得到的就是极性化学键合相。

化学键合相填充剂比机械涂渍固定液的固定相有很多优越之处:

——不需使用预饱和柱;

——由于固定液永久性地键合在载体上,所以,在洗脱过程中,固定液不易洗脱或流失,流出液不受固定液污染,增加色谱柱的稳定性和寿命;

——具有很高的柱效率和在高压下有很好的机械性能;

——能够采用各种程序控制技术,包括梯度洗脱;

——由于可以键合到载体上的官能团的种类很多,因而,正相和反相色谱的分离都可以用最简单的

直接的方式完成。

液相色谱法中使用的化学键合相柱填充剂，见附录 F(提示的附录)。

6.3 离子交换色谱法中柱填充剂

离子交换色谱法中使用的柱填充剂应该是：

——离子交换物质应该是不溶解的；

——具有化学稳定性；

——有一定的离子交换容量；

——在一定压力下，离子交换填充剂结构应该是稳定的，理想的应该是均匀的球状颗粒。

一般使用的离子交换柱填充剂是用聚苯乙烯和二乙烯基苯共聚物基体，被离子型官能团所取代的产物的聚合多孔型填充剂。

最常用的是具磺酸基($-SO_3H$)的阳离子的和具三烷基铵$(-NR_3)^+$的阴离子的普通的树脂型离子交换剂。

薄壳型填充剂用玻璃微球或表面多孔微粒(薄壳硅胶)作基体，再涂渍一层聚合的有机离子交换剂。

化学键合相柱填充剂是以硅胶为基体，然后在上面键合上一层聚合物，除聚苯乙烯外，还可用其他聚合物(如硅酮、氟碳聚合物)，再可引入离子交换基团。

由于硅胶基体在 pH 值超过 8.5 时开始溶解，所以他们在强碱条件下不能应用。

其次，也可以在多孔型或薄壳型硅胶上涂渍液体离子交换剂。

离子交换剂中由于不同的官能团而表现出不同的特性。因而，在选择离子交换剂时，不同的聚合相和不同的取代基的离子交换剂(强、弱离子交换剂)可以使组分的分离顺序或分离选择性产生差异。对于两性化合物(如氨基酸、蛋白质等)，在一定的 pH 值下，可以用阳或阴离子交换剂分离。

离子交换剂中离子交换容量很重要，组分的相对保留值和试样的负载量随离子交换容量的增加而增大。

离子交换色谱法中用柱填充剂，见附录 E(提示的附录 表 E2)。

6.4 离子对色谱法中柱填充剂

离子对色谱法中大多采用微粒的(5～10 μm)多孔型柱填充剂。

反相分离系统中，目前通常使用非极性化学键合相柱填充剂。

正相分离系统中，一般使用多孔型硅胶作载体，以机械吸收并加有反离子的缓冲水溶液作固定液。但是必须防止反离子从固定相中流失以及水相必须有充分的缓冲作用。

6.5 离子色谱法中柱填充剂

离子色谱法中，一般用多孔型和薄壳型柱填充剂。

抑制型。色谱柱常用离子交换容量低、而有很高分离效能的薄壳型离子交换剂。抑制柱填充离子交换容量高的中、高交联度的强酸型阳离子或强碱型阴离子交换剂，但是，填充抑制柱在抑制柱容量耗一半时，往往会产生基线变差的现象，因此，在使用一定次数后必须再生。纤维抑制柱是通过离子交换纤维膜来进行抑制反应，但仍受洗脱剂强度和性质的限制，也不能用于梯度洗脱。新型的平板微膜抑制柱是同时具有填充抑制柱的离子交换容量高和纤维抑制柱的能自动连续再生及保持动态平衡的优点，适用于梯度洗脱。

非抑制型。色谱柱一般采用离子交换容量低的多孔型离子交换剂。

6.6 体积排除色谱法中柱填充剂

体积排除色谱法中使用的柱填充剂按照化学类型分为三类：软质、半硬质和硬质凝胶。

软质凝胶。适合于用水溶液作为流动相，这种技术称凝胶过滤色谱法。由于色谱柱渗透性小，只能在低流速下使用，其次承受压力也很小，因而也不能在高压下使用。一般分离水溶性的小分子量的物质。

半硬质凝胶。适合于用有机溶剂作为流动相，这种技术称凝胶渗透色谱法。由于色谱柱渗透性良好并具有较好的强度，所以，可在较高的压力下提高流速时使用。一般孔径范围能适用于从小分子量到分

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

子量超过 10^6 的大分子的分离。

硬质凝胶。可用水溶液或有机溶剂作为流动相。由于色谱柱渗透性很高，强度好，可以在较高压力下的高流速时使用。一般孔径范围适用于分子量从 10^4～10^6 的大分子的分离。

在体积排除色谱法中，由于柱填充剂的孔径的大小决定了试样分子量分离的范围，因此，在选择柱填充剂时，理想的柱填充剂在分子量对保留值的校准曲线图上，试样分子大小的保留值应该是在排除极限和渗透极限之间的线性渗透性范围之内。

体积排除色谱法中用柱填充剂，见附录 E(提示的附录 表 3)。

7 试验前的准备工作

7.1 仪器

液相色谱仪安放的地点应该符合环境要求，见附录 G(提示的附录)，与色谱柱及流路的连接应该严密，在试验设定的压力(高压或低压)条件下，不能漏液，流速稳定。

仪器的灵敏度、基线漂移应该满足试验的要求。

7.2 色谱柱的填充方法

填充色谱柱的最佳步骤主要取决于所用的柱填充剂的性质和颗粒大小(粒径)。填充良好的色谱柱应该是没有漕沟、裂痕和颗粒粒径分级的、均匀的填充床。

柱填充剂要尽可能的紧密，但不能使颗粒破裂。

7.2.1 干法填充

干法填充的方法与气相色谱法填充色谱柱基本相同。适用于粒径>20 μm 的柱填充剂的填装。一般将柱管的一端用金属网，多孔烧结片，多孔滤网堵住，在振动柱管或减压情况下装入柱填充剂，待填充均匀、紧密以后，再将柱管的另一端堵住。

7.2.2 匀浆填充

使用的柱填充剂会在溶剂中溶胀或颗粒直径小于 20 μm 时，一般采用匀浆填充。

一般选择适当的溶剂，将柱填充剂颗粒分散在该溶剂中，制成匀浆悬浮体，在加压下填装入柱管内。

对于大于 10 μm 颗粒粒径的柱填充剂，因沉降速度比较快，最好选择与颗粒密度近似相等的溶剂配制悬浮体，这种方法称等密度匀浆填充。

在填充之前，柱填充剂应始终保持悬浮状态，不聚集结块，不沉降分级。

在溶液中会溶胀的柱填充剂，在填充之前，必须预先在填充时用的溶剂中溶胀。

溶剂不应与柱填充剂作用，填装完毕后，溶剂应容易除去。

7.3 色谱柱的保养

为使色谱柱保持柱效能，延长寿命，必须注意以下事项：

——色谱柱应该避免震动、机械撞击和过高的温度，以防填充床产生裂纹；

——一般情况下，应该避免反冲，以防填充床的移动；

——色谱柱若长期存放，应该用适当的溶剂充满，并将两端封住，以防填充床干裂；

——使用时，不超过规定的压力、pH 值和溶剂的限制。

——在进样器和色谱柱之间连接一根保护柱，不使其有害物质污染色谱柱。

7.4 流量的测量

在液相色谱法中，为准确测定保留值和色谱峰的大小，保持流量稳定及精确测量流量是非常重要的。尤其在体积排除色谱法中，流量的变化会给分子量测定带来较大的误差。

由于色谱柱部分堵塞，流动相粘度的变化和温度改变等因素都会使流量发生变化。

最常用测量流量的方法是容量法。这种方法是在规定的时间内收集流动相体积。

在体积排除色谱法中，常用一个虹吸计数器自动测量流量。他是使流动相流到一个具有一定体积的虹吸管里，当虹吸管排空时就会启动一个光电开关并在记录的色谱图上打上一个记号。根据已知虹吸管

的体积和依据讯号之间的距离而推算出时间后就能测量出流量。

这类流量的测量误差在1%左右。

此外，也可用重量法测量，即在已知的时间内将流动相收集后，称量。虽然此种方法测量流量最准确，但不能提供一个连续流量记录。一般只在校正泵的流量时使用。

7.5 试样的准备

根据有关采样标准规定的条件进行采样。

试样必须是代表总体特性量值的少量物质。

接触有毒和危险性试样时，应该符合安全要求，见附录H(提示的附录)。

试样的特殊保存和试验前需作特殊处理时，应该作必要的说明。

液体试样选用容量合适的注射器、环管或自动进样器导入试样。

固体试样通常溶解在适当的溶剂中，再按液体试样的进样方法导入试样。

导入试样的量应在检测器响应值的线性范围之内。

7.6 衍生化

在紫外—可见光区没有吸收或不能激发荧光的组分，可以用衍生化试剂在柱前或柱后进行衍生化反应，使之生成具有紫外生色基团或荧光基团的衍生物，可以改善色谱分离，提高组分的检测响应。

柱前衍生化用手工或离线方式较易进行，组分衍生化以后，再进入色谱分离系统。

因此，任何溶剂或混合溶剂均可使用，对反应进行的方式没有限制，反应速率不受时间的影响，选择合适的试剂以及萃取方法可以消除许多干扰，过量的试剂和溶剂容易除去。不足之处是可能发生的副反应，使色谱图复杂化。

柱后衍生化是在线进行，色谱柱的流出物直接进行衍生化反应并与一台适当的检测器相连。

因此，对流动相的选择严格，一般使用水溶性或与水混合的溶剂，同时必须考虑衍生化试剂，反应产物的溶解度以及他们与流动相可能发生的副反应，衍生化试剂对检测器不能有响应，并且，衍生化反应必须在较短的时间内完成，一般是在加热保温的情况下进行。

7.7 试验的准备

根据试验的要求，一般应选定下列参数：

——色谱柱的材质、内径(mm)、长度(cm)；

——柱填充剂名称及其粒径(μm)或孔径或表面积；

——采用等度洗脱时，流动相名称及其组成、流速(mL/min)；采用梯度洗脱时，流动相的名称、初始组成、组成变化率、最终组成等各种程序及流速(mL/min)；

——柱箱温度、进样器温度，℃；

——记录低的速度(cm/min)、衰减。

8 操作

按照试验的要求，选定各种参数，进行试验。在达到各项预定的数值(温度，流速等)，仪器的基线稳定之后，用进样装置导入试样，并立即记录试样的导入点。依据试样中组分含量的多少，调节仪器的衰减比，使各个组分的色谱峰尽可能的全部记录下来，但不得超出记录器的量程范围。亦可使用数据处理装置。

梯度洗脱分离之后，应把梯度最后部分的溶剂洗去，使色谱柱再生回复到初始状态。

9 色谱柱的评价

在一定的操作参数条件下，一根填充良好的色谱柱所能提供窄的谱带和改善分离的相对能力。这种柱效能，可根据色谱数据进行评价，一般用理论板数(n)，有效板数(n_{eff})，理论板高(H)，折合板高(h_r)表示。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

其次，两个相邻组分的分离程度，可以用分离度(R)表示。

10 色谱图的整理

根据色谱图可以得到各个组分的保留值、峰高、半高峰宽和峰面积。峰高和峰面积也可以根据积分仪的记录和指示值来测量。并可以用数据处理装置处理色谱数据。

典型的标准色谱图应该明确地标明必要的操作参数，见附录J(提示的附录)。

11 定性分析

在给定的色谱操作参数条件下，一个化合物的保留值是该组分的特性值。因此，最简单的方法是用标记物与未知组分的保留值直接比较。

可以更换多种柱填充剂、流动相及其组成来实现保留值的比较。

可以用流分收集器收集被分离出的纯组分，利用各种类型的官能团和组分的选择性显色反应来获得分离出未知组分的定性信息。

可以用液相色谱—质谱联用仪，液相色谱—红外光谱联用仪或用其他仪器和化学方法对未知组分进行鉴定，见附录K(提示的附录)。

12 定量分析

液相色谱法的定量分析结果的准确程度取决于所采用校准的测定方法和组分谱带分离的程度(最小的谱带重叠)。严格控制某一具体分析的色谱操作参数的能力决定着分析结果的精密度。因此，从开始采样到最后计算的各个操作步骤都要十分细心，才能获得准确的定量分析结果。

按照色谱图中各组分谱带的峰高或峰面积，测定各组分的量之间的关系。

各组分的量与响应值应该呈线性关系，谱带最好是对称并且彼此完全分离。

常用的定量分析方法有：

a) 内标法(见GB/T 9088中7.12)；

b) 外标法(见GB/T 9088中7.13)；

c) 叠加法(见GB/T 9088中7.14)。

计算公式，见附录L(提示的附录)。

12.1 定量结果的表示方法

定量分析的结果一般用质量分数和体积分数，其常用分数单位为10^{-2}(%)、10^{-3}(‰)、10^{-6}(ppm)或mg/L、g/m^3等表示。

12.2 精密度

各组分分析结果的精密度由各分析方法中所规定的标准来确定。

12.2.1 重复性。

12.2.2 再现性。

13 分子量的测定

用体积排除色谱法测定高分子化合物的分子量及其分子量分布，它是以化学惰性的多孔物质作为固定相，有机溶剂或缓冲溶液及各种盐的水溶液作为流动相，试样的组分按分子体积(流体力学体积)的大小进行分离，利用校准曲线或函数和特性检测器进行测定。

13.1 色谱柱的校准

体积排除色谱法不是一个绝对的测定方法，对给定的色谱柱需要用单分散高分子的分子参数(分子量、特性粘度、流体力学体积等)标定其淋洗体积与分子参数之间的关系，然后用数学函数或曲线形式表示。

13.1.1 窄分布校准

用窄分布的标准物质标定色谱柱是目前常采用的方法。它是使用$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$值小于1.1的一系列分子量不同的标准物质，进行给定试验条件的色谱分析。从峰位、体积得到不同分子量的标准物质的淋洗体积(V_e)，以淋洗体积与相应的分子量的对数(lg)M作图，绘制lg$M$—V_e的校准曲线。

然后，在相同的试验条件下，将试样进行色谱分析，根据试样中各组分的淋洗体积直接从校准曲线上查得分子量值。

但是，比较理想的标准物质只限于用阴离子聚合方法得到的聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯和聚异丁烯等。

该方法用的试样与标准物质的性质一致时，才能获得准确的分子量值。因此，方法的应用受到一定的限制。

标准物质的分子量可用(激光)光散射法、渗透压法或粘度法测定。

13.1.2 普适校准

由于色谱柱的淋出体积真正反映的是试样的流体力学体积(V_h)，因而，lg$M$—V_e的标定关系只能用于测定与标准物质相同的试样，因为不同类型的试样特别是高分子物质，当分子量相同时，他们的流体力学体积并不相同。

如果用不同类型的试样在相同的试验条件下进行色谱分析，用流体力学体积作为分子参数的校准曲线或函数，也就是用特性粘度与分子量的乘积的对数值(lg$[\eta]M$)为纵坐标，淋洗体积为横坐标作图所得到的曲线，它就是一条对多数高分子物质都普遍适用的校准曲线。

普适校准曲线得到的数据是各淋洗体积所对应的$[\eta]M$，所以如果要得到分子量，还需用粘度计测定各淋洗体积的$[\eta]$。如果试样和标准物质在工作溶剂中的特性粘度—分子量方程式(即M—H方程式$[\eta]=KM^{\alpha}$)常数K、α值已知时，见附录M(提示的附录)就可以通过公式(2)把标准物质的lg$M$—V_e的校准曲线转换成试样的lg$M$—V_e的校准曲线而直接应用。

$$\lg M_2 = \frac{1}{\alpha_2+1}\lg\left(\frac{K_1}{K_2}\right) + \left(\frac{\alpha_1+1}{\alpha_2+1}\right)\lg M_1 \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：M_1——标准物质的分子量；

M_2——试样的分子量；

α_1，K_1——标准物质在某溶剂中的粘度常数；

α_2，K_2——试样在某溶剂中的粘度常数。

目前，常用的标准物质是用离子型聚合的聚苯乙烯(分子量$6\times10^2\sim3\times10^6$)、葡聚糖、聚环氧乙烷。

普适校准是目前测定分子量中使用最广泛的方法。

13.2 色谱图的整理

典型的体积排除法色谱图，见附录N(提示的附录)。按色谱峰的前沿和后沿画一基线，再将整个谱图与基线所围的面积按淋洗体积等分为若干条块(至少20条块以上)，测量这些淋洗体积处的条块高度，并由校准曲线查出各等分点的淋洗体积所对应的分子量值。

条块高度的测量误差一般应该小于±0.1 mm。

13.3 分子量的计算

根据淋洗体积和分子量值，把数据列成表，见附录P(提示的附录)，计算试样分子量平均值。

数均分子量($\overline{M}_n$)，重均分子量($\overline{M}_w$)和多分散系数(D)用公式计算。

以上是未经加宽校正的表观平均分子量和多分散系数。D表示高聚物分子量分布宽度的参数，分布越窄，其值越接近1，一般$D\leqslant1.1$时称单分散。

由于纵向扩散，传质阻力等因素的影响，引起色谱峰的谱带加宽，这种加宽并不能代表高聚物实际的多分散系数。必要时，可对谱带进行加宽校正。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 A
（提示的附录）
用于液相色谱法中溶剂的性质

表 A1 用于液相色谱法中溶剂的性质

溶剂[1]	紫外截止波长[2]（nm）	折光率（25℃）	沸点（℃）	粘度（cP，25℃）	P'	$\epsilon^{0[3]}$	选择性分组[4]	水在溶剂中的溶解度[5]	δ[6]
异辛烷(*)									
(2,2,4-三甲基戊烷)	197	1.389	99	0.47	0.1	0.01	—	0.011	7.0
正庚烷(*)	195	1.385	98	0.40	0.2	0.01	—	0.010	7.4
正己烷(*)	190	1.372	69	0.30	0.1	0.01	—	0.010	7.3
正戊烷(**)	195	1.355	36	0.22	0.0	0.00	—	0.010	7.1
环己烷	200	1.423	81	0.90	−0.2	0.04	—	0.012	8.2
环戊烷(*)	200	1.404	49	0.42	−0.2	0.05	—	0.014	8.1
1-氯丁烷(*)	220	1.400	78	0.42	1.0	0.26	Ⅵa		
二硫化碳(**)	380	1.624	46	0.34	0.3	0.15	—	0.005	10.0
2-氯丙烷(**)	230	1.375	36	0.30	1.2	0.29	Ⅵa		8.3
四氯化碳	265	1.457	77	0.90	1.6	0.18	—	0.008	8.6
三乙胺		1.398	89	0.36	1.9	0.54	Ⅰ		7.5
溴乙烷(*)		1.421	38	0.38	2.0	0.35	Ⅵa		8.8
异丙醚(**)(***)	220	1.365	68	0.38	2.4	0.28	Ⅰ	0.62	7.0
甲苯	285	1.494	110	0.55	2.4	0.29	Ⅶ	0.046	8.9
对二甲苯	290	1.493	138	0.60	2.5	0.26	Ⅶ		
氯苯		1.521	132	0.75	2.7	0.30	Ⅶ		9.6
溴苯		1.557	156	1.04	2.7	0.32	Ⅶ		9.9
邻二氯苯	294	1.549	180	1.26			Ⅶ		10
乙醚(**)(***)	218	1.350	35	0.24	2.8	0.38	Ⅰ	1.3	7.4
苯	280	1.498	80	0.60	2.7	0.32	Ⅶ	0.058	9.2
磷酸三甲苯酯					4.6		Ⅵa		
二氯甲烷(**)	233	1.421	40	0.41	3.1	0.42	Ⅴ	0.17	9.6
苯甲醚		1.514	154	0.9	3.8		Ⅶ		9.7
异戊醇		1.405	130	3.5	3.7	0.61	Ⅱ	9.2	
1,2-二氯乙烷	228	1.442	83	0.78	3.5	0.44	Ⅴ	0.16	9.7
正丙醇	240	1.385	97	1.9	4.0	0.82	Ⅱ	混溶	10.2
四氢呋喃(*)	212	1.405	66	0.46	4.0	0.57	Ⅲ	混溶	9.1
乙酸乙酯(*)	256	1.370	77	0.43	4.4	0.58	Ⅵa	9.8	8.6

表 A1 （完）

溶剂[1]	紫外截止波长[2] (nm)	折光率 (25℃)	沸点(℃)	粘度 (cP,25℃)	P'	ε^{0}[3]	选择性分组[4]	水在溶剂中的溶解度[5]	δ[6]
异丙醇	205	1.384	82	1.9	3.9	0.82	Ⅱ	混溶	
三氯甲烷(*)	245	1.443	61	0.53	4.1	0.40	Ⅷ	0.072	9.1
三氟乙醇	190	1.288	74	2.0(0℃)		1.39			
甲乙酮(*)	329	1.376	80	0.38	4.7	0.51	Ⅵa	23.4	
环己酮		1.450	156	2.0	4.7		Ⅵa		
四氯乙烯	290	1.505	121	0.9(20℃)		0.84			9.3
苯腈		1.526	191	1.2	4.8		Ⅵb		10.7
二噁烷	215	1.420	101	1.2	4.8	0.56	Ⅵa	混溶	9.8
吡啶		1.507	115	0.88	5.3	0.71	Ⅱ	混溶	10.4
硝基乙烷	380	1.390	114	0.64	5.2	0.6	Ⅶ	0.9	
丙酮(*)	330	1.356	56	0.3	5.1	0.56	Ⅳa	混溶	9.4
乙醇	210	1.359	78	1.08	4.3	0.88	Ⅱ	混溶	11.2
正丁醇	210	1.397	118	2.6	3.9	0.7	Ⅱ	20.1	
甲氧基乙醇	210	1.400	125	1.60	5.5		Ⅱ	混溶	
苯胺		1.584	184	3.77	6.3	0.62	Ⅵb		
乙酸		1.370	118	1.1	6.0		Ⅳ	混溶	12.4
乙腈(*)	190	1.341	82	0.34	5.8	0.65	Ⅵb	混溶	11.8
N,*N*-二甲基乙酰胺	268	1.436	166	0.78	6.5		Ⅱ		
二甲基甲酰胺	268	1.428	153	0.80	6.4		Ⅱ		11.5
二甲基亚砜	268	1.477	189	2.00	7.2	0.75	Ⅱ	混溶	12.8
N-甲基-2-吡咯烷酮	285	1.468	202	1.67	6.7		Ⅱ		
甲醇(*)	205	1.326	65	0.54	5.1	0.95	Ⅰ	混溶	12.9
硝基甲烷	380	1.380	101	0.61	6.0	0.64	Ⅶ	2.1	11.0
间甲酚		1.540	202	14	7.4		Ⅷ		
N-甲基甲酰胺		1.447	182	1.65	6.0		Ⅱ	混溶	
乙二醇		1.431	182	16.5	6.9	1.11	Ⅳ	混溶	14.7
甲酰胺		1.447	210	3.3	9.6		Ⅳ	混溶	17.9
水		1.333	100	0.39	10.2		Ⅷ		21

1) (*)表示低粘度(≤0.5cP)、沸点适当(>45℃)的溶剂；(**)表示粘度很小、沸点也很低的溶剂；(***)在液固色谱和其他液相色谱方法中可以用甲基叔丁基醚代替异丙醚或乙醚，它的优点是不易形成过氧化物(因此在使用时不需加入抗氧剂)，它的溶剂强度参数 ε^{0} 与乙醚相似(比异丙醚稍强一点)，并且易燃性较小。

2) 指近似截止波长，低于该值时溶剂不透明。

3) 氧化铝作为吸附剂。

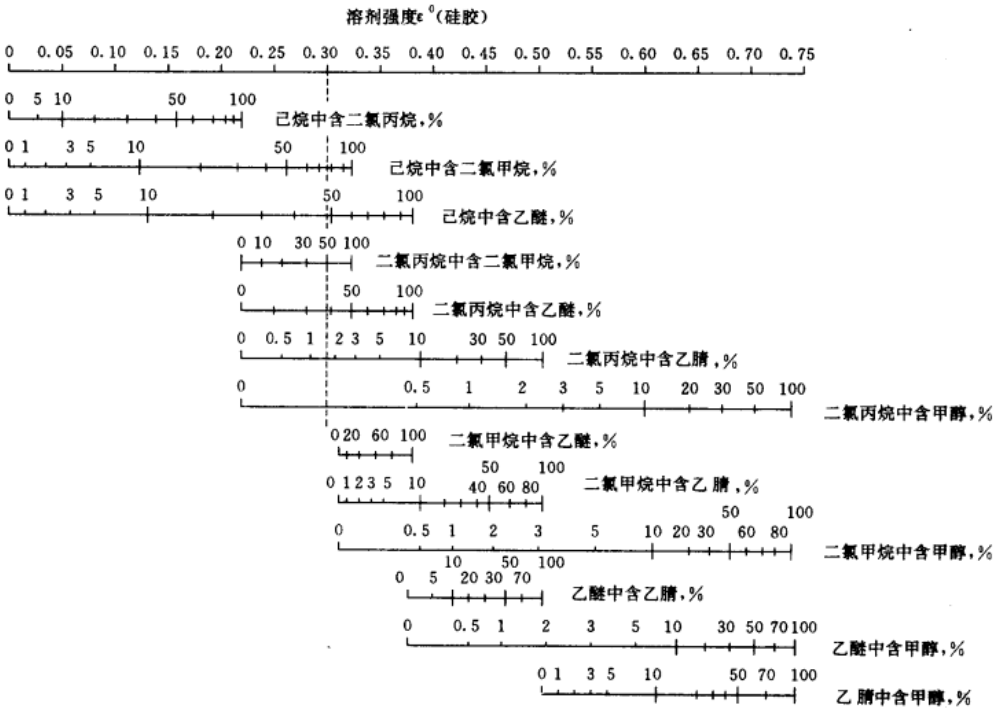
4) 见附录C(提示的附录)溶剂的选择性三角坐标图C1。

5) 在20℃时溶解在溶剂中的水的重量百分数。

6) 从沸点计算得到

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 B
（提示的附录）
二元溶剂体系的组成与其强度的关系



注

1 图中最上水平横线为溶剂强度参数 ε^0(硅胶)，下面的各条水平横线为某一溶剂强度下可配制的几种二元溶剂体系的百分浓度。

2 液-固色谱法中选择溶剂举例说明：若 50%体积的乙醚/正己烷提供了正确的溶剂强度，$\varepsilon^0=0.30$，但希望改变溶剂的选择性，可以从图中按 $\varepsilon^0=0.30$ 处垂直向下选择其他二元溶剂体系，如 75%体积的二氯甲烷/正己烷，1.7%体积的乙腈/二氯丙烷和 0.2%体积的甲醇/二氯丙烷，都可以保持同样的溶剂强度。可以根据分析试样的性质选择任何一组二元溶剂体系以求达到不同选择性的要求。

图 B1 二元溶剂体系的组成与其强度的关系

附 录 C
（提示的附录）
溶剂的选择性三角坐标

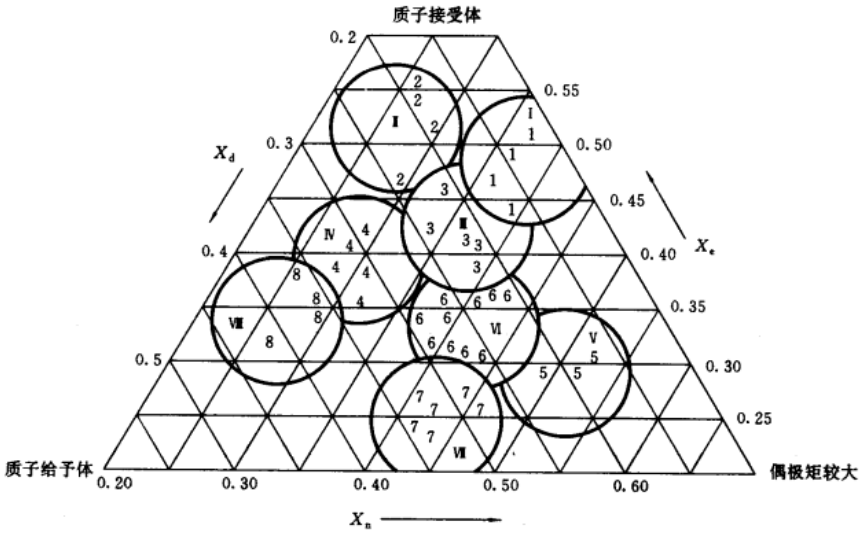
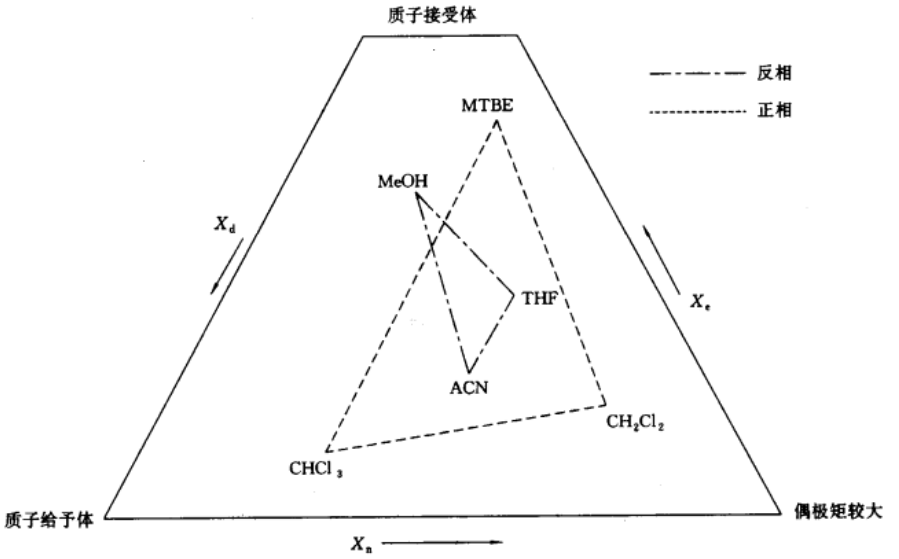


图 C1 溶剂的选择性三角坐标(用附录 A 的数据)

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



注

1 MTBE—甲基叔丁基醚，MeOH—甲醇，THF—四氢呋喃，ACN—乙腈，CH_2Cl_2—二氯甲烷，$CHCl_3$—三氯甲烷

2 正相色谱中选用甲基叔丁基醚($P'=3.0$，Ⅰ组)/正己烷($P'=0.1$，以下同)，三氯甲烷($P'=4.1$，Ⅷ组)/正己烷、二氯甲烷($P'=3.1$，Ⅴ组)，反相色谱中选用甲醇($P'=2.6$，Ⅱ组)/水($P'=0.0$，以下同)，乙腈($P'=3.1$，Ⅵ组)/水，四氢呋喃($P'=4.4$，Ⅲ组)/水等具有代表性的二元溶剂体系。以上几种溶剂既代表溶剂的不同分子间作用力，又具有对流动相要求的最佳性能。例如，在反相色谱中，先用甲醇/水不同比例找出合适的k'值，若某些组分分离不理想，可以保持同样的溶剂强度改用乙腈或四氢呋喃来改变选择性。这样大大地简化了溶剂选择的多样性。

图 C2 正相和反相色谱法中溶剂的选择性三角坐标

附 录 D
(提示的附录)
离子交换色谱法中常用的缓冲剂

表 D1 离子交换色谱法中常用的缓冲剂

缓冲剂	pKa	缓冲范围
磷酸盐		
pK_1	2.1	1.1～3.1
pK_2	7.2	6.2～8.2
pK_3	12.3	11.3～13.3
柠檬酸盐		
pK_1	3.1	2.1～4.1
pK_2	4.7	3.7～4.7
pK_3	5.4	4.4～6.4
甲酸盐	3.8	2.8～4.8
乙酸盐	4.8	3.8～5.3
三羟甲基甲烷	8.3	7.3～9.3
氨	9.2	8.2～10.2
硼酸盐	9.2	8.2～10.2
二乙胺	10.5	9.5～11.5
注：用于离子交换的缓冲剂一般只用 pK_1		

附 录 E
（提示的附录）
柱 填 充 剂

表 E1 液-固色谱和液-液色谱用柱填充剂和载体

名 称	类 型	形 状	粒径(μm)	表面积(m^2/g)
硅胶	薄壳型	球形	25—55	2—14
氧化铝	薄壳型	球形	30—44	4—8
聚酰胺	薄壳型	球形	30—65	～1
分子筛	薄壳型	球形	30—44	5—15
硅胶	多孔型	球形，非球形	5—100	50—600
氧化铝	多孔型	非球形	5—100	50—250
硅藻土	多孔型	非球形	37—44	0.5—10
有机凝胶（聚苯乙烯）	多孔型	球形	5—50	250—500
化学键合相	薄壳型(硅烷化)	球形	25—50	1—12
	薄壳型(酯化)	球形	37—50	7
		非球形	8—18	400
	多孔型(硅烷化)	球形	5—40	50
	多孔型(酯化)	球形	37—75	—

注：粒径是指使用最大和最小的粒径，而不是粒径范围

表 E2 离子交换色谱中用柱填充剂

类型	粒径(μm)	交换容量(mmol/g)
薄壳型	30—50	0.001—0.01
多孔型	10—20	0.5—2
树脂型	10—30	2—5
化学键合型	10—50	0.001—0.01

注：粒径是指使用最大和最小的粒径，而不是粒径范围

表 E3 体积排除色谱中用柱填充剂

类 型	名 称	排除极限	淋洗液
软质凝胶	交联葡聚糖	7×10^2—4×10^5	水溶液系
	琼脂糖	2.5×10^5—1.5×10^8	水溶液系
	聚丙烯酰胺	2×10^3—4×10^5	水溶液系
半硬质凝胶	交联聚苯乙烯	4×10^2—4×10^7	有机溶剂
	聚乙酸乙烯酯	5×10^2—1×10^6	有机溶剂
	交联聚甲基丙烯酸酯	4×10^4—1×10^6	有机溶剂，水溶液系
硬质凝胶	多孔玻璃	2×10^3—1×10^6	有机溶剂，水溶液系
	硅胶	4×10^4—5×10^6	有机溶剂，水溶液系

附 录 F
（提示的附录）
化学键合相柱填充剂

表 F1 化学键合相柱填充剂

应用	类型	名称	官能团	基质	粒径（μm）	形状	极性	链长	生产厂
反相液相色谱法	多孔型	YQG-C_6H_5	苯基	硅球	5	球形			天津化学试剂二厂
		YWG-C_8H_{17}	辛基	硅胶	5,10	非球形			天津化学试剂二厂
		多孔硅珠-烷基	十八烷基	多孔硅珠	5	球形			上海试剂一厂
		多孔硅珠-醚基	醚基	多孔硅珠	5	球形			上海试剂一厂
		Hypersil-SAS	短链烷基	Hypersil	5～7			短	Shandon Southern(英)
		Yanapak DMS	二甲基硅烷	Yanapak SA_1	5,10	球形		短	柳本制造厂
		Zorbax-C_8	辛硅烷基	Zorbax Sil	6	球形		中	Du Pont 公司
		μBondaPak-Phenyl	苯基	μPorasil	10	非球形		中	Waters 公司
		Zorbax-ODS	十八硅烷基	Zorbax Sil	6	球形		长	Du Pont 公司
		μBondaPak-Fatty Acid	烃基烷基	μPorasil	10				Waters 公司
		Hitachi Gel 3011	聚苯乙烯-二乙烯基苯	PS-DVB	10				Hitachi 公司
	薄壳型	μBondapak C_{18}	十八硅烷基	μPorasil	10	球形		长	Waters 公司
		ODS-Dil-X-1	十八硅烷基	Sil-X-1	13±5	非球形		长	Perkin-Elmer 公司

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 F1(完)

应用	类型	名称	官能团	基质	粒径(μm)	形状	极性	链长	生产厂
正相液相色谱法	多孔型	YQG-CN	氰基	硅球	5	球形			天津化学试剂二厂
		YWG-CN	氰酰氨基	多孔硅胶	5,10	非球形			天津化学试剂二厂
		多孔硅珠-氨基	氨基	多孔硅胶	5	球形			上海试剂一厂
		LiChrosorb-DIOL	二醇基	LiChrosorb	10	非球形	弱		E. Merck
		Nucleosil-NMe_2	二甲氨基	Nucleosil 100A	5,10	球形	弱		RSL(比利时)
		Nucleosil-NO_2	硝基	Nucleosil 100A	5,10	球形	中		RSL
		Amino Sil-X-1	烷基胺	Sil-X-1	13±5	球形	强		Perkin-Elmer
		Triglyceride	PS-DVB+极性基	Poragel	10				Waters 公司
	薄壳型	薄壳玻珠(1)-NH_2	氨基	薄壳玻珠(1)	25～37	球形			上海试剂一厂
		Vydac Polar TP	氰基	Vydac TP Ads	10	球形	中		RSL

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 G
（提示的附录）
环 境 要 求

安装液相色谱仪的地点一般应该具备下列条件：

——室温在 5～35℃之间，相对湿度在 85%以下；

——不能有振动和有直射阳光的照射；

——清洁无尘，通风良好，无易燃、易爆和腐蚀性气体，可以安全地处理试验中使用的有毒物质；

——不能受大型变压器，高频加热炉等产生电磁感应的干扰；

——电源应符合仪器说明，指定电压、电容及频率的要求，电压波动在 10%以下，频率为 50Hz±0.5Hz；

——仪器必须有接地电阻小于 100 Ω 的良好接地点。

附 录 H
（提示的附录）
安 全 要 求

由于现代液相色谱一般在压力下操作，又有易燃或有毒溶剂、试样等，因此，应该注意下列事项：

——采用易燃的溶剂作流动相时，在带有敞开加热元件的柱箱内，有爆炸的危险。仪器应附有氮气冲洗装置。或者起动加热元件之前，应先用氮气冲洗柱箱，直到氧气浓度下降到 10%以下。

——任何可能发出电火花的装置，都不能放在能够累积溶剂蒸气的地方。尽量避免溶剂的溢出和渗漏，有许多溶剂比空气重，理想的排风装置的出口应该安装在地面附近，并且不应与其他实验室的通风装置连在一起。

——试验需用易燃、易爆、有毒或有其他危险性的溶剂时，溶剂应贮放在良好的通风柜中，使用这些溶剂时要格外小心。接触有毒溶剂时，应戴便于操作的手套，废液应适当地处理，不允许倒入实验室下水道系统中去。

——当接触有毒和其他危险性试样时，应该非常小心，使用大量各种试样需有通用柜和冷藏设备。注入试样时，避免液体自注射器周围漏出与皮肤意外接触。废弃样品要及时处理。

附 录 J
（提示的附录）
典型标准色谱图的操作参数

典型标准色谱图，一般应该明确标明下列必要的操作参数：

——色谱仪型号；

——检测器的名称及试验条件（如波长……）；

——记录器灵敏度、衰减及记录纸纸速；

——柱管的材质、内径及长度；

——柱填充剂名称、粒径（孔径）或表面积；

——柱箱温度，进样器温度；

——流动相进入色谱柱的进口压力；

——流动相的组成及流速；

——梯度洗脱的操作条件；
——试样名称、预处理方法及进样量；
——组分的保留值；
——使用化学反应(包括衍生化反应)所用试剂的名称及反应条件等；
——其他的必要事项。

附 录 K
(提示的附录)
鉴定分离组分的仪器和化学方法

表 K1 鉴定分离组分的仪器和化学方法

方 法	近似最小试样量(μg)	所得到的信息
质谱	0.005	分子量和经验式，结构信息，确定结构
红外	50(0.05)[1](固态样品)	官能团，可能的结构，确定结构
	50(0.05)[1](液态样品)	
核磁共振	1 000(5)[1]	含有^{1}H、^{11}B、^{13}C、^{19}F 和^{31}P 的结构，确定结构
元素分析	200～1 000	元素百分比，元素比
显色反应	0.1	官能团
紫外	0.1	共轭体的可能结构，确定部分结构
极谱	0.1	氧化还原电位，转移的电子数，确定部分结构
荧光分光	0.05	确定部分结构
1)使用傅立叶变换技术		

附 录 L
(提示的附录)
定量分析方法的计算公式

L1 内标法

$$X_i(\%) = \frac{m_s \cdot A_i \cdot f_{s,i}}{m \cdot A_s} \times 100 \qquad \cdots\cdots(L1)$$

式中：X_i——试样中组分 i 的百分含量；
m——试样的质量，g；
m_s——加入内标物质的质量，g；
A_i——组分 i 的峰面积，cm^2；
A_s——内标物质的峰面积，cm^2；
$f_{s,i}$——组分 i 与内标物质相比的校正因子。

L2 外标法

$$X_i = E_i \times \frac{A_i}{A_E} \qquad \cdots\cdots(L2)$$

式中：X_i——试样中组分 i 的含量；
E_i——标准试样中组分 i 的含量；
A_i——试样中组分 i 的峰面积，cm^2；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

A_E——标准试样中组分 i 的峰面积，cm^2。

L3 叠加法

$$X_i(\%) = \frac{m_i \cdot A_i \cdot A'_j}{m(A'_i A_j - A_i A'_j)} \times 100 \qquad \cdots\cdots(L3)$$

式中：X_i——试样中组分 i 的百分含量；

A_i——试样中组分 i 的峰面积，cm^2；

A'_i——m 试样加入 m_i 组分 i 的峰面积，cm^2；

A_j——试样中组分 i 邻近组分 j 的峰面积，cm^2；

A'_j——m 试样加入 m 组分 i 后，邻近组分 j 的峰面积，cm^2；

m——试样的质量，g；

m_i——加入组分 i 的质量，g。

附 录 M
（提示的附录）
使用普适校准进行分子量测定的 M—H 常数

表 M1 使用普适校准进行分子量测定的 M—H 常数

聚合物	溶剂	温度（℃）	M—H 常数		可用分子量范围 $\times10^{-3}$
			$K\times10^4$	α	
聚苯乙烯	THF	25	1.60	0.706	>3
聚氯乙烯	THF	25	1.60	0.77	10～1 000
聚异戊二烯	THF	25	1.77	0.735	40～500
聚甲基丙烯酸甲酯	THF	23	0.93	0.72	170～1 300
聚碳酸酯	THF	25	4.9	0.67	7～77
聚乙酸乙烯酯	THF	25	3.5	0.63	10～1 000
聚溴乙烯	THF	25	1.59	0.64	20～100
氯丁橡胶	THF	30	0.418	0.83	69～511
聚异戊二烯	THF	25	1.77	0.735	40～500
天然橡胶(顺式聚异戊二烯)	THF	25	1.09	0.79	10～1 000
异丁(烯)橡胶(异丁烯、异戊二烯共聚)	THF	25	0.85	0.75	4～400
聚 1,4-丁二烯	THF	40	5.78	0.67	10～100
丁苯橡胶(25%苯丁烯)	THF	25	4.1	0.693	24～40
硝酸纤维素酯	THF	25	25.0	1.0	95～2 300
三硝酸纤维素酯	THF	25	3.21	0.83	60～6 000
直链淀粉乙酸酯	THF	25	108.0	0.70	20～500
直链淀粉丁酸酯	THF	25	111.0	0.70	20～500
直链淀粉丙酸酯	THF	25	248.0	0.61	20～500

表 M1(完)

聚合物	溶剂	温度(℃)	*M*—*H* 常数		可用分子量范围 ×10⁻³
			$K\times10^4$	α	
聚苯乙烯	ODCB	135	1.38	0.70	2～900
聚乙烯	ODCB	135	5.046	0.693	10～1 000
聚丁二烯(氢化)	ODCB	135	2.7	0.746	10～500
聚丙烯	ODCB	135	1.30	0.78	28～460
聚二甲基硅氧烷	ODCB	87	8.19	0.50	20～800
聚苯乙烯	间甲酚	135	2.02	0.65	4～2 000
聚乙烯对苯二酸酯	间甲酚	135	1.75	0.81	2.7～32
尼龙-66	间甲酚	130	0.40	1.00	8～24
尼龙-6	间甲酚	25	32	0.62	0.5～5
尼龙-610	间甲酚	25	1.35	0.96	8～24
注：THF 系四氢呋喃，ODCB 系邻二氯苯					

附 录 N
(提示的附录)
典型的体积排除色谱法色谱图

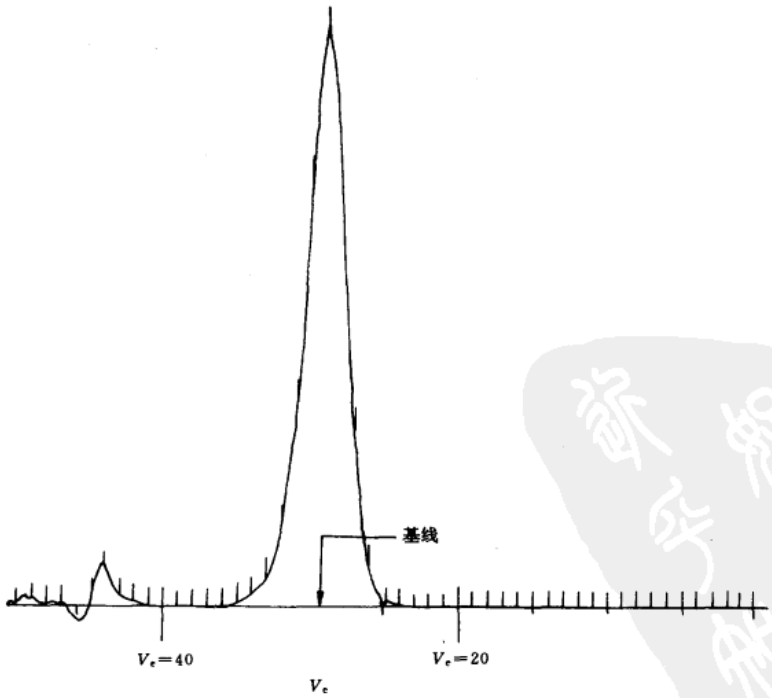


图 N1 典型的体积排除色谱法色谱图

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 P
（提示的附录）
平均分子量的计算示例

表 P1 平均分子量的计算示例

1	2	3	4	5	6	7	8	9
等分编号	淋洗体积 V_e	峰高 h_i(mm)	累加峰高 $\sum_{i=1}^{i} h_i$(mm)	累加峰面积 $\sum_{i=1}^{i} A_i$(mm²)	累加重量分数 $W_i=\frac{\sum_{i=1}^{i} A_i}{\sum_{i=1}^{N} A_i}$	标准曲线上淋洗体积对应的分子量值 $M_i\times10^{-6}$(g·mol^{-1})	第 7 项除第 3 项 $h_i/M_i\times10^{-6}$	第 3 项乘第 7 项 $h_i\times M_i\times10^{6}$
21	20	0.0	545.0	545.0	1.0	4.709	0.0	0.0
20	21	0.0	545.0	545.0	1.0	3.302	0.0	0.0
19	22	0.8	545.0	544.6	0.999	2.327	0.34	1.86
18	23	3.5	544.2	542.5	0.995	1.640	2.13	5.74
17	24	16.8	540.7	532.3	0.977	1.1 555	14.54	19.40
16	25	42.4	523.9	502.7	0.922	0.8 142	52.08	34.52
15	26	67.8	481.5	447.6	0.821	0.5 738	118.2	38.90
14	27	81.5	413.7	373.0	0.684	0.4 003	203.6	32.62
13	28	81.4	332.2	291.5	0.535	0.2 821	288.6	22.96
12	29	71.0	250.8	215.3	0.395	0.1 988	357.1	14.12
11	30	57.0	179.8	151.3	0.278	0.1 401	406.8	7.98
10	31	43.0	122.8	101.3	0.186	0.09 872	435.6	4.24
9	32	30.0	79.8	64.8	0.119	0.06 887	435.6	2.07
8	33	19.0	49.8	40.3	0.074	0.04 853	391.5	0.92
7	34	12.2	30.8	24.7	0.045	0.03 420	356.7	0.42
6	35	9.0	18.6	14.1	0.026	0.02 410	373.4	0.22
5	36	4.0	9.6	7.6	0.014	0.01 698	235.6	0.07
4	37	2.6	5.6	4.3	0.008	0.01 198	217.2	0.03
3	38	2.0	3.0	2.0	0.004	0.008 434	237.1	0.02
2	39	1.0	1.0	0.5	0.001	0.005 884	170.0	0.01
1	40	0.0	0.0	0.0	0.0	0.004 146	0.0	0.0

$\sum_{i=1}^{21}(h_i/M_i)=4\ 296\times10^{-6}$　　$\sum_{i=1}^{21}(h_i\times M_i)=186.1\times10^{6}$

$$\overline{M}_n=\frac{\sum_{i=1}^{N} h_i}{\sum_{i=1}^{N}(h_i/M_i)}=\frac{545.0}{4\ 296\times10^{-6}}=127\ 000\ \text{g·mol}^{-1}$$

$$\overline{M}_w=\frac{\sum_{i=1}^{N}(h_i\times M_i)}{\sum_{i=1}^{N} h_i}=\frac{186.1\times10^{6}}{545.0}=341\ 000\ \text{g·mol}^{-1}$$

$$D=\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}=2.68$$

ICS 71.040.50
G 04

中华人民共和国国家标准

GB/T 19501—2004

电子背散射衍射分析方法通则

General guide for electron backscatter diffraction analysis

2004-04-30 发布　　2004-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

本标准由全国微束分析标准化技术委员会提出。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会归口。

本标准由宝钢股份公司技术中心起草。

本标准主要起草人：陈家光、范朝晖、田青超、李忠。

电子背散射衍射分析方法通则

1 范围

本标准规定了电子背散射衍射分析方法。

本标准适用于安装了电子背散射衍射附件的电子束显微分析仪进行物相的鉴定、晶体取向、显微织构以及晶界特性等方面的分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 15074 电子探针定量分析方法通则

GB/T 15481 检测和校准实验室能力的通用要求(GB/T 15481—2000，idt ISO/IEC 17025:1999)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

电子背散射衍射 electron backscatter diffraction (EBSD)

入射电子束进入试样，由于非弹性散射，在入射点附近发散，在表层几十纳米范围内成为一点源。由于其能量损失很少，电子的波长可以认为基本不变。这些电子在反向出射时与晶体产生布拉格衍射，称之为电子背散射衍射。

3.2

电子背散射衍射谱(花样) electron backscatter diffraction pattern (EBSP)

在电子背散射衍射中产生的线状花样，称之为电子背散射衍射菊池线。每一线对即菊池线对，对应晶体中的一组晶面，所有不同晶面产生的背散射衍射菊池线组成的图形称为电子背散射衍射谱(花样)。

3.3

晶体取向 crystallographic orientations

晶体点阵相对于试样外部坐标轴的位向关系，及取向分布。

3.4

晶粒夹角 misorientation

晶界面两侧位向差(相邻两晶粒间夹角 θ)可用晶粒绕某一晶向轴相对另一晶粒旋转 θ 角来表示。分为小角度晶界($\theta \leqslant 15°$)和大角度晶界($\theta > 15°$)。

3.5

重位点阵 coincidence site lattice (CSL)

两个互相穿插的平移点阵(点阵 1 和点阵 2)相对作平移、旋转等操作，当到达某一位置时(如旋转到某些特殊角度时)。这两部分点阵中的一些阵点会重合起来(即点阵 2 中的某一阵点与点阵 1 中的某一阵点重合)，这些重合的阵点称为点阵重合位置。这些重合位置的阵点本身将构成三维空间格子的超点阵，称为重合位置点阵，简称重位点阵“Lattice Coincidence Site” (CSL)，经常用 Σ 值来表示重位点阵的特点，它是 CSL 单胞的体积与晶体点阵单胞体积之比：

$$\Sigma = \frac{\text{CSL 单胞体积}}{\text{晶体点阵单胞体积}}$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

3.6

晶体取向分布图 crystal orientation map (COM)

当电子束或样品台进行逐点扫描，可获得有关晶体取向的空间分布的大量信息，将试样中各点不同晶体学取向进行分类，取其中某一些取向作为参考颜色(或灰度)，其他各点与参考取向若有不同，则取不同颜色(或灰度)，可得到一种晶体学取向图。

3.7

相鉴定 phases identification

利用 EBSD 技术对晶体点阵进行分析，根据它们的晶体学特征信息进行相表征，确定相的种类。

3.8

Hough 变换

XY 空间中的一条直线转换成 Hough 空间的正弦曲线，两个空间的坐标变换关系为：$X\cos q+Y\sin q=r$，r 是 XY 空间中一直线离原点的距离，q 是表示该直线与 X 轴的夹角。这样在 Hough 空间的一个点相应于 XY 空间的一条特定的直线。经 Hough 空间变换使得在 XY 空间难以解决的线对测量问题转化为比较容易的 Hough 空间的峰位测量。采用这一空间变换的另一优点是，只要对 EBSP 图作一点预处理，就能极大地改善漫散的菊池线测量的精度。

4 试验方法

4.1 原理

入射电子束进入试样，由于非弹性散射，使之在入射点附近发散，成为一点源。在表层几十纳米范围内，非弹性散射引起能量损失一般只有几十电子伏特，这与几万电子伏能量相比是一个小量。因此，电子的波长可以认为基本不变。这些被散射的电子，随后入射到一定的晶面，满足布拉格衍射条件时，便产生布拉格衍射。

背散射电子几率随电子入射角减小而增大。将试样高角度倾斜，可以使电子背散射衍射强度增大。图 1 是电子束在一组晶面上衍射并形成一对菊池线的示意图。发散的电子束在这些平面的三维空间上发生布拉格衍射，产生两个辐射圆锥，当荧光屏置于圆锥交截处，截取一对平行线，每一线对即菊池线，代表晶体中一组晶面，线对间距反比于晶面间距，所有不同晶面产生菊池衍射构成一幅电子背散射衍射谱(EBSP)，菊池线交叉处代表一个结晶学方向。

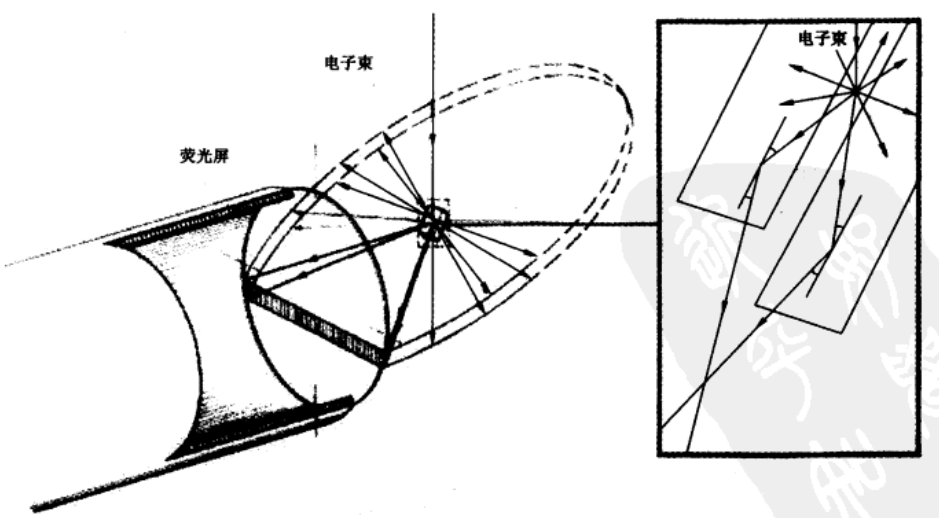


图 1 电子束在一组晶面上背散射衍射示意图

EBSP 所包含的结晶学参数特征信息可用于作未知相的鉴定。对于已知相，花样的取向与晶体的取向直接对应，获得每一个晶体取向后，就可得到晶体间的取向关系，用于研究相界、界面开裂或界面反应等[1~3]。此外，晶格内存在塑性应变会造成衍射花样中菊池线模糊，从衍射花样质量可定性评估应变量。

4.2 仪器和辅助设备

4.2.1 扫描电子显微镜或电子探针分析仪。

4.2.2 电子背散射衍射附件。

4.2.3 试样磨片机和抛光机。

4.2.4 离子溅射仪。

4.2.5 超声波清洗器。

4.2.6 电解抛光仪。

4.3 标准样品的选择

选择立方晶系的单晶体作为标样，一般推荐 Ge、Si 或 Ni 单晶体，要求制备的单晶体标准样品晶面误差小于 0.5 度。

4.4 试样的制备

4.4.1 试样经过研磨抛光后必须消除试样表面加工形变层，金属材料也可采用化学或电解抛光去除形变层。碳钢一般用 4%硝酸酒精浸蚀即可去除形变层。离子溅射减薄可以去除金属或非金属材料研磨抛光中形成的加工形变层。

4.4.2 对于非导电试样，一般不采用喷镀导电膜方法来防止电荷积累，但可将试样加工成尺寸小于 2 mm×2 mm 的小块，并降低入射电子加速电压以减少电荷积累。

4.4.3 脆性材料可直接利用其平整断面，无需研磨抛光。

4.5 测量条件

4.5.1 激发电压的选择：一般推荐电压为 15 kV～25 kV，随着电压增加 EBSP 线条宽度变窄，图像清晰度增强。若试样导电性差，则选择较低的电压；若增加电压可减轻试样表面状态对衍射花样质量的影响。

4.5.2 电子束流值的选择：一般推荐电子束流值为 0.1 nA～10 nA。束流降低，扫描图像分辨率增加，EBSP 信号减弱，但可以通过适当增加测量时间，提高 EBSP 信号质量。

4.5.3 束斑直径选择：束斑直径通常以聚焦状态分析试样。

4.5.4 测量时间选择：根据电子束流大小、待分析区域像素决定测量时间，一般每一点测量时间 1 ms～100 ms。

4.5.5 背景测量位置的选择：电子束在多晶体材料表面扫描时测量得到的 EBSP 可以作为背景信息。

4.6 分析步骤

4.6.1 试样测试前的准备：试样测试前应在光学显微镜下观察、确定待测试样的坐标位置并作标记。

4.6.2 核定仪器的稳定性：开机半小时后，按 GB/T 15074 中的要求核定仪器的稳定性。

4.6.3 将试样与标样(Ge 单晶或 Ni 单晶)装在同一个高角度倾斜平面上。

4.6.4 调整好电子光学系统，完成标准样品的校正，由此确定探测荧光屏到电子束会聚点的工作距离，并始终保持不变。

4.6.5 选取试样区域，使试样待分析区域位置与标样上校正点处于同一聚焦位置。

4.6.6 按照本标准 4.5 设定仪器分析条件。

4.6.7 收集 EBSP，计算机数据自动处理，存储和输出。

4.7 测量误差

4.7.1 EBSD 晶体取向测量的误差由四方面因素组成：

a) 试样切割与安装的误差；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

b) 中心花样和试样与探测量荧光屏距离的校正的误差；

c) EBSD 花样质量；

d) Hough 变换以及花样求解的误差。

如果小心操作，a)、b)两条的测量误差可以降低至低于 0.5 度。花样的质量取决于试样表面质量和晶体缺陷密度。对于菊池花样很明锐的好的花样，c)、d)项的测量误差小于 0.5 度。一般来说，EBSD 取向测量误差(在普通的设置上)大约为 1 度。可以采取特殊的方法测量以减少这种误差，例如，增加试样和荧光屏的距离，可以将误差减少到少于 1 度。

4.7.2 EBSD 相识别的误差

如果试样中的晶体具有不同晶体点阵，EBSD 根据理论和试验的结果通过和晶面角的比较能够正确地识别它们。如果晶体具有同样的晶体点阵，EBSD 需要通过线对的测量达到对物相识别的目的。在线对宽测量中，由于菊池花样动力学的原因，EBSD 存在大约 5%～10%的测量误差。

4.7.3 重位点阵(CSL)晶界测量误差

CSL 晶界是根据相邻晶界的旋转轴和旋转角定义的，根据 Brandon 准则[4]($\Delta\theta \leqslant 15^\circ \Sigma^{-1/2}$)，$\Sigma 3$ 晶界其允许角度偏差为 8.7 度，对于 $\Sigma 45$ 晶界，其允许偏差角为 2.2 度。而根据 4.7.1 所述，EBSD 取向测量的误差约为 1 度，相邻晶界的取向误差在最坏的情况下约为 2 度，因此，当 Σ 值低于 45 时，用 EBSD 测量重位点阵晶界是十分可靠的。

5 分析结果发布

按 GB/T 15481 规定执行。

参 考 文 献

[1] RandleV, Electron Backscatter Diffraction, Guide Book Series, Published by Oxford Instruments, Microanalysis Group, 1994

[2] K. Z. Baba-Kishi and D. J. Dingley. Application of Backscatter Kikuchi Diffraction in the Scanning Electron Microscope, 1989, J. Appl. Cryst., Vol. 22, 189-200

[3] 陈家光，李忠. 电子背散射衍射在材料科学研究中的应用. 理化检验(物理分册)，2000，Vol. 36(2)，71-74

[4] Brandon D G. The Structure of High-angle Grain Boundaries, Acta Metall, 1966; 14: 1479-1484.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

ICS 71.040.50
G 04

中华人民共和国国家标准

GB/T 19502—2004/ISO 14707:2000

表面化学分析 辉光放电发射光谱方法通则

Surface chemical analysis—Glow discharge optical emission spectrometry (GD-OSE)—Introduction to use

(ISO 14707:2000,IDT)

2004-04-30 发布　　2004-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

本标准等同采用 ISO 14707:2000《表面化学分析　辉光放电发射光谱方法通则》。

本标准在实施应用中，应同时引用 ISO 3497:1990《金属镀层　镀层厚度的测定　X 射线光谱法》等相关的技术标准。

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会提出。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：宝山钢铁股份有限公司。

本标准主要起草人：张毅、陈英颖、沈电洪、张志颖。

引　言

辉光放电发射光谱法(GD-OES)用于测定固体样品的化学成分，它既可以进行体材分析，也可以进行深度剖析。体材分析时，对样品中元素含量在深度方向上的变化认为是可以忽略的；而深度剖析的主要目的通常是要获得浓度随深度变化的信息。辉光放电发射光谱法深度剖面的厚度范围从几个纳米到一百微米左右。

与任何一种仪器分析方法一样，辉光放电发射光谱分析的质量主要取决于如何使仪器处于最佳状态和如何正确地使用仪器。为确保辉光放电发射光谱分析的质量，应遵循本标准所提供的方法通则。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表面化学分析
辉光放电发射光谱方法通则

1 范围

本标准为采用辉光放电发射光谱法进行体材分析和深度剖析提供了方法通则。这里所讨论的方法通则仅限于刚性的固体样品的分析，不包括粉末、气体或溶液的分析。结合将来其他特定的标准方法，本方法通则应能够实现仪器的规范管理和测量条件的控制。

尽管在近年来有不同类型的辉光放电发射光源问世，但本通则中仍以 Grimm 型光源为例。这是因为考虑到目前在用的辉光放电光谱仪绝大多数采用 Grimm 型光源。应该明确的是，本通则包含的条款同样适用于其他类型（如 Marcus 型）的光源，Grimm 型光源仅作为一个实例。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

ISO 3497:1990 金属镀层 镀层厚度的测定 X 射线光谱法（Metallic coatings—Measurement of coating thickness—X-ray spectrometric methods）

ISO 5725-1:1994 测量方法和结果的准确度（真值和精度） 第一部分：基本原理和定义（Accuracy(trueness and precision) of measurement methods and results—Part 1:General principles and definitions）

ISO 5725-2:1994 测量方法和结果的准确度（真值和精度） 第二部分：标准测量方法重复性和再现性测定的基本方法（Accuracy(trueness and precision)of measurement methods and results—Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method）

ISO 5725-3:1994 测量方法和结果的准确度（真值和精度） 第三部分：标准测量方法精密度的中位测量（Accuracy(trueness and precision)of measurement methods and results—Part 3:Intermediate measures of the precision of a standard measurement method）

ISO 5725-4:1994 测量方法和结果的准确度（真值和精度） 第四部分：标准测量方法真值测定的基本方法（Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part4:Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method）

ISO 6955:1982 分析光谱学方法 火焰发射、原子吸收和原子荧光 词汇（Analytical spectroscopic methods—Flame emission,atomic absorption,and atomic fluorescence—Vocabulary）。

3 术语和定义

在 ISO 3497、ISO 5725-1、ISO 5725-2、ISO 5725-3、ISO 5725-4 和 ISO 6955 中给出的术语和定义适用于本标准。

4 原理

辉光放电发射光谱分析包括如下的操作：

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

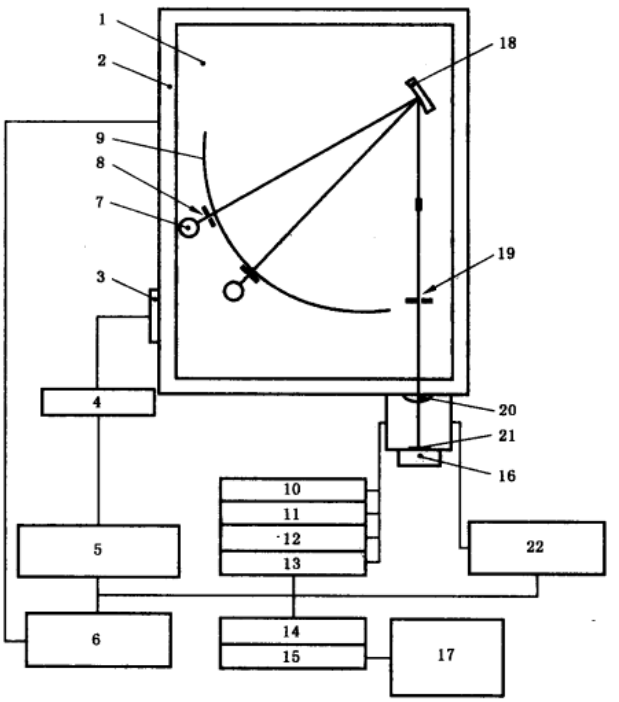
a) 分析样品的制备，通常要求平板状或圆盘状的试样，大小要符合仪器或分析的要求（样品的直径或边长在 10 mm～100 mm 之间比较合适）；

b) 通过在辉光放电过程中产生的离子溅射和能量转移，使待测元素原子化，进而被激发；

c) 各分析元素特征谱线发射强度的测量（深度剖析时，发射强度记录为时间的函数）；

d) 通过已知成分的参考样品所建立的标准曲线，确定样品中所包含的元素浓度（深度剖析时，通过已知含量和溅射速率的参考样品所建立的标准曲线得到溅射深度对时间的函数）。

典型的辉光放电发射光谱系统示意图见图 1。辉光放电发射光谱采用辉光放电装置作为光发射源。辉光放电装置由充满惰性气体（通常为氩气）真空室组成。通过控制施加在惰性气体中阴、阳两极之间 500 V～1 000 V 的高压，维持辉光等离子体，辉光放电由此而得名。被分析的固体样品为阴极。



1—光谱仪
2—紫外谱的真空室
3—电信号接入
4—前置放大器
5—光强测定回路
6—真空控制系统
7—光电倍增管
8—出射狭缝
9—罗兰圆
10—冷却系统
11—气体控制系统
12—射频电源
13—直流电源
14—控制回路
15—内置计算机
16—样品
17—个人计算机系统
18—光栅
19—入射狭缝
20—透镜
21—辉光放电光源
22—辉光放电控制系统

图 1 辉光放电发射光谱系统的结构示意图

样品材料的原子化是辉光放电过程中离子溅射作用的结果。等离子体中的惰性气体离子受到电场作用被加速到达阴极表面。当一个离子碰撞到表面时，其动能可能传递给阴极表面的原子，导致样品表

面的部分原子飞出，进入等离子体。一旦进入等离子体，这些被溅射的样品原子可能与电子和其他粒子发生非弹性碰撞而被激发。大多数的激发态原子弛豫到低电子能级时，发射出元素的特征谱线。通过合适的光学和电学元件将光学信号转化为分析信号。通常采用多色仪可以同时定量测定多个元素。如果同时有一个扫描单色仪，还可以测定多色仪中那些没有被包含的谱线。实际上，可以测定元素周期表中几乎所有的元素，包括金属、类金属和非金属。

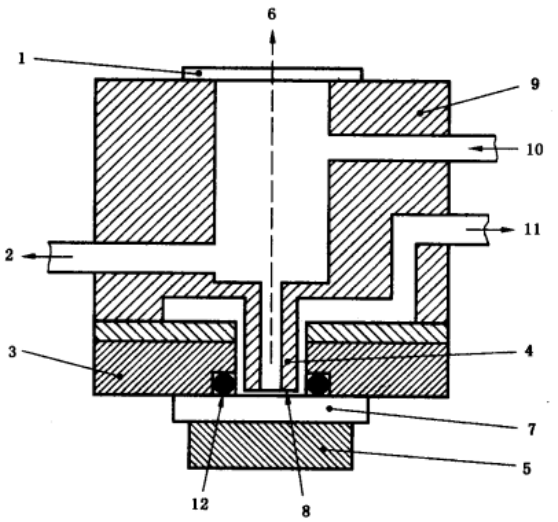
5 仪器

仪器至少应包括以下部分：

5.1 辉光放电发射光源

图 2 为 Grimm 辉光放电光发射装置的结构图。虽然仪器厂商对该装置进行过一些改进，但其基本原理与图 2 所示的没有区别。正如第 4 章中所述，样品充当阴极。阳极为管状，典型的内径为 2.5 mm～8 mm。阳极正面与阴极表面的距离通常为 0.1 mm～0.3 mm。因此，离子溅射集中在样品表面大小约为阳极内径的圆形区域内。

辉光放电装置操作时需要一些辅助设备。其中包括：一个电源、一或两个真空泵、一个惰性气源、减压阀和真空规。对于薄样品，有时需要一个带循环液冷却的金属块冷却装置。



1—窗口
2—真空管道 B
3—阴极块
4—阳极内壁
5—冷却块
6—到光谱仪
7—样品(阴极)
8—阳极正面
9—阳极
10—气体入口
11—真空管道 A
12—真空密封(O 型圈)

图 2 辉光放电光源的结构图(Grimm 型为例)

5.1.1 光源参数

辉光放电装置可以采用直流(dc)或射频(rf)两种模式来运行。有报道称，也可以将两类模式组合使用，如将射频电压叠加于直流电压。

对直流模式，相关的电学参数通常为放电电流(5 mA～200 mA)、放电电压(400 V～2 000 V)。除电学参数外，其他参数作为仪器的特征也很重要。包括：阳极的内径(2.5 mm～8 mm)、气体的类型和纯度(如氩气，纯度＞99.999%)、气体的流速(0.2 L/min～0.3 L/min，见注 1)以及样品材料的物理特征(如二次电子发射产额、溅射产额)。这些因素的综合影响决定了辉光放电的光谱化学特征。通常推

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

荐的方法是让气体流量实时变化以保证获得恒定的放电电压和放电电流。例如，用直流模式辉光放电光谱分析低合金钢的体材时，若采用内径为 4 mm 的阳极，典型的操作条件是：氩气流量为 0.25 L/min，放电电压为 600 V～1 000 V，放电电流为 30 mA～60m A。

注 1：应明确控制放电气体的流速是控制光源运行气压的实用方法，所建议的流量范围随光源类型不同而不同，这里仅以 Grimm 型光源为例作参考。

射频辉光放电的典型条件包括：与直流模式同样范围的氩气流速、与直流模式相似的放电功率和放电电压。在电学参数方面，要注意的是：通常测量辉光放电光谱仪输入功率或所加均方根电压。对前者而言，必须理解输入功率是指由射频电源传递到辉光放电系统的功率。由于在传输电缆、冷却系统等处的功率损失，有效功率（即消耗于辉光放电自身的功率）通常低于输入功率。后者的情形类似，测得的电压可能不能准确代表有效的放电电压。射频电源可以是固定频率或可变频率方式。无论何种方式，射频的频率通常在 3 MHz～41 MHz 之间。常用的固定频率是 13.56 MHz、27.12 MHz 或 40.68 MHz。

除导电样品外，射频辉光放电光谱仪允许分析非导电样品。对非导电样品而言，离子溅射刻蚀样品表面的速率一般在 50 nm/s～150 nm/s 之间。射频辉光放电光谱仪也可以检测导电基材上的非导电层。对这些样品，施加的射频电压通常高于导电样品的所施电压。

5.1.2 光源/光谱仪接口

被激发的样品原子的光辐射经透镜或反光镜引入到光谱仪的入射狭缝。如果要测定的元素谱线波长小于 200 nm（即真空紫外区），要求从辉光光源到光学检测器的整个光路中没有分子态氧。这是因为氧分子在 200 nm 以下有很强的吸收带。通过在光路中充适宜的高纯气体如氮气（或氩气），或者让光路抽空且使其气压低于 0.01 Pa，也能够消除光学系统中的氧气。另外，必须定期清洁隔开光源与光谱仪的窗口。

5.2 光学单元

最通常的仪器为配有 20～50 个固定通道同时测定的光谱仪（例如直读仪或多色仪），也可与顺序式测定光谱仪（也就是单色仪）相连。无论是同时测定还是顺序扫描，光谱仪的色散和它的狭缝几何宽度决定了光谱带通及有效的谱线分辨率。如果用阵列式探测器（Array-type），如配有电荷耦合器件（CCD）或电荷注入器件（CID），为覆盖检测器的宽谱范围则需要特别的光谱仪结构。

5.3 光电检测器和测量装置

多数辉光放电光谱仪配有光电倍增管来检测信号。为得到最佳的性能（指检测的信号强度、灵敏度和功率），光电倍增管要具有低的暗电流和最大的量子效率。必须正确选择光电倍增管的增益以避免非线性响应和饱和。可以通过测定所选择的不同分析浓度的样品，调整增益，确保在最低的分析浓度时探测器有足够的灵敏度，而且在最高分析浓度时探测器又不饱和。被放大的检测器输出信号，通过模数转换器转换成数字信号并传输到计算机，进行数据储存和进一步的评价。

6 分析步骤

6.1 检定

6.1.1 概要

为获得最好质量的分析数据，有必要对光谱仪及其相连的所有装置的性能进行检定。如果仪器制造商在仪器安装时没有进行检定，使用者应对仪器进行检定。检定应定期进行，需检查的主要元件有辉光放电光源、光学单元和电学测定装置。

6.1.2 辉光放电光源

应按如下步骤，采用合适的光源参数（见 5.1.1）和适当的样品（如铁样）进行检查：

a) 放电进行时，溅射和等离子体组成的稳定性——可以采用所感兴趣的谱线强度与连续背景或等离子体气体线的强度之比进行；

b) 在所选放电条件下，给定样品的溅射率；

c) 气体的质量和真空系统的密闭性，尤其是待检测的元素存在于环境大气中时；

d) 阳极的状况(例如，阳极正面与样品表面间的间隙)。

6.1.3 光学单元和电学测定装置

以下内容需检定：

a) 光谱仪光轴与辉光放电发射源是否准直(也就是光源影像落在入射狭缝上)；

b) 在可用的光谱范围内，用适当的样品(如低合金钢)测定光谱仪的谱线分辨率、波长调整的准确度和稳定性；

c) 在一定的周期内，测量检测器读数随辉光放电通与断的稳定性。

6.2 测定

6.2.1 概要

为了达到辉光放电发射光谱法在检测限、准确度和再现性方面最大的分析能力，测定应在适当的放电条件下进行，按照如下步骤确定待测的具体样品组的分析条件。

辉光放电发射光谱法的定量分析包括以下步骤：

6.2.2 所需校正样品的制备

校正过程的可靠性在很大程度上决定了所获得分析结果的准确度。必须用已知成分的样品(参考物质或二级标样)进行发射光谱分析。这些校正样品在化学组成和冶金前处理上应尽可能地与所测定的样品接近。它们被用来确定元素的溅射速率、发射强度与浓度的函数关系。

对于样品形状和大小的要求由光源的设计决定。通常，样品应平整且足够大，足以覆盖真空密封介质(如图 2 中的 O 型圈)所包含的表面，同时样品表面应足够光滑，以形成足够好的真空密封。为了维持正常的放电，应该用清扫装置定期清除沉积在阳极内壁和正面的被溅射样品材料，铰刀通常用于这一目的。

为解决在测量过程中可能出现的问题，应该用合适的校正样品检查下列要点：

a) 每个待测元素的浓度范围；

b) 是否存在与样品或放电气体有关的谱线干扰；

c) 背景发射和它的瞬时涨落的影响；

d) 深度剖析时适当的溅射速率和数据采集速率。

6.2.3 测定条件的优化

通常，仪器制造商提供的操作说明书中规定了用校正样品建立仪器工作条件的步骤。典型的操作步骤如下：

a) 把测试样品放入辉光放电装置，并使光源的最终真空度达到 0.1Pa 数量级；

b) 设定合适的条件(如：气体流速或压力、电压、电流、功率、频率)；

c) 辉光放电点火；

d) 选择待测元素的波长；

e) 调整入射狭缝或其他特定的光学部件，以优化信号强度和评价放电的稳定性。[对通常所用的多色仪而言，这一过程称为对光谱仪或仪器进行描迹。(不要和深度剖析混淆)]

在非线性校正的情况下，应该考虑到谱线干扰或自吸收效应。必要时，应选择不同的光谱线。

6.2.4 结果的质量检查

对辉光放电发射光谱法的分析结果应按如下步骤检查：

a) 分析一个或多个有证基准物质作为检查标准，其测定结果应在标定值的允许差范围内(见 ISO 5725-1、ISO 5725-2、ISO 5725-3 和 ISO 5725-4)。

b) 在可能的情况下，应该将辉光放电发射光谱法确定的未知样品的分析浓度与第二种分析方法所获得的结果进行比较。理想的情况为第二种方法应是一种公认的能对该分析样品和体材提供精确结果的测定方法。对两种方法的比较，应特别注意它们相对的重复性和再现性(见

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

ISO 3497和 ISO 5725-1、ISO 5725-2、ISO 5725-3 和 ISO 5725-4)。

6.2.5 测试报告

推荐将下列参数(如果用到的话),记录下来并与分析结果一起编制成报告:

a) 激发源类型(直流或射频);

b) 对直流操作类型,放电电压和电流;

c) 对射频操作类型,正向传输功率、反射功率和频率(如果可能的话,包括有效功率和射频电压);

d) 气体类型和纯度;

e) 气体流速;

f) 气体压力(包括压力计的类型和位置);

g) 阳极形状和尺寸(特别是内径);

h) 测量或溅射时间;

i) 所用分析谱线波长;

j) 分析物浓度;

k) 检测限;

l) 测量重复性;

m) 溅射物的质量和深度。

附 录 A
（规范性附录）
安 全

A.1 概要

虽然在正式文件中没有辉光放电光谱领域所涉及的安全问题，也没有与此项技术相关的一些通用的规则或要求，但是应考虑一些预防措施，以确保仪器操作者及其环境的安全。这些预防措施有如下几个方面：

a） 高压电源的使用和仪器的接地；
b） 射频的使用；
c） 高压气瓶的使用和储藏；
d） 分析前和分析过程中的安全检查。

A.2 高压电源的使用和仪器的接地

电气连接应切实遵守有关规定。应特别注意确保仪器的正确接地和检查接地的有效性。当用手接触仪器上的样品时，样品与阳极之间的高压必须关闭。

A.3 射频的使用

因对射频引起的危害还不清楚，所以一切辐射都应尽可能降低。1989 年 5 月，正式通过了电磁兼容性规定（规定 89/336/EEC），1992 年 1 月开始实行。这一规定适用于几乎所有的电子或电器设备，其要求设备既不能引起过量的电干扰，也不能对电干扰过于敏感。

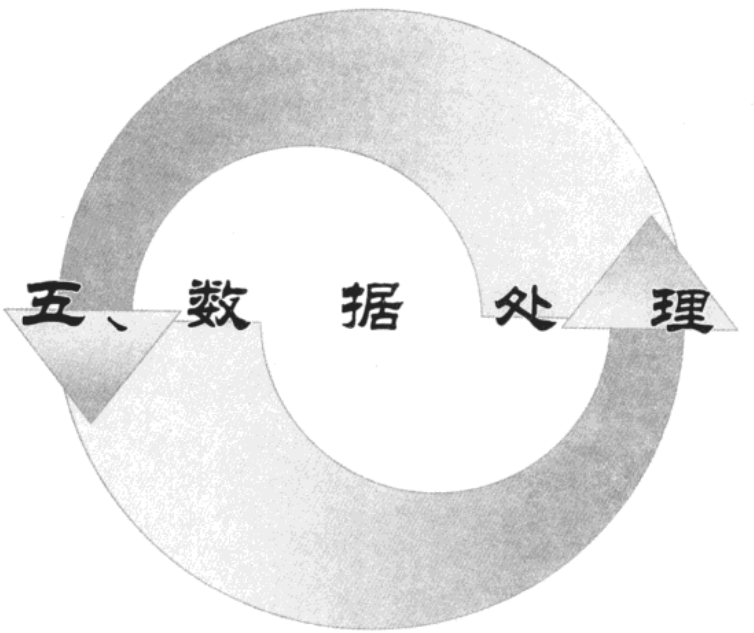
A.4 高压气瓶的使用和储藏

高压气瓶应定期由专门的授权部门进行检查。最好不要将高压气瓶置于实验室内储藏或使用。在任何时候都应将其置于实验室外，要求有良好的通风，远离直接的热源，并且只能由维护和安全人员接近。气瓶应配有合适的减压阀。如果在很靠近的地方使用或储藏超过一个高压气瓶，建议应该用某种方式识别哪一个或哪些气瓶目前正在使用。如果一个气瓶供应两个或更多的使用者，则在任何特定的时间都应该提供正在使用者的身份。每次使用气瓶时，都应进行检查，以确保没有明显的安全隐患。每天或每班工作结束时，最后一个离开实验室的人应确认所有的高压气瓶都已切实关闭。

A.5 操作前和操作中的安全检查

使用仪器前，确认所有的安全连锁开关功能正常。在辉光放电点火前和点火一段时间之后，应检查气体流速和压力的稳定性，以确保能够维持适当的真空条件。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



五、数据处理

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 519.214

极限数值的表示方法和判定方法

GB 1250—89

Rules for expression and judgement of limiting values

1 主题内容与适用范围

本标准规定了书写极限数值的方法，有关用语的涵义，以及将测定值或其计算值与标准规定的极限数值作比较的方法。

本标准适用于各级标准的编写和检测结果的判定工作。

2 引用标准

GB 8170 数值修约规则

3 书写极限数值的一般原则

3.1 标准中规定考核的以数量形式给出的指标或参数等，应当规定极限数值，它表示符合标准要求的数值范围的界限。通过给出最小极限值和(或)最大极限值，或给出基本数值和极限偏差值等方式表达。

3.2 标准中极限数值的表示形式及书写位数应该适当。它的有效位数应全部写出。书写位数表示的精确程度，应能保证产品或其它标准化对象的应有性能和质量，从而它也规定了为检验实际产品或其它标准化对象而得到的测定值或其计算值应具有的相应精确程度。

4 表达极限数值的用语及其涵义

4.1 基本用语及其涵义

4.1.1 表达极限数值的基本用语及其涵义见表1。

表 1

基本用语	符号	特定情形下的基本用语			涵义
大于 A	$>A$		多于 A	高于 A	A 值不符合标准要求
小于 A	$<A$		少于 A	低于 A	A 值不符合标准要求
大于或等于 A	$\geqslant A$	不小于 A	不少于 A	不低于 A	A 值符合标准要求
小于或等于 A	$\leqslant A$	不大于 A	不多于 A	不高于 A	A 值符合标准要求

例1：余量成分(锰、镁等) $<1\%$

例2：抗拉强度(MPa) $\geqslant 36\times10^2$

4.1.2 基本用语也可以组合使用，表明极限数值范围。

例：15Mn 钢种成分

国家技术监督局1989-03-22批准　　1989-10-01实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

	不小于	不大于
C(%)	0.12	0.19
Si(%)	0.17	0.37
Mn(%)	0.70	1.00

4.1.3 “不多于”、“不少于”、“多于”、“少于”等用语宜用于叙述时间、距离指标，以及仅取整数值的计数指标等场合。

例：使用寿命不少于 3 000 h。

4.1.4 “不高于”、“不低于”、“高于”、“低于”等用语宜用于叙述温度、高度(以向上作为正方向)指标等场合。

例 1：主辅机所用轻柴油，其闪点应不低于 60℃。

例 2：日用油柜的出油管应高于柜底 80 mm。

4.2 允许的习惯用语及其涵义

必要时，允许采用下列用语。

4.2.1 “A 及以上”，指数值大于或等于 $A(\geqslant A)$；“A 及以下”，指数值小于或等于 $A(\leqslant A)$。

4.2.2 “超过 A”，指数值大于 $A(>A)$，“不足 A”，指数值小于 $A(<A)$；“至多 A”，指数值小于或等于 $A(\leqslant A)$；“至少 A”，指数值大于或等于 $A(\geqslant A)$。

4.2.3 对某考核指标 X，允许采用下列用语和符号(见表2)。同一标准中一般只应使用一种符号表示方式。

表 2

允许用语	符号		
	表示方式一	表示方式二	表示方式三
从 A 到 B	$A\leqslant X\leqslant B$	$A\leqslant\cdot\leqslant B$	$A\sim B$
超过 A 到 B	$A<X\leqslant B$	$A<\cdot\leqslant B$	$>A\sim B$
至少 A 不足 B	$A\leqslant X<B$	$A\leqslant\cdot<B$	$A\sim<B$
超过 A 不足 B	$A<X<B$	$A<\cdot<B$	$>A\sim<B$

4.2.4 一个表格中如包含对多种指标的要求，在必要时可用最大、最小作为表头：“最大：A”指“$\leqslant A$”，“最小：A”指“$\geqslant A$”，A 属于标准要求。若表中个别指标的极限数值 B 已超出标准要求，则应附加括号，写成“B(不含 B)”。当 B 在“最小”栏下，可写成“$>B$”；当 B 在“最大”栏下，可写成“$<B$”。

4.3 带有极限偏差值的数值及其涵义

4.3.1 某基本数值 A 带有绝对极限上偏差值 $+b_1$ 和绝对极限下偏差值 $-b_2$，即 $A^{+b_1}_{-b_2}$，指从 $(A-b_2)$ 到 $(A+b_1)$ 符合标准要求。

例：80^{+2}_{-1} mm，指从79 mm 到82 mm 符合标准要求。

4.3.2 某基本数值 A 带有相对极限上偏差值 $+b_1$%和相对极限下偏差值 $-b_2$%，即 $A^{+b_1}_{-b_2}$%，指实测值或其计算值 R 对于 A 的相对偏差值〔$(R-A)/A$〕从 $-b_2$%到 $+b_1$%符合标准要求。

例：510Ω±5%，指实测值或其计算值 $R(\Omega)$ 对于510Ω的相对偏差值〔(R−510)/510〕从−5%到+5%符合标准要求。

4.3.3 若某个极限偏差值 B 已超出标准要求，则应附加括号，写成“B(不含 B)”。

例1：80^{+2}_{-1}(不含2)mm，指从79 mm 到接近但不足82 mm 符合标准要求。

例2：510 Ω±5%(不含5%)，指实测值或其计算值 $R(\Omega)$ 对于510 Ω的相对偏差值〔$(R-510)/510$〕从−5%到接近但不足+5%符合标准要求。

5 测定值或其计算值与标准规定的极限数值作比较的方法

5.1 两种判定方法

5.1.1 在判定检测数据是否符合标准要求时，应将检验所得的测定值或其计算值与标准规定的极限数值作比较，比较的方法有两种：

a. 修约值比较法；

b. 全数值比较法。

5.1.2 有一类极限数值为绝对极限，书写≥0.2和书写≥0.20或≥0.200，具有同样的界限上的意义，对此类极限数值，用测定值或其计算值判定是否符合要求，需要用全数值比较法。

5.1.3 对附有极限偏差值的数值，对牵涉到安全性能指标和计量仪器中有误差传递的指标或其它重要指标，应优先采用全数值比较法。

5.1.4 标准中各种极限数值（包括带有极限偏差值的数值）未加说明时，均指采用全数值比较法；如规定采用修约值比较法，应在标准中加以说明。

5.2 修约值比较法

5.2.1 将测定值或其计算值进行修约，修约位数与标准规定的极限数值书写位数一致。修约按GB 8170进行。

5.2.2 将修约后的数值与标准规定的极限数值进行比较，以判定实际指标或参数是否符合标准要求。示例见表3。

表 3

项　　目	极限数值	测定值或其计算值	修　约　值	是否符合标准要求
抗拉强度 MPa	≥56×10	554	55×10	不符
		555	56×10	符合
		556	56×10	符合
精炼 子油酸价 毫克 KOH/克油	≤1.0	0.98	1.0	符合
		1.05	1.0	符合
		1.06	1.1	不符
硅含量 %	≤0.05	0.046	0.05	符合
		0.054	0.05	符合
		0.055	0.06	不符
锰含量 %	0.30～0.60	0.294	0.29	不符
		0.295	0.30	符合
		0.605	0.60	符合
		0.606	0.61	不符
盘条直径 mm	5.0 （极限偏差±0.5）	4.45	4.4	不符
		4.46	4.5	符合
		5.54	5.5	符合
		5.55	5.6	不符

注：表中示例并不表明这类极限数值都应采用修约值比较法。

5.3 全数值比较法

将检验所得的测定值或其计算值不经修约处理（或可作修约处理，但应表明它是经舍、进或未进未舍而得——见GB 8170）而用数值的全部数字与标准规定的极限数值作比较，只要越出规定的极限数值（不论越出的程度大小），都判定为不符合标准要示。示例见表4。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 4

项　　目	极限数值	测定值或其计算值	或　写　成	是否符合标准要求
抗拉强度 MPa	≥56×10	555	56×10(−)	不符
		559	56×10(−)	不符
		560	56×10	符合
		565	56×10(+)	符合
NaOH 含量,% 优级纯	≥97.0	97.01	97.0(+)	符合
		97.00	97.0	符合
		96.98	97.0(−)	不符
		96.94	96.9(+)	不符
硅含量 %	≤0.05	0.049	0.05(−)	符合
		0.050	0.05	符合
		0.051	0.05(+)	不符
		0.056	0.06	不符
锰含量 %	0.30～0.60	0.299	0.30(−)	不符
		0.300	0.30	符合
		0.600	0.60	符合
		0.601	0.60(+)	不符
直径 mm	10.0±0.1	9.89	9.9(−)	不符
		9.90	9.9	符合
		10.10	10.1	符合
		10.11	10.1(+)	不符

注:① 表内示例并不表明这类极限数值都应采用全数值比较法。

② 对同样的极限数值,若它本身属于标准要求,则全数值比较法比修约值比较法相对严些。

附加说明:

本标准由中国标准化与信息分类编码研究所归口。

本标准由中国科学院系统科学研究所负责起草。

本标准主要起草人吴传义。

中华人民共和国国家标准

UDC 519 (083.4)

GB 3359—82

数据的统计处理和解释 统计容许区间的确定

Statistical interpretation of data
Determination of a statistical tolerance interval

引言

本标准规定以样本为基础的确定统计容许区间的方法。统计容许区间是以给定置信水平至少包含总体中规定比例的区间。统计容许区间可以是双侧的或者是单侧的，区间的端点称为统计容许限，也称为过程的自然限。

1 概论

1.1 本标准给出的方法仅适用于各抽样单位是从所考虑的总体中随机抽取的，而且是相互独立的；总体的特性遵从正态分布。这里对正态性的要求比对均值和均值之差进行推断时更为重要。

1.2 当正态性假设被拒绝或有理由怀疑其有效性时，可以将变量变换成正态的，或者采用本标准附录A的引言中所叙述的方法。

采用其他方法确定非正态分布形式的统计容许区间是可能的，但本标准不给出这些方法，在附录A中仅给出了一种简单的情形。

1.3 在确定统计容许区间时，要给出与数据来源和收集方法等有关的全部信息，特别是最小单位或者有实际意义的有效数字，这将有助于统计分析。

1.4 对于个别可疑的数据不能任意剔除或修正，除非有试验上、技术上或其他的明显理由才能剔除或修正。

在每种情况下，被剔除或修正的数据应予说明。

1.5 如1.1中所述，置信水平 $1-\alpha$ 是统计容许区间包含总体的比例至少为 p 的概率。此区间包含总体的比例少于 p 的风险是 α。通常取 $1-\alpha$ 的值为0.95和0.99（即 $\alpha=0.05$ 和 $\alpha=0.01$）。

如果许多样本在同一置信水平0.95下确定了许多统计容许区间（每一个样本确定一个区间），则包含总体的比例至少为所要求的比例的那些区间所占的比例接近于95%。

1.6 总体的标准差为已知（均值未知）的情形，使用表1和表2。均值和标准差都未知的情形，使用表3和表4。

当均值 μ 和标准差 σ 都已知时，所研究的特性的分布（假定是正态的）是完全确定的；于是在 $\mu-u_p\sigma$ 的右边或 $\mu+u_p\sigma$ 的左边（单侧区间），或者在 $\mu-u_{\frac{1+p}{2}}\sigma$ 和 $\mu+u_{\frac{1+p}{2}}\sigma$ 之间（双侧区间）总体的比例恰好为 p。在这里，u_p 是标准正态变量的 p 分位数，u_p 的数据在表B1和表B2的末行给出。

1.7 通过改变原点或单位常可使计算简化。

本标准是参考国际标准ISO 3207《数据的统计解释——统计容许区间的确定》（1975年第一版）制订的。

国家标准局1982-12-30发布　　1984-01-01实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 1　单侧统计容许区间（方差已知）*

总体的技术特性

抽样单位的技术特性

被剔除的观测值

统 计 项 目	计　算
样本大小：	
n =	$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$
观测值的和：	
$\sum_i x_i$ =	
总体方差的已知值：	k_1（n，p，$1-\alpha$）σ = **
σ^2 =	
标准差：	
σ =	
为统计容许区间选定的总体比例：	
p =	
置信水平：	
$1-\alpha$ =	
k_1（n，p，$1-\alpha$）=	

结果

a. “向左”的单侧区间

在下述的L_s以下，总体的比例至少为p的概率是$1-\alpha$。

$$L_s = \bar{x} + k_1(n,\ p,\ 1-\alpha)\sigma =$$

b. “向右”的单侧区间

在下述的L_i以上，总体的比例至少为p的概率是$1-\alpha$。

$$L_i = \bar{x} - k_1(n,\ p,\ 1-\alpha)\sigma =$$

* 见本标准的例 1 。

** 对不同的 n 和 p = 0.90 、0.95 、0.99 及 $1-\alpha$ = 0.95 、0.99 ，k_1（n，p，$1-\alpha$）的值可从表B1得出。

表 2　双侧统计容许区间（方差已知）*

总体的技术特性

抽样单位的技术特性

被剔除的观测值

统 计 项 目	计　算
样本大小： $n =$	$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} =$
观测值的和： $\sum_i x_i =$	$k_1'(n, p, 1-\alpha)\sigma =$ **
总体方差的已知值： $\sigma^2 =$	
标准差 $\sigma =$	
为统计容许区间选定的总体比例： $p =$	
置信水平： $1 - \alpha =$	
$k_1'(n, p, 1-\alpha) =$	

结果

总体被包含在限 L_i 和 L_s*** 之间的比例至少为 p 的概率是 $1-\alpha$。

$$L_i = \bar{x} - k_1'(n, p, 1-\alpha)\sigma =$$

$$L_s = \bar{x} + k_1'(n, p, 1-\alpha)\sigma =$$

* 见本标准的例 2。

** 对于不同的 n 和 $p = 0.90$、0.95、0.99 及 $1-\alpha = 0.95$、0.99，$k_1' = (n, p, 1-\alpha)$ 的值可从表 B 2 得出。

*** 这些限对称于 $\bar{x}$，但不是“按概率对称的”。因此不能说“在置信水平 $1-\alpha$ 下，不超过总体的 $(1-p)/2$ 的比例在 L_i 以下；不超过 $(1-p)/2$ 的比例在 L_s 以上”。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 3　单侧统计容许区间（方差未知）*

总体的技术特性

抽样单位的技术特性

被剔除的观测值

统 计 项 目	计　算
样本大小： n =	$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} =$
观测值的和： $\sum_i x_i$ =	$\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum_i x_i^2 - \frac{(\sum_i x_i)^2}{n}}{n-1} =$
观测值的平方和： $\sum_i x_i^2$ =	$\hat{\sigma} = S = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} =$
为统计容许区间选定的总体比例： p =	（标准差 σ 的估计）
置信水平： $1 - \alpha$ =	k_2（n，p，$1-\alpha$）S = **
k_2（n，p，$1-\alpha$）=	

结果

a. “向左”的单侧区间

在下述的 L_s 以下，总体的比例至少为 p 的概率是 $1 - \alpha$。

$$L_s = \bar{x} + k_2 (n, p, 1-\alpha) S =$$

b. “向右”的单侧区间

在下述的 L_i 以上，总体的比例至少为 p 的概率是 $1 - \alpha$。

$$L_i = \bar{x} - k_2 (n, p, 1-\alpha) S =$$

* 见本标准的例 3。

** 对于不同的 n 和 p = 0.90、0.95、0.99 及 $1 - \alpha$ = 0.95、0.99，k_2（n，p，$1-\alpha$）的值可从表 B3 得出。

表 4　双侧统计容许区间（方差未知）*

总体的技术特性

抽样单位的技术特性

被剔除的观测值

统 计 项 目	计　算
样本大小： $n=$	$\bar{x}=\frac{\sum_i x_i}{n}=$
观测值的和： $\sum_i x_i=$	$\frac{\sum_i (x_i-\bar{x})^2}{n-1}=\frac{\sum_i x_i^2-\frac{(\sum_i x_i)^2}{n}}{n-1}=$
观测值的平方和： $\sum_i x_i^2=$	$\hat{\sigma}=S=\sqrt{\frac{\sum_i (x_i-\bar{x})^2}{n-1}}=$
为统计容许区间选定的总体比例： $p=$	（标准差 σ 的估计）
置信水平： $1-\alpha=$	$k_2'(n, p, 1-\alpha)S=$**
$k_2'(n, p, 1-\alpha)=$	

结果

总体被包含在限 L_i 和 L_s*** 之间的比例至少为 p 的概率是 $1-\alpha$。

$$L_i=\bar{x}-k_2'(n, p, 1-\alpha)S=$$

$$L_s=\bar{x}+k_2'(n, p, 1-\alpha)S=$$

2　举例

棉纱断裂负荷的观测值如下（单位是百分之一牛顿）：228.6、232.7、238.8、317.2、315.8、275.1、222.2、236.7、224.7、251.2、210.4、270.7。

这12个观测值来自同一批产品的12 000个线轴。它们装在120只箱子中，每只箱子装100个。从这批产品中随机地抽取12箱，而后从每一箱中随机抽取一个线轴。试验纱是从每一个线轴上距离外端线头上大约5 m处剪下的50 cm长的棉纱。试验是在这些试验纱的中心部分进行的。经验表明，在这些条件下测量的断裂负荷实际上遵从正态分布。

计算结果如下：

样本大小：

$$n=12$$

观测值的和：

$$\sum_i x_i=3024.1$$

* 见本标准的例4。

** 对于不同的n和 $p=0.90$、0.95、0.99及 $1-\alpha=0.95$、0.99，$k_2'(n, p, 1-\alpha)$ 的值可从表B 4得出。

*** 这些限对于称 $\bar{x}$，但不是“按概率对称的”。因此，不能说“在置信水平 $1-\alpha$ 下，不超过总体 $(1-p)/2$ 的比例在 L_i 以下，不超过 $(1-p)/2$ 的比例在 L_s 以上”。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

均值：

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} = 252.0$$

观测值的平方和：

$$\sum_i x_i^2 = 775\,996.09$$

与均值的差的平方和：

$$\sum_i (x_i - \bar{x})^2 = \sum_i x_i^2 - \frac{(\sum_i x_i)^2}{n} = 13\,897.69$$

方差的估计：

$$S^2 = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = 1\,263.4$$

标准差的估计：

$$S = 35.5$$

由试验也可知，在同一批棉纱中，断裂负荷的分布十分接近于正态分布。

例 1：单侧统计容许区间（方差已知，见表 1）。

假定，以前获得的观测值表明，对于原料相同的不同批棉纱，虽然均值是变化的，但方差不变，其标准差$\sigma = 33.15$。

计算L_i，使得能够以$1 - \alpha = 0.95$的置信水平，断定在同样的条件下观测得的断裂负荷至少以0.95（即95%）的比例在L_i以上。

表 B 1 给出：

$$k_1\ (12,\ 0.95,\ 0.95) = 2.12$$

由此得到：

$$L_i = \bar{x} - k_1\sigma = 252.0 - 2.12 \times 33.15 = 181.7$$

当然，如果取更高的总体比例（例如99%），可以获得一个更小的限L_i。

例 2：双侧统计容许区间（方差已知，见表 2）。

在与例 1 同样的条件下，计算L_i和L_s，使得能够以$1 - \alpha = 0.95$的置信水平，断定这批棉纱的断裂负荷至少有$p = 0.90$（90%）的比例落在L_i和L_s之间。

表 B 2 给出：

$$k_1'\ (12,\ 0.90,\ 0.95) = 1.89$$

由此得到：

$$L_i = \bar{x} - k_1'\sigma = 252.0 - 1.89 \times 33.15 = 189.3$$

$$L_s = \bar{x} + k_1'\sigma = 252.0 + 1.89 \times 33.15 = 314.7$$

必须消除以下的误解：“至多有总体的 5 %落在L_i左边；至多有 5 %落在L_s右边”。比如例 1 中，在L_i左边不多于总体的 5 %，L_i却为181.7。

例 3：单侧统计容许区间（方差未知，见表 3）。

假定总体的标准差是未知的，必须由样本来估计。采用与标准差已知情形（例 1）相同的条件，即$p = 0.95$和$1 - \alpha = 0.95$。

表 5

总体的技术特性——一批棉纱由12 000个线轴组成。这些线轴分装在120只箱子中，每箱100个。

抽样单位的技术特性——从这批棉纱中随机地抽取12箱，而后从每一箱中随机地抽取一个线轴。在每一线轴上从距离外端线头大约5米处剪下50厘米的试验纱。试验在这些试验纱的中心部分进行的。

被剔除的观测值：没有

统计项目	计算
样本大小： $n = 1.2$	$\bar{x} = \frac{3\,024.1}{12} = 252.0$
观测值的和： $\sum_i x_i = 3\,024.1$	$\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2/n}{n-1}$ $= \frac{775\,996.09 - (3\,024.1)^2/12}{11} = 1\,263.4$
观测值的平方和： $\sum_i x_i^2 = 775\,996.09$	$\hat{\sigma} = S = \sqrt{1\,263.4} = 35.5$
为统计容许区间选定的总体比例 $p = 0.95$（95%）	k_2（12，0.95，0.95）$S = 97.3$
置信水平： $1 - \alpha = 0.95$	
k_2（12，0.95，0.95）= 2.74（从表B3得出）	

结果

以置信水平0.95断定，这批棉纱的断裂负荷至少有0.95（95%）的比例在L_i以上：$L_i = 252.0 - 2.74 \times 35.5 = 154.7$

必须注意，L_i的值小于例1（方差已知）中L_i的值，原因是用S估计σ，使得系数k的值较高（以2.74代替2.12）。

例4：双侧统计容许区间（方差未知，见表4）

在与例3相同的条件下，要计算L_i和L_s，使得能够以置信水平$1 - \alpha = 0.95$，断定这批棉纱的断裂负荷至少有$p = 0.90$（90%）的比例落在L_i和L_s之间。

表B4给出：

$$k_2'(12, 0.90, 0.95) = 2.66$$

由此得到：

$$L_i = \bar{x} - k_2'S = 252.0 - 2.66 \times 35.5 = 157.6$$

$$L_s = \bar{x} + k_2'S = 252.0 + 2.66 \times 35.5 = 346.4$$

应该注意，L_i的值比例2的小，L_s的值比例2的大，原因是用S估计σ，系数k的值较高（以2.66代替1.89）。

由于不知道总体的标准差σ，不得不付出代价，扩大区间的原因就在于此。当然，如果不完全相信在例1和例2中所用的值$\sigma = 33.15$是正确的，那么在例3和例4中用S估计可能是恰当的。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 A
任意分布的情形
（补充件）

本附录规定使用样本极值（最小值和最大值） x_m 和 x_M 的方法。

A.1 引言

当样本大小为n的简单随机样本遵从连续分布时，无需其他假定，就能够从样本最小值 x_m 和最大值 x_M 或仅从其中的一个得到分布的散布程度的信息。

除样本极值外，还可以使用其他的次序统计量，但在本附录A中不给出。

A.1.1 单侧情形

在样本大小n、置信水平1 − α 和总体在 x_m 以上（或在 x_M 以下）的比例 p 之间有如下关系：

$$p^n = \alpha$$

如果取定n和 p，由这个关系式可计算出1 − α。总体落在 x_m 以上（或 x_M 以下）的比例至少为 p 的概率不小于1 − α。

如果取定n和1 − α，由这个关系式可计算出 p。总体落在 x_m 以上（或 x_M 以下）的比例至少为 p 的概率不小于1 − α。

如果取定 p 和1 − α，由这个关系式能确定最小样本大小n。由此能以不低于1 − α 的置信水平，断定总体落在样本大小n的样本最小值以上（或最大值以下）的比例至少为 p。

A.1.2 双侧情形

在样本大小n、落在 x_m 与 x_M 之间的总体比例 p 和置信水平1 − α 之间有如下的关系：

$$np^{n-1} - (n-1)p^n = \alpha$$

如果取定n和 p，由这个关系式可计算出1 − α。总体落在 x_m 和 x_M 之间的比例至少为 p 的概率不小于1 − α。

如果取定n和1 − α，由这个关系式可计算出 p。总体落在 x_m 以上（或 x_M 以下）的比例至少为 p 的概率不小于1 − α。

如果取定 p 和1 − α，由这个关系式可确定最小样本大小n，使得能以不低于1 − α 的置信水平，断定总体落在样本大小n的样本最小值与最大值之间的比例至少为 p。

A.2 举例

对一部航空发动机的部件进行旋转应力的疲劳试验。样本大小为15。将耐久力的观测值按从小到大的次序排列成下表：

x	x
0.200	1.040
0.330	1.710
0.450	2.220
0.490	2.275
0.780	3.650
0.920	7.000
0.950	8.800
0.970	

图检验法表明，部件总体的正态性假设被拒绝。因此，例3和例4确定统计容许区间的方法不适用。

样本极值：

$$x_m = 0.200, \quad x_M = 8.800$$

置信水平：

$$1 - \alpha = 0.95$$

A.2.1 部件总体落在 $x_m = 0.200$ 以下的最大比例是多少？

对于 $1 - \alpha = 0.95$，表 B 5 给出总体落在 x_m 以上的最小比例 p 的值稍高于0.75（75%）。因此，总体落在 x_m 以下的最大比例 $1 - p$ 的值稍低于0.25（25%）。由诺模图1可见 p 约为0.82。

A.2.2 必须取多大的样本大小才能以置信水平0.95，断定部件总体至少以 $p = 0.90$（90%）的比例落在该样本的最大值之下？

对于 $1 - \alpha = 0.95$ 和 $p = 0.90$，表 B 5 给出 $n = 29$。

A.2.2.1 在置信水平0.95下，部件总体落在 $x_m = 0.200$ 和 $x_M = 8.800$ 之间的最小比例是多少？

对于 $1 - \alpha = 0.95$ 和 $n = 15$，表 B 6 给出的 p 值稍低于0.75（75%）。由诺模图2可见 p 约为0.72。

A.2.2.2 必须取多大的样本大小才能以置信水平0.95，断定部件总体至少以 $p = 0.90$（90%）的比例落在该样本的最小值和最大值之间？

对于 $1 - \alpha = 0.95$ 和 $p = 0.90$，表 B 6 给出 $n = 46$。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 B
统 计 表
（补充件）

表 B1 单侧统计容许区间，σ已知，μ未知

$\bar{x}+k_1\sigma$或 $\bar{x}-k_1\sigma$

系数k_1（n，p，$1-\alpha$）的值

n	$1-\alpha=0.95$			$1-\alpha=0.99$		
	$p=0.90$	$p=0.95$	$p=0.99$	$p=0.90$	$p=0.95$	$p=0.99$
5	2.02	2.38	3.06	2.32	2.69	3.37
6	1.95	2.32	3.00	2.23	2.59	3.28
7	1.90	2.27	2.95	2.16	2.52	3.21
8	1.86	2.23	2.91	2.10	2.47	3.15
9	1.83	2.19	2.87	2.06	2.42	3.10
10	1.80	2.17	2.85	2.02	2.38	3.06
11	1.78	2.14	2.82	1.98	2.35	3.03
12	1.76	2.12	2.80	1.95	2.32	3.00
13	1.74	2.10	2.78	1.93	2.29	2.97
14	1.72	2.08	2.77	1.90	2.27	2.95
15	1.71	2.07	2.75	1.88	2.25	2.93
16	1.69	2.06	2.74	1.86	2.23	2.91
17	1.68	2.04	2.73	1.85	2.21	2.89
18	1.67	2.03	2.71	1.83	2.19	2.87
19	1.66	2.02	2.70	1.82	2.18	2.86
20	1.65	2.01	2.69	1.80	2.17	2.85
22	1.63	2.00	2.68	1.78	2.14	2.82
24	1.62	1.98	2.66	1.76	2.12	2.80
26	1.60	1.97	2.65	1.74	2.10	2.78
28	1.59	1.96	2.64	1.72	2.08	2.77
30	1.58	1.95	2.63	1.71	2.07	2.75
35	1.56	1.92	2.60	1.67	2.04	2.72
40	1.54	1.91	2.59	1.65	2.01	2.69
45	1.53	1.89	2.57	1.63	1.99	2.67
50	1.51	1.88	2.56	1.61	1.97	2.66
60	1.49	1.86	2.54	1.58	1.95	2.63
70	1.48	1.84	2.52	1.56	1.92	2.60
80	1.47	1.83	2.51	1.54	1.91	2.59
90	1.46	1.82	2.50	1.53	1.89	2.57
100	1.45	1.81	2.49	1.51	1.88	2.56
150	1.42	1.78	2.46	1.47	1.83	2.52
200	1.40	1.76	2.44	1.45	1.81	2.49
250	1.39	1.75	2.43	1.43	1.79	2.47
300	1.38	1.74	2.42	1.42	1.78	2.46
400	1.36	1.73	2.41	1.40	1.76	2.44
500	1.36	1.72	2.40	1.39	1.75	2.43
1000	1.33	1.70	2.38	1.36	1.72	2.40
∞	1.28	1.64	2.33	1.28	1.64	2.33

表 B2　双侧统计容许区间，σ已知，μ未知

$$\bar{x} \pm k_1' \sigma$$

系数k_1'（n，p，$1-\alpha$）的值

n	$1-\alpha=0.95$			$1-\alpha=0.99$		
	$p=0.90$	$p=0.95$	$p=0.99$	$p=0.90$	$p=0.95$	$p=0.99$
5	2.16	2.52	3.20	2.44	2.80	3.48
6	2.09	2.45	3.13	2.34	2.70	3.38
7	2.04	2.40	3.07	2.26	2.62	3.30
8	2.00	2.35	3.02	2.20	2.56	3.24
9	1.96	2.31	2.98	2.15	2.51	3.19
10	1.93	2.28	2.95	2.11	2.47	3.14
11	1.91	2.26	2.93	2.07	2.43	3.10
12	1.89	2.24	2.90	2.04	2.40	3.07
13	1.87	2.22	2.88	2.02	2.37	3.04
14	1.86	2.20	2.86	1.99	2.35	3.02
15	1.84	2.19	2.85	1.97	2.33	3.00
16	1.83	2.17	2.83	1.95	2.31	2.98
17	1.82	2.16	2.82	1.94	2.29	2.96
18	1.81	2.15	2.81	1.92	2.27	2.94
19	1.80	2.14	2.80	1.91	2.26	2.93
20	1.80	2.13	2.79	1.90	2.25	2.91
22	1.78	2.12	2.77	1.88	2.22	2.89
24	1.77	2.11	2.76	1.86	2.20	2.87
26	1.76	2.10	2.74	1.84	2.19	2.85
28	1.75	2.09	2.73	1.83	2.17	2.83
30	1.75	2.08	2.72	1.82	2.16	2.82
35	1.73	2.06	2.71	1.79	2.13	2.79
40	1.72	2.05	2.69	1.78	2.11	2.76
45	1.71	2.04	2.68	1.76	2.10	2.74
50	1.71	2.03	2.67	1.75	2.08	2.73
60	1.70	2.02	2.65	1.73	2.06	2.71
70	1.69	2.01	2.64	1.72	2.05	2.69
80	1.68	2.01	2.63	1.71	2.04	2.68
90	1.68	2.00	2.63	1.70	2.03	2.67
100	1.68	2.00	2.62	1.70	2.02	2.66
150	1.67	1.98	2.61	1.68	2.00	2.63
200	1.66	1.98	2.60	1.67	1.99	2.62
250	1.66	1.97	2.60	1.67	1.99	2.61
300	1.66	1.97	2.59	1.66	1.98	2.60
400	1.65	1.97	2.59	1.66	1.98	2.60
500	1.65	1.97	2.59	1.66	1.97	2.59
1000	1.65	1.96	2.58	1.65	1.96	2.58
∞	1.64	1.96	2.58	1.64	1.96	2.58

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 B3 单侧统计容许区间，μ，σ未知

$$\bar{x}+k_2S \text{ 或 } \bar{x}-k_2S, \quad \left[S^2=\frac{\sum_i(x_i-\bar{x})^2}{n-1}\right]$$

系数k_2（n，p，$1-\alpha$）的值

n	$1-\alpha=0.95$			$1-\alpha=0.99$		
	$p=0.90$	$p=0.95$	$p=0.99$	$p=0.90$	$p=0.95$	$p=0.99$
5	3.41	4.21	5.75			
6	3.01	3.71	5.07	4.41	5.41	7.33
7	2.76	3.40	4.64	3.86	4.73	6.41
8	2.58	3.19	4.36	3.50	4.29	5.81
9	2.45	3.03	4.14	3.24	3.97	5.39
10	2.36	2.91	3.98	3.05	3.74	5.08
11	2.28	2.82	3.85	2.90	3.56	4.83
12	2.21	2.74	3.75	2.77	3.41	4.63
13	2.16	2.67	3.66	2.68	3.29	4.47
14	2.11	2.61	3.59	2.59	3.19	4.34
15	2.07	2.57	3.52	2.52	3.10	4.22
16	2.03	2.52	3.46	2.46	3.03	4.12
17	2.00	2.49	3.41	2.41	2.96	4.04
18	1.97	2.45	3.37	2.36	2.91	3.96
19	1.95	2.42	3.33	2.32	2.86	3.89
20	1.93	2.40	3.30	2.28	2.81	3.83
22	1.89	2.35	3.23	2.21	2.73	3.73
24	1.85	2.31	3.18	2.15	2.66	3.64
26	1.82	2.27	3.13	2.10	2.60	3.56
28	1.80	2.24	3.09	2.06	2.55	3.50
30	1.78	2.22	3.06	2.03	2.52	3.45
35	1.73	2.17	2.99	1.96	2.43	3.33
40	1.70	2.13	2.94	1.90	2.37	3.25
45	1.67	2.09	2.90	1.86	2.31	3.18
50	1.65	2.07	2.86	1.82	2.27	3.12
60	1.61	2.02	2.81	1.76	2.20	3.04
70	1.58	1.99	2.77	1.72	2.15	2.98
80	1.56	1.97	2.73	1.69	2.11	2.93
90	1.54	1.94	2.71	1.66	2.08	2.89
100	1.53	1.93	2.68	1.64	2.06	2.85
150	1.48	1.87	2.62	1.57	1.97	2.74
200	1.45	1.84	2.57	1.52	1.92	2.68
250	1.43	1.81	2.54	1.50	1.89	2.64
300	1.42	1.80	2.52	1.48	1.87	2.61
400	1.40	1.78	2.49	1.45	1.84	2.57
500	1.39	1.76	2.48	1.43	1.81	2.54
1000	1.35	1.73	2.43	1.38	1.76	2.47
∞	1.28	1.64	2.33	1.28	1.64	2.33

表 B4　双侧统计容许区间，μ，σ未知

$$\bar{x} \pm k_2' S, \qquad \left[S^2 = \frac{\sum_1 (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]$$

系数k_2'（n，p，$1-\alpha$）的值

n	$1-\alpha=0.95$			$1-\alpha=0.99$		
	$p=0.90$	$p=0.95$	$p=0.99$	$p=0.90$	$p=0.95$	$p=0.99$
5	4.28	5.08	6.63	6.61	7.86	10.26
6	3.71	4.41	5.78	5.34	6.35	8.30
7	3.37	4.01	5.25	4.61	5.49	7.19
8	3.14	3.73	4.89	4.15	4.94	6.47
9	2.97	3.53	4.63	3.82	4.55	5.97
10	2.84	3.38	4.43	3.58	4.27	5.59
11	2.74	3.26	4.28	3.40	4.05	5.31
12	2.66	3.16	4.15	3.25	3.87	5.08
13	2.59	3.08	4.04	3.13	3.73	4.89
14	2.53	3.01	3.96	3.03	3.61	4.74
15	2.48	2.95	3.88	2.95	3.51	4.61
16	2.44	2.90	3.81	2.87	3.41	4.49
17	2.40	2.86	3.75	2.81	3.35	4.39
18	2.37	2.82	3.70	2.75	3.28	4.31
19	2.34	2.78	3.66	2.70	3.22	4.23
20	2.31	2.75	3.62	2.66	3.17	4.16
22	2.26	2.70	3.54	2.58	3.08	4.04
24	2.23	2.65	3.48	2.52	3.00	3.95
26	2.19	2.61	3.43	2.47	2.94	3.87
28	2.16	2.58	3.39	2.43	2.89	3.79
30	2.14	2.55	3.35	2.39	2.84	3.73
35	2.09	2.49	3.27	2.31	2.75	3.61
40	2.05	2.45	3.21	2.25	2.68	3.52
45	2.02	2.41	3.17	2.20	2.62	3.44
50	2.00	2.38	3.13	2.16	2.58	3.39
60	1.96	2.33	3.07	2.10	2.51	3.29
70	1.93	2.30	3.02	2.06	2.45	3.23
80	1.91	2.27	2.99	2.03	2.41	3.17
90	1.89	2.25	2.96	2.00	2.38	3.13
100	1.87	2.23	2.93	1.98	2.36	3.10
150	1.83	2.18	2.86	1.91	2.27	2.98
200	1.80	2.14	2.82	1.87	2.22	2.92
250	1.78	2.12	2.79	1.84	2.19	2.88
300	1.77	2.11	2.77	1.82	2.17	2.85
400	1.75	2.08	2.74	1.79	2.14	2.81
500	1.74	2.07	2.72	1.78	2.12	2.78
1000	1.71	2.04	2.68	1.74	2.07	2.72
∞	1.64	1.96	2.58	1.64	1.96	2.58

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 B5　非参数单侧统计容许区间一相应于总体比例 p 和置信水平 $1-\alpha$ 的样本大小n

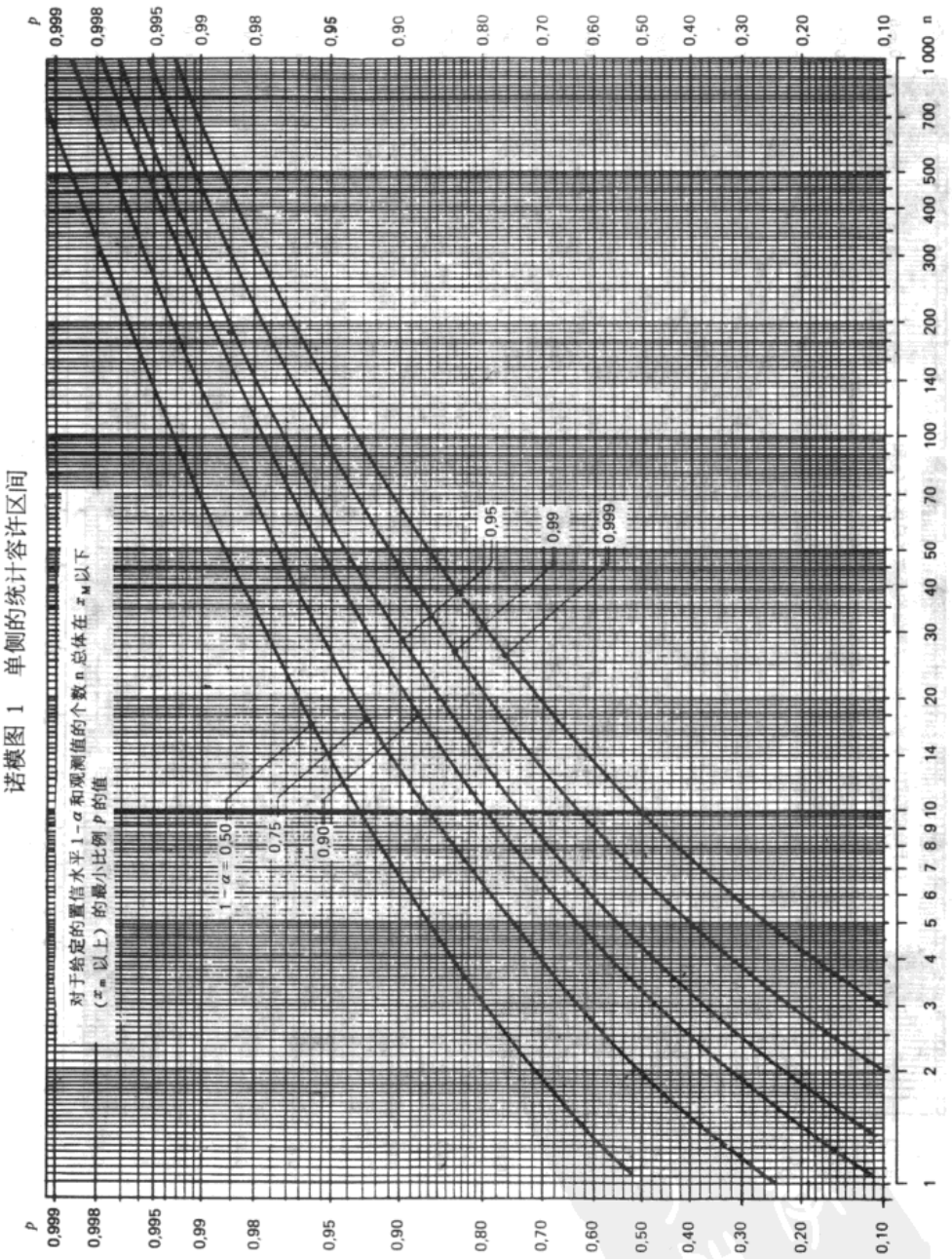
$1-\alpha$ \ p	0.50	0.75	0.90	0.95	0.99	0.999
0.50	1	3	7	14	60	693
0.75	3	5	14	28	138	1386
0.90	4	9	22	45	230	2302
0.95	5	11	29	59	299	2995
0.99	7	17	44	90	459	4603
0.999	10	25	66	135	688	6905

表 B6　非参数双侧统计容许区间一相应于总体比例 p 和置信水平 $1-\alpha$ 的样本大小n

$$np^{n-1}-(n-1)p^{n}=\alpha$$

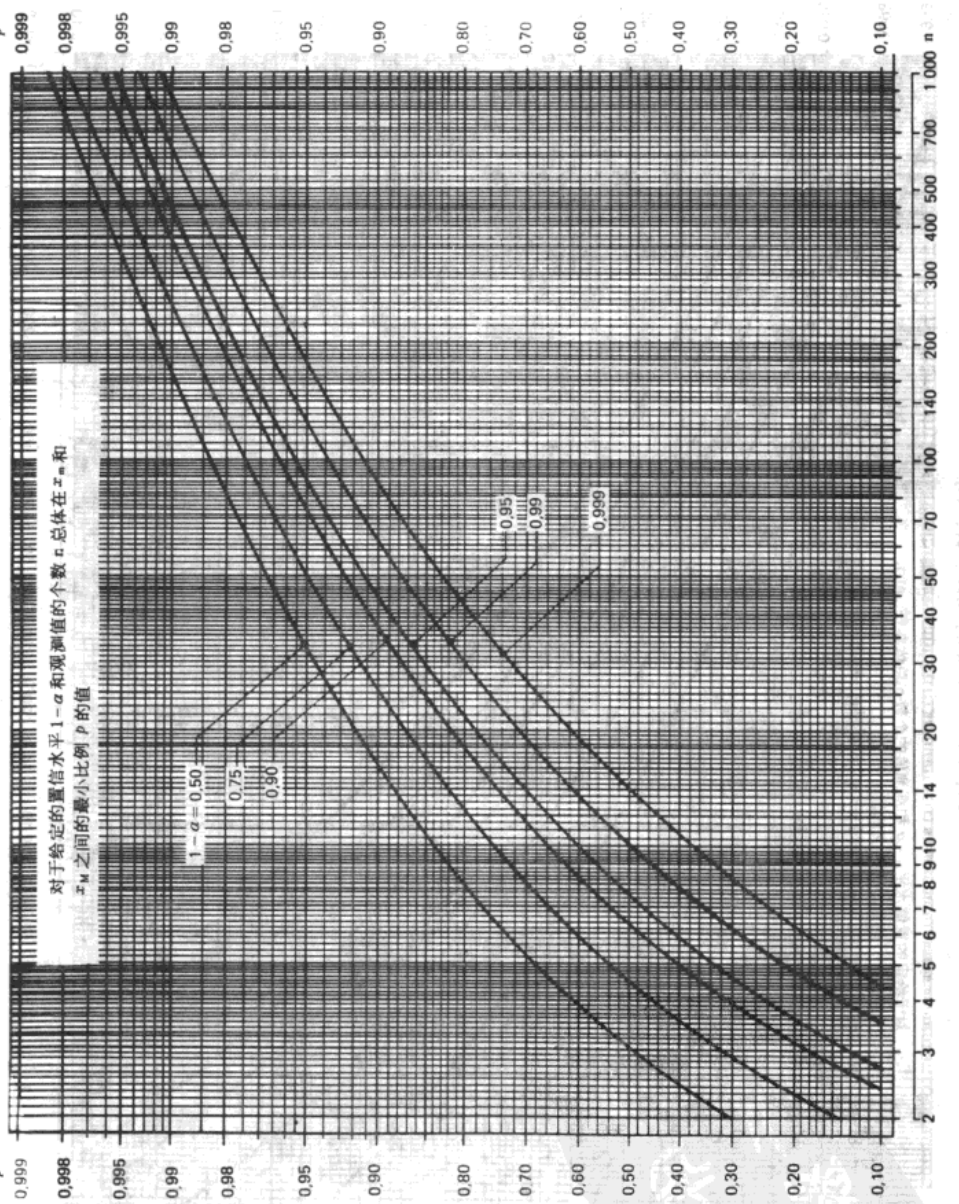
$1-\alpha$ \ p	0.50	0.75	0.90	0.95	0.99	0.999
0.50	3	7	17	34	168	1679
0.75	5	10	27	53	269	2692
0.90	7	15	38	77	388	3889
0.95	8	18	46	93	473	4742
0.99	11	24	64	130	662	6636
0.999	14	33	89	181	920	9230

诺模图 1　单侧的统计容许区间



标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

诺模图 2　双侧的统计容许区间



附加说明：

本标准由电子工业部标准化研究所提出。

本标准由电子工业部标准化研究所、中国科学院系统科学研究所、哈尔滨工业大学共同起草。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 519.25:620.113

GB 3360—82

数据的统计处理和解释 均值的估计和置信区间

Statistical interpretation of data
Estimation of the mean—Confidence interval

本标准适用于对抽自正态总体的随机样本所作的一系列试验的基础上，在总体方差未知的情形下，估计该总体的均值；或者利用试验所得的数据计算出一个区间，使得这个区间以给定的概率包含总体均值。对于总体概率分布遵从正态分布的假定可以广泛地得到满足：在一定的试验条件下，所得试验结果的分布经常是正态分布或者近似正态分布。本标准假定，用来进行测定的个体，构成一个来自原总体的独立随机样本。

变换试验结果的原点或单位可以使计算简化。如果没有试验上、技术上或其他的明显理由作为依据，则不许剔除任何观测值或修正可疑的观测值。

试验方法可能受到系统误差（可确定原因的误差）的约束。本标准假定没有系统误差。系统误差的存在可能使下述的方法失效。

计算所得的区间称为均值的置信区间，与它相关联的是置信水平。置信水平是置信区间包含总体均值的概率，通常用百分数表示。本标准仅考虑95％和99％两个水平。

本标准是参考国际标准ISO 2602《试验结果的统计解释——均值的估计和置信区间》（1980年第二版）制订的。

1 均值的估计

1.1 不分组的情形

在剔除可疑数据后，这批数据包含n个观测值x_i（i =1, 2, …, n），其中某些可能取相同的值。

用n个数据的算术平均$\bar{X}$估计正态分布的均值μ

$$\bar{X} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$$

1.2 分组的情形

当数据的个数很大（比如在50以上）时，可以将它们按等间隔分组。在某些情形，也可能直接获得分组的数据。

n_i 表示第 i 组的频数，即是第 i 组中数据的个数。

k表示组数，则有

$$n = \sum_{i=1}^{k} n_i$$

y_i 表示第 i 组的中点，用所有组的中点的加权算术平均$\bar{y}$作为均值μ的估计。

$$\bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{k} n_i y_i$$

国家标准局1982-12-30发布　　1984-01-01实施

2 均值的置信区间

利用总体均值和标准差的估计量可以计算总体均值的置信区间。

计算置信区间的另一种方法是利用极差，这种方法在附录A中给出。

2.1 标准差的估计

2.1.1 不分组的情形

标准差σ的估计公式如下：

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

式中：x_i——第 i 个观测值（i = 1,2,…, n）；

n ——观测值的总个数；

$\bar{x}$ ——n个观测值的算术平均。

为了计算方便，建议使用下列公式：

$$S=\sqrt{\frac{1}{n-1}\left[\sum_{i=1}^{n}x_i^2-\frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n}x_i\right)^2\right]}$$

2.1.2 分组的情形

标准差σ的估计公式如下：

$$S=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{k}n_i(y_i-\bar{y})^2}$$

为了计算方便，建议使用下列公式：

$$S=\sqrt{\frac{1}{n-1}\left[\sum_{i=1}^{k}n_i y_i^2-\frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{k}n_i y_i\right)^2\right]}$$

式中：y_i——第i 组的中点（i = 1,2, …, k）；

k ——组数；

n_i——第i 组中观测值的个数；

n ——观测值的总个数，$n=\sum_{i=1}^{k}n_i$；

$\bar{y}$ ——各组中值的加权算术平均。

2.2 均值的置信区间

对于所选取的置信水平（95％或99％），根据特定情形，确定双侧的或单侧的置信区间。

2.2.1 双侧置信区间

总体均值的双侧置信区间由下列的双重不等式确定：

a. 在置信水平95％下，

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$\bar{x}-\frac{t_{0.975}}{\sqrt{n}}s<\mu<\bar{x}+\frac{t_{0.975}}{\sqrt{n}}s$$

b. 在置信水平99%下，

$$\bar{x}-\frac{t_{0.995}}{\sqrt{n}}s<\mu<\bar{x}+\frac{t_{0.995}}{\sqrt{n}}s$$

2.2.2 单侧置信区间

总体均值的单侧置信区间由下列不等式中的一个确定：

a. 在置信水平95%下，

$$\mu<\bar{x}+\frac{t_{0.95}}{\sqrt{n}}s$$

或者

$$\mu>\bar{x}-\frac{t_{0.95}}{\sqrt{n}}s$$

表1 $t_{1-\alpha}$ 和 $\frac{t_{1-\alpha}}{\sqrt{n}}$ 的值

	置信水平(双侧情形)		置信水平(单侧情形)			置信水平(双侧情形)		置信水平(单侧情形)	
	95%	99%	95%	99%		95%	99%	95%	99%
n	$t_{0.975}$	$t_{0.995}$	$t_{0.95}$	$t_{0.99}$	n	$\frac{t_{0.975}}{\sqrt{n}}$	$\frac{t_{0.995}}{\sqrt{n}}$	$\frac{t_{0.95}}{\sqrt{n}}$	$\frac{t_{0.99}}{\sqrt{n}}$
2	12.71	63.66	6.314	31.82	2	8.985	45.013	4.465	22.501
3	4.303	9.925	2.920	6.965	3	2.484	5.730	1.686	4.021
4	3.182	5.841	2.353	4.541	4	1.591	2.920	1.177	2.270
5	2.776	4.604	3.132	3.747	5	1.242	2.059	0.953	1.676
6	2.571	4.032	2.015	3.365	6	1.049	1.646	0.823	1.374
7	2.447	3.707	1.943	3.143	7	0.925	1.401	0.734	1.188
8	2.365	3.499	1.895	2.998	8	0.836	1.237	0.670	1.060
9	2.306	3.355	1.860	2.896	9	0.769	1.118	0.620	0.966
10	2.262	3.250	1.833	2.821	10	0.715	1.028	0.580	0.892
11	2.228	3.169	1.812	2.764	11	0.672	0.956	0.546	0.833
12	2.201	3.106	1.796	2.718	12	0.635	0.897	0.518	0.785
13	2.179	3.055	1.782	2.681	13	0.604	0.847	0.494	0.744
14	2.160	3.012	1.771	2.650	14	0.577	0.805	0.473	0.708
15	2.145	2.977	1.761	2.624	15	0.554	0.769	0.455	0.678
16	2.131	2.947	1.753	2.602	16	0.533	0.737	0.438	0.651
17	2.120	2.921	1.746	2.583	17	0.514	0.708	0.423	0.626

续表 1

	置信水平(双侧情形)		置信水平(单侧情形)			置信水平(双侧情形)		置信水平(单侧情形)	
	95%	99%	95%	99%		95%	99%	95%	99%
n	$t_{0.975}$	$t_{0.995}$	$t_{0.95}$	$t_{0.99}$	n	$\frac{t_{0.975}}{\sqrt{n}}$	$\frac{t_{0.995}}{\sqrt{n}}$	$\frac{t_{0.95}}{\sqrt{n}}$	$\frac{t_{0.99}}{\sqrt{n}}$
18	2.110	2.898	1.740	2.567	18	0.497	0.683	0.410	0.605
19	2.101	2.878	1.734	2.552	19	0.482	0.660	0.398	0.586
20	2.093	2.861	1.729	2.539	20	0.468	0.640	0.387	0.568
21	2.086	2.845	1.725	2.528	21	0.455	0.621	0.376	0.552
22	2.080	2.831	1.721	2.518	22	0.443	0.604	0.367	0.537
23	2.074	2.819	1.717	2.508	23	0.432	0.588	0.358	0.523
24	2.069	2.807	1.714	2.500	24	0.422	0.573	0.350	0.510
25	2.064	2.797	1.711	2.492	25	0.413	0.559	0.342	0.498
26	2.060	2.787	1.708	2.485	26	0.404	0.547	0.335	0.487
27	2.056	2.779	1.706	2.479	27	0.396	0.535	0.328	0.477
28	2.052	2.771	1.703	2.473	28	0.388	0.524	0.322	0.467
29	2.048	2.763	1.701	2.467	29	0.380	0.513	0.316	0.458
30	2.045	2.756	1.699	2.462	30	0.373	0.503	0.310	0.449
40	2.024	2.707	1.682	2.430	40	0.320	0.428	0.266	0.384
50	2.008	2.680	1.676	2.404	50	0.284	0.379	0.237	0.340
60	2.000	2.664	1.673	2.393	60	0.258	0.344	0.216	0.309

b. 在置信水平99%下，

$$\mu < \bar{x} + \frac{t_{0.99}}{\sqrt{n}} s$$

或者

$$\mu > \bar{x} - \frac{t_{0.99}}{\sqrt{n}} s$$

对于数据分组的情形，必要时可用$\bar{y}$代替$\bar{x}$。

$t_{0.975}$，$t_{0.995}$，$t_{0.95}$和$t_{0.99}$均为自由度$\nu = n - 1$的t分布的值。在表 1 中给出这些值以及$\frac{t_{0.975}}{\sqrt{n}}$，$\frac{t_{0.995}}{\sqrt{n}}$，$\frac{t_{0.95}}{\sqrt{n}}$和$\frac{t_{0.99}}{\sqrt{n}}$的值。当n大于60时，可以使用表 2，由$\frac{120}{n}$通过线性内插计算$t$的值。

例如：

$$n = 250$$

$$\frac{120}{n} = 0.48$$

$$t_{0.995} = 2.576 + 0.48\ (2.617 - 2.576)$$

$$= 2.596$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 2

n	$\frac{120}{n}$	$t_{0.975}$	$t_{0.995}$	$t_{0.95}$	$t_{0.99}$
60	2	2.000	2.664	1.673	2.393
120	1	1.980	2.617	1.658	2.358
∞	0	1.960	2.576	1.645	2.326

3 结果的表示

3.1 按照1.1或1.2给出均值的表达式。

3.2 以2.2.1中的双重不等式或2.2.2中的不等式的一种形式表示置信区间，说明置信水平（95%或99%），并指出由于怀疑而剔除数据的个数和剔除的理由。

附 录 A
用极差确定均值的置信区间
（补充件）

如果将观测值从小到大排列，即$x_1 \leqslant x_2 \leqslant \cdots \leqslant x_n$，则$R = x_n - x_1$被定义为样本极差。仍然假定总体是正态分布。当观测值的个数较少时，比如说小于或等于12，可以利用样本极差来确定总体均值的置信区间。这种算法优点是比较快，缺点是通常导出一个较宽的置信区间，而且对观测值偏离正态假设比较敏感。

双侧置信区间

总体均值的双侧置信区间由下列双重不等式确定：

a. 在置信水平95％下

$$\bar{x} - q_{0.975} R < \mu < \bar{x} + q_{0.975} R$$

b. 在置信水平99％下

$$\bar{x} - q_{0.995} R < \mu < \bar{x} + q_{0.995} R$$

单侧置信区间

总体均值的单侧置信区间由下列不等式中的一个确定：

a. 在置信水平95％下

$$\mu < \bar{x} + q_{0.95} R$$

或者，$\mu > \bar{x} - q_{0.95} R$

b. 在置信水平99％下

$$\mu < \bar{x} + q_{0.99} R$$

或者，$\mu > \bar{x} - q_{0.99} R$

系数$q_{0.975}$，$q_{0.995}$，$q_{0.95}$，$q_{0.99}$在附表中给出。

附表

	置信水平（双侧情形）		置信水平（单侧情形）	
	95％	99％	95％	99％
n	$q_{0.975}$	$q_{0.995}$	$q_{0.95}$	$q_{0.99}$
2	6.353	31.828	3.157	15.910
3	1.304	3.008	0.885	2.111
4	0.717	1.316	0.529	1.023
5	0.507	0.843	0.388	0.685
6	0.399	0.628	0.312	0.523
7	0.333	0.507	0.263	0.429
8	0.288	0.429	0.230	0.366
9	0.255	0.374	0.205	0.322
10	0.230	0.333	0.186	0.288
11	0.210	0.302	0.170	0.262
12	0.194	0.277	0.158	0.241

附加说明：

本标准由电子工业部标准化研究所提出。

本标准由电子工业部标准化研究所、科学院系统科学研究所、哈尔滨工业大学起草。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 519.28

GB 3361—82

数据的统计处理和解释 在成对观测值情形下两个均值的比较

Statistical interpretation of data Comparison of two means in the case of paired observations

本标准规定了成对观测值之差的总体均值与零或者其它预先指定的值相比较的方法。

对两个具有某种特性的观测值X_i和Y_i，如果是在如下情形获得，则称它们是成对观测值：

a. 取自同一总体的同一个体，但观测条件不同（例如：同一产品的两种不同分析方法结果的比较）。

b. 两个不同的个体，除了检验所涉及的系统差异外，其它所有方面都相似（例如：播种两种不同品种的种子的两块相邻土地的产量）。

必须注意，在情形b中，检验的功效依赖于如下的假设是否正确：在成对的个体之间，除了所检验的系统差异外，不存在其它的系统差异。

本标准系参考国际标准ISO 3301《数据的统计解释——在成对观测值情形下两个均值的比较》（1975年第一版）制订的。

1 应用的范围

这个方法可用来确定两种处理间的差异。在这种情形，X_i是第一种处理的第i个观测值，Y_i是第二种处理的第i个观测值，这两个观测结果系列是不独立的。术语“处理”应该理解为广义的。例如：所比较的两种处理可以是两种检验方法，两台仪器或者两个实验室，以便发现两种处理之间的可能的系统误差。用同样的试验材料相继进行的两种处理可能相互影响，获得的值与次序有关。优良的试验设计应该能消除这种偏倚。另外，也可用于仅有一个处理的情形，它的效应可以与无处理时相比较，这种比较的目的是确定该处理的效应。

2 应用的条件

如果满足下列两个条件，则这个方法能够有效地应用：

a. 差$d_i = X_i - Y_i$的系列看作独立随机变量系列；

b. d_i的分布是正态分布或近似正态分布。

如果d_i的分布偏离正态，则当样本大小充分大时，所述的方法仍然有效；偏离正态越大，需要的样本大小也越大。然后，即使在特殊的情形，样本大小为100，对于大部分的实际应用是足够的。

国家标准局1982－12－30发布　　1984－01－01实施

3 计算公式表

所研究的问题……

试验条件……

统计项目	计算
样本大小： $n =$ 观测值的和： $\sum_i X_i = \sum_i Y_i =$ 差的和： $\sum_i d_i =$ 差的平方和： $\sum_i d_i^2 =$ 给定值： $d_0 =$ 自由度： $\nu = n - 1 =$ 显著性水平： $\alpha =$	$\bar{d} = \frac{1}{n}\left(\sum_i X_i - \sum_i Y_i\right)$ $= \frac{1}{n}\sum_i d_i =$ $S_d^2 = \frac{1}{n-1}\left[\sum_i d_i^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_i d_i\right)^2\right] =$ $\hat{\sigma}_d = \sqrt{S_d^2}$ $A_1 = \left[t_{1-\alpha}(\nu)\sqrt{n}\right]\hat{\sigma}_d =$ $A_2 = \left[t_{1-\alpha/2}(\nu)\sqrt{n}\right]\hat{\sigma}_d =$

结果

双侧情形：

若 $|\bar{d} - d_0| > A_2$

则拒绝差的总体均值 D 等于 d_0 的假设。

单侧情形：

a. 若 $\bar{d} < d_0 - A_1$

则拒绝差的总体均值 D 至少等于 d_0 的假设。

b. 若 $\bar{d} > d_0 + A_1$

则拒绝差的总体均值 D 至多等于 d_0 的假设。

注：$t_{1-\alpha}(\nu)$ 是自由度为 ν 的 t 变量的 $(1-\alpha)$ 分位数。

$t_{1-\alpha}(\nu)\sqrt{n}$ 的值在表 1 中给出。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 1　比值 $t_{1-\alpha}(\nu)/\sqrt{n}$　($\nu = n-1$)

$\nu = n-1$	双侧情形		单侧情形	
	$t_{0.975}/\sqrt{n}$	$t_{0.995}/\sqrt{n}$	$t_{0.95}/\sqrt{n}$	$t_{0.99}/\sqrt{n}$
1	8.985	45.013	4.465	22.501
2	2.484	5.730	1.686	4.021
3	1.591	2.920	1.177	2.270
4	1.242	2.059	0.953	1.676
5	1.049	1.646	0.823	1.374
6	0.925	1.401	0.734	1.188
7	0.836	1.237	0.670	1.060
8	0.769	1.118	0.620	0.966
9	0.715	1.028	0.580	0.892
10	0.672	0.956	0.546	0.833
11	0.635	0.897	0.518	0.785
12	0.604	0.847	0.494	0.744
13	0.577	0.805	0.473	0.708
14	0.554	0.769	0.455	0.678
15	0.533	0.737	0.438	0.651
16	0.514	0.708	0.423	0.626
17	0.497	0.683	0.410	0.605
18	0.482	0.660	0.398	0.586
19	0.468	0.640	0.387	0.568
20	0.455	0.621	0.376	0.552
21	0.443	0.604	0.367	0.537
22	0.432	0.588	0.358	0.523
23	0.422	0.573	0.350	0.510
24	0.413	0.559	0.342	0.498
25	0.404	0.547	0.335	0.487
26	0.396	0.535	0.328	0.477
27	0.388	0.524	0.322	0.467
28	0.380	0.513	0.316	0.458
29	0.373	0.503	0.310	0.449
30	0.367	0.494	0.305	0.441
40	0.316	0.422	0.263	0.378
50	0.281	0.375	0.235	0.337
60	0.256	0.341	0.214	0.306
70	0.237	0.314	0.198	0.283
80	0.221	0.293	0.185	0.264
90	0.208	0.276	0.174	0.248
100	0.197	0.261	0.165	0.225
200	0.139	0.183	0.117	0.165
500	0.088	0.116	0.074	0.104
∞	0	0	0	0

例：下表中的数据是为了确定在内燃机中使用不同的金属轴瓦时，转轴的平均磨损率是否不同而收集的。

表 2　在给定时间后的转轴磨损　　单位：0.001毫米

转轴 i	磨损		差
	铜—铅 X_i	白色金属 Y_i	$d_i = X_i - Y_i$
1	88.90	38.10	50.80
2	50.80	33.02	17.78
3	119.38	114.30	5.08
4	71.12	63.50	7.62
5	165.10	114.30	50.80
6	55.88	43.18	12.70
7	63.50	45.72	17.78
8	147.32	83.82	63.50
9	106.68	58.42	48.26
总数	868.68	594.36	274.32

技术特性

统计项目	计算
样本大小： $n = 9$	
观测值的和： $\sum_i X_i = 868.68$ $\sum_i Y_i = 594.36$	
差的和： $\sum_i d_i = 274.32$	$\bar{d} = \frac{1}{9}(868.68 - 594.36) = 30.48$
差的平方和： $\sum_i d_i^2 = 12\,399.975\,2$	$S_d^2 = \frac{1}{8}\left[12\,399.975\,2 - \frac{(274.32)^2}{9}\right]$ $= 504.837\,7$
	$\hat{\sigma}_d = \sqrt{504.837\,7} = 22.468\,6$
	$\frac{t_{0.995}}{\sqrt{9}} = 1.118$
给定值： $d_0 = 0$	$A_2 = 1.118 \times 22.4686$ $= 25.119\,8$ $\doteq 25.12$
自由度： $\nu = 8$	
显著性水平： $\alpha = 0.01$	

结果：

总体均值 D 与给定值零的比较

双侧情形：

$$|\bar{d} - d_0| = 30.48 > 25.12$$

在显著性水平 1 % 下，拒绝两种金属轴瓦磨损率相等的这个假设

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

4 第Ⅱ类错误

当原假设正确时，拒绝此假设的概率至多等于显著性水平 α。当原假设正确时，拒绝此假设称为犯第Ⅰ类错误。因此，α限定了犯这类错误的风险。

另一方面，可能犯第Ⅱ类错误，即原假设不正确时接受此假设。当原假设不正确时，拒绝它的概率 $1-\beta$称为检验的功效。因此，犯第Ⅱ类错误的概率为 β。

当已知样本大小 n 和犯第Ⅰ类错误的概率时，犯第Ⅱ类错误的概率不仅依赖于差$d_i = X_i - Y_i$的总体均值D（对于D，可假定不同的备择假设），而且依赖于这些差的标准差σ_d。此标准差一般是未知的，当 n 小时，样本仅提供一个粗劣的估计。其结果使得，确定犯第Ⅱ类错误的概率的上限是不可能的。

下列各图，在假设H_0（$D \leqslant 0$）的单侧检验的情形，对于不同的 n 值以及显著性水平0.05和0.01，分别给出了检验功效 $1-\beta$和总体均值除以标准差 D/σ_d之间的关系。

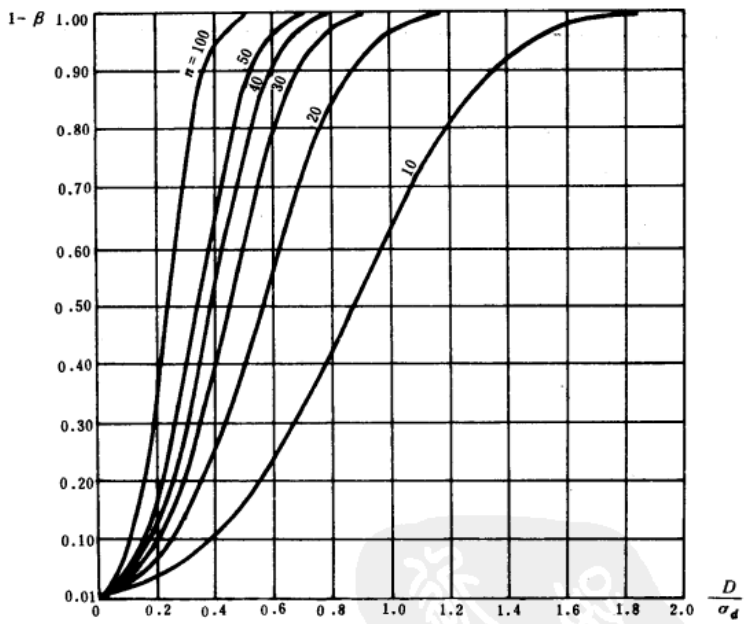


图 1　单样本 t 检验的功效（单侧）$\alpha = 0.01$

从图 1 和图 2 中可得出以下结论：

a. 检验功效是由差的总体均值与标准差之比、显著性水平 α 和样本大小 n 唯一确定的。

b. 功效函数是差的总体均值的严格（递）增函数。

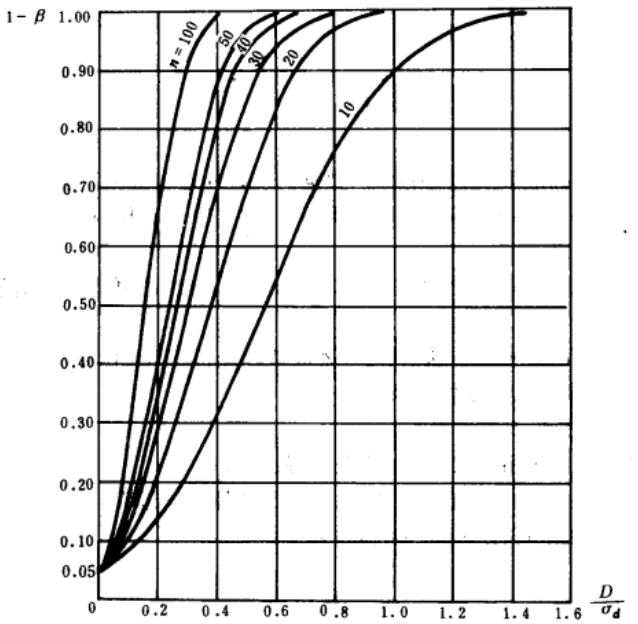


图 2　单样本 t 检验的功效（单侧）$\alpha = 0.05$

若$D > 0$，$\alpha \neq 0$和1，则功效函数仍是样本大小n和显著性水平α的严格（递）增函数。

c. 对于显著性水平0.05和样本大小n = 50，当差的真正均值超过差的标准差的一半（即$\frac{D}{\sigma_d} > 0.5$）时，功效至少为0.95。当 n = 20和$D/\sigma_d \geqslant 0.78$时，功效也至少为0.95。

附加说明：

本标准由电子工业部标准化研究所提出。

本标准由电子工业部标准化研究所、科学院系统科学研究所和哈尔滨工业大学共同起草。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

本标准等同采用国际标准 ISO 5479:1997《数据的统计处理和解释　偏离正态分布的检验》。本标准代替国家标准 GB/T 4882—1985。本标准与 GB/T 4882—1985 相比，在检验方法方面的不同之处有：

对图方法作了一些改进；

增加了利用几组独立样本的联合检验，它实际上是一种修改的夏皮洛—威尔克(Shapiro-Wilk)检验；

删去了无方向检验中的 D 检验方法，代之以爱泼斯—普利(Epps-Pulley)检验方法。

本标准的附录 A、附录 B 为提示的附录。

本标准于 1985 年 1 月 29 日首次发布。

本标准由全国统计方法应用标准化技术委员会提出并归口。

本标准由华东师范大学、中国标准研究中心、北京大学等单位起草。

本标准主要起草人：梁小筠、孙山泽、茆诗松、刘文。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是由各国标准化团体(ISO 成员团体)组成的世界性的联合会。制定国际标准的工作,通常由 ISO 的技术委员会完成,各成员团体若对某技术委员会的工作感兴趣,均有权参加该委员会。与 ISO 保持联系的各国际组织(官方的或非官方的)也可以参加有关工作。在电工技术标准化方面,ISO 与国际电工委员会(IEC)保持密切合作关系。

由技术委员会采纳的国际标准草案提交各成员团体投票表决,需取得至少 75%参加表决的成员团体的同意才能作为国际标准正式发布。

国际标准 ISO 5479 是由 ISO/TC69/SC6 统计方法应用技术委员会测试方法与结果分委员会制订的。

本国际标准的附录 A、附录 B 仅供参考。

ISO 引言

国际标准中推荐的许多统计方法。如 ISO 2854 中描述的那些方法,有一个基本的假定:在这些方法中涉及的随机变量具有独立的正态分布,分布的一个或两个参数可以是未知的。

这就引出了一个问题,为了能可靠地应用那些国际标准提供的方法,由样本代表的分布是否充分接近正态分布?

在任何情况下,这个问题都不能简单地用"是"或"否"来回答。因此,发展了大量的"正态性检验"方法,这些方法中的每一个方法对所考虑的分布的某一特征(如偏度、峰度)或多或少是灵敏的。

一般,使用的检验是对应于某种预先确定的风险设计的,此风险即如果正态性是真时被拒绝(第一类错误)。另一方面,当假设不真时,除非备择假设被明确地给定,原假设未被拒绝(第二类错误)的概率是不能确定的。然而明确给定备择假设通常是不可能的。因此,需要计算结果。对某一特殊的检验,如果样本量较小,这个风险会特别大。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

数据的统计处理和解释 正态性检验

GB/T 4882—2001
idt ISO 5479:1997

代替 GB/T 4882—1985

Statistical interpretation of data—Normality tests

1 范围

1.1 本标准在假定观测值相互独立时，对决定分布是否为正态的假设应否被拒绝的方法和检验，给出了一个导引。

1.2 当对观测值是否服从正态分布存在疑问时，使用偏离正态分布的检验是有用的，甚至是必须的。利用 t 检验检查一个随机观测样本的均值是否偏离给定的理论值，就是这种情况的一个例子。然而，在稳健方法(即观测值的真实的概率分布不是正态时，结论仅有轻微的变化)的情况下，偏离正态分布的检验并不是非常必要的。

1.3 涉及基于正态性假设的统计方法时，也并非严格地必须使用这样一个检验。观测值的正态分布可能是完全没有疑问的，可以是理论的(如物理的)原因构成了这个假设，也可以是根据先验信息接受了这个假设。

1.4 本标准中偏离正态分布的检验是针对非分组的原始数据，而不是分组数据。检验也不适用于截尾数据。

1.5 本标准中偏离正态分布的检验可以应用于观测值，也可以应用于它们的函数，如取对数、平方根等。

1.6 当样本容量小于 8 时，偏离正态分布的检验效果是非常差的。因此，本标准限制样本量至少为 8。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 3358.1—1993 统计学术语 第一部分 一般统计术语

3 定义与符号

3.1 定义

在 GB/T 3358.1 中的定义适用于本标准。

3.2 符号

a_k 夏皮洛—威尔克检验的系数

A 爱泼斯—普利检验的辅助量

b_k (即国际标准中的 b_2)样本峰度

b_s (即国际标准中的 $\sqrt{b_1}$)样本偏度

国家质量技术监督局 2001-03-05 批准　　2001-09-01 实施

B	爱泼斯—普利检验的辅助量
E	期望
G_j	利用几组独立样本的联合检验的辅助量
h	利用几组独立样本的联合检验的样本组数
H_0	零假设
H_1	备择假设
k	在按非降次序排列的样本内，观察值 x 的个数
m_j	样本 j 阶中心矩
n	样本量
p	与分布的 p 分位数相联系的概率
P	概率
P_k	与 $X_{(k)}$ 相联系的概率
S	夏皮洛—威尔克检验的辅助量
T	检验统计量
T_{EP}	爱泼斯—普利检验的检验统计量
u_p	标准正态分布的 p 分位数
v_j	利用几组独立样本的联合检验的辅助量
W	夏皮洛—威尔克检验的检验统计量
W_j	利用几组独立样本的联合检验的辅助量
x	X 的值
X	随机变量
$x_{(j)}$	在按非降次序排列的样本中，样本的第 j 个值
$x_{(k)}$	在按非降次序排列的样本中，样本的第 k 个值
$\bar{x}$	算术平均
α	显著性水平(犯第一类错误的概率)
β	犯第二类错误的概率
β_k	(即国际标准中的 β_2)总体的峰度
β_k-3	总体的峰度相对于正态分布而言的超出量
β_s	(即国际标准中的$\sqrt{\beta_1}$)总体的偏度
γ	利用几组独立样本的联合检验的辅助量
$\gamma_{(n)}$	利用几组独立样本的联合检验的系数
δ	利用几组独立样本的联合检验的辅助量
$\delta_{(n)}$	利用几组独立样本的联合检验的系数
ε	利用几组独立样本的联合检验的辅助量
$\varepsilon_{(n)}$	利用几组独立样本的联合检验的系数
μ	总体的期望
μ_2	总体的方差
μ_3	总体的 3 阶中心矩
μ_4	总体的 4 阶中心矩
σ	总体的标准差($=\sqrt{\mu_2}$)

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

4 总则

4.1 检验偏离正态分布有多种方法。在本标准中有图方法、矩检验、回归检验和特征函数检验。χ^2 拟合优度检验仅适用于分组数据，由于分组会损失信息，本标准不考虑这种检验。

4.2 如果没有关于样本的附加信息可以利用，则建议先做一张正态概率图。也就是在正态概率纸上画出观察值的累积分布函数，正态概率纸上的坐标轴系统使正态分布的累积分布函数呈一条直线。

在第 5 章中描述了这一方法。它让人们立即看到观测的分布是否接近正态分布。有了这种进一步的信息，可决定是进行一个有方向检验，还是进行回归检验或特征函数检验，或者不再检验。另外，这样的图示虽然不能作为一个严格的检验，但它提供的直观的信息，对于任何一种偏离正态分布的检验都是一种必要的补充。在拒绝零假设的情形，按这些信息的意义，常常可以看出恰当的备择假设的类型。

4.3 一个偏离正态分布的检验是对如下的零假设所作的检验：组成样本的 n 个独立观测值来自同一正态分布。检验包含计算一个称为检验统计量的观测值的函数 T，正态分布零假设拒绝与否，取决于 T 的值是否落在与正态分布对应的期望值附近的一个集合中。

4.4 检验的拒绝域是导致拒绝零假设的 T 值的一个集合。检验的显著性水平是一个概率，它是当零假设正确时，T 值落入拒绝域的概率。这个水平给出了错误地拒绝零假设（犯第一类错误）的概率。

拒绝域的边界（在双侧检验时，拒绝域的两侧边界）是检验统计量的临界值。

4.5 检验的功效是当零假设不真时，拒绝零假设的概率。功效高意味着错误地不拒绝零假设（犯第二类错误）的概率低。

应该强调，检验的功效（即正态分布零假设是错误时，零假设被拒绝的概率）会随观测数的增多而增大。例如，当使用某一个偏离正态分布的检验时，在大的样本下，检验出与正态分布有偏离是容易的，而同一检验在较少的观测值下可能检验不出偏离。

4.6 偏离正态分布的检验根据备择假设的不同可分为两种。当在备择假设中指定对正态分布偏离的形式时，检验称为有方向检验。当在备择假设中未指定对正态分布偏离的形式时，检验称为无方向检验。

在有方向的检验中，确定拒绝域应使检验的功效尽可能地大。在无方向的检验中，拒绝域包含检验统计量远离其在零假设下希望的值的那些值。

如果关于偏离正态分布的形式的假设已有设定，例如与正态分布具有不同的偏度或峰度，应该使用有方向检验，因为这样的检验的功效一般比无方向检验高。

4.7 注意：有方向检验基本上是单侧的。例如，在偏度的情形，它或是正偏或是负偏。然而，当几个备择假设联合考虑时，检验是多方向的，当非零偏度和不同于正态分布的峰度一起考虑时，就是这种情况。

4.8 表 8 至表 14 及图 9 允许检验在最常用的 α 水平，即 $\alpha=0.05$ 和 $\alpha=0.01$ 下执行。显著性水平必须在执行检验前给定。注意检验可能产生这样的结果，在 0.05 水平下拒绝零假设，而在 0.01 水平下不拒绝这同一个零假设。

4.9 在计算检验统计量时，必须至少保持 6 位有效数字。部分和、中间结果和辅助量的归整不应少于 6 位有效数字。

5 图方法

5.1 在正态概率纸上画出观测值的累积分布函数。这种概率纸，一个坐标轴（在本标准中为纵轴）的刻度是非线性的，它是按标准正态分布函数的值刻画的，对具体数据则标出其累积相对频率的值。另一个坐标轴刻度是线性的，顺序标出 X 的值。正态变量 X 的观测值的累积分布函数应近似一条直线。

有时这两个坐标轴被相互对调。另外，如果对变量 X 作了一个变换，线性刻度可以变成对数、平方、倒数或其他刻度。

图 1 给出了一张正态概率纸。在纵轴上累积相对频率的值是百分数，而横轴是线性刻度。

附录 A 提供了一张空白的正态概率纸。

如果在正态概率纸上所绘的点散布在一条直线附近，则它对样本来自正态分布提供了一个粗略的支持。而当点的散布对直线出现系统偏差时，这个图可提示一种可供考虑的分布类型。

这种方法的重要性在于它容易提供对正态分布偏离的类型的视觉信息。

如果图形显示数据是来自某种形状的分布（如图 5 或图 6 中所显示的累积分布函数图），数据的某种变换可能导致正态分布。

如果图形显示数据不是来自一个简单的单一分布，而是来自两个或多个单一子总体的混合（如图 7 显示的累积分布函数图），则建议先识别这些子总体，再分别分析每一个子总体。

必须注意，这样一张图从严格意义上来说并不是一个检验偏离正态分布的方法。在小样本场合，表示的曲线可能呈现为正态分布，但是，在大样本场合，一些不显眼的曲线也可能是非正态分布的显示。

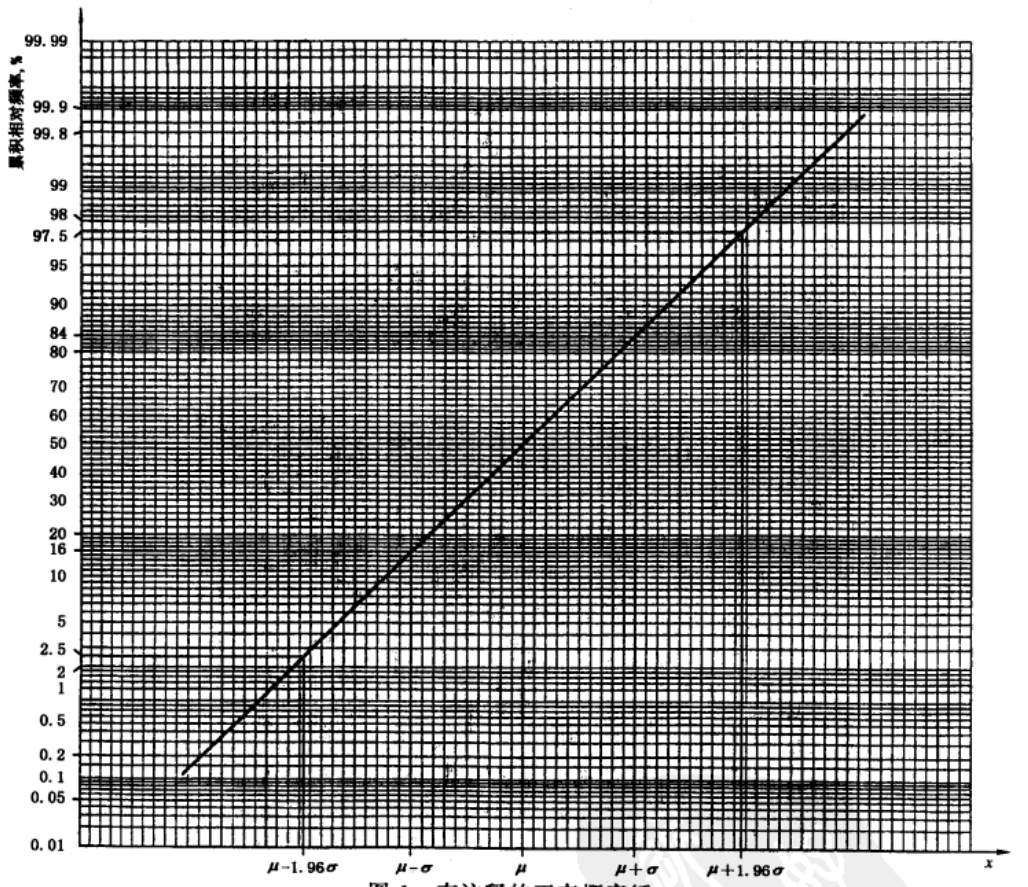


图 1　有注释的正态概率纸

5.2　图方法首先把观测值按非降次序排列成$(x_{(1)},x_{(2)},\cdots x_{(n)})$，然后在正态概率纸上对应 $x_{(k)}$ 画出

$$P_k = (k - 3/8)/(n + 1/4) \qquad \cdots\cdots(1)$$

注 1：等式(1)也可以用下面两个式子代替：

$$P_k = (k - 1/2)/n$$

和

$$P_k = k/(n + 1)$$

它们是对正态分布函数 F 在次序统计量的期望 $E(X_{(k)})$ 处的值 $F(E(X_{(k)}))$ 的较差的近似，所以不推荐使用。

5.3　在图 2 中给出了如何使用正态概率纸的一个例子。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

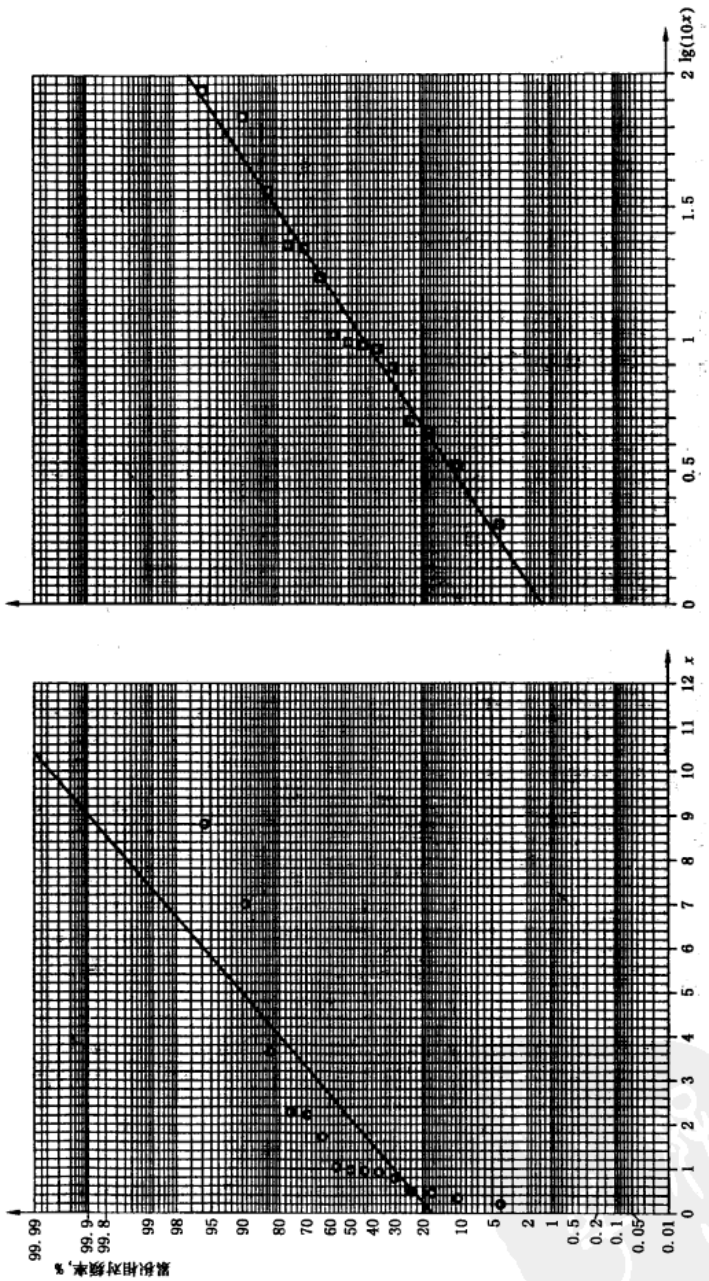


图 2 正态概率纸上一组观测值的图形

表 1 给出了按非降次序列出的 15 个独立的旋转弯曲疲劳试验的结果值 $x_{(k)}$。

表 1 15 个旋转弯曲疲劳试验的结果值 $x_{(k)}$ 和相应的 $\lg(10x_{(k)})$

k	$P=\frac{k-3/8}{n+1/4}$	$x_{(k)}$	$\lg(10x_{(k)})$
1	0.041	0.200	0.301
2	0.107	0.330	0.519
3	0.172	0.445	0.648
4	0.238	0.490	0.690
5	0.303	0.780	0.892
6	0.369	0.920	0.964
7	0.434	0.950	0.978
8	0.500	0.970	0.987
9	0.566	1.040	1.017
10	0.631	1.710	1.233
11	0.697	2.220	1.346
12	0.762	2.275	1.357
13	0.828	3.650	1.562
14	0.893	7.000	1.845
15	0.959	8.800	1.944

注 2：在表 1 及以后的例子中均省略观测值的单位，因为它们与这个标准中的检验方法无关。

第 k 个最小的 $x_{(k)}$ 和相联系的概率 $P_k=(k-3/8)/(n+1/4)$ 一起构成一系列点，它们画在图 2a)上。从这个图立即可以看出这些点不呈一直线。然而，如果用 $\lg(10x_{(k)})$ 代替 $x_{(k)}$，在新的图(图 2b))上标出这一系列点，这时可以接受这些点接近一条直线的看法。

所以观测值的对数值来自正态分布的假设似乎是适当的。

5.4 应该注意极端的观测值比中段的观测值有较大的离差，加之，累积相对频率的标度尺往极端的方向会变宽。所以，当累积分布的两端有个别值明显偏离由中段值确定的直线时，不能就认为这是偏离正态分布的标志。

样本量愈大，从图形获得的结论就愈可靠。

如果在观测值的累积分布函数的图形中，较大的值显著地落在由其他值确定的直线的下方，作 $y=\lg x$ 或 $y=\sqrt{x}$ 等变换会使图更符合一直线[参看图 2b)和图 5]。

在图 3 至图 7 中，上方图形所显示的累积分布函数，是与下方图形显示的密度函数相对应的。

如果观测值的累积分布函数的图如图 3 或图 4，对应的密度函数分别是峰度不足的(低峰态的)或峰度过度的(高峰态的)。

如果观测值的累积分布函数的图如图 5 或图 6，对应的密度函数分别是正偏的或负偏的。

图 7 显示了两个不同密度函数叠加的累积分布函数和密度函数。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

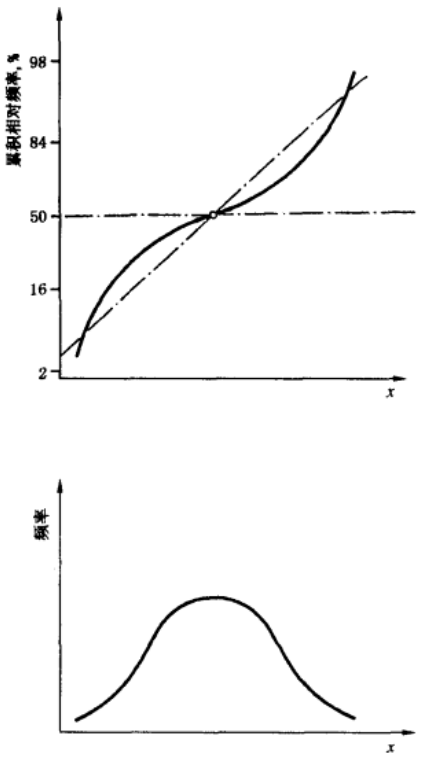


图 3 具有低峰度的密度函数

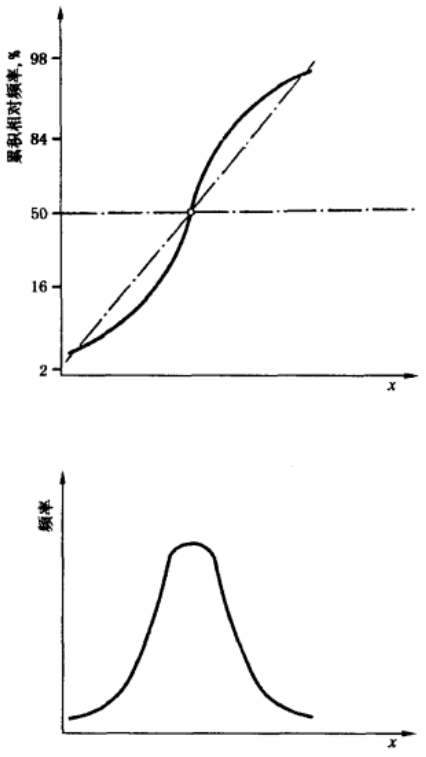


图 4 具有高峰度的密度函数

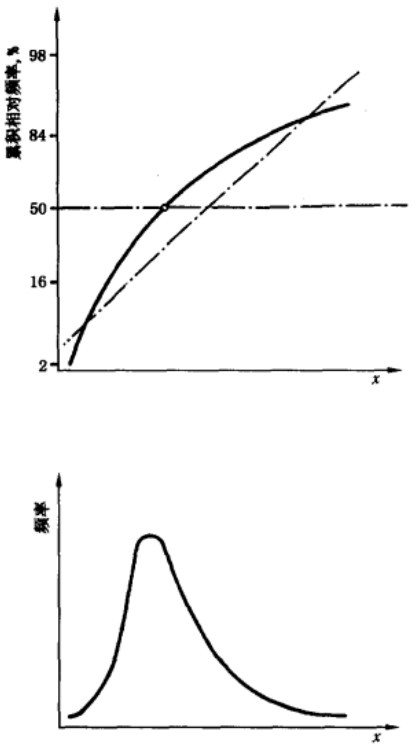


图 5　具有正偏度的密度函数

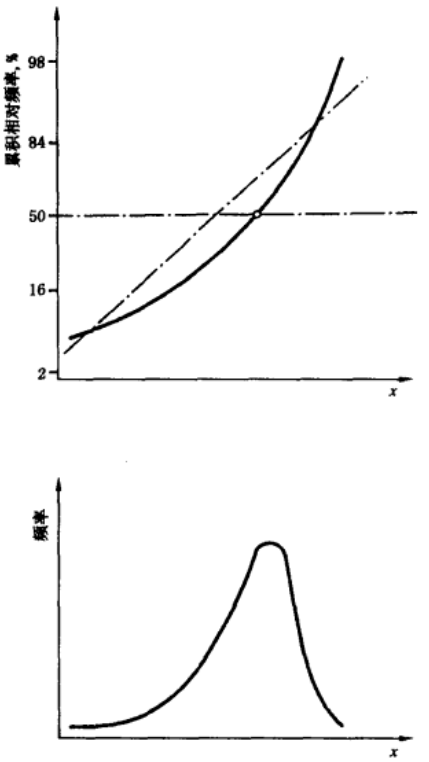


图 6　具有负偏度的密度函数

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

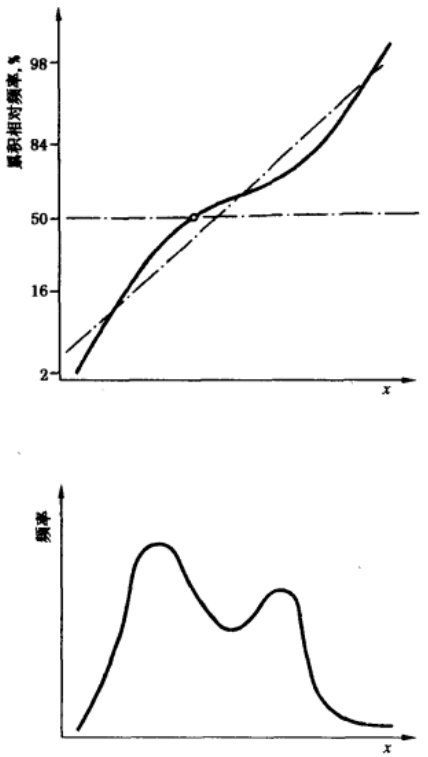


图 7　两个不同的密度函数的叠加

6　有方向检验

6.1　总则

6.1.1　这里考虑的有方向检验仅分别涉及观测值分布的偏度或峰度两个特征。这些检验基于下列事实：均值为 $\mu=E(X)$的正态随机变量 X 的三阶中心矩为

$$\mu_3 = E(X-\mu)^3 = 0 \qquad \cdots\cdots(2)$$

标准化的三阶中心矩为

$$\beta_s = E\left[\left(\frac{X-\mu}{\sigma}\right)^3\right] = \frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}} = \frac{\mu_3}{\sigma^3} = 0 \qquad \cdots\cdots(3)$$

标准化的四阶中心矩为

$$\beta_k = \frac{\mu_4}{\mu_2^2} = 3 \qquad \cdots\cdots(4)$$

这里

$$\mu_2 = E[(X-\mu)^2] \qquad \cdots\cdots(5)$$

$$\mu_4 = E[(X-\mu)^4] \qquad \cdots\cdots(6)$$

β_s 是总体的偏度，可以大于、等于或小于 0。

β_k 是总体的峰度，它的值总是正的。

β_k-3 是总体的峰度相对于正态分布而言的超出量。

注 3：不等式 $\beta_k \geqslant \beta_s^2+1$ 总是成立。

6.1.2　在偏度检验中，备择假设有下列两种：

正偏度(参看图 5)

$$H_1:\mu_3>0 \quad 或等价地 \quad \beta_s>0$$

或负偏度(参看图 6)

$$H_1:\mu_3<0 \quad 或等价地 \quad \beta_s<0$$

总之,一个具有正偏度的分布在变量的高值处比低值处有较大的偏离中心趋势,负偏度则相反。

6.1.3 在峰度检验中,备择假设有下列两种:

峰度过度(高峰密度函数),(参看图 4)

$$H_1:\beta_k>3$$

或峰度不足(低峰密度函数),(参看图 3)

$$H_1:\beta_k<3$$

与正态分布相比,峰度过度的分布的变量,其取值更多集中在平均值附近和两侧极端处,峰度不足的情形则相反。

6.1.4 仅当有关于真实分布与正态分布可能差别的方式的特定信息时,使用有方向检验才是正当的。这样的信息可能来自数据的物理特征或者可能影响数据产生过程的各类干扰。例如,变量是非负的,其均值与标准差相比更接近于零,可能是有正偏度的一种物理原因。类似地,数据产生过程中受到干扰,使它与相同均值不同方差的正态分布混合时,则会得到一个 $\beta_2>3$ 的非正态分布。

6.1.5 在任何情形,有方向检验的选择应该基于对观测值的特征或产生它们的过程的一般考虑,而不是基于观测值分布的特殊形式。对后一种情形,只有无方向检验的结果才能被认为是客观的。

6.1.6 如果用 $x_1,x_2,\cdots,x_n$ 表示一列观测值,则

$$\bar{x}=\frac{1}{n}\sum_i x_i \qquad \cdots\cdots(7)$$

$$m_j=\frac{1}{n}\sum_i (x_i-\bar{x})^j \text{ 其中 } j=2,3,4 \qquad \cdots\cdots(8)$$

偏度和峰度检验统计量分别为

$$b_s=\frac{m_3}{m_2^{3/2}} \qquad \cdots\cdots(9)$$

和

$$b_k=\frac{m_4}{m_2^2} \qquad \cdots\cdots(10)$$

6.2 使用 b_s 的偏度有方向检验

该检验适用于 $n\geqslant 8$。然而,由于实际的原因,表 8 限制为 $n\leqslant 5\,000$。

如果备择假设是正偏度,仅当 $m_3>0$ 时需要执行检验;反之,如果备择假设是负偏度,仅当 $m_3<0$ 时需要执行检验。

在上述两种偏斜的情形,如果统计量 $|b_s|$ 超过它的 p 分位数,则在显著性水平 α 下拒绝零假设,这里 $p=1-\alpha$。

表 8 对 $\alpha=0.05$ 和 $\alpha=0.01$ 列出了检验统计量 $|b_s|$ 的 p 分位数,$p=1-\alpha$。其中样本量 $n=8(1)10,12,15(5)50(10)100(25)200(50)1\,000(200)2\,000(500)5\,000$。

例 1

表 2 木材片的高度

1.25	1.60	2.05	2.20	2.60	2.80	3.10	3.45	4.00	4.20
1.35	1.75	2.10	2.25	2.60	2.95	3.15	3.50	4.00	4.45
1.40	1.75	2.15	2.35	2.70	2.95	3.15	3.50	4.05	4.50
1.50	1.85	2.15	2.40	2.75	3.00	3.20	3.80	4.05	4.70
1.55	1.95	2.15	2.55	2.75	3.05	3.30	3.90	4.10	5.10
注:该数据列为 50 个观察值的非降排列。									

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

使用 b_1 的偏度有方向检验的一个例子如下：表 2 给出了 50 个木材片高度的独立测量值，这些木材片是准备用作电报极的，木材片的高度基本上是接近于零的非负值，由于这一特征，可以假定为正偏度，因此，有必要执行适当的有方向检验。备择假设为

$$H_1:\beta_1 > 0$$

从表 2 列出的观测值，计算下列值：

$$\bar{x} = (1.25 + 1.35 + \cdots + 5.10)/50 = 2.873$$

$$m_2 = [(1.25 - 2.873)^2 + (1.35 - 2.873)^2 + \cdots + (5.10 - 2.873)^2]/50 = 0.937\ 921$$

$$m_3 = [(1.25 - 2.873)^3 + (1.35 - 2.873)^3 + \cdots + (5.10 - 2.873)^3]/50 = 0.254\ 559$$

因此

$$b_1 = \frac{m_3}{m_2^{3/2}} = 0.280$$

对于显著性水平 $\alpha=0.05$，即 $p=1-\alpha=0.95$ 和 $n=50$，检验统计量的临界值为 0.53(见表 8)。由于计算得到的 $|b_1|$ 不大于临界值；因此在该显著性水平下不拒绝正态分布的零假设。

6.3 使用 b_k 的峰度有方向检验

该检验适用于 $n \geqslant 8$，由于实际的原因，表 9 限于 $n \leqslant 5\ 000$。

在峰度过度的检验中，备择假设为

$$H_1:\beta_k > 3$$

在预先确定的显著性水平如 $\alpha=0.05$ 或 0.01 下，如果计算所得的值 b_k 超过样本量 n 对应的检验统计量的 p 分位数，则拒绝零假设，这里 $p=1-\alpha=0.95$ 或 $p=1-\alpha=0.99$。

在峰度不足的检验中，备择假设为

$$H_1:\beta_k < 3$$

在预先确定的显著性水平如 $\alpha=0.05$ 或 0.01 下，如果计算所得的值 b_k 小于样本量 n 对应的检验统计量的 p 分位数，则拒绝零假设，这里 $p=\alpha=0.05$ 或 $p=\alpha=0.01$。

表 9 对 $p=0.01$、0.05、0.95 和 0.99 和样本量 n 列出了检验统计量 b_k 的临界值，其中样本量 $n=8$(1)10,12,15(5)50(25)150(50)1 000(200)2 000(500)5 000。

例 2

使用 b_k 的峰度有方向检验的一个例子如下。表 3 列出了 50 个独立的测量值，它们中的一些被怀疑受到测量设备的一个缺陷的影响，这一缺陷会使这些测量值的分散程度产生变化。

由上述提到的问题，对测量值的分布可以假定 $\beta_k>3$，运用相应的有方向检验，备择假设为

$$H_1:\beta_k > 3$$

表 3 受测量的散布波动影响而引起怀疑的 50 个观测值序列

9.5	4.4	5.1	3.1	5.7	7.4	16.6	12.9	12.9	12.9
14.4	4.5	5.8	12.9	10.8	6.9	20.9	26.6	13.3	16.3
10.2	8.5	9.2	11.9	22.5	7.9	21.5	7.5	8.5	15.6
4.2	9.9	12.9	11.4	5.5	3.6	9.1	5.4	3.3	11.4
17.1	7.7	6.3	5.9	8.6	7.3	11.9	32.0	1.4	6.0

由表 3 列出的观测值，计算下列值：

$$\bar{x} = (9.5 + 14.4 + \cdots + 6.0)/50 = 10.542$$

$$m_2 = [(9.5 - 10.542)^2 + (14.4 - 10.542)^2 + \cdots + (6.0 - 10.542)^2]/50 = 37.996\ 4$$

$$m_4 = [(9.5 - 10.542)^4 + (14.4 - 10.542)^4 + \cdots + (6.0 - 10.542)^4]/50 = 7\ 098.04$$

因此

$$b_k = \frac{m_4}{m_2^2} = 4.916$$

对显著性水平 $\alpha=0.05$，即 $p=1-\alpha=0.95$ 和样本量 $n=50$，检验统计量的临界值为 3.99(见表 9)。由于计算所得的值 $b_k=4.916$ 大于临界值，因此在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下拒绝零假设而选择备择假设。这意味着这些观测值的分布受到干扰，显示出过度的峰度。

另外，在显著性水平 $\alpha=0.01$ 下的临界值为 4.88，在这一水平下同样拒绝零假设。由此，实际的干扰的存在似乎更为可能。

7 利用 b_1 和 b_k 的联合检验(多方向检验)

该检验适用于样本容量 $20\leqslant n\leqslant 1\ 000$。

7.1 在这种情形备择假设是这样一个分布，它的偏度不是零或者(也可同时)它的峰度不同于正态分布的峰度，而两种偏离的方向未具体指明：

$$H_1:\beta_1\neq 0 \text{ 和 / 或 } \beta_k\neq 3$$

而不能区分出是下列哪个组合

$$\beta_1\neq 0 \text{ 而 } \beta_k=3$$

或

$$\beta_1=0 \text{ 而 } \beta_k\neq 3$$

或

$$\beta_1\neq 0 \text{ 而 } \beta_k\neq 3。$$

由于它企图揭示非零偏度($\beta_1\neq 0$)和/或峰度 $\beta_k\neq 3$ 的某种组合，这个检验是多方向的。

注意，由于统计量的选择，联合检验在严格的意义上，不能被认为是一个无方向的检验。作为有方向检验，只在依据观测值的特征或产生观测值的过程的特征作出考虑的基础上，其使用才是合理的。

7.2 检验的统计量由式(9)、(10)(在 6.1.6 中)确定的一对 $|b_1|$ 与 b_k 构成。在正态性零假设下，在 $|b_1|$ 和 b_k 的坐标轴系统中围绕点(0,3)可以画出一个区域，点($|b_1|$,b_k)落在这一区域内的概率为 p。这些区域的轮廓线在图 9a)($p=0.95$)和图 9b)($p=0.99$)中给出，其中样本量 $n=20(5)65(10)85,100,120,150(50)300,500,1\ 000$。在显著性水平 $\alpha=1-p$ 上，检验的拒绝域由对应的样本量 n 确定的轮廓线外部的点构成。

例 3

对例 2 的数据使用 b_1 与 b_k 的联合检验。

从表 3 列出的观测值，再计算：

$$m_3=[(9.5-10.542)^3+(14.4-10.542)^3+\cdots+(6.0-10.542)^3]/50=308.106$$

因此

$$b_1=\frac{m_3}{m_2^{3/2}}=1.315$$

点($|b_1|=1.315$,$b_k=4.916$)远远地落在显著性水平 $\alpha=0.01$ 的图 9b)中样本量 $n=50$ 对应的曲线的外面，因此，在这一显著性水平下拒绝正态分布的零假设而选择备择假设。这意味着该测量值的分布被认为不是一个正态分布。

8 无方向检验

8.1 总则

8.1.1 当不存在关于正态分布偏离的形式的实质性的信息时，推荐使用无方向检验。

8.1.2 本标准给出了两个无方向检验：夏皮洛—威尔克(Shapiro-Wilk)检验和爱泼斯—普利(Epps-Pulley)检验。在两者之间选择的余地很小。一个经验的规则是：当以往的资料提示备择假设为一个近似对称的低峰分布(如 $\beta_1<1/2$ 和 $\beta_k<3$)或非对称分布(如 $|\beta_1|>1/2$)时选用夏皮洛—威尔克检验，否则选择爱泼斯—普利检验。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

8.2 夏皮洛—威尔克(Shapiro-Wilk)检验

这个检验当 $8 \leqslant n \leqslant 50$ 时可以利用。小样本($n<8$)对偏离正态分布的检验不太有效。

夏皮洛—威尔克检验是基于次序统计量对它们期望值的回归,它是一个完全样本的方差分析形式的检验。检验统计量为样本次序统计量线性组合的平方与通常的方差估计量的比值。

这个检验是建立在次序观测值的基础上。如 5.3 中那样,将 n 个独立观测值按非降次序记为 $x_{(1)}$, $x_{(2)}$,…$x_{(n)}$,然后计算 S:

$$S = \Sigma a_k [x_{(n+1-k)} - x_{(k)}] \qquad \cdots\cdots (11)$$

这里下标 k 的取值根据 n 的奇偶性分别取 1,2,…,$n/2$(n 为偶数)或 12,…,$(n-1)/2$(n 为奇数),系数 a_k 在样本容量为 n 时有特定的值。表 10 列出了 a_k 的值,检验统计量

$$W = \frac{S^2}{nm_2} \qquad \cdots\cdots (12)$$

这里

$$nm_2 = \Sigma (x_i - \bar{x})^2$$

如果有一些观测值相等,排序的数列是按原数列中出现的次数将相等的观测值重复列出。

在显著性水平 $\alpha = p$ 下,如果统计量 W 的值小于其 p 分位数($p=\alpha$),则拒绝零假设。表 11 给出了检验统计量 W 在 $p=\alpha=0.01$ 和 $p=\alpha=0.05$ 时的 p 分位数。

例 4

下面是使用夏皮洛—威尔克检验的一个例子。表 4 列出了某气象站收集的 44 个独立的年降雨量,已排序。

为便于计算,值 $x_{(k)}$,$x_{(n+1-k)}$和 $x_{(n+1-k)}-x_{(k)}$安排在同一行,从表 4 计算出下列值:

$$\bar{x} = \Sigma x_{(k)}/44 = 34\ 545/44 = 785.114$$

$$nm_2 = \Sigma (x_{(k)} - \bar{x})^2 = 630\ 872$$

系数 a_k 从表 10 中 $n=44$ 处查出,结合表 4 得

$$S = \Sigma a_k [x_{(n+1-k)} - x_{(k)}] = 0.387\ 2 \times 554 + 0.266\ 7 \times 500 + \cdots + 0.004\ 2 \times 9$$
$$= 787.263$$

因此

$$W = \frac{S^2}{nm_2} = \frac{787.262\ 7^2}{630\ 872.43} = 0.982$$

表 11 给出 $n=44$ 且 $p=\alpha=0.05$ 时的 p 分位数为 0.944,由于计算得到的 W 值大于该值,所以在显著性水平 $\alpha=0.05$ 上不拒绝零假设。

表 4 某一气象站收集的年降雨量

k	$x_{(k)}$	$x_{(n+1-k)}$	$x_{(n+1-k)}-x_{(k)}$	$a_{(k)}$
1	520	1 074	554	0.387 2
2	556	1 056	500	0.266 7
3	561	963	402	0.232 3
4	616	952	336	0.207 2
5	635	926	291	0.186 8
6	669	922	253	0.169 5
7	686	904	218	0.154 2
8	692	900	208	0.140 5
9	704	889	185	0.127 8
10	707	879	172	0.116 0

表 4(完)

k	$x_{(k)}$	$x_{(n+1-k)}$	$x_{(n+1-k)}-x_{(k)}$	$a_{(k)}$
11	711	873	162	0.104 9
12	713	862	149	0.094 3
13	714	851	137	0.084 2
14	719	837	118	0.074 5
15	727	834	107	0.065 1
16	735	826	91	0.056 0
17	740	822	82	0.047 1
18	744	821	77	0.038 3
19	745	794	49	0.029 6
20	750	791	41	0.021 1
21	776	786	10	0.012 6
22	777	786	9	0.004 2

注：已排序的 44 个观测值及相应的 $a_{(k)}$ 值。

8.3 爱泼斯—普利(Epps-Pulley)检验

爱泼斯—普利检验的参考文献见[2]至[5]。这个检验适用于 $n\geqslant 8$。小样本($n<8$)对偏离正态分布的检验不太有效。

爱泼斯—普利检验是一个无方向检验，它对多种备择假设有较高的功效。这个检验利用样本的特征函数与正态分布的特征函数的差的模的平方产生的一个加权积分。

由 n 个观察值 $x_j(j=1,2,\cdots,n)$，可计算下列量

$$\bar{x}=\frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}x_j \qquad \cdots\cdots(13)$$

和

$$m_2=\frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}(x_j-\bar{x})^2 \qquad \cdots\cdots(14)$$

检验统计量为

$$T_{EP}=1+\frac{n}{\sqrt{3}}+\frac{2}{n}\sum_{k=2}^{n}\sum_{j=1}^{k-1}\exp\left\{\frac{-(x_j-x_k)^2}{2m_2}\right\}-\sqrt{2}\sum_{j=1}^{n}\exp\left\{\frac{-(x_j-\bar{x})^2}{4m_2}\right\} \qquad \cdots(15)$$

观测值的次序是随意的(不一定是非降的)，但应特别注意在整个计算中选定的次序必须保持不变。图 8 给出了计算检验统计量 T_{EP} 的程序流程图。

如果计算出的检验统计量 T_{EP} 的值大于给定显著性水平 α 和样本量 n 确定的 p 分位数，则拒绝零假设。表 12 给出了 $p=1-\alpha=0.90$、0.95、0.975 和 0.99 时检验统计量 T_{EP} 的 p 分位数。

注：由于 $n=200$ 时统计量 T_{EP} 的分位数已经非常接近 $n=\infty$ 时的分位数，当 $n>200$ 时，统计量 T_{EP} 的分位数可以用 $n=200$ 时的分位数代替。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

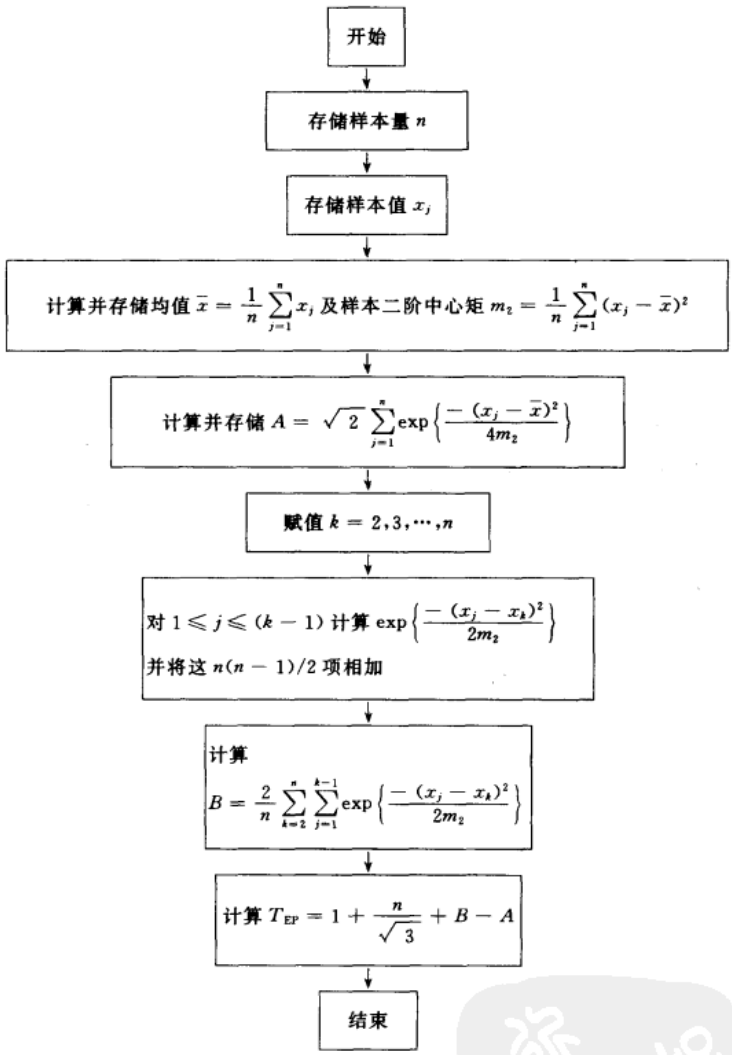


图 8　爱泼斯—普利检验中计算检验统计量的流程图

例 5

使用爱泼斯—普利检验的一个例子如下。表 5 列出了某种人造丝纱线的断裂强度的 25 个值，它们是在标准环境下采用适当单位得到的测量值。另外给出了变换后的值 $z_j=\lg(204-x_j)$，在正态概率纸上这些值似乎散布在一条直线附近。

表 5　人造丝纱线的断裂强度

测量值 x_j	变换值 z_j	测量值 x_j	变换值 z_j
147	1.756	99	2.021
186	1.255	156	1.681
141	1.799	176	1.447
183	1.322	160	1.643
190	1.146	174	1.477
123	1.908	153	1.708
155	1.690	162	1.623
164	1.602	167	1.568
183	1.322	179	1.398
150	1.732	78	2.100
134	1.845	173	1.491
170	1.531	168	1.556
144	1.778		

从表 5 利用计算流程图和简短的计算程序，得

$$T_{EP(z)} = 0.612$$

在表 12 中通过插值得 $n=25$、$p=1-\alpha=0.99$ 时的 p 分位数等于 0.567。计算得到的 $T_{EP(z)}$ 大于该临界值。因此在显著性水平 0.01 下拒绝关于诸 x_j 的零假设。

进而从表 5 用同样的计算程序算出

$$T_{EP(z)} = 0.006$$

这个值小于表 12 中对 $n=25$ 经插值得到的临界值，因此，对这些 z_j 值不拒绝零假设。

这个例子说明了一个已经熟知的事实，即人造丝纱线的断裂强度服从对数正态分布。

例 6

以下的例子详细说明了如何按式(15)计算检验统计量 T_{EP}。

表 6 的第 2 列给出了 $n=10$ 个 x_j 的值，对它们要进行爱泼斯—普利检验。根据式(13)与式(14)，算得 $\bar{x}=10.4$，$m_2=11.858\,0$。式(15)的第三项中的两重和是 $(n-1)$ 个子和的一个有限和，其第一个有一项，最后一个有 $(n-1)$ 项。

对于第一个子和，固定的下标是 $k=2$，这个和的仅有的一项是

$$\exp\left\{\frac{-(x_1-x_2)^2}{2m_2}\right\},$$

它是取 $j=1$ 得出的。第二个子和，固定的下标是 $k=3$，这个和有两项

$$\exp\left\{\frac{-(x_1-x_3)^2}{2m_2}\right\} 与 \exp\left\{\frac{-(x_2-x_3)^2}{2m_2}\right\},$$

它们是取 $j=1$ 和 $j=2$ 得出的。最后一个子和，固定下标是 $k=10$，这个和的九项分别为

$$\exp\left\{\frac{-(x_1-x_{10})^2}{2m_2}\right\},\cdots,\exp\left\{\frac{-(x_9-x_{10})^2}{2m_2}\right\} \quad j=1,2,3,\cdots,9$$

它们是取 $j=1,2,3,\cdots,9$ 得出的。

这 $n-1=9$ 个子和的各项列在表 6 的第 3 至第 11 列。第 12 列给出的是式(15)的第 4 项中和号下

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

的 $n=10$ 项。

表 6 检验统计量 T_{EP} 的计算

j	x_j	$\exp\left\{\frac{-(x_j-x_k)^2}{2m_2}\right\}$									$\exp\left\{\frac{-(x_j-\bar{x})^2}{4m_2}\right\}$
		$k=2$ $j=1$	$k=3$ $j=1,2$	$k=4$ $j=1\cdots3$	$k=5$ $j=1\cdots4$	$k=6$ $j=1\cdots5$	$k=7$ $j=1\cdots6$	$k=8$ $j=1\cdots7$	$k=9$ $j=1\cdots8$	$k=10$ $j=1\cdots9$	$j=1\cdots10$
1	4.9	0.999 6	0.897 7	0.219 2	0.208 3	0.168 4	0.076 9	0.058 7	0.030 4	0.020 5	0.528 5
2	5.0	—	0.909 5	0.230 4	0.219 2	0.177 8	0.082 1	0.062 9	0.032 9	0.022 2	0.540 7
3	6.5	—	—	0.442 1	0.425 8	0.363 3	0.197 7	0.159 3	0.093 3	0.067 3	0.725 7
4	10.9	—	—	—	0.999 6	0.989 5	0.872 3	0.815 4	0.666 8	0.579 0	0.994 7
5	11.0	—	—	—	—	0.993 3	0.885 3	0.830 3	0.684 2	0.596 6	0.992 4
6	11.4	—	—	—	—	—	0.932 1	0.885 3	0.752 0	0.666 8	0.979 1
7	12.7	—	—	—	—	—	—	0.993 3	0.931 2	0.872 3	0.894 5
8	13.1	—	—	—	—	—	—	—	0.966 4	0.920 7	0.857 5
9	14.0	—	—	—	—	—	—	—	—	0.989 5	0.760 9
10	14.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.701 6
和	104.0	0.999 6	1.807 2	0.891 6	1.852 8	2.692 3	3.045 5	3.805 2	4.157 3	4.735 0	7.975 7
总和		23.986 5									

对表 6 的后 10 列计算各列的总和，记在各列的底部。式(15)的第 3 项中和号下的全部 45 项加出整个总数

$$\sum_{k=2}^{10}\sum_{j=1}^{k-1}\exp\left\{\frac{-(x_j-x_k)^2}{2m_2}\right\}=23.986\ 5$$

最后，式(15)计算为

$$T_{EP}=1+\frac{10}{\sqrt{3}}+\left(\frac{2}{10}\times 23.986\ 5\right)-(\sqrt{2}\times 7.975\ 7)=0.291\ 4$$

$n=10$ 时从表 12 中可得 $p=1-\alpha=0.95$ 的 p 分位数等于 0.357。计算所得的 $T_{EP}=0.291\ 4$ 没有大于该临界值。因此此例中在显著性水平 0.05 下不拒绝零假设。

9 使用几组独立样本的联合检验

这个检验适用于几组样本，而每组样本的样本量 n 相同且 $n\geqslant 8$。由于实际的原因，表 13 限于 $n\leqslant 50$。基本假定是这些独立样本是从同一个总体中抽取的。

在许多情形，检验对正态分布的偏离必须使用几组独立样本，因为每一组单独的样本都太小，以致即便要检出对正态分布的显著偏离都不可能了。这种情形，一种修正的夏皮洛—威尔克检验可以利用。

从同一总体中陆续抽出样本量为 n 的 h 组样本。根据式(12)计算值 $W_j(j=1,2,\cdots h)$。为进行联合检验可按下列关系式计算相应的 G_j 值：

$$G_j=\gamma(n)+\delta(n)v_j \qquad \cdots\cdots(16)$$

这里

$$v_j=\ln\left\{\frac{W_j-\varepsilon(n)}{1-W_j}\right\} \qquad \cdots\cdots(17)$$

从 W_j 转换到变量 G_j 的系数 $\gamma(n)$、$\delta(n)$ 和 $\varepsilon(n)$ 可以从表 13 中找到。

当总体分布为正态时，变量 G_j 近似服从标准正态分布。变量 G_j 的均值为

$$\bar{G}=\frac{1}{h}\sum_{j=1}^{h}G_j \qquad \cdots\cdots(18)$$

检验统计量为 $\sqrt{h}\times\overline{G}$。

在显著性水平 α 下，如果

$$\sqrt{h}\times\overline{G}<-u_{1-\alpha} \qquad \cdots\cdots(19)$$

则拒绝零假设。这里 $u_p=u_{1-\alpha}$ 是标准正态分布的 p 分位数。

例 7

以下是使用几组独立样本进行联合检验的例子。从同一总体中抽取了 $h=22$ 组随机样本，每组样本的容量 $n=20$。测量了这 20 个对象的一个特征 X。推测这个特征不是正态分布。由式(12)计算每一组样本对应的值 $W_j(j=1,2,\cdots h)$。表 7 中列出了这 22 个 W_j 的值。从表 13 可得以下系数：

$$\gamma(20)=-5.153,\delta(20)=1.802,\varepsilon(20)=0.235\ 9$$

根据式(16)与式(17)用这些数值可以计算出对应的 22 个 G_j 的值，在表 7 中列出。

由表 11 查出在显著性水平 $\alpha=0.01$，$n=20$ 时 W 统计量的临界值为 0.868。从表 14 可得到显著性水平 $\alpha=0.01$ 时 $\sqrt{h}\times\overline{G}$ 的临界值为

$$-u_{1-\alpha}=-u_{0.99}=-2.326$$

如果单独处理这 22 组样本中的一组，在显著性水平 $\alpha=0.01$ 下没有一组样本能揭示出对正态分布的偏离，因为没有一个 W_j 小于临界值 0.868，而且也没有一个 G_j 值小于临界值 −2.326。然而把全部 22 组样本放在一起联合评价，得到

$$\overline{G}=-17.902/22=-0.814$$

$$\sqrt{h}\times\overline{G}=-3.82$$

在显著性水平 $\alpha=0.01$ 下将该值与临界值 $-u_p=-2.326$ 比较。由于计算所得的 −3.82 远远小于该临界值，所以在显著性水平 $\alpha=0.01$ 下拒绝零假设。

表 7　从同一总体得到的容量为 $n=20$ 的 22 组样本的 W_j 与 G_j 的值

样本序号	W_j	G_j
1	0.954 3	−0.189
2	0.964 5	+0.292
3	0.914 8	−1.413
4	0.886 4	−2.008
5	0.957 3	−0.059
6	0.915 8	−1.389
7	0.946 2	−0.503
8	0.927 7	−1.083
9	0.963 9	+0.260
10	0.936 3	−0.833
11	0.906 7	−1.598
12	0.921 8	−1.240
13	0.955 1	−0.155
14	0.933 8	−0.909
15	0.958 4	−0.009

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 7(完)

样本序号	W_i	G_i
16	0.908 8	−1.552
17	0.902 8	−1.683
18	0.894 7	−1.849
19	0.948 8	−0.407
20	0.944 5	−0.563
21	0.947 1	−0.470
22	0.945 1	−0.542
和		−17.902

10 统计用表

表 8 偏度检验,b_1($|b_1|$的 p-分位数,$p=1-\alpha=0.95$ 和 0.99)

n	p		n	p	
	0.95	0.99		0.95	0.99
8	0.99	1.42	400	0.20	0.28
9	0.97	1.41	450	0.19	0.27
10	0.95	1.39	500	0.18	0.26
12	0.91	1.34	550	0.17	0.24
15	0.85	1.26	600	0.16	0.23
20	0.77	1.15	650	0.16	0.22
25	0.71	1.06	700	0.15	0.22
30	0.66	0.98	750	0.15	0.21
35	0.62	0.92	800	0.14	0.20
40	0.59	0.87	850	0.14	0.20
45	0.56	0.82	900	0.13	0.19
50	0.53	0.79	950	0.13	0.18
60	0.49	0.72	1 000	0.13	0.18
70	0.46	0.67	1 200	0.12	0.16
80	0.43	0.63	1 400	0.11	0.15
90	0.41	0.60	1 600	0.10	0.14
100	0.39	0.57	1 800	0.10	0.13
125	0.35	0.51	2 000	0.09	0.13
150	0.32	0.46	2 500	0.08	0.11
175	0.30	0.43	3 000	0.07	0.10
200	0.28	0.40	3 500	0.07	0.10
250	0.25	0.36	4 000	0.06	0.09
300	0.23	0.33	4 500	0.06	0.08
350	0.21	0.30	5 000	0.06	0.08

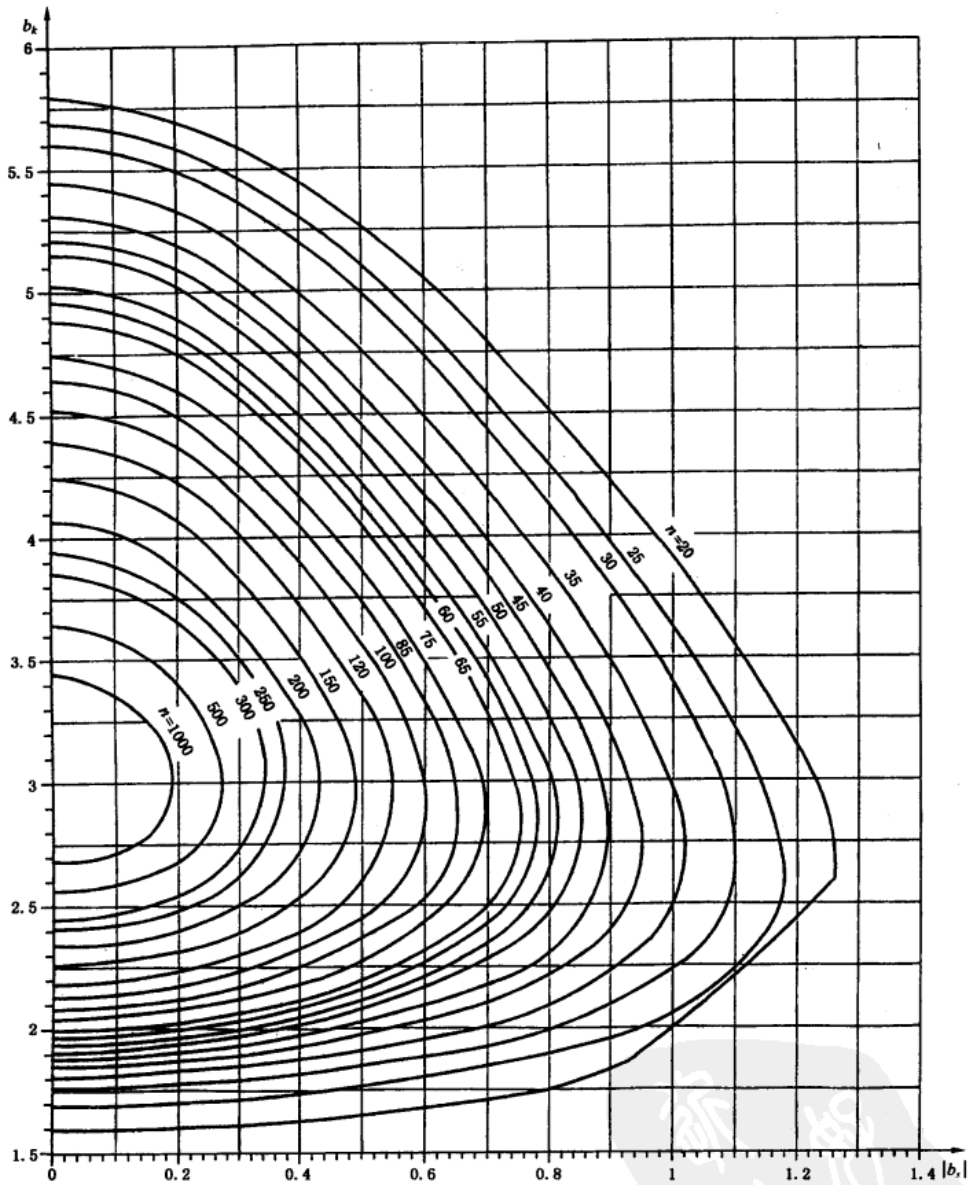
注:选自参考文献[6]和[7]。

表 9　峰度检验，b_k（b_k 的 p-分位数，$p=\alpha=0.01$ 和 0.05 及 $p=1-\alpha=0.95$ 和 0.99）

n	p		p	
	0.01	0.05	0.95	0.99
8	1.31	1.46	3.70	4.53
9	1.35	1.53	3.86	4.82
10	1.39	1.56	3.95	5.00
12	1.46	1.64	4.05	5.20
15	1.55	1.72	4.13	5.30
20	1.65	1.82	4.17	5.36
25	1.72	1.91	4.16	5.30
30	1.79	1.98	4.11	5.21
35	1.84	2.03	4.10	5.13
40	1.89	2.07	4.06	5.04
45	1.93	2.11	4.00	4.94
50	1.95	2.15	3.99	4.88
75	2.08	2.27	3.87	4.59
100	2.18	2.35	3.77	4.39
125	2.24	2.40	3.71	4.24
150	2.29	2.45	3.65	4.13
200	2.37	2.51	3.57	3.98
250	2.42	2.55	3.52	3.87
300	2.46	2.59	3.47	3.79
350	2.50	2.62	3.44	3.72
400	2.52	2.64	3.41	3.67
450	2.55	2.66	3.39	3.63
500	2.57	2.67	3.37	3.60
550	2.58	2.69	3.35	3.57
600	2.60	2.70	3.34	3.54
650	2.61	2.71	3.33	3.52
700	2.62	2.72	3.31	3.50
750	2.64	2.73	3.30	3.48
800	2.65	2.74	3.29	3.46
850	2.66	2.74	3.28	3.45
900	2.66	2.75	3.28	3.43
950	2.67	2.76	3.27	3.42
1 000	2.68	2.76	3.26	3.41
1 200	2.71	2.78	3.24	3.37
1 400	2.72	2.80	3.22	3.34
1 600	2.74	2.81	3.21	3.32
1 800	2.76	2.82	3.20	3.30
2 000	2.77	2.83	3.18	3.28
2 500	2.79	2.85	3.16	3.25
3 000	2.81	2.86	3.15	3.22
3 500	2.82	2.87	3.14	3.21
4 000	2.83	2.88	3.13	3.19
4 500	2.84	2.88	3.12	3.18
5 000	2.85	2.89	3.12	3.17

注：选自参考文献[7]和[8]。

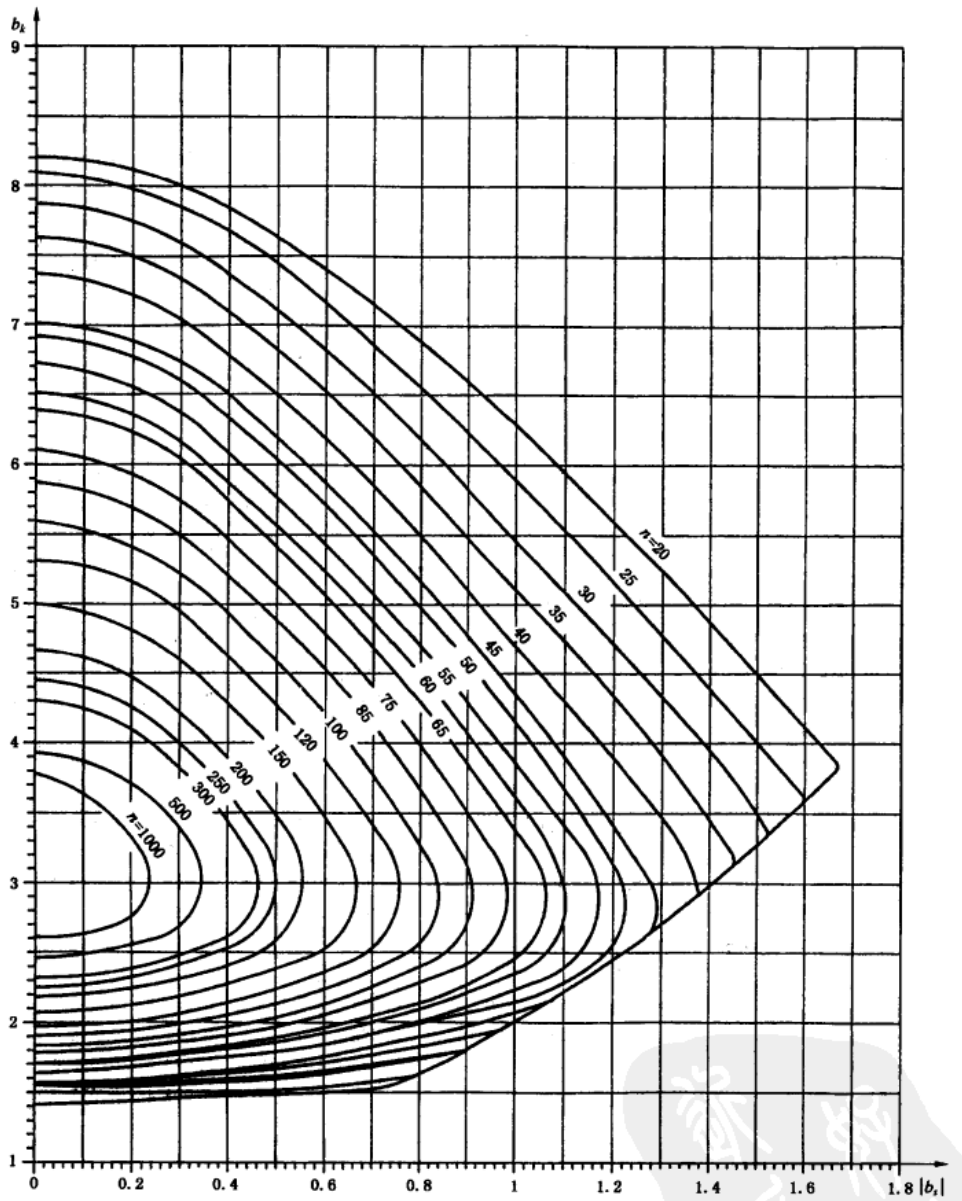
标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



a）在水平 $\alpha=0.05$ 画出的临界区域的轮廓曲线

注：选自参考文献[9]。

图 9　利用$|b_r|$和 b_k 的联合检验(多方向检验)



b) 在水平 $\alpha=0.01$ 画出的临界区域的轮廓曲线

注：选自参考文献[9]。

图 9(完)

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 10 Shapiro-Wilk 检验:为计算检验统计量 W 而用的系数 a_k

k	n									
								8	9	10
1	—	—	—	—	—	—	—	0.605 2	0.588 8	0.573 9
2	—	—	—	—	—	—	—	0.316 4	0.324 4	0.329 1
3	—	—	—	—	—	—	—	0.174 3	0.197 6	0.214 1
4	—	—	—	—	—	—	—	0.056 1	0.094 7	0.122 4
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.039 9
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	0.560 1	0.547 5	0.535 9	0.525 1	0.515 0	0.505 6	0.496 8	0.488 6	0.480 8	0.473 4
2	0.331 5	0.332 5	0.332 5	0.331 8	0.330 6	0.329 0	0.327 3	0.325 3	0.323 2	0.321 1
3	0.226 0	0.234 7	0.241 2	0.246 0	0.249 5	0.252 1	0.254 0	0.255 3	0.256 1	0.256 5
4	0.142 9	0.158 6	0.170 7	0.180 2	0.187 8	0.193 9	0.198 8	0.202 7	0.205 9	0.208 5
5	0.069 5	0.092 2	0.109 9	0.124 0	0.135 3	0.144 7	0.152 4	0.158 7	0.164 1	0.168 6
6	—	0.030 3	0.053 9	0.072 7	0.098 0	0.100 5	0.110 9	0.119 7	0.127 1	0.133 4
7	—	—	—	0.024 0	0.043 3	0.059 3	0.072 5	0.083 7	0.093 2	0.101 3
8	—	—	—	—	—	0.019 6	0.035 9	0.049 6	0.061 2	0.071 1
9	—	—	—	—	—	—	—	0.016 3	0.030 3	0.042 2
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.014 0
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	0.464 3	0.459 0	0.454 2	0.449 3	0.445 0	0.440 7	0.436 6	0.432 8	0.429 1	0.425 4
2	0.318 5	0.315 6	0.312 6	0.309 8	0.306 9	0.304 3	0.301 8	0.299 2	0.296 8	0.294 4
3	0.257 8	0.257 1	0.256 3	0.255 4	0.254 3	0.253 3	0.252 2	0.251 0	0.249 9	0.248 7
4	0.211 9	0.213 1	0.213 9	0.214 5	0.214 8	0.215 1	0.215 2	0.215 1	0.215 0	0.214 8
5	0.173 6	0.176 4	0.178 7	0.180 7	0.182 2	0.183 6	0.184 8	0.185 7	0.186 4	0.187 0
6	0.139 9	0.144 3	0.148 0	0.151 2	0.153 9	0.156 3	0.158 4	0.160 1	0.161 6	0.163 0
7	0.109 2	0.115 0	0.120 1	0.124 5	0.128 3	0.131 6	0.134 6	0.137 2	0.139 5	0.141 5
8	0.080 4	0.087 8	0.094 1	0.099 7	0.104 6	0.108 9	0.112 8	0.116 2	0.119 2	0.121 9
9	0.053 0	0.061 8	0.069 6	0.076 4	0.082 3	0.087 6	0.092 3	0.096 5	0.100 2	0.103 6
10	0.026 3	0.036 8	0.045 9	0.053 9	0.061 0	0.067 2	0.072 8	0.077 8	0.082 2	0.086 2
11	—	0.012 2	0.022 8	0.032 1	0.040 3	0.047 6	0.054 0	0.059 8	0.065 0	0.069 7
12	—	—	—	0.010 7	0.020 0	0.028 4	0.035 8	0.042 4	0.048 3	0.053 7
13	—	—	—	—	—	0.009 4	0.017 8	0.025 3	0.032 0	0.038 1
14	—	—	—	—	—	—	—	0.008 4	0.015 9	0.022 7
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.007 6
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
1	0.422 0	0.418 8	0.415 6	0.412 7	0.409 8	0.406 8	0.404 0	0.401 5	0.398 9	0.396 4
2	0.292 1	0.289 8	0.287 6	0.285 4	0.283 4	0.281 3	0.279 4	0.277 4	0.275 5	0.273 7
3	0.247 5	0.246 3	0.245 1	0.243 9	0.242 7	0.241 5	0.240 3	0.239 1	0.238 0	0.236 8
4	0.214 5	0.214 1	0.213 7	0.213 2	0.212 7	0.212 1	0.211 6	0.211 0	0.210 4	0.209 8
5	0.187 4	0.187 8	0.188 0	0.188 2	0.188 3	0.188 3	0.188 3	0.188 1	0.188 0	0.187 8
6	0.164 1	0.165 1	0.166 0	0.166 7	0.167 3	0.167 8	0.168 3	0.168 6	0.168 9	0.169 1
7	0.143 3	0.144 9	0.146 3	0.147 5	0.148 7	0.149 6	0.150 5	0.151 3	0.152 0	0.152 6

表 10(完)

k	n									
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
8	0.124 3	0.126 5	0.128 4	0.130 1	0.131 7	0.133 1	0.134 4	0.135 6	0.136 6	0.137 6
9	0.106 6	0.109 3	0.111 8	0.114 0	0.116 0	0.117 9	0.119 6	0.121 1	0.122 5	0.123 7
10	0.089 9	0.093 1	0.096 1	0.098 8	0.101 3	0.103 6	0.105 6	0.107 5	0.109 2	0.110 8
11	0.073 9	0.077 7	0.081 2	0.084 4	0.087 3	0.090 0	0.092 4	0.094 7	0.096 7	0.098 6
12	0.058 5	0.062 9	0.066 9	0.070 6	0.073 9	0.077 0	0.079 8	0.082 4	0.084 8	0.087 0
13	0.043 5	0.048 5	0.053 0	0.057 2	0.061 0	0.064 5	0.067 7	0.070 6	0.073 3	0.075 9
14	0.028 9	0.034 4	0.039 5	0.044 1	0.048 4	0.052 3	0.055 9	0.059 2	0.062 2	0.065 1
15	0.014 4	0.020 6	0.026 2	0.031 4	0.036 1	0.040 4	0.044 4	0.048 1	0.051 5	0.054 6
16	—	0.006 8	0.013 1	0.018 7	0.023 9	0.028 7	0.033 1	0.037 2	0.040 9	0.044 4
17	—	—	—	0.006 2	0.011 9	0.017 2	0.022 0	0.026 4	0.030 5	0.034 3
18	—	—	—	—	—	0.005 7	0.011 0	0.015 8	0.020 3	0.024 4
19	—	—	—	—	—	—	—	0.005 3	0.010 1	0.014 6
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.004 9
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
1	0.394 0	0.391 7	0.389 4	0.387 2	0.385 0	0.383 0	0.380 8	0.378 9	0.377 0	0.375 1
2	0.271 9	0.270 1	0.268 4	0.266 7	0.265 1	0.263 5	0.262 0	0.260 4	0.258 9	0.257 4
3	0.235 7	0.234 5	0.233 4	0.232 3	0.231 3	0.230 2	0.229 1	0.228 1	0.227 1	0.226 0
4	0.209 1	0.208 5	0.207 8	0.207 2	0.206 5	0.205 8	0.205 2	0.204 5	0.203 8	0.203 2
5	0.187 6	0.187 4	0.187 1	0.186 8	0.186 8	0.186 2	0.186 9	0.185 5	0.185 1	0.184 7
6	0.169 3	0.169 4	0.169 5	0.169 5	0.169 5	0.169 5	0.169 5	0.169 3	0.169 2	0.169 1
7	0.153 1	0.153 5	0.153 9	0.154 2	0.154 5	0.154 8	0.155 0	0.155 1	0.155 3	0.155 4
8	0.138 4	0.139 2	0.139 8	0.140 5	0.141 0	0.141 5	0.142 0	0.142 3	0.142 7	0.143 0
9	0.124 9	0.125 9	0.126 9	0.127 8	0.128 6	0.129 3	0.130 0	0.130 6	0.131 2	0.131 7
10	0.112 3	0.113 6	0.114 9	0.116 0	0.117 0	0.118 0	0.118 9	0.119 7	0.120 5	0.121 2
11	0.100 4	0.102 0	0.103 5	0.104 9	0.106 2	0.107 3	0.108 5	0.109 5	0.110 5	0.111 3
12	0.089 1	0.090 9	0.092 7	0.094 3	0.095 9	0.097 2	0.098 6	0.099 8	0.101 0	0.102 0
13	0.078 2	0.080 4	0.082 4	0.084 2	0.086 0	0.087 6	0.089 2	0.090 6	0.091 9	0.093 2
14	0.067 7	0.070 1	0.072 4	0.074 5	0.076 5	0.078 3	0.080 1	0.081 7	0.083 2	0.084 6
15	0.057 5	0.060 2	0.062 8	0.065 1	0.067 3	0.069 4	0.071 3	0.073 1	0.074 8	0.076 4
16	0.047 6	0.050 6	0.053 4	0.056 0	0.058 4	0.060 7	0.062 8	0.064 8	0.066 7	0.068 5
17	0.037 9	0.041 1	0.044 2	0.047 1	0.049 7	0.052 2	0.054 6	0.056 8	0.058 8	0.060 8
18	0.028 3	0.031 8	0.035 2	0.038 3	0.041 2	0.043 9	0.046 5	0.048 9	0.051 1	0.053 2
19	0.018 8	0.022 7	0.026 3	0.029 6	0.032 8	0.035 7	0.038 5	0.041 1	0.043 6	0.045 9
20	0.009 4	0.013 6	0.017 5	0.021 1	0.024 5	0.027 7	0.030 7	0.033 5	0.036 1	0.038 6
21	—	0.004 5	0.008 7	0.012 6	0.016 3	0.019 7	0.022 9	0.025 9	0.028 8	0.031 4
22	—	—	—	0.004 2	0.008 1	0.011 8	0.015 3	0.018 5	0.021 5	0.024 4
23	—	—	—	—	—	0.003 9	0.007 6	0.011 1	0.014 3	0.017 4
24	—	—	—	—	—	—	—	0.003 7	0.007 1	0.010 4
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.003 5

注：选自参考文献[10]。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 11 Shapiro-Wilk 检验：检验统计量 W 的 p 分位数 $p=\alpha=0.01$ 和 0.05

n	p		n	p	
	0.01	0.05		0.01	0.05
			26	0.891	0.920
			27	0.894	0.923
			28	0.896	0.924
			29	0.898	0.926
			30	0.900	0.927
			31	0.902	0.929
			32	0.904	0.930
8	0.749	0.818	33	0.906	0.931
9	0.764	0.829	34	0.908	0.933
10	0.781	0.842	35	0.910	0.934
11	0.792	0.850	36	0.912	0.935
12	0.805	0.859	37	0.914	0.936
13	0.814	0.866	38	0.916	0.938
14	0.825	0.874	39	0.917	0.939
15	0.835	0.881	40	0.919	0.940
16	0.844	0.887	41	0.920	0.941
17	0.851	0.892	42	0.922	0.942
18	0.858	0.897	43	0.923	0.943
19	0.863	0.901	44	0.924	0.944
20	0.868	0.905	45	0.926	0.945
21	0.873	0.908	46	0.927	0.945
22	0.878	0.911	47	0.928	0.946
23	0.881	0.914	48	0.929	0.947
24	0.884	0.916	49	0.929	0.947
25	0.888	0.918	50	0.930	0.947

注：选自参考文献[10]。

对样本量 $51 \leqslant n \leqslant 99$ 的推广见参考文献[11]。

表 12 Epps-Pulley 检验：检验统计量 T_{EP} 的 p 分位数 $p=1-\alpha=0.90$；0.95；0.975 和 0.99

n	$1-\alpha$			
	0.90	0.95	0.975	0.99
8	0.271	0.347	0.426	0.526
9	0.275	0.350	0.428	0.537
10	0.279	0.357	0.437	0.545
15	0.284	0.366	0.447	0.560
20	0.287	0.368	0.450	0.564
30	0.288	0.371	0.459	0.569
50	0.290	0.374	0.461	0.574
100	0.291	0.376	0.464	0.583
200	0.290	0.379	0.467	0.590

注：选自参考文献[5]。

表 13　利用几个独立样本的联合检验：把 W 变换到一个标准正态变量的三个系数 $n=8(1)50$

n	$\gamma(n)$	$\delta(n)$	$\varepsilon(n)$
8	−2.696	−1.333	0.418 6
9	−2.968	1.400	0.390 0
10	−3.262	1.471	0.366 0
11	−3.485	1.515	0.345 1
12	−3.731	1.571	0.327 0
13	−3.936	1.613	0.311 1
14	−4.155	1.655	0.296 9
15	−4.373	1.695	0.284 2
16	−4.567	1.724	0.272 7
17	−4.713	1.739	0.262 2
18	−4.885	1.770	0.252 8
19	−5.018	1.786	0.244 0
20	−5.153	1.802	0.235 9
21	−5.291	1.818	0.226 4
22	−5.413	1.835	0.220 7
23	−5.508	1.848	0.215 7
24	−5.605	1.862	0.210 6
25	−5.704	1.876	0.206 3
26	−5.803	1.890	0.202 0
27	−5.905	1.905	0.198 0
28	−5.988	1.919	0.194 3
29	−6.074	1.934	0.190 7
30	−6.150	1.949	0.187 2
31	−6.248	1.965	0.184 0
32	−6.324	1.976	0.181 1
33	−6.402	1.988	0.178 1
34	−6.480	2.000	0.175 5
35	−6.559	2.012	0.172 7
36	−6.640	2.024	0.170 2
37	−6.721	2.037	0.167 7
38	−6.803	2.049	0.165 6
39	−6.887	2.062	0.163 3
40	−6.961	2.075	0.161 2
41	−7.035	2.088	0.159 1
42	−7.111	2.101	0.157 2
43	−7.188	2.114	0.155 2
44	−7.266	2.128	0.153 4
45	−7.345	2.141	0.151 6
46	−7.414	2.155	0.149 9
47	−7.484	2.169	0.148 2
48	−7.555	2.183	0.146 6
49	−7.615	2.198	0.145 1
50	−7.677	2.212	0.143 6

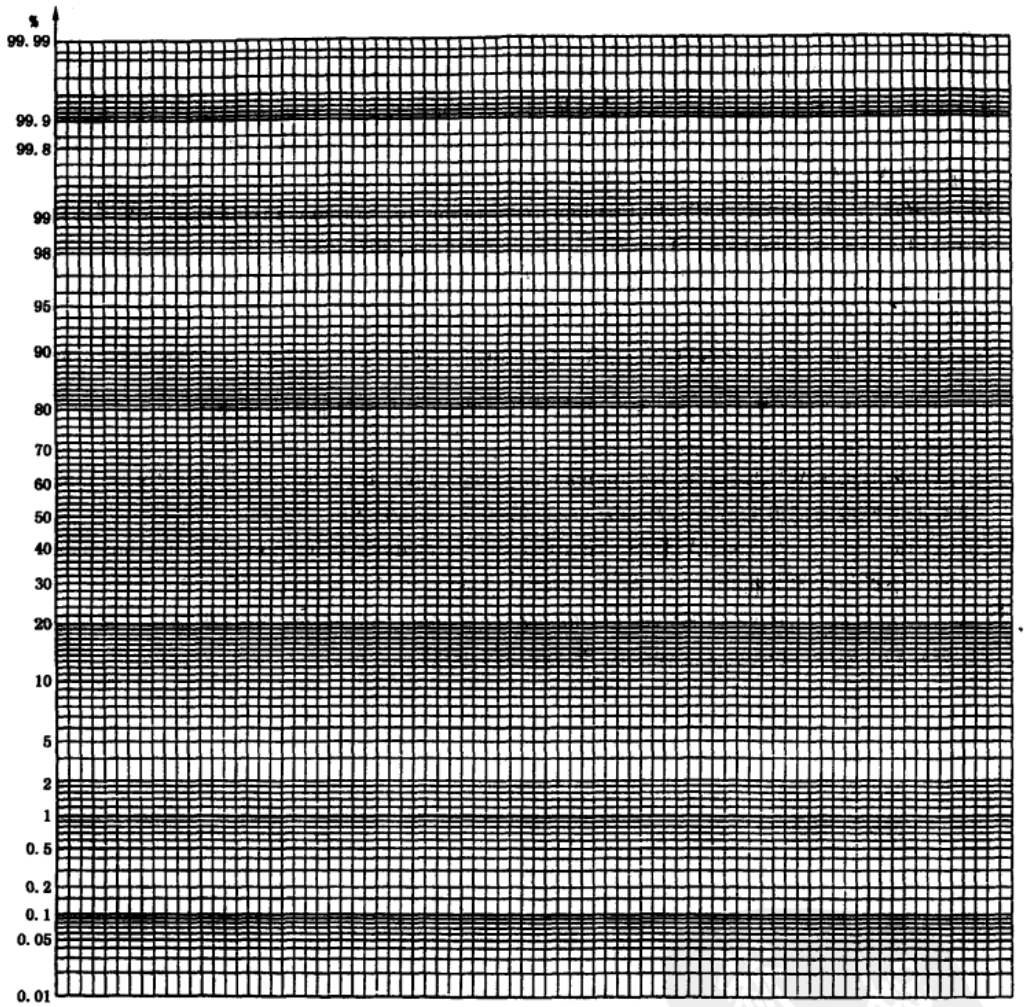
注：选自参考文献[12]。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 14 标准正态分布的分位数 u_p

p,%	α	u_p
90.0	0.10	1.282
95.0	0.05	1.645
97.5	0.025	1.960
99.0	0.01	2.326
99.5	0.005	2.576

附 录 A
（提示的附录）
空白的正态概率纸



附 录 B
（提示的附录）
参 考 文 献

[1] ISO 2854:1976, *Statistical interpretation of data—Techniques of estimation and tests relating to means and variances*(数据的统计处理和解释——关于均值与方差的估计及检验).

[2] BARINGHAUS, L., DANSCHKE, T., HENZE, N. Recent and classical tests for normality—A

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

comparative study(近来的和经典的正态性检验——比较研究). *Comm. Statistic.* B,18(1),1989, pp,363-379.

[3] BARINGHAUS,L. ,HENZE,N. A consistent test for multivariate normality based on the empirical characteristic function(基于经验特征函数的多元正态性的一致检验). *Metrika*,35,1988,pp. 339-348.

[4] EPPS,T. W. ,PULLEY,L. B. A test for normality based on the empirical characteristic function (基于经验特征函数的正态性检验). *Biometrika*,70,1983,pp. 723-726.

[5] HENZE,N. An approximation to the limit distribution of the Epps-Pulley test statistic for normality(关于正态性的 Epps-Pulley 检验统计量的极限分布的近似). *Merika*,37,1990,pp. 7-18.

[6] D'AGOSTINO,R. B. Transformation to normality of the null distribution of gl(把 gl 的零分布变为正态分布的变换). *Biometrika*,57,1970,pp. 679-681.

[7] PEARSON,E. S. ,HARTLEY,H. O. Biometrika tables for Statisticians(供统计学家用的生物统计表). Vol. 1,edn,3,/cambridge University Press,1966,pp. 207-208.

[8] D'AGOSTINO,R. B. ,TIETJEN,G. L. Simulation probability points of b_2 for small samples(对小样本模拟 b_2 的概率点). *Biometrika*,58,1971,pp. 669-672.

[9] BOWMANN,K. O. ,SHENTON,L. R. 'Omnibus' test contours for departures from normality based on $|\sqrt{b_1}|$,b_2(基于$|\sqrt{b_1}|$和 b_2 的偏离正态性的无方向检验的等值线). *Biometrika*,62,1975,pp. 243-250.

[10] SHAPIRO,S. S. WILK,M. B. An analysis of variance test for normality(complete samples)(完全样本正态性检验的方差分析). *Biometrika*,52,1965,pp. 591-611.

[11] SHAPIRO,S. S. ,FRANCIA,R. S. An approximate analysis of variance test for normality(正态性的一个近似方差分析检验). J. Amer. Statist. Assoc. ,337,1972,pp. 215-216.

[12] PEARSON,E. S. ,HARTLEY,H. O. *Biometrika Tables for Statisticians*(供统计学家用的生物统计表). Vol. 2,Cambridge University Press,1976,p. 221.

中华人民共和国国家标准

UDC 519.28

GB 4883—85

数据的统计处理和解释 正态样本异常值的判断和处理

Statistical interpretation of data—Detection and handling of outlying observations in normal sample

1 引言

1.1 本标准规定了判断和处理在正态样本中出现的异常值的一般原则和实施方法。

1.2 异常值（或异常观测值）是指样本中的个别值，其数值明显偏离它（或它们）所属样本的其余观测值。

异常值可能是总体固有的随机变异性的极端表现。这种异常值和样本中其余观测值属于同一总体。

异常值也可能是由于试验条件和试验方法的偶然偏离所产生的后果，或产生于观测、计算、记录中的失误。这种异常值和样本中其余观测值不属于同一总体。

1.3 本标准使用的其它统计学名词，见国家标准GB 3358—82《统计学名词及符号》。

1.4 应用条件：所考查样本中诸观测值（或经过一定的函数变换后得到的值），除了个别异常值外，其余大部分值（样本主体）来自同一正态总体或近似正态总体。

关于样本来自正态总体或近似正态总体的判断，可以根据物理上的、技术上的知识；也可通过与考查对象有同样性质的以往数据，进行正态性检验，其原理和方法见国家标准GB 4882—85《数据的统计处理和解释—正态性检验》。

2 判断异常值的统计学原则

2.1 本标准在下述不同情形下判断样本中的异常值：

上侧情形：根据以往经验，异常值都为高端值；

下侧情形：根据以往经验，异常值都为低端值；

双侧情形：异常值是在两端都可能出现的极端值。

注：上侧情形和下侧情形统称单侧情形。

2.2 执行本标准时，应规定在样本中检出异常值的个数的上限（占样本观测值个数的较小比例），当超过了这个上限，对此样本的代表性，应作慎重的研究和处理。

2.3 判断单个异常值的检验规则

根据实际情况，选定适宜的异常值检验规则（见4、5、6章）；

指定为检出异常值的统计检验的显著性水平α，简称检出水平；

根据α和观测值个数n确定统计量的临界值；

将各观测值代入检验规则中给出的统计量，所得值若超过临界值，则判断事先确定待查的极端观测值为异常值；否则就判断“没有异常值”。

检出水平α的宜取值是5%，1%（或10%）。

2.4 判断多个异常值的检验规则

在允许检出异常值个数可大于1的情形，本标准规定的方法是重复使用同一种判断单个异常值的检验规则，即用指定的检出水平和符合2.3规定的规则首先检验全体观测值，若不能检出异常值，则整个检验停止；若检出了一个异常值，就再用相同的检出水平和相同的规则，对除去已检出的异常值后余下的观测值继续检验……直到不能检出异常值，或检出的异常值个数超过上限为止。

国家标准局1985-01-29发布　　1985-10-01实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

3 处理异常值的一般规则

3.1 对检出的异常值，应尽可能寻找产生异常值的技术上的、物理上的原因，作为处理异常值的依据。

3.2 处理异常值的方式有：

异常值保留在样本中参加其后的数据分析；

允许剔除异常值，即把异常值从样本中排除；

允许剔除异常值，并追加适宜的观测值计入样本；

在找到实际原因时修正异常值。

3.3 标准使用者应根据实际问题的性质，权衡寻找产生异常值原因的花费，正确判断异常值的得益及错误剔除正常观测值的风险，确定实施下述三个规则中的一个。

a. 对任何异常值，若无充分的技术上的、物理上的说明其异常的理由，则不得剔除或进行修正。

b. 异常值中除有充分的技术上的、物理上的说明其异常的理由者外，表现统计上高度异常的，也允许剔除或进行修正，其意义是：

指定为判断异常值是否高度异常的统计检验的显著性水平α^*，简称剔除水平，其值小于检出水平α；

实施时，按2.3规定进行检验后，立即对检出的异常值，再按2.3规定以剔除水平α^*代替检出水平α进行检验，若在剔除水平下此检验是显著的，则判此异常值表现高度异常。

在重复使用同一检验规则的情况下，每次检出了异常值后都要再检验它在剔除水平下是否高度异常。若某次检验中检出的异常值为高度异常，则这个异常值及在它前面检出的异常值都可被剔除或进行修正。

除特殊情况外，剔除水平一般采用1 %或更小，而不宜采用大于5 %的值。

在选用剔除水平的情况下，检出水平可取5 %或再大些。

c. 检出的异常值都可被剔除或进行修正。

3.4 被检出的异常值，被剔除或修正的观测值及其理由，应予记录以备查询。

4 已知标准差情形下判断和处理异常值的规则

4.1 本章规定使用奈尔（Nair）检验法或奈尔检验法的重复使用。

4.1.1 上侧情形的检验法

a. 对于按大小排列的观测值$x_{(1)}<x_{(2)}<\cdots<x_{(n)}$，计算统计量

$$R_n=(x_{(n)}-\overline{x})/\sigma$$

这里σ是已知的总体标准差，$\overline{x}$是样本均值。

b. 确定检出水平α，在表A1查出对应n、α的临界值$R_{1-\alpha}(n)$。

c. 当$R_n>R_{1-\alpha}(n)$，判断最大值$x_{(n)}$为异常值，否则，判断“没有异常值”。

d. 在给出剔除水平α^*的情况下，在表A1查出对应n，α^*的临界值$R_{1-\alpha^*}(n)$。

当$R_n>R_{1-\alpha^*}(n)$，判断$x_{(n)}$为高度异常；否则，判断“没有高度异常的异常值”。

4.1.2 下侧情形的检验法

与4.2.1规则相同，但要使用统计量

$$R'_n=(\overline{x}-x_{(1)})/\sigma$$

代替R_n，要判断的是最小值$x_{(1)}$。

4.1.3 双侧情形的检验法

a. 计算R_n与R'_n的值；

b. 确定检出水平α，在表A1查出对应n，$\alpha/2$的临界值$R_{1-\alpha/2}(n)$；

c. 当$R_n > R'_n$，且$R_n > R_{1-\alpha/2}(n)$，判断最大值$x_{(n)}$为异常值；当$R'_n > R_n$，且$R'_n > R_{1-\alpha/2}(n)$，判断最小值$x_{(1)}$为异常值；否则，判断“没有异常值”。

d. 在给出剔除水平α^*的情况下，在表A1查出对应n，$\alpha^*/2$的临界值$R_{1-\alpha^*/2}(n)$。

当$R_n > R'_n$，且$R_n > R_{1-\alpha^*/2}(n)$，判断最大值$x_{(n)}$为高度异常；当$R'_n > R_n$，且$R_n' > R_{1-\alpha^*/2}(n)$，判断最小值$x_{(1)}$为高度异常；否则，判断“没有高度异常的异常值”。

4.2 使用奈尔检验法的示例：

考查某种化纤纤维干收缩率，得25个独立观测值：3.13，3.49，4.01，4.48，4.61，4.76，4.98，5.25，5.32，5.39，5.42，5.57，5.59，5.59，5.63，5.63，5.65，5.66，5.67，5.69，5.71，6.00，6.03，6.12，6.76，(单位%)。已知在正常条件下，测试量服从正态分布，$\sigma = 0.65$，现考查下侧的异常值。

规定至多检出三个异常值，采用3.3中b的处理方式。取检出水平$\alpha = 5\%$，剔除水平$\alpha^* = 1\%$。

对$n = 25$，得$\bar{x} = 5.2856$，$R'_{25} = (\bar{x} - x_{(1)})/\sigma = (5.2856 - 3.13)/0.65 = 3.316$。而$R_{0.95}(25) = 2.815$，$R_{0.99}(25) = 3.282$，$R'_n > R_{0.99}(25)$，故判断3.13是高度异常的异常值。

取出3.13后在余下的24个观测值中计算均值$\bar{x} = 5.375$，这时最小值为3.49，$R'_{24} = (5.375 - 3.49)/0.65 = 2.90$。对n=24，$R_{0.95}(24) = 2.800$，$R_{0.99}(24) = 3.269$，因$R'_{24} > R_{0.95}(24)$，判断3.49是异常值。

取出3.13、3.49后，余下23个观测值的样本均值为5.457，这时最小值为4.01，$R'_{23} = (5.457 - 4.01)/0.65 = 2.227$。对n=23，$R_{0.95}(23) = 2.784$，因$R'_{23} < R_{0.95}(23)$，故判断“没有异常值”。

检出3.13和3.49是异常值，其中3.13高度异常，可考虑剔除。

5 未知标准差情形下判断和处理异常值的规则（Ⅰ）

——检出异常值的个数不超过1

5.1 本章给出格拉布斯（Grubbs）检验法和狄克逊（Dixon）检验法，标准使用者可根据实际要求选定实施其中一种检验法（参考附录B）。

5.2 格拉布斯检验法

5.2.1 上侧情形的检验法

a. 对于观测值$x_1, \cdots x_n$，计算统计量

$$G_n = (x_{(n)} - \bar{x})/s$$

的值，这里$x_{(n)}$是最大观测值，$\bar{x}$和s是样本均值和样本标准差，即$\bar{x} = (x_1 + \cdots + x_n)/n$，

$$s = \left[\frac{1}{n-1}\left(\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - n\bar{x}^2\right)\right]^{1/2};$$

b. 确定检出水平α，在表A2查出对应n，α的临界值$G_{1-\alpha}(n)$；

c. 当$G_n > G_{1-\alpha}(n)$，判最大值$x_{(n)}$为异常值；否则，判断“没有异常值”；

d. 在给出剔除水平α^*的情况下，在表A2查出对应n，α^*的临界值$G_{1-\alpha^*}(n)$。

当$G_n > G_{1-\alpha^*}(n)$，判$x_{(n)}$高度异常；否则，判断“没有高度异常的异常值”。

5.2.2 下侧情形的检验法

与5.2.1规则相同，但要使用统计量

$$G'_n = (\bar{x} - x_{(1)})/s$$

代替G_n，要判断的是最小观测值$x_{(1)}$。

5.2.3 双侧情形的检验法

a. 计算G_n和G'_n的值；

b. 确定检出水平α，在表A2查出对应n，$\alpha/2$的临界值$G_{1-\alpha/2}(n)$；

c. 当$G_n > G'_n$，且$G_n > G_{1-\alpha/2}(n)$，判断$x_{(n)}$为异常值；当$G'_n > G_n$，且$G'_n > G_{1-\alpha/2}(n)$，判断$x_{(1)}$为异常值；否则，判断“没有异常值”；

d. 在给出剔除水平α^*的情况下，在表A2查出对应n，$\alpha^*/2$的临界值$G_{1-\alpha^*/2}(n)$。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

当$G_n > G'_n$，且$G_n > G_{1-\alpha^*/2}(n)$，判断$x_{(n)}$为高度异常；当$G'_n > G_n$，且$G'_n > G_{1-\alpha^*/2}(n)$，判断$x_{(1)}$为高度异常；否则，判断“没有高度异常的异常值”。

5.2.4 使用格拉布斯检验法的示例

检验某种砖的一个交付批的10个样品的抗压强度数据（自小而大排列）4.7，5.4，6.0，6.5，7.3，7.7，8.2，9.0，10.1，14.0（单位：MPa）。

检验最大值是否异常值，取检出水平$\alpha = 5\%$。

计算 $\overline{x} = (4.7+5.4+6.0+6.5+7.3+7.7+8.2+9.0+10.1+14.0)/10 = 7.89$

$$s^2 = [(4.7-8)^2+(5.4-8)^2+(6.0-8)^2+(6.5-8)^2+(7.3-8)^2+(7.7-8)^2+(8.2-8)^2 + (9.0-8)^2+(10.1-8)^2+(14.0-8)^2-10(8-7.89)^2]/9 = 7.312$$

$$s = 2.704$$

（计算s时把各观测值减8是为了简化计算）。

$$G_{10} = (x_{(10)}-\overline{x})/s = (14-7.89)/2.704 = 2.260$$

对$n=10$，$G_{0.95}(10) = 2.176$，因$G_{10} > G_{0.95}(10)$，判断$x_{(10)} = 14$为异常值。

5.3 狄克逊检验法

5.3.1 单侧情形的检验法

a. 对于按大小排列的观测值$x_{(1)} \leqslant x_{(2)} \leqslant \cdots \leqslant x_{(n)}$，计算统计量

样本大小	检验高端异常值	检验低端异常值
n：3～7	$D = r_{10} = \dfrac{x_{(n)}-x_{(n-1)}}{x_{(n)}-x_{(1)}}$	$D' = r'_{10} = \dfrac{x_{(2)}-x_{(1)}}{x_{(n)}-x_{(1)}}$
n：8～10	$D = r_{11} = \dfrac{x_{(n)}-x_{(n-1)}}{x_{(n)}-x_{(2)}}$	$D' = r'_{11} = \dfrac{x_{(2)}-x_{(1)}}{x_{(n-1)}-x_{(1)}}$
n：11～13	$D = r_{21} = \dfrac{x_{(n)}-x_{(n-2)}}{x_{(n)}-x_{(2)}}$	$D' = r'_{21} = \dfrac{x_{(3)}-x_{(1)}}{x_{(n-1)}-x_{(1)}}$
n：14～30	$D = r_{22} = \dfrac{x_{(n)}-x_{(n-2)}}{x_{(n)}-x_{(3)}}$	$D' = r'_{22} = \dfrac{x_{(3)}-x_{(1)}}{x_{(n-2)}-x_{(1)}}$

b. 确定检出水平α，在表A3查出对应n，α的临界值$D_{1-\alpha}(n)$；

c. 检验高端值时，当$D > D_{1-\alpha}(n)$，判断$x_{(n)}$为异常值；检验低端值时，当$D' > D_{1-\alpha}(n)$，判断$x_{(1)}$为异常值；否则，判断“没有异常值”；

d. 在给出剔除水平α^*的情况下，在表A3查出对应n，α^*的临界值$D_{1-\alpha^*}(n)$。

检验高端值时，当$D > D_{1-\alpha^*}(n)$，判断$x_{(n)}$为高度异常；检验低端值时，当$D' > D_{1-\alpha^*}(n)$，判断$x_{(1)}$为高度异常；否则，判断“没有高度异常的异常值”。

5.3.2 双侧情形的检验法

a. 计算D与D'的值，这里D与D'由5.3.1的a给出；

b. 确定检出水平α，在表A3′查出对应n，α的临界值$\widetilde{D}_{1-\alpha}(n)$；

c. 当$D > D'$，$D > \widetilde{D}_{1-\alpha}(n)$，判断$x_{(n)}$为异常值；当$D' > D$，$D' > \widetilde{D}_{1-\alpha}(n)$，判断$x_{(1)}$为异常值；否则，判断“没有异常值”。

d. 在给出剔除水平α^*的情况下，在表A3′查出对应n，α^*的临界值$\widetilde{D}_{1-\alpha^*}(n)$。

当$D>D'$，$D>\widetilde{D}_{1-\alpha^*}(n)$，判断$x_{(n)}$为高度异常；当$D'>D$，$D'>\widetilde{D}_{1-\alpha^*}(n)$，判断$x_{(1)}$为高度异常；否则，判断“没有高度异常的异常值”。

5.3.3 使用狄克逊检验法的示例

射击16发子弹，射程（自小而大排列）分别为1125，1248，1250，1259，1273，1279，1285，1285，1293，1300，1305，1312，1315，1324，1325，1350（单位：m）。

a. 检验低端值是否异常值。指定$\alpha=1\%$

对n=16，使用

$$D'=r'_{22}=\frac{x_{(3)}-x_{(1)}}{x_{(14)}-x_{(1)}}=\frac{1250-1125}{1324-1125}=\frac{125}{189}=0.6614$$

因$D_{0.99}(16)=0.595$，$D'>D_{0.99}(16)$，故判断最小值1125为异常值；

b. 双侧情形

对n=16，计算$D'=0.6614$和

$$D=r_{22}=\frac{x_{(16)}-x_{(14)}}{x_{(16)}-x_{(3)}}=\frac{1350-1324}{1350-1250}=\frac{26}{100}=0.26$$

查表A3′得$\widetilde{D}_{0.99}(16)=0.627$。

因$r'_{22}>r_{22}$，$r'_{22}>\widetilde{D}_{0.99}(16)$，故判断最小值1125为异常值。

6 未知标准差情形下判断和处理异常值的规则（Ⅱ）

——检出异常值的个数上限大于1。

6.1 本章给出偏度—峰度检验法和狄克逊检验法的重复使用方法，标准使用者可根据实际要求选定实施其中一种检验法（参考附录B）。

6.2 偏度—峰度检验法

6.2.1 使用条件：考查样本诸观测值，确认它们的样本主体来自正态总体，而极端值应较明显的偏离样本主体。

6.2.2 单侧情形——偏度检验法

a. 对于观测值x_1，x_2，…x_n，计算偏度统计量

$$b_s=\frac{\sqrt{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^3}{\left[\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2\right]^{3/2}}=\frac{\sqrt{n}\left[\sum_{i=1}^{n}x_i^3-3\overline{x}\sum_{i=1}^{n}x_i^2+2n(\overline{x})^3\right]}{\left[\sum_{i=1}^{n}x_i^2-n\overline{x}^2\right]^{3/2}}$$

b. 确定检出水平α，在表A4查出对应n，α的临界值$b'_{1-\alpha}(n)$；

c. 对上侧情形，当$b_s>b'_{1-\alpha}(n)$，判断最大值$x_{(n)}$为异常值；否则，判断“没有异常值”。对下侧情形，当$-b_s>b'_{1-\alpha}(n)$，判断最小值$x_{(1)}$为异常值；否则，判断“没有异常值”。

d. 在给出剔除水平α^*的情况下，在表A4查出对应n，α^*的临界值$b_{1-\alpha^*}(n)$；

对上侧情形，当$b_s>b'_{1-\alpha^*}(n)$，判断$x_{(n)}$为高度异常；对下侧情形，当$-b_s>b'_{1-\alpha^*}(n)$，判断$x_{(1)}$为高度异常；否则，判断“没有高度异常的异常值”。

6.2.3 双侧情形——峰度检验法

a. 对于观测值x_1，x_2，…x_n。计算峰度统计量

$$b_k=\frac{n\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^4}{\left[\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2\right]^2}=\frac{n\left[\sum_{i=1}^{n}x_i^4-4\overline{x}\sum_{i=1}^{n}x_i^3+6\overline{x}^2\sum_{i=1}^{n}x_i^2-3n\overline{x}^4\right]}{\left[\sum x_i^2-n\overline{x}^2\right]^2}$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

b. 确定检出水平α，在表5查出对应n，α的临界值$b''_{1-\alpha}(n)$；

c. 当$b_k > b''_{1-\alpha}(n)$，判断离均值$\overline{x}$最远的观测值为异常值；当$b_k < b''_{1-\alpha}(n)$，判断“没有异常值”；

d. 在给出剔除水平α^*的情况下，在表A5查出对应n，α^*的临界值$b''_{1-\alpha^*}(n)$；

当$b_k > b''_{1-\alpha^*}(n)$，判断离均值$\overline{x}$最远的观测值为高度异常，否则，判断“没有高度异常的异常值”。

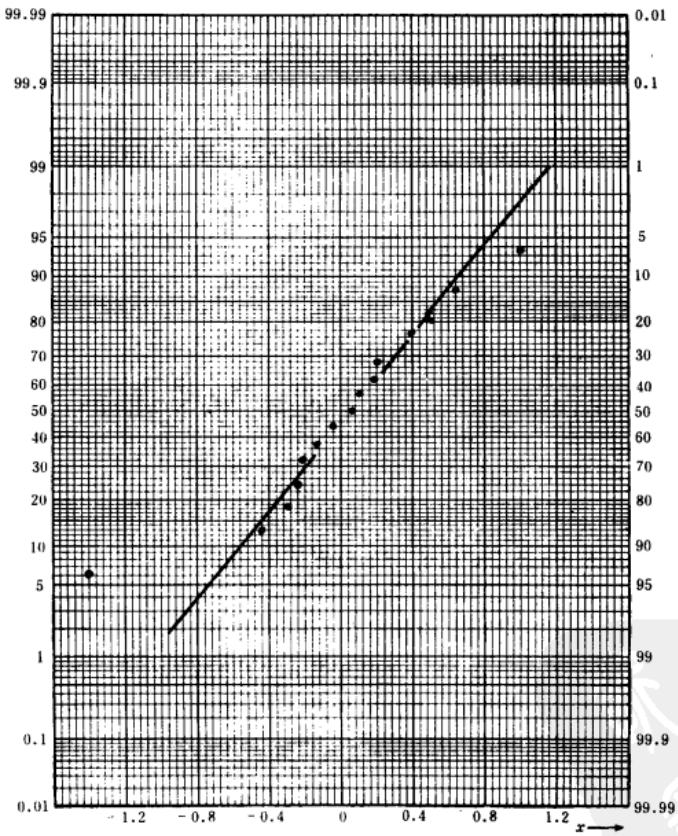
6.2.4 重复使用峰度检验法的示例。

异常值问题早期研究中的著名实例（1883年），对观测金星垂直半径的15个观测数据的残差：(单位：秒)。

-1.40，-0.44，-0.30，-0.24，-0.22，-0.13，-0.05，0.06，0.10，0.18，0.20，0.39，0.48，0.63，1.01。

要判断-1.40和1.01是否异常。

首先考查使用条件，用正态概率纸（用法见国家标准GB 4882—85《正态性检验》）



正态概率纸

点在正态概率纸上的诸点，样本主体在图上近似在一条直线近旁，当画出适宜的直线后，样本一端或两端的个别点明显向外偏离，故可用偏度—峰度检验法。

计算得

$\sum_{i=1}^{15} x_i$	$\sum_{i=1}^{15} x_i^2$	$\sum_{i=1}^{15} x_i^3$	$\sum_{i=1}^{15} x_i^4$
0.27	4.2545	−1.417671	5.17024805

$\overline{x} = 0.27/15 = 0.018$

$b_k = 15\,[5.17024805 + 4 \times 0.018 \times 1.417671 + 6 \times (0.018)^2 \times 4.2545 - 45\,(0.018)^4] / [4.2545 - 15\,(0.018)^2]^2 = 79.20879579/18.05944013 = 4.3860$

取$\alpha = 5\ \%$，对应临界值为4.13，因$b_k = 4.3860 > 4.13$，判断距离均值0.018最远的−1.40为异常值。

去除了−1.40之后，对余下14个值

$\sum_{i=1}^{14} x_i$	$\sum_{i=1}^{14} x_i^2$	$\sum_{i=1}^{14} x_i^3$	$\sum_{i=1}^{14} x_i^4$
0.27	4.2545	−1.417671	5.17024805
+1.40	−1.9600	+2.744000	−3.84160000
1.67	2.2945	1.326329	1.32864805

$\overline{x} = 1.67/14 = 0.1193$，再计算

$$b_k = 14\,[1.32864805 - 4 \times 0.1193 \times 1.326329 + 6 \times (0.1193)^2 \times 2.2945 - 3 \times 14\,(0.1193)^4] / [2.2945 - 14 \times (0.1193)^2]^2$$

$$= 12.36462926/4.39025216 = 2.8164$$

对$\alpha = 5\ \%$，$n = 14$。对应临界值约为4.11，而$b_k < 4.11$，故不能再检出异常值。只检出−1.40为异常值。

6.3 狄克逊检验法

6.3.1 狄克逊检验法的规则见5.3。

6.3.2 重复使用狄克逊检验法的示例。

数据同于6.2.4　对n=15，计算

$$r_{22} = \frac{x_{(15)} - x_{(13)}}{x_{(15)} - x_{(3)}} = \frac{1.01 - 0.48}{1.01 + 0.30} = \frac{0.53}{1.31} = 0.406$$

$$r'_{22} = \frac{x_{(3)} - x_{(1)}}{x_{(13)} - x_{(1)}} = \frac{-0.30 + 1.40}{0.48 + 1.40} = \frac{1.10}{1.88} = 0.585$$

取$\alpha = 5\ \%$，对双侧问题，查出临界值$\widetilde{D}_{0.95}(15) = 0.565$，由于$r'_{22} > r_{22}$，且$r'_{22} > \widetilde{D}_{0.95}(15)$，故判断最小值−1.40为异常值。除去这个观测值以外的14个值（n=14），使用

$$r_{22} = \frac{x_{(14)} - x_{(12)}}{x_{(14)} - x_{(3)}} = \frac{1.01 - 0.48}{1.01 + 0.24} = \frac{0.53}{1.25} = 0.424$$

$$r'_{22} = \frac{x_{(3)} - x_{(1)}}{x_{(12)} - x_{(1)}} = \frac{-0.24 + 0.44}{0.48 + 0.44} = \frac{0.20}{0.92} = 0.217$$

对$\alpha = 5\ \%$，临界值为$\widetilde{D}_{0.95}(14) = 0.586$，故不能继续检出异常值，只检出−1.40为异常值。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 A
统 计 数 值 表
（参考件）

表 A1 奈尔检验法的临界值表

n	90%	95%	97.5%	99%	99.5%	n	90%	95%	97.5%	99%	99.5%
						26	2.602	2.829	3.039	3.298	3.481
						27	2.616	2.843	3.053	3.310	3.493
3	1.497	1.738	1.955	2.215	2.396	28	2.630	2.856	3.065	3.322	3.505
4	1.696	1.941	2.163	2.431	2.618	29	2.643	2.869	3.077	3.334	3.516
5	1.835	2.080	2.304	2.574	2.764	30	2.656	2.881	3.089	3.345	3.527
6	1.939	2.184	2.408	2.679	2.870	31	2.668	2.892	3.100	3.356	3.538
7	2.022	2.267	2.490	2.761	2.952	32	2.679	2.903	3.111	3.366	3.548
8	2.091	2.334	2.557	2.828	3.019	33	2.690	2.914	3.121	3.376	3.557
9	2.150	2.392	2.613	2.884	3.074	34	2.701	2.924	3.131	3.385	3.566
10	2.200	2.441	2.662	2.931	3.122	35	2.712	2.934	3.140	3.394	3.575
11	2.245	2.484	2.704	2.973	3.163	36	2.722	2.944	3.150	3.403	3.584
12	2.284	2.523	2.742	3.010	3.199	37	2.732	2.953	3.159	3.412	3.592
13	2.320	2.557	2.776	3.043	3.232	38	2.741	2.962	3.167	3.420	3.600
14	2.352	2.589	2.806	3.072	3.261	39	2.750	2.971	3.176	3.428	3.608
15	2.382	2.617	2.834	3.099	3.287	40	2.759	2.980	3.184	3.436	3.616
16	2.409	2.644	2.860	3.124	3.312	41	2.768	2.988	3.192	3.444	3.623
17	2.434	2.668	2.883	3.147	3.334	42	2.776	2.996	3.200	3.451	3.630
18	2.458	2.691	2.905	3.168	3.355	43	2.784	3.004	3.207	3.458	3.637
19	2.480	2.712	2.926	3.188	3.374	44	2.792	3.011	3.215	3.465	3.644
20	2.500	2.732	2.945	3.207	3.392	45	2.800	3.019	3.222	3.472	3.651
21	2.519	2.750	2.963	3.224	3.409	46	2.808	3.026	3.229	3.479	3.657
22	2.538	2.768	2.980	3.240	3.425	47	2.815	3.033	3.235	3.485	3.663
23	2.555	2.784	2.996	3.256	3.440	48	2.822	3.040	3.242	3.491	3.669
24	2.571	2.800	3.011	3.270	3.455	49	2.829	3.047	3.249	3.498	3.675
25	2.587	2.815	3.026	3.284	3.468	50	2.836	3.053	3.255	3.504	3.681

续表 A1

n	90%	95%	97.5%	99%	99.5%	n	90%	95%	97.5%	99%	99.5%
51	2.843	3.060	3.261	3.509	3.687	76	2.974	3.185	3.381	3.624	3.798
52	2.849	3.066	3.267	3.515	3.692	77	2.978	3.189	3.385	3.628	3.801
53	2.856	3.072	3.273	3.521	3.698	78	2.983	3.193	3.389	3.631	3.805
54	2.862	3.078	3.279	3.526	3.703	79	2.987	3.197	3.393	3.635	3.808
55	2.868	3.084	3.284	3.532	3.708	80	2.991	3.201	3.396	3.638	3.812
56	2.874	3.090	3.290	3.537	3.713	81	2.995	3.205	3.400	3.642	3.815
57	2.880	3.095	3.295	3.542	3.718	82	2.999	3.208	3.403	3.645	3.818
58	2.886	3.101	3.300	3.547	3.723	83	3.002	3.212	3.407	3.648	3.821
59	2.892	3.106	3.306	3.552	3.728	84	3.006	3.216	3.410	3.652	3.825
60	2.897	3.112	3.311	3.557	3.733	85	3.010	3.219	3.414	3.655	3.828
61	2.903	3.117	3.316	3.562	3.737	86	3.014	3.223	3.417	3.658	3.831
62	2.908	3.122	3.321	3.566	3.742	87	3.017	3.226	3.421	3.661	3.834
63	2.913	3.127	3.326	3.571	3.746	88	3.021	3.230	3.424	3.665	3.837
64	2.919	3.132	3.330	3.575	3.751	89	3.024	3.233	3.427	3.668	3.840
65	2.924	3.137	3.335	3.580	3.755	90	3.028	3.236	3.430	3.671	3.843
66	2.929	3.142	3.339	3.584	3.759	91	3.031	3.240	3.433	3.674	3.846
67	2.934	3.146	3.344	3.588	3.763	92	3.035	3.243	3.437	3.677	3.849
68	2.938	3.151	3.348	3.593	3.767	93	3.038	3.246	3.440	3.680	3.852
69	2.943	3.155	3.353	3.597	3.771	94	3.042	3.249	3.443	3.683	3.854
70	2.948	3.160	3.357	3.601	3.775	95	3.045	3.253	3.446	3.685	3.857
71	2.952	3.164	3.361	3.605	3.779	96	3.048	3.256	3.449	3.688	3.860
72	2.957	3.169	3.365	3.609	3.783	97	3.052	3.259	3.452	3.691	3.863
73	2.961	3.173	3.369	3.613	3.787	98	3.055	3.262	3.455	3.694	3.865
74	2.966	3.177	3.373	3.617	3.791	99	3.058	3.265	3.458	3.697	3.868
75	2.970	3.181	3.377	3.620	3.794	100	3.061	3.268	3.460	3.699	3.871

表 A2 格拉布斯检验法的临界值表

n	90%	95%	97.5%	99%	99.5%	n	90%	95%	97.5%	99%	99.5%
						6	1.729	1.822	1.887	1.944	1.973
						7	1.828	1.938	2.020	2.097	2.139
3	1.148	1.153	1.155	1.155	1.155	8	1.909	2.032	2.126	2.221	2.274
4	1.425	1.463	1.481	1.492	1.496	9	1.977	2.110	2.215	2.323	2.387
5	1.602	1.672	1.715	1.749	1.764	10	2.036	2.176	2.290	2.410	2.482

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表 A2

n	90%	95%	97.5%	99%	99.5%	n	90%	95%	97.5%	99%	99.5%
11	2.088	2.234	2.355	2.185	2.564	56	2.811	3.000	3.172	3.383	3.531
12	2.134	2.285	2.412	2.550	2.636	57	2.818	3.006	3.180	3.391	3.539
13	2.175	2.331	2.462	2.607	2.699	58	2.824	3.013	3.186	3.397	3.546
14	2.213	2.371	2.507	2.659	2.755	59	2.831	3.019	3.193	3.405	3.553
15	2.247	2.409	2.549	2.705	2.806	60	2.837	3.025	3.199	3.411	3.560
16	2.279	2.443	2.585	2.747	2.852	61	2.842	3.032	3.205	3.418	3.566
17	2.309	2.475	2.620	2.785	2.894	62	2.849	3.037	3.212	3.424	3.573
18	2.335	2.504	2.651	2.821	2.932	63	2.854	3.044	3.218	3.430	3.579
19	2.361	2.532	2.681	2.854	2.968	64	2.860	3.049	3.224	3.437	3.586
20	2.385	2.557	2.709	2.884	3.001	65	2.866	3.055	3.230	3.442	3.592
21	2.408	2.580	2.733	2.912	3.031	66	2.871	3.061	3.235	3.449	3.598
22	2.429	2.603	2.758	2.939	3.060	67	2.877	3.066	3.241	3.454	3.605
23	2.448	2.624	2.781	2.963	3.087	68	2.883	3.071	3.246	3.460	3.610
24	2.467	2.644	2.802	2.987	3.112	69	2.888	3.076	3.252	3.466	3.617
25	2.486	2.663	2.822	3.009	3.135	70	2.893	3.082	3.257	3.471	3.622
26	2.502	2.681	2.841	3.029	3.157	71	2.897	3.087	3.262	3.476	3.627
27	2.519	2.698	2.859	3.049	3.178	72	2.903	3.092	3.267	3.482	3.633
28	2.534	2.714	2.876	3.068	3.199	73	2.908	3.098	3.272	3.487	3.638
29	2.549	2.730	2.893	3.085	3.218	74	2.912	3.102	3.278	3.492	3.643
30	2.563	2.745	2.908	3.103	3.236	75	2.917	3.107	3.282	3.496	3.648
31	2.577	2.759	2.924	3.119	3.253	76	2.922	3.111	3.287	3.502	3.654
32	2.591	2.773	2.938	3.135	3.270	77	2.927	3.117	3.291	3.507	3.658
33	2.604	2.786	2.952	3.150	3.286	78	2.931	3.121	3.297	3.511	3.663
34	2.616	2.799	2.965	3.164	3.301	79	2.935	3.125	3.301	3.516	3.669
35	2.628	2.811	2.979	3.178	3.316	80	2.940	3.130	3.305	3.521	3.673
36	2.639	2.823	2.991	3.191	3.330	81	2.945	3.134	3.309	3.525	3.677
37	2.650	2.835	3.003	3.204	3.343	82	2.949	3.139	3.315	3.529	3.682
38	2.661	2.846	3.014	3.216	3.356	83	2.953	3.143	3.319	3.534	3.687
39	2.671	2.857	3.025	3.228	3.369	84	2.957	3.147	3.323	3.539	3.691
40	2.682	2.866	3.036	3.240	3.381	85	2.961	3.151	3.327	3.543	3.695
41	2.692	2.877	3.046	3.251	3.393	86	2.966	3.155	3.331	3.547	3.699
42	2.700	2.887	3.057	3.261	3.404	87	2.970	3.160	3.335	3.551	3.704
43	2.710	2.896	3.067	3.271	3.415	88	2.973	3.163	3.339	3.555	3.708
44	2.719	2.905	3.075	3.282	3.425	89	2.977	3.167	3.343	3.559	3.712
45	2.727	2.914	3.085	3.292	3.435	90	2.981	3.171	3.347	3.563	3.716
46	2.736	2.923	3.094	3.302	3.445	91	2.984	3.174	3.350	3.567	3.720
47	2.744	2.931	3.103	3.310	3.455	92	2.989	3.179	3.355	3.570	3.725
48	2.753	2.940	3.111	3.319	3.464	93	2.993	3.182	3.358	3.575	3.728
49	2.760	2.948	3.120	3.329	3.474	94	2.996	3.186	3.362	3.579	3.732
50	2.768	2.956	3.128	3.336	3.483	95	3.000	3.189	3.365	3.582	3.736
51	2.775	2.964	3.136	3.345	3.491	96	3.003	3.193	3.369	3.586	3.739
52	2.783	2.971	3.143	3.353	3.500	97	3.006	3.196	3.372	3.589	3.744
53	2.790	2.978	3.151	3.361	3.507	98	3.011	3.201	3.377	3.593	3.747
54	2.798	2.986	3.158	3.368	3.516	99	3.014	3.204	3.380	3.597	3.750
55	2.804	2.992	3.166	3.376	3.524	100	3.017	3.207	3.383	3.600	3.754

表 A3 狄克逊检验法的临界值表

n	统 计 量	90%	95%	99%	99.5%
3	$r_{10}=\frac{x_{(n)}-x_{(n-1)}}{x_{(n)}-x_{(1)}}$ 或 $r'_{10}=\frac{x_{(2)}-x_{(1)}}{x_{(n)}-x_{(1)}}$	0.886	0.941	0.988	0.994
4		0.679	0.765	0.889	0.926
5		0.557	0.642	0.780	0.821
6		0.482	0.560	0.698	0.740
7		0.434	0.507	0.637	0.680
8	$r_{11}=\frac{x_{(n)}-x_{(n-1)}}{x_{(n)}-x_{(2)}}$ 或 $r'_{11}=\frac{x_{(n)}-x_{(1)}}{x_{(n-1)}-x_{(1)}}$	0.479	0.554	0.683	0.725
9		0.441	0.512	0.635	0.677
10		0.409	0.477	0.597	0.639
11	$r_{21}=\frac{x_{(n)}-x_{(n-2)}}{x_{(n)}-x_{(2)}}$ 或 $r'_{21}=\frac{x_{(3)}-x_{(1)}}{x_{(n-1)}-x_{(1)}}$	0.517	0.576	0.679	0.713
12		0.490	0.546	0.642	0.675
13		0.467	0.521	0.615	0.649
14	$r_{22}=\frac{x_{(n)}-x_{(n-2)}}{x_{(n)}-x_{(3)}}$ 或 $r'_{22}=\frac{x_{(3)}-x_{(1)}}{x_{(n-2)}-x_{(1)}}$	0.492	0.546	0.641	0.674
15		0.472	0.525	0.616	0.647
16		0.454	0.507	0.595	0.624
17		0.438	0.490	0.577	0.605
18		0.424	0.475	0.561	0.589
19		0.412	0.462	0.547	0.575
20		0.401	0.450	0.535	0.562
21		0.391	0.440	0.524	0.551
22		0.382	0.430	0.514	0.541
23		0.374	0.421	0.505	0.532
24		0.367	0.413	0.497	0.524
25		0.360	0.406	0.489	0.516
26		0.354	0.399	0.486	0.508
27		0.348	0.393	0.475	0.501
28		0.342	0.387	0.469	0.495
29		0.337	0.381	0.463	0.489
30		0.332	0.376	0.457	0.483

表 A3′ 双侧狄克逊检验法的临界值表

n	统 计 量	95%	99%	n	统 计 量	95%	99%
3	r_{10}和r'_{10}中较大者	0.970	0.994	17	r_{22}和r'_{22}中较大者	0.529	0.610
4		0.829	0.926	18		0.514	0.594
5		0.710	0.821	19		0.501	0.580
6		0.628	0.740	20		0.489	0.567
7		0.569	0.680	21		0.478	0.555
8	r_{11}和r'_{11}中较大者	0.608	0.717	22		0.468	0.544
9		0.564	0.672	23		0.459	0.535
10		0.530	0.635	24		0.451	0.526
11	r_{21}和r'_{21}中较大者	0.619	0.709	25		0.443	0.517
12		0.583	0.660	26		0.436	0.510
13		0.557	0.638	27		0.429	0.502
14	r_{22}和r'_{22}中较大者	0.586	0.670	28		0.423	0.495
15		0.565	0.647	29		0.417	0.489
16		0.546	0.627	30		0.412	0.483

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 A4 偏度检验法的临界值表

n	95%	99%	n	95%	99%
8	0.99	1.42	40	0.59	0.87
9	0.97	1.41	45	0.56	0.82
10	0.95	1.39	50	0.53	0.79
12	0.91	1.34	60	0.49	0.72
15	0.85	1.26	70	0.46	0.67
20	0.77	1.15	80	0.43	0.63
25	0.71	1.06	90	0.41	0.60
30	0.66	0.98	100	0.39	0.57
35	0.62	0.92			

表 A5 峰度检验法的临界值表

n	95%	99%	n	95%	99%
8	3.70	4.53	40	4.05	5.02
9	3.86	4.82	45	4.02	1.94
10	3.95	5.00	50	3.99	4.87
12	4.05	5.20	60	3.93	4.73
15	4.13	5.30	70	3.88	4.62
20	4.17	5.38	80	3.84	4.52
25	4.14	5.29	90	3.80	4.45
30	4.11	5.20	100	3.77	4.37
35	4.08	5.11			

附 录 B
判断和处理异常值的规则的选择指南
（参考件）

判断和处理异常值的各种方法适用于不同情况，不同要求，在选择时应注意下述几点：

B.1 判断和处理异常值的目的

B.1.1 三种不同的目的

B.1.1.1 识别与诊断，主要目的是找出异常值，从而进行生产诊断、新规律探索、技术考查等项工作。

B.1.1.2 估计参数，主要目的在于估计总体的某个参数，寻找异常值的目的在于确定这些值是否计入样本，以估准参数。

B.1.1.3 检验假设，主要目的在于判断总体是否符合所考查的要求，寻找异常值的目的主要在于确定这些值是否计入样本，以使判断结果尽量准确。

B.1.2 判断异常值的不同目的引起的不同态度

B.1.2.1 对于以识别为目的，选择判断异常值的主要标准在于判断准确性，要根据所判断错误带来的风险不同，选择适宜的规则。

B.1.2.2 对于以估计和检验为目的，要判断异常值，就应把判断和处理异常值的方法和进一步作估计或检验的准确性统一起来考虑。如使用格拉布斯检验法作估计，实际是一种新估计量

$$\hat{\mu}=\begin{cases}(x_1+\cdots+x_n)/n & \text{当 } G_n<G_{1-\alpha^*}(n)\\ (x_{(1)}+\cdots+x_{(n-1)})/(n-1) & \text{当 } G_n>G_{1-\alpha^*}(n)\end{cases}$$

B.1.2.3 若以估计和检验为目的，有时也可以不经过判断异常值的步骤，而采用稳健估计和稳健检验的办法。

例如：在塑料材料中，有时使用截割均值，把12个观测值的最大值与最小值舍去，以余下的10个观测值作算术平均以估计μ。（体操比赛评分时，也把诸裁判报出的最高分和最低分舍去，以余下的几个评分的平均值报出），并不需要追查舍去的一定是异常值，而这种估计也很好地预防了异常值的不利影响。

B.2 应用对于标准差的尽可能准确的信息

判断异常值（或判断其高度异常）的统计量都以标准差或其估计量作为尺度，因此要尽可能地利用已获得的标准差的信息。

B.2.1 可假设标准差已知的情形，判断准确性好，它适用于正常稳定的生产、试验、测试的数据。

B.2.2 存在对标准差的独立估计，此时有多个样本，可验证它们的标准差相等，从而把各个样本的标准差估计量合并起来，作为共同的标准差的估计。它对于单独一个样本来说，就存在对标准差的独立估计。本标准没有涉及这类问题，它适用于可认为有别的样本的标准差能代表本批样本的标准差。比如方差分析中就出现这种做法，试验室间试验中判断异常值的方法也有这种类型。

B.2.3 若无别的数据可利用，或不知别的样本的标准差能否代表本批样本，则使用本批样本来估计标准差。

B.3 对各种检验法的选择

本标准第五章、第六章各给出了两种检验法，应该注意下述几点

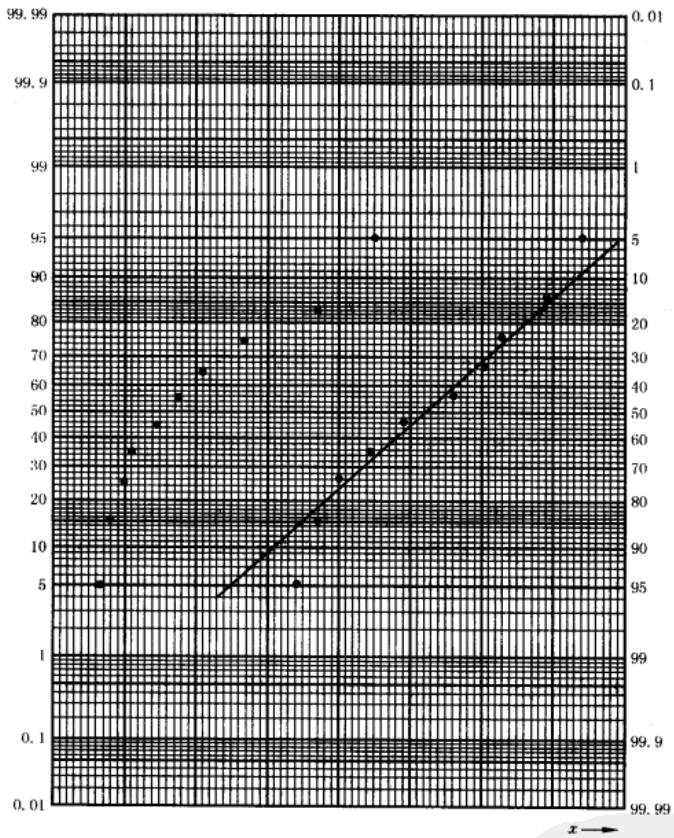
B.3.1 在至多只有一个异常值时，格拉布斯检验法具有判断异常值的功效最优性，而狄克逊检验法正确判断异常值的功效与格拉布斯检验法相差甚微。

B.3.2 在出现多个异常值时，重复使用同一检验法可能犯判多为少（只检出一部分异常值）的错误，而不易犯判少为多（错到一部分观测值为异常值）的错误。这两类错误的概率以重复使用偏度—峰度检验法为少（可以证明，它也具有正确判断异常值的功效优良性）。但计算相对复杂得多；重复使

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

用狄克逊检验法的效果次之，而重复使用格拉布斯的功效则较差，故未采用。

B.3.3 偏度—峰度检验法又是正态性检验的优良检验法。不来自正态分布的样本都可能被它拒绝，但这不只是正态样本主体加异常值的模型，所以使用偏度—峰度检验法时，要满足规定的使用条件。比如，在正态概率纸上，若样本主体不是基本在一条直线的近旁；或是样本主体基本在一条直线近旁，而两端的值相对于这条直线而言不是向外偏离而是向内偏离（如下图），采用偏度—峰度检验法就可能把一部分观测值误判为异常值。



正态概率纸

B.4 重视检出的异常值给出的信息

B.4.1 在一段时间后，考查检出的异常值的全体，往往能明显地发现其物理原因和系统倾向，如异常值出自某个测试者为多，说明此人的操作有系统偏差原因。

B.4.2 若各个样本中出现异常值较为经常，又常不能明确其物理原因，则应怀疑分布的正态性假设。此时可更细微的确定统计分布及选择适宜的统计量形式。

因此，推荐标准使用者完善判断和处理异常值的记录，并作定期分析。

附加说明：

本标准由全国统计方法应用标准化技术委员会提出。

本标准由全国统计方法应用标准化技术委员会数据的处理和解释分委员会负责起草。

本标准主要起草人吴传义。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差的估计与检验方法

UDC 519.28

GB 4889—85

**Statistical interpretation of data
Techniques of estimation and tests
relating to means and variances
of normal distributions**

1 引言

1.1 本标准规定用样本估计总体的均值和方差，以及检验关于均值和方差的某些假设的方法。

对于成对观测值的比较参见GB 3361—82《数据的统计处理和解释 在成对观测值情形下两个均值的比较》。

1.2 在所考虑的每个总体中，只有抽样单位是随机和独立地抽取时，使用这些方法才能有效。在有限总体的情况下，当总体的大小是充分大或抽样的比例是充分小（比如小于1/10）时，随机抽取的抽样单位可以认为是独立的。

1.3 本标准适用于总体分布为正态分布的情形。

如果总体分布偏离正态不大，样本大小不是太小时，下面叙述的方法依然近似正确，其近似程度对大多数实际应用是足够的。对表1，表3，表5和表7，样本大小应至少为5到10。对其他各表，样本大小应不少于20。

如果总体分布显著偏离正态，可以将变量变换成正态的或采用非参数检验方法。

1.4 总体的均值μ和方差σ^2的点估计分别由样本的均值$\overline{X}$和方差S^2给出。

1.5 在总体的均值μ和方差σ^2的区间估计中，置信水平$1-\alpha$是置信区间包含被估计参数真值的概率。置信水平$1-\alpha$值通常取0.95或0.99，即$\alpha=0.05$或0.01。

1.6 在假设检验中，对双侧情形，显著性水平是在原假设成立时，拒绝这个假设的概率（第Ⅰ类错误概率）；对单侧情形，显著性水平是上述概率的最大值（第Ⅰ类错误概率的最大值）。$\alpha=0.05$或$\alpha=0.01$是依照使用者准备承受的不同风险而常用的值。因为在使用$\alpha=0.05$时某个假设可能被拒绝，而在使用$\alpha=0.01$时可能不被拒绝，所以采用“这假设在5％的水平上被拒绝”的提法，或在后一种情形采用“这假设在1％的水平上被拒绝”的提法。如果原假设不成立但被接受下来，就犯了第Ⅱ类错误。

1.7 对于个别可疑的数据不能任意剔除或修正，具体处理办法见GB 4883—85《数据的统计处理和解释 正态样本异常值的判断和处理》。

1.8 在统计计算时，要给出观测值的来源和收集方法等有关信息。

1.9 在统计计算时，通过改变原点或单位常可使计算简化。

1.10 本标准系参照国际标准ISO 2854《数据的统计解释——均值和方差的估算与检验方法》（1976年第一版）制订的。

国家标准局1985-01-29发布 1985-10-01实施

2 计算的表格

表 1 均值与给定值的比较（方差已知）

总体的技术特性

抽样单位的技术特性

被剔除的观测值

统计项目	计 算
样本大小： $n=$	
	$\bar{X}=\dfrac{\sum\limits_i X_i}{n}=$
观测值的和： $\sum\limits_i X_i=$	$\left(\dfrac{u_{1-\alpha}}{\sqrt{n}}\right)\sigma=$
	或
给定值： $\mu_0=$	$\left(\dfrac{u_{1-\alpha/2}}{\sqrt{n}}\right)\sigma=$
总体方差的已知值： $\sigma^2=$	
标准差： $\sigma=$	
显著性水平： $\alpha=$	

结 果

总体均值μ与给定值μ_0的比较

双侧情形：

如果 $|\bar{X}-\mu_0|>(u_{1-\alpha/2}/\sqrt{n})\,\sigma$

则拒绝总体均值与给定值相等的原假设

单侧情形：

a. 如果$\bar{X}<\mu_0-(u_{1-\alpha}/\sqrt{n})\,\sigma$

则拒绝总体均值不小于给定值的原假设。

b. 如果$\bar{X}>\mu_0+(u_{1-\alpha}/\sqrt{n})\,\sigma$

则拒绝总体均值不大于给定值的原假设

说明：

a. U表示标准正态变量，u_α值定义为

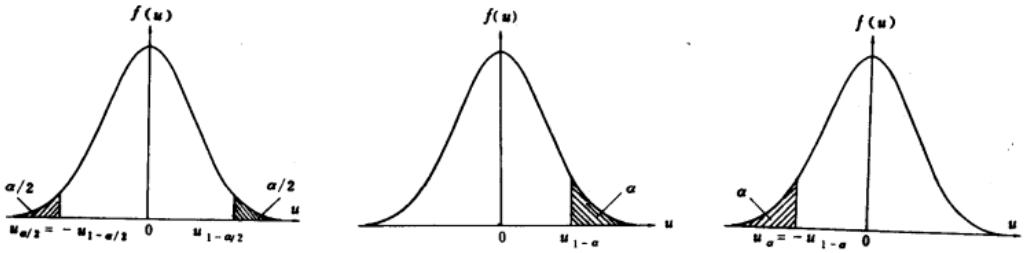
$$P(U<u_\alpha)=\alpha$$

因为U的分布关于零对称，$u_\alpha=-u_{1-\alpha}$，所以有

$$P(U>u_\alpha)=1-\alpha$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$P\left(-u_{1-\alpha/2}<U<u_{1-\alpha/2}\right)=1-\alpha$$



双侧情形　　单侧情形

标准正态变量U的概率密度函数图形

b. 为使用方便，在附录A的表A1中给出了$u_{1-\alpha}/\sqrt{n}$的值和$u_{1-\alpha/2}/\sqrt{n}$的值，这里$\alpha=0.05$和$\alpha=0.01$。

例：见3.5.1款。

表 2　均值与给定值的比较（方差未知）

总体的技术特性

抽样单位的技术特性

被剔除的观测值

统计项目	计　算
样本大小： $n=$	$\overline{X}=\dfrac{\sum_i X_i}{n}=$
观测值的和： $\sum_i X_i=$	$\dfrac{\sum_i (X_i-\overline{X})^2}{n-1}=\dfrac{\sum_i X_i^2-(\sum_i X_i)^2/n}{n-1}=$
观测值的平方和： $\sum_i X_i^2=$	$S=\sqrt{\dfrac{\sum_i (X_i-\overline{X})^2}{n-1}}=$
给定值： $\mu_0=$	$(t_{1-\alpha}(\nu)/\sqrt{n})S=$
自由度： $\nu=n-1=$	或
显著性水平： $\alpha=$	$(t_{1-\alpha/2}(\nu)/\sqrt{n})S=$

续表 2

结果
总体均值μ与给定值μ_0的比较
双侧情形：
如果 $\lvert \bar{X}-\mu_0 \rvert > (t_{1-\alpha/2}(\nu)/\sqrt{n})S$
则拒绝总体均值与给定值相等的原假设。
单侧情形：
a. 如果 $\bar{X}<\mu_0-(t_{1-\alpha}(\nu)/\sqrt{n})S$
则拒绝总体均值不小于给定值的原假设。
b. 如果 $\bar{X}>\mu_0+(t_{1-\alpha}(\nu)/\sqrt{n})S$
则拒绝总体均值不大于给定值的原假设

说明：

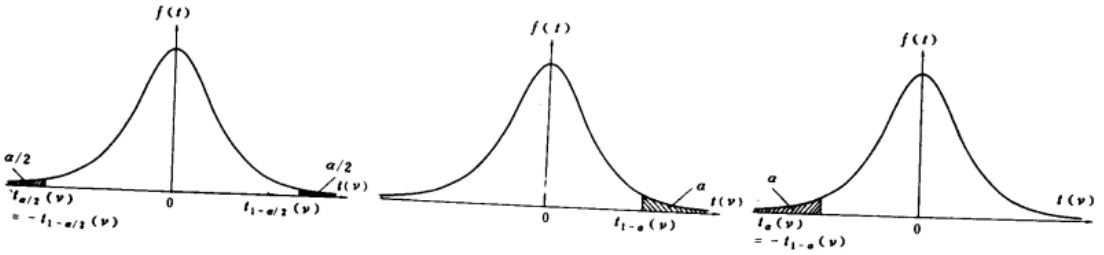
a. $t(\nu)$ 表示自由度为$\nu=n-1$的t变量。$t_\alpha(\nu)$ 值定义为

$$P(t(\nu)<t_\alpha(\nu))=\alpha$$

因为$t(\nu)$ 的分布关于零对称，$t_\alpha(\nu)=-t_{1-\alpha}(\nu)$，所以有

$$P(t(\nu)>t_\alpha(\nu))=1-\alpha$$

$$P(-t_{1-\alpha/2}(\nu)<t(\nu)<t_{1-\alpha/2}(\nu))=1-\alpha$$



双侧情形　　单侧情形

自由度为$\nu=n-1$的t变量$t(\nu)$的概率密度函数图形

b. $t_{1-\alpha/2}(\nu)/\sqrt{n}$和$t_{1-\alpha}(\nu)/\sqrt{n}$的值见附录A的表A3。

例：见3.5.2款。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 3　均值的估计（方差已知）

总体的技术特性

抽样单位的技术特性

被剔除的观测值

统计项目	计　算
样本大小： $n=$	$\overline{X}=\dfrac{\sum_i X_i}{n}=$
观测值的和： $\sum_i X_i=$	$\left(u_{1-\alpha}/\sqrt{n}\right)\sigma=$
总体方差的已知值： $\sigma^2=$	或 $\left(u_{1-\alpha/2}/\sqrt{n}\right)\sigma=$
置信水平： $1-\alpha=$	

结果

总体均值μ的估计

$\overline{X}=$

双侧置信区间：

$\overline{X}-\left(u_{1-\alpha/2}/\sqrt{n}\right)\sigma<\mu<\overline{X}+\left(u_{1-\alpha/2}/\sqrt{n}\right)\sigma$

单侧置信区间：

$\mu<\overline{X}+\left(u_{1-\alpha}/\sqrt{n}\right)\sigma$

或 $\mu>\overline{X}-\left(u_{1-\alpha}/\sqrt{n}\right)\sigma$

说明：

a. u_α值定义见表 1 中“说明a”。

b. $u_{1-\alpha/2}/\sqrt{n}$和$u_{1-\alpha}/\sqrt{n}$的值见附录A的表A 1。

例：见3.5.3款。

表 4　均值的估计（方差未知）

总体的技术特性

抽样单位的技术特性

被剔除的观测值

统计项目	计　算
样本大小： $n=$	
	$\bar{X}=\dfrac{\sum_i X_i}{n}=$
观测值的和： $\sum_i X_i=$	
	$\dfrac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{n-1}=\dfrac{\sum_i X_i^2-(\sum_i X_i)^2/n}{n-1}=$
观测值的平方和： $\sum_i X_i^2=$	
	$S=\sqrt{\dfrac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{n-1}}=$
自由度： $\nu=n-1=$	
	$(t_{1-\alpha}(\nu)/\sqrt{n})S=$
	或
置信水平： $1-\alpha=$	
	$(t_{1-\alpha/2}(\nu)/\sqrt{n})S=$

结　果

总体均值μ的估计

$\bar{X}=$

双侧置信区间：

$\bar{X}-(t_{1-\alpha/2}(\nu)/\sqrt{n})S<\mu<\bar{X}+(t_{1-\alpha/2}(\nu)/\sqrt{n})S$

单侧置信区间：

$\mu<\bar{X}+(t_{1-\alpha}(\nu)/\sqrt{n})S$

或　$\mu>\bar{X}-(t_{1-\alpha}(\nu)/\sqrt{n})S$

说明：

a. $t_\alpha(\nu)$值定义见表 2 中“说明a”。

b. $t_{1-\alpha/2}(\nu)/\sqrt{n}$和$t_{1-\alpha}(\nu)/\sqrt{n}$的值见附录A的表A 3。

例：见3.5.4款。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 5　两个均值的比较（方差已知）

总体 1 的
总体 2 的　} 技术特性

总体 1 中
总体 2 中　} 抽样单位的技术特性

样本 1 中
样本 2 中　} 被剔除的观测值

统计项目	第一个样本	第二个样本	计　算
样本大小：	$n_1=$	$n_2=$	$\overline{X}_1=\dfrac{\sum\limits_i X_{1i}}{n_1}=$
观测值的和：	$\sum\limits_i X_{1i}=$	$\sum\limits_i X_{2i}=$	$\overline{X}_2=\dfrac{\sum\limits_i X_{2i}}{n_2}=$
总体方差的已知值：	$\sigma_1^2=$	$\sigma_2^2=$	$\sigma_d=\sqrt{\dfrac{\sigma_1^2}{n_1}+\dfrac{\sigma_2^2}{n_2}}=$
显著性水平：			$u_{1-\alpha}\sigma_d=$
$\alpha=$			或
			$u_{1-\alpha/2}\sigma_d=$

结　果

两个总体均值的比较

双侧情形：

如果 $|\overline{X}_1-\overline{X}_2|>u_{1-\alpha/2}\sigma_d$

则拒绝两个均值相等的原假设。

单侧情形：

a) 如果 $\overline{X}_1<\overline{X}_2-u_{1-\alpha}\sigma_d$

则拒绝第一个均值不小于第二个均值的原假设。

b) 如果 $\overline{X}_1>\overline{X}_2+u_{1-\alpha}\sigma_d$

则拒绝第一个均值不大于第二个均值的原假设

说明：

a. u_α值定义见表 1 中“说明a”。

b. $u_{1-\alpha/2}$和$u_{1-\alpha}$的值由附录A表A 1 的$n=1$ 那行得出。

例：见3.5.5款。

表 6　两个均值的比较（方差均未知，但有理由认为相等或近似相等，否则不能用）
关于两个总体方差相等的假设，可用表11所示方法来检验

总体 1 的
总体 2 的　} 技术特性

总体 1 中
总体 2 中　} 抽样单位的技术特性

样本 1 中
样本 2 中　} 被剔除的观测值

统计项目	计　算
第一个样本　第二个样本	$\bar{X}_1=\frac{\sum_i X_{1i}}{n_1}=$
	$\bar{X}_2=\frac{\sum_i X_{2i}}{n_2}=$
样本大小：$n_1=$　$n_2=$	$\sum_i (X_{1i}-\bar{X}_1)^2+\sum_i (X_{2i}-\bar{X}_2)^2$
观测值的和：$\sum_i X_{1i}=$　$\sum_i X_{2i}=$	$=\sum_i X_{1i}^2+\sum_i X_{2i}^2-\frac{1}{n_1}(\sum_i X_{1i})^2-\frac{1}{n_2}(\sum_i X_{2i})^2=$
观测值的平方和：$\sum_i X_{1i}^2=$　$\sum_i X_{2i}^2=$	$S_d=\sqrt{\frac{n_1+n_2}{n_1 n_2}}\cdot\sqrt{\frac{\sum_i (X_{1i}-\bar{X}_1)^2+\sum_i (X_{2i}-\bar{X}_2)^2}{n_1+n_2-2}}=$
自由度：$\nu=n_1+n_2-2=$	$t_{1-\alpha}(\nu)\,S_d=$
显著性水平：$\alpha=$	或
	$t_{1-\alpha/2}(\nu)\,S_d=$

结果

两个总体均值的比较

双侧情形：

如果 $|\bar{X}_1-\bar{X}_2|>t_{1-\alpha/2}(\nu)\,S_d$

则拒绝两个均值相等的原假设。

单侧情形：

a）如果　$\bar{X}_1<\bar{X}_2-t_{1-\alpha}(\nu)\,S_d$

则拒绝第一个均值不小于第二个均值的原假设。

b）如果　$\bar{X}_1>\bar{X}_2+t_{1-\alpha}(\nu)\,S_d$

则拒绝第一个均值不大于第二个均值的原假设

说明：

a.　$t_\alpha(\nu)$ 值定义见表 2 中“说明a”。

b.　$t_{1-\alpha/2}(\nu)$ 和 $t_{1-\alpha}(\nu)$ 的值见附录A的表A 2 。

例：见3.5.6款。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 7　两个均值之差的估计（方差已知）

总体 1 的
总体 2 的　} 技术特性

总体 1 中
总体 2 中　} 抽样单位的技术特性

样本 1 中
样本 2 中　} 被剔除的观测值

统计项目	计　算
第一个样本　第二个样本	$\overline{X}_1 = \dfrac{\sum_i X_{1i}}{n_1} =$
样本大小：$n_1 =$　$n_2 =$	$\overline{X}_2 = \dfrac{\sum_i X_{2i}}{n_2} =$
观测值的和：$\sum_i X_{1i} =$　$\sum_i X_{2i} =$	$\sigma_d = \sqrt{\dfrac{\sigma_1^2}{n_1} + \dfrac{\sigma_2^2}{n_1}} =$
总体方差的已知值： $\sigma_1^2 =$　$\sigma_2^2 =$	$u_{1-\alpha}\sigma_d =$ 或 $u_{1-\alpha/2}\sigma_d =$
置信水平： $1 - \alpha =$	

结果

两个总体均值μ_1和μ_2之差的估计

$\overline{X}_1 - \overline{X}_2 =$

双侧置信区间：

$(\overline{X}_1 - \overline{X}_2) - u_{1-\alpha/2}\sigma_d < \mu_1 - \mu_2 < (\overline{X}_1 - \overline{X}_2) + u_{1-\alpha/2}\sigma_d$

单侧置信区间：

$\mu_1 - \mu_2 < (\overline{X}_1 - \overline{X}_2) + u_{1-\alpha}\sigma_d$

或　$\mu_1 - \mu_2 > (\overline{X}_1 - \overline{X}_2) - u_{1-\alpha}\sigma_d$

说明：

a.　u_α值定义见表 1 中“说明a”。

b.　$u_{1-\alpha/2}$和$u_{1-\alpha}$的值由附录A表A 1 的$n = 1$ 那行得出。

例：见3.5.7款。

表 8　两个均值之差的估计（方差均未知，但有理由认为相等或近似相等，否则不能用）
关于两个总体方差相等的假设，可用表11所示方法来检验

总体 1 的
总体 2 的} 技术特性

总体 1 中
总体 2 中} 抽样单位的技术特性

样本 1 中
样本 2 中} 被剔除的观测值

统计项目 第一个样本	第二个样本	计　算
		$\overline{X}_1=\dfrac{\sum_i X_{1i}}{n_1}=$
		$\overline{X}_2=\dfrac{\sum_i X_{2i}}{n_2}=$
样本大小： $n_1=$	$n_2=$	
观测值的和： $\sum_i X_{1i}=$	$\sum_i X_{2i}=$	$\sum_i (X_{1i}-\overline{X}_{1i})^2+\sum_i (X_{2i}-\overline{X}_{2i})^2$
观测值的平方和： $\sum_i X_{1i}^2=$	$\sum_i X_{2i}^2=$	$=\sum_i X_{1i}^2+\sum_i X_{2i}^2-\dfrac{1}{n_i}(\sum_i X_{1i})^2-\dfrac{1}{n_2}(\sum_i X_{2i})^2=$
自由度： $\nu=n_1+n_2-2=$		$S_d=\sqrt{\dfrac{n_1+n_2}{n_1n_2}}\cdot\sqrt{\dfrac{\sum_i (X_{1i}-\overline{X}_1)^2+\sum_i (X_{2i}-\overline{X}_2)^2}{n_1+n_2-2}}=$
置信水平： $1-\alpha=$		或 $t_{1-\alpha}(\nu)\,S_d=$ $t_{1-\alpha/2}(\nu)\,S_d=$

结　果

两个总体均值μ_1和μ_2之差的估计

$\overline{X}_1-\overline{X}_2=$

双侧置信区间：

$(\overline{X}_1-\overline{X}_2)-t_{1-\alpha/2}(\nu)\,S_d<\mu_1-\mu_2<(\overline{X}_1-\overline{X}_2)+t_{1-\alpha/2}(\nu)\,S_d$

单侧置信区间：

$\mu_1-\mu_2<(\overline{X}_1-\overline{X}_2)+t_{1-\alpha}(\nu)\,S_d$

或　$\mu_1-\mu_2>(\overline{X}_1-\overline{X}_2)-t_{1-\alpha}(\nu)\,S_d$

说明：

a. $t_\alpha(\nu)$ 值定义见表 2 中“说明a”。

b. $t_{1-\alpha/2}(\nu)$ 和 $t_{1-\alpha}(\nu)$ 的值见附录A的表A 2 。

例：见3.5.8款。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 9 方差与给定值的比较

总体的技术特性

抽样单位的技术特性

被剔除的观测值

统计项目	计 算
样本大小： $n=$	$\sum_i (X_i-\bar{X})^2=\sum_i X_i^2-\frac{(\sum_i X_i)^2}{n}=$
观测值的和： $\sum_i X_i=$	$\frac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{\sigma_0^2}=$
观测值的平方和： $\sum_i X_i^2=$	$\chi^2_{\alpha}(\nu)=$
给定值： $\sigma_0^2=$	$\chi^2_{1-\alpha}(\nu)=$
自由度： $\nu=n-1=$	或 $\chi^2_{\alpha/2}(\nu)=$
显著性水平： $\alpha=$	$\chi^2_{1-\alpha/2}(\nu)=$

结 果

总体方差σ^2与给定值σ_0^2的比较

双侧情形：

如果 $\frac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{\sigma_0^2}<\chi^2_{\alpha/2}(\nu)$

或 $\frac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{\sigma_0^2}>\chi^2_{1-\alpha/2}(\nu)$

则拒绝总体方差等于给定值的原假设。

单侧情形：

续表 9

a) 如果 $\dfrac{\sum_{i}^{i}(X_i-\bar{X})^2}{\sigma_0^2}>\chi^2_{1-\alpha}(\nu)$

则拒绝总体方差不大于给定值的原假设。

b) 如果 $\dfrac{\sum_{i}^{i}(X_i-\bar{X})^2}{\sigma_0^2}<\chi^2_{\alpha}(\nu)$

则拒绝总体方差不小于给定值的原假设

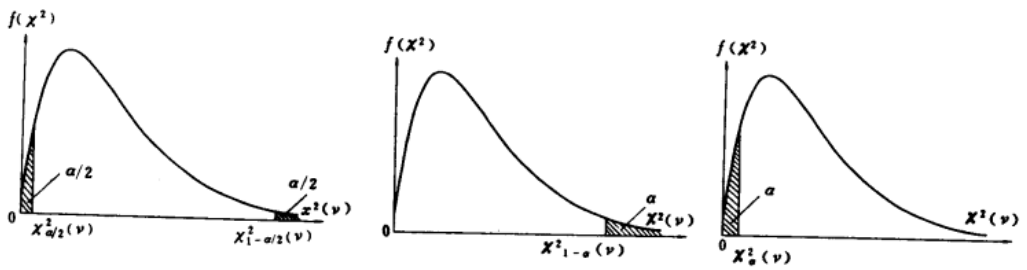
说明：

a. $\chi^2(\nu)$ 表示自由度为 ν 的 χ^2 变量，$\chi^2_{\alpha}(\nu)$ 值定义为

$$P\left(\chi^2(\nu)<\chi^2_{\alpha}(\nu)\right)=\alpha$$

所以有 $P\left(\chi^2(\nu)>\chi^2_{\alpha}(\nu)\right)=1-\alpha$

$$P\left(\chi^2_{\alpha/2}(\nu)<\chi^2(\nu)<\chi^2_{1-\alpha/2}(\nu)\right)=1-\alpha$$



双侧情形　　单侧情形

自由度为 $\nu=n-1$ 的 χ^2 变量 $\chi^2(\nu)$ 的概率密度函数图形

b. 在附录A的表A 4 内，对 $\alpha=0.05$ 和 $\alpha=0.01$，给出了 $\chi^2_{\alpha}(\nu)$，$\chi^2_{1-\alpha}(\nu)$，$\chi^2_{\alpha/2}(\nu)$ 和 $\chi^2_{1-\alpha/2}(\nu)$ 的值。

例：见3.5.9款。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 10 方差的估计

总体的技术特性

抽样单位的技术特性

被剔除的观测值

统计项目	计 算
样本大小： $n=$	$\sum_i (X_i-\bar{X})^2=\sum_i X_i^2-\frac{(\sum_i X_i)^2}{n}=$ $S^2=\frac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{n-1}=$
观测值的和： $\sum_i X_i=$	$\frac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{\chi^2_{\alpha}(\nu)}=$
观测值的平方和： $\sum_i X_i^2=$	$\frac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{\chi^2_{1-\alpha}(\nu)}=$
自由度： $\nu=n-1=$	或 $\frac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{\chi^2_{\alpha/2}(\nu)}=$
置信水平： $1-\alpha=$	$\frac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{\chi^2_{1-\alpha/2}(\nu)}=$

结 果

总体方差σ^2的估计

$$S^2=$$

双侧置信区间*：

$$\frac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{\chi^2_{1-\alpha/2}(\nu)}<\sigma^2<\frac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{\chi^2_{\alpha/2}(\nu)}$$

单侧置信区间*：

$$\sigma^2<\frac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{\chi^2_{\alpha}(\nu)}\text{ 或 }\sigma^2>\frac{\sum_i (X_i-\bar{X})^2}{\chi^2_{1-\alpha}(\nu)}$$

* 标准差的置信区间的界限是方差σ^2的置信区间的界限的平方根。

说明：

a. $\chi^2_\alpha(\nu)$ 值定义见表 9 中“说明a”。

b. $\chi^2_\alpha(\nu)$，$\chi^2_{1-\alpha}(\nu)$，$\chi^2_{\alpha/2}(\nu)$ 和 $\chi^2_{1-\alpha/2}(\nu)$ 的值见附录A的表A4。

例：见3.5.10款。

表 11　两个方差的比较

总体 1 的
总体 2 的 } 技术特性

总体 1 中
总体 2 中 } 抽样单位的技术特性

样本 1 中
样本 2 中 } 被剔除的观测值

统计项目	第一个样本	第二个样本	计　算
样本大小：	$n_1=$	$n_2=$	
观测值的和：	$\sum_i X_{1i}=$	$\sum_i X_{2i}=$	$\sum_i (X_{1i}-\overline{X}_1)^2=\sum_i X_{1i}^2-\frac{(\sum_i X_{1i})^2}{n_1}=$
			$\sum_i (X_{2i}-\overline{X}_2)^2=\sum_i X_{2i}^2-\frac{(\sum_i X_{2i})^2}{n_2}=$
观测值的平方和：	$\sum_i X_{1i}^2=$	$\sum_i X_{2i}^2=$	
			$S_1^2=\frac{\sum_i (X_{1i}-\overline{X}_1)^2}{n_1-1}=$
			$S_2^2=\frac{\sum_i (X_{2i}-\overline{X}_2)^2}{n_2-1}=$
自由度：	$\nu_1=n_1-1=$		
	$\nu_2=n_2-1=$		
显著性水平：			$F_{1-\alpha}(\nu_1,\nu_2)=$
			$\frac{1}{F_{1-\alpha}(\nu_2,\nu_1)}=$
$\alpha=$			$F_{1-\alpha/2}(\nu_1,\nu_2)=$
			$\frac{1}{F_{1-\alpha/2}(\nu_2,\nu_1)}=$

结　果

两个总体方差的比较

双侧情形：

如果 $\frac{S_1^2}{S_2^2}<\frac{1}{F_{1-\alpha/2}(\nu_2,\nu_1)}$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表 11

或 $\frac{S_1^2}{S_2^2} > F_{1-\alpha/2}(\nu_1, \nu_2)$

则拒绝两个总体方差相等的原假设。

单侧情形：

a) 如果 $\frac{S_1^2}{S_2^2} > F_{1-\alpha}(\nu_1, \nu_2)$

则拒绝第一个方差不大于第二个方差的原假设。

b) 如果 $\frac{S_1^2}{S_2^2} < \frac{1}{F_{1-\alpha}(\nu_2, \nu_1)}$

则拒绝第一个方差不小于第二个方差的原假设

说明：

a. $F(\nu_1, \nu_2)$ 表示自由度为 $\nu_1 = n_1 - 1$ 和 $\nu_2 = n_2 - 1$ 的 F 变量。$F_\alpha(\nu_1, \nu_2)$ 值定义为

$$P\left(F(\nu_1, \nu_2) < F_\alpha(\nu_1, \nu_2)\right) = \alpha$$

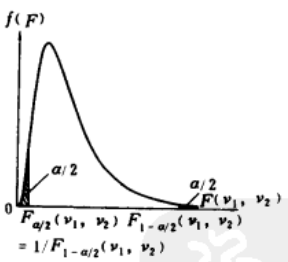
所以有

$$P\left(F(\nu_1, \nu_2) > F_\alpha(\nu_1, \nu_2)\right) = 1 - \alpha$$

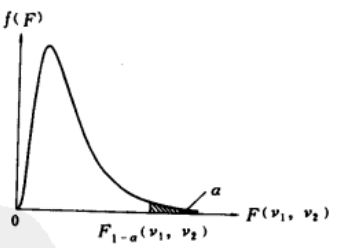
$$P\left(F_{\alpha/2}(\nu_1, \nu_2) < F(\nu_1, \nu_2) < F_{1-\alpha/2}(\nu_1, \nu_2)\right) = 1 - \alpha$$

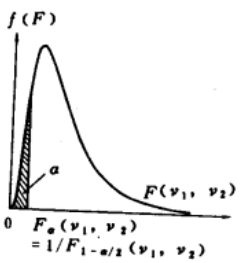
还有

$$F_\alpha(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{F_{1-\alpha}(\nu_2, \nu_1)}$$



双侧情形





单侧情形

自由度为 $\nu_1 = n_1 - 1$ 和 $\nu_2 = n_2 - 1$ 的 F 变量 $F(\nu_1, \nu_2)$ 的概率密度函数图形

b. 在附录A的表A5中给出了作为自由度的函数的$F_{1-\alpha}$和$F_{1-\alpha/2}$的值，这里$\alpha=0.05$和$\alpha=0.01$，而F_{α}和$F_{\alpha/2}$的值可按上面所示公式从$F_{1-\alpha}$和$F_{1-\alpha/2}$的值得出。

例：见3.5.11款。

表 12 两个方差比值的估计

总体1的
总体2的 } 技术特性

总体1中
总体2中 } 抽样单位的技术特性

样本1中
样本2中 } 被剔除的观测值

统计项目 第一个样本	第二个样本	计 算
样本大小：$n_1=$	$n_2=$	$\sum_i (X_{1i}-\overline{X}_1)^2=\sum_i X_{1i}^2-\frac{(\sum_i X_{1i})^2}{n_1}=$
观测值的和：$\sum_i X_{1i}=$	$\sum_i X_{2i}=$	$\sum_i (X_{2i}-\overline{X}_2)^2=\sum_i X_{2i}^2-\frac{(\sum_i X_{2i})^2}{n_2}=$
观测值的平方和：$\sum_i X_{1i}^2=$	$\sum_i X_{2i}^2=$	$S_1^2=\frac{\sum_i (X_{1i}-\overline{X}_1)^2}{n_1-1}=$
自由度：$\nu_1=n_1-1=$ $\nu_2=n_2-1=$		$S_2^2=\frac{\sum_i (X_{2i}-\overline{X}_2)^2}{n_2-1}=$
置信水平： $1-\alpha=$		$F_{1-\alpha}(\nu_2,\nu_1)\frac{S_1^2}{S_2^2}=$
		$F_{1-\alpha}(\nu_1,\nu_2)\frac{S_1^2}{S_2^2}=$
		或
		$F_{1-\alpha/2}(\nu_2,\nu_1)\frac{S_1^2}{S_2^2}=$
		$F_{1-\alpha/2}(\nu_1,\nu_2)\frac{S_1^2}{S_2^2}=$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表 12

结　果

两个总体方差σ_1^2和σ_2^2的比值的估计

$$\frac{S_1^2}{S_2^2}=\frac{\sum_i (X_{1i}-\overline{X}_1)^2/(n_1-1)}{\sum_i (X_{2i}-\overline{X}_2)^2/(n_2-1)}=$$

双侧置信区间*：

$$\frac{1}{F_{1-\alpha/2}(\nu_1,\ \nu_2)}\frac{S_1^2}{S_2^2}<\frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}<F_{1-\alpha/2}(\nu_2,\ \nu_1)\frac{S_1^2}{S_2^2}$$

单侧置信区间*：

$$\frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}<F_{1-\alpha}(\nu_2,\ \nu_1)\frac{S_1^2}{S_2^2}$$

或 $$\frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}>\frac{1}{F_{1-\alpha}(\nu_1,\ \nu_2)}\frac{S_1^2}{S_2^2}$$

说明：

a. $F_\alpha(\nu_1,\ \nu_2)$值定义见表11中“说明a”。

b. $F_{1-\alpha}$和$F_{1-\alpha/2}$的值见附录A的表A5。

例：见3.5.12款。

3　解释性的注和例

3.1　为了便于理解表1至表12给出的表达式，用数值的例子来说明解决这些问题的步骤。表13中的数据是由两个纱线样本的断裂强力测量值构成的。

* 标准差σ_1和σ_2之比的置信区间的界限，是方差σ_1^2和σ_2^2之比的置信区间的界限的平方根。

表 13　纱线的断裂强力（单位：N）

纱线 1	纱线 2
2.297	2.286
2.582	2.327
1.949	2.388
2.362	3.172
2.040	3.158
2.133	2.751
1.855	2.222
1.986	2.367
1.642	2.247
2.915	2.512
	2.104
	2.707

样本大小：

$n_1 = 10$，$n_2 = 12$

观测值的和：

$$\sum_i X_{1i} = 21.761,\quad \sum_i X_{2i} = 30.241$$

样本的均值：

$\bar{X}_1 = 2.176$，$\bar{X}_2 = 2.520$

观测值的平方和：

$$\sum_i X_{1i}^2 = 48.610477,\quad \sum_i X_{2i}^2 = 77.599609$$

观测值对于均值之差的平方和：

$$\sum_i (X_{1i} - \bar{X}_1)^2 = 1.256365,\quad \sum_i (X_{2i} - \bar{X}_2)^2 = 1.389769$$

样本的方差：

$S_1^2 = 0.13960$　　$S_2^2 = 0.12634$

3.2　为了简化叙述过程，在表 1 至表12所示的情形，都使用同样的观测数据举例。

3.3　本标准的解题步骤要求总体的分布是近似地服从正态，关于正态性检验见GB 4882—85《数据的统计处理和解释　正态性检验》。

3.4　对于表 1 至表12共12个表中出现的情况和附录A的表A 1 至表A 5 之间的关系概括如下：

a.　如果所提的问题涉及到样本均值和总体均值的关系，而方差已被确定或从过去的试验相信它是已知的（表 1，表 3，表 5 和表 7），解题时以附录A的表A 1 的标准正态变量U为基础。

b.　如果问题与均值有关，而方差必须由样本数据来估计（表 2，表 4，表 6 和表 8），解题时必须使用附录A的表A 2 的t分布。在这种情形，结论的精确性稍低。

c.　如果所提问题涉及样本方差和总体方差之间的关系（表 5 和表 6），解题时使用附录A的表A 3 的χ^2分布。

d.　如果比较两个方差或两个总体的未知方差之比所在界限的估计（表11和表12），解题时使用附录A的表A 5 的F分布。

3.5　解题步骤的数值例

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

3.5.1 使用表1的例：均值与给定值的比较（方差已知）

用表13中纱线1的10段纱线构成的样本，检验纱线的平均强力是否与给定值$\mu_0 = 2.40$一致。假定已知标准差$\sigma = 0.3315$，可用表1。

表14 使用表1的例

总体的技术特性：一批棉纱由10 000个筒子纱组成，每100个筒子装成一箱，共100箱。一次交付量构成一批。

抽样单位的技术特性：从这批棉纱中随机抽取10箱，而后从每箱内随机抽取一个筒子，在每个筒子上距离终端约5 m处取长为50cm的一段试验纱进行检验。

以牛顿为单位测出每段试验纱的强力。

被剔除的观测值：无

统计项目	计　算
样本大小： $n = 10$ 观测值的和： $\sum_i X_i = 21.761$ 给定值：$\mu_0 = 2.40$ 标准差的已知值： $\sigma = 0.3315$ 显著性水平： $\alpha = 0.05$	$\overline{X} = \frac{21.761}{10} = 2.176$ 使用附录A的表A1 $(u_{0.975}/\sqrt{10})\sigma = 0.620 \times 0.3315$ $= 0.2055$

结果

总体均值与给定值μ_0的比较

双侧情形：

$|\overline{X} - \mu_0| = |2.176 - 2.40| = 0.224 > 0.2055$

在5 %的水平上拒绝，总体均值等于2.40的原假设

3.5.2 使用表2的例：均值与给定值的比较（方差未知）

问题和表1中所述相同，但此时，由于没有以往的测量值可利用。或由于以往的观测值认为不再适合，所以方差必须由这个样本来估计。把表2的解题步骤应用于纱线1的数据（其数值已在表13给出）。在此情形下，$S = \sqrt{0.13960} = 0.3736$

$$S/\sqrt{10} = 0.1181 \qquad \nu = 10 - 1 = 9$$

在5 %的水平上作双侧检验。由附录A的表A2，

$t_{0.975}(9) = 2.262$，所以$t_{0.975}(9)(S/\sqrt{10}) = 0.267$。

将样本均值$\overline{X} = 2.176$与给定值$\mu_0 = 2.40$作比较，得

$$|\overline{X} - \mu_0| = 0.224 < 0.267$$

这说明样本的结果与给定值不矛盾，不能确信总体均值低于2.40。此结论与上例不同，这是由于σ的样本估计值$S = 0.3736$大于上例中所假设的标准差（$\sigma = 0.3315$）。

如果使用附录A的表A3，对$\nu = n - 1 = 9$，可得$t_{1-\alpha/2}(\nu)/\sqrt{n}$的值。将$|\overline{X} - \mu_0|$和临界

值

$$(t_{0.975}(9)/\sqrt{10})\ S = 0.715 \times 0.3736 = 0.267$$

相比较，其结果与使用附录A的表A 2所得结果相同。

3.5.3 使用表3的例：均值的区间估计（方差已知）

在此情形，不是检验总体均值是否等于某个确定值μ_0，而是寻求某个界限，使未知均值μ的真值在界限之内。要求以$1-\alpha$的概率包含μ值的区间。

使用纱线1的数据和表3的解题步骤，假设由以往测量值可以验证使用总体标准差$\sigma = 0.3315$是合适的。要求μ的置信水平为$1-\alpha = 0.95$的双侧置信区间，先算出

$$\overline{X} = 2.176$$

并从附录A的表A 1得到

$$(u_{0.975}/\sqrt{10})\ \sigma = 0.620 \times 0.3315 = 0.2055$$

于是均值μ的置信水平为0.95的双侧置信区间为：

$$2.176 - 0.2055 < \mu < 2.176 + 0.2055$$

或

$$1.970 < \mu < 2.382。$$

3.5.4 使用表4的例：均值的区间估计（方差未知）

这个问题和上面叙述的问题有两点不同：不同点在于用估计值S来代替σ，以及用t（或$t/\sqrt{n}$）的概率界限来代替u（或$u/\sqrt{n}$）的概率界限。

使用纱线1的数据和表4的解题步骤，为求μ的置信水平为$1-\alpha = 0.95$的双侧置信区间。如表4中所示，由于$n = 10$，$\nu = 9$，$\overline{X} = 2.176$，$S = 0.3736$，$t_{0.975}(9)\ (S/\sqrt{10}) = 0.267$，得到置信水平为0.95的双侧置信区间为：

$$2.176 - 0.267 < \mu < 2.176 + 0.267$$

或

$$1.909 < \mu < 2.443$$

如果以较高的置信水平（例如，$1-\alpha = 0.99$）进行区间估计，则将获得较宽的置信区间。

附录A的表A 2给出$t_{0.995}(9) = 3.250$，或用附录A的表A 3，给出$t_{0.995}(9)/\sqrt{10} = 1.028$。

于是，不管用那种方法，都可得到

$$t_{0.995}(\nu)\ (S/\sqrt{10}) = (t_{0.995}(\nu)/\sqrt{10})\ S = 0.384$$

因此，置信水平为0.99的双侧置信区间为：

$$2.176 - 0.384 = 1.792 < \mu < 2.560 = 2.176 + 0.384$$

3.5.5 使用表5的例：两个均值的比较（方差已知）

比较表13中所给纱线1和纱线2这两个样本的均值，假设由过去的测量值确定出这两个总体的方差为

$$\sigma_1^2 = 0.10989 \qquad (\sigma_1 = 0.3315)$$
$$\sigma_2^2 = 0.09685 \qquad (\sigma_2 = 0.3112)$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 15　使用表 5 的例

总体的技术特性：两批纱线分别由10 000个和12 000个筒子纱组成，每100个筒子装成一箱。

两个样本的技术特性：从两批纱线中，分别随机抽取10箱和12箱，而后从抽出的每箱内随机抽取一个筒子，在每个筒子上距离终端约 5 m 处取长为50 cm 的一段试验纱进行检验。

以牛顿为单位测出每段试验纱 的强力。

被剔除的观测值：无

统计项目 第一个　第二个 样本　　样本	计　　算
样本大小： $n_1 = 10$　$n_2 = 12$	$\overline{X}_1 = \frac{21.761}{10} = 2.176$
观测值的和： $\sum_i X_{1i} = 21.761$	$\overline{X}_2 = \frac{30.241}{12} = 2.520$
$\sum_i X_{2i} = 30.241$	
方差的已知值： $\sigma_1^2 = 0.10989$ $\sigma_2^2 = 0.09685$	$\sigma_d = \sqrt{\frac{0.10989}{10} + \frac{0.09685}{12}}$ $= 0.1381$
显著性水平： $\alpha = 0.05$	$u_{0.975}\sigma_d = 1.96 \times 0.1381$ $= 0.271$

结　　果

两个总体均值的比较

双侧情形：

$|2.176 - 2.520| = 0.344 > 0.271$

在 5 %的水平上拒绝两个均值相等的原假设，纱线 2 的强力较大。

注：上述结论中犯错误的风险为0.05。如果不准备承受0.05的风险，可取$\alpha = 0.01$。此时，由于

$u_{0.995}\sigma = 2.576 \times 0.1381 = 0.356$

因此，对于双侧情形

$|2.176 - 2.520| = 0.344 < 0.356$

所以在 1 %的水平上不能拒绝原假设

3.5.6　使用表 6 的例：两个均值的比较（方差均未知，但有理由认为相等或近似相等）

这个问题和上述问题不同。因为根据过去的测量值去接受σ_1^2和σ_2^2值，可能是不合理的，有必要由样本数值来得到方差的估计。仅当两个未知总体方差相等时，这个检验才有效。特别在样本大小n_1和n_2近似相等，并采用表 6 中所给的估计S_d时，这个检验犯错误的风险很小。

对于表13中给出的两个纱线的样本，

	$\overline{X}_1 = 2.176$	$\overline{X}_2 = 2.520$
	观测值与均值之差的平方和	自由度
第一个样本	1.256365	10 − 1 = 9
第二个样本	1.389769	12 − 1 = 11
总计	2.646134	22 − 2 = 20

$\overline{X}_1$和$\overline{X}_2$之差的标准差的估计：

$$S_d = \sqrt{\frac{22}{10 \times 12} \times \frac{2.646134}{20}} = 0.1557$$

在5 %水平上使用双侧检验。由于

$$t_{0.975}(20)\, S_d = 2.086 \times 0.1557 = 0.325$$

$$|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| = |2.176 - 2.520| = 0.344 > 0.325$$

所以在5 %的水平上拒绝两个总体均值相等的原假设（但在1 %的水平上就不能拒绝原假设）。

3.5.7 使用表7的例：两个均值之差的估计（方差已知）

在这情形，并不检验两个总体是否有相同的均值，而是使用这两个样本估计均值μ_1和μ_2之差。要求（$\mu_1 - \mu_2$）的置信水平为1 − α的双侧置信区间。

再次使用同样的数据，假设方差为已知：$\sigma_1^2 = 0.10989$和$\sigma_2^2 = 0.09685$。样本均值$\overline{X}_1$和$\overline{X}_2$之差的标准差$\sigma_d = 0.1381$（见表5），并且

$$u_{0.975}\sigma_d = 1.96 \times 0.1381 = 0.271$$

$$\overline{X}_1 - \overline{X}_2 = -0.344$$

从而可知，（$\mu_1 - \mu_2$）的置信水平为0.95的双侧置信区间为

$$-0.344 - 0.271 < \mu_1 - \mu_2 < -0.344 + 0.271$$

或

$$0.073 < \mu_2 - \mu_1 < 0.615$$

3.5.8 使用表8的例：两个均值之差的估计（方差均未知，但有理由认为相等或近似相等）

要求估计两个不同型号的纱线的强力均值之差的置信区间。在这情形，σ_1^2和σ_2^2的值是未知的，但有理由认为它们相等或近似相等，用前述方法从合并的数据得到

$$S_d = 0.1557$$

求（$\mu_1 - \mu_2$）置信水平1 − α的双侧置信区间，其解题步骤和表7是相似的，不同点在于用S_d来代替σ_d，用$t_{0.975}(\nu)$来代替$u_{0.975}$，给出

$$t_{0.975}(20)\, S_d = 2.086 \times 0.1557 = 0.325$$

从而可知，（$\mu_1 - \mu_2$）的置信水平为0.95的双侧置信区间为

$$-0.344 - 0.325 < \mu_1 - \mu_2 < -0.344 + 0.325$$

或

$$0.019 < \mu_2 - \mu_1 < 0.669$$

由于方差是估计出来的，所以比表7所示例子中得到的区间要稍宽一些。

3.5.9 使用表9的例：方差与给定值的比较

要求检验总体方差不大于给定值$\sigma_0^2 = 0.0900$的假设。

对于表9中的单侧情形a，使用表13中所给数据，则有

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$\frac{\sum_i (X_i - \overline{X})^2}{\sigma_0^2} = \frac{1.256365}{0.0900} = 13.96$$

由附录A的表A 4 可以得到自由度$\nu = 9$的χ^2分布的上侧5 %分位数$\chi^2_{0.95}$为16.92。所以原假设成立，即$\sigma_0^2 < 0.0900$。因为样本中仅有10个观测值，出现样本方差S^2比给定值大的偶然情况是很可能的（例如，表13的数据就有$S^2 = 0.1396 > 0.0900$）。

3.5.10 使用表10的例：方差的估计

纱线 1 的数据可用来得到未知方差σ^2的双侧置信区间。若取$1 - \alpha = 0.95$，对自由度$\nu = 9$，附录A的表A 4给出

$$\chi^2_{0.025}(9) = 2.700$$
$$\chi^2_{0.975}(9) = 19.02$$

由于

$$\frac{\sum_i (X_i - \overline{X})^2}{\chi^2_{0.025}} = \frac{1.2563}{2.700} = 0.4653$$

$$\frac{\sum_i (X_i - \overline{X})^2}{\chi^2_{0.975}} = \frac{1.2563}{19.02} = 0.0661$$

因此σ^2的置信水平为0.95的双侧置信区间为：

$$0.0661 < \sigma^2 < 0.4653$$

如果指定较高的置信水平$1 - \alpha$，将获得较宽的置信区间。比如取$1 - \alpha = 0.99$，则从附录A的表A 4 可以得到$\chi^2_{0.005}(9)$和$\chi^2_{0.095}(9)$的值，因此置信水平为0.99时σ^2的双侧置信区间为：

$$0.05326 < \sigma^2 < 0.724$$

3.5.11 使用表11的例：两个方差的比较

表13给出纱线 1 和纱线 2 的数据，原假设为这两个样本所属总体有共同但未知的强力方差，即$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$。在显著性水平$\alpha = 0.05$下，要求检验原假设是否成立。

由表13可得

$$\nu_1 = 10 - 1 = 9 \qquad \nu_2 = 12 - 1 = 11$$
$$S_1^2 = 0.13960 \qquad S_2^2 = 0.12634$$

于是 $F = S_1^2 / S_2^2 = 1.10$

由附录A的表A 5 作内插，得

$$F_{1-\alpha/2}(\nu_1, \nu_2) = F_{0.975}(9, 11) = 3.6$$

$$F_{\alpha/2}(\nu_1, \nu_2) = 1 / F_{0.975}(11, 9) = 1 / 4.0 = 0.25$$

由于F值在这两个界限之内，所以没有理由拒绝原假设。

3.5.12 使用表12的例：两个方差比值的估计

对表13中纱线 1 和纱线 2 的数据，在置信水平$1 - \alpha = 0.95$下，要求σ_1^2 / σ_2^2的双侧置信区间。

除了两个近似值

$$F_{0.975}(9, 11) = 3.6$$
$$F_{0.025}(9, 11) = 0.25$$

在前例中已用附录A的表A 5 经内插得到外，还能类似地找出

$$F_{0.995}(9,11)=5.6$$

$$F_{0.005}(9,11)=\frac{1}{F_{0.995}(11,9)}=\frac{1}{6.4}=0.16$$

因为$S_1^2/S_2^2=1.10$，按表12的做法可得到下列的双侧置信区间：

置信水平	两个方差比值σ_1^2/σ_2^2的双侧置信区间
0.95	$\frac{1}{3.6}\times 1.10=0.31<\sigma_1^2/\sigma_2^2<4.4=4.0\times 1.10$
0.99	$\frac{1}{5.6}\times 1.10=0.20<\sigma_1^2/\sigma_2^2<7.0=6.4\times 1.10$

再次注意到，对于样本大小为10和12的小样本，置信水平为0.95的置信区间已经比较宽，如果需要更大的把握，使所得界限包括真值，则所得的置信区间会宽得几乎没有什么意义了。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 A
统 计 用 表
(补充件)

表 A1 比值$u_{1-\alpha}/\sqrt{n}$的数值

n	双侧情形		单侧情形	
	$\frac{u_{0.975}}{\sqrt{n}}$	$\frac{u_{0.995}}{\sqrt{n}}$	$\frac{u_{0.95}}{\sqrt{n}}$	$\frac{u_{0.99}}{\sqrt{n}}$
1	1.960	2.576	1.645	2.326
2	1.386	1.821	1.163	1.645
3	1.132	1.487	0.950	1.343
4	0.980	1.288	0.822	1.163
5	0.877	1.152	0.736	1.040
6	0.800	1.052	0.672	0.950
7	0.741	0.974	0.622	0.879
8	0.693	0.911	0.582	0.822
9	0.653	0.859	0.548	0.775
10	0.620	0.815	0.520	0.735
11	0.591	0.777	0.496	0.701
12	0.566	0.744	0.475	0.671
13	0.544	0.714	0.456	0.645
14	0.524	0.688	0.440	0.622
15	0.506	0.665	0.425	0.601
16	0.490	0.644	0.411	0.582
17	0.475	0.625	0.399	0.564
18	0.462	0.607	0.388	0.548
19	0.450	0.591	0.377	0.534
20	0.438	0.576	0.368	0.520
21	0.428	0.562	0.359	0.508
22	0.418	0.549	0.351	0.496
23	0.409	0.537	0.343	0.485
24	0.400	0.526	0.336	0.475
25	0.392	0.515	0.329	0.465
26	0.384	0.505	0.323	0.456
27	0.377	0.496	0.317	0.448
28	0.370	0.487	0.311	0.440
29	0.364	0.478	0.305	0.432
30	0.358	0.470	0.300	0.425
31	0.352	0.463	0.295	0.418
41	0.306	0.402	0.257	0.363
51	0.274	0.361	0.230	0.326
61	0.251	0.330	0.211	0.298
71	0.233	0.306	0.195	0.276
81	0.218	0.286	0.183	0.258
91	0.205	0.270	0.172	0.244
101	0.195	0.256	0.164	0.251
201	0.138	0.182	0.116	0.164
501	0.088	0.115	0.073	0.104
∞	0	0	0	0

表A2 t分布的分位数

ν	双侧情形		单侧情形	
	$t_{0.975}$	$t_{0.995}$	$t_{0.95}$	$t_{0.99}$
1	12.706	63.657	6.314	31.821
2	4.303	9.925	2.920	6.965
3	3.182	5.841	2.353	4.541
4	2.776	4.604	2.132	3.747
5	2.571	4.032	2.015	3.365
6	2.447	3.707	1.943	3.143
7	2.365	3.499	1.895	2.998
8	2.306	3.355	1.860	2.896
9	2.262	3.250	1.833	2.821
10	2.288	3.169	1.812	2.764
11	2.201	3.106	1.796	2.718
12	2.179	3.055	1.782	2.681
13	2.160	3.012	1.771	2.650
14	2.145	2.977	1.761	2.624
15	2.131	2.947	1.753	2.602
16	2.120	2.921	1.746	2.583
17	2.110	2.898	1.740	2.567
18	2.101	2.878	1.734	2.552
19	2.093	2.861	1.729	2.539
20	2.086	2.845	1.725	2.528
21	2.080	2.831	1.721	2.518
22	2.074	2.819	1.717	2.508
23	2.069	2.807	1.714	2.500
24	2.064	2.797	1.711	2.492
25	2.060	2.787	1.708	2.485
26	2.056	2.779	1.706	2.479
27	2.052	2.771	1.703	2.473
28	2.048	2.763	1.701	2.467
29	2.045	2.756	1.699	2.462
30	2.042	2.750	1.697	2.457
40	2.021	2.704	1.684	2.423
60	2.000	2.660	1.671	2.390
120	1.980	2.617	1.658	2.358
∞	1.960	2.576	1.645	2.326

注：对于$\nu>30$的内插，取$Z=120/\nu$作为自变量。

例：

$\nu=40$　$Z=120/\nu=3$　$t_{0.975}=2.021$

$\nu=60$　$Z=120/\nu=2$　$t_{0.975}=2.000$

$\nu=50$　$Z=120/\nu=2.4$　$t_{0.975}=2.021-\dfrac{3-2.4}{3-2}(2.021-2.000)=2.008$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 A3　对$\nu=n-1$，比值$\frac{t_{1-\alpha}(\nu)}{\sqrt{n}}$的数值

ν	双侧情形		单侧情形	
	$\frac{t_{0.975}}{\sqrt{n}}$	$\frac{t_{0.995}}{\sqrt{n}}$	$\frac{t_{0.95}}{\sqrt{n}}$	$\frac{t_{0.99}}{\sqrt{n}}$
1	8.985	45.013	4.465	22.501
2	2.434	5.730	1.686	4.021
3	1.591	2.920	1.177	2.270
4	1.242	2.059	0.953	1.676
5	1.049	1.646	0.823	1.374
6	0.925	1.401	0.734	1.188
7	0.836	1.237	0.670	1.060
8	0.769	1.118	0.620	0.966
9	0.715	1.028	0.580	0.892
10	0.672	0.956	0.546	0.833
11	0.635	0.897	0.518	0.785
12	0.604	0.847	0.494	0.744
13	0.577	0.805	0.473	0.708
14	0.554	0.769	0.455	0.678
15	0.533	0.737	0.438	0.651
16	0.514	0.708	0.423	0.626
17	0.497	0.683	0.410	0.605
18	0.482	0.660	0.398	0.586
19	0.468	0.640	0.387	0.568
20	0.455	0.621	0.376	0.552
21	0.443	0.604	0.367	0.537
22	0.432	0.588	0.358	0.523
23	0.422	0.573	0.350	0.510
24	0.413	0.559	0.342	0.498
25	0.404	0.547	0.335	0.487
26	0.396	0.535	0.328	0.477
27	0.388	0.524	0.322	0.467
28	0.380	0.513	0.316	0.458
29	0.373	0.503	0.310	0.449
30	0.367	0.494	0.305	0.441
40	0.316	0.422	0.263	0.378
50	0.281	0.375	0.235	0.337
60	0.256	0.341	0.214	0.306
70	0.237	0.314	0.198	0.283
80	0.221	0.293	0.185	0.264
90	0.208	0.276	0.174	0.248
100	0.197	0.261	0.165	0.235
200	0.139	0.183	0.117	0.165
500	0.088	0.116	0.074	0.104
∞	0	0	0	0

表 A4 χ^2分布的分位数

ν	双侧情形				单侧情形			
	$\chi^2_{0.025}$	$\chi^2_{0.975}$	$\chi^2_{0.005}$	$\chi^2_{0.995}$	$\chi^2_{0.05}$	$\chi^2_{0.95}$	$\chi^2_{0.01}$	$\chi^2_{0.99}$
1	0.001	5.023	0.000039	7.879	0.004	3.841	0.0002	6.635
2	0.051	7.378	0.010	10.597	0.103	5.991	0.020	9.210
3	0.216	9.348	0.072	12.838	0.352	7.815	0.115	11.345
4	0.484	11.143	0.207	14.860	0.711	9.488	0.297	15.277
5	0.831	12.833	0.412	16.750	1.145	11.071	0.554	15.086
6	1.237	14.449	0.676	18.548	1.635	12.592	0.872	16.812
7	1.690	16.013	0.989	20.278	2.167	14.067	1.239	18.475
8	2.180	17.535	1.344	21.955	2.733	15.507	1.646	20.090
9	2.700	19.023	1.735	23.589	3.325	16.919	2.088	21.666
10	3.247	20.483	2.156	25.188	3.940	18.307	2.558	23.209
11	3.816	21.920	2.603	26.757	4.575	19.675	3.053	24.725
12	4.404	23.337	3.074	28.300	5.226	21.026	3.571	26.217
13	5.009	24.736	3.565	29.819	5.892	22.362	4.107	27.688
14	5.629	26.119	4.075	31.319	6.571	23.685	4.660	29.141
15	6.262	27.488	4.601	32.801	7.261	24.996	5.229	30.578
16	6.908	28.845	5.142	34.267	7.962	26.296	5.812	32.000
17	7.564	30.191	5.697	35.719	8.672	27.587	6.408	33.409
18	8.231	31.526	6.265	37.156	9.390	28.869	7.015	34.805
19	8.907	32.852	6.844	38.582	10.117	30.144	7.633	36.191
20	9.591	34.170	7.434	39.997	10.851	31.410	8.260	37.566
21	10.283	35.479	8.034	41.401	11.591	32.671	8.897	38.932
22	10.982	36.781	8.643	42.796	12.338	33.924	9.542	40.289
23	11.689	38.076	9.260	44.181	13.091	35.173	10.196	41.638
24	12.401	39.364	9.886	45.559	13.848	36.415	10.856	42.980
25	13.120	40.647	10.520	46.928	14.611	37.653	11.524	44.314
26	13.844	41.923	11.160	48.290	15.379	38.885	12.198	45.642
27	14.573	43.194	11.808	49.645	16.151	40.113	12.879	46.963
28	15.308	44.461	12.461	50.993	16.928	41.337	13.565	48.278
29	16.047	45.722	13.121	52.336	17.708	42.557	14.257	49.588
30	16.791	46.979	13.787	53.672	18.493	43.773	14.954	50.892

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 A5

ν_2 \ ν_1	4	5	6	7	8	10	12	15	20	24	30	40	60	120
						$F_{0.95}(\nu_1, \nu_2)$ 的数值								
4	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66
5	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40
6	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70
7	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27
8	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97
10	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58
12	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34
15	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11
20	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90
24	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79
30	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68
40	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58
60	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47
120	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35
						$F_{0.975}(\nu_1, \nu_2)$ 的数值								
4	9.60	9.36	9.20	9.07	8.98	8.84	8.75	8.66	8.56	8.51	8.46	8.41	8.36	8.31
5	7.39	7.15	6.98	6.85	6.76	6.62	6.52	6.43	6.33	6.28	6.23	6.18	6.12	6.07
6	6.23	5.99	5.82	5.70	5.60	5.46	5.37	5.27	5.17	5.12	5.07	5.01	4.96	4.90
7	5.52	5.29	5.12	4.99	4.90	4.76	4.67	4.57	4.47	4.42	4.36	4.31	4.25	4.20
8	5.05	4.82	4.65	4.53	4.43	4.30	4.20	4.10	4.00	3.95	3.89	3.84	3.78	3.73
10	4.47	4.24	4.07	3.95	3.85	3.72	3.62	3.52	3.42	3.37	3.31	3.26	3.20	3.14
12	4.12	3.89	3.73	3.61	3.51	3.37	3.28	3.18	3.07	3.02	2.96	2.91	2.85	2.79
15	3.80	3.58	3.41	3.29	3.20	3.06	2.96	2.86	2.76	2.70	2.64	2.59	2.52	2.46
20	3.51	3.29	3.13	3.01	2.91	2.77	2.68	2.57	2.46	2.41	2.35	2.29	2.22	2.16
24	3.38	3.15	2.99	2.87	2.78	2.64	2.54	2.44	2.33	2.27	2.21	2.15	2.08	2.01
30	3.25	3.03	2.87	2.75	2.65	2.51	2.41	2.31	2.20	2.14	2.07	2.01	1.94	1.87
40	3.13	2.90	2.74	2.62	2.55	2.39	2.29	2.18	2.07	2.01	1.94	1.88	1.80	1.72
60	3.01	2.79	2.63	2.51	2.41	2.27	2.17	2.06	1.94	1.88	1.82	1.74	1.67	1.58
120	2.89	2.67	2.52	2.39	2.30	2.16	2.05	1.94	1.82	1.76	1.69	1.61	1.53	1.43
						$F_{0.99}(\nu_1, \nu_2)$ 的数值								
4	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.55	14.37	14.20	14.02	13.93	13.84	13.75	13.65	13.56
5	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.05	9.89	9.72	9.55	9.47	9.38	9.29	9.20	9.11
6	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.87	7.72	7.56	7.40	7.31	7.23	7.14	7.06	6.97
7	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.62	6.47	6.31	6.16	6.07	5.99	5.91	5.82	5.74
8	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.81	5.67	5.52	5.36	5.28	5.20	5.12	5.03	4.95
10	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.85	4.71	4.56	4.41	4.33	4.25	4.17	4.08	4.00
12	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.30	4.16	4.01	3.86	3.78	3.70	3.62	3.54	3.45
15	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.80	3.67	3.52	3.37	3.29	3.21	3.13	3.05	2.96
20	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.37	3.23	3.09	2.94	2.86	2.78	2.69	2.61	2.52
24	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.17	3.03	2.89	2.74	2.66	2.58	2.49	2.40	2.31
30	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	2.98	2.84	2.70	2.55	2.47	2.39	2.30	2.21	2.11
40	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.80	2.66	2.52	2.37	2.29	2.20	2.11	2.02	1.92
60	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.63	2.50	2.35	2.20	2.12	2.03	1.94	1.84	1.73
120	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.47	2.34	2.19	2.03	1.95	1.86	1.76	1.66	1.53

续表 A5

ν_2 \ ν_1	4	5	6	7	8	10	12	15	20	24	30	40	60	120
$F_{0.995}(\nu_1, \nu_2)$ 的数值														
4	23.15	22.46	21.97	21.62	21.35	20.97	20.70	20.44	20.17	20.03	19.89	19.75	19.61	19.47
5	15.56	14.94	14.51	14.20	13.96	13.62	13.38	13.15	12.90	12.78	12.66	12.53	12.40	12.27
6	12.03	11.46	11.07	10.79	10.57	10.25	10.03	9.81	9.59	9.47	9.36	9.24	9.12	9.00
7	10.05	9.52	9.16	8.89	8.68	8.38	8.18	7.97	7.75	7.65	7.53	7.42	7.31	7.19
8	8.81	8.30	7.95	7.69	7.50	7.21	7.01	6.81	6.61	6.50	6.40	6.29	6.18	6.06
10	7.34	6.87	6.54	6.30	6.12	5.85	5.66	5.47	5.27	5.17	5.07	4.97	4.86	4.75
12	6.52	6.07	5.76	5.52	5.35	5.09	4.91	4.72	4.53	4.43	4.33	4.23	4.12	4.01
15	5.80	5.37	5.07	4.85	4.67	4.42	4.25	4.07	3.88	3.79	3.69	3.58	3.48	3.37
20	5.17	4.76	4.47	4.26	4.09	3.85	3.68	3.50	3.32	3.22	3.12	3.02	2.92	2.81
24	4.89	4.49	4.20	3.99	3.83	3.59	3.42	3.25	3.06	2.97	2.87	2.77	2.66	2.55
30	4.62	4.23	3.95	3.74	3.58	3.34	3.18	3.01	2.82	2.73	2.63	2.52	2.42	2.30
40	4.37	3.99	3.71	3.51	3.35	3.12	2.95	2.78	2.60	2.50	2.40	2.30	2.18	2.06
60	4.14	3.76	3.49	3.29	3.13	2.90	2.74	2.57	2.39	2.29	2.19	2.08	1.96	1.83
120	3.92	3.55	3.28	3.09	2.93	2.71	2.54	2.37	2.19	2.09	1.98	1.87	1.75	1.61

注：关于内插

a. ν_1，ν_2为10到20之间时，取$Z = 60/\nu$为自变量。

b. ν_1，ν_2超过20时，取$Z' = 120/\nu$为自变量。

附加说明：

本标准由中华人民共和国电子工业部提出。

本标准由电子工业部标准化研究所，中国科学院系统科学研究所，哈尔滨工业大学共同起草。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 519.28

GB 4890－85

数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差检验的功效

Statistical interpretation of data — Power of tests relating to means and variances of normal distributions

1 引言

1.1 本标准是GB 4889—85《数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差的估计与检验方法》的继续。

1.2 Ⅰ类风险（记为α）是当原假设正确时，被拒绝的概率。Ⅱ类风险（记为β）是当原假设错误时未被拒绝的概率。$1-\beta$即是检验的功效。

1.3 Ⅰ类风险和Ⅱ类风险是由当事者根据各类风险可能引起的后果来选定。

通常取$\alpha = 0.05$或0.01。

1.4 检验的操作特性曲线表示Ⅱ类风险β与备择假设的参数之间的函数关系。β还依赖于Ⅰ类风险所选取的值、样本大小以及检验是单侧的还是双侧的。

1.5 检验的操作特性曲线可以解决如下的问题

问题1.当已知备择假设和样本大小时，确定Ⅱ类风险β的值。

问题2.当已知备择假设和β值时，确定所应选取的样本大小。

为解决上述问题，在图1至图32中给出两组曲线。

图1，图4，图7，图10，图13，图15，图17，图19，图21，图23，图25，图27，图29和图31，分别对于$\alpha = 0.05$和0.01以及不同的样本大小，给出β与备择假设之间的函数关系。

图2，图3，图5，图6，图8，图9，图11，图12，图14，图16，图18，图20，图22，图24，图26，图28，图30和图32，分别对于$\alpha = 0.05$和0.01以及不同的β值，给出所需样本大小与备择假设之间的函数关系。

1.6 本标准系参照国际标准ISO 3494《数据的统计解释—均值和方差检验的功效》（1976年第一版）制订的。

2 均值与给定值的比较（方差已知）

参见GB 4889—85《数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差的估计与检验方法》的表1。

2.1 符号

n：样本大小；

μ：总体均值；

μ_0：给定值；

σ：总体的标准差。

2.2 检验的假设

对于双侧检验，原假设为$\mu = \mu_0$，备择假设为$\mu \neq \mu_0$。

对于单侧检验：

国家标准局1985-01-29发布 1985-10-01实施

a. 原假设为$\mu \leqslant \mu_0$，备择假设为$\mu > \mu_0$；

或者，

b. 原假设为$\mu \geqslant \mu_0$，备择假设为$\mu < \mu_0$。

2.3 问题1 给定n，确定β

对于双侧检验或单侧检验，当给出μ值时，首先按下式计算参数λ的值：

$$\lambda = \frac{\sqrt{n}\,|\,\mu - \mu_0\,|}{\sigma}$$

然后使用下列各相应的曲线图：

图1 均值比较的双侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图4 均值比较的双侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

图7 均值比较的单侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图10 均值比较的单侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

β为自由度$\nu = \infty$的曲线上，横坐标为λ的点的纵坐标。

2.4 问题2 给定β，确定n

对于双侧检验或单侧检验，当给出μ值时，首先按下式计算参数λ的值：

$$\lambda = \frac{|\,\mu - \mu_0\,|}{\sigma}$$

然后使用下列各相应的曲线图：

图2 均值与给定值比较的双侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图5 均值与给定值比较的双侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

图8 均值与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图11 均值与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

n为给定β值的虚直线上，横坐标为λ的点的纵坐标。

2.5 例

某棉纺厂声称他所交付的每批棉纱的平均强力至少等于μ_0为2.30N。但是使用方仅同意这样做：在不同的筒子纱上取出一定长度的纱段，按 GB 4889—85 所述的方法进行单侧检验，取Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$，如果原假设$\mu \geqslant \mu_0 = 2.30$N未被拒绝，则接收这批产品；否则拒收。

经验证明，该厂生产的各批棉纱的平均强力可能有变化，但是棉纱强力的离散程度可认为不变，其标准差$\sigma = 0.33$N。

2.5.1 使用方从每批抽取10个筒子纱进行观察，欲知当平均强力降低到2.10N时，原假设$\mu \geqslant \mu_0 = 2.30$N仍未被拒绝的概率$\beta$。

当$\mu = 2.10$N时

$$\lambda = \frac{\sqrt{n}\,|\,\mu - \mu_0\,|}{\sigma} = \frac{\sqrt{10}\,(2.30 - 2.10)}{0.33} = 1.92$$

使用图7，由$\nu = \infty$的直线查得$100\beta = 36$，所以$\beta = 0.36$（或36%）。

2.5.2 使用方认为上述的β值过高，欲选择一个适当大小的样本，使β值降低到0.10（或10%）。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

当$\mu = 2.10$时

$$\lambda = \frac{|\mu - \mu_0|}{\sigma} = \frac{2.30 - 2.10}{0.33} = 0.61。$$

使用图 8，由$\beta = 0.10$的虚直线查得$n = 22$。

3 均值与给定值的比较（方差未知）

参考GB 4889—85的表 2

3.1 符号

n：样本大小；

μ：总体均值；

μ_0：给定值；

σ：（以某个近似值代替的）总体标准差；

ν：自由度。

3.2 检验的假设

对于双侧检验，原假设为$\mu = \mu_0$，备择假设为$\mu \neq \mu_0$。

对于单侧检验：

a. 原假设为$\mu \leqslant \mu_0$，备择假设为$\mu > \mu_0$；

或者，

b. 原假设为$\mu \geqslant \mu_0$，备择假设为$\mu < \mu_0$。

3.3 问题 1 给定n，确定β

对于双侧检验或单侧检验，当给出μ值时，首先按下式计算参数λ的值：

$$\lambda = \frac{\sqrt{n}\,|\mu - \mu_0|}{\sigma}$$

然后使用下列各相应的曲线图：

图 1 均值比较的双侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图 4 均值比较的双侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

图 7 均值比较的单侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图10 均值比较的单侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

β为$\nu = n - 1$的曲线上，横坐标为λ的点的纵坐标。

3.4 问题 2 给定β，确定n

对于双侧检验或单侧检验，当给出μ值时，首先按下式计算参数λ的值：

$$\lambda = \frac{|\mu - \mu_0|}{\sigma}$$

然后使用下列各相应的曲线图：

图 2 均值与给定值比较的双侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图 5 均值与给定值比较的双侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

图 8 均值与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图11　均值与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha=0.01$）；
n为给定β值的曲线上，横坐标为λ的点的纵坐标。

3.5　例

与2.5中的例相同，但使用方不知强力标准差的精确数值，仅凭经验知道在下限值$\sigma_l=0.30$N与上限值$\sigma_u=0.45$N之间。

3.5.1　使用方从每批抽取10个筒子纱进行观察，欲知当平均强力降低到2.10N时，原假设$\mu\geqslant\mu_0=2.30$N仍未被拒绝的概率β。

当$\mu=2.10$和$\sigma_u=0.30$时

$$\lambda=\lambda_l=\frac{\sqrt{n}\mid\mu-\mu_0\mid}{\sigma_l}=\frac{\sqrt{10}\ (2.30-2.10)}{0.30}=2.10$$

当$\mu=2.10$和$\sigma_u=0.45$时

$$\lambda=\lambda_u=\frac{\sqrt{10}\ (2.30-2.10)}{0.45}=1.40$$

使用图7，由$\nu=9$的曲线（用插值法）查得λ_l与λ_u相应的100β值为40与64，所以下限值$\beta_l=0.40$（或40%），上限值$\beta_u=0.64$（或64%）。

3.5.2　使用方认为上述β值过高，欲选取一个适当大小的样本，使得即使$\sigma=\sigma_u=0.45$，β值也不超过0.10（或10%）。

当$\mu=2.10$和$\sigma=0.45$时

$$\lambda=\frac{\mid\mu-\mu_0\mid}{\sigma_u}=\frac{2.30-2.10}{0.45}=0.44$$

使用图8，由$\beta=0.10$的曲线查得n约为45。

4　两个均值的比较（方差已知）

参考GB 4889—85的表5

4.1　符号

	总体1	总体2
样本大小	n_1	n_2
均值	μ_1	μ_2
方差	σ_1^2	σ_2^2
两个样本均值之差的标准差	$\sigma_d=\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1}+\frac{\sigma_2^2}{n_2}}$	

4.2　检验的假设

对于双侧检验，原假设为$\mu_1=\mu_2$，备择假设为$\mu_1\neq\mu_2$。

对于单侧检验：

a.　原假设为$\mu_1<\mu_2$，备择假设为$\mu_1>\mu_2$；

或者，

b.　原假设为$\mu_1\geqslant\mu_2$，备择假设$\mu_1<\mu_2$。

4.3　问题1

4.3.1　给定n_1和n_2，确定β

对于双侧检验或单侧检验，当给出μ值时，首先按下式计算参数λ的值：

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$\lambda=\frac{|\mu_1-\mu_2|}{\sigma_d}$$

然后使用下列各相应的曲线图：

图 1　均值比较的双侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha=0.05$）；

图 4　均值比较的双侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha=0.01$）；

图 7　均值比较的单侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha=0.05$）；

图10　均值比较的单侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha=0.01$）；

β为自由度$\nu=\infty$的曲线上，横坐标为λ的点的纵坐标。

4.3.2　给定n_1+n_2（$=2n$），确定最小的β

此时，

$$\lambda=\sqrt{2n}\frac{|\mu_1-\mu_2|}{\sigma_1+\sigma_2}$$

相应的n_1，n_2为

$$n_1=2n\frac{\sigma_1}{\sigma_1+\sigma_2}$$

$$n_2=2n\frac{\sigma_2}{\sigma_1+\sigma_2}$$

4.4　问题2

4.4.1　给定β，确定n_1和n_2（一般情形）

按照不同的情形使用曲线图1，图4，图7或图10中$\nu=\infty$的曲线，可以得到问题的一般解：先由β定出λ，然后，适合方程

$$\frac{\sigma_1^2}{n_1}+\frac{\sigma_2^2}{n_2}=\left(\frac{\mu_1-\mu_2}{\lambda}\right)^2$$

的曲线上的任一点（n_1，n_2）都是问题的解。

最经济（n_1与n_2的和最小）的样本适合

$$\frac{n_1}{\sigma_1}=\frac{n_2}{\sigma_2}$$

因此取

$$n_1=\sigma_1(\sigma_1+\sigma_2)\left(\frac{\lambda}{\mu_1-\mu_2}\right)^2;$$

$$n_2=\sigma_2(\sigma_1+\sigma_2)\left(\frac{\lambda}{\mu_1-\mu_2}\right)^2。$$

4.4.2　给定β，确定n_1和n_2（特殊情形）

在$\sigma_1=\sigma_2=\sigma$而且$n_1=n_2=n$的特殊情形，对于不同的$\mu_1-\mu_2$值，备择假设由参数$\lambda(0<\lambda<\infty)$决定更为适宜。

对于双侧检验或单侧检验，当给出μ_1和μ_2值时，首先按下式计算参数λ的值：

$$\lambda=\frac{|\mu_1-\mu_2|}{\sigma}$$

然后使用下列各相应的曲线图：

图 3　两个均值比较的双侧检验所需样本大小的曲线

（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图 6　两个均值比较的双侧检验所需样本大小的曲线

（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

图 9　两个均值比较的单侧检验所需样本大小的曲线

（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图12　两个均值比较的单侧检验所需样本大小的曲线

（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

n为给定β值的虚直线上，横坐标为λ的点的纵坐标。

4.5　例

某棉纺厂在更改工艺后，声称采用新工艺的平均强力μ_2与原工艺的平均强力μ_1相同，使用方准备接受新工艺，为了证实生产方的声明，从不同的筒子上取出一定长度的纱段，按GB 4889—85所述的方法进行双侧检验，取Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$，如果假设$\mu_1 = \mu_2$未被拒绝，则接受新工艺。

经验表明，该厂所生产的棉纱强力的离散程度可认为不变，其标准差$\sigma = 0.33$N。

4.5.1　使用方对新、旧工艺各取一批棉纱，从每批中抽取10个管纱进行观察，欲知当实际上$|\mu_1 - \mu_2| = 0.30$N时，原假设$\mu_1 = \mu_2$未被拒绝的概率β。

$$|\mu_1 - \mu_2| = 0.30$$

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}} = \sqrt{\frac{2}{n}}\sigma = \sqrt{\frac{2}{10}} \times 0.33 = 0.1476$$

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma_d} = \frac{0.30}{0.1476} = 2.03$$

由图 1 中$\nu = \infty$的曲线查得$100\beta = 47$，故$\beta = 0.47$（或47%）。

4.5.2　使用方认为上述β值过高，欲选取一个适当大小的样本，使得当$|\mu_1 - \mu_2| = 0.30$时β值降低到0.10（或10%）。

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma} = \frac{0.30}{0.33} = 0.91$$

由图 3 中$\beta = 0.10$的虚直线查得$n = 26$。

5　两个均值的比较（方差均未知，但有理由认为相等或近似相等）

参考GB 4889—85的表 6

5.1　符号

	总体 1	总体 2
样本大小	n_1	n_2
均值	μ_1	μ_2
方差（近似值）	σ_1^2	σ_2^2
自由度	$\nu = n_1 + n_2 - 2$	
两个样本均值之差的标准差	$\sigma_d = \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}}\sigma$ （$\sigma_1 = \sigma_2$）	

5.2　检验的假设

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

对于双侧检验，原假设为$\mu_1 = \mu_2$，备择假设为$\mu_1 \neq \mu_2$。

对于单侧检验：

a. 原假设为$\mu_1 \leqslant \mu_2$，备择假设为$\mu_1 > \mu_2$；

或者，

b. 原假设为$\mu_1 \geqslant \mu_2$，备择假设为$\mu_1 < \mu_2$。

5.3 问题1

5.3.1 给定n_1和n_2，确定β

对于双侧检验或单侧检验，当给出μ_1和μ_2值时，首先按下式计算参数λ的值：

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma_d}$$

然后使用下列各相应的曲线图：

图1 均值比较的双侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图4 均值比较的双侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

图7 均值比较的单侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图10 均值比较的单侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

β为自由度$\nu = n_1 + n_2 - 2$的曲线上，横坐标为λ的点的纵坐标。

5.3.2 给定$n_1 + n_2$（$= 2n$），确定β

此时

$$\lambda = \sqrt{\frac{n}{2}} \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma}$$

5.4 问题2 给定β，确定n_1与n_2的公共大小n

对于双侧检验或单侧检验，当给出μ_1和μ_2值时，首先按下式计算参数λ的值：

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma}$$

然后使用下列各相应的曲线图：

图3 两个均值比较的双侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图6 两个均值比较的双侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

图9 两个均值比较的单侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图12 两个均值比较的单侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

n为给定β值的曲线上，横坐标为λ的点的纵坐标。

5.5 例

与4.5中的例相同，但使用方不知道棉纱强力标准差的精确数值，仅知两批棉纱强力的标准差可能相同，即$\sigma_1 = \sigma_2$。

5.5.1 使用方从工艺不同的两批棉纱中，分别抽取10个管纱进行观察，欲知当实际上$|\mu_1 - \mu_2| = 0.30$N时，原假设$\mu_1 = \mu_2$未被拒绝的概率β。

根据对两个样本进行观察的结果得：

第一批：$\overline{X}_1 = 2.176$，$\sum_i (X_{1i} - \overline{X}_1)^2 = 1.2563$；

第二批：$\overline{X}_2 = 2.520$，$\sum_i (X_{2i} - \overline{X}_2)^2 = 1.3897$。

参考GB 4889—85的表11，经过检验，没有理由拒绝$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$。

两批棉纱强力的共同方差σ^2的估计值为

$$S^2 = \frac{1.2563 + 1.3897}{10 + 10 - 2} = 0.1470$$

如果取置信水平$1 - \alpha = 0.95$，则σ^2的上置信限为

$$\sigma_u^2 = \frac{2.6460}{X^2_{0.05}(18)} = \frac{2.6460}{9.39} = 0.2818$$

（参考GB 4889—85的表10）因此σ超过$\sigma_u = \sqrt{0.2818} = 0.53$的可能性很小。

$$\lambda_u = \sqrt{\frac{n}{2}} \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma_u} = \sqrt{\frac{10}{2}} \times \frac{0.30}{0.53} = 1.27$$

在图1中，用插值法可见$\nu = 18$，$\lambda = 1.27$时，100β相应的值约为80。所以在$\lambda = \lambda$这种不利情形下，原假设$\mu_1 = \mu_2$未被拒绝的概率约为0.80。

5.5.2 使用方认为上述β值过高，欲选取一个适当大小的样本，即使在$\sigma = \sigma_u = 0.53$的不利情形下，使得当$|\mu_1 - \mu_2| = 0.30$时β值不超过0.20（或20%）。

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma_u} = \frac{0.30}{0.53} = 0.57$$

由图3中$\beta = 0.20$的曲线查得$n = 49$。

6 方差或标准差与给定值的比较

参考GB 4889—85的表9

6.1 符号

n：样本大小；

σ^2：总体方差（σ：总体的标准差）；

σ_0^2：方差的给定值（σ_0：标准差的给定值）。

6.2 检验的假设

对于双侧检验，原假设为$\sigma^2 = \sigma_0^2$，备择假设为$\sigma^2 \neq \sigma_0^2$。

对于单侧检验：

a. 原假设为$\sigma^2 \leqslant \sigma_0^2$，备择假设为$\sigma^2 > \sigma_0^2$；

或者，

b. 原假设为$\sigma^2 \geqslant \sigma_0^2$，备择假设为$\sigma^2 < \sigma_0^2$。

当给出σ值时，首先按下式计算参数λ的值：

$$\lambda = \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

然后使用下列各相应的曲线图。

6.3 问题1 给定n，确定β

适于上述各种不同情形使用的曲线图有：

图13 方差与给定值比较的双侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图15 方差与给定值比较的双侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

图17 方差与给定值比较的单侧检验的操作特性曲线
（原假设为$\sigma^2<\sigma_0^2$，Ⅰ类风险$\alpha=0.05$）；

图19 方差与给定值比较的单侧检验的操作特性曲线
（原假设为$\sigma^2<\sigma_0^2$，Ⅰ类风险$\alpha=0.01$）；

图21 方差与给定值比较的单侧检验的操作特性曲线
（原假设为$\sigma^2>\sigma_0^2$，Ⅰ类风险$\alpha=0.05$）；

图23 方差与给定值比较的单侧检验的操作特性曲线
（原假设为$\sigma^2>\sigma_0^2$，Ⅰ类风险$\alpha=0.01$）；

β为给定n值的曲线上，横坐标为λ的点的纵坐标。

6.4 问题2 给定β，确定n

适于上述各种不同情形使用的曲线图有：

图14 方差与给定值比较的双侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha=0.05$）；

图16 方差与给定值比较的双侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha=0.01$）；

图18 方差与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线
（原假设为$\sigma^2<\sigma_0^2$，Ⅰ类风险$\alpha=0.05$）；

图20 方差与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线
（原假设为$\sigma^2<\sigma_0^2$，Ⅰ类风险$\alpha=0.01$）；

图22 方差与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线
（原假设为$\sigma^2>\sigma_0^2$，Ⅰ类风险$\alpha=0.05$）；

图24 方差与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线
（原假设为$\sigma^2>\sigma_0^2$，Ⅰ类风险$\alpha=0.01$）；

n为给定β值的曲线上，横坐标为λ的点的纵坐标。

6.5 例

某棉纺厂原来棉纱强力的标准差$\sigma_0=0.45$（$\sigma_0^2=0.2025$）。在改进工艺后，声称棉纱强力的离散程度降低了，使用方准备购进这种产品，但希望当产品质量实际上并无改进时，错误地接受这种产品的风险要小。为此决定以$\sigma^2>\sigma_0^2=0.2025$为原假设，取Ⅰ类风险$\alpha=0.05$，进行单侧检验。

6.5.1 使用方从采用新工艺所生产的一批棉纱中抽取12个管纱进行观察。欲知当标准差实际上降低到$\sigma=0.30$而原假设$\sigma>0.45$未被拒绝的概率β。

$$\lambda=\frac{\sigma}{\sigma_0}=\frac{0.30}{0.45}=0.67$$

由图21中$n=12$的曲线查得100β值约为51，故β值约为0.51（或51%）。

6.5.2 使用方认为上述β值过高，欲选取一个适当大小的样本，使得当$\sigma=0.30$时β值降低到0.10（或10%）。

$$\lambda=\frac{\sigma}{\sigma_0}=\frac{0.30}{0.45}=0.67$$

由图22中$\beta=0.10$的曲线查得$n=29$。

7 两个方差或两个标准差的比较

参考GB 4889—85的表11

本标准仅对两个样本大小相同的情形给出检验的操作特性曲线。

7.1 符号

σ_1^2：总体1的方差（σ_1为总体1的标准差）；

σ_2^2：总体 2 的方差（σ_2为总体 2 的标准差）；

$n_1 = n$：样本 1 的大小；

$n_2 = n$：样本 2 的大小。

7.2 检验的假设

对于双侧检验，原假设为$\sigma_1^2 = \sigma_2^2$，备择假设为$\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$。

当备择假设为$\sigma_1^2 < \sigma_2^2$时$\lambda = \dfrac{\sigma_2}{\sigma_1}$；

当备择假设为$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$时$\lambda = \dfrac{\sigma_1}{\sigma_2}$。

对于单侧检验：

a. 原假设为$\sigma_1^2 \leqslant \sigma_2^2$，备择假设为$\sigma_1^2 > \sigma_2^2$，由参数$\lambda = \dfrac{\sigma_1}{\sigma_2}$决定；或者，

b. 原假设为$\sigma_1^2 \geqslant \sigma_2^2$，备择假设为$\sigma_1^2 < \sigma_2^2$，由参数$\lambda = \dfrac{\sigma_2}{\sigma_1}$决定。

7.3 问题 1　给定n，确定β

适于上述各种不同情形使用的曲线图有：

图25　两个方差比较的双侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图27　两个方差比较的双侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

图29　两个方差比较的单侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图31　两个方差比较的单侧检验的操作特性曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

β为给定n值的曲线上，横坐标为λ的点的纵坐标。

7.4 问题 2　给定β，确定n

适于上述各种不同情形使用的曲线图有：

图26　两个方差比较的双侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图28　两个方差比较的双侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

图30　两个方差比较的单侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）；

图32　两个方差比较的单侧检验所需样本大小的曲线
（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）；

n为给定β值的曲线上，横坐标为λ的点的纵坐标。

7.5 例

某棉纺厂向使用方提供两批棉纱。生产方声称 1 号批的强力的离散程度较低，因而价格稍高。如果的确如此，使用方准备采用 1 号批。使用方希望当实际上$\sigma_1 \geqslant \sigma_2$时错判为$\sigma_1 < \sigma_2$的风险要小。为此决定以$\sigma_1^2 \geqslant \sigma_2^2$为原假设，取Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$，进行单侧检验。

7.5.1 使用方从每批抽取20个管纱进行观察，当实际上$\sigma_1 = \dfrac{2}{3}\sigma_2$时原假设$\sigma_1 \geqslant \sigma_2$未被拒绝的概率$\beta$。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$\lambda = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 1.5$$

在图29中，用插值法可见$n = 20$，$\lambda = 1.5$时，100β相应的值约为48，故β约为0.48（或48%）。

7.5.2 使用方认为上述β值过高，欲从每批选取一个适当大小的样本，使得当$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 1.5$时$\beta$值降低到0.10（或10%）。

由图30中$\beta = 0.10$的曲线查得$n = 55$。

8 曲线图

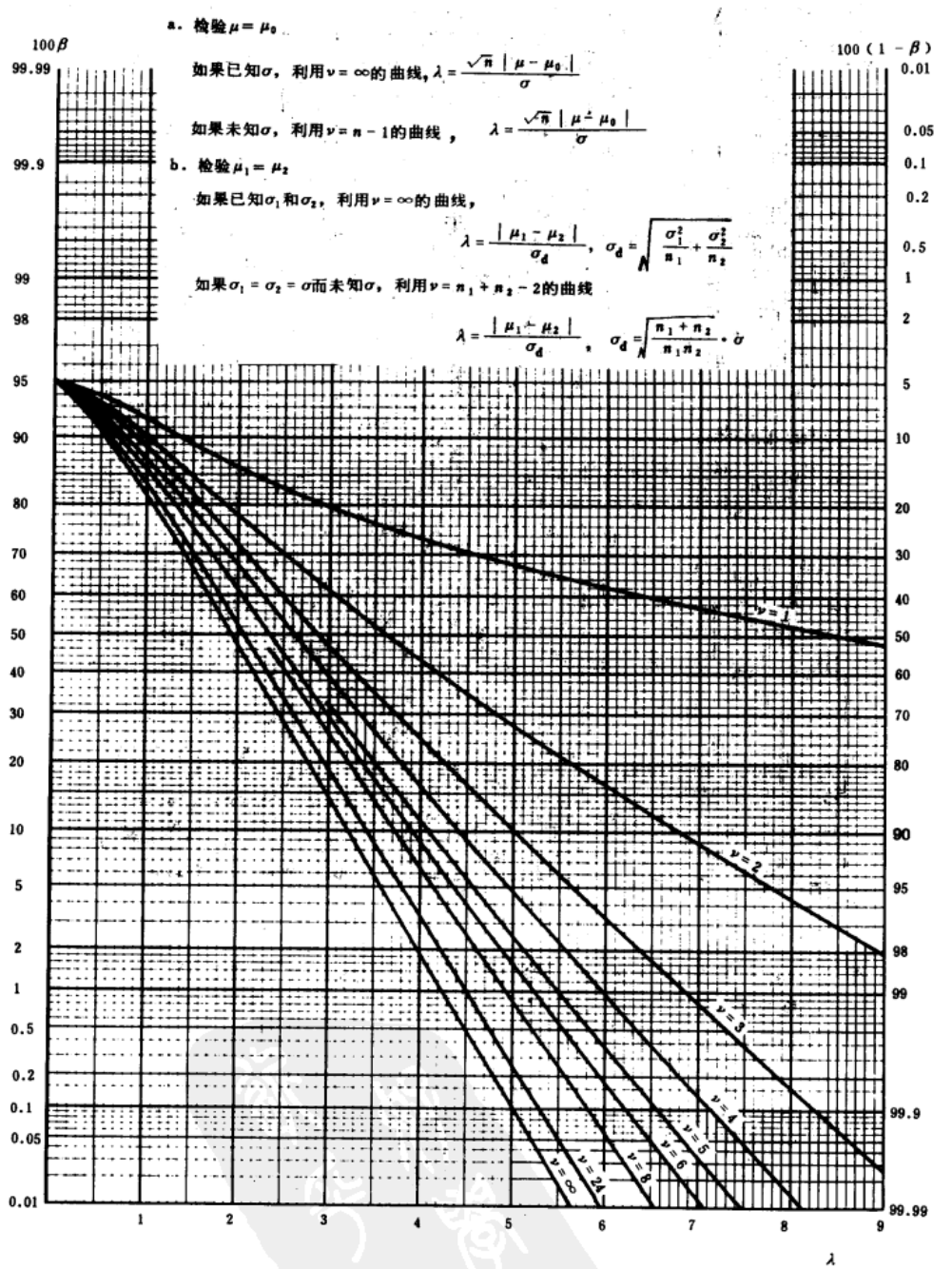


图 1　均值比较的双侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

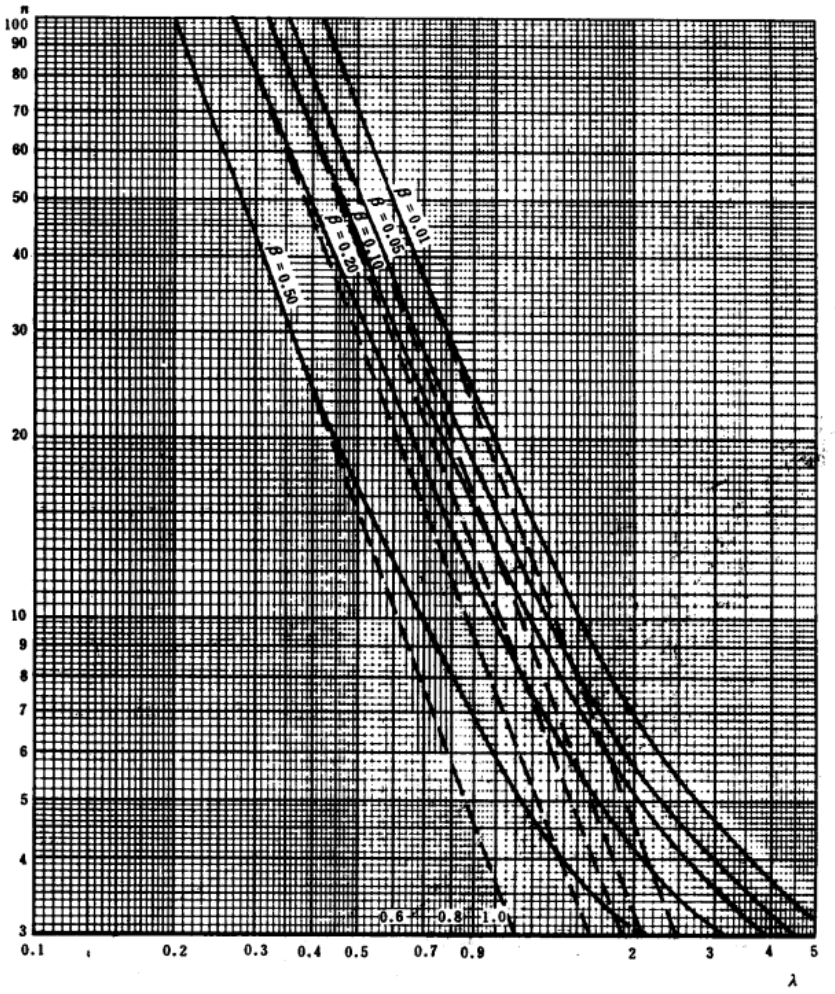


图 2　均值与给定值比较的双侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）

检验$\mu = \mu_0$

如果已知σ，利用虚直线，

$$\lambda = \frac{|\mu - \mu_0|}{\sigma}$$

如果未知σ，利用曲线，

$$\lambda = \frac{|\mu - \mu_0|}{\sigma}$$

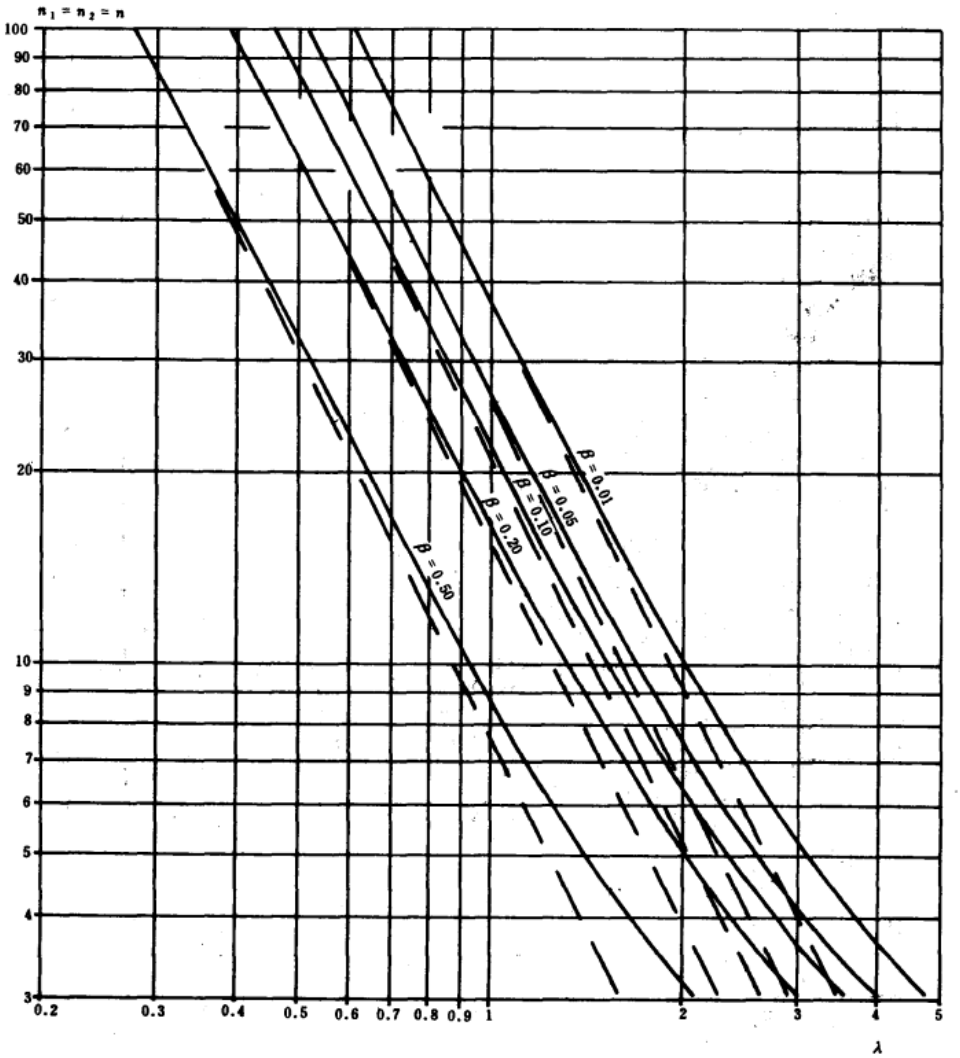


图 3　两个均值比较的双侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）

检验$\mu_1 = \mu_2$

如果$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$而已知$\sigma$，利用虚直线

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma}$$

如果$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$而未知$\sigma$，利用曲线

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma}$$

$n_1 = n_2 = n$（n为两个样本的公共大小）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

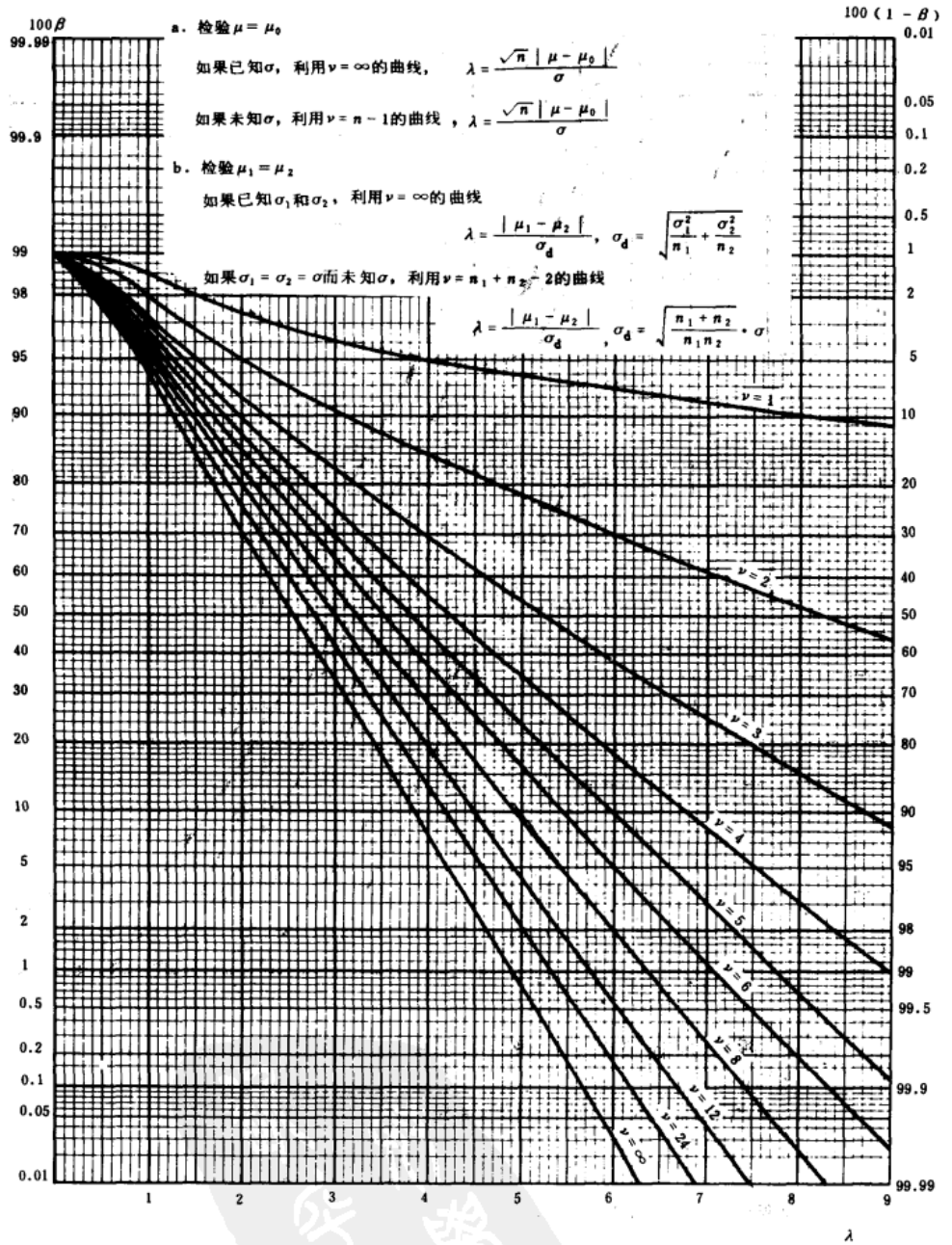


图 4　均值比较的双侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险 $\alpha = 0.01$）

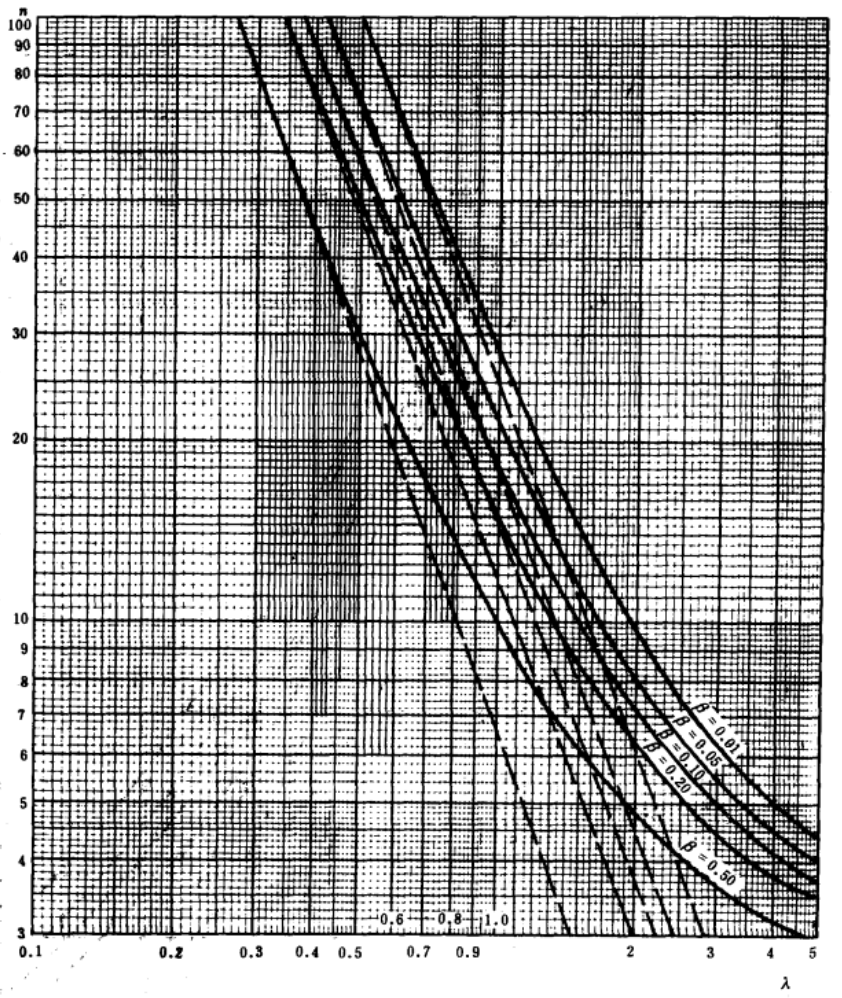


图 5　均值与给定值比较的双侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）

如果已知σ，利用虚直线，

$$\lambda = \frac{|\mu - \mu_0|}{\sigma}$$

如果未知σ，利用曲线，

$$\lambda = \frac{|\mu - \mu_0|}{\sigma}$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

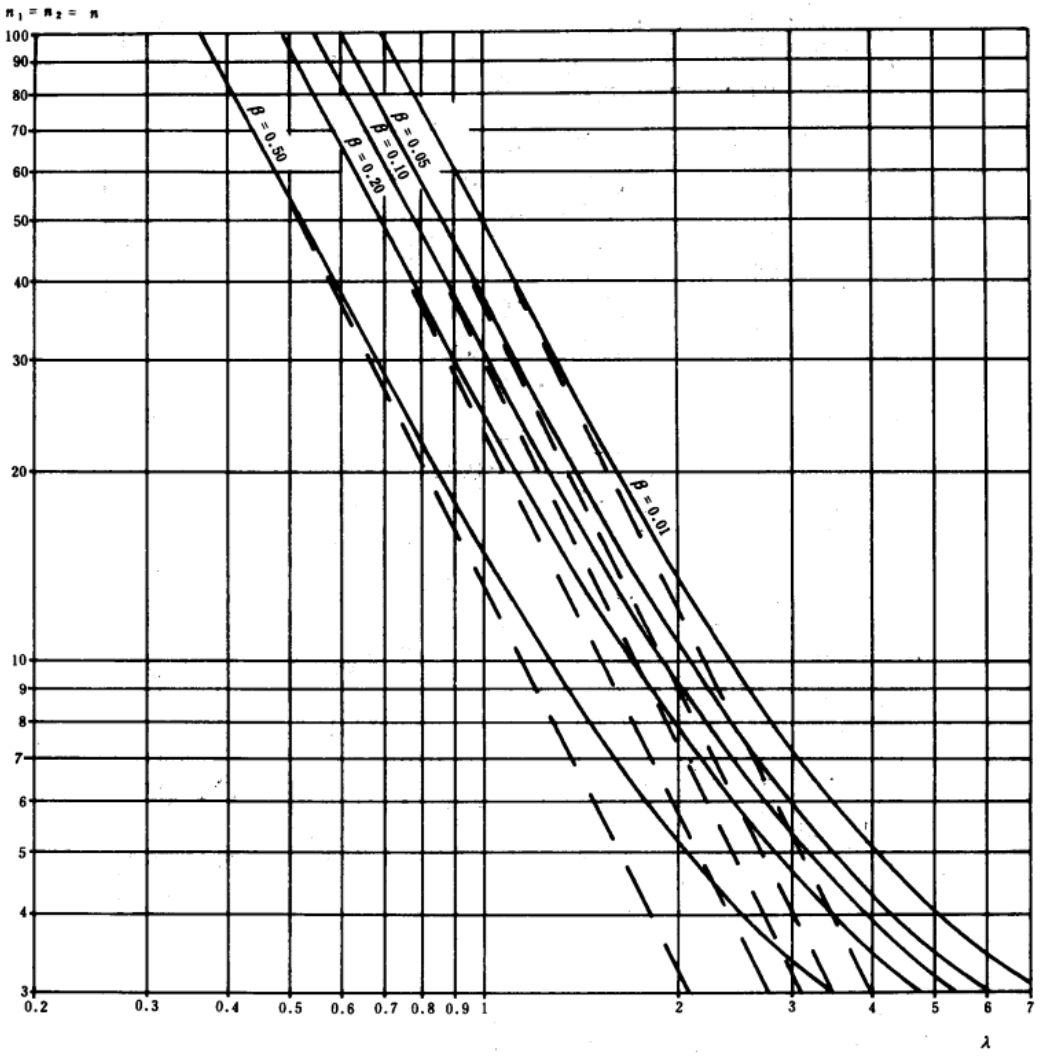


图 6　两个均值比较的双侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）

检验$\mu_1 = \mu_2$

如果$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$，而已知$\sigma$，利用虚直线

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma}$$

如果$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$，而未知$\sigma$，利用曲线

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma}$$

$n_1 = n_2 = n$（n为两个样本的公共大小）

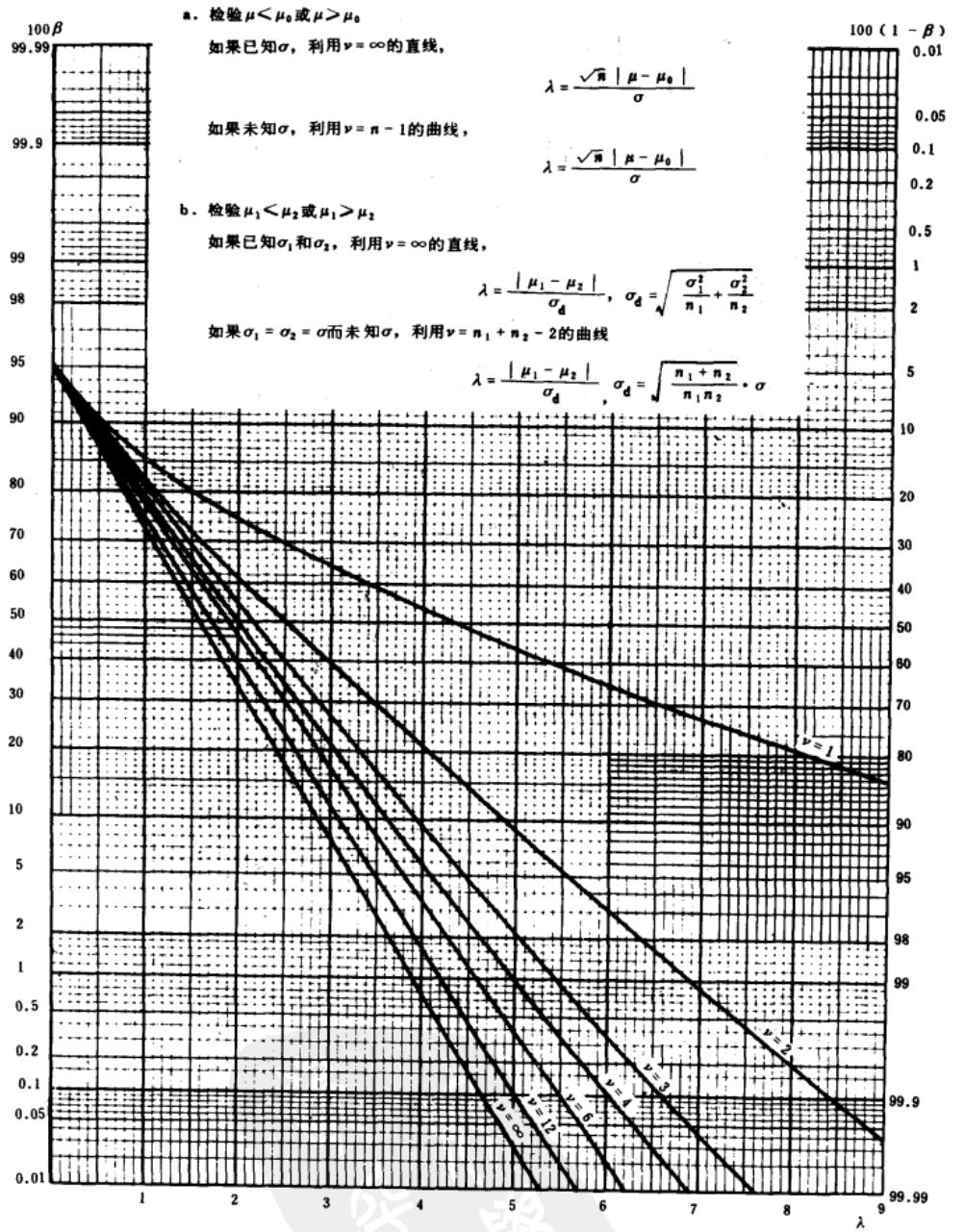


图 7　均值比较的单侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha=0.05$）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

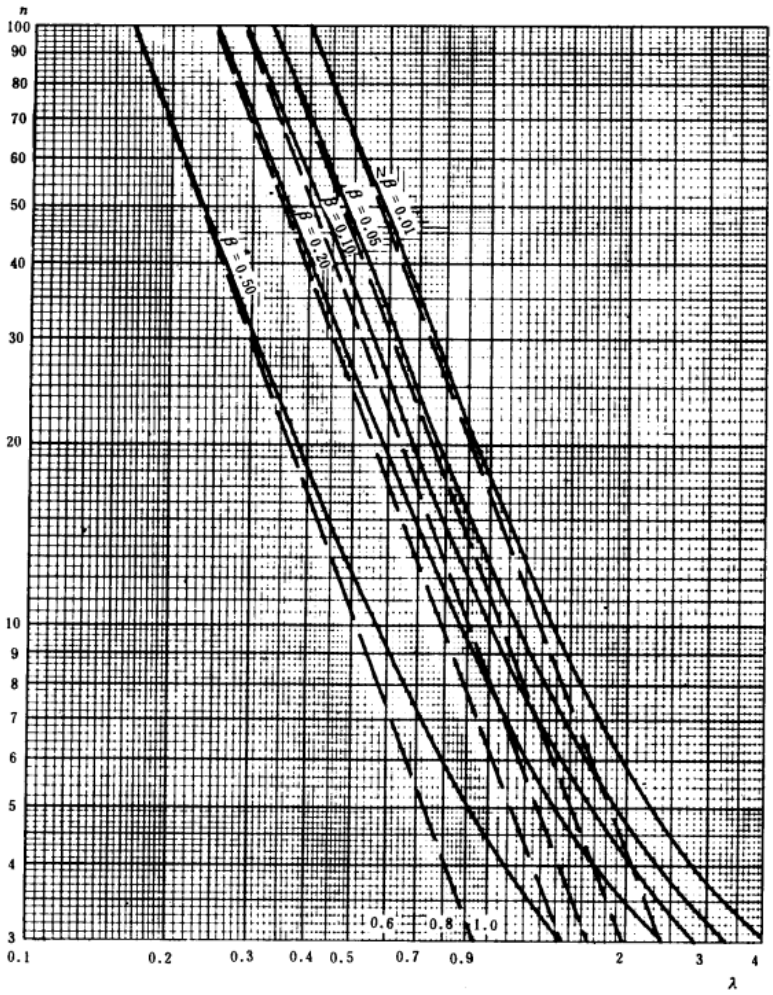


图 8　均值与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）

检验$\mu < \mu_0$或$\mu > \mu_0$

如果已知σ，利用虚直线，

$$\lambda = \frac{|\mu - \mu_0|}{\sigma}$$

如果未知σ，利用曲线，

$$\lambda = \frac{|\mu - \mu_0|}{\sigma}$$

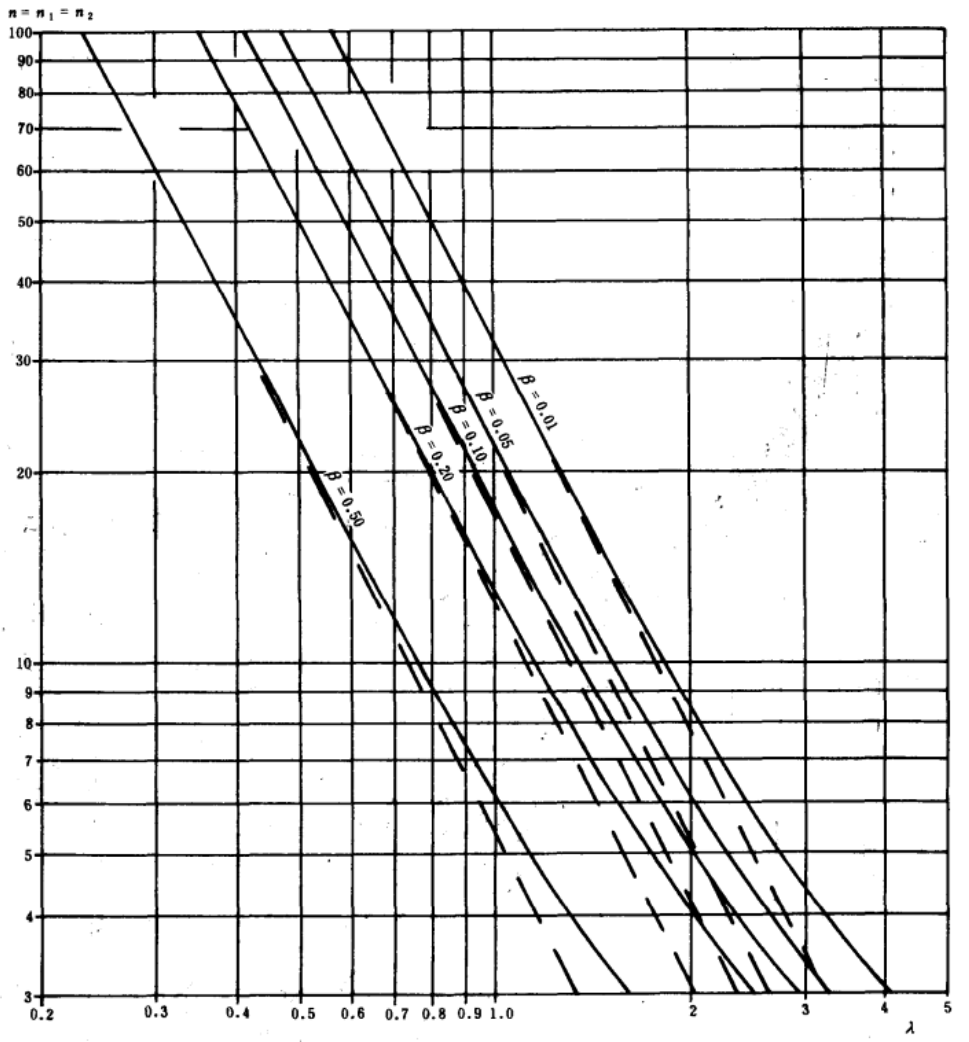


图 9　两个均值比较的单侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）

检验$\mu_1 < \mu_2$或$\mu_1 > \mu_2$

如果$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$而已知$\sigma$，利用虚直线

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma}$$

如果$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$而未知$\sigma$，利用曲线

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma}$$

$n_1 = n_2 = n$（n为两个样本的公共大小）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

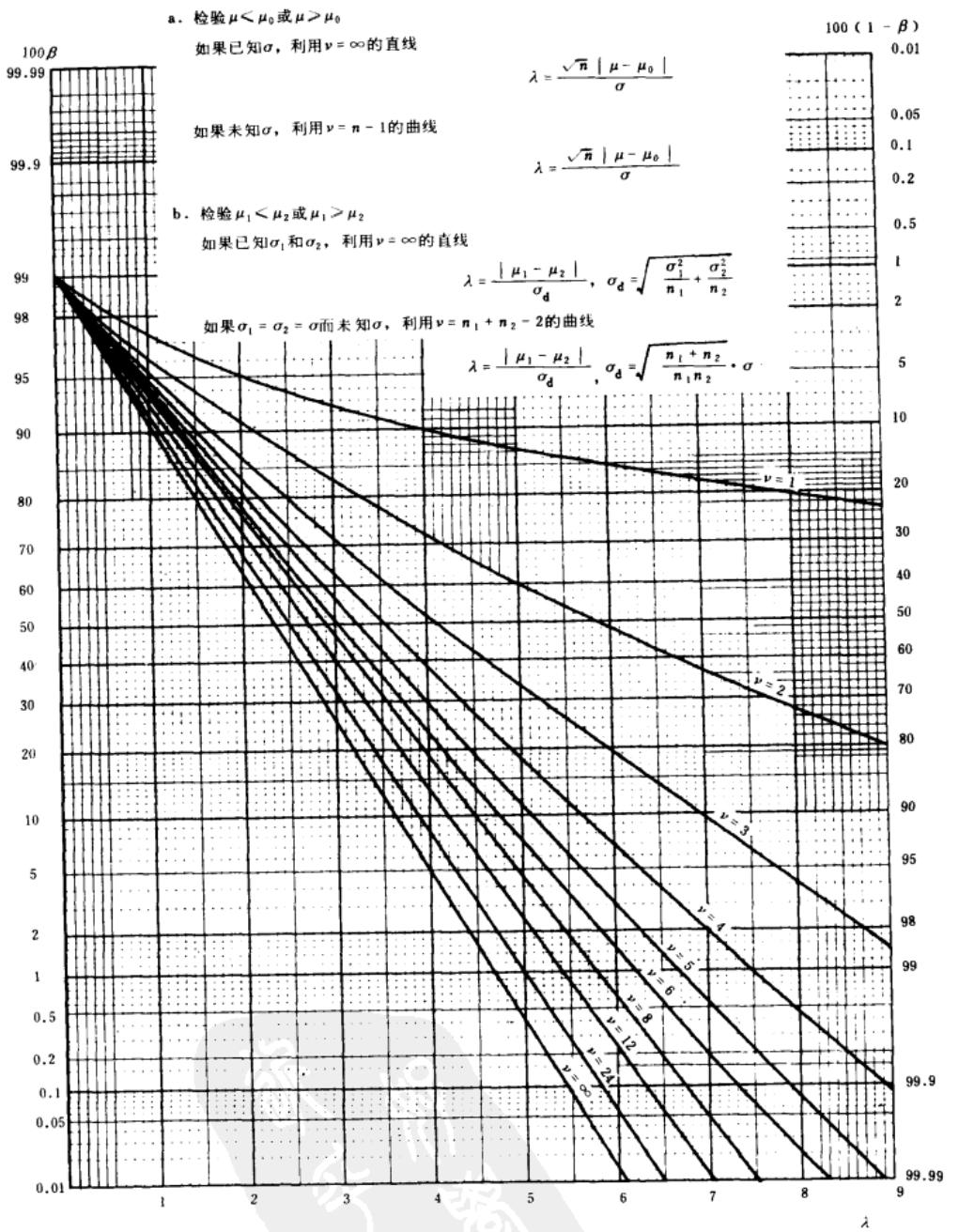


图 10　均值比较的单侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）

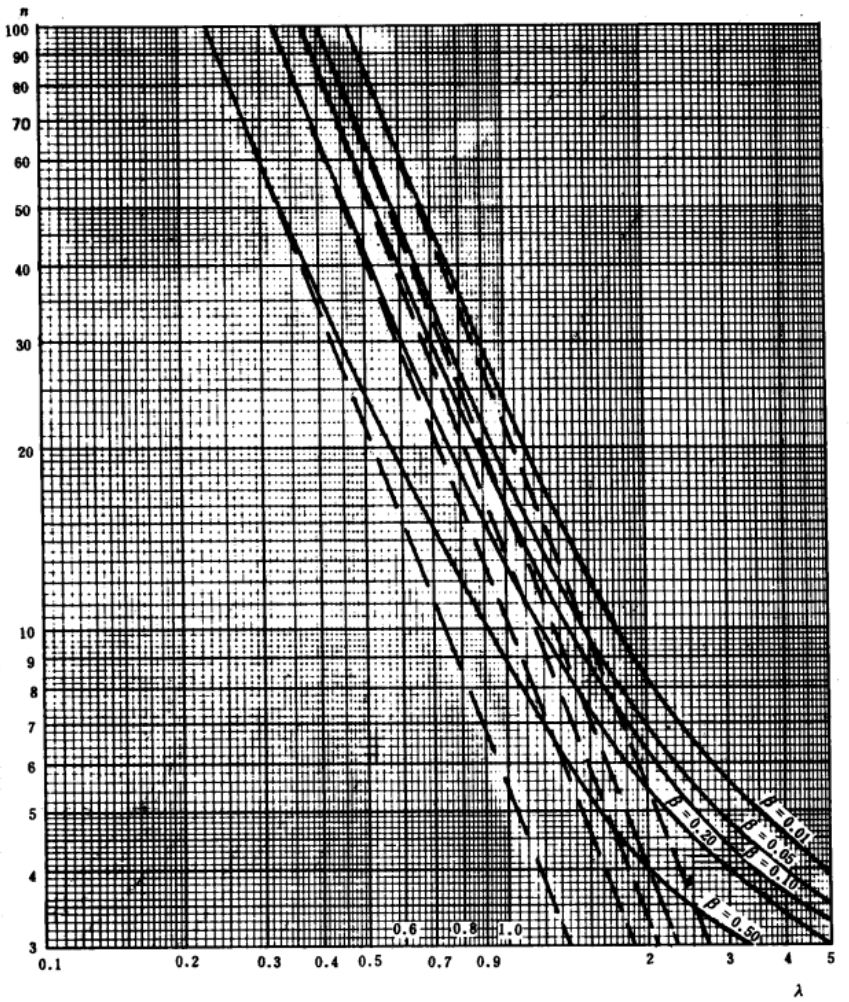


图 11　均值与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）

检验$\mu < \mu_0$或$\mu > \mu_0$

如果已知σ，利用虚直线，

$$\lambda = \frac{|\mu - \mu_0|}{\sigma}$$

如果未知σ，利用曲线，

$$\lambda = \frac{|\mu - \mu_0|}{\sigma}$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

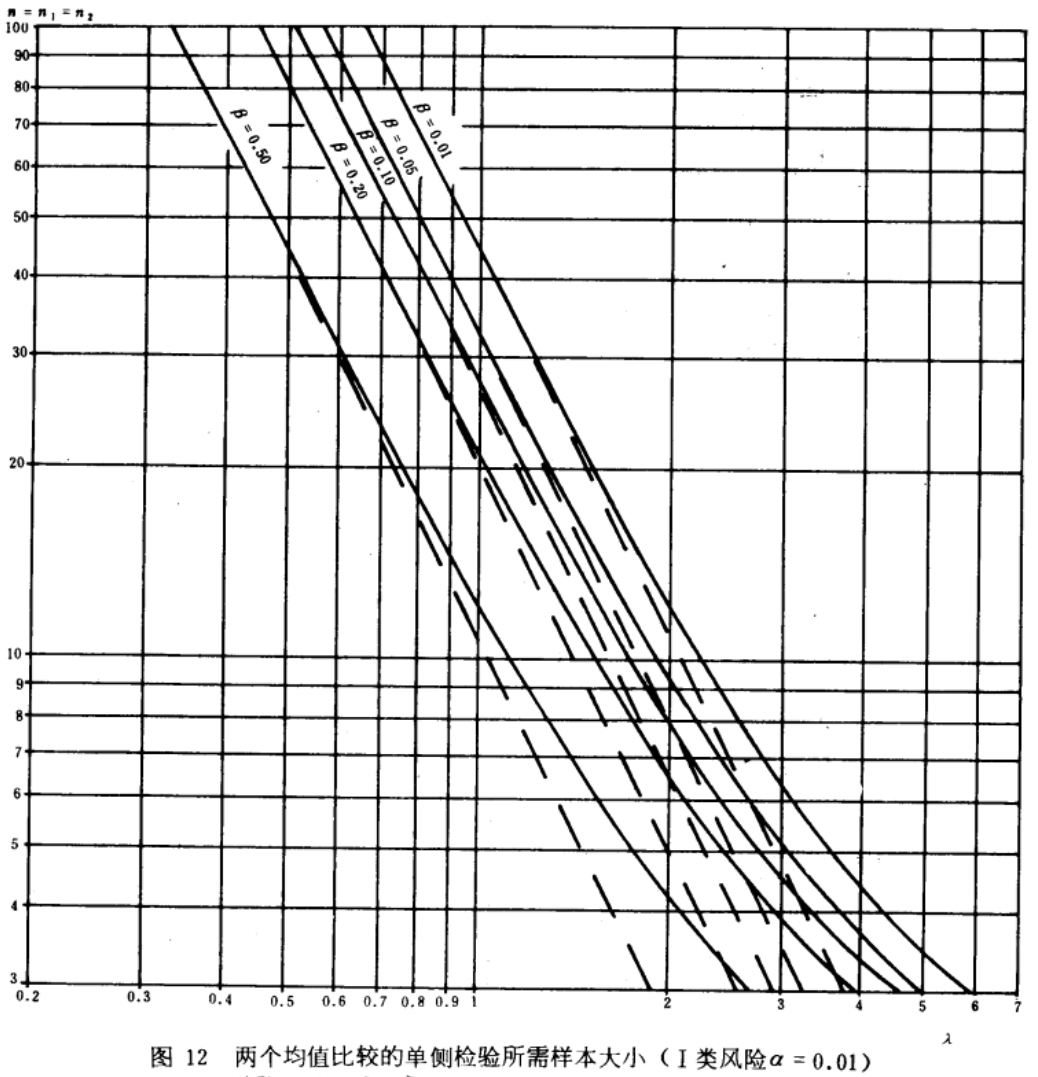


图 12　两个均值比较的单侧检验所需样本大小（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）

检验$\mu_1 \leqslant \mu_2$或$\mu_1 \geqslant \mu_2$

如果$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$，而已知$\sigma$，利用虚直线

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma}$$

如果$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$，而未知$\sigma$，利用曲线

$$\lambda = \frac{|\mu_1 - \mu_2|}{\sigma}$$

$n_1 = n_2 = n$（n为两个样本的公共大小）

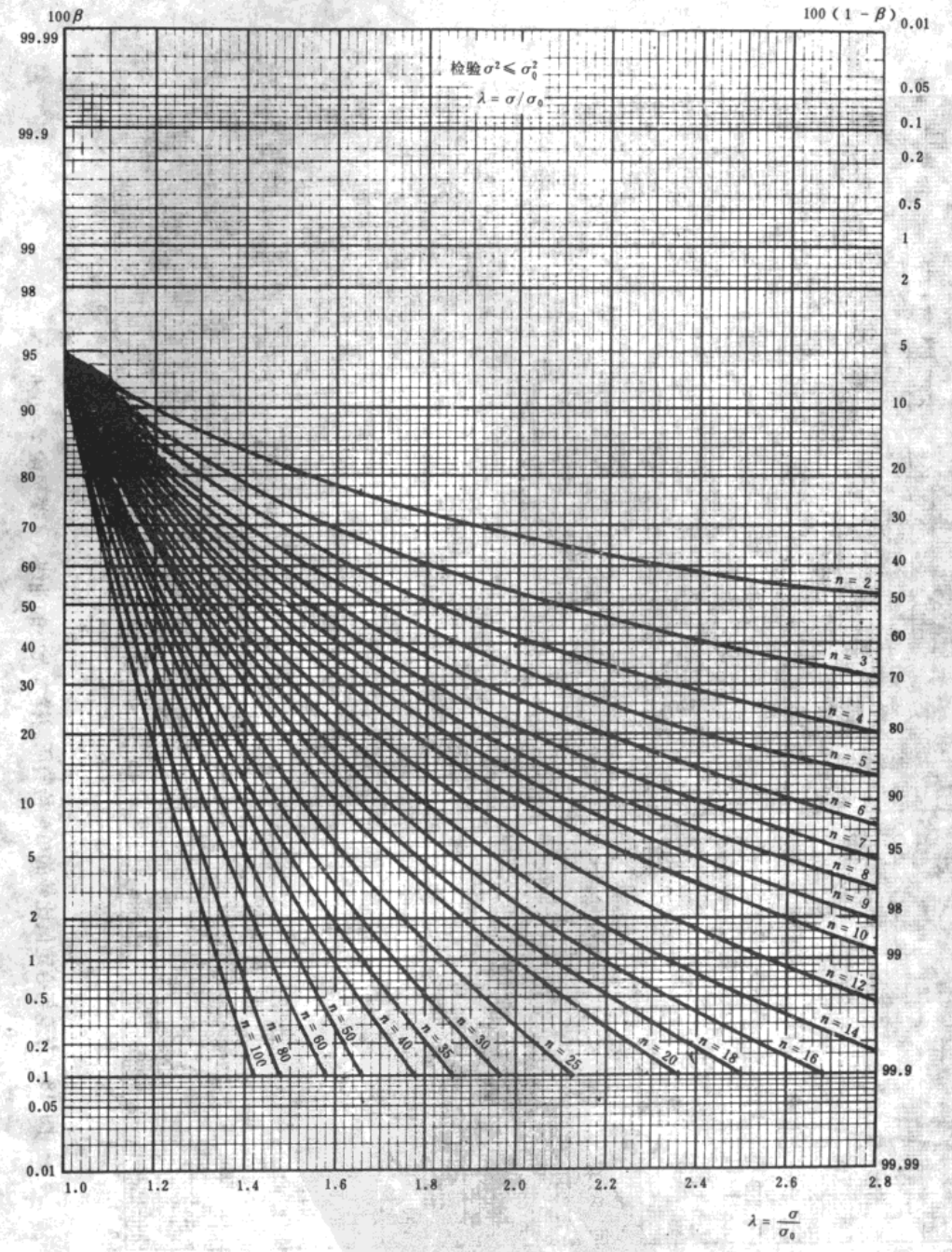


图 17　方差与给定值比较的单侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

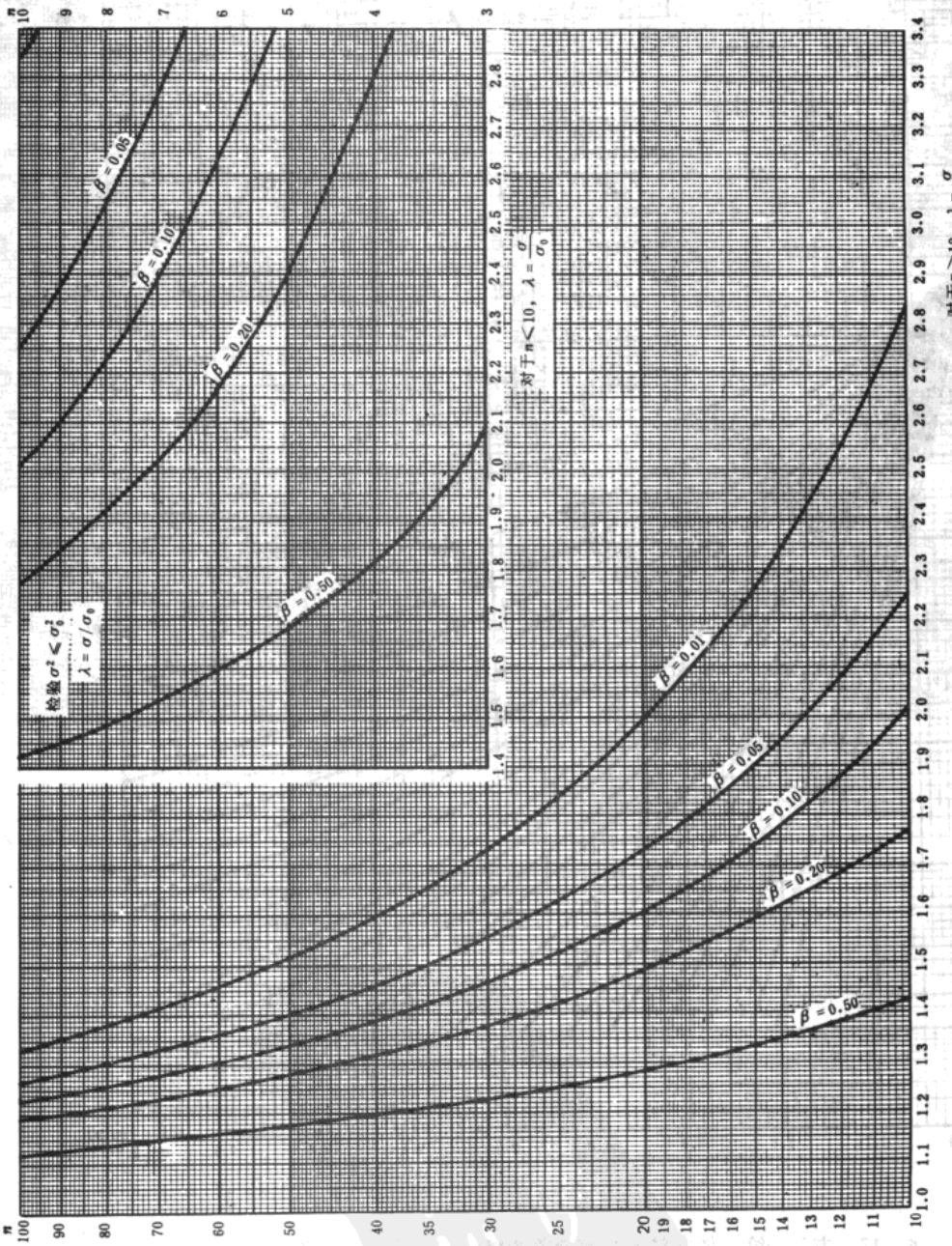


图 18　方差与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险 $\alpha = 0.05$）

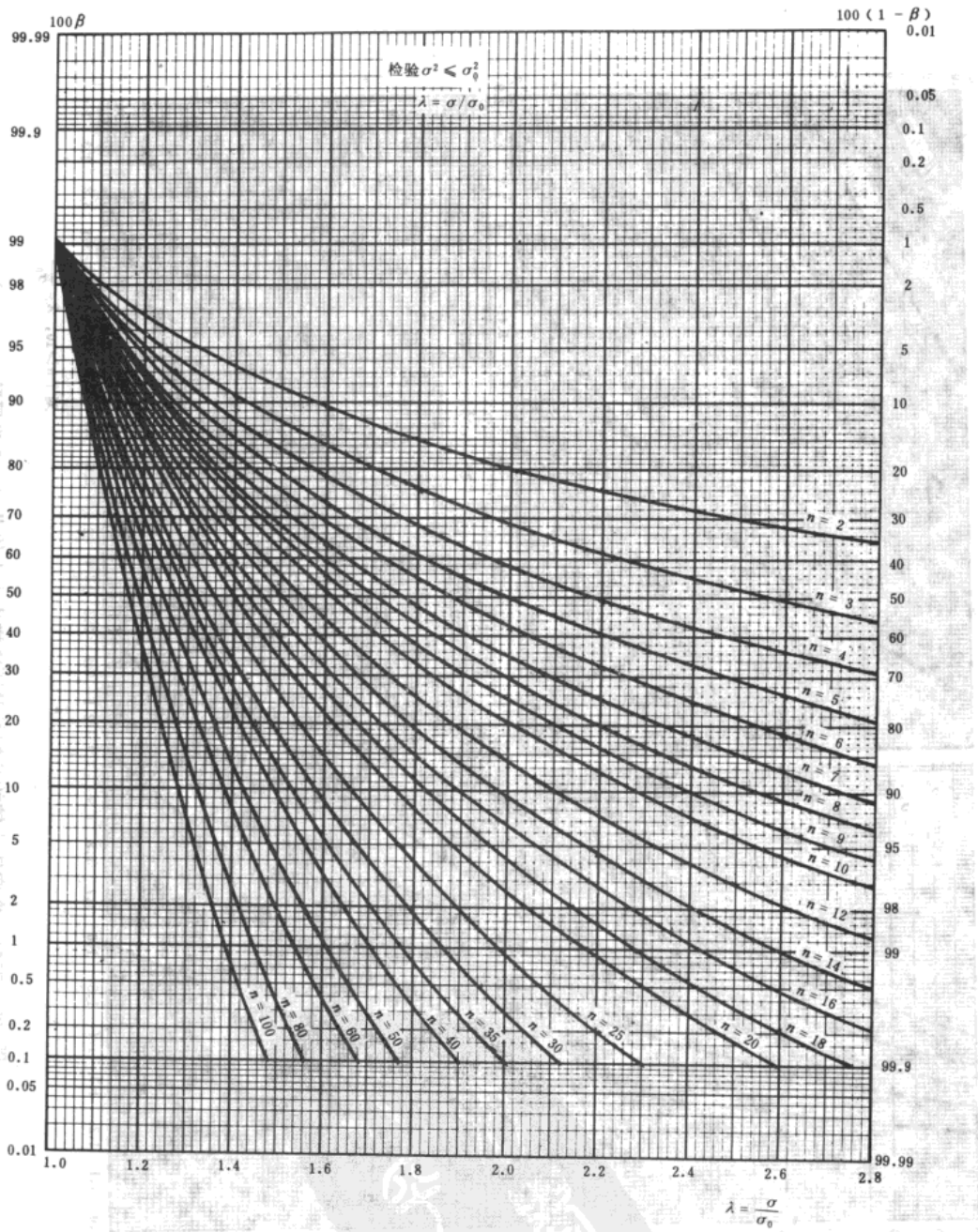


图 19　方差与给定值比较的单侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

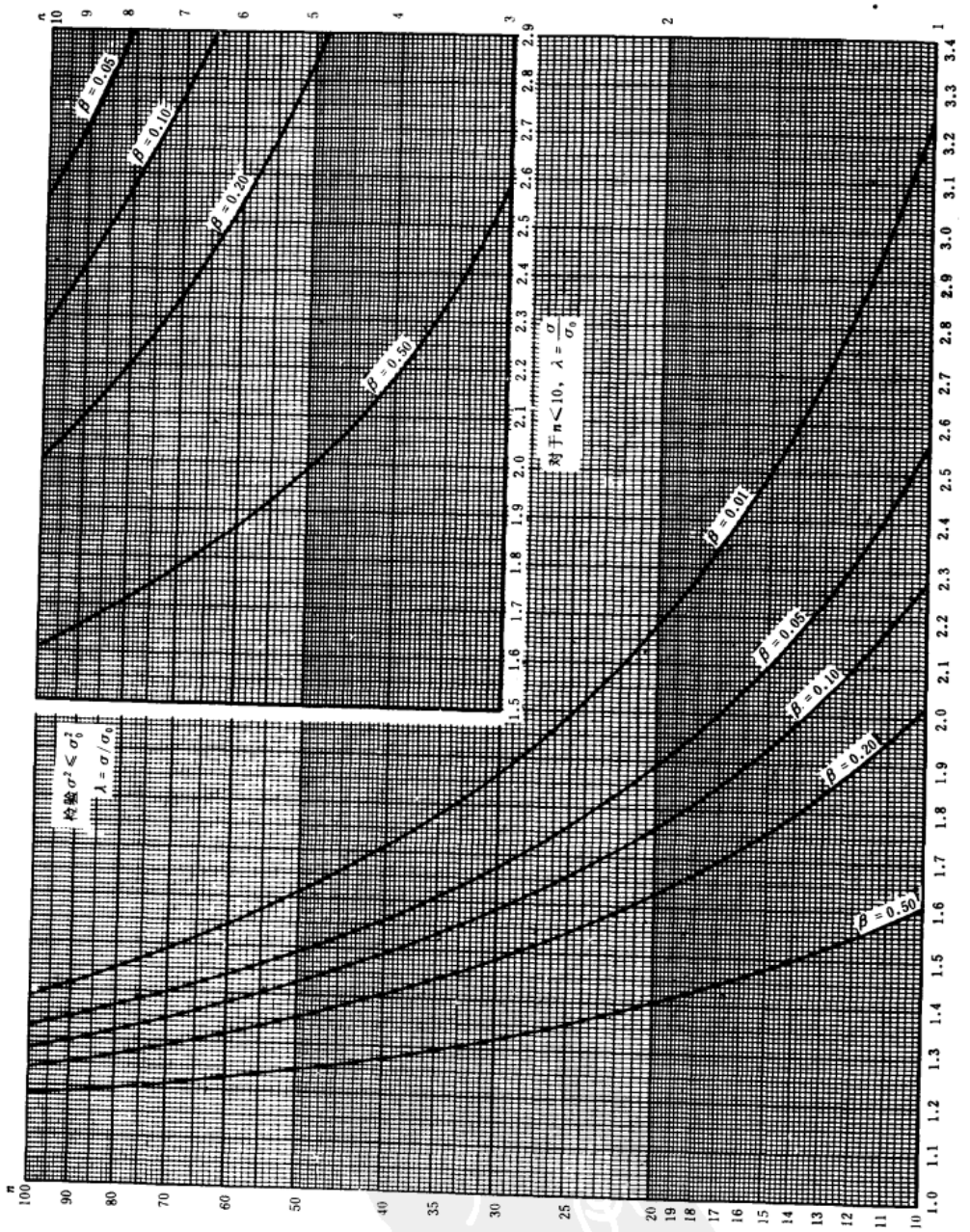


图 20 方差与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）

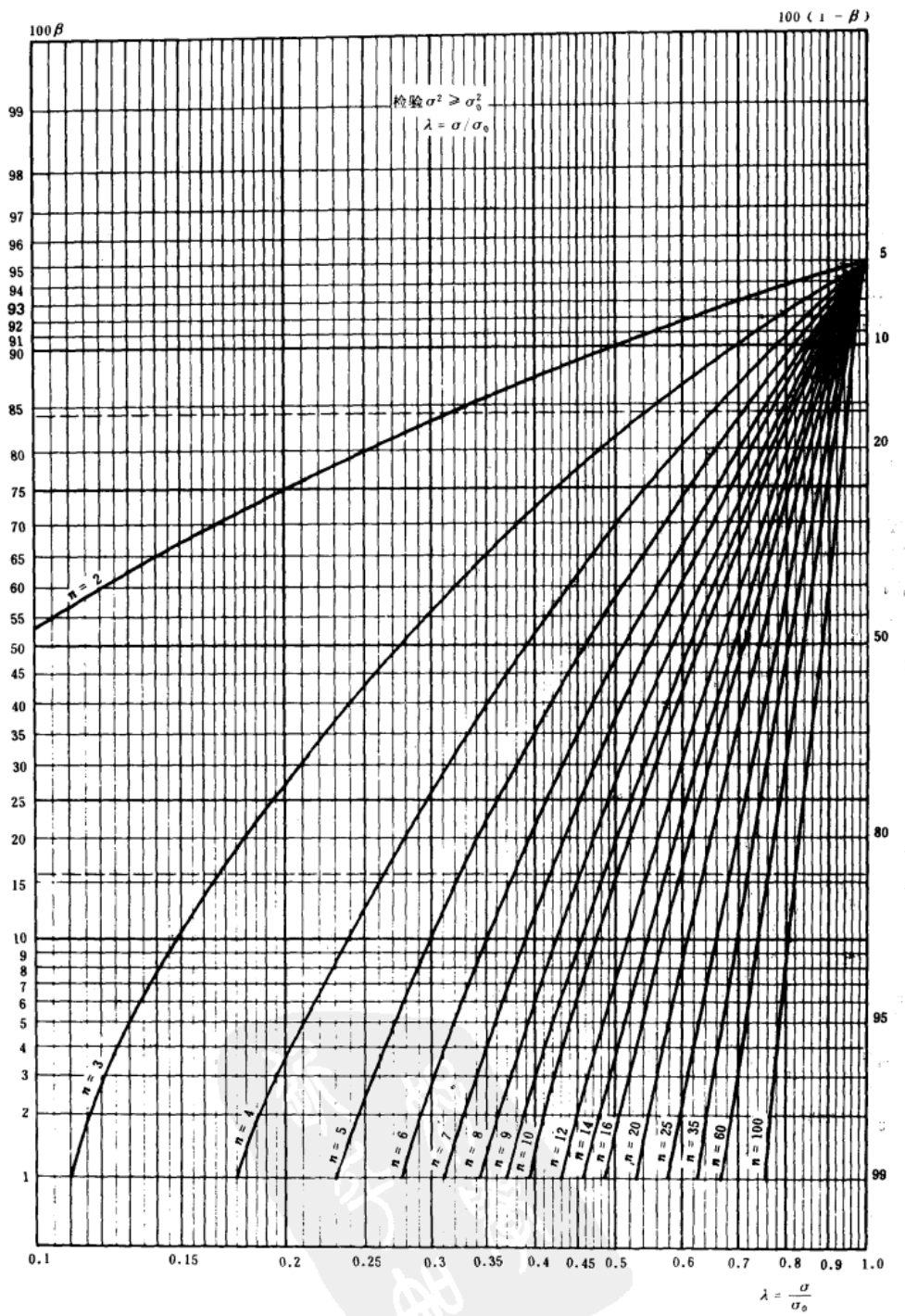


图 21　方差与给定值比较的单侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

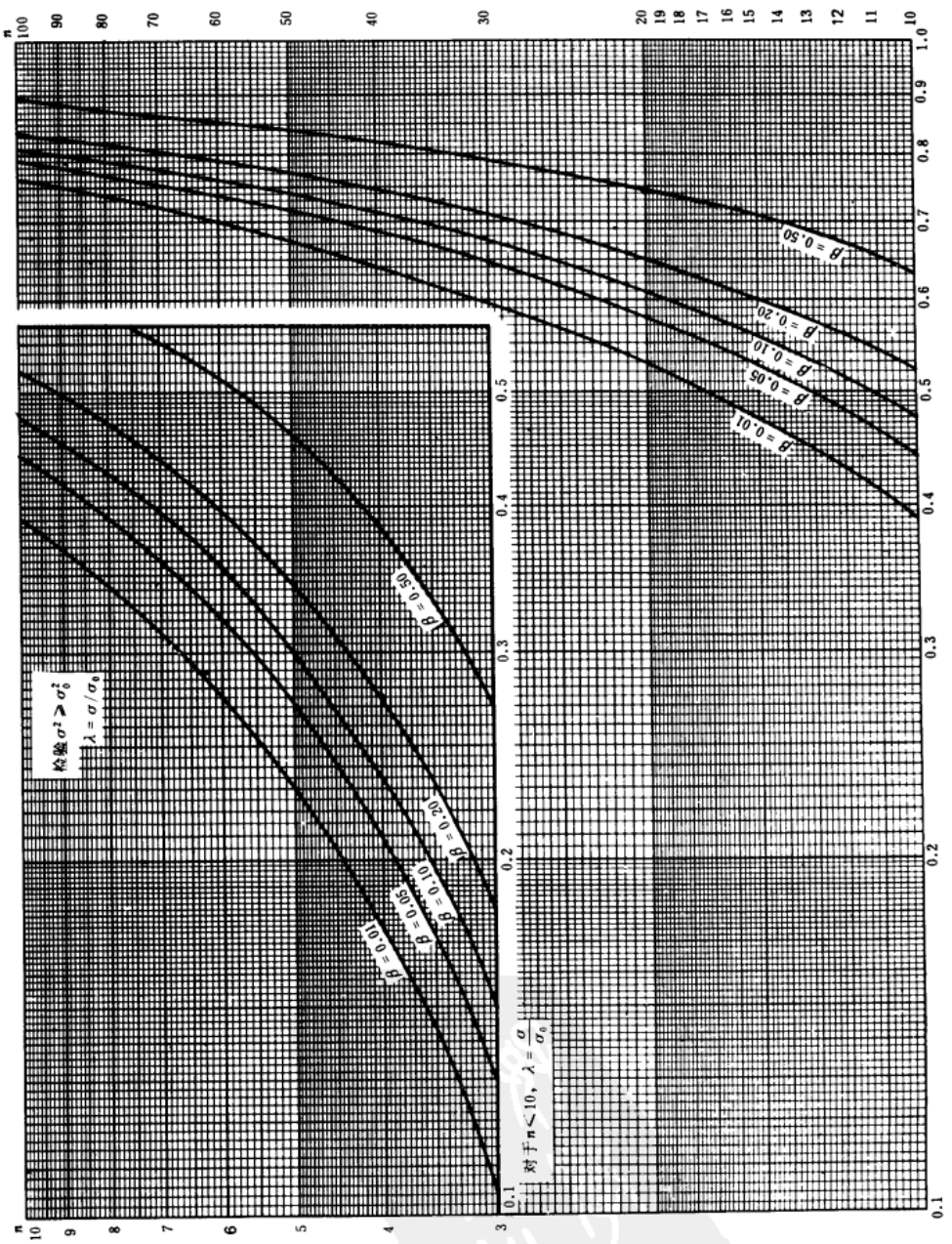


图 22　方差与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险 $\alpha = 0.05$）

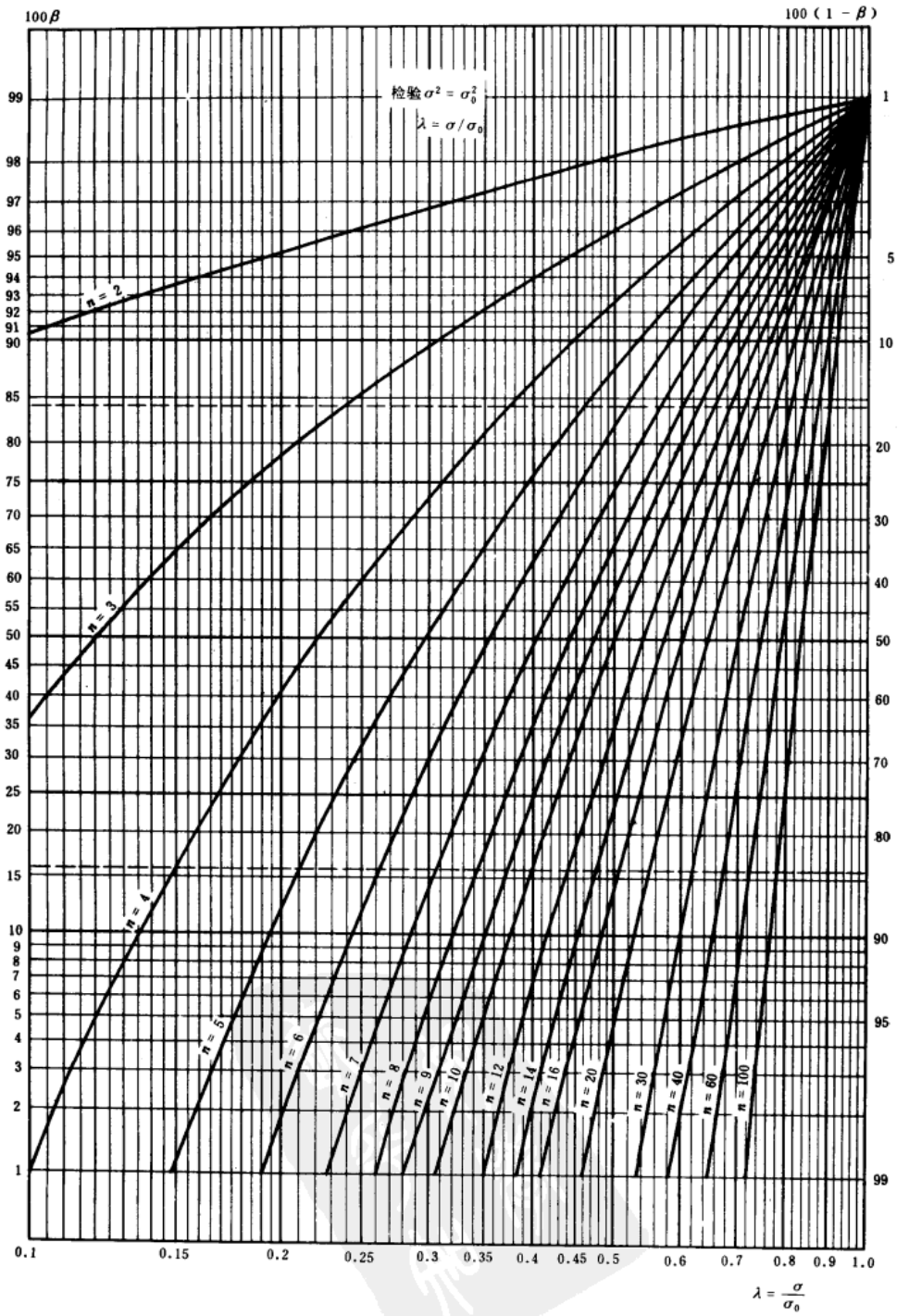


图 23 方差与给定值比较的单侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.01$）

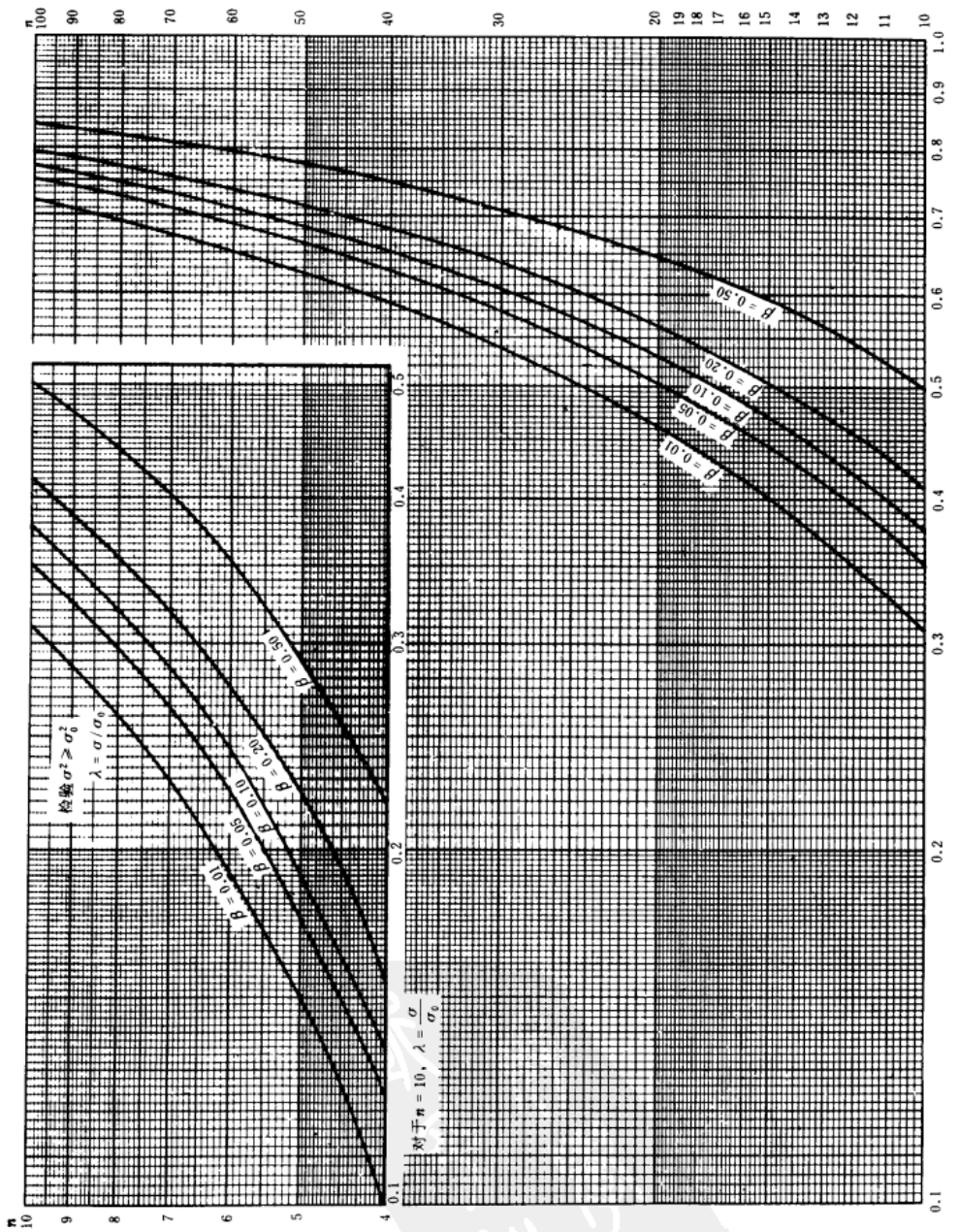


图 24　方差与给定值比较的单侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险 $\alpha = 0.01$）

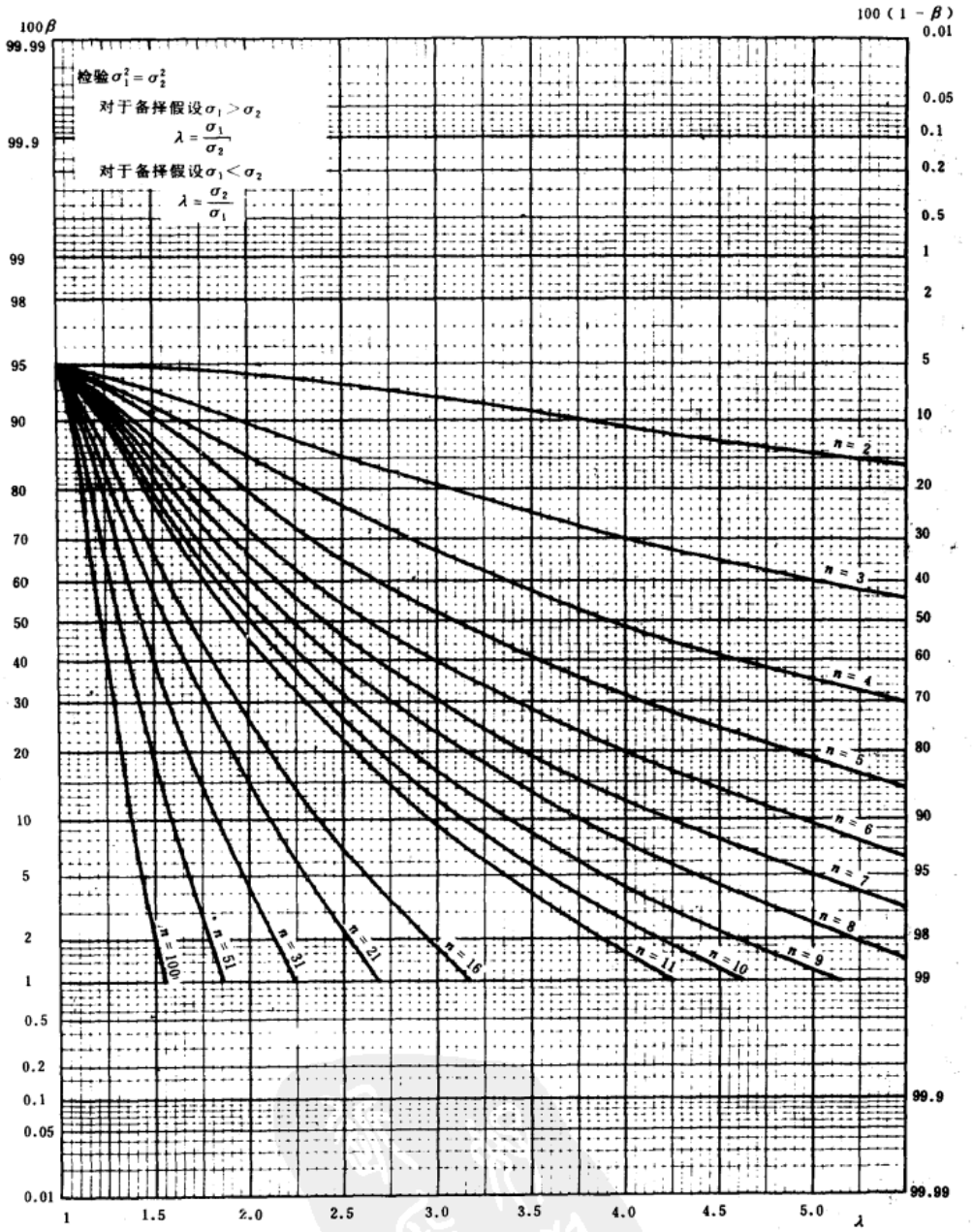


图 25　两个方差比较的双侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha=0.05$）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

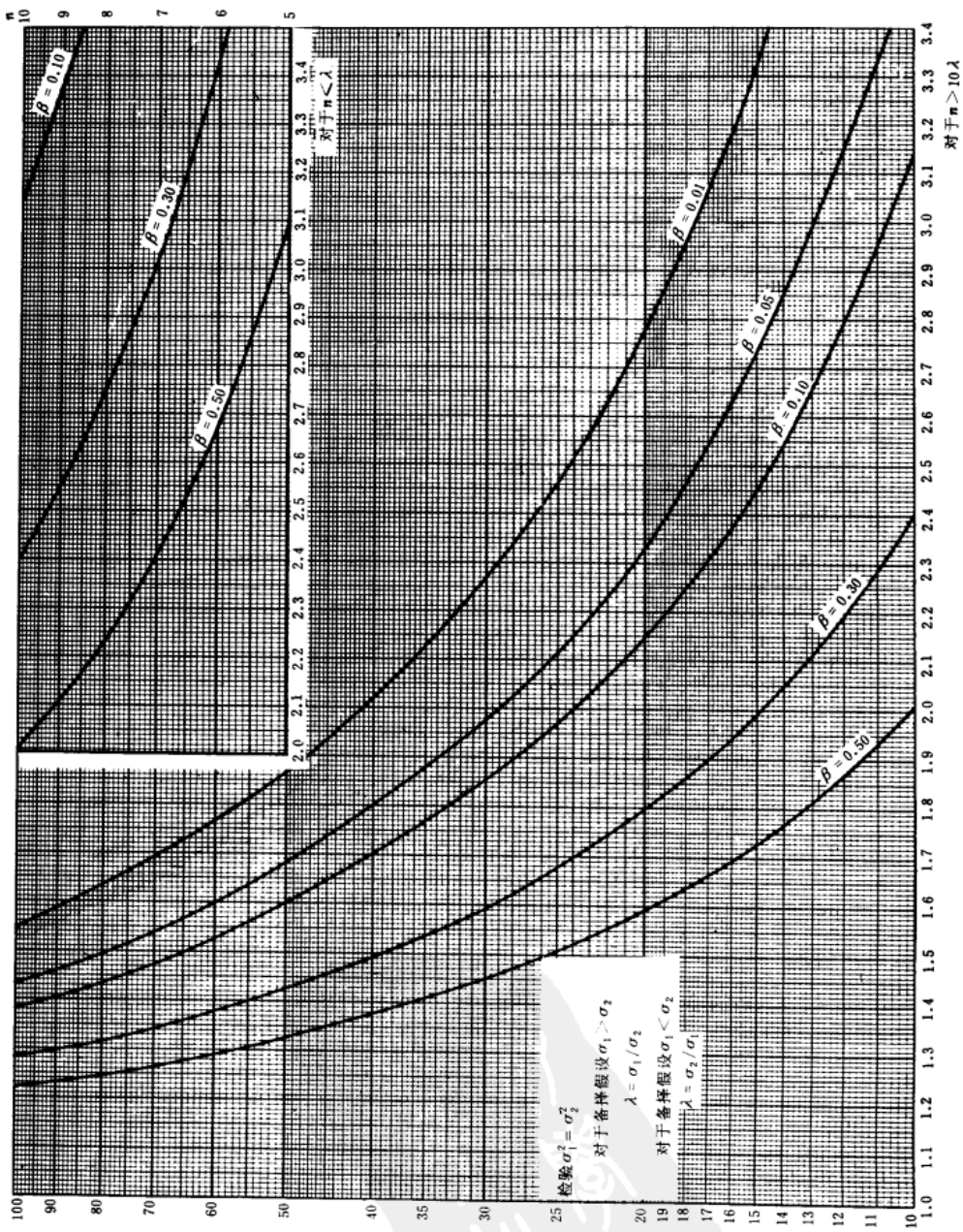


图 26 两个方差比较的双侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险$\alpha=0.05$）

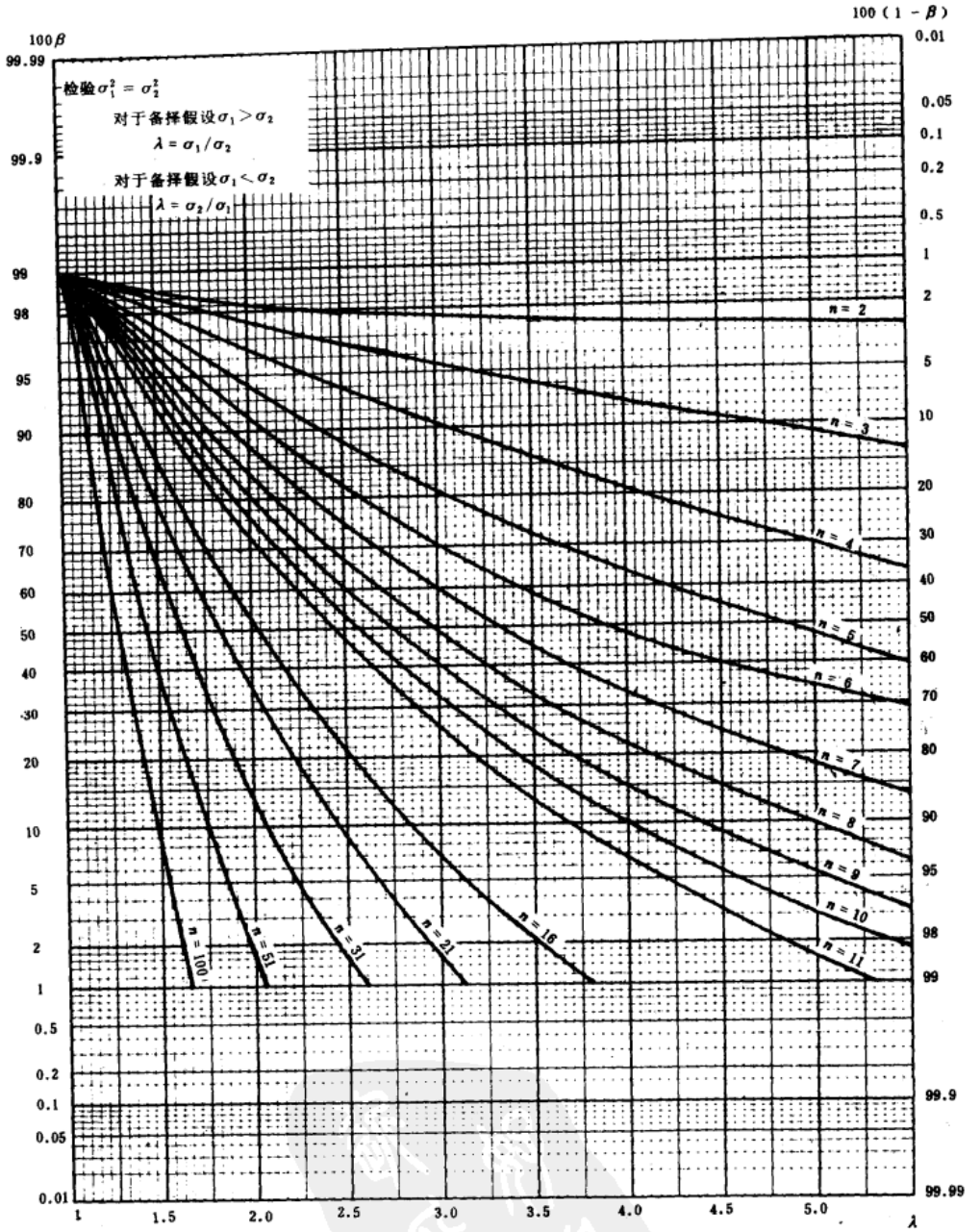


图 27　两个方差比较的双侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险 $\alpha = 0.01$）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

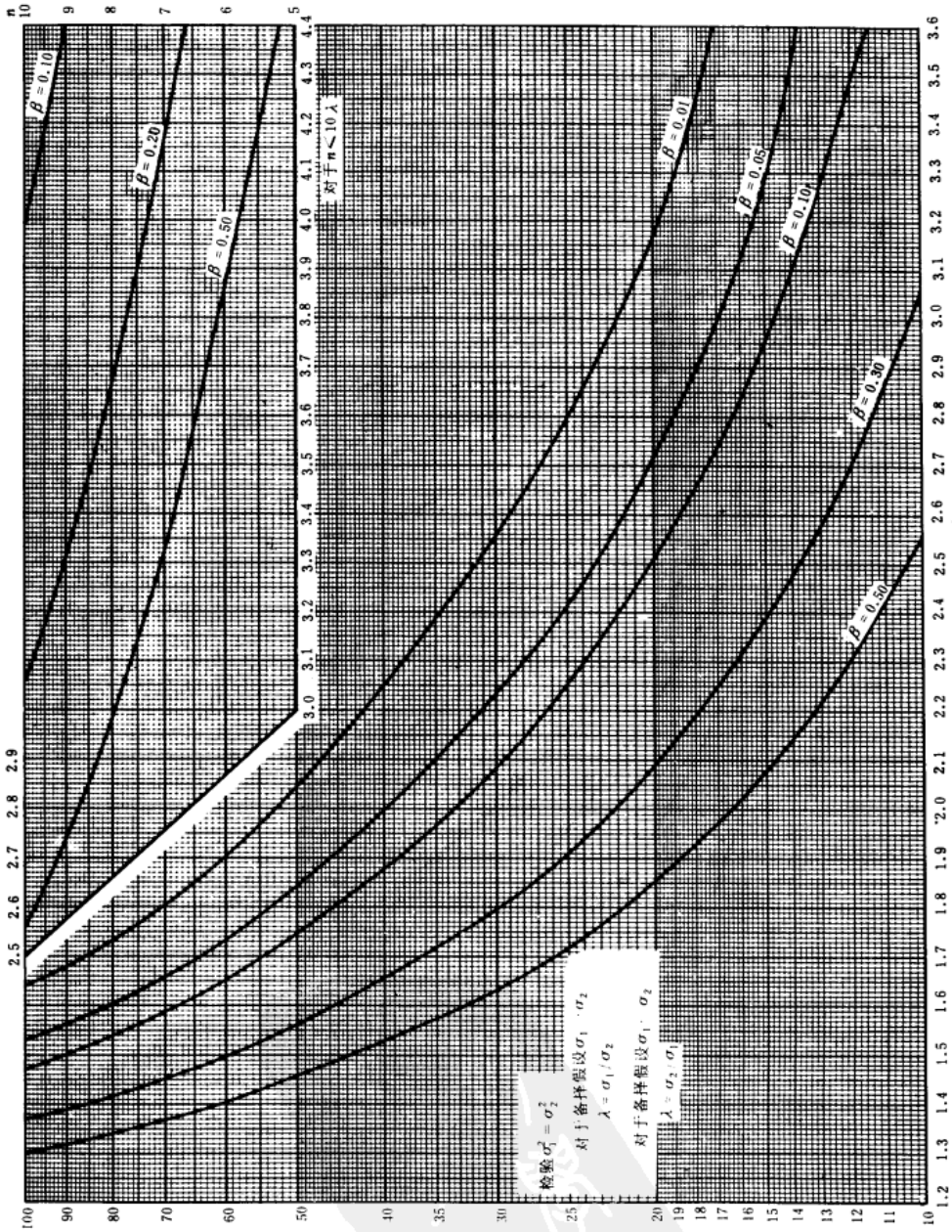


图 28 两个方差比较的双侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险 $\alpha = 0.01$）

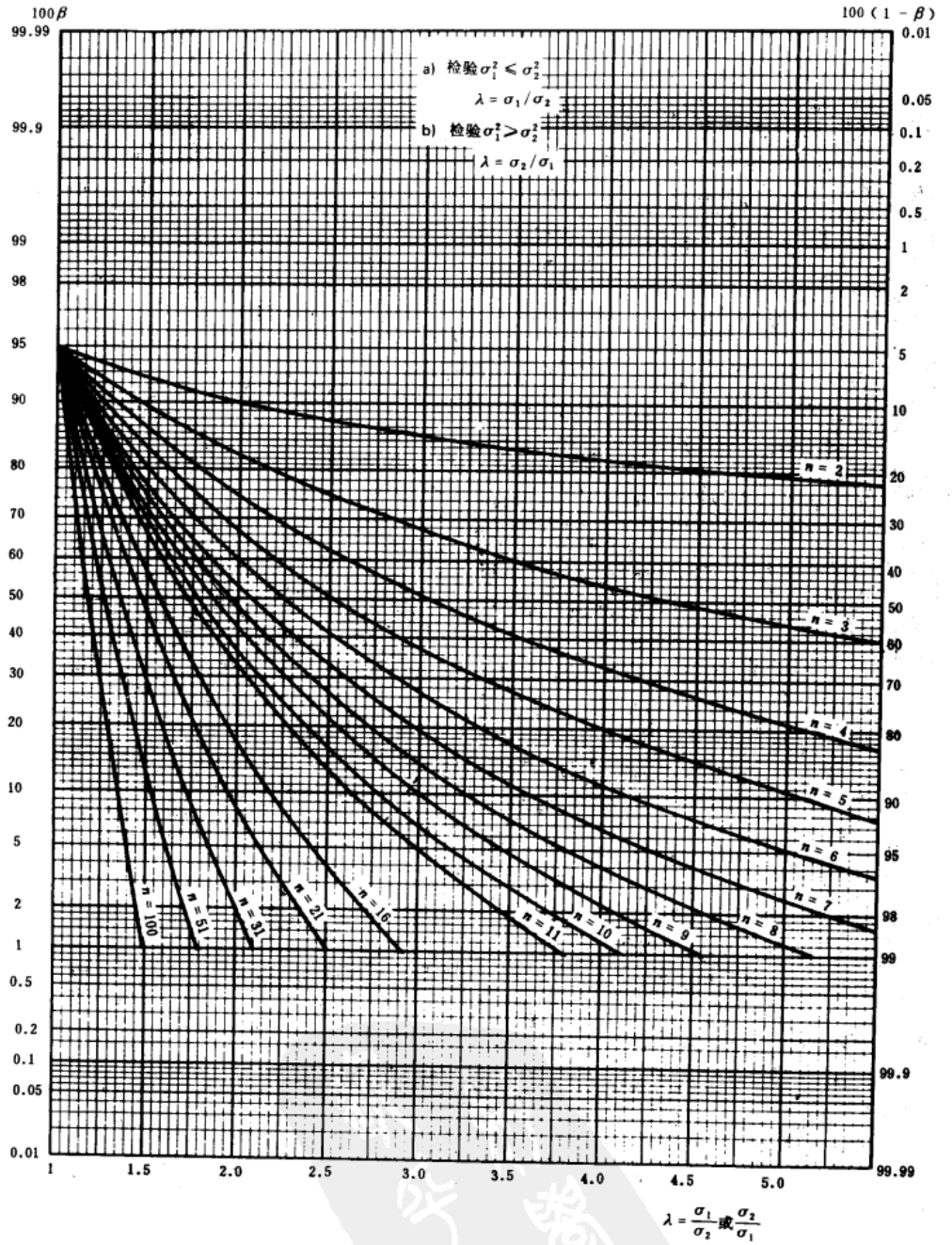


图 29　两个方差比较的单侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险$\alpha = 0.05$）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

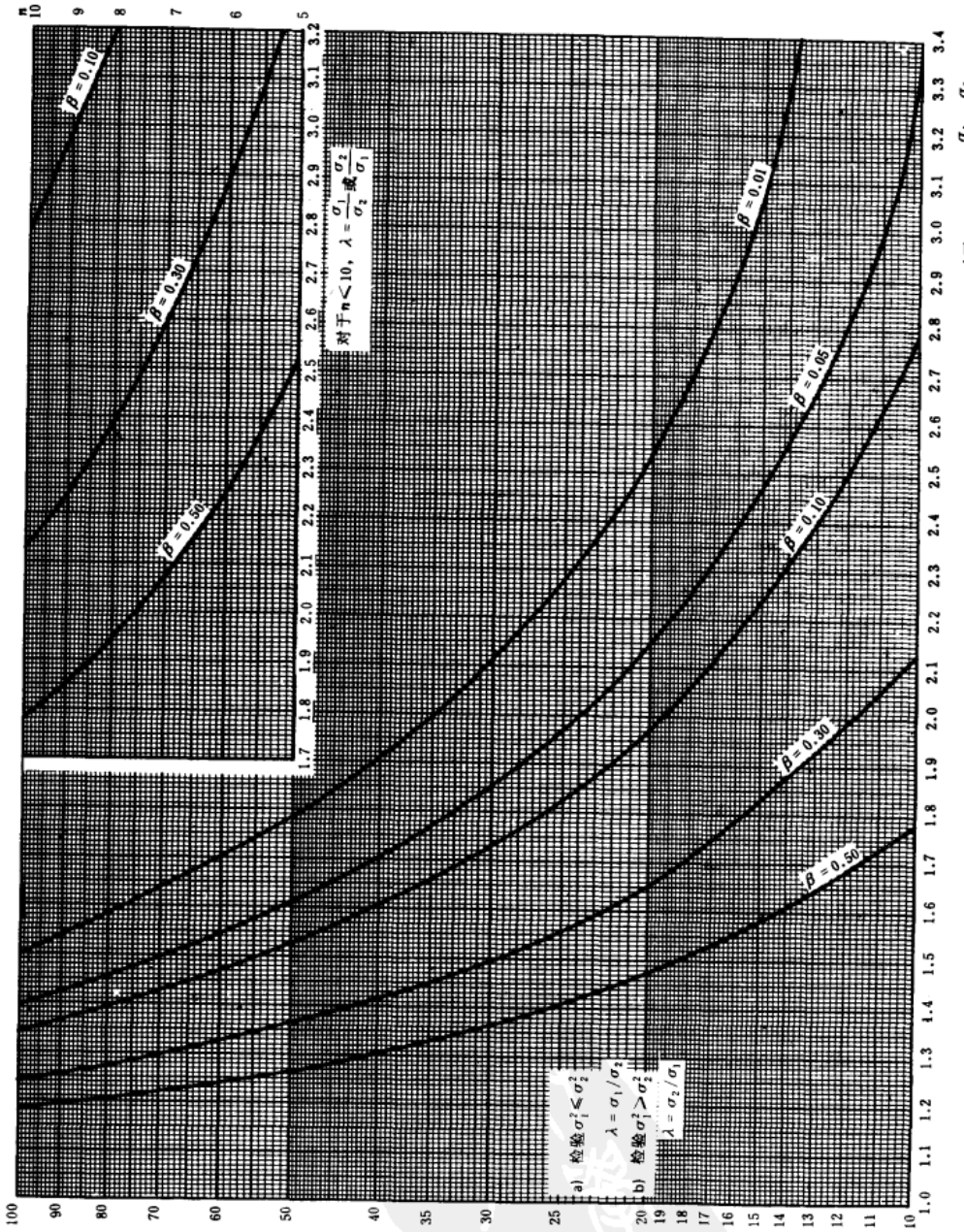


图 30　两个方差比较的单侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险 $\alpha = 0.05$）

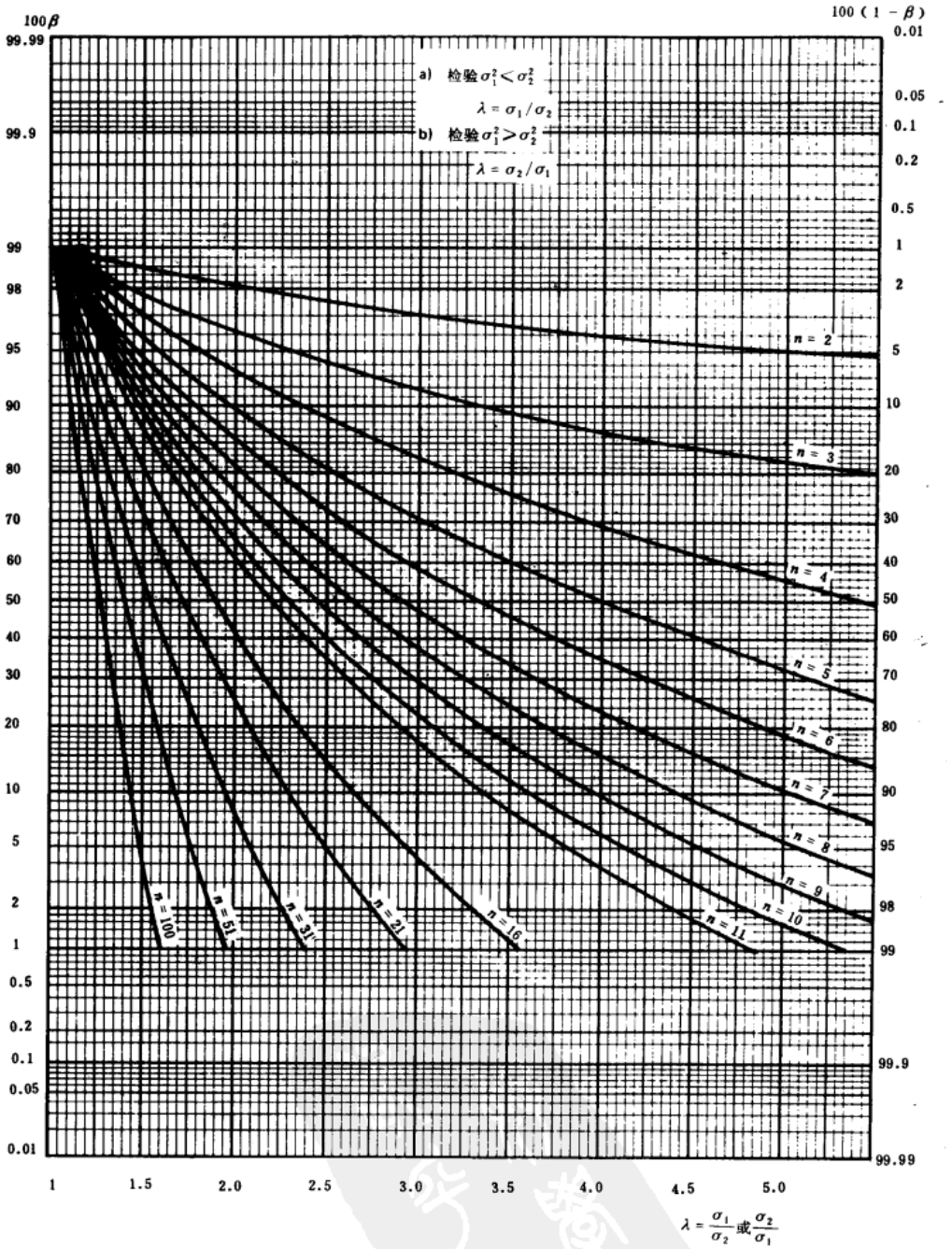


图 31　两个方差比较的单侧检验的操作特性曲线（Ⅰ类风险 $\alpha = 0.01$）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

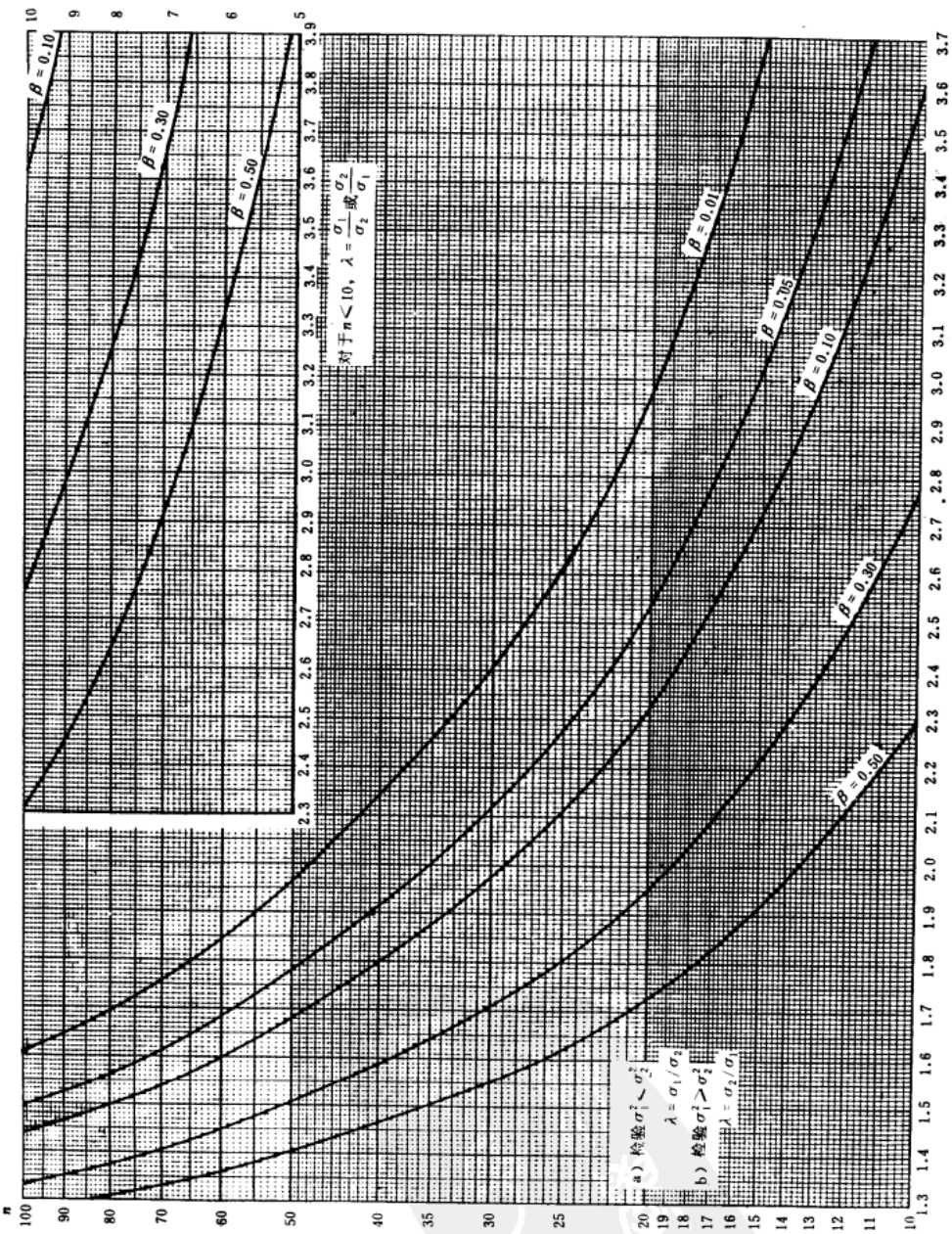


图 32　两个方差比较的单侧检验所需样本大小的曲线（Ⅰ类风险 $\alpha = 0.01$）

附加说明：

本标准由中华人民共和国电子工业部提出。

本标准由电子工业部标准化研究所，中国科学院系统科学研究所，哈尔滨工业大学共同起草。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

ICS 03.120.30
A 41

中华人民共和国国家标准

GB/T 6379.1—2004/ISO 5725-1:1994
部分代替 GB/T 6379—1986
GB/T 11792—1989

测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义

Accuracy(trueness and precision)of measurement methods and results—Part 1:General principles and definitions

(ISO 5725-1:1994,IDT)

2004-06-02 发布　　2005-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

GB/T 6379《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)》分为六部分,其预期结构及对应的国际标准为:

——第 1 部分:总则与定义(ISO 5725-1:1994,IDT)

——第 2 部分:确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法(ISO 5725-2:1994,IDT)

——第 3 部分:标准测量方法精密度的中间度量(对应 ISO 5725-3:1994)

——第 4 部分:确定标准测量方法正确度的基本方法(对应 ISO 5725-4:1994)

——第 5 部分:确定标准测量方法精密度的可替代方法 (对应 ISO 5725-5:1998)

——第 6 部分:准确度值的实际应用(对应 ISO 5725-6:1994)

本部分为 GB/T 6379 的第 1 部分。

GB/T 6379 的本部分等同采用国际标准 ISO 5725-1:1994《测量方法与结果的准确度(正确度与精确度)——第 1 部分:总则与定义》及 ISO 于 1998-02-15 发布的对 1994 版 ISO 5725-1 的技术修改单。

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

本部分的附录 A 和附录 B 为规范性附录,附录 C 为资料性附录。

本部分由中国标准化研究院提出。

本部分由全国统计方法应用标准化技术委员会归口。

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

本部分主要起草人:于振凡、冯士雍、刘文、姜健、丁文兴、王斗文、肖惠、李成明。

本部分于 2004 年首次发布。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

引　言

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

0.2　考虑精密度的原因主要是因为假定在相同的条件下对同一或认为是同一的物料进行测试,一般不会得到相同的结果。这主要是因为在每个测量程序中不可避免的会出现随机误差,而那些影响测量结果的因素并不能完全被控制。在对测量数据进行实际解释过程中,必须考虑这种变异。例如,测试结果与规定值之间的差可能在不可避免的随机误差范围内,在此情形,测试值与规定值之间的真实偏差是不能确定的。类似的,当比较两批物料的测试结果时,如果它们之间的差异是来自测量程序中的内在变化,则不能表示这两批物料的本质差别。

0.3　很多不同的因素(除假定相同的样品之间的差异外)都能够引起测量方法的结果变异,它们包括:

a)　操作员;

b)　使用的设备;

c)　设备的校准;

d)　环境(温度、湿度、空气污染等);

e)　不同测量的时间间隔。

由不同操作员所做的测量和在不同设备上进行的测量通常要比在短时间内由同一个操作员使用相同的设备进行测量产生的变异大。

0.4　描述重复测量结果之间的变异的一般术语是精密度。精密度的两个条件,即重复性和再现性条件对很多实际情形是必需的,对描述测量方法的变异是有用的。在重复性条件下,上面所列的因素 a)到 e)皆保持不变,不产生变异;而在再现性条件下,它们是变化的,能引起测试结果的变异。因此重复性和再现性是精密度的两个极端情况:重复性描述变异最小情况,而再现性则描述变异最大情形。当因素 a)到 e)的一个或多个允许变化时,位于精密度的上述两个条件的其他中间条件也是可以想象的,它们可用于某些特定的环境。精密度通常用标准差表示。

0.5　当已知或可以推测所测量特性的真值时,测量方法的正确度即为人们所关注。尽管对某些测量方法,真值可能不会确切知道,但有可能知道所测量特性的一个接受参照值。例如,可以使用适宜的标准物料或者通过参考另一种测量方法或准备一个已知的样本来确定该接受参照值。通过把接受参照值与测量方法给出的结果水平进行比较就可以对测量方法的正确度进行评定。正确度通常用偏倚来表示。例如,在化学分析中,如果所用的测量方法不能测出某种元素的全部,或者由于一种元素的存在而干扰了另一种元素的确定,就会产生偏倚。

0.6　ISO 5725 中使用的一般术语“准确度”,既包含正确度也包含精密度。

“准确度”这一术语在过去一段时间只用来表示现在称为正确度的部分。但是对很多人来说,它不仅包括测试结果对参照(标准)值的系统影响,也应包括随机的影响。

很长时间以来,术语“偏倚”一直被限制用于统计问题,由于它在某些领域中(如医学界和法律界)曾经引起过哲学上的异议,因此引进术语“正确度”似更强调其正面含义。

测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)
第1部分:总则与定义

1 范围

1.1 GB/T 6379系列标准的目的如下:

a) 阐述评定测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)的一般原理与应用,通过试验对不同测量进行实际的估计(GB/T 6379.1);

b) 通过试验提供估计测量方法精密度的两个极端度量的基本的方法(GB/T 6379.2);

c) 提供为获得精密度中间度量的程序,给出其适用的环境和估计方法(ISO 5725-3);

d) 提供为确定测量方法正确度的基本方法(ISO 5725-4);

e) 为某些特定的应用条件,提供有别于GB/T 6379.2和ISO 5725-4中基本方法的确定测量方法的正确度与精密度的其他可替代的方法(ISO 5725-5);

f) 提供正确度和精密度上述度量的一些实际应用。

1.2 GB/T 6379的本部分所涉及的测量方法,特指对连续量进行测量,并且每次只取一个测量值作为测试结果的测量方法,尽管这个值可能是一组观测值的计算结果。

GB/T 6379的本部分定量定义了一种测量方法给出正确结果的能力(正确度)与重复同样结果的能力(精密度)。这就意味着可用完全相同的方法来测量完全相同的事物,且测量过程是受控的。

GB/T 6379的本部分适用于多种范围的物料(物质或材料),包括液体、粉状物和固体物料,这些物料可以是人工制造的,也可以是自然存在的,只要对物料的异质性进行适当考虑。

2 规范性引用文件

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

GB/T 3358.1—1993 统计学术语 第一部分:一般统计术语

GB/T 3358.2—1993 统计学术语 第二部分:统计质量控制术语

GB/T 3358.3—1993 统计学术语 第三部分:试验设计术语

GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度(正确度和精密度) 第2部分:确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法

ISO 3534-1:1993 统计学 词汇和符号 第1部分:概率和一般统计术语

ISO 5725-3:1994 测量方法与结果的准确度(正确度和精密度) 第3部分:标准测量方法精密度的中间度量

ISO 5725-4:1994 测量方法与结果的准确度(正确度和精密度) 第4部分:确定标准测量方法的正确度的基本方法

3 定义

下列定义适用于GB/T 6379的本部分,其中部分定义引自ISO 3534-1。

GB/T 6379使用的符号由附录A给出。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

3.1

观测值（observed value）

作为一次观测结果而确定的特性值。

（引自 GB/T 3358.1—1993）

3.2

测试结果（test result）

用规定的测试方法所确定的特性值。

（改自 GB/T 3358.1—1993）

注1：测试方法宜指明观测是一个还是多个，报告的测试结果是观测值的平均数还是它的其他函数（例如中位数或标准差）。它可以要求按适用的标准进行修正，如气体容积按标准温度和压力进行修正。因此一个测试结果可以是通过几个观测值计算的结果。在最简单情形，测试结果即为观测值本身。

3.3

精密度试验的测试水平（level of the test in a precision experiment）

对某测试物料或试样，所有实验室测试结果的总平均值。

3.4

精密度实验单元（cell in a precision experiment）

由一个实验室在单一水平获得的测试结果。

3.5

接受参照值（accepted reference value）

用作比较的经协商同意的标准值，它来自于：

a) 基于科学原理的理论值或确定值；

b) 基于一些国家或国际组织的实验工作的指定值或认证值；

c) 基于科学或工程组织赞助下合作实验工作中的同意值或认证值；

d) 当a)b)c)不能获得时，则用（可测）量的期望，即规定测量总体的均值。

3.6

准确度（accuracy）

测试结果与接受参照值间的一致程度。

（改自 GB/T 3358.1—1993）

注2：术语准确度，当用于一组测试结果时，由随机误差分量和系统误差即偏倚分量组成。

3.7

正确度（trueness）

由大量测试结果得到的平均数与接受参照值间的一致程度。

注3：正确度的度量通常用术语偏倚表示。

注4：准确度曾被称为“平均数的准确度”，这种用法不被推荐。

3.8

偏倚（bias）

测试结果的期望与接受参照值之差。

注5：与随机误差相反，偏倚是系统误差的总和。偏倚可能由一个或多个系统误差引起。系统误差与接受参照值之差越大，偏倚就越大。

3.9

实验室偏倚（laboratory bias）

一个特定的实验室的测试结果的期望与接受参照值之差。

3.10

测量方法偏倚（bias of the measurement method）

所有采用该方法的实验室所得测试结果的期望与接受参照值之差。

注6：实际操作中的例。如测量某化合物中硫的含量，由于测量方法不可能提尽所有的硫，因此该测量方法将有一个负的偏倚。对很多使用相同的方法的不同的实验室得到的测试结果求平均值，就可用来测定该测量方法的偏倚。测量方法的偏倚在不同水平下可以是不同的。

3.11

偏倚的实验室分量（laboratory component of bias）

实验室偏倚与测量方法偏倚之差。

注7：偏倚的实验室分量是针对特定实验室和实验室所具有的测量条件的，在不同的测试水平下也可以是不同的。

注8：偏倚的实验室分量与测试结果的总平均值有关，而与真值或标准值无关。

3.12

精密度（precision）

在规定条件下，独立测试结果间的一致程度。

（改自 GB/T 3358.1—1993）

注9：精密度仅仅依赖于随机误差的分布而与真值或规定值无关。

注10：精密度的度量通常以不精密度表达，其量值用测试结果的标准差来表示，精密度越低，标准差越大。

注11："独立测试结果"指的是对相同或相似的测试对象所得的结果不受以前任何结果的影响。精密度的定量的测度严格依赖于规定的条件，重复性和再现性条件为其中两种极端情况。

3.13

重复性（repeatability）

在重复性条件下的精密度。

（改自 GB/T 3358.1—1993）

3.14

重复性条件（repeatability conditions）

在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备，按相同的测试方法，在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

（引自 GB/T 3358.1—1993）

3.15

重复性标准差（repeatability standard deviation）

在重复性条件下所得测试结果的标准差。

（引自 GB/T 3358.1—1993）

注12：重复性标准差是重复性条件下测试结果分布的分散性的度量。

注13：类似地可定义"重复性方差"与"重复性变异系数"，作为重复性条件下测试结果分散性的度量。

3.16

重复性限（repeatability limit）

一个数值，在重复性条件下，两个测试结果的绝对差小于或等于此数的概率为95%。

（引自 GB/T 3358.1—1993）

注14：重复性限用 r 来表示。

3.17

再现性（reproducibility）

在再现性条件下的精密度。

（改自 GB/T 3358.1—1993）

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

3.18

再现性条件（reproducibility conditions）

在不同的实验室，由不同的操作员使用不同设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

（改自 GB/T 3358.1—1993）

3.19

再现性标准差（reproducibility standard deviation）

在再现性条件下所得测试结果的标准差。

（引自 GB/T 3358.1—1993）

注 15：再现性标准差是再现性条件下测试结果分布的分散性的度量。

注 16：类似地可定义“再现性方差”与“再现性变异系数”，作为再现性条件下测试结果分散性的度量。

3.20

再现性限（reproducibility limit）

一个数值，在再现性条件下，两个测试结果的绝对差小于或等于此数的概率为 95%。

（引自 GB/T 3358.1—1993）

注 17：再现性限用符号 R 表示。

3.21

离群值（outlier）

样本中的一个或几个观测值，它们离开其他观测值较远，暗示它们可能来自不同的总体。

（引自 GB/T 3358.1—1993）

注 18：GB/T 6379.2 规定了在正确度和精密度试验中，用来识别离群值的统计检验和显著性水平。

3.22

协同评定试验（collaborative assessment experiment）

一种实验室间的试验，在这样的试验中，用相同的标准测量方法对同一物料进行测试，以评定每个实验室的水准。

注 19：在 3.16 和 3.20 中给出的定义适用于观测值为连续变化的情形。如果测试结果是离散的或经过修约的，那么前面所定义的重复性限和再现性限是各自满足以下条件值的最小值：两个测试结果差的绝对值小于或等于该值的概率不小于 95%。

注 20：由 3.8 到 3.11，3.15，3.16，3.19 和 3.20 中所给的定义的诸量，指的都是实际中未知的理论值。实际确定重复性和再现性标准差及偏倚时用 GB/T 6379.2 和 ISO 5725-4 中所描述的试验，用统计语言说是这些理论值的估计值，因此会有误差。例如，与 r 和 R 相关的概率水平将不会正好等于 95%。当很多实验室参与一个精密度试验时，这些概率水平将近似等于 95%，但是当参与精密度实验的实验室数目少于 30 时，概率水平可能偏离 95%较远。这是不可避免的，但是也不要过于低估它们的实际效用，因为设计它们的原意就是要作为一种工具，用来判断实验结果之间的差别是否是由于测量方法的随机不确定因素造成的。比重复性限 r 和再现性限 R 大的差值应该引起关注。

注 21：符号 r 和 R 在其他地方有其它更一般的含义；例如在 ISO 3534-1 中，r 表示相关系数，R（或 W）表示一组观测值的极差。如果有可能产生误解，特别是在标准中引用时，宜使用全称重复性限 r 或再现性限 R，这样就不致引起混淆。

4 准确度试验定义的实际含义

4.1 标准测量方法

4.1.1 为使测量按同样的方法进行，测量方法应标准化。所有测量都应该根据规定的标准方法进行。这意味着必须要有一个书面的文件，规定有关如何进行测量的所有的细节，最好还要包括如何获得和准备试样的内容。

4.1.2 有关测量方法文件的存在意味着有一个负责研究测量方法机构的存在。

注 22：在 6.2 中将更全面的讨论标准测量方法。

4.2 准确度试验

4.2.1 准确度(正确度和精密度)的度量宜由参加试验的实验室报告的系列测试结果确定。由为此目的而专门设立的专家组组织所有测试。

这样一个不同实验室间的试验称为“准确度试验”。准确度试验根据其限定目标也可称为“精密度试验”或“正确度试验”。如果目标是确定正确度，那么应事先或同时进行精密度试验。

通过这样试验得到的准确度的估计值，宜指明所用的标准测量方法，且结果仅在所用的方法下才有效。

4.2.2 准确度试验通常可以认为是一次标准测量方法是否适合的一个实际测试。标准化的主要目标之一就是要尽可能的估计用户(实验室)之间的差异，由准确度试验提供的数据将会揭示出这个目标是如何有效取得的。实验室内方差(见第 7 章)或实验室均值之间的差异可能表明标准测量方法还不够详细，可以进一步改进。如果这样，宜将问题报告给标准化团体以便进一步调查。

4.3 同一测试对象

4.3.1 在一个准确度试验中，规定物料或规定产品的样本从一个中心点发往位于不同地点，不同国家，甚至不同洲的许多实验室。重复性条件的定义(3.14)指出在这些实验室中进行的测量应该对同一测试对象，并在实际同一时段内进行。为此应满足以下两个不同的条件：

a) 分送各实验室的样本应该是相同的；

b) 样本在运输过程和在实际测试前所耗费的时间须保持相同。

在组织精确度试验中，要仔细考察这两个条件是否得到满足。

注 23：在 6.4 中将更全面讨论物料的选取。

4.4 短暂的时间间隔

4.4.1 根据重复性条件的定义(3.14)，确定重复性的测量必须在恒定的操作条件下进行；即在整个测量时间段内，在 0.3 中所列的那些因素必须保持不变。特别，设备在两次测量之间不应重新校准，除非校准是单个测量中一个基本的组成部分。在实际中，在重复性条件下进行的试验宜在尽可能短的时间间隔内进行以便使那些不能总是保证不变的因素，比如环境因素的变化最小。

4.4.2 影响不同观测之间的时间间隔的另一因素是测试结果的独立性假定。为避免前面的测试结果可能会影响以下的测试结果(从而可能低估重复性方差)，就有必要按以下方式提供样本：操作员根据样品编号不知道哪些样品是相同的。指示操作员按一定观测顺序操作，而顺序是随机的，以使所有的“同一”测试对象的测试不会一起进行。这也许意味着违背了重复测量应在一个短的时间段内完成的初衷，除非全部测量能在一个很短的时间间隔内完成。

4.5 参与的实验室

4.5.1 GB/T 6379 的本部分的一个基本假定是对一个标准测量方法而言，重复性对使用这个标准程序的每个实验室应该或至少是近似相同的，这样可以允许建立一个共同的平均重复性标准差，它适用于任何实验室。然而，每个实验室在重复性条件下进行一系列观测时，都能就该测量方法得到一个自己的重复性标准差的估计值，并可据此与共同的标准差的值来校核该估计值。ISO 5725-6 详细地讨论了这种方法。

4.5.2 在 3.8 到 3.20 中定义的量，理论上适用于可能使用所述测量方法的所有实验室。但在实际上，它们是根据这个实验室总体的一个样本来确定的。选择这个样本的进一步细节将在 6.3 中讨论。当参加试验的实验室数及测量数都达到 6.3 中规定的数量时，所获得的正确度与精密度的估计值即可满足要求。然而，如果将来某一时间，有证据表明参加测试的实验室不能或不再能真正代表所有使用该标准测量方法的实验室，那么测量就将重新进行。

4.6 观测条件

4.6.1 在 0.3 中列出了能使在一个实验室内获得的观测值产生变异的所有因素。这些因素包括时间、

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

操作员与设备等。因为在不同时间进行测试时，由于环境条件的改变及设备的重新校准等都会使观测值受到影响。在重复性条件下，观测值是在所有这些因素不变的情况下取得的；在再现性条件下，观测值是在不同的实验室获得的，由于实验室的不同，不仅所有其他因素会发生改变，而且由于在两个实验室之间的管理和维护以及观测值的稳定性检查等诸多方面的差异也会对结果产生不同的影响。

4.6.2 有时也有必要考虑中间精密度条件，即观测值是在相同的实验室获得，但是允许时间、操作员或设备中的一个或几个因素发生改变。在确定测量方法的精密度时，很重要的一点就是要规定观测条件，即上述时间、操作员和设备这三个因素哪些不变，哪些改变。

此外，这三个因素所引起的差异的数值大小也与测量方法有关。例如，在化学分析中，“操作员”和“时间”是主要因素；微量分析中，“设备”和“环境”是主要因素；而在物理测试中，“设备”和“校准”是主要因素。

5 统计模型

5.1 基本模型

为估计测量方法的准确度(正确度和精密度)，假定对给定的受试物料，每个测试结果 y 是三个分量的和：

$$y = m + B + e \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

m——总平均值(期望)；

B——重复性条件下偏倚的实验室分量；

e——重复性条件下每次测量产生的随机误差。

5.1.1 总平均值 m

5.1.1.1 总平均值 m 是测试水平；一种化学品或物料的不同成分的样品(例如不同类型的钢材)对应着不同的水平。在很多技术场合，测试水平仅由测量方法确定，独立真值的概念并不适用。然而，在某些情况下，受试特性的真值 μ 的概念仍可使用，例如一种正在滴定溶液的真正浓度。总平均值 m 未必与真值 μ 相等。

5.1.1.2 在检查用相同测量方法获得的测试结果间的差异时，测量方法的偏倚不会对其产生影响，因此可以忽略。然而，当把测试结果和一个在合同中或标准中规定的值进行比较时，其中合同或标准中指的是真值 μ 而不是测试水平 m，或者比较不同的测量方法得到的结果时，必须考虑测量方法的偏倚。如果存在一个真值，并且可以获得满意的参照物，那么就应该用 ISO 5725-4 中的方法确定测量方法的偏倚。

5.1.2 分量 B

5.1.2.1 在重复性条件下进行的任何系列测试中，分量 B 可以认为是常数，但是在其他条件下进行的测试，分量 B 则会不同。当只对两个相同的实验室比较测试结果时，有必要确定它们相应的偏倚，通过准确度实验测定各自的偏倚，或通过在它们之间专门的试验确定。然而，若对不特别指定的两个实验室之间差异进行一般性的描述，或者对两个还没有确定其各自偏倚的实验室进行比较时，必须考虑偏倚的实验室分量的分布，这就是引进再现性概念的理由。在 GB/T 6379.2 中给出的程序，是在假定偏倚的实验室分量是近似正态分布情况下得到的，但在多数实际情形只须假定分布为单峰的即可。

5.1.2.2 B 的方差称为实验室间方差，用下式表示：

$$\mathrm{var}(B) = \sigma_L^2 \qquad \cdots\cdots(2)$$

其中 σ_L^2 包含操作员间和设备间的变异。

在 GB/T 6379.2 中描述的基本精密度试验中，这些分量没有被分拆。在 ISO 5725-3 中给出了测量 B 的某些随机分量的大小的方法。

5.1.2.3 通常，B 可以看作为是随机分量和系统分量之和。这里并不试图列出所有与 B 有关的因素，

这些因素包括不同的气候条件、制造者允许的设备变差，甚至包括由于操作员在不同地点接受培训所引起的技术上的差异等。

5.1.3 **误差项 e**

5.1.3.1 误差项表示每个测试结果都会发生的随机误差。在 GB/T 6379 本部分中，所有程序是在假定误差分布近似为正态分布的情况下得出的，但是在多数实际情形只须假定为单峰的即可。

5.1.3.2 在重复性条件下单个实验室内的方差称为实验室内方差，用下式表示：

$$\mathrm{var}(e) = \sigma_w^2 \qquad \cdots\cdots(3)$$

5.1.3.3 由于诸如操作员的操作技巧等方面的差异，不同实验室的 σ_w^2 值可能不同，但 GB/T 6379 本部分中，假定对一般的标准化测量方法，实验室之间的这种差异是很小的，可以对所有使用该测量方法的实验室设定一个对每个实验室都相等的实验室内方差。该方差称为重复性方差，它可以通过实验室内方差的算术平均值来进行估计，表达式如下：

$$\sigma_r^2 = \overline{\mathrm{var}(e)} = \overline{\sigma_w^2} \qquad \cdots\cdots(4)$$

上式中的算术平均值是在剔除了离群值后对所有参加准确度试验的实验室计算的。

5.2 **基本模型和精密度的关系**

5.2.1 当采用 5.1 中的基本模型时，重复性方差可以直接作为误差项 e 的方差，但再现性方差为重复性方差和 5.1.2.2 中实验室间方差之和。

5.2.2 作为精密度度量的两个量：

重复性标准差

$$\sigma_r = \sqrt{\mathrm{var}(e)} \qquad \cdots\cdots(5)$$

再现性标准差

$$\sigma_R = \sqrt{\sigma_L^2 + \sigma_r^2} \qquad \cdots\cdots(6)$$

5.3 **其他可供选择的模型**

有时需要考虑基本模型的推广，它们在 GB/T 6379 其他相关部分中描述。

6 为估计准确度试验设计方面的考虑

6.1 **准确度试验的计划**

6.1.1 估计一个标准测量方法的精密度和(或)正确度试验的具体安排应是熟悉该测量方法及其应用的专家组的任务。专家组中至少应该有一个成员具有统计设计和试验分析方面的经验。

6.1.2 当计划一个试验时要考虑以下的问题：

a) 该测量方法是否有一个令人满意的标准？

b) 宜征集多少实验室来协作进行试验？

c) 如何征集实验室？这些实验室应满足什么要求？

d) 在实际中什么是水平的变化范围？

e) 在试验中宜使用多少个水平？

f) 什么样的物料才能表达这些水平？如何准备受试物料？

g) 宜规定多少次重复？

h) 完成所有这些测量宜规定多长的时间范围？

i) 5.1 中的基本模型是否适宜？是否需要考虑修改？

j) 需要什么特别的预防措施来确保同一物料在所有的实验室、在相同的状态下进行测量？

这些问题在 6.2 到 6.4 中予以考虑。

6.2 **标准测量方法**

如同在 4.1 中指出的那样，所考察的测量方法应是一个标准化的方法。这样一个方法应是稳健的，

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

即测量结果对测量过程中的微小变动，不会产生意外的大变动。若测量过程真有较大的变化，应有适当的预防措施或发出警告。在制定一个标准测量方法中，应该尽一切努力力求消除或减少偏倚。

也可以用一些相似的测试程序来对已经建立的测量方法和最新标准化的测量方法的正确度和精密度进行测试。在后一种情况下，所得到的结果宜被看作是初始估计值，因为正确度和精密度随着实验室经验的积累而改变。

建立测量方法的文件应该是明确的和完整的。所有涉及该程序的环境、试剂和设备、设备的初始检查以及测试样本的准备的重要操作都应该包括在测量方法中，这些方法尽可能地参考其他的对操作员有用的书面说明。说明宜精确说明测试结果和计算方法以及应该报告的有效数字位数。

6.3 准确度试验的实验室的选择

6.3.1 实验室的选择

从统计的观点来看，那些参加估计准确度的实验室宜从所有使用该测量方法的实验室中进行随机选取。自愿参加的实验室可能不代表实验室的实际组成。然而，其他的一些考虑，比如要求参加的实验室应该分布在不同的洲或不同的气候地域等可能对代表性模式产生影响。

参加的实验室应该不宜仅由那些在对该测量方法进行标准化过程中已获得专门经验的实验室组成。也不宜由那些特别的“标准”实验室组成，这些“标准”实验室是专家用该方法来演示准确度的确定的。

需要征集参加协同实验室间测试的实验室个数，以及每个实验室在每个测试水平需要进行的测试结果个数是有关的。在 6.3.2 到 6.3.4 中给出了如何决定这些数目的导则。

6.3.2 估计精密度所需实验室数

6.3.2.1 在第 5 章中，(2)到(6)式中符号 σ 表示的诸量是未知的标准差真值，精密度试验的一个目标就是对它们进行估计。当可对标准差真值 σ 求得估计值 s 时，可以得到关于 σ 的范围的结论，即估计值 s 期望所在的范围。这是一个熟知的统计问题，可通过 χ^2 分布和 s 的估计值所基于的测试结果数目得到解决。通常使用的公式是：

$$P\left(-A<\frac{s-\sigma}{\sigma}<+A\right)=P \qquad \cdots\cdots(7)$$

以 A 表示标准值估计值不确定度的系数，常用百分数来表示。(7)式表示可以预期标准差的估计值 s 以概率 P 位于标准差真值(σ)A 倍的两侧。

6.3.2.2 对单一测试水平，重复性标准差的不确定度依赖于实验室数 p 和每个实验室内的测试结果数 n。对再现性标准差，其估计程序较为复杂，因为再现性标准差是由两个标准差所确定(见(6)式)。此时需要另一个因子 γ，它表示再现性标准差对重复性标准差的比：

$$\gamma=\sigma_R/\sigma_r \qquad \cdots\cdots(8)$$

6.3.2.3 下面给出计算概率水平为 95% 下 A 值的一个近似式。此式的目的是计算所需征集实验室数，并确定每个实验室在每个测试水平所需的测试结果数。这些等式没有给出置信限，因此在计算置信限的分析阶段不宜使用。A 的近似公式如下：

对重复性，

$$A=A_r=1.96\sqrt{\frac{1}{2p(n-1)}} \qquad \cdots\cdots(9)$$

对再现性，

$$A=A_R=1.96\sqrt{\frac{p[1+n(\gamma^2-1)]^2+(n-1)(p-1)}{2\gamma^4n^2(p-1)p}} \qquad \cdots\cdots(10)$$

注 24：可以假定具有 ν 个自由度和期望值 σ^2 的样本方差近似服从正态分布，其方差为 $2\sigma^4/\nu$，(9)式和(10)式是在这个假定下得出的。通过精确的计算可检验上述近似公式。

6.3.2.4 γ 值是未知的，通常可利用在该测量方法标准化过程中获得的实验室内标准差和实验室间标准差得到它的初步估计。表 1 给出了实验室数为 p，每个实验室的不同测试结果数为 n 时，重复性标准差和再现性标准差不确定度系数的精确值(以百分数表示)，其图示见附录 B。

表 1 重复性标准差和再现性标准差估计值的不确定度系数

试验室数 p	A_r			A_R								
				$\gamma=1$			$\gamma=2$			$\gamma=3$		
	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
5	0.62	0.44	0.36	0.46	0.37	0.32	0.61	0.58	0.57	0.68	0.67	0.67
10	0.44	0.31	0.25	0.32	0.26	0.22	0.41	0.39	0.38	0.45	0.45	0.45
15	0.36	0.25	0.21	0.26	0.21	0.18	0.33	0.31	0.30	0.36	0.36	0.36
20	0.31	0.22	0.18	0.22	0.18	0.16	0.28	0.27	0.26	0.31	0.31	0.31
25	0.28	0.20	0.16	0.20	0.16	0.14	0.25	0.24	0.23	0.28	0.28	0.27
30	0.25	0.18	0.15	0.18	0.15	0.13	0.23	0.22	0.21	0.25	0.25	0.25
35	0.23	0.17	0.14	0.17	0.14	0.12	0.21	0.20	0.19	0.23	0.23	0.23
40	0.22	0.16	0.13	0.16	0.13	0.11	0.20	0.19	0.18	0.22	0.22	0.22

6.3.3 估计偏倚所需的实验室数

6.3.3.1 测量方法的偏倚 δ 可由式(11)估计：

$$\delta = \bar{\bar{y}} - \mu \qquad \cdots\cdots(11)$$

式中：

$\bar{\bar{y}}$——所有实验室对一特定的测试水平所得到的所有测试结果的总平均值；

μ——可接受参照值。

该估计值的不确定度可由下式表达：

$$P(\delta - A\sigma_R < \delta < \delta + A\sigma_R) = 0.95 \qquad \cdots\cdots(12)$$

上式表示这个估计值以 0.95 的概率距测量方法偏倚的真值不超过 $A\sigma_R$。利用系数 γ(参见(8)式)可得：

$$A = 1.96\sqrt{\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 p n}} \qquad \cdots\cdots(13)$$

A 的值由表 2 给出。

表 2 测量方法偏倚的估计值的不确定度系数 A

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

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

6.3.3.2 在试验期间，实验室偏倚 Δ 可由下式估计：

$$\hat{\Delta} = \bar{y} - \mu \qquad \cdots\cdots(14)$$

式中：

$\bar{y}$——所有实验室对特定测试水平所得到的所有测试结果的算术平均值；

μ——可接受参照值。

该估计值的不确定度可由下式表达：

$$P(\Delta - A_w\sigma_r < \hat{\Delta} < \Delta + A_w\sigma_r) = 0.95 \qquad \cdots\cdots(15)$$

上式表示估计值以 0.95 的概率距实验室偏倚的真值不超过 $A_w\sigma_r$。实验室内不确定度系数为：

$$A_w = \frac{1.96}{\sqrt{n}} \qquad \cdots\cdots(16)$$

A_w 的值由表 3 给出。

表 3 实验室内偏倚的估计值的不确定度系数 A_w

测试结果数 n	A_w 值
5	0.88
10	0.62
15	0.51
20	0.44
25	0.39
30	0.36
35	0.33
40	0.31

6.3.4 实验室选择的影响

实验室数的选择是在可利用资源与将估计值的不确定度减少至一个满意的水平之间的一种折衷。根据附录 B 中的图 B.1 和图 B.2，可以看到重复性标准差和再现性标准差当参加精密度试验的实验室数很小($p \approx 5$)时，其值变化较为显著。而当 p 大于 20 时，再增加 2 到 3 个只能使不确定度降低很少。一般取 p 为 8～15。当 σ_L 大于 σ_r(即 γ 大于 2)时，每个实验室在每个水平的测试结果数 $n>2$ 时，并不会获得比 $n=2$ 时太多的信息。

6.4 用于准确度试验物料的选择

6.4.1 在确定一个测量方法的准确度的测试中，所使用的物料应该完全能代表该测量方法在正常的使用中的那些物料。作为一般规则，使用 5 种不同的物料通常就能够满足较大的水平变化范围，用这些水平完全能够确定所要求的准确度。当怀疑是否有必要修改最近开发的测量方法时，在对该方法进行首次调研时，只需要用较小水平数的物料，在此基础上再进行进一步的准确度试验。

6.4.2 当观测值必须要在各个不随测量而改变的分离的物料上进行测量时，至少在原则上，这些观测值应该在不同的实验室使用一系列相同物料进行测试。然而，这样就有必要将相同的物料给分布在各个国家或洲的不同地方的许多实验室，在运输过程中同时伴随着许多损失和风险。如果在不同的实验室使用不同的物料，那么就要按照这样的方式来选择物料，即要确保这些物料是完全相同的。

6.4.3 在选择代表不同水平的物料时，应考虑在将准备样本分送前，是将物料进行专门的匀质化处理，还是将不均匀物料的影响包括在准确度数值中。

6.4.4 在对不能匀质化的固体物料(如金属、橡胶、纺织品等)进行测量时，或不能对相同试样重复测量时，测试物料的非匀质性将成为该测量方法精密度的一个重要分量，此时物料的同一性的概念也不再成立。虽然精密度试验仍可以进行，但精密度的值仅仅对所用的物料有效，也只有在这种情况方可使用。

要使所确定的精密度值能更广泛地应用，只有在能证明其数值不因生产者不同或不同时间生产物料有较大差别时才可。这需要比 ISO 5725 中所考虑的试验更加精心的安排的试验。

6.4.5 通常，当涉及破坏性实验时，由试样之间的差异所产生的测试结果的变异与测量方法本身的变异相比较或忽略不计，或应将它视为测量方法变异的一个固有的组成部分，从而成为精密度的一个真正分量。

6.4.6 当所测量的物料随着时间而改变时，应考虑完成全部试验时间的范围。在某些情况下，宜规定样本测量的时间，这一点很重要。

6.4.7 在上述论述中，在不同实验室的测量隐含着将试样运至实验室。尽管有些试样不存在运输问题，如储藏罐中的油。在这些情况下，不同实验室的测量指的是把不同的操作员连同他们所使用的设备送往测试现场。在其他一些情形，被测量可能是瞬时的或可变的，如江河中的流水，此时要注意尽可能取位置靠近，条件相同的样本进行测量。指导原则是以确定重复相同测量的能力为目的。

6.4.8 上述确定一种测量方法精密度的方法时，都假定了精密度或与所测试的物料无关或与物料有某种可预测的依赖关系。对某些测量方法，引用精密度值时必须说明是对哪一类或哪几类物料而言的。在其它应用场合，这些数值仅能作为粗略的估计。更为常见的情形是，精密度与测试水平密切相关，因此，建议在公布精密度时，同时明确精密度试验中所用的物料及物料的变化范围。

6.4.9 为评定正确度，至少一种所用的物料要有接受参照值。如果正确度似乎随水平改变，则需要有若干水平的物料具有接受参照值。

7 准确度数据的应用

7.1 正确度和精密度数值的发布

7.1.1 当精密度试验的目的是为了获得在定义 3.14 和 3.18 的条件下的重复性和再现性标准差的估计值时，应使用 5.1 中的基本模型。GB/T 6379.2 提供了估计这些标准差的方法，ISO 5725-5 提供了某些可替代的方法。当精密度试验的目的是为了获得精密度中间度量的估计值时，则应使用 ISO 5725-3 中的模型和方法。

7.1.2 一旦确定了测量方法的偏倚，其值宜与确定该偏倚时所参照的有关说明一起发布。当偏倚随测试水平改变时，宜以表格的形式对给定的水平及所确定的偏倚和所用的参考说明进行发布。

7.1.3 当以实验室间试验进行准确度和精密度的估计时，宜向每个参加测试的实验室报告各自相对总平均值的偏倚的实验室分量。这个信息对将来进行类似试验是有用的，但不宜用作校准的目的。

7.1.4 任何标准测量方法的重复性和再现性标准差都应用 GB/T 6379 的第 2 到第 4 部分规定的方法来确定，其结果宜在发布该标准测量方法时作为专门标记为“精密度”一节的内容。这一节也可以列出重复性限和再现性限(r 和 R)。当精密度不随测试水平变化时，可单独给出每种情况下的平均数。当精密度随着测试水平变化时，宜以表格的形式进行发布，如表 4，也可以用数学公式来表示。精密度的中间度量也宜用类似的形式来表达。

表 4 报告标准差的方法示例

范围或水平	重复性标准差 s_r	再现性标准差 s_R
从……到…… 从……到…… 从……到……		

7.1.5 在精密度条款中应给出重复性和再现性条件的定义(3.14 和 3.18)。当涉及精密度的中间度量时，宜说明时间、操作员和设备这些因素中哪些因素允许变化。当给定重复性和再现性限时，还应增加其它陈述，它们把重复性限和再现性限与两个测试结果之间的差和 95% 的概率水平联系起来。建议的措辞如下：

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

在通常正确的操作方法下，由同一个操作员使用同一仪器设备，在最短的可行的时间段内，对同一物料所做出的两个测试结果之间的差出现大于重复性限 r 的情况，平均在 20 次测试中不会超过一次。

在通常正确的操作方法下，由两个实验室报告的对同一物料进行测试的测试结果的差出现大于再现性限 R 的情形，平均在 20 次测试中不会超过一次。

通过引用进行测试所要遵守的标准测量方法的条款的编号，或其他方式确保测试结果定义的清晰。

7.1.6 通常，在精密度章节结束部分应该增加对准确度试验的简要说明。建议措辞如下：

准确度数据是依照 GB/T 6379(部分)，在××××年，对 p 个实验室和 q 个测试水平所组织和分析的试验而得到的。(　)个实验室数据包括离群值，在计算重复性标准差和再现性标准差时不包括这些离群值。

应有关于在准确度试验中所使用的物料的描述，尤其当正确度和精密度依赖于测试物料时。

7.2 正确度和精密度数值的实际应用

在 ISO 5725-6 中详细论述了正确度和精密度的实际应用，以下是若干例子。

7.2.1 对测试结果接收性的检查

产品规范可有在重复性条件进行重复测量的要求。在这种情形，重复性标准差可以用对测试结果的接收性的检验，以及决定当测试结果不可接收时应该采取什么行动。当供需双方对相同的物料进行测量，而试验结果不同时，可以用重复性标准差和再现性标准差来决定差异是否是测量方法所能允许的。

7.2.2 在一个实验室内测试结果的稳定性

通过根据标准物料进行定期测试，实验室能够检查其结果的稳定性，从而得出该实验室有能力控制实验的偏倚和重复性的证据。

7.2.3 对实验室水准进行评估

对实验室的认可认证日益普遍。无论采用标准物料还是进行实验室间试验，所获得的测量方法的正确度与精密度数值能用于对一个候选的实验室的偏倚与重复性进行评定。

7.2.4 比较可供选择的测量方法

为测量某一特性，若有两种测量方法可用，其中一种要比另一种简单而价廉，但是一般使用较少。可以根据正确度和精密度值用来对某些限定范围的物料判断这种廉价方法的使用。

附 录 A
（规范性附录）
GB/T 6379 所用的符号与缩略语

a 关系式 $s=a+bm$ 中的截距

A 用来计算估计值的不确定度的系数

b 关系式 $s=a+bm$ 中的斜率

B 表示一个实验室测试结果与总平均值的偏差分量（偏倚的实验室分量）

B_0 表示在中间精密度条件下所有因素皆保持不变时 B 的分量

$B_{(1)}, B_{(2)}, \cdots$ 表示在中间精密度条件下，因素发生改变时 B 的分量

c 关系式 $\lg s=c+d\lg m$ 中的截距

C, C', C'' 检验统计量

$C_{crit}, C'_{crit}, C''_{crit}$ 用于统计检验的临界值

CD_P 概率 P 的临界差

CR_P 概率 P 的临界极差

d 关系式 $\lg s=c+d\lg m$ 中的斜率

e 发生在每次测试结果中随机误差分量

f 临界极差系数

$F_p(\nu_1, \nu_2)$ 自由度为 ν_1 和 ν_2 的 F 分布的 p 分位数

G 格拉布斯检验统计量

h 曼得尔实验室间一致性检验统计量

k 曼得尔实验室内一致性检验统计量

LCL 控制下限（行动限或警戒限）

m 测试特性的总平均值；水平

M 在中间精密度条件中考虑的因素数

N 交互作用数

n 一个实验室在一个水平（即一个单元中）上的测试结果数

p 参加实验室间试验的实验室数

P 概率

q 在实验室间试验中测试特性的水平数

r 重复性限

R 再现性限

RM 标准物料

s 标准差的估计值

$\hat{s}$ 标准差的预测值

T 总和

t 测试目标个数或组数

UCL 控制上限（行动限或警戒限）

W 加权回归中的权数

w 一组测试结果的极差

x 用于格拉布斯检验的数据

y 测试结果

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$\bar{y}$ 测试结果的算术平均值
$\bar{\bar{y}}$ 测试结果的总平均值
α 显著性水平
β 第二类错误概率
γ 再现性标准差与重复性标准差的比值(σ_R/σ_r)
Δ 实验室偏倚
$\hat{\Delta}$ Δ 的估计值
δ 测量方法偏倚
$\hat{\delta}$ δ 的估计值
λ 两个实验室偏倚或两个测量方法偏倚之间的可检出的差
μ 测试特性的真值或接受参照值
ν 自由度
ρ 方法 A 和方法 B 的重复性标准差之间的可检出的比
σ 标准差的真值
τ 表示从上次校准始由时间变化引起的测试结果变异的分量
ϕ 方法 A 和方法 B 的实验室间均方的平方根可检出的比
$\chi_p^2(\nu)$ 自由度为 ν 的 χ^2 分布的 p 分位数

用作下标的符号

C 校准差
E 设备差
i 实验室标识
$I(\ )$ 精密度的中间度量;括号内表示中间情形类型
j 水平的标识(GB/T 6379.2);测试或因素的标识(ISO 5725-3)
k 实验室 i,水平为 j 的测试结果的标识
L 实验室间
m 可检出偏倚的标识
M 试样间
O 操作员差
r 重复性
R 再现性
T 时间差
W 实验室内
1,2,3,… 测试结果按获得顺序的编号
(1),(2),(3),… 测试结果按数值大小递增顺序的编号

附 录 B
（规范性附录）
精密度度量不确定度的图示

s_r 的不确定度系数(%)

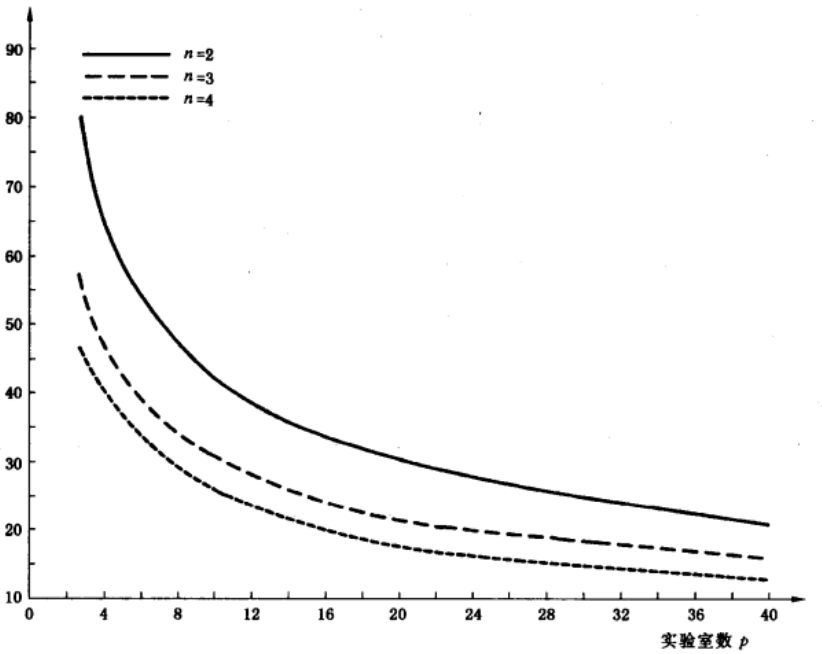


图 B.1 以概率水平 95%，预期 s_r 的偏离不超过其真值的倍数

s_R 的不确定度系数(%)

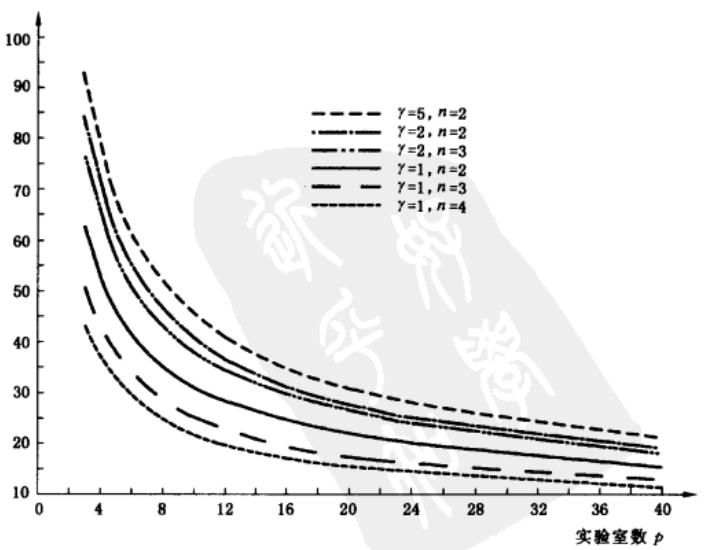


图 B.2 以概率水平 95%，预期 s_R 的偏离不超过其真值的倍数

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 C
（资料性附录）
参 考 文 献

[1] ISO 3534-2:1993 统计学 词汇和符号 第2部分:统计质量控制

Statistics —Vocabulary and symbols—Part 2: Statistical quality control

[2] ISO 3534-3:1985 统计学 词汇和符号 第3部分:实验设计

Statistics—Vocabulary and symbols—Part 3: Design of experiments

[3] ISO 5725-5:1998 测量方法与结果的准确度(正确度与精确度) 第5部分:确定标准测量方法正确度的可替代方法

Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method

[4] ISO 5725-6:1994 测量方法与结果的准确度(正确度与精确度) 第6部分:准确度值的实际应用

Accuracy (trueness and precision) of measurement methods results—Part 6: Use in practice of accuracy values

[5] ISO Guide 33:1989,*Use of certified reference materials*

[6] ISO Guide 35:1989,*Certification of reference materials—General and statistical principles*

ICS 03.120.30
A 41

中华人民共和国国家标准

GB/T 6379.2—2004/ISO 5725-2:1994
部分代替 GB/T 6379—1986
GB/T 11792—1989

测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method

(ISO 5725-2:1994, IDT)

2004-06-02 发布　　2005-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

GB/T 6379《测量方法与结果的准确度(正确度与精确度)》分为六部分,其预期结构及对应的国际标准为:

——第 1 部分:总则与定义(ISO 5725-1:1994,IDT)

——第 2 部分:确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法(ISO 5725-2:1994,IDT)

——第 3 部分:标准测量方法精密度的中间度量(对应 ISO 5725-3:1994)

——第 4 部分:确定标准测量方法正确度的基本方法(对应 ISO 5725-4:1994)

——第 5 部分:确定标准测量方法正确度的可替代方法 (对应 ISO 5725-5:1998)

——第 6 部分:准确度值的实际应用(对应 ISO 5725-6:1994)

本部分为 GB/T 6379 的第 2 部分。

GB/T 6379 的本部分等同采用国际标准 ISO 5725-2:1994《测量方法与结果的准确度(正确度与精确度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性和再现性的基本方法》及 ISO 于 2002-05-15 发布的对 1994 版 ISO 5725-2 的技术修改单。

GB/T 6379 第 1 部分至第 6 部分作为一个整体代替 GB/T 6379—1986 和 GB/T 11792—1989。标准中将原精密度加以扩展,增加了正确度;除重复性条件和再现性条件外,增加了中间精密度条件。

本部分的附录 A 和附录 B 为规范性附录,附录 C 为资料性附录。

本部分由中国标准化研究院提出。

本部分由全国统计方法与应用标准化技术委员会归口。

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

本部分主要起草人:于振凡、冯士雍、刘文、姜健、丁文兴、王斗文、肖惠、李成明。

本部分于 2004 年首次发布。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

引　言

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

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

0.3　GB/T 6379 本部分只考虑重复性标准差和再现性标准差的估计。虽然其他类型的试验(如分割水平试验)也可用于某些情形的精密度估计,GB/T 6379 本部分中并没有涉及这方面内容,这将在 ISO 5725-5中进行讨论。GB/T 6379 本部分也没有考虑精密度两个主要度量之间的任何其他中间度量问题,这将是 GB/T 6379.3 的内容。

0.4　在某些情况下,为进行精密度估计得到的试验数据也可用于估计正确度。正确度的估计也不在本部分中给予考虑,有关正确度估计的所有内容将是 GB/T 6379.4 的目标。

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

1 范围

1.1 GB/T 6379 的本部分

——给出了一些通过协同试验室间试验获得测量方法精密度的数值估计的试验设计中应遵循的一般原则。

——提供估计测量方法精密度所常用的基本方法的详细而实用的说明。

——为所有关心精密度估计的试验设计、执行和结果分析人员提供指南。

注1：为特定目的而对基本方法进行某些修正改变的内容在 GB/T 6379 其他部分中给出。

附录 B 提供了一些通过试验估计测量方法精密度的实际例子。

1.2 GB/T 6379 本部分所涉及的测量方法特指对连续量进行测量，并且每次只取一个测量值作为测试结果的测量方法，尽管这个值可能是一组观测值的计算结果。

1.3 假定在精密度试验的设计和执行过程中，已经遵循了在 GB/T 6379.1 中给定的所有原则。基本方法是在每一个实验室使用相同数目的测试结果，并且每一个实验室都对测试样本的相同水平进行分析，即进行平衡均匀水平的试验。基本方法适用于那些标准化的且在很多实验室常规使用的程序。

注2：标准附录部分给出了几个实际例子来说明平衡一致的测试结果。在一个例子中，单元中的重复测试数有变化（非均衡设计）；在另一个例子中一些数据缺失了。这是因为一个均衡设计的试验最终可能变成非均衡的。也考虑了歧离值和离群值。

1.4 GB/T 6379.1—2004 第5章中的统计模型被用作解释和分析测试结果的基本模型，且认为测试结果是近似服从正态分布的。

1.5 GB/T 6379 本部分估计测量方法精密度的基本方法用于下列情形：

a) 需要确定在 GB/T 6379.1 中定义的重复性和再现性标准差时；

b) 当使用的物料是匀质的，或不均匀性的影响能包括在精密度值中时；

c) 当可以采用平衡均匀水平设计时。

1.6 对尚未标准化的或非常规使用的测量方法进行初步精密度估计时也可以使用同样的方法。

2 规范性引用文件

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

ISO 3534-1:1993 统计学 词汇和符号 第1部分：概率和一般统计术语

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

3 定义

ISO 3534-1 和 GB/T 6379.1 中给出的定义在 GB/T 6379 本部分中仍适用。

GB/T 6379 使用的符号由附录 A 给出。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

4 基本模型中的参数估计

4.1 GB/T 6379 本部分给出的程序是建立在 GB/T 6379.1—2004 第 5 章的统计模型基础上的，这些程序在 GB/T 6379.1—2004 的 1.2 中进行了详细的阐述。特别是，这些程序是基于 GB/T 6379.1—2004 第 5 章中的式(2)到式(6)。

基本模型是：

$$y = m + B + e$$

其中，对给定的受试物料：

m——总平均值(期望)；

B——重复性条件下的偏倚的实验室分量；

e——在重复性条件下每一次测量产生的随机误差。

4.2 GB/T 6379.1—2004 第 5 章中的式(2)到式(6)表示的是所考虑总体标准差的真值。实际情况中，这些标准差的确切值是未知的，精密度的估计值通过从全体实验室组成的总体抽取少量的实验室来获得的。而在这些实验室内部，该估计值由所有可能测试结果的一个小样本获得。

4.3 在统计实践中，如果标准差的真值 σ 未知，则以样本进行估计并替代，此时，符号 σ 用 s 代替，s 表示 σ 的估计值。下列估计值可根据 GB/T 6379.1—2004 的式(2)到式(6)得出：

s_L^2：实验室间方差的估计值；

s_W^2：实验室内方差的估计值；

s_r^2：s_W^2 的算术平均值，并且是重复性方差的估计值；这个算术平均值是在剔除了离群值后对所有参与准确度试验的实验室计算的。

s_R^2：再现性方差的估计值：

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 \qquad \cdots\cdots(1)$$

5 对精密度试验的要求

5.1 试验安排

5.1.1 在用基本方法进行试验安排时，取自 q 批物料的样本分别代表 q 个不同测试水平，被分到 p 个实验室，每一个实验室都在重复性条件下对每一水平得到同样 n 次重复测试结果。这种试验称为平衡均匀水平试验。

5.1.2 这些测量工作应在如下规则下组织进行：

a) 任何设备的预检应按标准方法中的规定进行；

b) 同一水平中一组 n 次测量应该在重复性条件下进行，即在短暂的时间间隔内，由同一操作员测量；除非是作为整个测量过程的一个环节，测量过程中间不允许对设备进行任何的重新校准。

c) 一组 n 次测试要求在重复性条件下独立地进行是十分重要的，就像是在对 n 种不同的物料进行的 n 个测试。然而，事实上，操作员会知道他是对同一物料进行测试。应在说明书中强调的是，测试的整个意图就是要考察在实际测试中测试结果能发生多大的的变化。尽管有这样的提示，为避免前面的测试结果对随后的测试产生影响，从而影响重复性方差，可考虑在全部 q 个水平，每个水平上要求 n 个独立测试的样本，混合进行编号，使得操作员不知道所进行的测试是哪个水平的。不过，这样的程序也可能会产生另一个问题，即能否保证重复性条件适用于这些重复的测试。只有当所有 qn 个测量可以在一个很短的时间内完成时，上述条件才能得到保证。

d) 没有必要要求所有 q 组的 n 次测量都严格在一个很短的时间内进行；不同组的测量可以不在同日内进行；

e) 所有 q 个水平的测量都将由同一个操作员做出，此外，在给定水平上做出的 n 个测量要自始至

终使用同一设备；

f) 如果在测量过程中一个操作员因故不能完成全部测量，那么可以由另一个操作员继续剩下的测量，只要这个人员变更不是发生在同一水平同一组的 n 个测量上，而是发生在 q 组中的两个不同组上。任何这样的人员变更都要随测试结果一起上报。

g) 应该给出一个时间限制，所有的测量应该在该时间区间内完成。把该时间限制在收到样本的日期和测量完成的日期之间；

h) 所有的受试样本都应该用标签标明测试名称并对样本进行编号。

5.1.3 对 5.1.2 和 GB/T 6379 本部分的其余章节中“操作员”加以说明。对于某些测量，事实上可能由一组操作员进行，每一操作员执行测量程序的某一规定部分。在此情况下，这一组操作员将统一看作“操作员”，这一组中出现任何人员的变更都将被看成是不同的“操作员”。

5.1.4 在商业实践中，对测试结果的修约可能做得很粗。但在精密度试验中，测试结果要比标准方法中规定的有效数字位数至少多一位。如果该方法没有规定有效数字位数，那么修约的误差不能超过重复性标准差估计值的 1/2。当精密度依赖于水平 m 时，对于不同的水平就要有不同的修约程度。

5.2 实验室征集

5.2.1 在 GB/T 6379.1—2004 的 6.3 中给出了关于参与实验室间协同试验的实验室征集工作的一般原则。在征集所需数目的协同实验室时，要明确规定这些实验室的条件。图 1 中给出了一个实验室调查征集的例子。

5.2.2 一个“实验室”在 GB/T 6379 本部分中被认为是操作员、设备和测试场所的一个组合，一个测试场所或通常意义的一个实验室可以产生几个“实验室”，只要它能够为几个操作员提供独立的仪器设备和测试场地。

5.3 物料准备

5.3.1 在 GB/T 6379.1—2004 的 6.1 中给出了精密度试验中选择物料时需要考虑的要点。

5.3.2 在决定试验所需的物料数量时，应该考虑到在获得某些测试结果时会出现偶然的洒出和称量误差，从而需用到额外的物料。需要准备的物料数量应当足以满足测试之用，并且允许适当的储备。

实验室间协同研究调查表

测量方法名称(附相关资料的复印件)

1. 本实验室将参加这个标准测量方法精密度试验

是 ☐ 不是 ☐ (在相应的方框内打勾)

2. 作为参与者，我们理解到：

a) 所有必要的仪器设备、化学品和在该方法中规定的其他条件在项目开始时都必须在我们实验室备齐；

b) 规定中的时间要求，包括开始日期，测试样品的顺序和项目的完成时间都必须严格遵照执行；

c) 必须严格按方法要求进行试验；

d) 样本必须按照说明书规定处置；

e) 测量必须由一位合格的操作员完成。

我们已经认真地研究了该测量方法并且也已对我们的能力和设备进行了合理的评估，我们认为有足够的实力参加这个方法的协同试验。

3. 意见

(签名)

(公司或实验室)

图 1 实验室间协同研究调查表

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

5.3.3 应考虑在得到正式的测试结果之前一些实验室为了熟悉测量方法而获得某些初步测试结果是否可取，如果可取，那么也应考虑是否应该提供额外的物料(非精密度试验样本)。

5.3.4 当一种物料必须要进行匀质化时，应对该种物料以最合适的方式进行匀质化。当要进行测试的物料不是匀质时，就要以该方法中规定的方式准备样本，这是很重要的，最好对每个水平都用不同批的商业物料。对于不稳定的物料，应给出特殊的储藏和处置说明书。

5.3.5 如果容器一旦被打开物料就有变质的危险(例如被氧化，损失挥发或吸湿物料)，那么对于每一水平下的样本，应对每个试验室使用 n 个不同的容器。在物料不稳定的情况下，应给出特殊的储藏和处置说明书。应该采取一些预防措施来确保样本直到进行测量时相同。如果要测量的物料是由不同相对密度的粉状物料混合而成或由不同大小的颗粒组成的，那么由于震动可能会产生分离(例如在运输过程中)，因此需要特别注意。当受试样本可能与空气发生反应时，样品可以被封在被抽空或者用惰性气体填充的玻璃瓶内。对于食品或血样这样的易变质的物料，有必要将其以冷冻状态送到参与的实验室，并对其融化程序进行详细的说明。

6 参与精密度试验的人员

注 3：不同的实验室其操作方法不尽相同。因此，本章的内容仅仅作为一个指南，在特定情况下可作适当修改。

6.1 领导小组

6.1.1 领导小组宜由熟悉该测量方法及其应用的专家组成。

6.1.2 领导小组的任务是：

a) 计划和协调试验；

b) 决定需要的实验室数量、水平和要求的测量数，以及要求的有效数字位数；

c) 指定其中某位成员承担统计方面的职责(见 6.2)；

d) 指定其中一位成员为执行负责人(见 6.3)；

e) 考虑给每个实验室的测量负责人下发除了标准测量方法以外的操作说明书；

f) 决定是否允许某些操作员进行少量的非正式测量，以便在间歇很长时间后(这些测量结果不应作为协同试验的正式样本)重获测量方法方面的经验；

g) 测试结果分析完成后，讨论统计分析报告；

h) 确定重复性标准差和再现性标准差的最终值；

i) 决定是否需要就改进测量方法标准及对那些测试结果被作为离群值而拒绝的实验室采取进一步的措施。

6.2 统计专家的职责

领导小组中至少有一个成员应具有统计设计和试验分析方面的经验。他的任务是：

a) 用专业知识进行试验设计；

b) 对数据进行分析；

c) 按 7.7.1 中的规定向领导小组提交一份报告。

6.3 执行负责人的职责

6.3.1 把试验实际的组织工作委托给某个实验室。领导小组任命该实验室的一名成员为执行负责人，对此工作负全责。

6.3.2 执行负责人的任务是：

a) 征集必要数目的协同实验室，并且负责任命每个实验室的测量负责人；

b) 组织和监管测试物料、样本的准备以及样本的分配；对每个水平，应该预留足够量的备用物料；

c) 起草涵盖 5.1.2 中 a)至 h)各项要点的操作说明书，将说明书尽早地提前分发给各实验室测量负责人，以便他们能对其提出意见，确保所选的操作员在常规操作中能正确地进行测量；

d) 设计适当的表格，以便操作员用于工作记录、测量负责人用于报告测试结果的有效数字位数；（表格可以包括操作员的姓名、收到和测量样本的日期、所使用的设备和其他有关的信息等）；

e) 处理各实验室在测量操作中出现的问题；

f) 关注试验的进度，使试验按规定日程进行；

g) 收集数据表并把它们提交给统计专家。

6.4 测量负责人

6.4.1 每个参与试验的实验室应指定一名成员负责实际测量的组织、按执行负责人的指令工作并报告测试结果。

6.4.2 测量负责人的任务是：

a) 确保所选的操作员在日常操作中能正确地进行测量；

b) 按执行负责人的指令把样本分发给操作员（必要时还要为熟悉试验操作提供物料）；

c) 对测量的执行进行监管（测量负责人不应参与测量操作）；

d) 确保操作员进行规定次数的测量；

e) 确保测量工作按时间进度进行；

f) 收集测试结果，要求结果记录的小数位数与要求一致，以及测试中遇到的任何困难、异常现象和操作员反映的意见。

6.4.3 每个实验室的测量负责人应撰写一份包括下面信息的全面报告：

a) 原始测试结果，由操作员以清晰字迹记录在所提供的表格上，而不要转录或打印（计算机或测试机器打印输出的结果除外）；

b) 最初的观测值或读数（当测试结果由这些读数计算得出时），由操作员以清晰字迹记录在所提供的表格上，而不要转录或打印；

c) 操作员提出的关于测量方法标准方面的意见；

d) 在测量期间发生的任何非常规或干扰的信息，包括可能发生的操作员变更，指明哪位操作员做了哪些测量，以及对任何数据缺失原因的说明；

e) 样本收到的日期；

f) 每个样本被测量的日期；

g) 使用的相关设备信息；

h) 其他有关的信息。

6.5 操作员

6.5.1 在每个实验室中，测量应该由一个选定的操作员完成，该操作员是在通常操作中可能执行该测量任务的操作员代表。

6.5.2 因为试验的目的是对全体使用该标准测量方法的操作员确定标准测量方法的精密度，因此一般不宜给操作员以拓展测量方法标准的权利。然而，也应该对操作员指出，测试的目的之一是发现测试结果在实际中的变化，这样他们就不会对不一致的测量结果进行丢弃或重测。

6.5.3 尽管操作员通常没有对标准测量方法进行补充性修订的任务，但是也应鼓励他们对标准做出评价，尤其是指出标准中的说明是否足够明确而不模糊。

6.5.4 操作员的任务是：

a) 根据标准测量方法实施测量；

b) 报告测试中遇到的异常现象和困难；报告一个错误要比调整测试结果更为重要，因为缺失一两个测试结果不会毁坏整个试验，多数情况下反而反映了测量标准本身的不足。

c) 为评价标准中的说明是否合适；操作员应在遇到的任何不能按试验说明进行测试的情况时随时报告，因为这也反映了标准本身的不足。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

7 精密度试验的统计分析

7.1 初步考虑

7.1.1 数据的分析是一个统计问题，应由统计专家来解决，它包括以下三个相继的步骤：

a) 对数据进行检查，以判别和处理离群值或其他不规则数据，并检验模型的合适性；

b) 对每个水平分别计算精密度和平均值的初始值；

c) 确定精密度和平均值的最终值，且在分析表明精密度和水平 m 之间可能存在某种关系时，建立它们之间的关系。

7.1.2 对每个水平，首先计算以下诸量的估计值：

——重复性方差：s_r^2

——实验室间方差：s_L^2

——再现性方差：$s_R^2=s_r^2+s_L^2$

——平均值 m

7.1.3 统计分析包括对离群值的统计检验的系统应用，在文献中有许多方法可以用于 GB/T 6379 本部分。从实际应用考虑，在 7.3 中将这些方法选择整理成几种方法。

7.2 结果列表和所用记号

7.2.1 单元

一个实验室和一个水平的组合称为精密度试验的一个单元。理想的情况是，一项有 p 个实验室和 q 个水平的试验，列成 pq 个单元的表，每个单元包含 n 次重复测试结果，以此来计算重复性标准差和再现性标准差。然而，由于多余数据、缺失数据和离群值的发生，这种理想情况在实际中并不总是能够得到的。

7.2.2 多余数据

有时一个实验室可能进行且报告了多于正式规定的 n 个测试结果。在此情形下，测量负责人应报告为什么会这样？哪些是正确的测试结果？如果答案是这些测试结果都是同样有效的，则宜在这些测试结果中随机抽取原定数量的数据用于分析。

7.2.3 缺失数据

另一种情形是，一些测试结果可能缺失，例如，因为样本的丢失或在测量时操作的失误。在 7.1 中推荐的分析程序是对完全空白的单元简单地将其忽略，而对部分空白的单元则通过标准计算程序给予考虑。

7.2.4 离群值

离群值是原始测试结果或由此生成的一些数值，与其他测试结果或同样产生的其他数值相差很大，不一致。经验告诉我们，离群值不能完全避免，须与缺失数据一样作类似处理。

7.2.5 离群实验室

当某个实验室在几个不同水平出现无法解释的非正常测试结果，在所测试水平下，实验室内方差和(或)系统误差过大时，可将它作为离群实验室。有理由舍弃离群实验室的部分或全部数据。

GB/T 6379 本部分没有提供如何判断可疑的离群实验室的统计检验程序。对此应由统计专家做出初步决定，但是所有被除外的实验室都应该报告给领导小组以便采取进一步的行动。

7.2.6 错误数据

有明显错误的数据应进行核查并予以更正或剔除。

7.2.7 平衡均匀水平测试结果

理想的情况是对 p 个实验室(编号为 $i=1,2,\cdots p$)，q 个水平(编号为 $j=1,2,\cdots q$)，每个水平都重复 n 次测试的情形，总共获得 pqn 个测试结果 。由于数据缺失(7.2.3)、离群的测试结果(7.2.4)、离群实验室(7.2.5)或错误数据(7.2.6)的存在，这种理想的情况并不总能得到。在这些情况下，在 7.2.8 到

7.2.10 中的记号和 7.4 中的程序允许测试结果数不全不同。图 2 给出用于统计分析的推荐的原始数据的列表格式，为方便起见，分别简称为 A 表、B 表和 C 表。

A 表　原始数据整理的推荐格式

实验室	水平								
	1	2	· ·	· ·	j	· ·	· ·	$q-1$	q
1									
2									
· ·									
· ·					· ·				
· ·					· ·				
i					y_{ijk}				
· ·					· ·				
· ·									
p									

B 表　单元平均值整理的推荐格式

实验室	水平								
	1	2	· ·	· ·	j	· ·	· ·	$q-1$	q
1									
2									
· ·									
i					$\bar{y}_{ij}$				
· ·									
p									

C 表　单元内离散度的推荐格式

实验室	水平								
	1	2	· ·	· ·	j	· ·	· ·	$q-1$	q
1									
2									
· ·									
i					s_{ij}				
· ·									
p									

图 2　分析结果整理的推荐格式

7.2.8　原始测试结果

图 2 的 A 表中，

n_{ij} 是第 i 个实验室在水平 j 这个单元的测试结果数；

y_{ijk} 是该单元第 k 个测试结果（$k=1,2\cdots n_{ij}$）

p_j 是 j 水平至少有一个测试结果的实验室数（在剔除了所有离群值和错误的测试结果后）。

7.2.9　单元平均值（图 2 的 B 表）

由 A 表按下式计算单元平均值：

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk} \qquad \cdots\cdots (2)$$

单元平均值应比 A 表中的测试结果有效数字多一位。

7.2.10 单元离散度(图 2 的 C 表)

由 A 表(参见 7.2.8)和 B 表(参见 7.2.9)按下面的公式计算单元离散度:

一般情况,使用单元内标准差,即

$$s_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij}-1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2} \qquad \cdots\cdots (3)$$

上式等价于

$$s_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij}-1} \left[\sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk})^2 - \frac{1}{n_{ij}} \left(\sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk} \right)^2 \right]} \qquad \cdots\cdots (4)$$

在使用上述公式计算时,应注意在计算过程中保留足够的有效数字位数,每个中间值需要保留的位数应是原始数据的两倍。

注 4:如果单元 ij 只包含两个测试结果,单元内标准差即为:

$$s_{ij} = | y_{ij1} - y_{ij2} | / \sqrt{2} \qquad \cdots\cdots (5)$$

因此,为简单起见,若所有单元都只包含两个测试结果,则可用绝对差代替标准差。

标准差应该比 A 表中的结果的有效数字多一位。

若 n_{ij} 小于 2,在 C 表中插入符号"—"。

7.2.11 经更正或被剔除的数据

因为一些数据根据 7.1.3,7.3.3 和 7.3.4 中提到的检验可能经过更正或予以剔除,因此用于最后确定精密度和平均值的 y_{ijk},n_{ij} 及 p_j 可能与在图 2 中记录的 A 表,B 表和 C 表中的原始测试结果不同。所以在报告精密度和正确度的最终值时,如果有经过更正或剔除的数据应予指出。

7.3 测试结果的一致性和离群值检查

参见参考文献 3。

根据对多个水平获得的数据,即可对重复性标准差和再现性标准差进行估计。由于个别实验室或数据可能与其他实验室或其他数据明显不一致,从而影响估计,必须对这些数值进行检查。为此介绍以下两种方法:

a) 检验一致性的图方法;

b) 检验离群值的数值方法。

7.3.1 检验一致性的图方法

该方法需用到称为曼德尔的 h 统计量和 k 统计量的两种度量。除用来描述测量方法的变异外,这两个统计量对实验室评定也是有用的。

7.3.1.1 对每个实验室的每个水平,计算实验室间的一致性统计量 h,方法是用单元对平均值的离差(单元平均值减去该水平的总平均值)除以单元平均值的标准差:

$$h_{ij} = \frac{\bar{y}_{ij} - \bar{\bar{y}}_j}{\sqrt{\frac{1}{p_j - 1} \sum_{i=1}^{p_j} (\bar{y}_{ij} - \bar{\bar{y}}_j)^2}} \qquad \cdots\cdots (6)$$

上式中,$\bar{y}_{ij}$ 见 7.2.9,$\bar{\bar{y}}_j$ 见 7.4.4。

将 h_{ij} 的数值,按实验室顺序,以每个实验室的不同水平为一组描点作图(参见 B.7,称为 h 图)。

7.3.1.2 对每个实验室 i,计算实验室内的一致性统计量 k,方法是先对每个水平 j 计算联合单元内标准差:

$$\sqrt{\frac{\sum s_{ij}^2}{p_j}}$$

然后对每个实验室的每个水平内计算：

$$k_{ij} = \frac{s_{ij}\sqrt{p_j}}{\sqrt{\sum s_{ij}^2}} \qquad \cdots\cdots(7)$$

将 k_{ij} 的数值，按实验室顺序，以每个实验室的不同水平为一组，描点作图(参见图 B.8，称为 k 图)。

7.3.1.3 检查 h 与 k 图可以发现是否有这样实验室，它的测试结果与所考察的其他实验室明显不同。这里的不同表示为单元内变异一致的高或低，或者单元平均值在许多水平上皆为最高或最低。若发生此种情况，应与该实验室接触，探究造成此类不同行为的原因，根据调查结果统计专家可：

a) 暂时保留该实验室的数据；

b) 要求实验室重新进行测量(如果可行)；

c) 剔除该实验室的数据。

7.3.1.4 h 图有不同的模式。对试验的不同水平，实验室的 h 值可正可负。一个实验室的 h 值可能皆为正值，或皆为负值，取负值的实验室数与取正值的实验室数大致相等。虽然上述第二种模式表明有共同的实验室偏倚来源的可能，但这两种模式都是正常的，不需要做特别的检查。另一方面，若有一个实验室的 h 值皆取同一符号(正或负)，而所有其他实验室的 h 值皆取另一种符号，就需要查找原因。类似的，若一个实验室的 h 值比较极端，且与试验水平有系统的依赖关系，则也需查找原因。在 h 图上按 8.3 中(表 6 与表 7)的临界值画出的临界线，可用于考察数据的行为模式。

7.3.1.5 如果一个实验室的 k 图上的多个点值都很大，就要查找原因，这表明该实验室的重复性比其他实验室差。一个实验室可因对数据的连续修约或测量的不灵敏等因素而造成 k 值偏小。在 k 图上按 8.3(表 6 与 7)的临界值画出的临界线，可用于考察数据的行为模式。

7.3.1.6 当按实验室分组的 k 图或 h 图表明某个实验室有好几个 k 或 h 值接近临界线时，就应考查相应的按水平分组的图。通常在按实验室分组的图中某个值看起来好象大，但实际上当在同一水平上比较，其他实验室的值与它还是很一致的。如果与其他实验室的值相差很大，就要查找原因。

7.3.1.7 除了 k 图和 h 图之外，单元平均值直方图和单元极差直方图也能揭示某些规律，例如实际存在两个不同总体。这种情况需要特殊处理，因为此处描述的方法是在总体分布是单一且是单峰的基本假定下进行的。

7.3.2 **检验离群值的数值方法**

7.3.2.1 对离群值的处理建议使用如下方法：

a) 用 7.3.3 和 7.3.4 中推荐的检验判别歧离值或离群值：

——如果检验统计量小于或等于 5%临界值，则接受检验的项目为正确值；

——如果检验统计量大于 5%临界值，但小于或等于 1%临界值，则称被检验的项目为歧离值，且用单星号(*)标出；

——如果检验统计量大于 1%临界值，则被检验的项目称为统计离群值，且用双星号(**)标出。

b) 调查歧离值与统计离群值是否能用某些技术错误来解释，如：

——测量时的失误；

——计算错误；

——登录测试结果时的简单书写错误；

——错误样本的分析。

当错误是属于计算或登录类型时，应用正确的值来代替可疑的结果；当错误是来自对错误样本分析时，应用正确单元的结果代替。在进行这样的更正以后，应再一次考察歧离值和离群值。如果不能用技术错误解释，从而不能对它们进行更正时，宜将这些值作为真正的离群值予以剔除，真正的离群值属于不正常的测试结果。

c) 当歧离值和(或)统计离群值不能用技术错误解释或它们来自某个离群实验室时，歧离值仍然

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

作为正确项目对待而保留；而统计离群值则应被剔除，除非统计专家有充分理由决定保留它们。

d) 按上述程序，若图 2 中的 B 表中的某个单元的数据被剔除时，则 C 表中的相应的数据也应该被剔除，反之亦然。

7.3.2.2 7.3.3 和 7.3.4 给出的检验是有两种类型的检验。柯克伦检验是对实验室内变异的检验，应该首先应用。若因此采取了任何行动，就有必要再次对剩下的数据进行检验。格拉布斯检验主要是对实验室间变异的检验，但当 n 大于 2 且柯克伦检验怀疑一个实验室内较高的变异是来自某个测试结果时，格拉布斯检验也可用来对该单元的数据进行检验。

7.3.3 **柯克伦(Cochran)检验**

7.3.3.1 GB/T 6379 本部分假定相对于实验室间而言，实验室内方差很小。然而经验表明情况并非总是如此，为此需对此假定的有效性进行检验。为此目的有若干检验可以使用，这里选择了柯克伦检验。

7.3.3.2 给定 p 个由相同的 n 次重复测试结果计算的标准偏差 s_i。柯克伦检验统计量 C 定义为

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^{p} s_i^2} \qquad \cdots\cdots(8)$$

其中 $s_{\max}$ 是这组标准差中的最大值。

a) 如果检验统计量小于或等于 5%临界值，则接受被检验项目为正确值；

b) 如果检验统计量大于 5%临界值，但小于或等于 1%临界值，则称被检验的项目称为歧离值，且用单星号(*)标出；

c) 如果检验统计量大于 1%临界值，则被检验项目称为统计离群值，且用双星号(**)标出。

8.1 的表 4 给出了柯克伦检验的临界值。

柯克伦检验必须分别用于图 2 中不同水平的 C 表中。

7.3.3.3 柯克伦准则严格应用在所有标准差都是在重复性条件下，且由相同数目(n)的测试结果计算得出的情形。实际中由于数据的缺失或剔除，测试结果数可能不同。然而 GB/T 6379 本部分假定在正常组织的试验中，每个单元中测试结果数目不同所造成的影响是有限且可以忽略的，柯克伦准则中所用的 n 可取为多数单元中的测试结果数。

7.3.3.4 柯克伦准则所检验的仅对一组标准差中的最大值，从而是单侧离群值检验。当然，方差不齐也包含使某些标准差相对较小，然而小的标准差值可能很大程度受原始数据修约程度的影响，因而并不可靠。另外，似乎也没有理由拒绝一个比其他实验室精密度都要高的实验室的数据。因此柯克伦准则是合理的。

7.3.3.5 图 2 中 C 表的临界检验有时揭示一个特定实验室的标准差全部或在大多数水平下都比其他实验室的低，表明该实验室的重复性标准差要比其他实验室的低，这可能是由于它们有较好的技术或设备，也可能由于修改了或不适当地应用了标准测量方法。如果是后一种情况，应向领导小组报告，由领导小组作出决定是否应该进行更详细的调查。(在 B.1 叙述的试验中实验室 2 即是这样的例子。)

7.3.3.6 如果最大标准差经检验判为离群值，应将该值剔除而对剩下的数据再次进行柯克伦检验，此过程可以重复进行。但是当分布为近似正态的假定没有充分满足时，这样有可能导致过度的拒绝。重复应用柯克伦检验，仅在没有同时检验多个离群值的统计检验时使用。柯克伦检验不是为同时检验多个离群值而设计的，因此在下结论时要格外小心。当有两个或三个实验室的标准差都比较高，尤其是如果这是在一个水平内得出的时候，由柯克伦检验得出的结论应该仔细核查。另一方面，如果在一个实验室的不同水平下发现多个歧离值和(或)统计离群值，这表明该实验室的室内方差非常高，来自该实验室的全部数据都应该被拒绝。

7.3.4 **格拉布斯(Grubbs)检验**

7.3.4.1 一个离群观测值情形

给定一组数据 x_i，$i=1,2,\cdots p$，将其按其值大小升序排列成 $x_{(i)}$，格拉布斯检验是检验最大观测值 $x_{(p)}$ 是否为离群值，计算格拉布斯统计量 G_p：

$$G_p = (x_{(p)} - \bar{x})/s \qquad \cdots\cdots(9)$$

其中

$$\bar{x} = \frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} x_{(i)} \qquad \cdots\cdots(10)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p}(x_{(i)} - \bar{x})^2} \qquad \cdots\cdots(11)$$

而为检验最小观测值 $x_{(1)}$ 是否为离群值，则计算检验统计量：

$$G_1 = (\bar{x} - x_{(1)})/s$$

a) 如果检验统计量小于或等于5%临界值，则接受被检验项目为正确值；

b) 如果检验统计量大于5%临界值，但小于或等于1%临界值，则称被检验的项目称为歧离值，且用单星号(*)标出；

c) 如果检验统计量大于1%临界值，则被检验项目称为统计离群值，且用双星号(**)标出。

7.3.4.2 两个离群观测值情形

为检验最大的两个值是否为离群值，计算格拉布斯检验统计量 G：

$$G = s^2_{p-1,p}/s_0^2 \qquad \cdots\cdots(12)$$

其中：

$$s_0^2 = \sum_{i=1}^{p}(x_{(i)} - \bar{x})^2 \qquad \cdots\cdots(13)$$

$$s^2_{p-1,p} = \sum_{i=1}^{p-2}(x_{(i)} - \bar{x}_{p-1,p})^2 \qquad \cdots\cdots(14)$$

$$\bar{x}_{p-1,p} = \frac{1}{p-2}\sum_{i=1}^{p-2} x_{(i)} \qquad \cdots\cdots(15)$$

为检验最小的两个观测值的显著性，计算格拉布斯检验统计量 G：

$$G = s^2_{1,2}/s_0^2 \qquad \cdots\cdots(16)$$

其中：

$$s^2_{1,2} = \sum_{i=3}^{p}(x_{(i)} - \bar{x}_{1,2})^2 \qquad \cdots\cdots(17)$$

$$\bar{x}_{1,2} = \frac{1}{p-2}\sum_{i=3}^{p} x_{(i)} \qquad \cdots\cdots(18)$$

8.2 中的表5给出格拉布斯检验统计量的临界值。

7.3.4.3 格拉布斯检验的应用

当分析精密度试验时，格拉布斯检验可用于以下情形：

a) 给定水平 j 的单元平均值见(图2中的B表)。在此情形

$$x_i = \bar{y}_{ij}$$

$$p = p_j$$

其中 j 固定。

对一个水平的数据，对样本平均值应用7.3.4.1中的一个离群值情形的格拉布斯检验，若其中最大的或最小的单元平均值经检验为离群值，则将其剔除；对剩下的单元平均值重复进行同样的检验。看另一个极值(若前一个检出的为最大值，则第二次检验最小值)是否为离群值。此时不要用7.3.4.2中的对两个离群观测值的格拉布斯检验。当前一检验结果没有一个单元均值为离群值时，再进行7.3.4.2

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中的对两个离群值情形的格拉布斯检验。

b) 柯克伦检验表明某个单元标准差有问题时，对该单元单个测试结果。

注：根据7.3.2.1，如果检验统计量的值比1%临界值大，则称该项为统计离群值。格拉布斯检验最初用于一组单元平均值时，表5中的临界值是用来检验0.5%水平时最高的单元平均值，以及检验0.5%水平时最低的单元平均值。根据7.3.2.1，这等于检验水平为1%时极端的单元平均值。如果发现单元平均值的极端值是统计离群值，则可将格拉布斯检验应用于其他单元平均值的极端值。也可能有人认为此时应使用单侧检验，然而GB/T 6379本部分所推荐的程序只使用表5中的临界值(显著性水平为1%时的双侧检验临界值)，为的是使所有单元平均值都进行一致的处理。类似的也可以同样的论据来判明对歧离值的双侧5%临界值。

7.4 总平均值和方差的计算

7.4.1 分析方法

在GB/T 6379本部分中采用的分析方法包括 m 的估计以及每个不同水平下精密度的估计。计算结果对每个 j 值列在一个表中。

7.4.2 基本数据

用于计算的基本数据是图2所列的三个表：

——A表为原始测试结果；

——B表为单元平均值；

——C表为单元离散度。

7.4.3 非空白单元

如同在7.3.2.1中的d)中叙述的那样，对于特定的水平，用于计算的非空白单元数在B表和C表中的应总是相同的。一个特殊情况是，由于数据缺失A表中的某个单元可能只包含一个测试结果，尽管此时B表不空，但C表中的单元则可能成为空白的，在这种情况下，可以进行以下处理：

a) 剔除这一单独测试结果，从而使B表和C表同时成为空白单元。或

b) 如果认为该数据是不应缺失的信息，就在C表中相应位置用一条横线(—)代替。

由于非空白单元数可随水平而不同，因此 p_j 应用下标为 j。

7.4.4 总平均值 $\hat{m}$ 的计算

对于水平 j，总平均值的估计为

$$\hat{m}_j = \bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^{p} n_{ij}\bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^{p} n_{ij}} \qquad \cdots\cdots(19)$$

7.4.5 方差的计算

对每个水平计算三个方差，即重复性方差、实验室间方差和再现性方差。

7.4.5.1 重复性方差：

$$s_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{p}(n_{ij}-1)s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^{p}(n_{ij}-1)} \qquad \cdots\cdots(20)$$

7.4.5.2 实验室间方差：

$$s_{Lj}^2 = \frac{s_{dj}^2 - s_{rj}^2}{\bar{n}_j} \qquad \cdots\cdots(21)$$

其中：

$$s_{dj}^2 = \frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p} n_{ij}(\bar{y}_{ij}-\bar{y}_j)^2$$

$$= \frac{1}{p-1}\left[\sum_{i=1}^{p} n_{ij}(\bar{y}_{ij})^2 - (\bar{y}_j)^2\sum_{i=1}^{p} n_{ij}\right] \qquad \cdots\cdots(22)$$

$$\bar{n}_j = \frac{1}{p-1}\left[\sum_{i=1}^{p} n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^{p} n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^{p} n_{ij}}\right] \quad \cdots\cdots(23)$$

上述计算将在附录 B.1.5 与 B.3 中用例子说明。

7.4.5.3 对于所有的 $n_{ij}=n=2$ 的特殊情况，可使用以下简单的公式：

$$s_r^2 = \frac{1}{2p}\sum_{i=1}^{p}(y_{ij1}-y_{ij2})^2$$

$$s_{Lj}^2 = \frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p}(\bar{y}_{ij}-\bar{y}_j)^2 - \frac{s_r^2}{2}$$

这将在 B.2 中用例子说明。

7.4.5.4 由于受到误差影响，当计算结果 s_{Lj}^2 出现负值时，应将该值设置为零。

7.4.5.5 再现性方差：

$$s_{Rj}^2 = s_r^2 + s_{Lj}^2 \quad \cdots\cdots(24)$$

7.4.6 方差依赖于 m 的情形

接下来，应该考察精密度是否依赖于 m，若是，应确定它们之间的函数关系。

7.5 精密度值和平均水平 m 之间的函数关系的建立

7.5.1 并非总能假定在精密度与 m 之间存在某种确切的函数关系。特别是在物料的非均匀性是引起测试结果变异的不可分割的部分时，只有这种非均匀性是水平 m 的确切函数才可作上述假定。对于不同成分或来自不同生产过程的固体材料，确定的函数关系更不是一定存在的。对精密度与 m 之间是否存在某种关系必须在应用如下方法前作出决定：如果关系不存在，可对每种所考察的物料分别确定各自的精密度值。

7.5.2 7.5.3 至 7.5.9 中的推理和计算程序既能用于重复性标准差也能用于再现性标准差，为简明起见，这里仅对重复性标准差进行讨论。考虑以下 3 种类型的关系式：

Ⅰ：$s_r=bm$（通过原点的直线）；

Ⅱ：$s_r=a+bm$（截距为正的直线）；

Ⅲ：$\lg s_r=c+d\lg m$（或 $s_r=Cm^d$），$d\leqslant 1$（指数关系）。

在大多数情况下，这些关系式中至少有一个能给出满意的拟合。如果不能，进行分析的统计专家应该寻求另外的解决办法。为避免混淆，上述关系式中的常数 a,b,c,C 和 d 可用不同的下标来区别，例如对重复性记为 $a_r,b_r,\cdots$；对再现性，记为 $a_R,b_R,\cdots$ 等。为简化起见，本章中这些下标均被省略。基于同样理由，s_r 也简写成 s，而将下标记号留给水平标号 j。

7.5.3 一般的，$d>0$，因而对关系式Ⅰ与Ⅲ，当 $m=0$ 时，有 $s=0$。从试验角度看，这似乎不能接受。因此，当报告精密度数据时，必须明确表示所建立的关系仅适用于实验室间精密度试验所覆盖的水平范围内。

7.5.4 当 $a=0,d=1$ 时，上述三个关系等同，故当 $a\approx 0,d\approx 1$ 时，两个或所有三个拟合的关系式实际上是等价的。在此情况下，宜采用关系式Ⅰ，因为它允许以下简单的陈述：

“当两个测试结果的差大于(100 b)% 时，就应该怀疑这两个测试结果。”

用统计语言表示就是：对所有水平，变异系数是一个常数(100 s/m)%。

7.5.5 如果在 s_j 对 $\hat{m}_j$，或 $\lg s_j$ 对 $\lg\hat{m}_j$ 的图中，散点分布接近一条直线，手工画出的直线即可以给出一个较为满意的解，但最好使用数值拟合方法。对关系式Ⅰ与Ⅱ，建议用 7.5.6 中的方法；而对关系式Ⅲ，建议用 7.5.8 中的方法。

7.5.6 从统计观点来看，拟合一条直线是很复杂的，因为 $\hat{m}_j$ 和 s_j 都是估计值，都有误差。但是因为斜率 b 通常很小(小于 0.1 阶或更小)，因此 $\hat{m}$ 的误差影响很小，s 估计误差是主要的。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

7.5.6.1 对回归直线参数的更好估计是使用加权回归，因为 s 的标准误差与 s_j（s_j）的预测值成比例。

加权系数应与 $1/(s_j)^2$ 成比例，其中 s_j 是水平 j 的预测的重复性标准差，然而，s_j 与需要计算的参数有关。

为求使残差的加权平方和最小的估计值，严格的数学步骤相当复杂。建议使用以下已证明在实际中是满意的迭代方法。

7.5.6.2 对迭代的第 N 步，令加权系数 $W_j=1/(s_{Nj})^2$，$N=0,1,2\cdots$，依次计算以下各量：

$$T_1=\sum_j W_j$$

$$T_2=\sum_j W_j\hat{m}_j$$

$$T_3=\sum_j W_j\hat{m}_j^2$$

$$T_4=\sum_j W_j s_j$$

$$T_5=\sum_j W_j\hat{m}_j s_j$$

对于关系式Ⅰ（$s=bm$）：

$$b=T_5/T_3$$

对于关系式Ⅱ（$s=a+bm$）：

$$a=\left[\frac{T_3T_4-T_2T_5}{T_1T_3-T_2^2}\right] \qquad \cdots\cdots(25)$$

$$b=\left[\frac{T_1T_5-T_2T_4}{T_1T_3-T_2^2}\right] \qquad \cdots\cdots(26)$$

7.5.6.3 对于关系式Ⅰ，将 $s_j=b\hat{m}_j$ 代入加权系数 $W_j=1/(s_j)^2$ 即可得到如下简单的表达式：

$$b=\frac{\sum_j(s_j/\hat{m}_j)}{q} \qquad \cdots\cdots(27)$$

这里不需要进行迭代。

7.5.6.4 对于关系式Ⅱ，将由 7.4 中的方法得到的 s 值作为初始值 s_{0j}。令

$$W_{0j}=1/(s_{0j})^2 \qquad (j=1,2,\cdots,q)$$

按 7.5.6.2 中的方法计算 a_1 和 b_1，进而计算

$$s_{1j}=a_1+b_1\hat{m}_j$$

用 $W_{1j}=1/(s_{1j})^2$ 重复上述计算，可以得到

$$s_{2j}=a_2+b_2\hat{m}_j$$

若对加权系数 $W_{2j}=1/(s_{2j})^2$ 再次重复上述同样的步骤，所得的结果的变化将很有限。从 W_{0j} 到 W_{1j} 对消除权数的误差是很有效的，因而 s_{2j} 可看作是最终的结果。

7.5.7 lg$s$ 的标准误差依赖于 s，所以 lg$s$ 关于 lg$\hat{m}$ 的非加权回归是适宜的。

7.5.8 对于关系式Ⅲ，相应计算公式是：

$$T_1=\sum_j \lg\hat{m}_j$$

$$T_2=\sum_j(\lg\hat{m}_j)^2$$

$$T_3=\sum_j \lg s_j$$

$$T_4=\sum_j(\lg\hat{m}_j)(\lg s_j)$$

因此

$$c=\frac{T_2T_3-T_1T_4}{qT_2-T_1^2} \qquad \cdots\cdots(28)$$

$$d=\frac{qT_4-T_1T_3}{qT_2-T_1^2} \qquad \cdots\cdots(29)$$

7.5.9 7.5.9.1 至 7.5.9.3 对相同的一组数据给出了拟合 7.5.2 中的关系式Ⅰ，Ⅱ 和 Ⅲ的例子。数据取自 B.3 中的案例分析，这里仅用来作为数值计算的说明。在 B.3 对此有详细的讨论。

7.5.9.1 表 1 给出拟合关系式Ⅰ的例。

7.5.9.2 表 2 中给出拟合关系Ⅱ式的例($\hat{m}_j$，s_j 由 7.5.9.1 给出)。

7.5.9.3 表 3 给出了拟合关系式Ⅲ的例。

表 1 关系式Ⅰ：$s=bm$

$\hat{m}_j$ s_j	3.94 0.092	8.28 0.179	14.18 0.127	15.59 0.337	20.41 0.393
$s_j/\hat{m}_j$	0.023 4	0.021 6	0.008 9	0.021 6	0.019 3
$b=\dfrac{\sum_j(s_j/\hat{m}_j)}{q}$	$\dfrac{0.094\ 8}{5}=0.019$				
$s=bm$	0.075	0.157	0.269	0.296	0.388

表 2 关系式Ⅱ：$s=a+bm$

W_{0j}	118	31	62	8.8	6.5
$s_1=0.058+0.009\ 0m$					
s_{1j} W_{1j}	0.093 116	0.132 57	0.185 29	0.197 26	0.240 17
$s_2=0.030+0.015\ 6m$					
s_{2j} W_{2j}	0.092 118	0.159 40	0.251 16	0.273 13	0.348 8
$s_3=0.032+0.015\ 4m$					
s_{3j} [1]	0.093	0.160	0.251	0.273	0.348
注：加权值并非至关重要，两位有效数字已足够。					
1) 与 s_2 相差无几。					

表 3 关系式Ⅲ：$\lg s=c+d\lg m$

$\lg\hat{m}_j$ $\lg s_{0j}$	+0.595 −1.036	+0.918 −0.747	+1.152 −0.896	+1.193 −0.472	+1.310 −0.406
$\lg s=-1.506\ 5+0.772\lg m$ 或 $s=0.031m^{0.77}$					
s	0.089	0.158	0.239	0.257	0.316

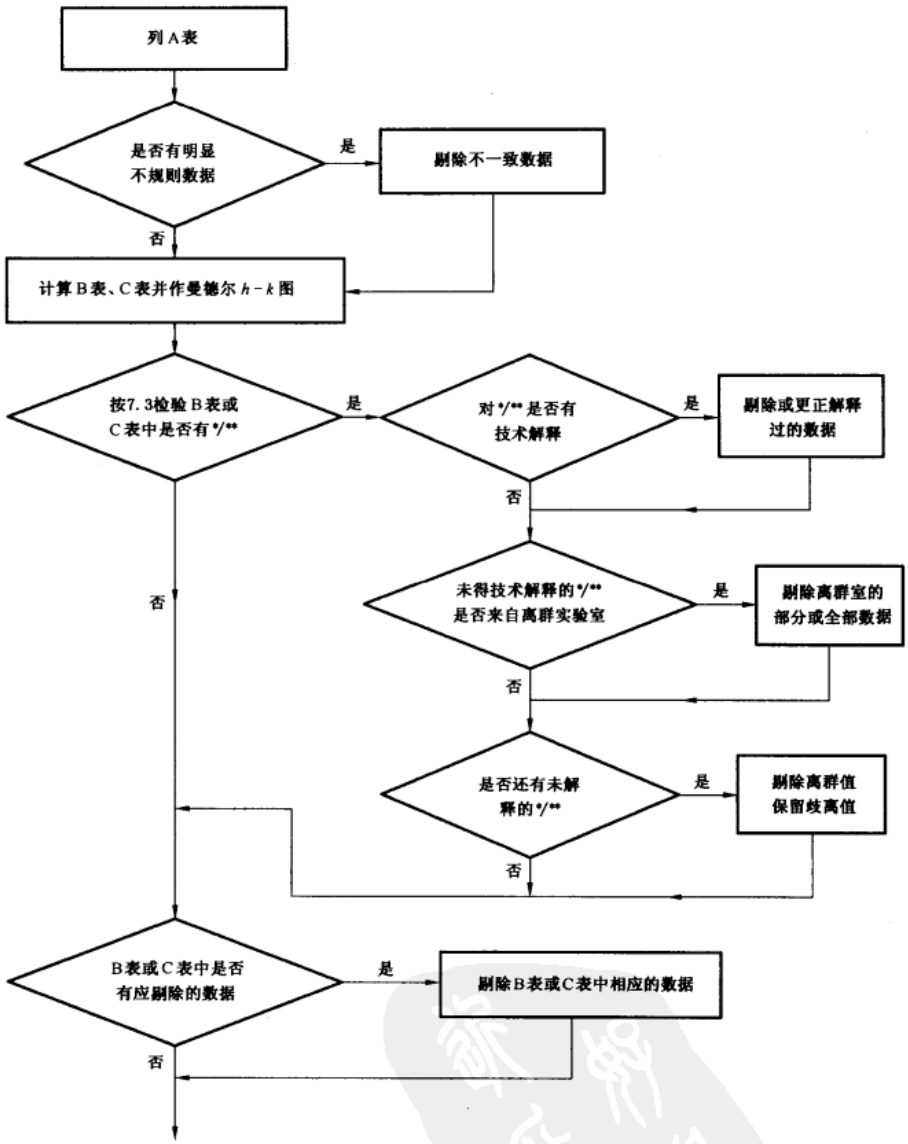
7.6 统计分析程序的步骤

注 5：图 3 是在 7.6 中给出的统计分析程序各步骤的流程图。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

7.6.1 将所有测试结果整理成如图 2 的 A 表中(见 7.2)。建议将该表排成 p 行(标为 $i=1,2,\cdots,p$,p 为参与试验的实验室数),q 列(标为 $j=1,2,\cdots,q$,q 为按升序排列的水平数)。

在一致水平试验中,A 表同单元内的测试结果无需区分,可按任意顺序排列。



备注:图中*/**表示歧离值和(或)离群值。

图 3 统计分析主要步骤流程图(接下页)

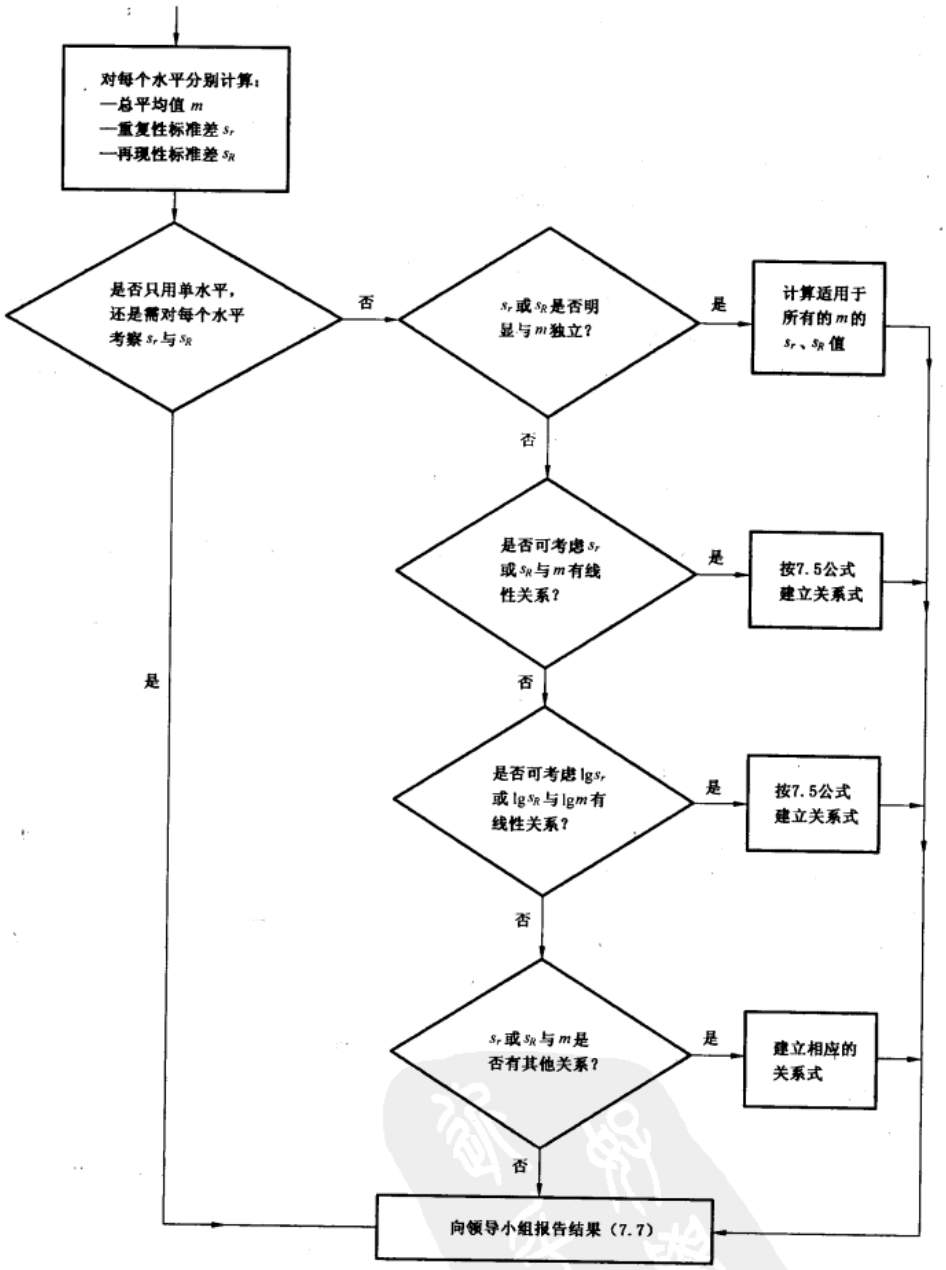

对每个水平分别计算：
—总平均值 m
—重复性标准差 s_r
—再现性标准差 s_R
是否只用单水平，还是需对每个水平考察 s_r 与 s_R
否
s_r 或 s_R 是否明显与 m 独立？
是
计算适用于所有的 m 的 s_r、s_R 值
否
是否可考虑 s_r 或 s_R 与 m 有线性关系？
是
按7.5公式建立关系式
否
是否可考虑 $\lg s_r$ 或 $\lg s_R$ 与 $\lg m$ 有线性关系？
是
按7.5公式建立关系式
否
s_r 或 s_R 与 m 是否有其他关系？
是
建立相应的关系式
否
是
向领导小组报告结果（7.7）

图 3(续)

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

7.6.2 检查 A 表中有无明显不规则的数据，剔除任何有明显错误的数据（例如在仪器测量范围之外的，或技术上不可能的数据），并向领导小组报告。有时某个特定实验室或某水平下特定单元内的测试结果明显的和其他数据不一致，对这样明显不一致的数据应该予以剔除，但也应向领导小组报告，以作进一步考虑（见 7.7.1）。

7.6.3 必要时对 A 表的数据按 7.6.2 进行更正，分别计算单元均值及单元离散度，得 B 表与 C 表。

当 A 表中的单元中只有一个测试结果时，应选用 7.4.3 中所述的其中一种方法加以处理。

7.6.4 按 7.3.1 中描述的方法绘制曼德尔 h 图和 k 图，以检验数据的一致性。这些图可以表明数据是否适宜于进一步的分析，也可以表明是否可能存在离群值和离群实验室。然而在 7.6.5 至 7.6.9 中的步骤完成以前还不能做出明确的决定。

7.6.5 对 B 表和 C 表，对每个水平，检查可能的歧离值和（或）统计离群值（见 7.3.2.1a））。对每个可疑项目用 7.3 方法进行统计检验。将每个检出的歧离值，用“*”号标出，对每个统计离群值，用“**”标出。如果没有歧离值或统计离群值，略过 7.6.6 至 7.6.10 的步骤，直接转入 7.6.11。

7.6.6 对检出的歧离值和（或）统计离群值进行检查，是否有可能对它们作技术解释。如经核实，解释令人满意，则应更正或剔除这些歧离值和（或）统计离群值，同时更正相应的表格。如果没有未得解释的歧离值和（或）统计离群值，则略过 7.6.7 至 7.6.10 的步骤，直接转入 7.6.11。

注 6：大量的歧离值和（或）统计离群值可能表示方差明显不齐或存在明显的实验室间的差异，因而怀疑该测量方法的适用性，对此也应向领导小组报告。

7.6.7 如果 B 表与 C 表中未得到解释的歧离值和（或）统计离群值的分布没有表明有离群实验室，则略过步骤 7.6.8 转入 7.6.9。

7.6.8 如果有足够的证据表明部分或全部的被怀疑的数据来自某个离群实验室，那么剔除这些数据并向给领导小组报告。

做出剔除一个特定实验室的部分或全部数据的决定，是执行统计分析任务的统计专家的职责。但该项决定应向领导小组报告以便进一步进行考虑（见 7.7.1）。

7.6.9 如果仍有尚未得到解释的或不属于某离群实验室的歧离值或离群值，则剔除统计离群值，保留歧离值。

7.6.10 如果在前面的步骤中，B 表中有数据被剔除，那么也应剔除 C 表中相应的数据；反之亦然。

7.6.11 对 B 表和 C 表中保留下来的正确值，用 7.4 中方法，对每个水平分别计算平均水平 $\hat{m}_j$、重复性标准差和再现性标准差。

7.6.12 如果试验是单水平的，或重复性标准差和再现性标准差需对每个水平确定而不能作为水平的函数（见 7.5.1），则略去 7.6.13 至 7.6.18 步骤直接转入 7.6.19。

注 7：以下 7.6.13 至 7.6.17 的步骤可分别应用于 s_r，s_R，但是为简洁起见，只写成 s_r。

7.6.13 作 s_j 对 $\hat{m}_j$ 的点图，根据图判断 s 是否依赖于 m。如果认为 s 依赖 m，略去步骤 7.6.14，转入 7.6.15；如果 s 不依赖于 m，则进入 7.6.14。如果有疑问，最好两种情况都做，然后由领导小组做出决定。对此没有适用的统计检验方法，但是熟悉该测量方法的技术专家应该有足够的经验对此做出决定。

7.6.14 将 $\frac{1}{q}\sum s_j = s_r$ 作为重复性标准差的最终值，略去 7.6.15 至 7.6.18 的步骤，直接转入 7.6.19。

7.6.15 根据 7.6.13 中的图，判断 s 和 m 之间的关系是否能用直线表示，如果可以，是关系式Ⅰ（$s=bm$）还是关系式Ⅱ（$s=a+bm$）（见 7.5.2）合适？用 7.5.6 中的程序来确定参数 b 或（a，b）。如果线性关系令人满意，则略去步骤 7.6.16，进入 7.6.17；否则，转入 7.6.16。

7.6.16 作 $\lg s_j$ 对 $\lg \hat{m}_j$ 的点图，根据图判断 $\lg s$ 和 $\lg m$ 之间是否存在某种直线关系。如果存在，使用 7.5.8 中给出的程序拟合关系式Ⅲ（$\lg s=c+d\lg m$）。

7.6.17 如果在 7.6.15 或 7.6.16 中已建立的关系令人满意，那么对特定的 m 值，s_r（或 s_R）最终的值即可根据此关系式推得。然后略去 7.6.18，进入 7.6.19。

7.6.18 如果按 7.6.15 或 7.6.16 中步骤不能在 s 与 m 之间建立令人满意的关系，统计专家应决定能否建立其他类型的关系，或由于数据太不规则以至于不可能在它们之间建立关系。

7.6.19 准备一份包括基本数据和结果以及根据统计分析而得出的结论的报告，提交给领导小组。7.3.1 中的图形对表示结果的一致性和变异性是有用的。

7.7 给领导小组的报告和领导小组做出的决定

7.7.1 统计专家的报告

完成统计分析后，统计专家应向领导小组提交一份报告。报告中应包括以下内容：

a) 充分叙述从操作员和(或)测量负责人处了解到的对测量方法标准的意见；

b) 充分叙述按 7.6.2 和 7.6.8 步骤被除外的离群实验室及除外的理由；

c) 充分叙述所发现的每一个歧离值和(或)统计离群值，以及哪些已经得到解释、更正或剔除；

d) $\hat{m}_j$，s_r 和 s_R 的最终结果表及按 7.6.13、7.6.15 或 7.6.16 步骤规定所得的结论，并用在这些步骤中推荐的其中一个图说明；

e) 用作统计分析的 A 表，B 表和 C 表，可作为附录。

7.7.2 领导小组采取的决定

领导小组应讨论这个报告，并对下列问题作出决定。

a) 不一致的测试结果、歧离值或离群值，是否是由于对标准测量方法的不恰当的描述而引起的？

b) 对被除外的离群实验室应采取什么措施？

c) 离群实验室的测试结果和(或)操作员和执行负责人的意见是否能说明需要改进测量方法的标准？如果需要，应改进哪些方面？

d) 精密度试验的结果能用来确定重复性标准差和再现性标准差的值吗？如果可以，最终值应取多少？应该以何种的方式公布，精密度数据应用的范围是什么？

7.7.3 全面报告

执行负责人应准备一份最后经领导小组通过的包括试验工作开展理由、组织工作情况以及由统计专家提出的经同意的结论性意见。通常一些对一致性或变异性检验的图表形式也是必要的。报告应该提交给负责对此项工作进行审核和其他感兴趣的部门。

8 统计数值表

8.1 表 4 给出了柯克伦检验的临界值(见 7.3.3)。

表 4 柯克伦检验的临界值

p	$n=2$		$n=3$		$n=4$		$n=5$		$n=6$	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2	—	—	0.995	0.975	0.979	0.939	0.959	0.906	0.937	0.877
3	0.993	0.967	0.942	0.871	0.883	0.798	0.834	0.746	0.793	0.707
4	0.968	0.906	0.864	0.768	0.781	0.684	0.721	0.629	0.676	0.590
5	0.928	0.841	0.788	0.684	0.696	0.598	0.633	0.544	0.588	0.506
6	0.883	0.781	0.722	0.616	0.626	0.532	0.564	0.480	0.520	0.445
7	0.838	0.727	0.664	0.561	0.568	0.480	0.508	0.431	0.466	0.397
8	0.794	0.680	0.615	0.516	0.521	0.438	0.463	0.391	0.423	0.360
9	0.754	0.638	0.573	0.478	0.481	0.403	0.425	0.358	0.387	0.329
10	0.718	0.602	0.536	0.445	0.447	0.373	0.393	0.331	0.357	0.303
11	0.684	0.570	0.504	0.417	0.418	0.348	0.366	0.308	0.332	0.281
12	0.653	0.541	0.475	0.392	0.392	0.326	0.343	0.288	0.310	0.262
13	0.624	0.515	0.450	0.371	0.369	0.307	0.322	0.271	0.291	0.243

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 4(续)

p	$n=2$		$n=3$		$n=4$		$n=5$		$n=6$	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
14	0.599	0.492	0.427	0.352	0.349	0.291	0.304	0.255	0.274	0.232
15	0.575	0.471	0.407	0.335	0.332	0.276	0.288	0.242	0.259	0.220
16	0.553	0.452	0.388	0.319	0.316	0.262	0.274	0.230	0.246	0.208
17	0.532	0.434	0.372	0.305	0.301	0.250	0.261	0.219	0.234	0.198
18	0.514	0.418	0.356	0.293	0.288	0.240	0.249	0.209	0.223	0.189
19	0.496	0.403	0.343	0.281	0.276	0.230	0.238	0.200	0.214	0.181
20	0.480	0.389	0.330	0.270	0.265	0.220	0.229	0.192	0.205	0.174
21	0.465	0.377	0.318	0.261	0.255	0.212	0.220	0.185	0.197	0.167
22	0.450	0.365	0.307	0.252	0.246	0.204	0.212	0.178	0.189	0.160
23	0.437	0.354	0.297	0.243	0.238	0.197	0.204	0.172	0.182	0.155
24	0.425	0.343	0.287	0.235	0.230	0.191	0.197	0.166	0.176	0.149
25	0.413	0.334	0.278	0.228	0.222	0.185	0.190	0.160	0.170	0.144
26	0.402	0.325	0.270	0.221	0.215	0.179	0.184	0.155	0.164	0.140
27	0.391	0.316	0.262	0.215	0.209	0.173	0.179	0.150	0.159	0.135
28	0.382	0.308	0.255	0.209	0.202	0.168	0.173	0.146	0.154	0.131
29	0.372	0.300	0.248	0.203	0.196	0.164	0.168	0.142	0.150	0.127
30	0.363	0.293	0.241	0.198	0.191	0.159	0.164	0.138	0.145	0.124
31	0.355	0.286	0.235	0.193	0.186	0.155	0.159	0.134	0.141	0.120
32	0.347	0.280	0.229	0.188	0.181	0.151	0.155	0.131	0.138	0.117
33	0.339	0.273	0.224	0.184	0.177	0.147	0.151	0.127	0.134	0.114
34	0.332	0.267	0.218	0.179	0.172	0.144	0.147	0.124	0.131	0.111
35	0.325	0.262	0.213	0.175	0.168	0.140	0.144	0.121	0.127	0.108
36	0.318	0.256	0.208	0.172	0.165	0.137	0.140	0.118	0.124	0.106
37	0.312	0.251	0.204	0.168	0.161	0.134	0.137	0.116	0.121	0.103
38	0.306	0.246	0.200	0.164	0.157	0.131	0.134	0.113	0.119	0.101
39	0.300	0.242	0.196	0.161	0.154	0.129	0.131	0.111	0.116	0.099
40	0.294	0.237	0.192	0.158	0.151	0.126	0.128	0.108	0.114	0.097

p=给定水平下的实验室数

n=每个单元的测试重复数(见 7.3.3.3)

8.2 表 5 给出了格拉布斯检验的临界值(见 7.3.4)。

表 5 格拉布斯检验的临界值

p	一个最大值或一个最小值		两个最大值或两个最小值	
	上 1%点	上 5%点	下 1%点	下 5%点
3	1.155	1.155	—	—
4	1.496	1.481	0.000 0	0.000 2
5	1.764	1.715	0.001 8	0.009 0
6	1.973	1.887	0.011 6	0.034 9
7	2.139	2.020	0.030 8	0.070 8
8	2.274	2.126	0.056 3	0.110 1
9	2.387	2.215	0.085 1	0.149 2
10	2.482	2.290	0.115 0	0.186 4

表 5(续)

p	一个最大值或一个最小值		两个最大值或两个最小值	
	上 1%点	上 5%点	下 1%点	下 5%点
11	2.564	2.355	0.144 8	0.221 3
12	2.636	2.412	0.173 8	0.253 7
13	2.699	2.462	0.201 6	0.283 6
14	2.755	2.507	0.228 0	0.311 2
15	2.806	2.549	0.253 0	0.336 7
16	2.852	2.585	0.276 7	0.360 3
17	2.894	2.620	0.299 0	0.382 2
18	2.932	2.651	0.320 0	0.402 5
19	2.968	2.681	0.339 8	0.421 4
20	3.001	2.709	0.358 5	0.439 1
21	3.031	2.733	0.376 1	0.455 6
22	3.060	2.758	0.392 7	0.471 1
23	3.087	2.781	0.408 5	0.485 7
24	3.112	2.802	0.423 4	0.499 4
25	3.135	2.822	0.437 6	0.512 3
26	3.157	2.841	0.451 0	0.524 5
27	3.178	2.859	0.463 8	0.536 0
28	3.199	2.876	0.475 9	0.547 0
29	3.218	2.893	0.487 5	0.557 4
30	3.236	2.908	0.498 5	0.567 2
31	3.253	2.924	0.509 1	0.576 6
32	3.270	2.938	0.519 2	0.585 6
33	3.286	2.952	0.528 8	0.594 1
34	3.301	2.965	0.538 1	0.602 3
35	3.316	2.979	0.546 9	0.610 1
36	3.330	2.991	0.555 4	0.617 5
37	3.343	3.003	0.563 6	0.624 7
38	3.356	3.014	0.571 4	0.631 6
39	3.369	3.025	0.578 9	0.638 2
40	3.381	3.036	0.586 2	0.644 5

p=给定水平下的实验室数

注：本表给出的是 GB/T 6379 本部分 7.3.4 中描述的格拉布斯检验方法的临界值，适用于双侧检验，其数值由附录 C 中参考文献[4]中所给的相应的单侧检验临界值推算。

对一个离群观测值的格拉布斯检验，大于表中 1%临界值的为离群值；大于表中 5%临界值的为歧离值。

对两个离群观测值的格拉布斯检验，小于表中 1%临界值的为离群值；小于表中 5%临界值的为歧离值。

8.3 表 6 和表 7 给出了曼德尔的 h 和 k 统计量的临界值。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 6 显著性水平为 1%时曼德尔 h 和 k 统计量的临界值

p	h	k								
		n								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1.15	1.71	1.64	1.58	1.53	1.49	1.46	1.43	1.41	1.39
4	1.49	1.91	1.77	1.67	1.60	1.55	1.51	1.48	1.45	1.43
5	1.72	2.05	1.85	1.73	1.65	1.59	1.55	1.51	1.48	1.46
6	1.87	2.14	1.90	1.77	1.68	1.62	1.57	1.53	1.50	1.47
7	1.98	2.20	1.94	1.79	1.70	1.63	1.58	1.54	1.51	1.48
8	2.06	2.25	1.97	1.81	1.71	1.65	1.59	1.55	1.52	1.49
9	2.13	2.29	1.99	1.82	1.73	1.66	1.60	1.56	1.53	1.50
10	2.18	2.32	2.00	1.84	1.74	1.66	1.61	1.57	1.53	1.50
11	2.22	2.34	2.01	1.85	1.74	1.67	1.62	1.57	1.54	1.51
12	2.25	2.36	2.02	1.85	1.75	1.68	1.62	1.58	1.54	1.51
13	2.27	2.38	2.03	1.86	1.76	1.68	1.63	1.58	1.55	1.52
14	2.30	2.39	2.04	1.87	1.76	1.69	1.63	1.58	1.55	1.52
15	2.32	2.41	2.05	1.87	1.76	1.69	1.63	1.59	1.55	1.52
16	2.33	2.42	2.05	1.88	1.77	1.69	1.63	1.59	1.55	1.52
17	2.35	2.44	2.06	1.88	1.77	1.69	1.64	1.59	1.55	1.52
18	2.36	2.44	2.06	1.88	1.77	1.70	1.64	1.59	1.56	1.52
19	2.37	2.44	2.07	1.89	1.78	1.70	1.64	1.59	1.56	1.53
20	2.39	2.45	2.07	1.89	1.78	1.70	1.64	1.60	1.56	1.53
21	2.39	2.46	2.07	1.89	1.78	1.70	1.64	1.60	1.56	1.53
22	2.40	2.46	2.08	1.90	1.78	1.70	1.65	1.60	1.56	1.53
23	2.41	2.47	2.08	1.90	1.78	1.71	1.65	1.60	1.56	1.53
24	2.42	2.47	2.08	1.90	1.79	1.71	1.65	1.60	1.56	1.53
25	2.42	2.47	2.08	1.90	1.79	1.71	1.65	1.60	1.56	1.53
26	2.43	2.48	2.09	1.90	1.79	1.71	1.65	1.60	1.56	1.53
27	2.44	2.48	2.09	1.90	1.79	1.71	1.65	1.60	1.56	1.53
28	2.44	2.49	2.09	1.91	1.79	1.71	1.65	1.60	1.57	1.53
29	2.45	2.49	2.09	1.91	1.79	1.71	1.65	1.60	1.57	1.53
30	2.45	2.49	2.10	1.91	1.79	1.71	1.65	1.61	1.57	1.53

p=给定水平下的实验室数

n=给定水平下每个实验室的测试重复数

表 7 显著性水平为 5%时曼德尔 h 和 k 统计量的临界值

p	h	k								
		n								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1.15	1.65	1.53	1.45	1.40	1.37	1.34	1.32	1.30	1.29
4	1.42	1.76	1.59	1.50	1.44	1.40	1.37	1.35	1.33	1.31
5	1.57	1.81	1.62	1.53	1.46	1.42	1.39	1.36	1.34	1.32
6	1.66	1.85	1.64	1.54	1.48	1.43	1.40	1.37	1.35	1.33
7	1.71	1.87	1.66	1.55	1.49	1.44	1.41	1.38	1.36	1.34

表 7(续)

p	h	k								
		n								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
8	1.75	1.88	1.67	1.56	1.50	1.45	1.41	1.38	1.36	1.34
9	1.78	1.90	1.68	1.57	1.50	1.45	1.42	1.39	1.36	1.35
10	1.80	1.90	1.68	1.57	1.50	1.46	1.42	1.39	1.37	1.35
11	1.82	1.91	1.69	1.58	1.51	1.46	1.42	1.39	1.37	1.35
12	1.83	1.92	1.69	1.58	1.51	1.46	1.42	1.40	1.37	1.35
13	1.84	1.92	1.69	1.58	1.51	1.46	1.43	1.40	1.37	1.35
14	1.85	1.92	1.70	1.59	1.52	1.47	1.43	1.40	1.37	1.35
15	1.86	1.93	1.70	1.59	1.52	1.47	1.43	1.40	1.38	1.36
16	1.86	1.93	1.70	1.59	1.52	1.47	1.43	1.40	1.38	1.36
17	1.87	1.93	1.70	1.59	1.52	1.47	1.43	1.40	1.38	1.36
18	1.88	1.93	1.71	1.59	1.52	1.47	1.43	1.40	1.38	1.36
19	1.88	1.93	1.71	1.59	1.52	1.47	1.43	1.40	1.38	1.36
20	1.89	1.94	1.71	1.59	1.52	1.47	1.43	1.40	1.38	1.36
21	1.89	1.94	1.71	1.60	1.52	1.47	1.44	1.41	1.38	1.36
22	1.89	1.94	1.71	1.60	1.52	1.47	1.44	1.41	1.38	1.36
23	1.90	1.94	1.71	1.60	1.53	1.47	1.44	1.41	1.38	1.36
24	1.90	1.94	1.71	1.60	1.53	1.48	1.44	1.41	1.38	1.38
25	1.90	1.94	1.71	1.60	1.53	1.48	1.44	1.41	1.38	1.36
26	1.90	1.94	1.71	1.60	1.53	1.48	1.44	1.41	1.38	1.36
27	1.91	1.94	1.71	1.60	1.53	1.48	1.44	1.41	1.38	1.36
28	1.91	1.94	1.71	1.60	1.53	1.48	1.44	1.41	1.38	1.36
29	1.91	1.94	1.72	1.60	1.53	1.48	1.44	1.41	1.38	1.36
30	1.91	1.94	1.72	1.60	1.53	1.48	1.44	1.41	1.38	1.36

p=给定水平下的实验室数

n=给定水平下每个实验室的测试重复数

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 A
（规范性附录）
GB/T 6379 所用的符号与缩略语

a 关系式 $s=a+bm$ 中的截距

A 用来计算估计值的不确定度的系数

b 关系式 $s=a+bm$ 中的斜率

B 表示一个实验室测试结果与总平均值的偏差分量（偏倚的实验室分量）

B_0 表示在中间精密度条件下所有因素皆保持不变时 B 的分量

$B_{(1)}, B_{(2)}, \cdots$ 表示在中间精密度条件下，因素发生改变时 B 的分量

c 关系式 $\lg s=c+d\lg m$ 中的截距

C, C', C'' 检验统计量

$C_{crit}, C'_{crit}, C''_{crit}$ 用于统计检验的临界值

CD_P 概率 P 的临界差

CR_P 概率 P 的临界极差

d 关系式 $\lg s=c+d\lg m$ 中的斜率

e 发生在每次测试结果中随机误差分量

f 临界极差系数

$F_p(\nu_1, \nu_2)$ 自由度为 ν_1 和 ν_2 的 F 分布的 p 分位数

G 格拉布斯检验统计量

h 曼得尔实验室间一致性检验统计量

k 曼得尔实验室内一致性检验统计量

LCL 控制下限（行动限或警戒限）

m 测试特性的总平均值；水平

M 在中间精密度条件中考虑的因素数

N 交互作用数

n 一个实验室在一个水平（即一个单元中）上的测试结果数

p 参加实验室间试验的实验室数

P 概率

q 在实验室间试验中测试特性的水平数

r 重复性限

R 再现性限

RM 标准物料

s 标准差的估计值

s 标准差的预测值

T 总和

t 测试目标个数或组数

UCL 控制上限（行动限或警戒限）

W 加权回归中的权数

w 一组测试结果的极差

x 用于格拉布斯检验的数据

y 测试结果

$\bar{y}$ 测试结果的算术平均值

$\bar{\bar{y}}$ 测试结果的总平均值

α 显著性水平

β 第二类错误概率

γ 再现性标准差与重复性标准差的比值(σ_R/σ_r)

Δ 实验室偏倚

$\hat{\Delta}$ Δ 的估计值

δ 测量方法偏倚

$\hat{\delta}$ δ 的估计值

λ 两个实验室偏倚或两个测量方法偏倚之间的可检出的差

μ 测试特性的真值或接受参照值

ν 自由度

ρ 方法 A 和方法 B 的重复性标准差之间的可检出的比

σ 标准差的真值

τ 表示从上次校准始由时间变化引起的测试结果变异的分量

ϕ 方法 A 和方法 B 的实验室间均方的平方根可检出的比

$\chi^2_p(\nu)$ 自由度为 ν 的 χ^2 分布的 p 分位数

用作下标的符号:

C 校准差

E 设备差

i 实验室标识

$I(\ )$ 精密度的中间度量;括号内表示中间情形类型

j 水平的标识(GB/T 6379.2);测试或因素的标识(GB/T 6379.3)

k 实验室 i,水平为 j 的测试结果的标识

L 实验室间

m 可检出偏倚的标识

M 试样间

O 操作员差

P 概率

r 重复性

R 再现性

T 时间差

W 实验室内

1,2,3,… 测试结果按获得顺序的编号

(1),(2),(3),… 测试结果按数值大小递增顺序的编号

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 B
（资料性附录）
精密度试验统计分析的实例

B.1 例 1:煤中硫含量的确定(多水平,不包含缺失值与离群值数据)

B.1.1 背景

a) 测量方法

确定煤中的硫含量,试验结果以质量百分数表示。

b) 资料来源

Tomkins,S. S.《化学工业工程》(参见附录 C 中[6])

c) 简述

8 个实验室参与试验,根据引用的资料来源中所描述的标准化的测量方法对测试结果进行分析。对每个水平实验室 1 报告了 4 个试验结果,实验室 5 报告了 4～5 个测试结果,其余的实验室都报告 3 个测试结果。

d) 图形表示

一般应将曼德尔 h 和 k 统计量绘制成图形,但在本例中,这些图形不是很重要,故为节省篇幅,将其省略。B.3 中的实例对曼德尔点图进行了全面的说明和讨论。

B.1.2 原始数据

原始数据用图 2 中 A 表的格式(参见 7.2.8)列于表 B.1 中,以质量百分数[%(m/m)]表示,没有任何一个数据有特殊的标记。

这些数据的图形在图 B.1 到 B.4 中给出。

表 B.1 原始数据:煤中硫的含量

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	0.71	1.20	1.68	3.26
	0.71	1.18	1.70	3.26
	0.70	1.23	1.68	3.20
	0.71	1.21	1.69	3.24
2	0.69	1.22	1.64	3.20
	0.67	1.21	1.64	3.20
	0.68	1.22	1.65	3.20
3	0.66	1.28	1.61	3.37
	0.65	1.31	1.61	3.36
	0.69	1.30	1.62	3.38
4	0.67	1.23	1.68	3.16
	0.65	1.18	1.66	3.22
	0.66	1.20	1.66	3.23

表 B.1(续)

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
5	0.70	1.31	1.64	3.20
	0.69	1.22	1.67	3.19
	0.66	1.22	1.60	3.18
	0.71	1.24	1.66	3.27
	0.69	—	1.68	3.24
6	0.73	1.39	1.70	3.27
	0.74	1.36	1.73	3.31
	0.73	1.37	1.73	3.29
7	0.71	1.20	1.69	3.27
	0.71	1.26	1.70	3.24
	0.69	1.26	1.68	3.23
8	0.70	1.24	1.67	3.25
	0.65	1.22	1.68	3.26
	0.68	1.30	1.67	3.26

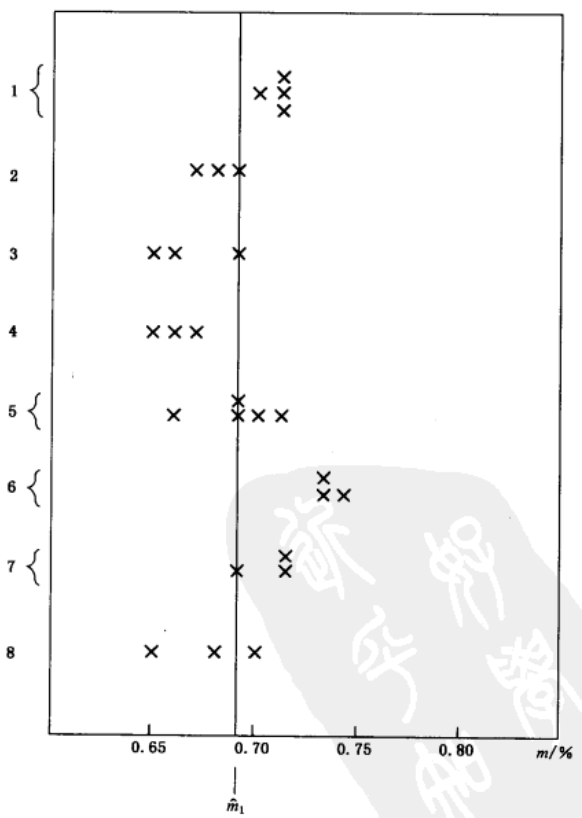


图 B.1 样本 1,煤中硫的含量

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

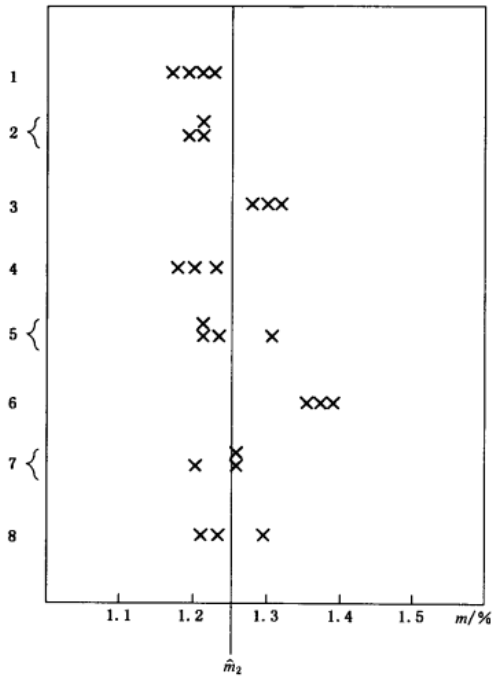


图 B.2 样本 2,煤中硫的含量

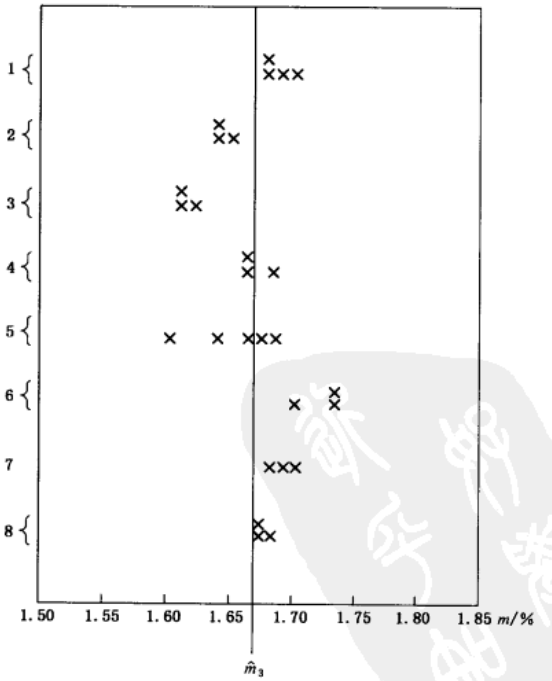


图 B.3 样本 3,煤中硫的含量

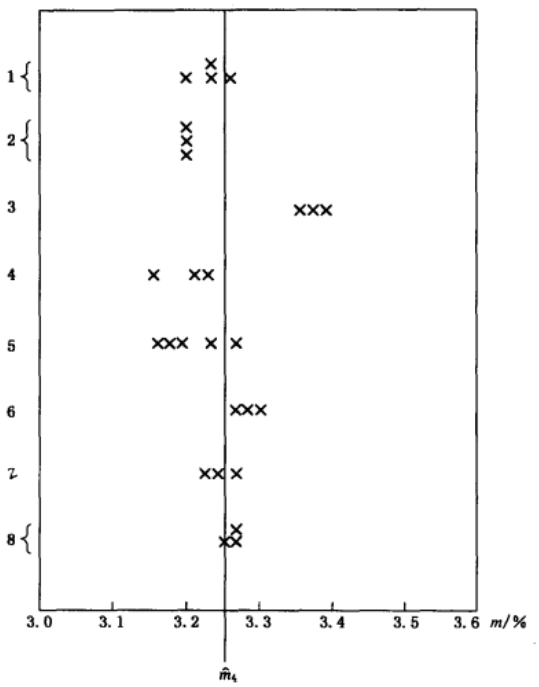


图 B.4 样本 4,煤中硫的含量

注 8：表 B.1 中所引用的试验，没有指明实验室应该做多少次试验，只给出了应测试的最小次数。根据 GB/T 6379 本部分所推荐程序，对实验室 1 和 5，宜从给定的测试值中随机抽取 3 个数据，使所有单元中的测试结果刚好等于 3。然而，为说明计算程序也能适用于那些测试结果数可能不等的情形，本例中保留了所有的测试结果。读者可以将每个单元的测试结果用随机抽取的办法减少到 3 个，经过计算，可以验证对 $\hat{m}_i$，s_r 和 s_R 的值影响甚微。

B.1.3 单元平均值 y_{ij} 的计算

单元平均值按(7.2.9)图 2 中 B 表的格式列于表 B.2 中，单位为质量百分数[%(m/m)]。

表 B.2 煤中硫含量的单元平均值

实验室 i	水平 j							
	1		2		3		4	
	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}
1	0.708	4	1.205	4	1.688	4	3.240	4
2	0.680	3	1.217	3	1.643	3	3.200	3
3	0.667	3	1.297	3	1.613	3	3.370	3
4	0.660	3	1.203	3	1.667	3	3.203	3
5	0.690	5	1.248	4	1.650	5	3.216	5
6	0.733	3	1.373	3	1.720	3	3.290	3
7	0.703	3	1.240	3	1.690	3	3.247	3
8	0.677	3	1.253	3	1.673	3	3.257	3

B.1.4 标准差 s_{ij} 的计算

标准差按(7.2.10)图 2 中 C 表的格式列于表 B.3 中，单位为质量百分数[%(m/m)]。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 B.3 煤中硫含量的标准差

实验室 i	水平 j							
	1		2		3		4	
	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}
1	0.005	4	0.021	4	0.010	4	0.028	4
2	0.010	3	0.006	3	0.006	3	0.000	3
3	0.021	3	0.015	3	0.006	3	0.010	3
4	0.010	3	0.025	3	0.012	3	0.038	3
5	0.019	5	0.043	4	0.032	5	0.038	5
6	0.006	3	0.015	3	0.017	3	0.020	3
7	0.012	3	0.035	3	0.010	3	0.021	3
8	0.025	3	0.042	3	0.006	3	0.006	3

B.1.5 一致性和离群值的检查

$n=3$，$p=8$，柯克伦检验 5%临界值为 0.516；1%临界值为 0.615。

对水平 1，实验室 8 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.001\ 82$$；检验统计量值 $= 0.347$

对水平 2，实验室 5 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.006\ 36$$；检验统计量值 $= 0.287$

对水平 3，实验室 5 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.001\ 72$$；检验统计量值 $= 0.598$

对水平 4，实验室 4 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.004\ 63$$；检验统计量值 $= 0.310$

这表明水平 3 的一个单元可以看作是歧离值，没有离群值。该歧离值仍然参与后续计算。

将格拉布斯检验应用于单元平均值，表 B.4 中给出了这些平均值。没有单个的歧离值或离群值，在水平 2 和 4 中，对实验室 3 和 6，根据双高检验，最高测试结果为歧离值。这些歧离值在分析中予以保留。

表 B.4 对单元平均值的格拉布斯检验

水平	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
1	1.24	1.80	0.539	0.298	
2	0.91	2.09	0.699	0.108	格拉布斯检验
3	1.67	1.58	0.378	0.459	统计量
4	0.94	2.09	0.679	0.132	
歧离值	2.126	2.126	0.110 1	0.110 1	格拉布斯检验
	2.274	2.274	0.056 3	0.056 3	临界值

B.1.6 $\hat{m}_j$，s_{rj} 和 s_{Rj} 的计算

以水平 1 为例，7.4.4 和 7.4.5 中所定义的诸方差计算如下。

实验室数 $p=8$

$$T_1 = \sum n_i \bar{y}_i = 18.642$$

$$T_2 = \sum n_i (\bar{y})^2 = 12.883\ 7$$

$$T_3 = \sum n_i = 27$$

$$T_4 = \sum n_i^2 = 95$$

$$T_5 = \sum (n_i - 1) s_i^2 = 0.004\ 411$$

$$s_r^2 = \frac{T_5}{T_3 - p} = 0.000\ 232\ 2$$

$$s_L^2 = \left[\frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3(p-1)} - s_r^2\right]\left[\frac{T_3(p-1)}{T_3^2 - T_4}\right] = 0.000\ 460\ 3$$

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 = 0.000\ 692\ 5$$

$$\hat{m} = \frac{T_1}{T_3} = 0.690\ 44$$

$$s_r = 0.015\ 24$$

$$s_R = 0.026\ 32$$

类似的可对水平 2,3 和 4 进行计算,其结果列于表 B.5。

B.1.7 精密度与 m 的关系

对表 B.5 中的数据进行检查,没有显示出它们与 m 有任何依赖关系。因而可用它们的平均值。

表 B.5 煤中硫含量的 $\hat{m}_j$,s_{rj} 和 s_{Rj} 值

水平 j	p_j	$\hat{m}_j$	s_{rj}	s_{Rj}
1	8	0.690	0.015	0.026
2	8	1.252	0.029	0.061
3	8	1.667	0.017	0.035
4	8	3.250	0.026	0.058

B.1.8 结论

测量方法精密度(以质量的百分数表示)可引述如下:

重复性标准差:$s_r = 0.022$;

再现性标准差:$s_R = 0.045$。

这些值的适当范围为 0.69% ~3.25%(m/m)。这些值是通过有 8 个实验室参与的一致水平试验获得的,所测硫含量的值在上述范围内,试验中共检测到 4 个歧离值,但在分析中予以保留。

B.2 例 2:沥青的软化点(多水平,包含缺失值数据)

B.2.1 背景

a) 测量方法

使用环和球来确定沥青的软化点。

b) 资料来源

测试焦油及其产品的标准方法:沥青部分;使用中性甘油的方法 PT3(参见附录 C 中的参考文献[5])。

c) 物料

根据参考文献[5]中"样本"一章中的有关沥青部分所规定的程序,从收集到的多批商业沥青中对物料进行选择和准备。

d) 简述

需要测量的特性是温度,以摄氏度表示。有 16 个实验室参与协同试验。分别在 87.5℃,92.5℃,97.5℃和 102.5℃测量 4 个样品,这包含了通常的商业产品范围。但是水平 2 选择了错误的物料,它的平均温度为 96℃,与水平 3 的相似。实验室 5 在水平 2 最初对样本使用了错误的方法(所测试的第一个值),它没有足够的物料进行重测。实验室 8 没有水平 1 的样本(水平 4 有 2 个样本)。

e) 图形表示

一般应将曼德尔 h 和 k 统计量绘制成图,但在本例中,限于篇幅再次被省略。B.3 中的实例将对曼德尔的点图进行了全面的说明和讨论。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

B.2.2 原始数据

这些数据用图 2 中 A 表的格式(参见 7.2.8)列于表 B.6 中,单位为摄氏度。

表 B.6 原始数据:沥青的软化点(℃)

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	91.0 89.6	97.0 97.2	96.5 97.0	104.0 104.0
2	89.7 89.8	98.5 97.2	97.2 97.0	102.6 103.6
3	88.0 87.5	97.8 94.5	94.2 95.8	103.0 99.5
4	89.2 88.5	96.8 97.5	96.0 98.0	102.5 103.5
5	89.0 90.0	97.2 —	98.2 98.5	101.0 100.2
6	88.5 90.5	97.8 97.2	99.5 103.2	102.2 102.0
7	88.9 88.2	96.6 97.5	98.2 99.0	102.8 102.2
8	— —	96.0 97.5	98.4 97.4	102.6 103.9
9	90.1 88.4	95.5 96.8	98.2 96.7	102.8 102.0
10	86.0 85.8	95.2 95.0	94.8 93.0	99.8 100.8
11	87.6 84.4	93.2 93.4	93.6 93.9	98.2 97.8
12	88.2 87.4	95.8 95.4	95.8 95.4	101.7 101.2
13	91.0 90.4	98.2 99.5	98.0 97.0	104.5 105.6
14	87.5 87.8	97.0 95.5	97.1 96.6	105.2 101.8
15	87.5 87.6	95.0 95.2	97.8 99.2	101.5 100.9
16	88.8 85.0	95.0 93.2	97.2 97.8	99.5 99.8

注:没有明显的歧离值和统计离群值。

B.2.3 单元平均值

这些数据按(7.2.9)图 2 中 B 表的格式列于 B.7 中,单位为摄氏度。

图 B.5 中给出了这些数据的图示。

表 B.7 沥青的软化点的单元平均值（℃）

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	90.30	97.10	96.75	104.00
2	89.75	97.85	97.10	103.10
3	87.75	96.15	95.00	101.25
4	88.85	97.15	97.00	103.00
5	89.50	—	98.35	100.60
6	89.50	97.50	101.35	102.10
7	88.55	97.05	98.60	102.50
8	—	96.75	97.90	103.25
9	89.25	96.15	97.45	102.40
10	85.90	95.10	93.90	100.30
11	86.00	93.30	93.75	98.00
12	87.80	95.60	95.60	101.45
13	90.70	98.85	97.50	105.05
14	87.65	96.25	96.85	103.50
15	87.55	95.10	98.50	101.20
16	86.90	94.10	97.50	99.65

注：已剔除了 $i=5, j=2$ 这一单元的测试结果（见 7.4.3）。

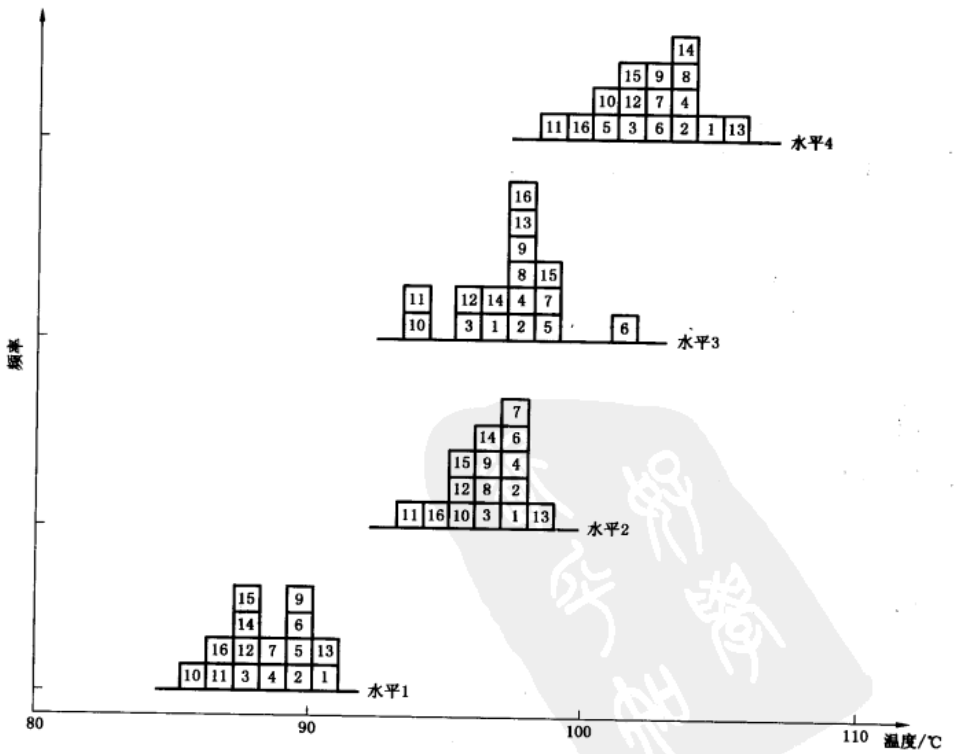


图 B.5 沥青软化点的单元平均值

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

B.2.4 单元内绝对差

在本例中，每个单元有两个测试结果，故可用绝对差用来表示变异。单元的绝对差按图 2 中 C 表的格式列于表 B.8，单位为摄氏度(见 7.2.10)。

图 B.6 中给出了这些数据的图示。

表 B.8 沥青软化点的单元内绝对差

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	1.4	0.2	0.5	0.0
2	0.1	1.3	0.2	1.0
3	0.5	3.3	1.6	3.5
4	0.7	0.7	2.0	1.0
5	1.0	—	0.3	0.8
6	2.0	0.6	3.7	0.2
7	0.7	0.9	0.8	0.6
8	—	1.5	1.0	1.3
9	1.7	1.3	1.5	0.8
10	0.2	0.2	1.8	1.0
11	3.2	0.2	0.3	0.4
12	0.8	0.4	0.4	0.5
13	0.6	1.3	1.0	1.1
14	0.3	1.5	0.5	3.4
15	0.1	0.2	1.4	0.6
16	3.8	1.8	0.6	0.3

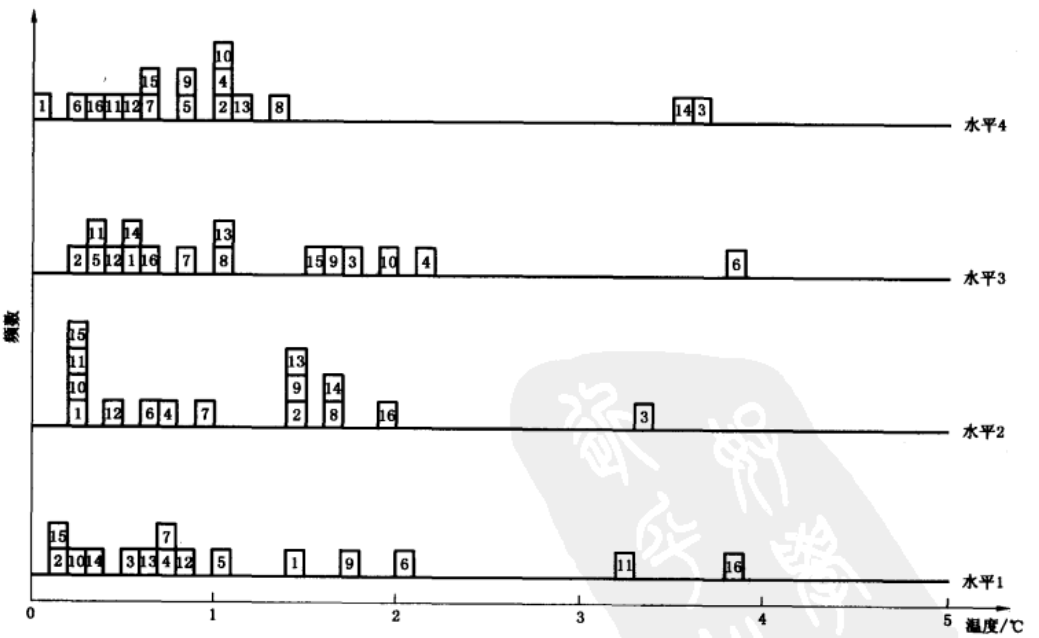


图 B.6 沥青软化点的单元内绝对差

B.2.5 对一致性和离群值的检查

应用柯克伦检验，计算得到的检验统计量 C 的值，列于表 B.9。

对 $n=2$，$p=15$，显著性水平为 5%时的临界值(参看 8.1)为 0.471，$p=16$ 时为 0.452，表明没有歧离值。

将格拉布斯检验用于单元平均值，也没有发现有单个或成对歧离值或离群值存在。

表 B.9 柯克伦检验统计量 C 的值

水平 j	1	2	3	4
C	0.391(15)	0.424(15)	0.434(16)	0.380(16)
注：括号内给出的是实验室数。				

表 B.10 对单元平均值的格拉布斯检验

水平；n	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
1；15	1.69	1.56	0.546	0.662	
2；15	2.04	1.77	0.478	0.646	格拉布斯检验统计量
3；16	1.76	2.27	0.548	0.566	
4；16	2.22	1.74	0.500	0.672	
歧离值					
$n=15$	2.549	2.549	0.336 7	0.336 7	
$n=16$	2.585	2.585	0.360 3	0.360 3	格拉布斯检验临界值
离群值					
$n=15$	2.806	2.806	0.253 0	0.253 0	
$n=16$	2.852	2.852	0.276 7	0.276 7	

B.2.6 $\hat{m}_j$，s_{rj} 和 s_{Rj} 的计算

这些值按 7.4.4 和 7.4.5 中的方法计算。

以水平 1 为例，具体计算如下。为了简化计算，所有数据都减去 80.00。以下方法适用于每个单元重复 $n=2$ 次的情形。

实验室数 $p=15$，重复次数 $n=2$

$$T_1 = \sum \bar{y}_i = 125.950\ 0$$

$$T_2 = \sum (\bar{y}_i)^2 = 1\ 087.977\ 5$$

$$T_3 = \sum (y_{i1} - y_{i2})^2 = 36.910\ 0$$

$$s_r^2 = \frac{T_3}{2p} = 1.230\ 3$$

$$s_L^2 = \left[\frac{pT_2 - T_1^2}{p(p-1)}\right] - \frac{s_r^2}{2} = 1.557\ 5$$

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 = 2.787\ 8$$

$$\hat{m} = \frac{T_1}{p}(+80.00) = 88.396\ 6$$

$$s_r = 1.109\ 2$$

$$s_R = 1.669\ 7$$

所有 4 个水平的计算结果列于表 B.11。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 B.11 沥青软化点 $\hat{m}_j$，s_{rj} 和 s_{Rj} 值的计算

水平 j	p_j	$\hat{m}_j$(℃)	s_{rj}	s_{Rj}
1	15	88.40	1.109	1.670
2	15	96.27	0.925	1.597
3	16	97.07	0.993	2.010
4	16	101.96	1.004	1.915

B.2.7 精密度与 m 的关系

对表 B.11 进行粗略的考察揭示不出任何两者之间有明显的依赖关系，或许再现性标准差稍有一些迹象。考虑到 m 值的范围太小，不足于表示任何显著的依赖关系。从该测量的本质看，它们与 m 的依赖关系也不会存在。因此可以得出下面的结论，在正常商业材料范围内精密度不依赖于 m，因而这些量的平均值可以作为重复性和再现性标准差的最终值。

B.2.8 结论

就实际应用而言，测量方法的精密度值不依赖于材料的水平，相应的数值为：

重复性标准差：$s_r=1.0$℃

再现性标准差：$s_R=1.8$℃

B.3 例 3：木馏油的热滴定(多水平，包含离群值数据)

B.3.1 背景

a) 资料来源

测试沥青及其产品的标准方法；木馏油部分；方法 Co.18(参见附录 C 中的参考文献[5])。

b) 物料

根据参考文献[5]中“样本”一章中的木馏油部分所规定的程序，从收集到的多批商业木馏油中对物料进行选择和准备。

c) 简述

热滴定法在化学分析中是一种标准的测量方法，测试结果用质量的百分数表示。有 9 个实验室参加对 5 个样品每个进行 2 次重复测量。选择的测量样本覆盖一般商业应用中的的正常范围，即 4，8，12，16 和 20[%(m/m)]水平内。实际中通常测试结果只保留到小数点后一位，但是在这个试验中，要求操作员将测量结果保留到小数点后两位。

B.3.2 原始数据

这些数据用图 2 中 A 表的格式(参见 7.2.8)表示。列于表 B.12 中，单位为质量百分数。

实验室 1 的测试结果总是比其他实验室的高，并且在某些水平下还高出许多。

实验室 6 在水平 5 下的第二个测试结果值得怀疑，该记录值似乎更符合在水平 4 下的结果。

这些问题将在 B.3.5 中进一步讨论。

表 B.12 原始数据：木馏油的热滴定

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
1	4.44	4.39	9.34	9.34	17.40	16.90	19.23	19.23	24.28	24.00
2	4.03	4.23	8.42	8.33	14.42	14.50	16.06	16.22	20.40	19.91
3	3.70	3.70	7.60	7.40	13.60	13.60	14.50	15.10	19.30	19.70
4	4.10	4.10	8.93	8.80	14.60	14.20	15.60	15.50	20.30	20.30
5	3.97	4.04	7.89	8.12	13.73	13.92	15.54	15.78	20.53	20.88

表 B.12(续)

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
6	3.75	4.03	8.76	9.24	13.90	14.06	16.42	16.58	18.56	16.58
7	3.70	3.80	8.00	8.30	14.10	14.20	14.90	16.00	19.70	20.50
8	3.91	3.90	8.04	8.07	14.84	14.84	15.41	15.22	21.10	20.78
9	4.02	4.07	8.44	8.17	14.24	14.10	15.14	15.44	20.71	21.66

B.3.3 单元平均值

这些值按(7.2.9)图 2 中 B 表的格式列于表 B.13 中,单位为质量百分数。

表 B.13 木馏油热滴定的单元平均值

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	4.415	9.340	17.150**	19.230**	24.140*
2	4.130	8.375	14.460	16.140	20.155
3	3.700	7.500	13.600	14.800	19.500
4	4.100	8.865	14.400	15.550	20.300
5	4.005	8.005	13.825	15.660	20.705
6	3.890	9.000	13.980	16.500	17.570
7	3.750	8.150	14.150	15.450	20.100
8	3.905	8.055	14.840	15.315	20.940
9	4.045	8.305	14.170	15.290	21.185

* 看作歧离值。

** 看作统计离群值。

B.3.4 单元内绝对差

这些值记为 w_{ij} 按(7.2.10)图 2 中 C 表的格式列于表 B.14 中,单位为质量百分数。

表 B.14 木馏油热滴定的单元极差

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	0.05	0.00	0.50	0.00	0.28
2	0.20	0.09	0.08	0.16	0.49
3	0.00	0.20	0.00	0.60	0.40
4	0.00	0.13	0.40	0.10	0.00
5	0.07	0.23	0.19	0.24	0.35
6	0.28	0.48	0.16	0.16	1.98*
7	0.10	0.30	0.10	1.10*	0.80
8	0.01	0.03	0.00	0.19	0.32
9	0.05	0.27	0.14	0.30	0.95

* 看作歧离值。

B.3.5 一致性和离群性的检查

在图 B.7 和图 B.8 中给出了计算得到的曼德尔 h 和 k 一致统计量(参见 7.3.1)的值,水平线表示与 8.3 中的曼德尔临界值相对应的临界线。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

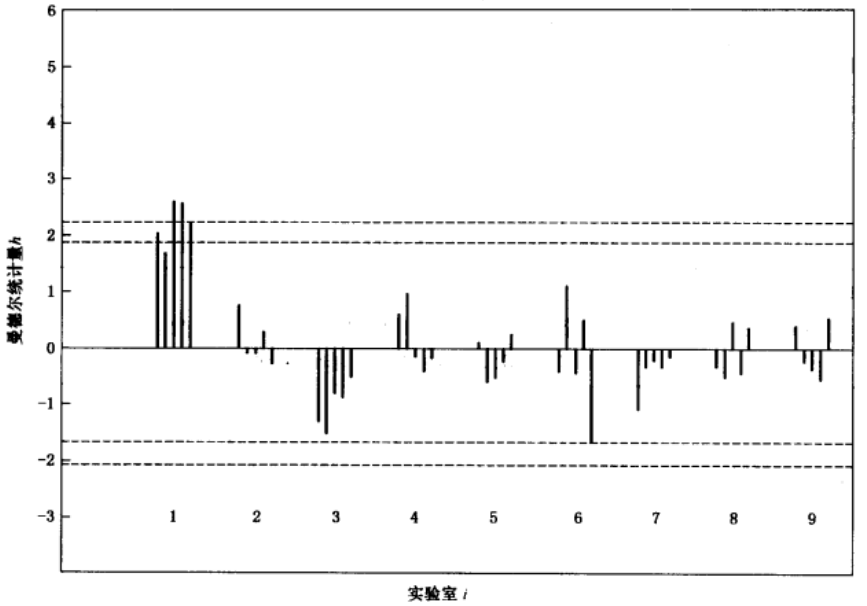


图 B.7　木馏油滴定:按实验室进行分组的实验室间一致性曼德尔统计量 h

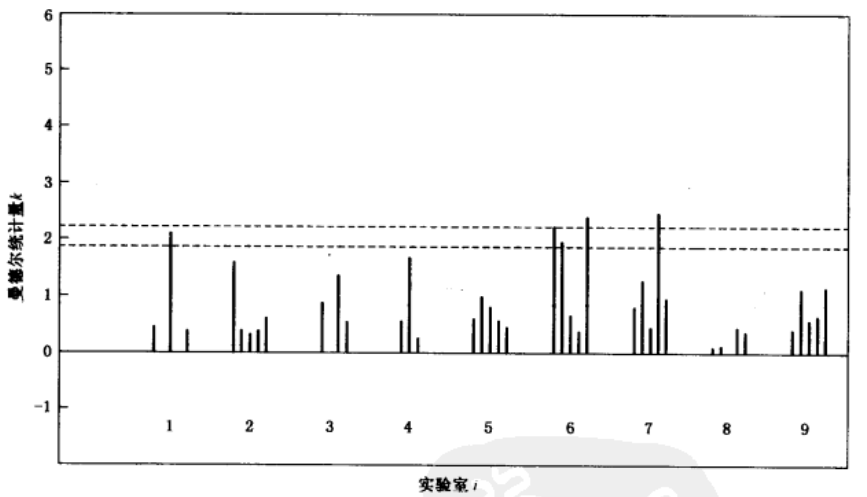


图 B.8　木馏油滴定:按实验室进行分组的实验室间一致性曼德尔统计量 k

h 图(图 B.7)清晰地表示出实验室 1 在各水平下的试验结果要比其他实验室相应水平的试验结果高。这样的结果要求管理此项实验室间研究的委员会给予关注。如果对这些测试结果找不到合理的解释,那么委员会成员应依据其他的或非统计的考虑进行判断,来决定在计算精密度值时是保留还是剔除该实验室。

k 图(图 B.8)显示了在实验室 6 和 7 中的两次重复测试结果之间有相当大的变异。然而,这些测试结果似乎还没有严重到要求采取特别行动的程度,只是要求找出可能的解释,对这些试验结果采取必要的补救措施。

应用柯克伦检验得到下面结果。

在水平 4，根据绝对差 1.10，检验统计量值为 $1.10^2/1.814\ 9=0.667$。

在水平 6，根据绝对差 1.98，检验统计量值为 $1.98^2/6.166\ 3=0.636$。

对于 $p=9$，柯克伦检验的临界值在显著水平为 5%时是 0.638，1%时是 0.754。

在水平 4 时，1.10 显然是一个歧离值；水平 5 下的 1.98 也很接近 5%的临界值，所以有可能也是一个歧离值。由于这两个值与所有其他值相差甚大，并且它们也使得用在柯克伦检验统计量中的分母增大，所以它们都被看作是歧离值而标以“*”号。然而到目前为止，还没有足够的证据拒绝这两个值，尽管曼德尔 k 图(图 B.8)也对这两个值提出了质疑。

将格拉布斯检验应用于单元平均值，给出表 B.15 的结果。

表 B.15 对单元平均值的格拉布斯检验

水 平	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
1	1.36	1.95	0.502	0.356	格拉布斯检验统计量
2	1.57	1.64	0.540	0.395	
3	0.86	2.50	—	—	
4	0.91	2.47	—	—	
5	1.70	2.10	0.501	0.318	
歧离值	2.215	2.215	0.149 2	0.149 2	格拉布斯检验临界值
离群值	2.387	2.387	0.085 1	0.085 1	

对水平 3 和 4，因为一个观测值的格拉布斯检验表明有离群值，所以就不需要做两个观测值的格拉布斯检验(参见 7.3.4)。

实验室 1 对水平 3 和 4 的单元平均值值是离群值，该实验室在水平 5 时单元平均值值也很大，这在曼德尔 h 图中也可以明显的看出(图 B.7)。

进一步的调查得知，实验室 6 在水平 5 至少有一个样本误用了水平 4 的样本。由于该单元的绝对差也值得怀疑，因此决定剔除这一对试验结果。由于剔除了实验室 6 的水平 5 的这对值，实验室 1 水平 5 的测试结果现在显得更加可疑。

因为这些测试结果，也因为不能肯定测量的是什么样的物料，所以决定拒绝这对来自于实验室 6 水平 5 的测试结果，同时也拒绝来自于离群实验室 1 的所有结果。将这些测试结果排除以后，把 8 个实验室水平 4 的柯克伦检验统计量与临界值(5%时是 0.680)进行比较，就不再认为是歧离值，予以保留。

B.3.6 $\hat{m}_j$，s_{rj} 和 s_{Rj} 的计算

$\hat{m}_j$，s_{rj} 和 s_{Rj} 的计算值在表 B.16 中给出，单位为质量百分数。计算使用 7.4.4 和 7.4.5 中的程序，这些值在计算过程中剔除了实验室 1 的测试结果以及实验室 6 水平 5 的一对测试结果。

表 B.16 木馏油热滴定的 $\hat{m}_j$，s_{rj} 和 s_{Rj} 计算值

水平 j	p_j	$\hat{m}_j$	s_{rj}	s_{Rj}
1	8	3.94	0.092	0.171
2	8	8.28	0.179	0.498
3	8	14.18	0.127	0.400
4	8	15.59	0.337	0.579
5	7	20.41	0.393	0.637

B.3.7 精密度与 m 的关系

根据表 B.16，随着 m 值的加大显然标准差也在增加，所以可能建立它们之间的某种关系。熟悉测量方法的化学家也认为精密度很可能是依赖水平 m 的。

拟合函数关系的实际计算这里并没有给出，因为它已经在 7.5.9 中计算 s_r 时详细地进行了阐述。s_{rj} 和 s_{Rj} 与 $\hat{m}_j$ 的值画在图 B.9 中。

根据图 B.9，显然水平 3 的值非常分散，不能通过任何程序得到改进(参看 7.5.2)。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

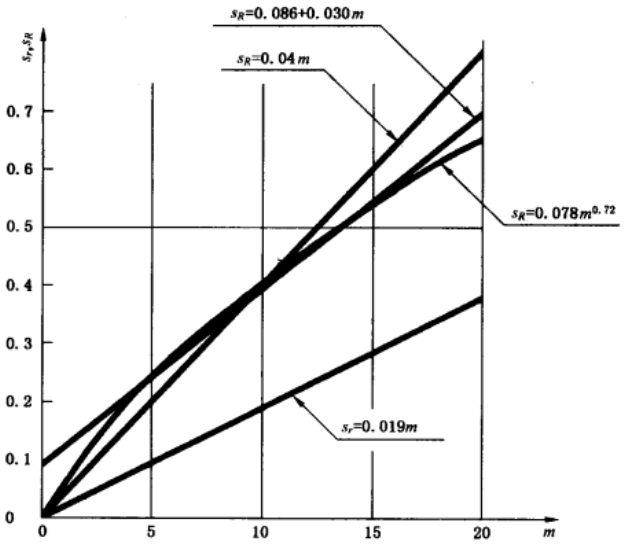


图 B.9　表 B.16 中数据的 s_{rj} 和 s_{Rj} 与 $\hat{m}_j$ 的图，表示 7.5 中数据拟合的关系

对于重复性而言，直线通过原点似乎是合适的。

对于再现性而言，所有的三条直线拟合的都很好。其中关系Ⅲ的拟合效果最好。熟悉木馏油标准测试方法的人员能在其中选择一种最适宜的关系式。

B.3.8　精密度的最终值

经过适当的舍入，精密度的最终值为

重复性标准差，$s_r=0.019m$

再现性标准差用以下关系式计算：

$$s_R = 0.086 + 0.030m$$

或

$$s_R = 0.078m^{0.72}$$

B.3.9　结论

在统计上没有什么理由偏好 B.3.8 中的 s_R 的两个等式中的任一个，应该由领导小组决定使用哪一个。

应该调查实验室 1 的离群试验结果的原因。

似乎这个精密度实验不令人非常满意。9 个实验室中有一个作为离群实验室被排除，另外一个测试了一个错误的样本。水平 3 的物料似乎也被选错，它几乎和水平 4 的结果完全相同而不是介于水平 2 和 4 之间。此外，水平 3 的物料似乎性质上稍稍有些不同，或许比其他物料质地更均匀。这个试验值得重复进行，只是对不同的水平需要更仔细地选择物料。

附 录 C
（资料性附录）
参 考 文 献

[1] ISO Guide 33:1989, *Use of certified reference materials.*

[2] ISO Guide 35:1989, *Certification of reference materials—General and statistical principles.*

[3] ASTM E691-87, *Standard practice for Conducting an interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method. American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, PA, USA.

[4] GRUBBS, F. E. and BECK, G. Extension of sample sizes and percentage points for significance test of outlying observations. *Technometrics*, 14, 1972, pp. 847-854.

[5] "Standard Methods for Testing Tar and its Products". 7th Ed. Standardisation of Tar Products Tests Committee, 1979.

[6] YOMKING, S. S. *Industrial and Engineering Chemistry* (Analytical edition), 14, 1942, pp. 141-145.

[7] GRUBBS, F. E. Procedures for detecting outlying observation in samples. *Technometrics*, 11, 1969, pp. 1-21.

[8] ISO 3534-2:1993, 统计学 词汇和符号 第2部分：统计质量控制
Statistics—Vocabulary and symbols—Part 2: Statistical quality control.

[9] ISO 3534-3:1985, 统计学 词汇和符号 第3部分：实验设计
Statistics—Vocabulary and symbols—Part 3: Design of experiments.

[10] ISO 5725-3:1994, 测量方法与结果的准确度（正确度与精确度） 第3部分：标准测量方法精密度的中间度量
Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method.

[11] ISO 5725-4:1994, 测量方法与结果的准确度（正确度与精确度） 第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法
Accuracy (trueness and precision) of measurement methods results—Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard and measurement method.

[12] ISO 5725-5:1998, 测量方法与结果的准确度（正确度与精确度） 第5部分：确定标准测量方法正确度的可替代方法
Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results-Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method.

[13] ISO 5725-6:1994, 测量方法与结果的准确度（正确度与精确度） 第6部分：准确度值的实际应用
Accuracy (trueness and precision) of measurement methods results-Part 6: Use in practice of accuracy values.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

为了按规格控制和检验石油产品质量，就要用标准的实验室方法来评价石油产品的性质。按给定的试验方法对一个规定的样品，经过两次或多次测定其同一性质，它的结果通常是不完全相同的。因此，必须以统计学为基础来估计一个方法的精密度，即在规定情况下获得的两次或多次结果之间的一致性程度所期望的客观量度。

本标准非等效采用国际标准 ISO 4259:1992《石油产品——试验方法精密度数据的确定和应用》的技术内容，对 GB/T 6683—86(91)《石油产品试验方法精密度的确定和应用》进行修订。

本标准与 GB/T 6683—86(91)的主要差异：

凡涉及精密度的应用部分，纳入 GB/T 17039—1997《利用试验数据确定产品质量与规格相符性的实用方法》，因此，本标准的名称改为《石油产品试验方法精密度数据确定法》；

在标准正文中增加有关名词术语一章；

GB/T 6683—86(91)中的方法 I 改为附录 E；

用霍金斯(Hawkins)法代替了 GB/T 6683—86(91)中采用的狄克逊(Dixon)法，检验再现性的一致性；

符号和检验标准完全采用 ISO 4259:1992(见附录 A)；

计算举例按 ISO 4259:1992 进行(见附录 B)；

数学类型和相应变换增加至五类。

本标准的附录 A、B、C、D 和 E 都是标准的附录。

本标准由中国石油化工总公司提出。

本标准由中国石油化工总公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位：中国石油化工总公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人：黎家秀、杨婷婷、杨天富。

本标准首次发布于 1986 年 8 月，1991 年复审确认。

中华人民共和国国家标准

石油产品试验方法精密度数据确定法

GB/T 6683—1997
neq ISO 4259:1992

代替 GB/T 6683—86(91)

Petroleum products—Determination of precision data in relation to methods of test

1 范围

1.1 本标准用于计算石油产品试验方法的精密度数据。

1.2 本标准包括有关统计学术语的定义，确定一个试验方法精密度所采用的实验室间的试验程序及用该程序所得结果计算和确定精密度的方法。

1.3 本标准所设计的试验程序仅适用于均相石油产品。

2 引用标准

下列标准包括的条文，通过引用而构成为本标准的一部分，除非在标准中另有明确规定，下述引用标准都应是现行有效标准。

GB/T 8170 数值修约规则

3 定义

本标准采用下列定义。

3.1 方差分析 analysis of variance

能将一个方法的全部方差分成若干组分因子的一种技术。

3.2 实验室间方差 between-laboratory variance

当对一个以上的实验室所得的结果进行比较时，其分散性通常要比单一实验室进行同样次数的试验所得结果要宽一些。不同实验室所得结果的平均值之间存在某些差异，这就引出实验室间的方差，这种方差是总方差的组分(操作者间的方差有相应的定义)。

当术语“实验室间”用于限制总体分散的代表性参数时，通常将其简化为“实验室”，例如“实验室方差”。

3.3 偏离 bias

真值(与试验方法相关联)(见 3.20)与可以得到的已知值(见 3.7)之差。

3.4 盲码 blind coding

对每个样品指定的不同编号。对任一样品均不给操作者另外的识别或信息。

3.5 自由度 degrees of freedom

用于计算方差的除数，独立结果数目减去 1。

注：此定义仅严格用于最简单的情况。完整的定义不在本标准范围内讨论。

3.6 测定 determination

按试验方法要求进行一系列操作，从而得到一个结果的过程。

3.7 已知值 known value

国家技术监督局 1997-10-14 批准　　1998-04-01 实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

制备试样时，已经知道的实际定量值。

注：已知值并不总是存在，例如闪点的经验试验值。

3.8 平均，算术平均，平均值 mean；arithmetic mean；average

一组结果的总和除以这组结果的个数。

3.9 均方 mean square

平方和除以自由度。

3.10 正态分布 normal distribution

连续随机变量 X（若 X 为任一实数）的概率分布，其概率密度 $f(x)$ 为：

$$f(x)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \qquad \cdots\cdots(1)$$

$$-\infty<x<+\infty$$

注：μ 是真值，σ 是正态分布的标准偏差（$\sigma>0$）。

3.11 操作者 operator

正常地、定期地进行一特定试验的人员。

3.12 界外值 outlier

某一结果的数值远离其他结果，以致不能认为是此组数值的一部分。

3.13 精密度 precision

对同一试验材料的相同性质所得的两个或多个结果之间的相符程度。试验偶然误差越小，方法的精密度越高。在本标准中，精密度是以试验方法的重复性和（或）再现性来规定的。

3.14 偶然误差 random error

尽管最严格地控制了整个试验中的可变量，但仍会遇到的意外偏差。

3.15 重复性 repeatability

a）定性 qualitatively

在相同的试验条件下（同一操作者、同一仪器、同一实验室），在短时间间隔，按同一方法对同一试验材料进行正确和正常操作所得独立结果之间的接近程度。

能与结果相联系的总体分散的代表性参数是受“重复性”术语限制的，例如重复性标准偏差、重复性方差。重复性系指结果的偶然误差的最小变化情况，因此得到重复性结果的时间周期应足够的短，以排除诸如环境及各种校正因时间而引起的错误。

b）定量 quantitatively

其值等于或小于上述条件下所得的两个单一试验结果的绝对差的置信水平为 95%。

3.16 再现性 reproducibility

a）定性 qualitatively

在不同试验条件下（不同操作者、不同仪器、不同实验室）按同一方法对同一试验材料进行正确和正常操作所得单独的试验结果之间的接近程度。

能与结果相联系的总体分散的代表性参数是受“再现性”术语限制的，例如再现性标准偏差、再现性方差。

b）定量 quantitatively

其值等于或小于在不同实验室的操作者使用标准试验方法对同样试验材料所得的两个单一试验结果的绝对差的置信水平为 95%。

3.17 结果 result

按照试验方法的完整操作步骤进行操作所得到的测定数值。根据试验方法的不同要求，它可以由一次或几次测定得到（全部结果均按 GB/T 8170 的规定修约）。

3.18 标准偏差 standard deviation

围绕平均值的一组结果分散程度的量值，等于方差的平方根正值，计算采用均方的平方根，取其正值。

3.19 平方和 sum of squares

一组结果与其平均值之差的平方之和。

3.20 真值 true value

在实际应用中，由 N（当 N 无穷大时）个实验室所得单个结果的平均值。此真值是与所使用的特定试验方法相关联的。

注：与统计学给出的理想化的定义不同。

3.21 方差 variance

一个随机变量与其平均值的偏差的平方的均值，用均方计算。

4 统计试验设计

4.1 成立一个协作试验小组

小组成员：由负责单位和参加单位组成。

任务：负责单位提出试验方案、试验规程，选定实验室，收集、制备、发送样品，设计试验记录表格和报表，检查试验规程的执行，负责数据的汇总和处理，最后提出报告。参加单位按统计试验规程要求，可提供样品并发送负责单位；按要求进行试验，并根据统一表格提出试验结果，报送负责单位；固定人员参加研究方案的讨论、试验和协调会。

4.2 统一试验方法

明确统一的试验方法，并严格执行。操作者应具有较熟练的技术水平。为掌握方法，可使用统计试验以外的样品进行练习，符合要求后，才参加统计试验。

4.3 对实验室和样品的要求

参加的实验室要有足够的代表性，其个数与样品数目有关，至少不能少于五个。

样品要均匀，有代表性，应能代表各种类型的样品。不能少于五个样品，但当标准偏差随样品平均值变化较大时，至少要六个样品。

参加实验室和所需样品的适宜数目列于表 1。

表 1 实验室和样品数

参加实验室(L)	需要样品数(S)	参加实验室(L)	需要样品数(S)
5	9～19	11	5～8
6	7～15	12	5～8
7	6～14	13	5～7
8	6～12	14	5～7
9	5～10	15～19	5～6
10	5～9		
注：基本原则是实验室和样品相互作用的自由度以$(L-1)(S-1)=30～70$为宜。			

实验室和样品确定以后，按表 2 记录和编号。

表 2

实验室名称	编号	说明	样品名称	编号	说明
	1			1	
	2			2	
	3			3	
	⋮			⋮	
	⋮			⋮	

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

4.4 测试项目、试验日期、重复测定次数、测试说明等应作具体规定和说明。

4.5 试验结果的记录和报告

4.5.1 制作统一的原始记录表格，试验记录要求准确、清楚和完整。测定结果和数据计算中有效数字按GB/T 8170进行修约。

4.5.2 报告内容：收样日期，开始和完成试验日期，试验过程中所发生的问题和分析，原始记录和整理的试验结果均按表3一起报送负责单位。

表3 精密度统计试验结果报告

试验方法名称：

实验室编号：　　仪器型号：

试验时间：　　年　月　日至　年　月　日　仪器生产厂：

试验结果 / 测定次数 / 样品编号	一次	二次	说明

操作者：　　检验者：　　科室业务负责人：

实验室所在单位盖章

年　月　日

5 实验室间结果的一致性和界外值的检验

按附录A的符号，采用规定的方法，以附录B所列溴值数据进行实例运算。

假定所有结果，既可以是单一的正态分布，也可以是转化成的正态分布，其他情况，需进行另外的处理，这超出了本标准的范围。虽然本标准用手工计算是可以的，但也推荐使用电子计算机。

5.1 数据的变换

在许多试验方法中，精密度取决于试验结果的水平，因此所报告试验结果的偏差随样品变化。而本标准的分析方法要求不应有这种情况，这就需要通过数据的变换来改变此情况。

以计算实验室标准偏差 D_j 和重复标准偏差 d_j（见附录A中A4）作纵坐标，分别以样品平均值 m_j 作横坐标，用方格坐标纸绘图。如果所绘各点认为是大约平行于m轴的一条线，则不需要变换。如果所绘各点为非水平直线或构成曲线 $D=f_1(m)$ 和 $d=f_2(m)$，则必须进行变换。

$D=f_1(m)$ 和 $d=f_2(m)$ 的关系式一般不完全相等。然而本标准的统计方法需要对重复性和再现性两者使用相同的变换。为此合并这两个关系式为单一关系式 $D=f(m)$，其中 D 包括 d。典型的相关类型和相应变换见附录C。

用加权线性回归分析来估计 $D=f(m)$ 单一关系式为最佳，严格地说，应该使用迭代的加权回归，而在多数情况下，用不加权回归也可得到满意的近似值。一元回归分析的计算方法见附录D。

如果没有合适的变换类型，或无明显的函数关系，则将各水平的重复性 r 和再现性 R 的值作为相应水平的精密度值。这种情况就不能对所有样品的实验室偏差进行检验，也不能分别估算方差组分的相互作用。若不同样品的 d 或 D 差别很大，则可按不同范围求精密度；或用相对标准偏差求精密度（$r=2.8d$ 和 $R=2.8D$）。另外，可选择的数据处理方法见附录E。

实例

在附录 B 给出的例子中，表 4 列出八个样品的 m、D 和 d 的值，并修约到三位有效数字。相应的自由度列于括号内。

表 4

样品号	3	8	1	4	5	6	2	7
m	0.756	1.22	2.15	3.64	10.9	48.2	65.4	114
D	0.0 669(14)	0.159(9)	0.729(8)	0.211(11)	0.291(9)	1.50(9)	2.22(9)	2.93(9)
d	0.0 500(9)	0.0 572(9)	0.127(9)	0.116(9)	0.0 943(9)	0.527(9)	0.818(9)	0.935(9)

由表 4 的数据看出，D 和 d 随 m 增加而增加，但增加的比率随 m 增加而减少。用双对数坐标纸绘制这些数据（即 $\log D$ 和 $\log d$ 对应 $\log m$ 作图），当连接各点时可看出是近似的两条直线（见附录 D 的图 D1）。在附录 B 给出的计算实例中，这两条直线的斜率相同，其值为 0.638，可取作 2/3。因此，对重复性和再现性两者都用相同的变换，即可表示为式(2)：

$$\int x^{-2/3}\mathrm{d}x = 3x^{1/3} \qquad \cdots\cdots(2)$$

忽略其常数，对计算实例的变换可简化为所报告的结果（溴值）的立方根。这样得出的变换数据列于附录 B 的表 B2，其中立方根值修约到小数点后三位。

5.2 界外值的检验

5.2.1 重复性的一致性

对全部样品在各实验室的重复结果，先计算重复两个结果之差，然后将最大差值的平方除以全部差值的平方和，即按式(3)计算比值 C：

$$C = \frac{e_{\max}^2}{\sum_{i=1}^{L}\sum_{j=1}^{S} e_{ij}^2} \qquad \cdots\cdots(3)$$

将计算的 C 值与附录 B 的表 B3 的 1%显著水平的科克伦(Cochran)规则的相应值比较。如果 C 值大于表 B3 给出的相应值，则舍弃最大差值的这一对结果，将 n 减 1，重复这一过程，直到没有舍弃值为止。但这种舍弃数据对不得超过 10%。

实例

在附录 B 给出的例子，经变换后的重复结果之差，以第三位小数为最小整数列于表 5。

表 5

实验室	样品							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	42	21	7	13	7	10	8	0
B	23	12	12	0	7	9	3	0
C	0	6	0	0	7	8	4	0
D	14	6	0	13	0	8	9	32
E	65	4	0	0	14	5	7	28
F	23	20	34	29	20	30	43	0
G	62	4	78	0	0	16	18	56
H	44	20	29	44	0	27	4	32
J	0	59	0	40	0	30	26	0

这里最大差值是 G 实验室的 3 号样品为 0.078，所有差值的平方和是：

$$0.042^2 + 0.021^2 + \cdots\cdots + 0.026^2 + 0^2 = 0.0\,439$$

按式(3)计算 C 值为

$$C = 0.078^2/0.0\,439 = 0.138$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 5 的 $n=72$，$\nu=2-1=1$。查表 B3，$n=70$ 的临界值为 0.1 903，$n=80$ 的临界值为 0.1 709，故这个比值小于临界值，所以最大差值 0.078 不是界外值。

5.2.2 再现性的一致性

对某个实验室的某一样品是否存在界外值；对某个实验室所有的样品是否存在界外值，这两种情况，都用霍金斯(Hawkins)法检验。

每个样品在所有实验室的总平均值与该样品在各实验室的平均值构成偏差，用霍金斯(Hawkins)法检验样品内单元平均值，先检查最大绝对偏差 $|m_k - a_{ik}/n_{ik}|$ 与所确定的平方和的平方根之比，其检验比值 B_1^* 按式(4)计算：

$$B_1^* = \frac{|m_k - a_{ik}/n_{ik}|}{\sqrt{SS}} \qquad \cdots\cdots(4)$$

用霍金斯(Hawkins)法检验某个实验室所有样品的平均值，先检查所有平均值(m)与实验室平均值(h_i/n_i)之最大差，其检验比值 B_2^* 按式(5)计算：

$$B_2^* = \frac{|m - h_i/n_i|}{\sqrt{SS}} \qquad \cdots\cdots(5)$$

将 B_1^* 或 B_2^* 与附录 B 的表 B4 相应的 1%显著水平的临界值比较。表 B4 中 n 是有关样品的实验室数，或所有实验室平均值的个数；对某个实验室的某一样品的情况，其自由度 ν 是指除被检验样品之外的其他样品的自由度，对某个实验室所有样品的情况，其自由度 ν 就是 0。若 B_1^* 或 B_2^* 值大于临界值，则舍去某一样品在某一实验室的平均值，或者该实验室所得全部结果。重复这过程，但舍去结果不得超过 10%。

实例

计算整个数组中各自样品平均值与其单元平均值的偏差，然后对每个样品计算其偏差的平方和，以第三位小数为最小整数列于表 6。

表 6

实验室	样品							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	20	8	14	15	10	48	6	3
B	75	7	20	9	10	47	6	3
C	64	35	3	20	30	4	22	25
D	314	33	18	42	7	39	80	50
E	32	32	30	9	7	18	18	39
F	75	97	31	20	30	8	74	53
G	10	34	32	20	20	61	9	62
H	42	13	4	42	13	21	8	50
J	1	28	22	29	14	8	10	53
平方和	117	15	4	6	3	11	13	17

检查表 6 有一个最大偏差，它存在于 1 号样品的 D 实验室。按式(4)计算：

$$B_1^* = \frac{0.314}{\sqrt{0.117 + 0.015 + \cdots\cdots + 0.017}} = 0.7\ 281$$

在 1 号样品中相应的 $n=9$，其他样品的自由度 $\nu=56$，由附录 B 的表 B4 查到对应的临界值为 0.3 729，此检验比值大于临界值(0.7 281>0.3 729)，故舍弃 1 号样品中 D 实验室的结果，舍弃后，将 1 号样品再计算平均值、偏差和平方和，并重复此过程。此时检验最大偏差是 2 号样品的 F 实验室的值。按式(4)计算：

$$B_1^* = \frac{0.097}{\sqrt{0.006 + 0.015 + \cdots\cdots + 0.017}} = 0.3\ 542$$

在 2 号样品中相应的 $n=9$，其他样品的自由度 $\nu=55$，由附录 B 的表 B4 查到对应的临界值为 0.3 756。此检验比值小于临界值(0.3 542<0.3 756)，不再存在舍弃值。

5.3 舍弃由一个样品得到的全部数据

对检查任一界外样品，先计算实验室标准偏差和重复标准偏差。如果结果进行了变换或者已作过舍弃，则应计算新的标准偏差。如果发现任一样品的标准偏差过大，则应舍弃那个样品的所有结果。

当标准偏差是基于相同的自由度时，可使用在 1%显著水平的科克伦(Cochran)检验规则，见附录 B 的表 B3，当标准偏差是基于不同自由度时，用方差比检验，见附录 B 的表 B6。

实例

由 1 号样品的 D 实验室舍弃一对结果之后，变换结果的标准偏差按其平均值列于表 7，并修约到三位有效数字，相应的自由度放在括号内。

表 7

样品号	3	8	1	4	5	6	2	7
样品平均值	0.9 100	1.066	1.240	1.538	2.217	3.639	4.028	4.851
实验室标准偏差	0.0 278(14)	0.0 473(9)	0.0 354(13)	0.0 297(11)	0.0 197(9)	0.0 378(9)	0.0 450(9)	0.0 416(9)
重复标准偏差	0.0 214(9)	0.0 182(9)	0.0 281(8)	0.0 164(9)	0.0 063(9)	0.0 132(9)	0.0 166(9)	0.0 130(9)

对表 7 结果检查，没有界外样品，并显示其标准偏差不随样品平均值而变化，这达到变换结果的目的。

表 8 数据，可以说明一个样品的舍弃情况。

表 8

样品号	90	89	93	92	91	94	95	96
样品平均值	96.1	99.8	119.3	125.4	126.0	139.1	139.4	159.5
实验室标准偏差	5.10(8)	4.20(9)	15.26(8)	4.40(11)	4.09(10)	4.87(8)	4.74(9)	3.85(8)
重复标准偏差	1.13(8)	0.99(8)	2.97(8)	0.91(8)	0.73(8)	1.32(8)	1.12(8)	1.36(8)

由表 8 可见，93 号样品的实验室标准偏差 15.26 远大于其他值。由于所有样品的实验室自由度不相同，因此采用方差比检验。除 93 号样品之外的所有样品的合并方差是各标准偏差的平方和的总和除以总的自由度，即：

$$\frac{(8\times 5.10^2+9\times 4.20^2+\cdots\cdots+8\times 3.85^2)}{(8+9+\cdots\cdots+8)}=19.96$$

它的方差比值是

$15.26^2/19.96=11.66$

按相应显著水平为 $0.01/S=0.01/8=0.00\ 125$，其自由度分别为 8 和 63 时，查附录 B 的表 B6.3 的临界值近似 4，这小于 11.66，因此 93 号样品的所有结果应舍弃。

对 93 号样品的重复标准偏差 2.97 也相应的较大。对重复标准偏差，每个样品的自由度都是相同的，因此，采用科克伦(Cochran)法检验。计算 93 号样品的重复标准偏差的平方与所有的重复标准偏差

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

的平方和之比，即：

$$2.97^2/(1.13^2 + 0.99^2 + \cdots\cdots + 1.36^2) = 0.510$$

由相应 $n=8$ 和 $\nu=8$ 查附录 B 的表 B3 得到临界值为 0.352，0.510>0.352，进一步确认 93 号样品的所有结果应舍弃。

5.4 失缺或舍弃值的估算

5.4.1 重复两次测定的结果，如果已失去一个，则此结果应认为同已有的一个结果相等。

重复两次测定的结果都失去或舍弃时，当只估计两个结果之和（a_{ij}）时，可用式(6)计算：

$$a_{ij} = \frac{1}{(L-1)(S'-1)}(LL_1 + S'S_1 - T_1) \qquad \cdots\cdots(6)$$

式中：S' ——S 减去已舍弃的样品数；

L_1 ——第 i 实验室所余下各对结果的总和；

S_1 ——第 j 样品余下各对结果的总和；

T_1 ——除 a_{ij} 之外所有各对结果的总和。

实例

1 号样品 D 实验室的两个结果已舍弃，因此必须估计 a_{41} 。

D 实验室余下的各对结果总和为 36.354；

1 号样品余下的各对结果总和为 19.845；

除 a_{41} 之外所有各对结果总和为 348.358；

而 $S'=8$，$L=9$，按式(6)给出：

$$a_{ij} = \frac{1}{(9-1)(8-1)}[(9\times 36.354) + (8\times 19.845) - 348.358]$$

$$= \frac{137.588}{56} = 2.457$$

5.5 界外实验室的检验

这一步又采用霍金斯(Hawkins)法检验。先计算所有样品的实验室平均值，并包括对估计值的结果。如果有一个实验室的所有样品被舍弃，则对其估计值要重新计算。然后计算所有实验室的平均偏差，并给出平方和，最后计算 B_2^* ，并与有关统计表进行比较和检验。

实例

对附录 B 的表 B2 计算各实验室平均值和总平均值列于表 9。

表 9

实验室	A	B	C	D	E	F	G	H	J	总平均
平均值	2.437	2.439	2.424	2.426*	2.444	2.458	2.410	2.428	2.462	2.436
* 包括估计值。										

各实验室平均值与总平均值的偏差（以第三位小数为最小整数），及其平方和列于表 10。

表 10

实验室	A	B	C	D	E	F	G	H	J	SS
偏差	1	3	12	10	8	22	26	8	26	2.22

对表 10 的数据采用霍金斯(Hawkins)法检验，其比值 B_2^* 按式(5)计算：

$$B_2^* = 0.026/\sqrt{0.00\ 222} = 0.5\ 518$$

与附录 B 的表 B4 中 $n=9$，$\nu=0$ 时的临界值(0.8 439)比较，此 0.5 518<0.8 439，故不存在界外实验室。

6 方差分析和精密度估算

6.1 方差分析

6.1.1 如果有估计值，则将它放入相应位置，以进行近似的方差分析，分别计算下列各数值：

平均值修正：

$$M = T^2/2L'S' \qquad \cdots\cdots(7)$$

式中：T ——包括估计值的全部结果的总和；

L' ——原实验室个数减去所舍弃的实验室个数。

样品平方和：

$$\left[\sum_{j=1}^{S'}(g_j^2/2L')\right] - M \qquad \cdots\cdots(8)$$

实验室平方和：

$$\left[\sum_{i=1}^{L'}(h_i^2/2S')\right] - M \qquad \cdots\cdots(9)$$

各对数据平方和：

$$\frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{L'}\sum_{j=1}^{S'}a_{ij}^2\right) - M \qquad \cdots\cdots(10)$$

实验室乘以样品相互作用平方和(I)，按式(11)计算：

$$I = (\text{各对数据平方和}) - (\text{实验室平方和}) - (\text{样品平方和}) \qquad \cdots\cdots(11)$$

重复两次结果之差的平方和(E，不包括估计值)：

$$E = \frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{L'}\sum_{j=1}^{S'}e_{ij}^2\right) \qquad \cdots\cdots(12)$$

上述近似方差分析是为了使实验室乘以样品相互作用的平方和(I)减至最小。如果不存在估计值，则上述方差分析是精确的，下述的 6.1.2 可省去。

实例

将估计值 2.457 放入相应位置，按式(7)～(12)分别计算：

平均值修正：$M = 350.815^2/(2\times8\times9) = 854.660\ 5$

样品平方和：$\dfrac{22.302^2+72.512^2+\cdots\cdots+19.192^2}{18} - 854.660\ 5$

$= 293.540\ 9$

实验室平方和：$\dfrac{38.992^2+39.020^2+\cdots\cdots+39.387^2}{16} - 854.660\ 5$

$= 0.035\ 6$

各对数据平方和：

$\dfrac{1}{2}(2.520^2+8.041^2+\cdots\cdots+2.238^2) - 854.660\ 5 = 293.690\ 8$

重复平方和：$\dfrac{1}{2}(0.042^2+0.021^2+\cdots\cdots+0^2) = 0.021\ 9$

于是得到表 11：

表 11

方差来源	平方和
样品	293.540 9
实验室	0.035 6
(实验室)×(样品)，即 I	0.114 3
各对数据	293.690 8
重复试验	0.021 9

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

6.1.2 组成精确方差的平方和

不考虑所有估计的各对数据，计算新的 g_j 值。

未修正的样品平方和：

$$\sum_{j=1}^{S'}(g_j^2/S_j) \qquad \cdots\cdots(13)$$

式中：$S_j=2$（L'—该样品失缺的数值对的数目）

未修正的各对数据的平方和：

$$\frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{L'}\sum_{j=1}^{S'}a_{ij}^2\right) \qquad \cdots\cdots(14)$$

实验室平方和：

$$\frac{1}{2}\left[\sum_{i=1}^{L'}\sum_{j=1}^{S'}a_{ij}^2\right]-\left[\sum_{j=1}^{S'}(g_j^2/S_j)\right]-I \qquad \cdots\cdots(15)$$

实例

未修正的样品平方和：$\frac{19.845^2}{16}+\frac{72.512^2}{18}+\cdots\cdots+\frac{19.192^2}{18}=1\ 145.183\ 4$

未修正的各对数据的平方和：$\frac{2.520^2}{2}+\frac{8.041^2}{2}+\cdots\cdots+\frac{2.238^2}{2}=1\ 145.332\ 9$

实验室平方和：1 145.332 9−1 145.183 4−0.114 3=0.035 2

6.1.3 自由度

实验室的自由度是$(L'-1)$。实验室乘以样品相互作用的自由度，对于完整的数据是$(L'-1)(S'-1)$，每估计一对数据则要减 1。重复的自由度是$(L'S')$，对于其中一个或两个值为估计值的每对数据则要减 1。

实例

本例子有八个样品和九个实验室，因整个实验室或样品没有舍弃，因此 $S'=8$，$L'=9$。

实验室的自由度为 $L-1=8$。

如果不存在估计值，则实验室乘以样品相互作用的自由度为(9−1)(8−1)=56，但有一对是估计的，因而实验室乘以样品相互作用的自由度为 55，其重复的自由度为(72−1)=71。

6.1.4 均方和方差分析

各种情况的均方是平方和除以自由度。这样可以得到表 12 所示的方差分析。

表 12

方差来源	自由度	平方和	均方
实验室	$L'-1$	实验室平方和	M_L
（实验室）×（样品）	$(L'-1)(S'-1)$−（估计的数值对的数目）	I	M_{LS}
重复试验	$L'S'$−（其中一个或两个值为估计值的数值对的数目）	E	M_r

实例

方差分析列于表 13。

表 13

方差来源	自由度	平方和	均方
实验室	8	0.035 2	0.004 400
（实验室）×（样品）	55	0.114 3	0.002 078
重复试验	71	0.021 9	0.000 308

此比值 $M_L/M_{LS}=0.004\ 400/0.002\ 078=2.117$。这值大于附录 B 的表 B6.1 中 5% 显著水平下的 F 临界值 2.105〔按式(B6.1)计算的〕，故实验室之间存在偏差。

6.2 均方的数学期望和精密度的估算

6.2.1 无估计值的均方的数学期望

实验室：$\sigma_0^2+2\sigma_1^2+2S'\sigma_2^2$

（实验室）×（样品）：$\sigma_0^2+2\sigma_1^2$

重复试验：σ_0^2

式中：σ_1^2——实验室和样品之间相互作用的方差组分；

σ_2^2——不同实验室之间的方差组分。

6.2.2 有估计值的均方的数学期望

有估计值时，要改变均方所表示的 σ_1^2 和 σ_2^2 的系数。这样均方的数学期望是：

实验室：$\sigma_0^2+\alpha\sigma_1^2+\beta\sigma_2^2$

（实验室）×（样品）：$\sigma_0^2+\gamma\sigma_1^2$

重复试验：σ_0^2

其中：

$$\alpha=\sum_{i=1}^{L'}\left(\sum_{j=1}^{S'}n_{ij}^2\right)\left(\frac{1}{N_i}-\frac{1}{N'}\right)/(L'-1) \quad \cdots\cdots (16)$$

$$\beta=\left(N'-\frac{1}{N'}\sum_{i=1}^{L'}N_i^2\right)/(L'-1) \quad \cdots\cdots (17)$$

$$\gamma=\left(N'-\frac{1}{N'}\sum_{i=1}^{L'}\sum_{j=1}^{S'}n_{ij}^2\right)/(K-1) \quad \cdots\cdots (18)$$

式中：n_{ij}——第 i 实验室对第 j 样品的结果数；

N_i——第 i 实验室结果数；

N'——实际结果总数减去舍弃结果数；

K——包括至少一个结果的 $L\times S$ 单元数。

如果不存在仅含单一估计结果的单元，则

$\alpha=\gamma=2$

注：本条是根据假定样品和实验室都是“偶然因素”而订的。

实例

本例有八个样品、九个实验室，则

$$\alpha=\left[7\times 2^2\left(\frac{1}{14}-\frac{1}{142}\right)+8\times 8\times 2^2\left(\frac{1}{16}-\frac{1}{142}\right)\right]/8=2$$

$$\beta=\left[142-\frac{(8\times 16^2+14)^2}{142}\right]/8=15.78$$

$$\gamma=\left[142-\frac{(71\times 2^2)}{142}\right]/70=2$$

6.2.3 精密度估算

6.2.3.1 重复性

重复性方差是重复均方的两倍。重复性估算是重复性标准偏差与对应于双边 95% 置信水平下适当自由度的“t 值”（见附录 B 表 B5）的乘积。将此估算值修约到用于表示结果的最接近单位，作为重复性的结果。如果使用过变换 $y=f(x)$，则

$$r(x)\approx\left|\frac{dx}{dy}\right|r(y) \quad \cdots\cdots (19)$$

式中 $r(x)$、$r(y)$ 是对应重复性函数（见附录 C 表 C1）。类似关系也适用于再现性函数 $R(x)$、$R(y)$。

实例

重复性方差为 $2\sigma_0^2=0.000\ 616$

y 的重复性为 $t_{71}\sqrt{0.000\ 616}=0.049\ 5$

x 的重复性为 $3x^{2/3}\times 0.049\ 5=0.148x^{2/3}$

6.2.3.2 再现性

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

再现性方差为 $2(\sigma_0^2+\sigma_1^2+\sigma_2^2)$，并可用式(20)来计算。

再现性方差为

$$\frac{2}{\beta}M_L+\frac{2}{\gamma\beta}(\beta-\alpha)M_{LS}+\frac{2}{\gamma\beta}(\alpha-\beta-\gamma+\gamma\beta)M_r \qquad \cdots\cdots(20)$$

式中符号同 6.1.4 和 6.2.2

再现性估算是再现性标准偏差与对应于双边 95%置信水平下适当自由度的"t 值"(见附录 B 表 B5)的乘积。再现性方差的自由度的近似值 ν 按式(21)计算：

$$\nu=\frac{(\text{再现性方差})^2}{\dfrac{r_1^2}{L'-1}+\dfrac{r_2^2}{\nu_{LS}}+\dfrac{r_3^2}{\nu_r}} \qquad \cdots\cdots(21)$$

式中：r_1、r_2 和 r_3——式(20)中的三个连续的项；

ν_{LS}——实验室乘以样品的自由度；

ν_r——重复试验的自由度。

将此估算值修约到用于表示结果的最接近单位，作为再现性结果。

实例

再现性方差为

$$\frac{2}{15.78}\times 0.004\ 40+\frac{13.78}{15.78}\times 0.002\ 078+0.000\ 308$$

$$=0.000\ 558+0.001\ 815+0.000\ 308$$

$$=0.002\ 681$$

$\nu=7\ 188/(39+60+1)=72$(修约到整数)

y 的再现性为 $t_{72}\sqrt{0.002\ 681}=0.103\ 4$

x 的再现性为 $3x^{2/3}\times 0.103\ 4=0.310x^{2/3}$

6.3 一个试验方法的精密度条款

当一个试验方法的精密度已确定，按照本标准提出的方法，它包含如下内容：

范围	重复性(r)	再现性(R)
····	·····	·····
····	·····	·····

此精密度值是使用 GB/T 6683 提出的定义和方法得到的。

附 录 A
（标准的附录）
符号和检验标准

A1 本标准使用下列符号：

S：样品数；
L：实验室数；
i：实验室号码的下标；
j：样品号码的下标；
x：单一的试验结果；
a：重复两个结果的和；
e：重复两个结果的差；
ν：自由度。

A2 每个 L 实验室对 S 样品的重复两个结果和其相应的平均值 m_j 的排列方法。

表 A1

实验室	样品			
	1	2	j	S
1	x_{111}	x_{121}	x_{1j1}	x_{1S1}
	x_{112}	x_{122}	x_{1j2}	x_{1S2}
2	x_{211}	x_{221}	x_{2j1}	x_{2S1}
	x_{212}	x_{222}	x_{2j2}	x_{2S2}
i	x_{i11}	x_{i21}	x_{ij1}	x_{iS1}
	x_{i12}	x_{i22}	x_{ij2}	x_{iS2}
L	x_{L11}	x_{L21}	x_{Lj1}	x_{LS1}
	x_{L12}	x_{L22}	x_{Lj2}	x_{LS2}
总计	g_1	g_2	g_j	g_S
平均值	m_1	m_2	m_j	m_S

注：如果报告的结果需要变换为 $y=F(x)$，则应该用对应符号 y_{ij1} 和 y_{ij2} 来代替 x_{ij1} 和 x_{ij2}。

A3 实验室总计 h_i 和样品总计 g_j 的重复两个结果的和的排列方法。

表 A2

实验室	样品				
	1	2	j	S	总计
1	a_{11}	a_{12}	a_{1j}	a_{1S}	h_1
2	a_{21}	a_{22}	a_{2j}	a_{2S}	h_2
i	a_{i1}	a_{i2}	a_{ij}	a_{iS}	h_i
L	a_{L1}	a_{L2}	a_{Lj}	a_{LS}	h_L
总计	g_1	g_2	g_j	g_S	T

$a_{ij}=x_{ij1}+x_{ij2}$

$e_{ij}=x_{ij1}-x_{ij2}$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$g_j=\sum_{i=1}^{L}a_{ij} \qquad h_i=\sum_{j=1}^{S}a_{ij}$$

$$m_j=g_j/2L \qquad T=\sum_{i=1}^{L}h_i=\sum_{j=1}^{S}g_j$$

如果在完整的一组数据中失缺结果，则计算 m_j 表达式中的除数就要相应地减小。

A4 平方和及方差

样品 j 的重复方差 d_j^2 按式(A1)计算：

$$d_j^2=\frac{\sum_{i=1}^{L}e_{ij}^2}{2L} \qquad \cdots\cdots(A1)$$

如果实验室或样品的一对结果中的一个或两个结果失缺，则在分子中相应项亦将失缺，而因子 L 要减去 1。

j 样品在单元间的方差 C_j^2，按式(A2)计算：

$$C_j^2=\left[\sum_{i=1}^{L}\frac{a_{ij}^2}{n_{ij}}-\frac{g_j^2}{S_j}\right]/(L-1) \qquad \cdots\cdots(A2)$$

j 样品的实验室方差 D_j^2，按式(A3)计算：

$$D_j^2=\frac{1}{K_j}[C_j^2+(K_j-1)d_j^2] \qquad \cdots\cdots(A3)$$

$$K_j=(S_j^2-\sum_{i=1}^{L}n_{ij}^2)/[S_j(L-1)]$$

式中：n_{ij}——由 i 实验室对 j 样品测得结果的个数；

S_j——j 样品所得结果的总数；

L——j 样品包括至少一个结果的单元数。

或 $n_i=2$ 时

$$D_j^2=\frac{\sum_{i=1}^{L}(\frac{a_i}{2})^2-[\sum_{i=1}^{L}(\frac{a_i}{2})]^2/L}{L-1}+\frac{d_j^2}{2} \qquad \cdots\cdots(A4)$$

j 样品的实验室自由度 ν_j，由式(A5)给出近似值(修约至整数)：

$$\nu_j=\frac{[K_jD_j^2]^2}{\frac{[C_j^2]^2}{L-1}+\frac{[(K_j-1)d_j^2]^2}{L}} \qquad \cdots\cdots(A5)$$

如果实验室或样品的一对结果中的一个或两个结果失去，则因子 L 减去 1。如果实验室或样品一对结果的两个结果都失去，则因子 $(L-1)$ 减去 1。

A5 科克伦(Cochran)检验

重复性的一致性检验，用科克伦规则，按式(A6)计算 C 值：

$$C=\frac{SS_k}{\sum_{i=1}^{n}SS_i} \qquad \cdots\cdots(A6)$$

当重复试验结果个数 $n=2$ 时

$$C=\frac{e_{max}^2}{\sum_{i=1}^{L}\sum_{j=1}^{S}e_{ij}^2} \qquad \cdots\cdots(A7)$$

也可用均方(方差估计)代替平方和(SS_i)值，其检验比值是相同的。如果计算的 C 值大于表 B3 给

出的临界值，则在99%置信水平下，该组数据相互作用平方和中最大平方和 SS_k 显著大于其他平方和。

A6 霍金斯(Hawkins)检验

检验一组数据的极端值是否是界外值，将其与这组数据平均值的偏差同这些数据所有偏差的平方和的平方根相比较，计算其比值。通过将独立平方和引入计算可提供变化的其他信息。这些是基于自由度 ν，并且是与所考察的这组数据具有相同的总体方差。表A3表示对单个样品运用霍金斯(Hawkins)检验需要的这些值。

表A3

	样品			
	1	2	j	S
单元数	n_1	n_2	n_j	n_S
样品平均值	m_1	m_2	m_j	m_S
平方和	SS_1	SS_2	SS_j	SS_S

注：n_j 是 j 样品包括至少一个结果的单元数；

m_j 是 j 样品的平均值；

SS_j 是样品平均值 m_j 与单元平均值(a_{ij}/n_{ij})偏差的平方和，$SS_j=(L-1)C_j^2$(见附录A4)；$(L-1)$是单元间自由度，在 j 样品不含结果时，它应是每个单元减去1。

A6.1 本检验步骤如下：

a) 确认 k 样品、单元平均值 a_{ik}/n_{ik} 和最大绝对偏差 $|m_k-a_{ik}/n_{ik}|$。

b) 计算偏差平方总和：

$$SS=\sum_{j=1}^{S}SS_j \qquad \cdots\cdots(A8)$$

c) 计算检验比值 B_1^*：

$$B_1^*=\frac{|m_k-a_{ik}/n_{ik}|}{\sqrt{SS}} \qquad \cdots\cdots(A9)$$

d) 对 $n=n_k$ 和其他样品的自由度 ν，查表B4得到的临界值与 B_1^* 比较，其中

$$\nu=\sum_{j=1}^{S}(n_j-1),\ j\neq k \qquad \cdots\cdots(A10)$$

e) 如果 B_1^* 大于临界值，则舍弃所考察单元(k 样品、i 实验室)的结果，再相应修应正 n_k、m_k 和 SS_k 值，并从本步骤a)开始重复。

A6.2 当将检验运用到某个实验室中所有样品的平均值，表A3将简化为一列，包含：

n=实验室数$=L$；

m=所有平均值$=T/N$，其中 N 是数组中结果总数；

SS 是所有样品平均值与实验室平均值偏差的平方和，即

$$SS=\sum_{i=1}^{L}\left(\frac{h_i}{n_i}-m\right)^2 \qquad \cdots\cdots(A11)$$

式中：n_i——实验室结果数。

在这个检验步骤中，计算出所有平均值 m 与实验室平均值 h_i/n_i 之最大差，其相应的检验比值变为：

$$B_2^*=\frac{|m-h_i/n_i|}{\sqrt{SS}} \qquad \cdots\cdots(A12)$$

当自由度 $\nu=0$ 时，查表B4，与相应的临界值进行比较，如果这比值大于临界值，则舍弃此实验室。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

如果舍弃一个实验室，相应调整 n、m 和 SS 值，并重复进行检验。

A7 方差比检验(F 检验法)

基于自由度 ν_1 对应的方差估计 V_1，与基于自由度 ν_2 对应第二个方差估计 V_2 进行比较，其比值 F 按式(A13)计算：

$$F = \frac{V_1}{V_2} \qquad \cdots\cdots(A13)$$

如果这比值大于表 B6.1～B6.4 对应的临界值，其中 ν_1 对应于分子(较大方差估计)ν_2 对应于分母，而且在选择显著水平时，$V_1 > V_2$，此 V_1 对应的结果应舍弃。

附 录 B
(标准的附录)
溴值测定结果举例和统计表

B1 低沸点样品的溴值见表 B1。

表 B1

实验室	样品							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	1.9	64.5	0.80	3.7	11.0	46.1	114.8	1.2
	2.1	65.5	0.78	3.8	11.1	46.5	114.2	1.2
B	1.7	65.4	0.69	3.7	11.1	50.3	114.5	1.2
	1.8	66.0	0.72	3.7	11.0	49.9	114.3	1.2
C	1.8	63.5	0.76	3.5	10.4	48.5	112.4	1.3
	1.8	63.8	0.76	3.5	10.5	48.2	112.7	1.3
D	4.1	63.6	0.80	4.0	10.8	49.6	108.8	1.0
	4.0	63.9	0.80	3.9	10.8	49.9	108.2	1.1
E	2.1	63.9	0.83	3.7	10.9	47.4	115.6	1.3
	1.8	63.7	0.83	3.7	11.1	47.6	115.1	1.4
F	1.8	70.7	0.72	3.4	11.5	49.1	121.0	1.4
	1.7	69.7	0.64	3.6	11.2	47.9	117.9	1.4
G	1.9	63.8	0.77	3.5	10.6	46.1	114.1	1.1
	2.2	63.6	0.59	3.5	10.6	45.5	112.8	0.93
H	2.0	66.5	0.78	3.2	10.7	49.6	114.8	1.1
	1.8	65.5	0.71	3.5	10.7	48.5	114.5	1.0
J	2.1	68.2	0.81	4.0	11.1	49.1	115.7	1.4
	2.1	65.3	0.81	3.7	11.1	47.9	113.9	1.4

B2 低沸点样品溴值结果的立方根见表 B2。

表 B2

实验室	样品							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A	1.239	4.010	0.928	1.547	2.224	3.586	4.860	1.063
	1.281	4.031	0.921	1.560	2.231	3.596	4.852	1.063

表 B2(完)

实验室	样品							
	1	2	3	4	5	6	7	8
B	1.193	4.029	0.884	1.547	2.231	3.691	4.856	1.063
	1.216	4.041	0.896	1.547	2.224	3.682	4.853	1.063
C	1.216	3.990	0.913	1.518	2.183	3.647	4.826	1.091
	1.216	3.996	0.913	1.518	2.190	3.639	4.830	1.091
D	1.601	3.992	0.928	1.587	2.210	3.674	4.774	1.000
	1.587	3.998	0.928	1.574	2.210	3.682	4.765	1.032
E	1.281	3.998	0.940	1.547	2.217	3.619	4.871	1.091
	1.216	3.994	0.940	1.547	2.231	3.624	4.864	1.119
F	1.216	4.135	0.896	1.504	2.257	3.662	4.946	1.119
	1.193	4.115	0.862	1.533	2.237	3.632	4.903	1.119
G	1.239	3.996	0.917	1.518	2.197	3.586	4.850	1.032
	1.301	3.992	0.839	1.518	2.197	3.570	4.832	0.976
H	1.260	4.051	0.921	1.474	2.204	3.674	4.860	1.032
	1.216	4.031	0.892	1.518	2.204	3.647	4.856	1.000
J	1.281	4.086	0.932	1.587	2.231	3.662	4.873	1.119
	1.281	4.027	0.932	1.547	2.231	3.632	4.847	1.119

B3 对变量 n 和自由度 ν 在1%显著水平下的科克伦(Cochran)规则的临界值见表B3。

表 B3

n	自由度 ν									
	1	2	3	4	5	10	15	20	30	50
3	0.993 3	0.942 3	0.883 1	0.833 5	0.793 3	0.674 3	0.614 5	0.577 5	0.532 7	0.487 2
4	0.967 6	0.864 3	0.781 4	0.721 2	0.676 1	0.553 6	0.496 4	0.462 0	0.421 3	0.380 8
5	0.927 9	0.788 5	0.695 7	0.632 9	0.587 5	0.469 7	0.416 8	0.385 5	0.348 9	0.313 1
6	0.882 8	0.721 8	0.625 8	0.563 5	0.519 5	0.408 4	0.359 7	0.331 2	0.298 2	0.266 1
7	0.837 6	0.664 4	0.568 5	0.508 0	0.465 9	0.361 6	0.316 7	0.290 7	0.260 6	0.231 6
8	0.794 5	0.615 2	0.520 9	0.462 7	0.422 7	0.324 8	0.283 2	0.259 2	0.231 6	0.205 2
9	0.754 4	0.572 7	0.481 0	0.425 1	0.387 0	0.295 0	0.256 3	0.234 0	0.208 6	0.184 2
10	0.717 5	0.535 8	0.446 9	0.393 4	0.357 2	0.270 4	0.234 2	0.213 5	0.189 8	0.167 3
11	0.683 7	0.503 6	0.417 5	0.366 3	0.331 8	0.249 7	0.215 7	0.196 3	0.174 2	0.153 2
12	0.652 8	0.475 1	0.391 9	0.342 8	0.309 9	0.232 1	0.200 0	0.181 8	0.161 1	0.141 4
13	0.624 5	0.449 8	0.369 5	0.322 3	0.290 9	0.216 9	0.186 5	0.169 3	0.149 8	0.131 3
14	0.598 5	0.427 2	0.349 5	0.304 3	0.274 1	0.203 6	0.174 8	0.158 5	0.140 0	0.122 6
15	0.574 7	0.406 9	0.331 8	0.288 2	0.259 3	0.191 9	0.164 5	0.149 0	0.131 5	0.115 0
20	0.479 9	0.329 7	0.265 4	0.228 8	0.204 8	0.149 6	0.127 4	0.115 0	0.101 0	0.087 9
25	0.413 0	0.278 2	0.222 0	0.190 4	0.169 9	0.123 0	0.104 3	0.093 9	0.082 2	0.071 3
30	0.363 2	0.241 2	0.191 4	0.163 5	0.145 5	0.104 6	0.088 5	0.079 4	0.069 4	0.060 0
35	0.324 7	0.213 4	0.168 5	0.143 5	0.127 4	0.091 2	0.076 9	0.069 0	0.060 1	0.051 9
40	0.294 0	0.191 6	0.150 7	0.128 1	0.113 6	0.080 9	0.068 1	0.061 0	0.053 1	0.045 7
45	0.269 0	0.174 0	0.136 4	0.115 8	0.102 5	0.072 7	0.061 1	0.054 7	0.047 5	0.040 9
50	0.248 1	0.159 6	0.124 8	0.105 7	0.093 5	0.066 1	0.055 5	0.049 6	0.043 1	0.037 0
60	0.215 1	0.137 1	0.106 8	0.090 2	0.079 6	0.056 1	0.046 9	0.041 9	0.036 3	0.031 1
70	0.190 3	0.120 4	0.093 5	0.078 8	0.069 5	0.048 7	0.040 7	0.036 3	0.031 4	0.026 9
80	0.170 9	0.107 5	0.083 2	0.070 1	0.061 7	0.043 1	0.036 0	0.032 0	0.027 7	0.023 6

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 B3(完)

n	自由度 ν									
	1	2	3	4	5	10	15	20	30	50
90	0.155 3	0.097 2	0.075 1	0.063 1	0.055 5	0.038 7	0.032 2	0.028 7	0.024 8	0.021 1
100	0.142 4	0.088 8	0.068 5	0.057 5	0.050 5	0.035 1	0.029 2	0.026 0	0.022 4	0.019 1

如果需要取 n 的中间值，则可由表中所列值倒数的线性内插法得到。如果需要取 ν 的中间值，则可由表中所列值倒数的二阶内插法得到。

B4 对 $n=3\sim50$、$\nu=0\sim200$ 在 1%显著水平下的霍金斯(Hawkins)规则的临界值见表 B4。

表 B4

n	自由度 ν											
	0	5	10	15	20	30	40	50	70	100	150	200
3	0.816 5	0.724 0	0.610 0	0.532 8	0.478 1	0.404 9	0.357 4	0.323 3	0.276 9	0.234 0	0.192 6	0.167 4
4	0.863 9	0.750 5	0.640 5	0.564 4	0.509 4	0.434 5	0.385 0	0.349 2	0.300 0	0.254 1	0.209 6	0.182 4
5	0.881 8	0.757 3	0.653 0	0.579 6	0.525 8	0.451 0	0.401 2	0.364 7	0.314 2	0.266 8	0.220 4	0.192 0
6	0.882 3	0.755 4	0.657 1	0.586 9	0.534 7	0.461 2	0.411 5	0.374 9	0.323 8	0.275 5	0.228 0	0.198 8
7	0.873 3	0.749 3	0.656 7	0.589 8	0.539 4	0.467 6	0.418 4	0.381 9	0.330 7	0.281 9	0.233 7	0.203 9
8	0.859 6	0.740 9	0.653 8	0.590 1	0.541 5	0.471 5	0.423 1	0.386 9	0.335 8	0.286 8	0.238 1	0.207 9
9	0.843 9	0.731 4	0.649 3	0.588 6	0.541 8	0.473 8	0.426 2	0.390 5	0.339 6	0.290 6	0.241 6	0.211 2
10	0.827 4	0.721 3	0.643 9	0.586 1	0.541 1	0.475 0	0.428 3	0.393 0	0.342 6	0.293 6	0.244 5	0.213 9
11	0.810 8	0.711 1	0.638 0	0.582 8	0.539 4	0.475 3	0.429 5	0.394 8	0.344 8	0.296 1	0.246 9	0.216 2
12	0.794 7	0.701 0	0.631 8	0.579 0	0.537 3	0.475 0	0.430 2	0.396 0	0.346 6	0.298 1	0.248 9	0.218 1
13	0.779 1	0.691 0	0.625 4	0.574 9	0.534 7	0.474 2	0.430 4	0.396 8	0.347 9	0.299 7	0.250 7	0.219 8
14	0.764 2	0.681 2	0.618 9	0.570 6	0.531 9	0.473 1	0.430 2	0.397 2	0.348 9	0.301 1	0.252 1	0.221 2
15	0.750 0	0.671 7	0.612 5	0.566 2	0.528 8	0.471 7	0.429 8	0.397 3	0.349 6	0.302 1	0.253 4	0.222 5
16	0.736 4	0.662 5	0.606 1	0.561 7	0.525 6	0.470 1	0.429 1	0.3972	0.350 1	0.303 0	0.254 4	0.223 6
17	0.723 5	0.653 5	0.599 8	0.557 1	0.522 3	0.468 3	0.428 2	0.396 8	0.350 4	0.303 7	0.255 4	0.224 6
18	0.711 2	0.644 9	0.593 6	0.552 6	0.518 9	0.466 5	0.427 2	0.396 4	0.350 5	0.304 3	0.256 2	0.225 4
19	0.699 6	0.636 5	0.587 6	0.548 0	0.515 5	0.464 5	0.426 0	0.395 8	0.350 6	0.304 7	0.256 9	0.226 2
20	0.688 4	0.628 6	0.581 6	0.543 6	0.512 0	0.462 4	0.424 8	0.395 1	0.350 5	0.305 1	0.257 5	0.226 9
21	0.677 8	0.620 9	0.575 8	0.539 2	0.508 6	0.460 3	0.423 5	0.394 2	0.350 3	0.305 3	0.258 0	0.227 5
22	0.667 7	0.613 4	0.570 2	0.534 8	0.505 2	0.458 1	0.422 1	0.393 4	0.350 0	0.305 5	0.258 4	0.228 0
23	0.658 1	0.606 2	0.564 7	0.530 5	0.501 8	0.455 9	0.420 6	0.392 4	0.349 6	0.305 6	0.258 8	0.228 5
24	0.648 8	0.599 3	0.559 3	0.526 3	0.498 4	0.453 7	0.419 1	0.391 4	0.349 2	0.305 6	0.259 1	0.228 9
25	0.640 0	0.592 5	0.554 0	0.522 1	0.495 1	0.451 5	0.417 6	0.390 4	0.348 8	0.305 6	0.259 4	0.229 3
26	0.631 5	0.586 1	0.549 0	0.518 0	0.491 8	0.449 2	0.416 0	0.389 3	0.348 2	0.305 4	0.259 6	0.229 6
27	0.623 4	0.579 8	0.544 0	0.514 0	0.488 5	0.447 0	0.414 5	0.388 1	0.347 7	0.305 3	0.259 7	0.229 9
28	0.615 6	0.573 7	0.539 2	0.510 1	0.485 3	0.444 7	0.412 9	0.387 0	0.347 1	0.305 1	0.259 9	0.230 2
29	0.608 1	0.567 8	0.534 5	0.506 3	0.482 1	0.442 5	0.411 3	0.385 8	0.346 4	0.304 9	0.260 0	0.230 4
30	0.600 9	0.562 1	0.529 9	0.502 5	0.479 0	0.440 3	0.409 7	0.384 6	0.345 8	0.304 7	0.260 0	0.230 6
35	0.568 6	0.536 1	0.508 6	0.484 8	0.464 1	0.429 4	0.401 6	0.378 5	0.342 1	0.303 1	0.260 0	0.231 2
40	0.541 3	0.513 6	0.489 7	0.468 8	0.450 4	0.419 1	0.393 6	0.372 2	0.338 2	0.301 0	0.259 4	0.231 4
45	0.517 9	0.493 9	0.472 8	0.454 2	0.437 7	0.409 4	0.385 9	0.366 0	0.334 0	0.298 7	0.258 6	0.231 2
50	0.497 5	0.476 4	0.457 7	0.441 0	0.426 0	0.400 2	0.378 5	0.360 0	0.329 9	0.296 2	0.257 5	0.230 8

如果需要求 n 和 ν 中间的临界值，则可使用表 B4 所列值倒数平方的二阶内插法计算。

B5 t 临界值见表 B5。

表 B5

自由度	双边显著水平%						
	50	40	30	20	10	5	1
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	63.657
2	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	9.925
3	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	5.841
4	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	4.604
5	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	4.032
6	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.707
7	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	3.499
8	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	3.355
9	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	3.250
10	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	3.165
11	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	3.106
12	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	3.055
13	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	3.012
14	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.977
15	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.947
16	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.921
17	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.898
18	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.878
19	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.861
20	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.845
21	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.831
22	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.819
23	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.807
24	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.797
25	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.787
26	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.779
27	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.771
28	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.763
29	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.756
30	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.750
40	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.704
50	0.680	0.849	1.048	1.299	1.676	2.008	2.678
60	0.679	0.848	1.046	1.296	1.671	2.000	2.660
120	0.677	0.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.617
∞	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.576

B6 F 临界值

B6.1 5%显著水平下的 F 临界值见表 B6.1。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 B6.1

ν_2 \ ν_1	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	50	100	200	500	∞
3	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.70	8.66	8.62	8.58	8.55	8.54	8.53	8.53
4	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.86	5.80	5.75	5.70	5.66	5.65	5.64	5.63
5	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.62	4.56	4.50	4.44	4.41	4.39	4.37	4.37
6	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.94	3.87	3.81	3.75	3.71	3.69	3.68	3.67
7	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.51	3.44	3.38	3.32	3.27	3.25	3.24	3.23
8	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.22	3.15	3.08	3.02	2.97	2.95	2.94	2.93
9	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.01	2.94	2.86	2.80	2.76	2.73	2.72	2.71
10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.85	2.77	2.70	2.64	2.59	2.56	2.55	2.54
15	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.40	2.33	2.25	2.18	2.12	2.10	2.08	2.07
20	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.20	2.12	2.04	1.97	1.91	1.88	1.86	1.84
30	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.01	1.93	1.84	1.76	1.70	1.66	1.64	1.62
50	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.87	1.78	1.69	1.60	1.52	1.48	1.46	1.44
100	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.77	1.68	1.57	1.48	1.39	1.34	1.31	1.28
200	2.65	2.42	2.26	2.14	2.06	1.98	1.93	1.88	1.72	1.62	1.52	1.41	1.32	1.26	1.22	1.19
500	2.62	2.39	2.23	2.12	2.03	1.96	1.90	1.85	1.69	1.59	1.48	1.38	1.28	1.21	1.16	1.11
∞	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.67	1.57	1.46	1.35	1.24	1.17	1.11	1.00

B6.2 1%显著水平下的 F 临界值见表 B6.2。

表 B6.2

ν_2 \ ν_1	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	50	100	200	500	∞
3	29.5	28.7	28.2	27.9	27.7	27.5	27.3	27.2	26.9	26.7	26.5	26.4	26.2	26.2	26.1	26.1
4	16.7	16.0	15.5	15.2	15.0	14.8	14.7	14.5	14.2	14.0	13.8	13.7	13.6	13.5	13.5	13.5
5	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.72	9.55	9.38	9.24	9.13	9.08	9.04	9.02
6	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.56	7.40	7.23	7.09	6.99	6.93	6.90	6.88
7	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.31	6.16	5.99	5.86	5.75	5.70	5.67	5.65
8	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.52	5.36	5.20	5.07	4.96	4.91	4.88	4.86
9	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	4.96	4.81	4.65	4.52	4.42	4.36	4.33	4.31
10	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.56	4.41	4.25	4.12	4.01	3.96	3.93	3.91
15	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.52	3.37	3.21	3.08	2.98	2.92	2.89	2.87
20	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.09	2.94	2.78	2.64	2.54	2.48	2.44	2.42
30	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.70	2.55	2.39	2.25	2.13	2.07	2.03	2.01
50	4.20	3.72	3.41	3.19	3.02	2.89	2.79	2.70	2.42	2.27	2.10	1.95	1.82	1.76	1.71	1.68
100	3.98	3.51	3.21	2.99	2.82	2.69	2.59	2.50	2.22	2.07	1.89	1.73	1.60	1.52	1.47	1.43
200	3.88	3.41	3.11	2.89	2.73	2.60	2.50	2.41	2.13	1.97	1.79	1.63	1.48	1.39	1.33	1.28
500	3.82	3.36	3.05	2.84	2.68	2.55	2.44	2.36	2.07	1.92	1.74	1.56	1.41	1.31	1.23	1.16
∞	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.04	1.88	1.70	1.52	1.36	1.25	1.15	1.00

B6.3 0.1%显著水平下的 F 临界值见表 B6.3。

表 B6.3

ν_2 \ ν_1	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	50	100	200	500	∞
3	141	137	135	133	132	131	130	129	127	126	125	125	124	124	124	124
4	56.2	53.4	51.7	50.5	49.7	49.0	48.5	48.0	46.8	46.1	45.4	44.9	44.5	44.3	44.1	44.0
5	33.2	31.1	29.8	28.8	28.2	27.6	27.2	26.9	25.9	25.4	24.9	24.4	24.1	23.9	23.8	23.8
6	23.7	21.9	20.8	20.0	19.5	19.0	18.7	18.4	17.6	17.1	16.7	16.3	16.0	15.9	15.8	15.8
7	18.8	17.2	16.2	15.5	15.0	14.6	14.3	14.1	13.3	12.9	12.5	12.2	11.9	11.8	11.7	11.7
8	15.8	14.4	13.5	12.9	12.4	12.0	11.8	11.5	10.8	10.5	10.1	9.80	9.57	9.46	9.39	9.34
9	13.9	12.6	11.7	11.1	10.7	10.4	10.1	9.89	9.24	8.90	8.55	8.26	8.04	7.93	7.86	7.81
10	12.6	11.3	10.5	9.92	9.52	9.20	8.96	8.75	8.13	7.80	7.47	7.19	6.98	6.87	6.81	6.76
15	9.34	8.25	7.57	7.09	6.74	6.47	6.26	6.08	5.53	5.25	4.95	4.70	4.51	4.41	4.35	4.31
20	8.10	7.10	6.46	6.02	5.69	5.44	5.24	5.08	4.56	4.29	4.01	3.77	3.58	3.48	3.32	3.38
30	7.05	6.12	5.53	5.12	4.82	4.58	4.39	4.24	3.75	3.49	3.22	2.98	2.79	2.69	2.63	2.59
50	6.34	5.46	4.90	4.51	4.22	4.00	3.82	3.67	3.20	2.95	2.68	2.44	2.24	2.14	2.07	2.03
100	5.85	5.01	4.48	4.11	3.83	3.61	3.44	3.30	2.84	2.59	2.32	2.07	1.87	1.75	1.68	1.62
200	5.64	4.81	4.29	3.92	3.65	3.43	3.26	3.12	2.67	2.42	2.15	1.90	1.68	1.55	1.46	1.39
500	5.51	4.69	4.18	3.82	3.54	3.33	3.16	3.02	2.58	2.33	2.05	1.80	1.57	1.43	1.32	1.23
∞	5.42	4.62	4.10	3.74	3.47	3.27	3.10	2.96	2.51	2.27	1.99	1.73	1.49	1.34	1.21	1.00

B6.4 0.05%显著水平下的 F 临界值见表 B6.4。

表 B6.4

ν_2 \ ν_1	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	50	100	200	500	∞
3	225	218	214	211	209	208	207	206	203	201	199	198	197	197	196	196
4	80.1	76.1	73.6	71.9	70.6	69.7	68.9	68.3	66.5	66.5	64.6	63.8	63.2	62.9	62.7	62.6
5	44.4	41.5	39.7	38.5	37.6	36.9	36.4	35.9	34.6	33.9	33.1	32.5	32.1	31.8	31.7	31.6
6	30.4	28.1	26.6	25.6	24.9	24.3	23.9	23.5	22.4	21.9	21.4	20.9	20.5	20.3	20.2	20.1
7	23.5	21.4	20.2	19.3	18.7	18.2	17.8	17.5	16.5	16.0	15.5	15.1	14.7	14.6	14.5	14.4
8	19.4	17.6	16.4	15.7	15.1	14.6	14.3	14.0	13.1	12.7	12.2	11.8	11.6	11.4	11.4	11.3
9	16.8	15.1	14.1	13.3	12.8	12.4	12.1	11.8	11.0	10.6	10.2	9.80	9.53	9.40	9.32	9.26
10	15.0	13.4	12.4	11.8	11.3	10.9	10.6	10.3	9.56	9.16	8.75	8.42	8.16	8.04	7.96	7.90
15	10.8	9.48	8.66	8.10	7.68	7.36	7.11	6.91	6.27	5.93	5.58	5.29	5.06	4.94	4.87	4.83
20	9.20	8.02	7.28	6.76	6.38	6.08	5.85	5.66	5.07	4.75	4.42	4.15	3.93	3.82	3.75	3.70
30	7.90	6.82	6.14	5.66	5.31	5.04	4.82	4.65	4.10	3.80	3.48	3.22	3.00	2.89	2.82	2.78
50	7.01	6.01	5.37	4.93	4.60	4.34	4.14	3.98	3.45	3.16	2.86	2.59	2.37	2.25	2.17	2.13
100	6.43	5.47	4.87	4.44	4.13	3.89	3.70	3.54	3.03	2.75	2.44	2.18	1.95	1.82	1.74	1.67
200	6.16	5.23	4.64	4.23	3.92	3.68	3.49	3.34	2.83	2.56	2.25	1.98	1.74	1.60	1.50	1.42
500	6.01	5.09	4.51	4.10	3.80	3.56	3.36	3.21	2.72	2.45	2.14	1.87	1.61	1.46	1.34	1.24
∞	5.91	5.00	4.42	4.02	3.72	3.48	3.30	3.14	2.65	2.37	2.07	1.79	1.53	1.36	1.22	1.00

B6.5 F 临界值的近似计算公式

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

如果需要取 ν_1 和 ν_2 的中间 F 临界值，则可以从表的二阶内插法得到。

对自由度 $\nu_1 > 30$ 和 $\nu_2 > 30$ 以及显著水平 $100(1-P)\%$（其中 P 是概率）下的临界值，也可用近似式(B6.1)计算：

$$\log_{10}(F) = \frac{A(P)}{\sqrt{b - B(P)}} - C(P)\left(\frac{1}{\nu_1} - \frac{1}{\nu_2}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (B6.1)$$

式中：$\frac{1}{b} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\nu_1} + \frac{1}{\nu_2}\right)$。

对显著水平为 $100(1-P)\%$ 时，表 B6.5 给出 $A(P)$、$B(P)$ 和 $C(P)$ 的典型值。

表 B6.5

$100(1-P)\%$	$A(P)$	$B(P)$	$C(P)$
10%	1.1 131	0.77	0.527
5%	1.4 287	0.95	0.681
2.5%	1. 7 023	1.14	0.846
1%	2.0 206	1.40	1.073
0.5%	2.2 373	1.61	1.250
0.1%	2.6 841	2.09	1.672
0.05%	2.8 580	2.30	1.857

附 录 C
（标准的附录）
相关的类型和相应的变换

C1 相关的类型见表 C1。

表 C1

相关类型	变换	拟合的线性关系	$\frac{dx}{dy}$	附 注
1. $D=K(m+B)$ $0<(m+B)$	$Y=\log(X+B)$ “对数”	$\log(D)=b_0+b_1\log(m+B)$ $+b_2T+b_3T\log(m+B)$ 检验：$b_1=1$	$(X+B)$	必须注意，当$(X+B)$很小时，数字取舍成为关键
2. $D=Km^B$ $B\neq 1$	$Y=X^{1-B}$ “指数”	$\log(D)=b_0+b_1\log(m)$ $+b_2T+b_3T\log(m)$ 检验：$b_1\neq 0$	$\frac{X^B}{(1-B)}$	拟合的直线将通过原点。通常情况下 $B=1/2$ 或 2
3. $D=K\sqrt{\frac{m}{B}\left(1-\frac{m}{B}\right)}$ $0\leqslant m\leqslant B$	$Y=\arcsin\sqrt{\frac{X}{B}}$ “反正弦”	$\log(D)=b_0+b_1\log[m(B-m)]$ $+b_2T+b_3T\log[m(B-m)]$ 检验：$b_1=\frac{1}{2}$	$2\sqrt{X(B-X)}$	当以百分数或定性的“级别”报告结果时，这种情况常出现。如果 X 总是偏小，则变换简化成 $Y=\sqrt{X}$，即上述 2 的一种特殊情况

表 C1(完)

相关类型	变换	拟合的线性关系	$\frac{dx}{dy}$	附　注
4. $D=K\frac{m}{B}\left(1-\frac{m}{B}\right)$ $0\leqslant m\leqslant B$	$Y=\log\left(\frac{X}{B-X}\right)$ "对数的"	$\log(D)=b_0+b_1\log[m(B-m)]$ $+b_2T+b_3T\log[m(B-m)]$ 检验:$b_1=1$	$\frac{X(B-X)}{B}$	当以评定级 0～B 报告结果时，这种情况出现。如果 X 总是偏小，则变换简化成 $Y=\log(X)$，即上述 1 的一种特殊情况
5. $D=K\left(\frac{m^2+B^2}{B}\right)$ $B>0$	$Y=\arctan\left(\frac{X}{B}\right)$ "反正切"	$\log(D)=b_0+b_1\log(m^2+B^2)$ $+b_2T+b_3T\log(m^2+B^2)$ 检验:$b_1=1$	$\frac{X^2+B^2}{B}$	拟合的直线不通过原点，如果 B 较小，则变换简化成 $Y=1/X$，即上述 2 的一种特殊情况。

上述关系绘成图解为相应的图 C1～C5。

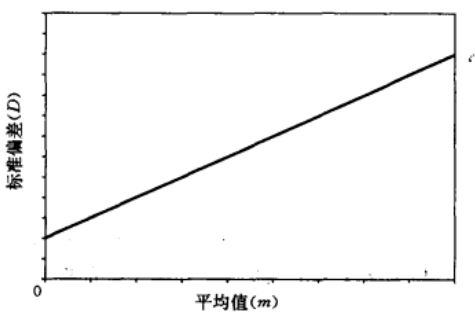
C2　变换步骤

a) 将实验室标准偏差 D 和重复标准偏差 d 对样品平均值作分布图。参见图 C1～C5。

b) 除指数变换外，从分布图估计变换参数 B。

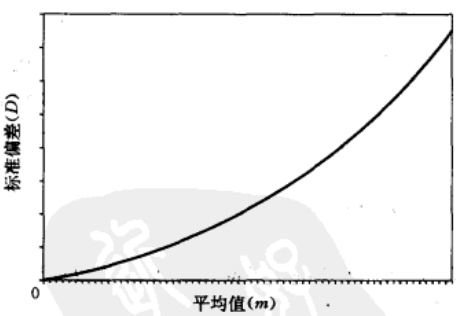
c) 按表 C1 规定拟合直线，上述的相应变换，按附录 D 计算。

d) 如果上述变换是满意的，则相应变换所有的结果，再计算所变换结果的平均值和标准偏差，并按上述 a)作新的分布图。对新的实验室标准偏差或重复标准偏差这些点都应是均匀的水平，但实验室标准偏差与重复标准偏差不一定是相同的水平。



$D=K(m+B),(m+B)>0$

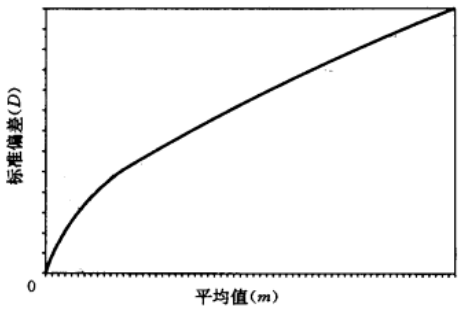
图 C1



$D=Km^B,B>1$

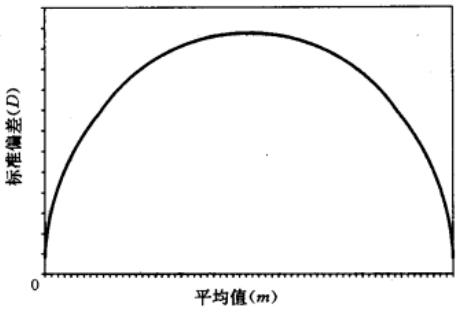
图 C2.1

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



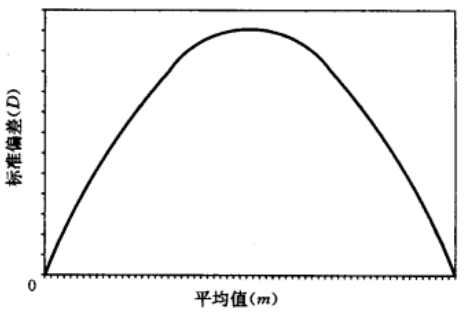
$D=Km^B, 0<B<1$

图 C2.2



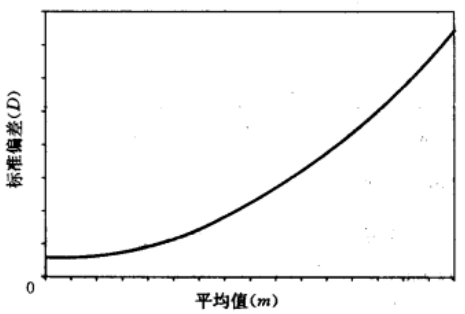
$D=K\sqrt{\frac{m}{B}(1-\frac{m}{B})}, 0\leqslant m\leqslant B$

图 C3



$D=K\frac{m}{B}(1-\frac{m}{B}), 0\leqslant m\leqslant B$

图 C4



$D=K(\frac{m^2+B^2}{B}), B>0$

图 C5

附 录 D
（标准的附录）
一元回归分析

适当的直线形式为：

$$D = bm + c \qquad \cdots\cdots(D1)$$

首先分别计算每个样品的标准偏差(D)及平均值(m)的和 ΣD 及 Σm。然后计算每个样品的 m^2 和 mD 乘积，及全部样品的 Σm^2 和 ΣmD。

$$b = \frac{\left[\Sigma mD - \frac{(\Sigma m)(\Sigma D)}{S}\right]}{\left[\Sigma m^2 - \frac{(\Sigma m)^2}{S}\right]} \qquad \cdots\cdots(D2)$$

式中：S 是样品数。

$$c = \frac{\Sigma D - b\Sigma m}{S} \qquad \cdots\cdots(D3)$$

用同样方式得到重复标准偏差 d 的方程式。

此例已使用有效的变换，这是通过 $\log_{10}$D 对 $\log_{10}$m 的回归得到的，这样在公式中就使用 $\log_{10}m$ 和

$\log_{10}D$ 而不用 m 和 D。

表 D1

m	$\log_{10}m$	D	$\log_{10}D$
0.756	−0.121 5	0.067	−1.173 9
1.22	0.086 4	0.159	−0.798 6
2.15	0.332 4	0.729	−0.137 3
3.64	0.561 1	0.211	−0.675 7
10.9	1.037 4	0.291	−0.536 1
48.2	1.683 0	1.50	0.176 1
65.4	1.815 6	2.22	0.346 3
114	2.056 9	2.93	0.466 9
总计	7.451 3	总计	−2.332 3

$$\Sigma(\log_{10}m) = 7.451\ 3$$

$$\Sigma(\log_{10}D) = -2.332\ 3$$

$$\Sigma(\log_{10}m)^2 = 11.883\ 5$$

$$\Sigma(\log_{10}m)(\log_{10}D) = 0.978\ 2$$

因此

$$b = (0.978\ 2 + \frac{2.332\ 3 \times 7.451\ 3}{8}) / [11.883\ 5 - \frac{(7.451\ 3)^2}{8}]$$

$$= \frac{3.150\ 5}{4.943\ 2} = 0.637$$

$$c = \frac{-2.332\ 3 - (0.637 \times 7.451\ 3)}{8} = -0.885$$

所需的回归方程是

$$\log_{10}D = 0.637\log_{10}m - 0.885 \qquad \cdots\cdots(D4)$$

回归系数 b 算出后，必须决定 b 是否是有意义的而不是零。为检验这个，计算下面的比：

$$b\text{ 的标准误差} = \sqrt{\frac{[\Sigma D^2 - \frac{(\Sigma D)^2}{S}] - b^2[\Sigma m^2 - \frac{(\Sigma m)^2}{S}]}{(S-2)[\Sigma m^2 - \frac{(\Sigma m)^2}{S}]}} \qquad \cdots\cdots(D5)$$

$$t = \frac{b}{b\text{ 的标准误差}}$$

在数学或统计学手册里都给出了任一自由度和任一置信水平所对应的 t 值，见本标准表 B5。此值用自由度(S−2)对应的 t 检验比值来比较。

现在

$$\Sigma(\log_{10}D)^2 = 3.147\ 5$$

$$[\Sigma(\log_{10}D)^2 - \frac{\Sigma(\log_{10}D)^2}{S}] = 2.467\ 6$$

和

$$b\text{ 的标准误差} = \sqrt{\frac{2.467\ 6 - (0.637\ 3)^2 \times 4.943\ 2}{6 \times 4.943\ 2}} = 0.124\ 52$$

$$t = \frac{0.637\ 3}{0.124\ 52} = 5.12$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

t 表中，对自由度为 6 在 1%显著水平下的临界值是 3.71，因此这一斜率在 1%显著水平时与零有显著不同，则表明需要进行变换。

相关性形式是

$$D = \text{常数} \times m^{0.64} \qquad \cdots\cdots(D6)$$

需要的变换为

$$y = \text{常数} \int \frac{1}{X^{0.64}} dx = \text{常数} \times x^{0.36} \qquad \cdots\cdots(D7)$$

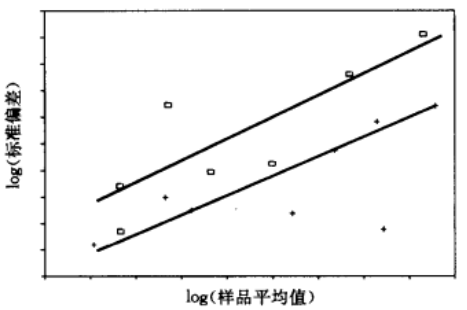
忽略常数，该变换为

$$y = x^{0.36}$$

为便于计算，可使用

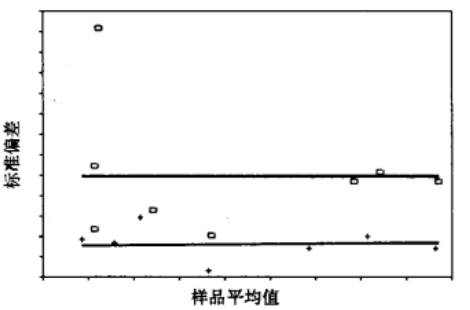
$$y = x^{1/3}$$

变换前后的标准偏差与平均值的关系，分别见图 D1 和图 D2。



□实验室标准偏差 ＋重复标准偏差

图 D1



□实验室标准偏差 ＋重复标准偏差

图 D2

附 录 E
（标准的附录）
可选择的数据处理方法

本方法是分别检验各样品测定结果的界外值，并分别计算各样品的标准偏差。如果重复标准偏差或再现标准偏差随样品平均值变化不大，就直接进行方差归纳；反之，要找出标准偏差与平均值的函数关系，再求精密度，或者用图形或者按范围表达精密度，不需进行数据变换，也不需对失缺数据进行估计。

E1 界外值的检验

E1.1 一个样品重复性结果的检验

先计算重复两个结果之差，然后将此样品中最大差值的平方除以全部差值的平方和，即按式(E1)计算 C 值：

$$C = \frac{e_{\max}^2}{\sum_{i=1}^{L} e_i^2} \qquad \cdots\cdots(E1)$$

其检验方法同 5.2.1

实例

在附录B的表B1中1号样品的测定结果及其绝对差值列于表E1。

表E1

实验室	A	B	C	D	E	F	G	H	J
x_1	1.9	1.7	1.8	4.1	2.1	1.8	1.9	2.0	2.1
x_2	2.1	1.8	1.8	4.0	1.8	1.7	2.2	1.8	2.1
e	0.2	0.1	0	0.1	0.3	0.1	0.3	0.2	0

按式(E1)计算C值：

$$C=\frac{e_{\max}^2}{\sum_{i=1}^{L}e_i^2}=\frac{0.3^2}{0.2^2+0.1^2+\cdots\cdots+0^2}=0.310$$

表E1的$n=9$，$\nu=2-1=1$，查表B3对应的临界值为0.754 4，此比值0.310<0.754 4，所以最大差值0.3不是界外值。

E1.2 一个样品的再现性结果的检验

对某个实验室的某一样品是否存在界外值，用霍金斯(Hawkins)法检验。先计算该样品在各实验室重复结果的平均值(为减少计算误差，平均值可多取一位有效数字)，然后计算该样品的总平均值，再计算该样品在各实验室构成的偏差绝对值，以及该样品构成的平方和的平方根。按5.2.2中式(4)计算检验比值B_1^*，其检验方法同5.2.2，但其中$\nu=0$。

实例

在附录B的表B1中1号样品在各实验室重复结果的平均值$\frac{a_i}{2}$、总平均值m及偏差、平方和的平方根列于表E2。

表E2

实验室	A	B	C	D	E	F	G	H	J	
$\frac{a_i}{2}$	2.00	1.75	1.80	4.05	1.95	1.75	2.05	1.90	2.10	$m=2.15$
偏　差	0.15	0.40	0.35	1.90	0.20	0.40	0.10	0.25	0.05	$\sqrt{SS}=2.046\ 9$

按式(4)计算：

$$B_1^*=\frac{1.90}{2.046\ 9}=0.928\ 2$$

由$n=9$，$\nu=0$，查附录B的表B4对应的临界值为0.843 9，此比值0.928 2>0.843 9，故舍弃1号样品中D实验室的结果。舍弃后，将1号样品再计算平均值、偏差及平方和的平方根，并列于表E3。

表E3

实验室	A	B	C	D	E	F	G	H	J	
$\frac{a_i}{2}$	2.00	1.75	1.80		1.95	1.75	2.05	1.90	2.10	$m=1.91$
偏　差	0.09	0.16	0.11		0.04	0.16	0.14	0.01	0.19	$\sqrt{SS}=0.358\ 9$

按式(4)计算：

$$B_1^*=\frac{0.19}{0.358\ 9}=0.529\ 4$$

由$n=8$，$\nu=0$，查附录B的表B4对应的临界值为0.859 6，此比值0.529 4<0.859 6，故再没有界外值了。

E2 标准偏差计算

当统计试验结果经过各样品的界外值检验后，第二步就求出每一个样品的重复和再现标准偏差。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

E2.1 重复标准偏差

一个样品的重复标准偏差 d_j 按式(E2)计算：

$$d_j\sqrt{\sum_{i=1}^{L}e_i^2/2L} \qquad \cdots\cdots(E2)$$

实例

对表 E1 的差值，按式(E2)计算 1 号样品的 d_1 为：

$$d_1 = \sqrt{(0.2^2 + 0.1^2 + 0^2 + \cdots\cdots + 0^2)/(2 \times 9)} = 0.127$$

E2.2 再现标准偏差

一个样品的再现标准偏差 D_j 按式(E3)计算：

$$D_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L}(\frac{a_i}{2})^2 - [\sum_{i=1}^{L}(\frac{a_i}{2})]^2/L}{L-1} + \frac{d_j^2}{2}} \qquad \cdots\cdots(E3)$$

实例

对表 E3 的平均值，按式(E3)计算 1 号样品的 D_1 为：

$$D_1 = 0.163$$

同理，对附录 B 的表 B1 的 2 号到 8 号样品进行界外值检验之后，分别计算标准偏差和平均值，其值列于表 E4。

表 E4

样品号	3	8	1	4	5	6	2	7
m	0.756	1.22	1.91	3.64	10.9	48.2	65.4	114
D	0.066 9	0.159	0.163	0.211	0.291	1.50	2.22	2.93
d	0.050 0	0.057 2	0.127	0.116	0.094 3	0.527	0.818	0.935
注：1 号样品舍去一对界外值后计算的值。								

E3 界外样品的检验

同 5.3，采用每个样品的自由度都相同的情况处理。

E4 精密度的表达

根据各试验方法计算的标准偏差的具体情况，一个试验方法的精密度可以用下面几种方法表达。

E4.1 归纳法

当每个样品的重复标准偏差(d)或再现标准偏差(D)对相应样品的平均值(m)作图，如果所绘各点基本平行于 m 轴，则认为此组 d 或 D 是稳定性方差，反之，则为非稳定性方差。在非稳定性方差情况下，有时用每个样品的相对标准偏差(d/m 或 D/m)对相应样品的平均值(m)作图，如所绘各点基本平行于 m 轴，则认为该组的相对标准偏差是稳定性方差。

对稳定性方差，可归纳成总的标准偏差，然后再求其精密度。对总的标准偏差(D_T 或 d_r)按式(E4)计算：

$$D_T = \sqrt{\sum_{j=1}^{S}D_j^2/S} \qquad \cdots\cdots(E4)$$

实例

表 7 的值是稳定性方差，此表的 S=8，则

$$D_T = \sqrt{(0.027\ 8^2 + 0.047\ 3^2 + \cdots\cdots + 0.041\ 6^2)/8} = 0.036\ 6$$

再现性 $R=2.8\ D_T=2.8\times0.036\ 6=0.102\ 5$

同理，

$$d_t = \sqrt{(0.021\ 4^2 + 0.018\ 2^2 + \cdots\cdots + 0.013\ 0^2)/8} = 0.017\ 7$$

重复性 $r=2.8\ d_t=2.8\times0.017\ 7=0.049\ 56$

E4.2 经验公式

对非稳定性方差，如表 E4，在双对数坐标纸上用 d 和 D 分别对 m 绘图，如图 D1，得到近似的两各直线，表明它们的相关函数为 $d=am^b$ 或 $D=a'm^{b'}$。把指数相关函数变成直线相关函数为：

$$\log d = b\log m + \log a$$

$$\log D = b'\log m + \log a'$$

参见附录 D，求出 a、b 或 a'、b'。

实例

将表 E4 数据取对数得到表 E5。

表 E5

样品号	3	8	1	4	5	6	2	7	总计
log$m$	−0.121 5	0.086 4	0.281 0	0.561 1	1.037 4	1.683 0	1.815 6	2.056 9	7.399 9
log$D$	−1.174 6	−0.798 6	−0.787 8	−0.675 7	−0.536 1	0.171 6	0.346 3	0.466 9	−2.983 5
log$d$	−1.301 0	−1.242 6	−0.896 2	−0.935 5	−1.025 5	−0.278 2	−0.087 25	−0.029 19	−5.795 44

将表 E5 数据按附录 D 的一元回归分析得：

斜率 $b=b_r=0.576$

$b'=b_R=0.711$

截距 $c_r=-1.257\ 2$

$c_R=-1.030\ 6$

则回归方程分别为

$$\log d = 0.576\log m - 1.257\ 2$$

$$\log D = 0.711\log m - 1.030\ 6$$

因 $\log a=c_r$　　$\log a'=c_R$

故 $a=$反 $\log c_r=$反 $\log(-1.257\ 2)=0.055\ 3$

$a'=$反 $\log c_R=$反 $\log(-1.030\ 6)=0.093\ 2$

所以标准偏差的函数关系为：

$d=0.055\ 3\ m^{0.576}$

$D=0.093\ 2\ m^{0.711}$

故　$r=2.8\ d=0.155\ m^{0.576}$

$R=2.8\ D=0.261\ m^{0.711}$

E4.3 范围表达法

如果不同样品的 d 或 D 差别很大，就分段求其精密度，然后可用范围表示；所求得的经验公式，为了便于使用，也可用以下方式表达。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

范围	重复性(r)	再现性(R)
……	……	……
……	……	……
……	……	……

E4.4 曲线法

用 r 或 R 对 m 作图表示。

实例

某方法的精密度用图 E1 表示。

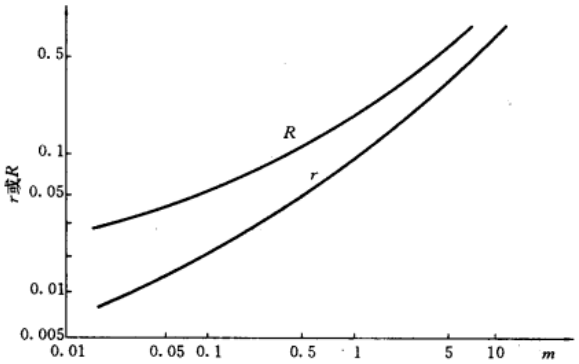


图 E1

中华人民共和国国家标准

UDC 511.1/2

GB 8170—87

数 值 修 约 规 则

Rules for rounding off of numberical values

本标准适用于科学技术与生产活动中试验测定和计算得出的各种数值。需要修约时，除另有规定者外，应按本标准给出的规则进行。

1 术语

1.1 修约间隔

系确定修约保留位数的一种方式。修约间隔的数值一经确定，修约值即应为该数值的整数倍。

例 1：如指定修约间隔为0.1，修约值即应在0.1的整数倍中选取，相当于将数值修约到一位小数。

例 2：如指定修约间隔为100，修约值即应在100的整数倍中选取，相当于将数值修约到“百”数位。

1.2 有效位数

对没有小数位且以若干个零结尾的数值，从非零数字最左一位向右数得到的位数减去无效零（即仅为定位用的零）的个数；对其他十进位数，从非零数字最左一位向右数而得到的位数，就是有效位数。

例 1：35000，若有两个无效零，则为三位有效位数，应写为350×10^2；若有三个无效零，则为两位有效位数，应写为35×10^3。

例 2：3.2，0.32，0.032，0.0032均为两位有效位数；0.0320为三位有效位数。

例 3：12.490为五位有效位数；10.00为四位有效位数。

1.3 0.5单位修约（半个单位修约）

指修约间隔为指定数位的0.5单位，即修约到指定数位的0.5单位。

例如，将60.28修约到个数位的0.5单位，得60.5（修约方法见本规则5.1）。

1.4 0.2单位修约

指修约间隔为指定数位的0.2单位，即修约到指定数位的0.2单位。

例如，将832修约到“百”数位的0.2单位，得840（修约方法见本规则5.2）。

2 确定修约位数的表达方式

2.1 指定数位

a. 指定修约间隔为10^{-n}（n为正整数），或指明将数值修约到n位小数；

b. 指定修约间隔为1，或指明将数值修约到个数位；

c. 指定修约间隔为10^n，或指明将数值修约到10^n数位（n为正整数），或指明将数值修约到“十”，“百”，“千”……数位。

2.2 指定将数值修约成n位有效位数。

3 进舍规则

3.1 拟舍弃数字的最左一位数字小于5时，则舍去，即保留的各位数字不变。

例 1：将12.1498修约到一位小数，得12.1。

国家标准局1987-08-19批准

1988-03-01实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

例 2：将12.1498修约成两位有效位数，得12。

3.2 拟舍弃数字的最左一位数字大于 5；或者是 5，而其后跟有并非全部为 0 的数字时，则进一，即保留的末位数字加 1 。

例 1：将1268修约到“百”数位，得13×10^2（特定时可写为1300）。

例 2：将1268修约成三位有效位数，得127×10（特定时可写为1270）。

例 3：将10.502修约到个数位，得11。

注：本标准示例中，“特定时”的涵义系指修约间隔或有效位数明确时。

3.3 拟舍弃数字的最左一位数字为 5，而右面无数字或皆为 0 时，若所保留的末位数字为奇数（1,3,5,7,9）则进一，为偶数（2,4,6,8,0）则舍弃。

例 1：修约间隔为0.1（或10^{-1}）

拟修约数值	修约值
1.050	1.0
0.350	0.4

例 2：修约间隔为1000（或10^3）

拟修约数值	修约值
2500	2×10^3（特定时可写为2000）
3500	4×10^3（特定时可写为4000）

例 3：将下列数字修约成两位有效位数

拟修约数值	修约值
0.0325	0.032
32500	32×10^3（特定时可写为32000）

3.4 负数修约时，先将它的绝对值按上述 3.1～3.3 规定进行修约，然后在修约值前面加上负号。

例 1：将下列数字修约到“十”数位

拟修约数值	修约值
－355	-36×10（特定时可写为－360）
－325	-32×10（特定时可写为－320）

例 2：将下列数字修约成两位有效位数

拟修约数值	修约值
－365	-36×10（特定时可写为－360）
－0.0365	－0.036

4 不许连续修约

4.1 拟修约数字应在确定修约位数后一次修约获得结果，而不得多次按第 3 章规则连续修约。

例如：修约15.4546，修约间隔为 1

正确的做法：

15.4546 ⟶ 15

不正确的做法：

15.4546 ⟶ 15.455 ⟶ 15.46 ⟶ 15.5 ⟶ 16

4.2 在具体实施中，有时测试与计算部门先将获得数值按指定的修约位数多一位或几位报出，而后由其他部门判定。为避免产生连续修约的错误，应按下述步骤进行。

4.2.1 报出数值最右的非零数字为 5 时，应在数值后面加“（＋）”或“（－）”或不加符号，以分别表明已进行过舍，进或未舍未进。

例如：16.50（＋）表示实际值大于16.50，经修约舍弃成为16.50；16.50（－）表示实际值小于

16.50，经修约进一成为16.50。

4.2.2 如果判定报出值需要进行修约，当拟舍弃数字的最左一位数字为5而后面无数字或皆为零时，数值后面有（+）号者进一，数值后面有（-）号者舍去，其他仍按第3章规则进行。

例如：将下列数字修约到个数位后进行判定（报出值多留一位到一位小数）。

实测值	报出值	修约值
15.4546	15.5(-)	15
16.5203	16.5(+)	17
17.5000	17.5	18
-15.4546	-(15.5(-))	-15

5 0.5单位修约与0.2单位修约

必要时，可采用0.5单位修约和0.2单位修约。

5.1 0.5单位修约

将拟修约数值乘以2，按指定数位依第3章规则修约，所得数值再除以2。

例如：将下列数字修约到个数位的0.5单位（或修约间隔为0.5）

拟修约数值（A）	乘2（$2A$）	$2A$修约值（修约间隔为1）	A修约值（修约间隔为0.5）
60.25	120.50	120	60.0
60.38	120.76	121	60.5
-60.75	-121.50	-122	-61.0

5.2 0.2单位修约

将拟修约数值乘以5，按指定数位依第3章规则修约，所得数值再除以5。

例如：将下列数字修约到“百”数位的0.2单位（或修约间隔为20）

拟修约数值（A）	乘5（$5A$）	$5A$修约值（修约间隔为100）	A修约值（修约间隔为20）
830	4150	4200	840
842	4210	4200	840
-930	-4650	-4600	-920

附加说明：

本标准由中国科学院系统科学研究所提出。

本标准由中国科学院系统科学研究所负责起草。

本标准主要起草人吴传义。

本标准委托中国科学院系统科学研究所负责解释。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

UDC 620.1.001.36

GB 10092—88

测试结果的多重比较

Multiple comparison for test results

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了对多种处理[1]的同一单项指标进行多重比较[2]试验及统计分析的基本原则和方法，用以求得比较的结论。

注：1）参与比较的各种对象称为处理。

2）同时比较多种处理之间有无显著性差异的方法称为多重比较。

1.2 适用范围

本标准适用于在工农业生产和科学实验中的任意同一单项指标(均值)的比较问题。如比较几种产品的质量指标，几种工艺条件或几种试验方法的结果。

本标准假设同一种处理的测试结果是来自同一正态总体，参与比较试验的不同处理内的方差基本一致。

2 引用标准

GB 3358 统计学名词及符号

GB 4882 数据的统计处理和解释 正态性检验

GB 4883 数据的统计处理和解释 正态样本异常值的判断和处理

3 试验领导小组及其职责

应当有组织有计划地进行多重比较试验，由负责试验的单位或部门组织试验领导小组，该小组至少有一名成员具有数理统计的数据分析知识并且懂得多重比较方法的应用。

领导小组应讨论和确定：

a. 本次试验中处理的具体含义；

b. 本次试验中所比较的单项指标；

c. 应选用哪一种统计方法进行比较。一旦确定以后，就不能随意更改；

d. 每种处理的试验重复次数 n 取多大(参见附录 B)；

e. 如何安排好试验，保证同一处理的 n 次重复是在重复性定义所规定的条件下进行；

f. 如何保证抽样的随机性；

g. 如果本次试验中，处理的含义与试样的均匀性有关，即当试样的均匀性会影响到比较的结论时，则在试样的制备、分发、运输、储存及测试等各环节均要确保试样的均匀性，领导小组对此应充分研究；

h. 对测试结果进行统计分析，讨论有关统计分析的报告，做出比较的结论。

国家技术监督局1988-12-10批准 1989-10-01实施

4 原始测试结果的整理、计算和检验

4.1 原始测试结果的整理

将原始测试结果整理成表1的形式。

表 1

处 理	试验重复次数 n_i	观 测 值 y_{ij}	和
1	n_1	$y_{11}, y_{12}, \cdots\cdots, y_{1n_1}$	T_1
2	n_2	$y_{21}, y_{22}, \cdots\cdots, y_{2n_2}$	T_2
⋮	⋮	⋮	⋮
k	n_k	$y_{k1}, y_{k2}, \cdots\cdots, y_{kn_k}$	T_k
总和	N		T
参照处理[1)]	n_0	$y_{01}, y_{02}, \cdots\cdots, y_{0n_0}$	T_0
总和	$\widetilde{N}$		$\widetilde{T}$

注：1) 在很多实际问题里，常有一种特殊处理，在各种处理的比较中起着基准的作用，称为参照处理。

表中：y_{ij}—— 第 i 种处理的第 j 次观测值；

n_i—— 第 i 种处理的试验重复次数。在设计试验时，一般 n_i 尽可能相同。

$$T_i = \sum_{j=1}^{n_i} y_{ij}$$

$$T = \sum_{i=1}^{k} T_i \qquad \widetilde{T} = \sum_{i=0}^{k} T_i$$

$$N = \sum_{i=0}^{k} n_i \qquad \widetilde{N} = \sum_{i=0}^{k} T_i$$

4.2 计算各处理的平均值和处理内样本方差

按式(1)计算各处理的平均值：

$$\bar{y}_i = \frac{T_i}{n_i}, i = 1, 2, \cdots\cdots, k \qquad \cdots\cdots (1)$$

按式(2)计算各处理内样本方差：

$$S_i^2 = \frac{1}{n_i - 1}\left[\sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij})^2 - \frac{T_i^2}{n_i}\right], i = 1, 2, \cdots\cdots, k \qquad \cdots\cdots (2)$$

将计算结果整理成表2的形式。

表 2

处 理	试验重复次数 n_i	各处理的平均值 $\bar{y}_i$	各处理内样本方差 S_i^2
1	n_1		
2	n_2		
⋮	⋮		
k	n_k		
参照处理	n_0		

4.3 方差的一致性检验

4.3.1 为保证参与比较试验的不同处理内的方差基本一致，必须进行方差的一致性检验。在检验前首

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

先应要求各处理重复测试结果中没有异常值参与计算，为此有必要采用GB 4883中5.2.3规定的格拉布斯(Grubbs)检验和6.3规定的狄克逊(Dixon)检验以发现异常值。为使用方便，本标准将有关内容列于附录C(补充件)。

4.3.2 本标准规定用科克伦(Cochran)检验法[1]检验各处理内方差的一致性。按式(3)计算科克伦检验统计量 C 的数值。

$$C=\frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^{k}S_i^2} \qquad \cdots\cdots(3)$$

式中：$S_{\max}^2$——诸 S_i^2 中的最大值。

科克伦检验的临界值表见表A1。表中 n 为试验重复次数，一般情况下各个处理的 n 应相同。如有的处理 n 不同时，n 取绝大多数处理的重复次数。

若科克伦检验统计量 C 的数值大于0.05(或0.01)临界值，则除去 $S_{\max}^2$ 以后，继续对其余 $k-1$ 个方差中的最大方差进行检验，直到其余方差都满足方差的一致性要求为止。

因方差不一致而被剔除的处理，不能参与比较，应将其全部数据剔除。

注：1) 本标准规定的科克伦检验是一种单侧方差一致性检验。它只检出最大方差中不满足一致性要求者。实际上可能有的处理方差偏小而又不满足一致性要求者，本标准没有考虑偏小方差的检验问题。一则由于某些处理精度较高而剔除其数据是不合适的；二则让精度高的处理与其它处理合在一起计算，其共同方差估计值和同时置信区间都略小。因此，有可能提高显著性水平。

4.4 最终计算各处理的平均值和共同方差估计值

经过异常值检验，方差一致性检验和更正剔除数据之后，处理的个数、各处理的试验重复次数、平均值和处理内样本方差都可能有变化，因此，应最终计算各处理的平均值 $\bar{y}_i$ 和共同方差估计值 $\hat{\sigma}^2$。

将最终计算结果整理成表3的形式。为简单起见，表3中符号 k、n_i、$\bar{y}_i$、S_i^2 的数值可能有变化，但符号仍不变。

表 3

处理	试验重复次数 n_i	各处理平均值 $\bar{y}_i$	各处理内样本方差 S_i^2	共同方差估计值 $\hat{\sigma}^2$
1	n_1	$\bar{y}_1$	S_1^2	$\hat{\sigma}^2$
⋮	⋮			
k	n_k	$\bar{y}_k$	S_k^2	
参照处理	n_0	$\bar{y}_0$	S_0^2	

表中：

$\bar{y}_i$——经异常值检验和更正或剔除数据之后，最终计算得到的第 i 种处理的平均值，$\bar{y}_i=\frac{T_i}{n_i}$；

S_i^2——经异常值检验和更正或剔除数据之后，最终计算得到的第 i 种处理内的样本方差；

$\hat{\sigma}^2$——共同方差的估计值；

无参照处理结果时，

$$\hat{\sigma}^2=\frac{\sum_{i=1}^{k}(n_i-1)S_i^2}{\sum_{i=1}^{k}(n_i-1)}=\frac{\sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{n_i}y_{ij}^2-\sum_{i=1}^{k}\frac{T_i^2}{n_i}}{f} \qquad \cdots\cdots(4)$$

有参照处理结果时，

$$\hat{\sigma}^2=\frac{\sum_{i=0}^{k}(n_i-1)S_i^2}{\sum_{i=0}^{k}(n_i-1)}=\frac{\sum_{i=0}^{k}\sum_{j=1}^{n_i}y_{ij}^2-\sum_{i=0}^{k}\frac{T_i^2}{n_i}}{\tilde{f}} \quad \cdots\cdots(5)$$

f / $\tilde{f}$ 自由度：无参照处理结果时，$f=N-k$；有参照处理结果时，$\tilde{f}=\tilde{N}-(k+1)$；

k——科克伦检验后最终保留的处理个数；

n_i——剔除异常值后第 i 种处理的试验重复次数。

5 多重比较的三种统计方法

5.1 k 种不同处理结果与参照处理结果之间的比较

5.1.1 参与比较的 k 种处理和参照处理的试验重复次数相等（$n_0=n_1=\cdots=n_k=n$）（D 法）。

比较实施步骤：

a. 按第4章各条实施后，最终计算得到表3中参照处理和其他 k 种处理的平均值 $\bar{y}_0,\bar{y}_1,\cdots\bar{y}_k$ 及共同方差的估计值 $\hat{\sigma}^2$。

b. 给定显著性水平 α（一般取 $\alpha=0.05$ 或 0.01），计算自由度 $\tilde{f}=\tilde{N}-(k+1)$，由 $\alpha,\tilde{f}$ 查表 A2，得 $d_\alpha(k,\tilde{f})$ 的值。

c. 由以下公式计算 l_α 的值：

$$l_\alpha=d_\alpha(k,\tilde{f})\sqrt{\frac{2\hat{\sigma}^2}{n}} \quad \cdots\cdots(6)$$

d. 结论：在 $\bar{y}_1,\bar{y}_2,\cdots\cdots\bar{y}_k$ 中，凡落在 $(\bar{y}_0-l_\alpha,\bar{y}_0+l_\alpha)$ 区间内的处理，均判断在水平 α 下与参照处理无显著差异；凡落在 $(\bar{y}_0-l_\alpha,\bar{y}_0+l_\alpha)$ 区间外的处理，均判断在水平 α 下与参照处理有显著差异。

5.1.2 参照处理的试验重复次数大于其它 k 种处理的试验重复次数，但其他 k 种处理的试验重复次数相等（$n_0>n_1=n_2=\cdots\cdots=n_k=n$）（$D$ 法）。

比较实施步骤：

a. 同5.1.1 a；

b. 给定显著性水平 α（一般取 $\alpha=0.05$ 或 0.01），计算自由度 $\tilde{f}=\tilde{N}-(k+1)$，由 $\alpha,\tilde{f}$ 查表 A2。表中右上角小号数值 q 是当 $n_0>n$ 时计算 $d_\alpha^*(k,\tilde{f})$ 有关的修正值。

$$d_\alpha^*(k,\tilde{f})=\left[1+q\left(1-\frac{n}{n_0}\right)/100\right]d_\alpha(k,\tilde{f}) \quad \cdots\cdots(7)$$

例如：$k=2,n_0=21,n_1=n_2=11,\tilde{f}=40,\alpha=0.05$

查表 A2：$d_{0.05}(2,40)=2.29^{1.4}$，即：$q=1.4,d_{0.05}(2,40)=2.29$

$$d_{0.05}^*(2,40)=\left[1+1.4\left(1-\frac{11}{21}\right)/100\right]\times 2.29=2.31$$

c. 由以下公式计算 l_α 的值：

$$l_\alpha=d_\alpha^*(k,\tilde{f})\sqrt{\left(\frac{1}{n_0}+\frac{1}{n}\right)\hat{\sigma}^2} \quad \cdots\cdots(8)$$

d. 同5.1.1 d。

5.1.3 参照处理的结果为已知值。

比较实施步骤：

a. 按第4章各条实施后，最终计算得到表3中 k 种处理的平均值 $\bar{y}_1,\bar{y}_2,\cdots\cdots,\bar{y}_k$ 及共同方差估计值 $\hat{\sigma}^2$。

b. 给定显著性水平 α，计算自由度 $f=N-k$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

计算 α_k 的值：$\alpha_k = 1-(1-\alpha)^{\frac{1}{k}}$，$p = 1-\alpha_k/2$

由 f，p 查表 A3的 t 分布分位数表，得 $t_p(f)$的值。

c. 由以下公式计算 $l_\alpha(i)$的值：

$$l_\alpha(i) = t_p(f)\sqrt{\frac{\hat{\sigma}^2}{n_i}} \quad i = 1,2,\cdots\cdots,k \qquad \cdots\cdots(9)$$

d. 结论：分别比较 k 种处理的平均值 $\bar{y}_1,\bar{y}_2,\cdots\cdots,\bar{y}_k$ 与参照处理已知值 y_0之差。凡 $|\bar{y}_1-y_0|\leqslant l_\alpha(i)$的处理 i 均判断在水平 α 下与参照处理无显著差异；凡 $|\bar{y}_1-y_0|>l_\alpha(i)$的处理 i 均判断在水平 α 下与参照处理有显著差异。

5.2 k 种处理结果之间的两两比较(T 法)

在一些实际问题中，没有参照处理做为比较的基准，而需进行 k 种处理之间的任意两两比较。这种比较共有 $k(k-1)/2$组。

两两比较分为两种情形：

5.2.1 参与比较的 k 种处理的试验重复次数相等($n_1=n_2=\cdots=n_k=n$)。

比较实施步骤：

a. 同5.1.3 a；

b. 给定显著性水平 α，计算自由度 $f=N-k$，由 α，k，f 查表 A4，得 $q_\alpha(k,f)$的值；

c. 由以下公式计算 l_α 的值：

$$l_\alpha = q_\alpha(k,f)\sqrt{\frac{\hat{\sigma}^2}{n}} \qquad \cdots\cdots(10)$$

d. 结论：如果要比较第 i 种处理与其余处理的关系，则凡落在$(\bar{y}_i-l_\alpha,\bar{y}_i+l_\alpha)$区间内的处理，均判断在水平 α 下与第 i 种处理无显著差异；凡落在$(\bar{y}_i-l_\alpha,\bar{y}_i+l_\alpha)$区间外的处理，均判断在水平 α 下与第 i 种处理有显著差异。

5.2.2 参与比较的每种处理的试验重复次数不等。

比较实施步骤：

a. 同5.1.3 a；

b. 同5.2.1 b；

c. 由以下公式计算 l_α 的值：

$$l_\alpha(i,j) = q_\alpha(k,f)\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_i}+\frac{1}{n_j}\right)\hat{\sigma}^2}, \qquad i=1,2,\cdots k;j=1,2,\cdots,k;i\neq j \qquad \cdots\cdots(11)$$

式中：n_i，n_j 分别为所比较的任意两种处理的重复次数。

d. 结论：如果要比较第 i 种处理与第 j 种处理，则求出 $|\bar{y}_i-\bar{y}_j|$的值，若 $|\bar{y}_i-\bar{y}_j|\leqslant l_\alpha(i,j)$，则判断第 i 种处理与第 j 种处理在水平 α 下无显著差异；若 $|\bar{y}_i-\bar{y}_j|>l_\alpha(i,j)$，则判断第 i 种处理与第 j 种处理在水平 α 下有显著差异。

5.3 若干处理结果的平均值之间的比较(S 法)

有些实际问题，需要在若干处理结果的平均值之间进行比较，例如，某种处理的平均值与总平均值的比较，k 种处理中 a 种处理结果的平均值与 b 种处理结果的平均值之间的比较等。这统称为任意线性比较的方法。本标准对任意线性比较，只规定了以下两种特殊情形：

5.3.1 一种处理结果的平均值与 k 种处理结果的总平均值之间的比较。

比较实施步骤：

a. 按4.1～4.3实施后，计算第 i 种处理的平均值 $\bar{y}_i$ 和 k 种处理的总平均值 $\bar{\bar{y}}$ 与共同方差的估计值 $\hat{\sigma}^2$。

其中：$\bar{\bar{y}}=\dfrac{\sum_{i=1}^{k}T_i}{\sum_{i=1}^{k}n_i}$

b. 给定显著性水平 α，由 $\alpha, k-1, f$ 查表 A5，得 $S_\alpha(k,f)$之值。

c. 计算 $\sqrt{\left(\frac{1}{n_i}-\frac{1}{N}\right)\hat{\sigma}^2}$之值；

d. 由以下公式计算 $l_\alpha(i)$之值：

$$l_\alpha(i)=S_\alpha(k,f)\sqrt{\left(\frac{1}{n_i}-\frac{1}{N}\right)\hat{\sigma}^2} \qquad \cdots\cdots(12)$$

e. 结论：凡 $|\bar{y}_i-\bar{\bar{y}}|\leqslant l_\alpha(i)$，则判断第 i 种处理的平均值与总平均值在水平 α 下无显著差异；凡 $|\bar{y}_i-\bar{\bar{y}}|>l_\alpha(i)$，则判断第 i 种处理的平均值与总平均值在水平 α 下有显著差异。

5.3.2 k 种处理中任意 a 种处理的平均值与另外任意 b 种处理的平均值之间的比较。

比较实施步骤：

a. 按4.1～4.3各条实施后，计算 k 种处理中任意 a 种（不妨假定为前 a 种）处理的平均值 $\bar{\bar{y}}_a$ 和另外任意 b 种（不妨假定为紧接着的后 b 种）处理的平均值 $\bar{\bar{y}}_b$ 和共同方差的估计值 $\hat{\sigma}^2$。

$$\bar{\bar{y}}_a=\frac{1}{a}\sum_{i=1}^{a}\bar{y}_i,\quad \bar{\bar{y}}_b=\frac{1}{b}\sum_{i=a+1}^{a+b}\bar{y}_i,\quad a+b\leqslant k$$

b. 同5.3.1 b；

c. 计算 $\sqrt{\left[\left(\frac{1}{a^2}\right)\sum_{i=1}^{a}\frac{1}{n_i}+\left(\frac{1}{b^2}\right)\sum_{i=a+1}^{a+b}\frac{1}{n_i}\right]\hat{\sigma}^2}$之值；

d. 由以下公式计算 $l_\alpha(a,b)$之值：

$$l_\alpha(a,b)=S_\alpha(k,f)\sqrt{\left(\frac{1}{a^2}\sum_{i=1}^{a}\frac{1}{n_i}+\frac{1}{b^2}\sum_{i=a+1}^{a+b}\frac{1}{n_i}\right)\hat{\sigma}^2} \qquad \cdots\cdots(13)$$

e. 结论：若 $|\bar{\bar{y}}_a-\bar{\bar{y}}_b|\leqslant l_\alpha(a,b)$，则判断 a 种处理的平均值与另外 b 种处理的平均值在水平 α 下无显著性差异；若 $|\bar{\bar{y}}_a-\bar{\bar{y}}_b|>l_\alpha(a,b)$，则判断 a 种处理的平均值与另外 b 种处理的平均值在水平 α 下有显著差异。

6 应用实例

棉花的色征是评定棉花品级的主要指标之一。在用棉花色泽仪测定棉花的色征时，同时测定反射率 R_d 和黄色深度 $+b$ 两个指标。目前我国棉花标准分为7级，自1级至7级，R_d 值逐渐减小，而 $+b$ 值逐渐增大。人们认为1、2、3级之间差异不大。现由15个省市各选送1～7级的棉样1～2套，用色泽仪测得结果如下表（表4、表5）试用这批数据比较各级之间有无显著性差异。

分析：(1)这是两项指标（R_d 和 $+b$）的比较问题，将两项指标分别计算与比较，化作两个单项指标的比较。本次试验中，处理的含义是棉花的不同等级。

(2)根据经验，R_d 和 $+b$ 的数值服从正态分布，故不必进行正态性检验。

(3)棉花1～7级的色征差异较大，因此有可能不同级内（即不同处理内）的样本方差不一致。

比较实施步骤：

a. 将15个省（市）的测试结果整理成表4、表5的形式。

分别计算各处理平均值和处理内样本方差，列成表6、表7的形式。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 4

处理	试验重复次数	观测值 反射率 R_a							和
1(级)	18	79.0	79.5	76.4	78.9	78.1	78.8		1412.6
		76.8	74.8	77.5	78.8	78.9	78.8		
		78.7	75.1	78.1	82.5	82.0	79.0		
2(级)	19	80.2	79.0	76.6	77.7	76.2	77.2		1480.3
		75.1	77.8	76.6	77.3	77.6	77.9		
		77.7	78.1	75.6	78.0	80.7	81.6	79.4	
3(级)	19	78.8	77.5	74.8	76.8	75.9	76.4	76.0	1467.9
		77.2	76.2	76.1	78.5	75.6	77.1	78.3	
		75.1	77.0	80.0	81.2	79.4			
4(级)	19	76.7	71.5	73.4	75.8	74.1	74.7	73.0	1433.7
		76.0	73.3	73.9	75.9	77.6	76.6	75.6	
		72.6	76.2	77.9	80.9	78.0			
5(级)	18	69.0	70.3	74.7	72.3	72.7	69.2	74.6	1320
		69.7	72.3	74.0	76.3	72.0	73.8	71.4	
		73.7	76.6	80.2	77.2				
6(级)	18	67.6	65.1	71.8	69.1	66.8	64.8	71.8	1259.2
		68.5	68.8	70.7	72.6	68.3	73.2	68.2	
		63.6	73.6	80.0	74.7				
7(级)	15	64.3	64.4	70.2	66.8	59.9	62.0	71.6	997
		64.0	68.1	67.7	71.2	66.2	65.1	64.8	
		70.7							
总和	126								

表 5

处理	试验重复次数	观测值 黄色深度 $+b$									和
1(级)	18	8.1	8.0	9.0	8.8	8.8	8.5	8.7	8.2	8.8	155.8
		8.0	8.5	9.1	9.2	9.0	9.2	8.1	8.4	9.4	
2(级)	19	8.1	8.4	9.0	8.7	9.3	8.8	9.1	8.2	8.3	166.7
		8.9	8.3	8.3	9.2	9.3	9.0	9.3	8.3	8.4	
		9.3									
3(级)	19	8.3	8.5	9.2	8.9	9.3	8.9	8.8	8.3	8.2	167.4
		9.0	8.5	9.0	9.3	9.1	9.1	9.5	8.0	8.3	
		9.2									
4(级)	19	8.8	9.5	9.4	9.3	9.7	9.1	8.9	8.6	8.5	175.2
		10.3	9.2	9.1	9.1	9.3	9.5	9.5	9.3	8.4	
		9.7									
5(级)	18	9.0	10.1	9.6	9.8	8.8	9.3	8.9	8.7	12.0	172.4
		10.1	9.8	9.3	9.6	9.8	10.0	9.2	8.5	9.9	
6(级)	18	9.8	10.4	9.9	10.1	9.2	9.2	9.3	9.1	12.8	185.2
		11.5	9.1	9.5	9.7	10.3	13.7	11.4	9.2	11.0	
7(级)	15	9.9	10.4	10.5	10.1	10.3	9.5	9.7	9.3	13.9	161.2
		11.8	10.4	9.8	10.7	12.8	12.1				
总和	126										

表 6

处　理	试验重复次数	各处理平均值 $\bar{y}_{R_i}$	各处理内样本方差 $S^2_{R_i}$
1	18	$\bar{y}_{R1}=78.48$	$S^2_{R1}=3.88$
2	19	$\bar{y}_{R2}=77.91$	$S^2_{R2}=2.82$
3	19	$\bar{y}_{R3}=77.26$	$S^2_{R3}=2.95$
4	19	$\bar{y}_{R4}=75.46$	$S^2_{R4}=5.24$
5	18	$\bar{y}_{R5}=73.33$	$S^2_{R5}=9.57$
6	18	$\bar{y}_{R6}=69.96$	$S^2_{R6}=16.33$
7	15	$\bar{y}_{R7}=66.47$	$S^2_{R7}=11.98$

表 7

处　理	试验重复次数	各处理平均值 $\bar{y}_{b_i}$	各处理内样本方差 $S^2_{b_i}$
1	18	$\bar{y}_{b1}=8.66$	$S^2_{b1}=0.202$
2	19	$\bar{y}_{b2}=8.77$	$S^2_{b2}=0.181$
3	19	$\bar{y}_{b3}=8.81$	$S^2_{b3}=0.194$
4	19	$\bar{y}_{b4}=9.22$	$S^2_{b4}=0.212$
5	18	$\bar{y}_{b5}=9.58$	$S^2_{b5}=0.616$
6	18	$\bar{y}_{b6}=10.29$	$S^2_{b6}=1.76$
7	15	$\bar{y}_{b7}=10.75$	$S^2_{b7}=1.741$

对各处理重复测试结果进行检验，在表5处理5检出数据12.0为高度异常值，未查出原因，予以剔除，并相应地在表9中修改试验重复次数，处理平均值和处理内样本方差。其它处理均未发现异常值。

对各处理内样本方差进行检验，表6中第 5、6、7 种处理，表 7 中第 6、7 种处理的方差均为异常值。将表 6，表 7 中的数据分为两类，一类为第 1～4 种处理，二类为第 5～7 种处理，按一、二类分别检验，则均为正常值。这说明一类方差基本一致，二类方差基本一致，但一类与二类方差不一致。

将一、二类分别计算共同方差估计值，列成表 8，表 9。

表 8

类别	处理	试验重复次数	各处理平均值 $\bar{y}_{R_i}$	各处理内样本方差 $S^2_{R_i}$	共同方差估计值
一类	1	18	$\bar{y}_{R1}=78.48$	$S^2_{R1}=3.88$	$\hat{\sigma}^2_R=3.72$
	2	19	$\bar{y}_{R2}=77.91$	$S^2_{R2}=2.82$	
	3	19	$\bar{y}_{R3}=77.26$	$S^2_{R3}=2.95$	
	4	19	$\bar{y}_{R4}=75.46$	$S^2_{R4}=5.24$	
二类	5	18	$\bar{y}_{R5}=73.33$	$S^2_{R5}=9.57$	$\hat{\sigma}^2_R=12.67$
	6	18	$\bar{y}_{R6}=69.96$	$S^2_{R6}=16.33$	
	7	15	$\bar{y}_{R7}=66.47$	$S^2_{R7}=11.98$	

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 9

类别	处理	试验重复次数	各处理平均值 $\bar{y}_{bi}$	各处理内样本方差 S_{bi}^2	共同方差估计值
一类	1	18	$\bar{y}_{b1}=8.66$	0.202	$\hat{\sigma}_b^2=0.444$
	2	19	$\bar{y}_{b2}=8.77$	0.181	
	3	19	$\bar{y}_{b3}=8.81$	0.194	
	4	19	$\bar{y}_{b4}=9.22$	0.212	
二类	5	17	$\bar{y}_{b5}=9.44$	0.266	$\hat{\sigma}_b^2=1.220$
	6	18	$\bar{y}_{b6}=10.29$	1.76	
	7	15	$\bar{y}_{b7}=10.75$	1.741	

b. 根据5.2.1 b 的规定，给定显著性水平 $\alpha=0.05$，计算自由度 $f=N-k$，对于一类的两两比较，$f=71$，对于二类的两两比较，$f=47$，由 α、f 查表 A4的 q 表，得一、二类比较的 $q_\alpha(k,f)$ 值：

一类：$q_{0.05}(4,71)\approx 3.73$

二类：$q_{0.05}(3,47)\approx 3.42$

c. 根据不同的两两比较，分别求出不同的 $l_\alpha(i)$ 值，并求出比较结果，将计算和比较结果列成表10。

表 10

参与比较的处理	比较指标	$\hat{\sigma}$	$q_\alpha(k,f)$	$\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n_i}+\frac{1}{n_j}\right)}$	$l_\alpha(i)$	$\lvert y_i-y_j\rvert$	比较结果
1,2	反射率 R_d	1.929	3.73	0.233	1.676	0.57	无显著差异
1,3		1.929	3.73	0.233	1.676	1.22	无显著差异
1,4		1.929	3.73	0.233	1.676	3.02	有显著差异
2,3		1.929	3.73	0.229	1.648	0.65	无显著差异
2,4		1.929	3.73	0.229	1.648	2.45	有显著差异
3,4		1.929	3.73	0.229	1.648	1.80	有显著差异
5,6		3.559	3.42	0.236	2.873	3.37	有显著差异
5,7		3.559	3.42	0.247	3.006	6.86	有显著差异
6,7		3.559	3.42	0.247	3.006	3.49	有显著差异
1,2	黄色深度+b	0.444	3.73	0.233	0.386	0.11	无显著差异
1,3		0.444	3.73	0.233	0.386	0.15	无显著差异
1,4		0.444	3.73	0.233	0.386	0.56	有显著差异
2,3		0.444	3.73	0.229	0.379	0.04	无显著差异
2,4		0.444	3.73	0.229	0.379	0.45	有显著差异
3,4		0.444	3.73	0.229	0.379	0.41	有显著差异
5,6		1.104	3.42	0.236	0.891	0.71	有显著差异
5,7		1.104	3.42	0.247	0.933	1.17	有显著差异
6,7		1.104	3.42	0.247	0.933	0.46	无显著差异

d. 结论：从反射率 R_d 与黄色深度 $+b$ 这两个指标的比较可以看出，1～3 级棉花均无显著差异，可合并为 1 级，4 级与 1～3 级均有显著差异，列为 2 级，1～4 级属于一类，称为一等。6 级与 7 级相比，反射率有显著差异，黄色深度无显著差异，而 5 级与 7 级在反射率与黄色深度二个指标上均有显著差异，故可大致仍维持原来的 5～7 级，属于二等。从色征上可以得出，我国棉花可分为下表列出的二等 5 级。

	色征分级		
一等棉	1 级 （原 1～3 级合并）		2 级 （原 4 级）
二等棉	3 级 （原 5 级）	4 级 （原 6 级）	5 级 （原 7 级）

附 录 A
多重比较的统计用表
（补充件）

表 A1 科克伦（Cochran）检验法的临界值表

试验重复次数 n	处理的平均值个数 k																		$\alpha=0.05$
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2	.9985	.9669	.9065	.8413	.7807	.7270	.6798	.6385	.6020	.5697	.5410	.5152	.4919	.4709	.4517	.4341	.4180	.4032	.3894
3	.9750	.8709	.7679	.6838	.6161	.5612	.5157	.4775	.4450	.4169	.3924	.3708	.3517	.3346	.3192	.3053	.2926	.2810	.2704
4	.9392	.7977	.6839	.5981	.5321	.4800	.4377	.4027	.3733	.3482	.3264	.3074	.2906	.2757	.2624	.2503	.2394	.2295	.2204
5	.9057	.7457	.6287	.5440	.4803	.4307	.3910	.3584	.3311	.3079	.2880	.2706	.2554	.2418	.2298	.2189	.2091	.2002	.1920
6	.8772	.7070	.5894	.5063	.4447	.3972	.3594	.3285	.3028	.2810	.2624	.2462	.2320	.2194	.2083	.1982	.1891	.1809	.1734
7	.8534	.6770	.5598	.4783	.4184	.3725	.3362	.3067	.2822	.2616	.2439	.2286	.2152	.2033	.1928	.1834	.1749	.1672	.1601
8	.8332	.6531	.5365	.4564	.3980	.3535	.3185	.2901	.2665	.2467	.2298	.2152	.2024	.1911	.1811	.1721	.1640	.1567	.1501
9	.8159	.6333	.5175	.4387	.3817	.3383	.3043	.2768	.2540	.2349	.2187	.2046	.1923	.1815	.1719	.1633	.1555	.1485	.1422
10	.8010	.6167	.5018	.4241	.3682	.3259	.2927	.2659	.2438	.2253	.2095	.1959	.1841	.1736	.1643	.1560	.1486	.1419	.1357
11	.7880	.6025	.4884	.4118	.3568	.3154	.2829	.2568	.2353	.2173	.2019	.1887	.1772	.1671	.1581	.1500	.1428	.1363	.1304
12	.7765	.5902	.4769	.4012	.3471	.3064	.2746	.2491	.2280	.2104	.1955	.1826	.1714	.1615	.1528	.1450	.1379	.1316	.1259
13	.7662	.5794	.4668	.3920	.3387	.2986	.2674	.2423	.2218	.2045	.1899	.1773	.1664	.1567	.1482	.1406	.1337	.1276	.1220
14	.7570	.5698	.4579	.3839	.3313	.2918	.2611	.2365	.2163	.1994	.1850	.1727	.1620	.1526	.1442	.1368	.1301	.1241	.1186
15	.7487	.5613	.4500	.3767	.3247	.2858	.2555	.2313	.2114	.1948	.1807	.1686	.1581	.1489	.1407	.1334	.1269	.1210	.1156
16	.7411	.5536	.4430	.3703	.3188	.2804	.2506	.2267	.2071	.1908	.1769	.1650	.1547	.1456	.1376	.1304	.1240	.1182	.1129
17	.7341	.5466	.4365	.3645	.3136	.2756	.2461	.2225	.2032	.1871	.1735	.1618	.1516	.1427	.1348	.1277	.1214	.1157	.1106
18	.7278	.5402	.4307	.3592	.3088	.2712	.2420	.2187	.1997	.1838	.1704	.1588	.1488	.1400	.1322	.1253	.1191	.1135	.1084
19	.7219	.5343	.4254	.3544	.3044	.2672	.2383	.2153	.1965	.1808	.1676	.1562	.1463	.1376	.1300	.1231	.1170	.1115	.1065
20	.7164	.5289	.4205	.3500	.3004	.2635	.2350	.2122	.1936	.1781	.1650	.1537	.1440	.1354	.1279	.1211	.1151	.1096	.1047
21	.7114	.5239	.4159	.3459	.2967	.2601	.2318	.2093	.1909	.1756	.1626	.1515	.1419	.1334	.1259	.1193	.1133	.1080	.1031
22	.7066	.5193	.4118	.3421	.2933	.2570	.2290	.2067	.1884	.1733	.1604	.1494	.1399	.1315	.1242	.1176	.1117	.1064	.1016
23	.7022	.5150	.4079	.3386	.2901	.2541	.2263	.2042	.1861	.1711	.1584	.1475	.1381	.1298	.1225	.1160	.1102	.1050	.1002
24	.6980	.5109	.4042	.3354	.2871	.2514	.2238	.2019	.1840	.1691	.1565	.1457	.1364	.1282	.1210	.1146	.1088	.1036	.09891
25	.6941	.5071	.4008	.3323	.2844	.2489	.2215	.1998	.1820	.1672	.1548	.1441	.1348	.1267	.1196	.1132	.1075	.1024	.09772
26	.6904	.5036	.3976	.3294	.2818	.2465	.2194	.1978	.1801	.1655	.1531	.1425	.1334	.1253	.1182	.1119	.1063	.1012	.09660
27	.6869	.5002	.3946	.3267	.2794	.2443	.2173	.1959	.1784	.1639	.1516	.1411	.1320	.1240	.1170	.1108	.1052	.1001	.09555
28	.6836	.4970	.3918	.3242	.2771	.2422	.2154	.1941	.1768	.1623	.1502	.1397	.1307	.1228	.1158	.1096	.1041	.09909	.09456
29	.6805	.4941	.3891	.3218	.2749	.2403	.2136	.1924	.1752	.1609	.1488	.1384	.1295	.1217	.1147	.1086	.1031	.09812	.09363
30	.6775	.4912	.3866	.3195	.2729	.2384	.2119	.1909	.1737	.1595	.1475	.1372	.1283	.1206	.1137	.1076	.1021	.09721	.09276
31	.6747	.4885	.3842	.3174	.2709	.2367	.2103	.1894	.1724	.1582	.1463	.1361	.1273	.1195	.1127	.1067	.1012	.09635	.09193
41	.6522	.4674	.3654	.3007	.2559	.2230	.1978	.1779	.1617	.1482	.1369	.1272	.1189	.1116	.1052	.09944	.09433	.08973	.08557
61	.6250	.4423	.3434	.2812	.2385	.2073	.1834	.1646	.1494	.1368	.1262	.1171	.1093	.1025	.09651	.09119	.08644	.08217	.07832
121	.5889	.4099	.3152	.2564	.2164	.1874	.1653	.1480	.1340	.1224	.1127	.1045	.09739	.09121	.08578	.08097	.07668	.07282	.06931
∞	.5000	.3333	.2500	.2000	.1667	.1429	.1250	.1111	.1000	.09091	.08333	.07692	.07143	.06667	.06250	.05882	.05556	.05263	.05000

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表 A1

试验重复次数 n	处理的平均值个数 k																		$\alpha = 0.01$
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2	.9999	.9933	.9676	.9279	.8828	.8376	.7945	.7544	.7175	.6837	.6528	.6245	.5985	.5747	.5527	.5324	.5136	.4962	.4799
3	.9950	.9423	.8643	.7885	.7218	.6644	.6152	.5727	.5358	.5036	.4751	.4498	.4272	.4069	.3885	.3718	.3566	.3426	.3297
4	.9794	.8832	.7814	.6957	.6258	.5685	.5210	.4810	.4469	.4175	.3919	.3694	.3495	.3318	.3158	.3014	.2883	.2763	.2654
5	.9586	.8335	.7212	.6329	.5635	.5080	.4627	.4251	.3934	.3663	.3428	.3223	.3042	.2882	.2738	.2609	.2492	.2385	.2288
6	.9373	.7933	.6761	.5875	.5195	.4659	.4227	.3870	.3572	.3318	.3099	.2909	.2741	.2593	.2461	.2342	.2234	.2137	.2048
7	.9172	.7606	.6410	.5531	.4866	.4347	.3932	.3592	.3308	.3068	.2861	.2682	.2525	.2386	.2262	.2151	.2050	.1960	.1877
8	.8988	.7335	.6129	.5259	.4609	.4105	.3705	.3378	.3106	.2876	.2680	.2509	.2360	.2228	.2111	.2006	.1911	.1826	.1748
9	.8823	.7107	.5897	.5038	.4401	.3911	.3523	.3207	.2945	.2725	.2536	.2373	.2230	.2104	.1992	.1892	.1802	.1720	.1646
10	.8674	.6912	.5702	.4853	.4229	.3751	.3373	.3067	.2814	.2601	.2419	.2261	.2124	.2003	.1896	.1800	.1713	.1635	.1564
11	.8539	.6743	.5536	.4697	.4084	.3617	.3248	.2950	.2704	.2497	.2321	.2169	.2036	.1919	.1815	.1723	.1639	.1564	.1496
12	.8418	.6595	.5392	.4563	.3960	.3501	.3141	.2850	.2611	.2409	.2238	.2090	.1961	.1848	.1748	.1658	.1577	.1504	.1438
13	.8307	.6463	.5266	.4446	.3852	.3402	.3049	.2764	.2530	.2334	.2166	.2022	.1897	.1787	.1689	.1602	.1524	.1453	.1389
14	.8206	.6346	.5154	.4342	.3757	.3314	.2968	.2689	.2459	.2267	.2104	.1963	.1841	.1734	.1638	.1553	.1477	.1408	.1346
15	.8113	.6241	.5054	.4251	.3672	.3237	.2896	.2622	.2397	.2209	.2049	.1911	.1792	.1687	.1594	.1511	.1436	.1369	.1308
16	.8028	.6145	.4964	.4168	.3597	.3167	.2832	.2563	.2342	.2157	.2000	.1865	.1748	.1645	.1554	.1473	.1400	.1334	.1274
17	.7949	.6058	.4882	.4094	.3529	.3105	.2774	.2509	.2292	.2110	.1956	.1824	.1709	.1608	.1518	.1439	.1367	.1303	.1244
18	.7875	.5979	.4808	.4026	.3467	.3048	.2722	.2461	.2247	.2068	.1917	.1786	.1673	.1574	.1486	.1408	.1338	.1274	.1217
19	.7807	.5906	.4740	.3964	.3411	.2997	.2675	.2417	.2206	.2030	.1881	.1752	.1641	.1543	.1457	.1380	.1311	.1249	.1193
20	.7744	.5838	.4678	.3907	.3360	.2950	.2632	.2377	.2169	.1995	.1848	.1721	.1612	.1515	.1430	.1355	.1287	.1226	.1170
21	.7684	.5775	.4620	.3855	.3312	.2907	.2592	.2340	.2134	.1963	.1818	.1693	.1585	.1490	.1406	.1332	.1265	.1204	.1150
22	.7628	.5717	.4566	.3807	.3268	.2867	.2555	.2306	.2103	.1933	.1790	.1667	.1560	.1466	.1384	.1310	.1244	.1185	.1131
23	.7575	.5662	.4516	.3762	.3228	.2829	.2521	.2275	.2074	.1906	.1764	.1642	.1537	.1445	.1363	.1290	.1225	.1167	.1113
24	.7526	.5611	.4470	.3720	.3190	.2795	.2489	.2245	.2046	.1880	.1740	.1620	.1516	.1424	.1344	.1272	.1208	.1150	.1097
25	.7479	.5563	.4426	.3680	.3154	.2763	.2460	.2218	.2021	.1857	.1718	.1599	.1496	.1406	.1326	.1255	.1191	.1134	.1082
28	.7435	.5518	.4385	.3644	.3121	.2732	.2432	.2193	.1997	.1835	.1697	.1579	.1477	.1388	.1309	.1239	.1176	.1120	.1068
27	.7393	.5476	.4347	.3609	.3090	.2704	.2406	.2169	.1975	.1814	.1678	.1561	.1460	.1372	.1293	.1224	.1162	.1106	.1055
28	.7353	.5436	.4310	.3577	.3060	.2677	.2382	.2146	.1954	.1794	.1659	.1544	.1444	.1356	.1279	.1210	.1148	.1093	.1043
29	.7314	.5398	.4276	.3546	.3033	.2652	.2359	.2125	.1934	.1776	.1642	.1528	.1428	.1342	.1265	.1197	.1136	.1081	.1031
30	.7278	.5361	.4243	.3517	.3007	.2629	.2337	.2105	.1916	.1759	.1626	.1512	.1414	.1328	.1252	.1184	.1124	.1070	.1020
31	.7243	.5327	.4213	.3489	.2982	.2606	.2316	.2086	.1898	.1742	.1611	.1498	.1400	.1315	.1240	.1173	.1113	.1059	.1010
41	.6966	.5057	.3972	.3275	.2790	.2432	.2157	.1940	.1763	.1616	.1492	.1387	.1295	.1215	.1145	.1082	.1027	.09763	0.9308
61	.6624	.4735	.3689	.3025	.2567	.2231	.1975	.1772	.1608	.1472	.1357	.1260	.1176	.1102	.1037	.09801	.09289	.08828	0.8412
121	.6162	.4317	.3327	.2709	.2287	.1980	.1747	.1563	.1415	.1293	.1191	.1103	.1028	.09628	.09053	.08544	.08090	.07682	0.7314
∞	.5000	.3333	.2500	.2000	.1667	.1429	.1250	.1111	.1000	.09091	.08333	0.7692	0.7143	.06667	.06250	.05882	.05556	.05263	0.5000

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 A2　参照处理与 k 种处理的两两比较用表——d 表

$\alpha = 0.05$

自由度 $\bar{f}$	$d_\alpha(k,\bar{f})$ 处理的平均值个数 k（不包括参照处理）													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20
5	2.57	$3.03^{2.3}$	$3.29^{3.6}$	$3.48^{4.6}$	$3.62^{5.4}$	$3.73^{5.9}$	$3.82^{6.4}$	$3.90^{6.8}$	$3.97^{7.2}$	$4.03^{7.5}$	$4.09^{7.8}$	$4.14^{8.0}$	$4.26^{8.7}$	$4.42^{9.4}$
6	2.45	$2.86^{2.1}$	$3.10^{3.4}$	$3.26^{4.3}$	$3.39^{5.0}$	$3.49^{5.8}$	$3.57^{6.0}$	$3.64^{6.4}$	$3.71^{6.8}$	$3.76^{7.1}$	$3.81^{7.4}$	$3.86^{7.6}$	$3.97^{8.2}$	$4.11^{9.0}$
7	2.36	$2.75^{2.0}$	$2.97^{3.2}$	$3.12^{4.1}$	$3.24^{4.8}$	$3.33^{5.3}$	$3.41^{5.7}$	$3.47^{6.1}$	$3.53^{6.5}$	$3.58^{6.7}$	$3.63^{7.0}$	$3.67^{7.2}$	$3.78^{7.8}$	$3.91^{8.6}$
8	2.31	$2.67^{2.0}$	$2.88^{3.1}$	$3.02^{3.9}$	$3.13^{4.5}$	$3.22^{5.1}$	$3.29^{5.5}$	$3.35^{5.9}$	$3.41^{6.2}$	$3.46^{6.5}$	$3.50^{6.7}$	$3.54^{6.9}$	$3.64^{7.5}$	$3.76^{8.2}$
9	2.26	$2.61^{1.9}$	$2.81^{3.0}$	$2.95^{3.8}$	$3.05^{4.4}$	$3.14^{4.9}$	$3.20^{5.3}$	$3.26^{5.6}$	$3.32^{5.9}$	$3.36^{6.2}$	$3.40^{6.5}$	$3.44^{6.7}$	$3.53^{7.2}$	$3.65^{7.9}$
10	2.23	$2.57^{1.8}$	$2.76^{2.9}$	$2.89^{3.6}$	$2.99^{4.2}$	$3.07^{4.7}$	$3.14^{5.1}$	$3.19^{5.4}$	$3.24^{5.7}$	$3.29^{6.0}$	$3.33^{6.2}$	$3.36^{6.5}$	$3.45^{7.0}$	$3.57^{7.7}$
11	2.20	$2.53^{1.8}$	$2.72^{2.8}$	$2.84^{3.5}$	$2.94^{4.1}$	$3.02^{4.6}$	$3.08^{4.9}$	$3.14^{5.3}$	$3.19^{5.6}$	$3.23^{5.8}$	$3.27^{6.1}$	$3.30^{6.3}$	$3.39^{6.8}$	$3.50^{7.5}$
12	2.18	$2.50^{1.7}$	$2.68^{2.7}$	$2.81^{3.4}$	$2.90^{4.0}$	$2.98^{4.4}$	$3.04^{4.8}$	$3.09^{5.1}$	$3.14^{5.4}$	$3.18^{5.7}$	$3.22^{5.9}$	$3.25^{6.1}$	$3.34^{6.6}$	$3.45^{7.3}$
13	2.16	$2.48^{1.7}$	$2.65^{2.7}$	$2.78^{3.4}$	$2.87^{3.9}$	$2.94^{4.3}$	$3.00^{4.7}$	$3.06^{5.0}$	$3.10^{5.3}$	$3.14^{5.5}$	$3.18^{5.8}$	$3.21^{6.0}$	$3.29^{6.5}$	$3.40^{7.1}$
14	2.14	$2.46^{1.7}$	$2.63^{2.6}$	$2.75^{3.3}$	$2.84^{3.8}$	$2.91^{4.2}$	$2.97^{4.6}$	$3.02^{4.9}$	$3.07^{5.2}$	$3.11^{5.4}$	$3.14^{5.6}$	$3.18^{5.8}$	$3.26^{6.3}$	$3.36^{7.0}$
15	2.13	$2.44^{1.7}$	$2.61^{2.6}$	$2.73^{3.2}$	$2.82^{3.3}$	$2.89^{4.2}$	$2.95^{4.5}$	$3.00^{4.3}$	$3.04^{5.1}$	$3.08^{5.3}$	$3.12^{5.5}$	$3.15^{5.7}$	$3.23^{6.2}$	$3.33^{6.8}$
16	2.12	$2.42^{1.6}$	$2.59^{2.5}$	$2.71^{3.2}$	$2.80^{3.7}$	$2.87^{4.1}$	$2.92^{4.4}$	$2.97^{4.7}$	$3.02^{5.0}$	$3.06^{5.2}$	$3.09^{5.4}$	$3.12^{5.6}$	$3.20^{6.1}$	$3.30^{6.7}$
17	2.11	$2.41^{1.6}$	$2.58^{2.5}$	$2.69^{3.1}$	$2.78^{3.6}$	$2.85^{4.0}$	$2.90^{4.4}$	$2.95^{4.7}$	$3.00^{4.9}$	$3.03^{5.1}$	$3.07^{5.3}$	$3.10^{5.5}$	$3.18^{6.0}$	$3.27^{6.6}$
18	2.10	$2.40^{1.6}$	$2.56^{2.5}$	$2.68^{3.1}$	$2.76^{3.6}$	$2.83^{4.0}$	$2.89^{4.3}$	$2.97^{4.6}$	$2.98^{4.8}$	$3.01^{5.1}$	$3.05^{5.3}$	$3.08^{5.4}$	$3.16^{5.9}$	$3.25^{6.5}$
19	2.09	$2.39^{1.6}$	$2.55^{2.5}$	$2.66^{3.1}$	$2.75^{3.5}$	$2.81^{3.9}$	$2.87^{4.2}$	$2.92^{4.5}$	$2.96^{4.8}$	$3.00^{5.0}$	$3.03^{5.2}$	$3.06^{5.4}$	$3.14^{5.8}$	$3.23^{6.4}$
20	2.09	$2.38^{1.6}$	$2.54^{2.4}$	$2.65^{3.0}$	$2.73^{3.5}$	$2.80^{3.9}$	$2.86^{4.2}$	$2.90^{4.5}$	$2.95^{4.7}$	$2.98^{4.9}$	$3.02^{5.1}$	$3.05^{5.3}$	$3.12^{5.7}$	$3.22^{6.3}$
24	2.06	$2.35^{1.5}$	$2.51^{2.3}$	$2.61^{2.9}$	$2.70^{3.4}$	$2.76^{3.7}$	$2.81^{4.0}$	$2.86^{4.3}$	$2.90^{4.5}$	$2.94^{4.7}$	$2.97^{4.9}$	$3.00^{5.1}$	$3.07^{5.5}$	$3.16^{6.0}$
30	2.04	$2.32^{1.5}$	$2.47^{2.3}$	$2.58^{2.8}$	$2.66^{3.2}$	$2.72^{3.6}$	$2.77^{3.9}$	$2.83^{4.1}$	$2.86^{4.3}$	$2.89^{4.5}$	$2.92^{4.7}$	$2.95^{4.8}$	$3.02^{5.2}$	$3.11^{5.8}$
40	2.02	$2.29^{1.4}$	$2.44^{2.2}$	$2.54^{2.7}$	$2.62^{3.1}$	$2.68^{3.4}$	$2.73^{3.7}$	$2.77^{3.9}$	$2.81^{4.1}$	$2.85^{4.3}$	$2.87^{4.5}$	$2.90^{4.6}$	$2.97^{5.0}$	$3.06^{5.5}$
60	2.00	$2.27^{1.4}$	$2.41^{2.1}$	$2.51^{2.6}$	$2.58^{3.0}$	$2.64^{3.3}$	$2.69^{3.5}$	$2.73^{3.7}$	$2.77^{3.9}$	$2.80^{4.1}$	$2.83^{4.2}$	$2.86^{4.4}$	$2.92^{4.7}$	$3.00^{5.1}$
120	1.98	$2.24^{1.3}$	$2.38^{2.0}$	$2.47^{2.5}$	$2.55^{2.8}$	$2.60^{3.1}$	$2.65^{3.3}$	$2.69^{3.5}$	$2.73^{3.7}$	$2.76^{3.8}$	$2.79^{4.0}$	$2.81^{4.1}$	$2.87^{4.4}$	$2.95^{4.8}$
∞	1.96	$2.21^{1.3}$	$2.35^{1.9}$	$2.44^{2.3}$	$2.51^{2.7}$	$2.57^{2.9}$	$2.61^{3.1}$	$2.65^{3.3}$	$2.69^{3.5}$	$2.72^{3.6}$	$2.74^{3.7}$	$2.77^{3.8}$	$2.83^{4.1}$	$2.91^{4.5}$

注：表中右上角小号数值 q 是当 $n_0 > n_1$ 时计算 $d^*(k,\bar{f})$ 有关的修正值。

续表 A2

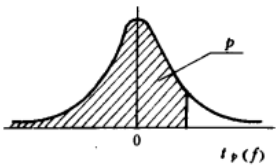
$\alpha = 0.01$

自由度 $\bar{f}$	$d_\alpha(k,\bar{f})$ 处理的平均值个数 k（不包括参照处理）													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20
5	4.03	$4.63^{1.8}$	$4.98^{3.0}$	$5.22^{3.9}$	$5.41^{4.6}$	$5.56^{5.2}$	$5.69^{5.7}$	$5.80^{6.1}$	$5.89^{6.5}$	$5.98^{6.9}$	$6.05^{7.2}$	$6.12^{7.6}$	$6.30^{8.1}$	$6.52^{9.9}$
6	3.71	$4.21^{1.6}$	$4.51^{2.7}$	$4.71^{3.5}$	$4.87^{4.1}$	$5.00^{4.6}$	$5.10^{5.1}$	$5.20^{5.6}$	$5.28^{5.5}$	$5.35^{6.1}$	$5.41^{6.4}$	$5.47^{6.7}$	$5.62^{7.3}$	$5.81^{8.1}$
7	3.50	$3.95^{1.5}$	$4.21^{2.4}$	$4.39^{3.1}$	$4.53^{3.7}$	$4.64^{4.2}$	$4.74^{4.6}$	$4.82^{5.0}$	$4.89^{5.3}$	$4.95^{5.6}$	$5.01^{5.8}$	$5.06^{6.1}$	$5.19^{6.7}$	$5.36^{7.4}$
8	3.36	$3.77^{1.3}$	$4.00^{2.2}$	$4.17^{2.9}$	$4.29^{3.4}$	$4.40^{3.9}$	$4.48^{4.2}$	$4.56^{4.6}$	$4.62^{4.9}$	$4.68^{5.1}$	$4.73^{5.4}$	$4.78^{5.6}$	$4.90^{6.1}$	$5.05^{6.9}$
9	3.25	$3.63^{1.2}$	$3.85^{2.1}$	$4.01^{2.7}$	$4.12^{3.2}$	$4.22^{3.6}$	$4.30^{3.9}$	$4.37^{4.2}$	$4.43^{4.5}$	$4.48^{4.6}$	$4.53^{5.0}$	$4.57^{5.2}$	$4.68^{5.7}$	$4.82^{6.4}$
10	3.17	$3.53^{1.2}$	$3.74^{1.9}$	$3.88^{2.5}$	$3.99^{3.0}$	$4.08^{3.4}$	$4.16^{3.7}$	$4.22^{4.0}$	$4.28^{4.2}$	$4.33^{4.5}$	$4.37^{4.7}$	$4.42^{4.9}$	$4.52^{5.4}$	$4.65^{5.0}$
11	3.11	$3.45^{1.1}$	$3.65^{1.8}$	$3.79^{2.4}$	$3.89^{2.8}$	$3.98^{3.2}$	$4.05^{3.6}$	$4.11^{3.6}$	$4.16^{4.0}$	$4.21^{4.2}$	$4.25^{4.4}$	$4.29^{4.8}$	$4.39^{5.1}$	$4.52^{5.7}$
12	3.05	$3.39^{1.1}$	$3.58^{1.7}$	$3.71^{2.3}$	$3.81^{2.7}$	$3.89^{3.0}$	$3.96^{3.3}$	$4.02^{3.6}$	$4.07^{3.3}$	$4.12^{4.0}$	$4.16^{4.2}$	$4.19^{4.4}$	$4.29^{4.8}$	$4.41^{5.4}$
13	3.01	$3.33^{1.0}$	$3.52^{1.7}$	$3.65^{2.2}$	$3.74^{2.6}$	$3.82^{2.9}$	$3.89^{3.2}$	$3.94^{3.4}$	$3.99^{3.6}$	$4.04^{3.8}$	$4.08^{4.0}$	$4.11^{4.2}$	$4.20^{4.6}$	$4.32^{5.2}$
14	2.98	$3.29^{1.0}$	$3.47^{1.6}$	$3.59^{2.1}$	$3.69^{2.5}$	$3.76^{2.8}$	$3.83^{3.0}$	$3.88^{3.3}$	$3.93^{3.5}$	$3.97^{3.7}$	$4.01^{3.9}$	$4.05^{4.0}$	$4.13^{4.4}$	$4.24^{5.0}$
15	2.95	$3.25^{0.9}$	$3.43^{1.6}$	$3.55^{2.0}$	$3.64^{2.4}$	$3.71^{2.7}$	$3.78^{2.9}$	$3.83^{3.2}$	$3.88^{3.4}$	$3.92^{3.6}$	$3.95^{3.7}$	$3.99^{3.9}$	$4.07^{4.3}$	$4.18^{4.8}$
16	2.92	$3.22^{0.9}$	$3.39^{1.5}$	$3.51^{1.9}$	$3.60^{2.3}$	$3.67^{2.6}$	$3.73^{2.8}$	$3.78^{3.1}$	$3.83^{3.3}$	$3.87^{3.4}$	$3.91^{3.6}$	$3.94^{3.8}$	$4.02^{4.1}$	$4.13^{4.6}$
17	2.90	$3.19^{0.9}$	$3.36^{1.5}$	$3.47^{1.9}$	$3.56^{2.2}$	$3.63^{2.5}$	$3.69^{2.7}$	$3.74^{3.0}$	$3.79^{3.2}$	$3.83^{3.3}$	$3.86^{3.6}$	$3.90^{3.6}$	$3.98^{4.0}$	$4.08^{4.5}$
18	2.88	$3.17^{0.9}$	$3.33^{1.4}$	$3.44^{1.8}$	$3.53^{2.2}$	$3.60^{2.4}$	$3.66^{2.7}$	$3.71^{2.9}$	$3.75^{3.1}$	$3.79^{3.2}$	$3.83^{3.4}$	$3.86^{3.5}$	$3.94^{3.9}$	$4.04^{4.4}$
19	2.86	$3.15^{0.9}$	$3.31^{1.4}$	$3.42^{1.8}$	$3.50^{2.1}$	$3.57^{2.4}$	$3.63^{2.6}$	$3.68^{2.8}$	$3.72^{3.0}$	$3.76^{3.2}$	$3.79^{3.3}$	$3.83^{3.4}$	$3.90^{3.8}$	$4.00^{4.3}$
20	2.85	$3.13^{0.8}$	$3.29^{1.4}$	$3.40^{1.7}$	$3.48^{2.1}$	$3.55^{2.3}$	$3.60^{2.5}$	$3.65^{2.7}$	$3.69^{2.9}$	$3.73^{3.1}$	$3.77^{3.2}$	$3.80^{3.4}$	$3.87^{3.7}$	$3.97^{4.2}$
24	2.80	$3.07^{0.8}$	$3.22^{1.3}$	$3.32^{1.6}$	$3.40^{1.9}$	$3.47^{2.1}$	$3.52^{2.4}$	$3.57^{2.5}$	$3.61^{2.7}$	$3.64^{2.8}$	$3.68^{3.0}$	$3.70^{3.1}$	$3.78^{3.4}$	$3.87^{3.8}$
30	2.75	$3.01^{0.7}$	$3.15^{1.2}$	$3.25^{1.5}$	$3.33^{1.8}$	$3.39^{2.0}$	$3.44^{2.2}$	$3.49^{2.3}$	$3.52^{2.5}$	$3.56^{2.6}$	$3.59^{2.7}$	$3.62^{2.5}$	$3.69^{3.1}$	$3.78^{3.5}$
40	2.70	$2.95^{0.7}$	$3.09^{1.1}$	$3.18^{1.4}$	$3.26^{1.6}$	$3.32^{1.8}$	$3.37^{2.0}$	$3.41^{2.1}$	$3.44^{2.3}$	$3.48^{2.4}$	$3.51^{2.5}$	$3.53^{2.6}$	$3.60^{2.8}$	$3.68^{3.2}$
60	2.66	$2.90^{0.6}$	$3.03^{1.0}$	$3.12^{1.3}$	$3.19^{1.5}$	$3.25^{1.6}$	$3.29^{1.8}$	$3.33^{1.9}$	$3.37^{2.0}$	$3.40^{2.1}$	$3.42^{2.2}$	$3.45^{2.3}$	$3.51^{2.5}$	$3.59^{2.8}$
120	2.62	$2.85^{0.6}$	$2.97^{0.9}$	$3.06^{1.1}$	$3.12^{1.3}$	$3.18^{1.5}$	$3.22^{1.6}$	$3.26^{1.7}$	$3.29^{1.8}$	$3.32^{1.9}$	$3.35^{2.0}$	$3.37^{2.1}$	$3.43^{2.2}$	$3.51^{2.5}$
∞	2.58	$2.79^{0.5}$	$2.92^{0.8}$	$3.00^{1.0}$	$3.06^{1.2}$	$3.11^{1.3}$	$3.15^{1.4}$	$3.19^{1.5}$	$3.22^{1.6}$	$3.25^{1.7}$	$3.27^{1.7}$	$3.29^{1.8}$	$3.35^{1.9}$	$3.42^{2.2}$

注：表中右上角小号数值 q 是当 $n_0 > n_1$ 时计算 $d^*(k,\bar{f})$ 有关的修正值。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 A3 参照处理结果为已知值的比较用表——t 分布分位数表



f \ p	0.9750	0.9800	0.9900	0.9950	0.9975	0.9980	0.9990	0.9995	0.9998	0.9999
1	12.70620	15.89454	31.82052	63.65674	127.32134	159.15285	318.30884	636.61925	1591.5492	3183.0988
2	4.30265	4.84873	6.96456	9.92484	14.08905	15.76391	22.32712	31.59905	49.98500	70.70007
3	3.18245	3.48191	4.54070	5.84091	7.45332	8.05261	10.21453	12.92398	17.59794	22.20374
4	2.77645	2.99853	3.74695	4.60409	5.59757	5.95137	7.17318	8.61030	10.91550	13.03367
5	2.57058	2.75651	3.36493	4.03214	4.77334	5.03024	5.89343	6.86883	8.36342	9.67757
6	2.44691	2.61224	3.14267	3.70743	4.31683	4.52413	5.20763	5.95882	7.07392	8.02479
7	2.36462	2.51675	2.99795	3.49948	4.02934	4.20712	4.78529	5.40788	6.31077	7.06343
8	2.30600	2.44898	2.89646	3.35539	3.83252	3.99095	4.50079	5.04131	5.81126	6.44200
9	2.26216	2.39844	2.82144	3.24984	3.68966	3.83451	4.29681	4.78091	5.46082	6.01013
10	2.22814	2.35931	2.76377	3.16927	3.58141	3.71624	4.14370	4.58689	5.20224	5.69382
11	2.20099	2.32814	2.71808	3.10581	3.49661	3.62377	4.02470	4.43698	5.00400	5.45276
12	2.17881	2.30272	2.68100	3.05454	3.42844	3.54954	3.92963	4.31779	4.84740	5.26327
13	2.16037	2.28160	2.65031	3.01228	3.37247	3.48867	3.85198	4.22083	4.72069	5.11058
14	2.14479	2.26378	2.62449	2.97684	3.32570	3.43787	3.78739	4.14045	4.61613	4.98501
15	2.13145	2.24854	2.60248	2.94671	3.28604	3.39483	3.73283	4.07277	4.52842	4.88000
16	2.11991	2.23536	2.58349	2.92078	3.25199	3.35791	3.68615	4.01500	4.45382	4.79091
17	2.10982	2.22385	2.56693	2.89823	3.22245	3.32590	3.64577	3.96513	4.38962	4.71441
18	2.10092	2.21370	2.55238	2.87844	3.19657	3.29788	3.61048	3.92165	4.33378	4.64801
19	2.09302	2.20470	2.53948	2.86093	3.17372	3.27315	3.57940	3.88341	4.28479	4.58986
20	2.08596	2.19666	2.52798	2.84534	3.15340	3.25116	3.55181	3.84952	4.24147	4.53852
21	2.07961	2.18943	2.51765	2.83136	3.13521	3.23149	3.52715	3.81928	4.20288	4.49286
22	2.07387	2.18289	2.50832	2.81876	3.11882	3.21378	3.50499	3.79213	4.16830	4.45199
23	2.06866	2.17696	2.49987	2.80734	3.10400	3.19776	3.48496	3.76763	4.13714	4.41520
24	2.06390	2.17154	2.49216	2.79694	3.09051	3.18320	3.46678	3.74540	4.10891	4.38192
25	2.05954	2.16659	2.48511	2.78744	3.07820	3.16990	3.45019	3.72514	4.08322	4.35165
26	2.05553	2.16203	2.47863	2.77871	3.06691	3.15772	3.43500	3.70661	4.05974	4.32402
27	2.05183	2.15782	2.47266	2.77068	3.05652	3.14651	3.42103	3.68959	4.03820	4.29870
28	2.04841	2.15393	2.46714	2.76326	3.04693	3.13616	3.40816	3.67391	4.01837	4.27540
29	2.04523	2.15033	2.46202	2.75639	3.03805	3.12658	3.39624	3.65941	4.00006	4.25389
30	2.04227	2.14697	2.45726	2.75000	3.02980	3.11768	3.38518	3.64596	3.98309	4.23399
32	2.03693	2.14090	2.44868	2.73848	3.01495	3.10167	3.36531	3.62180	3.95265	4.19830
34	2.03224	2.13558	2.44115	2.72839	3.00195	3.08767	3.34793	3.60072	3.92611	4.16722
36	2.02809	2.13087	2.43449	2.71948	2.99049	3.07531	3.33262	3.58215	3.90278	4.13993
38	2.02439	2.12667	2.42857	2.71156	2.98029	3.06433	3.31903	3.56568	3.88210	4.11576
40	2.02108	2.12291	2.42326	2.70446	2.97117	3.05451	3.30688	3.55097	3.86365	4.09421

续表 A3

f \ p	0.9750	0.9800	0.9900	0.9950	0.9975	0.9980	0.9990	0.9995	0.9998	0.9999
45	2.01410	2.11500	2.41212	2.68959	2.95208	3.03396	3.28148	3.52025	3.82518	4.04934
50	2.00856	2.10872	2.40327	2.67779	2.93696	3.01770	3.26141	3.49601	3.79489	4.01405
55	2.00404	2.10361	2.39608	2.66822	2.92470	3.00451	3.24515	3.47640	3.77041	3.98556
60	2.00030	2.09936	2.39012	2.66028	2.91455	2.99359	3.23171	3.46020	3.75022	3.96209
65	1.99714	2.09578	2.38510	2.65360	2.90602	2.98442	3.22041	3.44660	3.73328	3.94241
70	1.99444	2.09273	2.38081	2.64790	2.89873	2.97659	3.21079	3.43501	3.71887	3.92568
80	1.99006	2.08778	2.37387	2.63869	2.88697	2.96395	3.19526	3.41634	3.69565	3.89876
90	1.98667	2.08394	2.36850	2.63157	2.87788	2.95419	3.18327	3.40194	3.67777	3.87804
100	1.98397	2.08088	2.36422	2.62589	2.87065	2.94642	3.17374	3.39049	3.66358	3.86160
110	1.98177	2.07839	2.36073	2.62126	2.86476	2.94009	3.16598	3.38118	3.65204	3.84824
120	1.97993	2.07631	2.35782	2.61742	2.85986	2.93484	3.15954	3.37345	3.64247	3.83717
150	1.97591	2.07176	2.35146	2.60900	2.84915	2.92334	3.14545	3.35657	3.62157	3.81301
180	1.97323	2.06874	2.34724	2.60342	2.84205	2.91572	3.13612	3.34540	3.60776	3.79706
240	1.96990	2.06497	2.34199	2.59647	2.83322	2.90625	3.12454	3.33152	3.59062	3.77727
∞	1.95996	2.05375	2.32635	2.57583	2.80703	2.87816	3.09023	3.29053	3.54008	3.71902

注：本表对于自由度 f 和下侧概率 p 给出 t 分布的分位数 $t_p(f)$。

例：对于 $f = 20$ 和 $p = 0.999$，$t_p(f) = 3.55181$。

当 $p < 0.5$ 时，$t_p(f) = -t_{1-p}(f)$。例：$t_{0.001}(20) = -t_{0.999}(20) = -3.55181$。

与双侧概率 α 相应的分位数为 $t_{1-\alpha/2}(f)$。例：对于 $f = 20$ 和 $\alpha = 0.002$，$t_{1-\alpha/2}(f) = t_{0.999}(20) = 3.55181$。

表 A4　k 种处理结果之间的两两比较用表—— q 表　　$\alpha = 0.05$

自由度 f	$q_\alpha(k,f)$ 处理的平均值个数 k																			自由度 f
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
1	17.97	26.98	32.82	37.08	40.41	43.12	45.40	47.36	49.07	50.59	51.96	53.20	54.33	55.36	56.32	57.22	58.04	58.83	59.56	1
2	6.08	8.33	9.80	10.88	11.74	12.44	13.03	13.54	13.99	14.39	14.75	15.08	15.38	15.65	15.91	16.14	16.37	16.57	16.77	2
3	4.50	5.91	6.82	7.50	8.04	8.48	8.85	9.18	9.46	9.72	9.95	10.15	10.35	10.52	10.69	10.84	10.98	11.11	11.24	3
4	3.93	5.04	5.76	6.29	6.71	7.05	7.35	7.60	7.83	8.03	8.21	8.37	8.52	8.66	8.79	8.91	9.03	9.13	9.23	4
5	3.64	4.60	5.22	5.67	6.03	6.33	6.58	6.80	6.99	7.17	7.32	7.47	7.60	7.72	7.83	7.93	8.03	8.12	8.21	5
6	3.46	4.34	4.90	5.30	5.63	5.90	6.12	6.32	6.49	6.65	6.79	6.92	7.03	7.14	7.24	7.34	7.43	7.51	7.59	6
7	3.34	4.16	4.68	5.06	5.36	5.61	5.82	6.00	6.16	6.30	6.43	6.55	6.66	6.76	6.85	6.94	7.02	7.10	7.17	7
8	3.26	4.04	4.53	4.89	5.17	5.40	5.60	5.77	5.92	6.05	6.18	6.29	6.39	6.48	6.57	6.65	6.73	6.80	6.87	8
9	3.20	3.95	4.41	4.76	5.02	5.24	5.43	5.59	5.74	5.87	5.98	6.09	6.19	6.28	6.36	6.44	6.51	6.58	6.64	9
10	3.15	3.88	4.33	4.65	4.91	5.12	5.30	5.46	5.60	5.72	5.83	5.93	6.03	6.11	6.19	6.27	6.34	6.40	6.47	10
11	3.11	3.82	4.26	4.57	4.82	5.03	5.20	5.35	5.49	5.61	5.71	5.81	5.90	5.98	6.06	6.13	6.20	6.27	6.33	11
12	3.08	3.77	4.20	4.51	4.75	4.95	5.12	5.27	5.39	5.51	5.61	5.71	5.80	5.88	5.95	6.02	6.09	6.15	6.21	12
13	3.06	3.73	4.15	4.45	4.69	4.88	5.05	5.19	5.32	5.43	5.53	5.63	5.71	5.79	5.86	5.93	5.99	6.05	6.11	13
14	3.03	3.70	4.11	4.41	4.64	4.83	4.99	5.13	5.25	5.36	5.46	5.55	5.64	5.71	5.79	5.85	5.91	5.97	6.03	14
15	3.01	3.67	4.08	4.37	4.59	4.78	4.94	5.08	5.20	5.31	5.40	5.49	5.57	5.65	5.72	5.78	5.85	5.90	5.96	15
16	3.00	3.65	4.05	4.33	4.56	4.74	4.90	5.03	5.15	5.26	5.35	5.44	5.52	5.59	5.66	5.73	5.79	5.84	5.90	16
17	2.98	3.63	4.02	4.30	4.52	4.70	4.86	4.99	5.11	5.21	5.31	5.39	5.47	5.54	5.61	5.67	5.73	5.79	5.84	17
18	2.97	3.61	4.00	4.28	4.49	4.67	4.82	4.96	5.07	5.17	5.27	5.35	5.43	5.50	5.57	5.63	5.69	5.74	5.79	18
19	2.96	3.59	3.98	4.25	4.47	4.65	4.79	4.92	5.04	5.14	5.23	5.31	5.39	5.46	5.53	5.59	5.65	5.70	5.75	19
20	2.95	3.58	3.96	4.23	4.45	4.62	4.77	4.90	5.01	5.11	5.20	5.28	5.36	5.43	5.49	5.55	5.61	5.66	5.71	20
24	2.92	3.53	3.90	4.17	4.37	4.54	4.68	4.81	4.92	5.01	5.10	5.18	5.25	5.32	5.38	5.44	5.49	5.55	5.59	24
30	2.89	3.49	3.85	4.10	4.30	4.46	4.60	4.72	4.82	4.92	5.00	5.08	5.15	5.21	5.27	5.33	5.38	5.43	5.47	30
40	2.86	3.44	3.79	4.04	4.23	4.39	4.52	4.63	4.73	4.82	4.90	4.98	5.04	5.11	5.16	5.22	5.27	5.31	5.36	40
60	2.83	3.40	3.74	3.98	4.16	4.31	4.44	4.55	4.65	4.73	4.81	4.88	4.94	5.00	5.06	5.11	5.15	5.20	5.24	60
120	2.80	3.36	3.68	3.92	4.10	4.24	4.36	4.47	4.56	4.64	4.71	4.78	4.84	4.90	4.95	5.00	5.04	5.09	5.13	120
∞	2.77	3.31	3.63	3.86	4.03	4.17	4.29	4.39	4.47	4.55	4.62	4.68	4.74	4.80	4.85	4.89	4.93	4.97	5.01	∞

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续表 A4

$\alpha = 0.01$

自由度 f	$q_\alpha(k, f)$ 处理的平均值个数 k																			自由度 f
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
1	90.03	135.0	164.3	185.6	202.2	215.8	227.2	237.0	245.6	253.2	260.0	266.2	271.8	277.0	281.8	286.3	290.4	294.3	298.0	1
2	14.04	19.02	22.29	24.72	26.63	28.20	29.53	30.68	31.69	32.59	33.40	34.13	34.81	35.43	36.00	36.53	37.03	37.50	37.95	2
3	8.26	10.62	12.17	13.33	14.24	15.00	15.64	16.20	16.69	17.13	17.53	17.89	18.22	18.52	18.81	19.07	19.32	19.55	19.77	3
4	6.51	8.12	9.17	9.96	10.58	11.10	11.55	11.93	12.27	12.57	12.84	13.09	13.32	13.53	13.73	13.91	14.08	14.24	14.40	4
5	5.70	6.98	7.80	8.42	8.91	9.32	9.67	9.97	10.24	10.48	10.70	10.89	11.08	11.24	11.40	11.55	11.68	11.81	11.93	5
6	5.24	6.33	7.03	7.56	7.97	8.32	8.61	8.87	9.10	9.30	9.48	9.65	9.81	9.95	10.08	10.21	10.32	10.43	10.54	6
7	4.95	5.92	6.54	7.01	7.37	7.68	7.94	8.17	8.37	8.55	8.71	8.86	9.00	9.12	9.24	9.35	9.46	9.55	9.65	7
8	4.75	5.64	6.20	6.62	6.96	7.24	7.47	7.68	7.86	8.03	8.18	8.31	8.44	8.55	8.66	8.76	8.85	8.94	9.03	8
9	4.60	5.43	5.96	6.35	6.66	6.91	7.13	7.33	7.49	7.65	7.78	7.91	8.03	8.13	8.23	8.33	8.41	8.49	8.57	9
10	4.48	5.27	5.77	6.14	6.43	6.67	6.87	7.05	7.21	7.36	7.49	7.60	7.71	7.81	7.91	7.99	8.08	8.15	8.23	10
11	4.39	5.15	5.62	5.97	6.25	6.48	6.67	6.84	6.99	7.13	7.25	7.36	7.46	7.56	7.65	7.73	7.81	7.88	7.95	11
12	4.32	5.05	5.50	5.84	6.10	6.32	6.51	6.67	6.81	6.94	7.06	7.17	7.26	7.36	7.44	7.52	7.59	7.66	7.73	12
13	4.26	4.96	5.40	5.73	5.98	6.19	6.37	6.53	6.67	6.79	6.90	7.01	7.10	7.19	7.27	7.35	7.42	7.48	7.55	13
14	4.21	4.89	5.32	5.63	5.88	6.08	6.26	6.41	6.54	6.66	6.77	6.87	6.96	7.05	7.13	7.20	7.27	7.33	7.39	14
15	4.17	4.84	5.25	5.56	5.80	5.99	6.16	6.31	6.44	6.55	6.66	6.76	6.84	6.93	7.00	7.07	7.14	7.20	7.26	15
16	4.13	4.79	5.19	5.49	5.72	5.92	6.08	6.22	6.35	6.46	6.56	6.66	6.74	6.82	6.90	6.97	7.03	7.09	7.15	16
17	4.10	4.74	5.14	5.43	5.66	5.85	6.01	6.15	6.27	6.38	6.48	6.57	6.66	6.73	6.81	6.87	6.94	7.00	7.05	17
18	4.07	4.70	5.09	5.38	5.60	5.79	5.94	6.08	6.20	6.31	6.41	6.50	6.58	6.65	6.73	6.79	6.85	6.91	6.97	18
19	4.05	4.67	5.05	5.33	5.55	5.73	5.89	6.02	6.14	6.25	6.34	6.43	6.51	6.58	6.65	6.72	6.78	6.84	6.89	19
20	4.02	4.64	5.02	5.29	5.51	5.69	5.84	5.97	6.09	6.19	6.23	6.37	6.45	6.52	6.59	6.65	6.71	6.77	6.82	20
24	3.96	4.55	4.91	5.17	5.37	5.54	5.69	5.81	5.92	6.02	6.11	6.19	6.26	6.33	6.39	6.45	6.51	6.56	6.61	24
30	3.89	4.45	4.80	5.05	5.24	5.40	5.54	5.65	5.76	5.85	5.93	6.01	6.08	6.14	6.20	6.26	6.31	6.36	6.41	30
40	3.82	4.37	4.70	4.93	5.11	5.26	5.39	5.50	5.60	5.69	5.76	5.83	5.90	5.96	6.02	6.07	6.12	6.16	6.21	40
60	3.76	4.28	4.59	4.82	4.99	5.13	5.25	5.36	5.45	5.53	5.60	5.67	5.73	5.78	5.84	5.89	5.93	5.97	6.01	60
120	3.70	4.20	4.50	4.71	4.87	5.01	5.12	5.21	5.30	5.37	5.44	5.50	5.56	5.61	5.66	5.71	5.75	5.79	5.83	120
∞	3.64	4.12	4.40	4.60	4.76	4.88	4.99	5.08	5.16	5.23	5.29	5.35	5.40	5.45	5.49	5.54	5.57	5.61	5.65	∞

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 A5 若干处理的平均结果之间的比较用表—— S 表

$\alpha = 0.05$

$\sqrt{(k-1)F_\alpha(k-1,f)}$

f \ $k-1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	f \ $k-1$
1	19.97	25.44	29.97	33.92	37.47	40.71	43.72	46.53	49.18	54.10	60.74	70.43	77.31	86.62	1
2	6.16	7.58	8.77	9.82	10.77	11.64	12.45	13.21	13.93	15.26	17.07	19.72	21.61	24.16	2
3	4.37	5.28	6.04	6.71	7.32	7.89	8.41	8.91	9.37	10.24	11.47	13.16	14.40	16.08	3
4	3.73	4.45	5.06	5.59	6.08	6.53	6.95	7.35	7.72	8.42	9.37	10.77	11.77	13.13	4
5	3.40	4.03	4.56	5.03	5.45	5.84	6.21	6.55	6.88	7.49	8.32	9.55	10.43	11.61	5
6	3.21	3.78	4.26	4.68	5.07	5.43	5.76	6.07	6.37	6.93	7.69	8.80	9.60	10.69	6
7	3.08	3.61	4.06	4.46	4.82	5.15	5.46	5.75	6.03	6.55	7.26	8.30	9.05	10.06	7
8	2.99	3.49	3.92	4.29	4.64	4.95	5.24	5.52	5.79	6.28	6.95	7.94	8.65	9.61	8
9	2.92	3.40	3.81	4.17	4.50	4.80	5.08	5.35	5.60	6.07	6.72	7.66	8.34	9.27	9
10	2.86	3.34	3.73	4.08	4.39	4.68	4.96	5.21	5.46	5.91	6.53	7.45	8.10	9.00	10
11	2.82	3.28	3.66	4.00	4.31	4.59	4.86	5.11	5.34	5.78	6.39	7.28	7.91	8.78	11
12	2.79	3.24	3.61	3.94	4.24	4.52	4.77	5.02	5.25	5.68	6.27	7.13	7.75	8.60	12
13	2.76	3.20	3.57	3.89	4.18	4.45	4.70	4.94	5.17	5.59	6.16	7.01	7.62	8.45	13
14	2.73	3.17	3.53	3.85	4.13	4.40	4.65	4.88	5.10	5.51	6.08	6.91	7.51	8.32	14
15	2.71	3.14	3.50	3.81	4.09	4.35	4.60	4.83	5.04	5.45	6.00	6.82	7.41	8.21	15
16	2.70	3.12	3.47	3.76	4.06	4.31	4.55	4.78	4.99	5.39	5.94	6.75	7.33	8.11	16
17	2.68	3.10	3.44	3.75	4.02	4.28	4.51	4.74	4.95	5.34	5.88	6.68	7.25	8.03	17
18	2.67	3.08	3.42	3.72	4.00	4.25	4.48	4.70	4.91	5.30	5.83	6.62	7.18	7.95	18
19	2.65	3.06	3.40	3.70	3.97	4.22	4.45	4.67	4.88	5.26	5.79	6.57	7.12	7.88	19
20	2.64	3.05	3.39	3.68	3.95	4.20	4.42	4.64	4.85	5.23	5.75	6.52	7.07	7.82	20
24	2.61	3.00	3.33	3.62	3.88	4.12	4.34	4.55	4.75	5.12	5.62	6.37	6.90	7.63	24
30	2.58	2.96	3.28	3.56	3.81	4.04	4.26	4.46	4.65	5.01	5.50	6.22	6.73	7.43	30
40	2.54	2.92	3.23	3.50	3.74	3.97	4.18	4.37	4.56	4.90	5.37	6.06	6.56	7.23	40
60	2.51	2.88	3.18	3.44	3.68	3.89	4.10	4.28	4.46	4.80	5.25	5.91	6.39	7.03	60
120	2.48	2.84	3.13	3.38	3.61	3.82	4.02	4.20	4.37	4.69	5.12	5.76	6.21	6.83	120
∞	2.45	2.80	3.08	3.33	3.55	3.75	3.94	4.11	4.28	4.59	5.00	5.60	6.04	6.62	∞

续表 A5

$\alpha = 0.01$

$\sqrt{(k-1)F_\alpha(k-1,f)}$

f \ $k-1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	f \ $k-1$
1	100.0	127.3	150.0	169.8	187.5	203.7	218.8	232.8	246.1	270.7	303.9	352.4	386.8	433.4	1
2	14.07	17.25	19.92	22.28	24.41	26.37	28.20	29.91	31.53	34.54	38.62	44.60	48.86	54.63	2
3	7.85	9.40	10.72	11.88	12.94	13.92	14.83	15.69	16.50	18.02	20.08	23.10	25.27	28.20	3
4	6.00	7.08	7.99	8.81	9.55	10.24	10.88	11.49	12.06	13.13	14.59	16.74	18.28	20.37	4
5	5.15	6.02	6.75	7.41	8.00	8.56	9.07	9.56	10.03	10.89	12.08	13.82	15.07	16.77	5
6	4.67	5.42	6.05	6.61	7.13	7.60	8.05	8.47	8.87	9.62	10.65	12.16	13.25	14.73	6
7	4.37	5.04	5.60	6.11	6.57	7.00	7.40	7.78	8.14	8.81	9.73	11.10	12.08	13.41	7
8	4.16	4.77	5.29	5.76	6.18	6.58	6.94	7.29	7.63	8.25	9.10	10.35	11.26	12.49	8
9	4.01	4.58	5.07	5.50	5.90	6.27	6.61	6.94	7.25	7.83	8.63	9.81	10.65	11.81	9
10	3.89	4.43	4.90	5.31	5.68	6.03	6.36	6.67	6.96	7.51	8.27	9.39	10.19	11.29	10
11	3.80	4.32	4.76	5.16	5.52	5.85	6.16	6.46	6.74	7.26	7.99	9.05	9.82	10.87	11
12	3.72	4.23	4.65	5.03	5.38	5.70	6.00	4.28	6.55	7.06	7.76	8.78	9.53	10.54	12
13	3.66	4.15	4.56	4.93	5.27	5.58	5.87	6.14	6.40	6.89	7.57	8.56	9.28	10.26	13
14	3.61	4.09	4.49	4.85	5.17	5.47	5.76	6.02	6.28	6.75	7.41	8.37	9.07	10.02	14
15	3.57	4.03	4.42	4.77	5.09	5.38	5.66	5.92	6.17	6.63	7.27	8.21	8.89	9.82	15
16	3.53	3.98	4.37	4.71	5.02	5.31	5.58	5.83	6.08	6.53	7.15	8.07	8.74	9.64	16
17	3.50	3.94	4.32	4.66	4.96	5.24	5.51	5.76	5.99	6.44	7.05	7.95	8.60	9.49	17
18	3.47	3.91	4.28	4.61	4.91	5.18	5.44	5.69	5.92	6.36	6.96	7.84	8.48	9.39	18
19	3.44	3.88	4.24	4.57	4.86	5.13	5.39	5.63	5.86	6.29	6.88	7.75	8.37	9.24	19
20	3.42	3.85	4.21	4.53	4.82	5.09	5.34	5.58	5.80	6.23	6.81	7.67	8.28	9.13	20
24	3.35	3.76	4.11	4.41	4.69	4.95	5.19	5.41	5.63	6.03	6.58	7.40	7.99	8.79	24
30	3.28	3.68	4.01	4.30	4.57	4.81	5.04	5.25	5.46	5.84	6.36	7.14	7.70	8.46	30
40	3.22	3.60	3.91	4.19	4.44	4.68	4.89	5.10	5.29	5.65	6.15	6.88	7.41	8.13	40
60	3.16	3.52	3.82	4.09	4.33	4.55	4.75	4.95	5.13	5.47	5.94	6.63	7.13	7.80	60
120	3.09	3.44	3.73	3.98	4.21	4.42	4.62	4.80	4.97	5.29	5.73	6.38	6.84	7.47	120
∞	3.03	3.37	3.64	3.83	4.10	4.30	4.48	4.65	4.82	5.12	5.53	6.13	6.56	7.13	∞

注：k 为处理的平均值个数。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 B
多重比较三种统计方法的选择和试验重复次数 n 的确定方法
（补充件）

B1 本标准规定的多重比较三种统计方法，应根据工程问题选择其中一种方法。当仅与参照处理比较时，只能用 D 法而不能用 T 法和 S 法；当对包含有两两处理之间比较而不对多个处理平均值之间进行比较时，只能用 T 法而不能同时又用 S 法；当要对多个处理结果的平均值之间进行比较时，只能用 S 法而不能同时又用 D 法和 T 法。

B2 试验重复次数 n 的确定，分为两种情形：

a. 一般根据试验对自由度的要求确定 n：

自由度 $f = k(n-1)$，$n = \frac{f}{k} + 1$

f 以不少于15为宜，故 $n \geqslant \frac{15}{k} + 1$

b. 在 σ 已知，且对处理间有无显著性差异的比较有精度要求时，则由以下公式计算 n：

对有参照处理的比较：$n = \frac{2\sigma^2[d_\alpha(k,\tilde{f})]^2}{l_a^2}$

对无参照处理的比较：$n = \frac{\sigma^2[q_\alpha(k,f)]^2}{l_a^2}$

附 录 C
重复测试结果中的异常值判断和处理
（补充件）

将 $y_1, y_2, \cdots, y_{n-1}, y_n$ 按大小顺序排列为 $y_{(1)} \leqslant y_{(2)} \leqslant \cdots \leqslant y_{(n-1)} \leqslant y_{(n)}$

C1 格拉布斯(Grubbs)检验

按式(C1)计算格拉布斯检验统计量 G_n 的值：

$$G_n = \frac{y_{(n)} - \bar{y}}{S} \text{ 和 } \frac{\bar{y} - y_{(1)}}{S} \text{ 中的较大者} \quad \cdots\cdots\cdots\

“＊＊”记号，除去该观测值之后，对其余值再次检验，直到不能检出异常值为止。

C3 判断和处理异常值

本标准规定的对处理内重复测试结果中的异常值检验，是分别独立地应用格拉布斯检验法和狄克逊检验法。当检出的异常值个数小于或等于1时，判格拉布斯检验的结果为最后检出结果；当检出的异常值个数大于或等于2时，判狄克逊检验的结果为最后检出结果。

为便于计算，建议先进行狄克逊检验，若检出的异常值个数大于或等于2时，则以此为最终检出结果，不必再进行格拉布斯检验。若检出的异常值个数小于2，则必须进行格拉布斯检验，并以格拉布斯检验为最终检出结果。

对检出的异常值，应首先从技术上、物理上检查数据异常的原因，如是否拿错了试样或抄写、计算中的错误等。对技术上、物理上的原因，应予以更正数据。

若某次检出的值为高度异常值，则这个异常值及在它前面检出的异常值都应做为高度异常值，标以“＊＊”记号。

对于找不到原因的异常值，则保留其中的“＊”值，剔除其中的“＊＊”值。

本标准规定检出异常值的个数不能超过观测值个数的10%。当超过10%时，有可能是对正态性假设不够充分，对于这种情形，应认真研究，慎重处理。

表 C1 格拉布斯(Grubbs)检验法的临界值表

数据个数	临界值		数据个数	临界值		数据个数	临界值		数据个数	临界值	
n	1%	5%	n	1%	5%	n	1%	5%	n	1%	5%
			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
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	2.952	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

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 C2 狄克逊检验法的临界值表

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

附加说明：

本标准由全国统计方法应用标准化技术委员会提出。

本标准由中国科学院系统科学研究所归口。

本标准由中国标准化与信息分类编码研究所、中国科学院系统科学研究所负责起草。

本标准主要起草人项可风、刘光仪、陈忠琏。

中华人民共和国国家标准

测试方法的精密度 在重复性或再现性条件下所得测试结果可接受性的检查和最终测试结果的确定

GB/T 11792—89

Precision of test methods—Check the acceptability of test results obtained under repeatability or reproducibility conditions and to determine final test results

1 主题内容与适用范围

本标准规定了给定测试方法的重复性标准差和(或)再现性标准差时，在重复性和(或)再现性条件下所得测试结果可接受性的检查方法，并规定了将多个测试结果表示为一个最终测试结果的方法。

本标准适用于相同的测试方法，且已知该测试方法的重复性标准差和(或)再现性标准差时，对相同的试样，在重复性和(或)再现性条件下所得到的测试结果。

本标准假设测试结果的误差遵从正态分布。本标准在计算中使用了近似95%的概率水平。

2 引用标准

GB 3358 统计学名词及符号

GB 6379 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性

3 术语和符号

本标准使用GB 3358，GB 6379中的术语。

重复性条件

用同一测试方法对同一材料在同一实验室由同一操作者使用相同设备并在短时间间隔内相互独立进行的测试。

再现性条件

用同一测试方法对同一材料在不同的实验室由不同的操作者使用不同的设备进行的测试。

重复性限

一个数值 r，在重复性条件下，两次测试结果之差的绝对值不超过此数的概率为95%。

再现性限

一个数值 R，在再现性条件下，两次测试结果之差的绝对值不超过此数的概率为95%。

重复性临界极差

一个数值，在重复性条件下，几个测试结果的极差以95%的概率不超过此数。

再现性临界差

一个数值，在再现性条件下，两个测试结果或由两组测试结果计算所得的最后结果(如平均值、中位数等)之差的绝对值以95%的概率不超过此数。

中位数

国家技术监督局1989-11-22批准　　1990-07-01实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

若 n 个数值按其代数值大小递增的顺序排列，并加以编号 1 至 n。当 n 为奇数时，则 n 个值的中位数为其中第 $\frac{n+1}{2}$ 个数值；当 n 为偶数时，则中位数位于第 $\frac{n}{2}$ 个数值与第 $\frac{n}{2}+1$ 个数值之间，取这两个数值的算术平均值。

符号

σ	标准差
σ_r	重复性标准差
σ_R	再现性标准差
r	重复性限
R	再现性限
n	初始测试次数
$C_rR_{95}(n)$	样本量为 n 的重复性临界极差
$f(n)$	样本量为 n 的重复性临界极差系数
C_rD_{95}	再现性临界差
X_{max}，X_{min}	随机变量，测试结果的极端值
X_1，X_2……	测试结果
$\hat{\mu}$	用作被测特征均值之估计的最终测试结果

4 在重复性条件下所得测试结果可接受性的检查方法和最终测试结果的确定

4.1 单一测试结果

在各种检验中仅取 1 个测试结果的情形是不多见的。当得到一个测试结果时，不可能直接与给定的重复性标准差做可接受性统计检验。对测试结果的准确性有任何疑问时都应取得第二个测试结果。

4.2 两个初始测试结果

在重复性条件下应取 2 个测试结果。两结果之差的绝对值与重复性限 r 相比较。

4.2.1 测试费用较低的情形

如果两个测试结果之差的绝对值不大于 r 值，这两个结果可以接受。最终测试结果 $\hat{\mu}$ 等于两结果的平均值。如果两结果之差的绝对值大于 r 值，必须再做 2 次测试。若 4 个结果的极差（$X_{max}-X_{min}$）等于或小于 $n=4$ 的临界极差 $C_rR_{95}(4)$，则取 4 个结果的平均值作为最终测试结果 $\hat{\mu}$。临界极差 $C_rR_{95}(4)$ 的表达式为：

$$C_rR_{95}(n) = f(n)\sigma_r \quad \cdots\cdots (1)$$

上式中的 $f(n)$ 值见表 1。

表 1 临界极差系数 $f(n)$

n	$f(n)$	n	$f(n)$
2	2.8	12	4.6
3	3.3	13	4.7
4	3.6	14	4.7
5	3.9	15	4.8
6	4.0	16	4.8
7	4.2	17	4.9
8	4.3	18	4.9
9	4.4	19	5.0
10	4.5	20	5.0
11	4.6		

注：临界极差系数是 $(X_{max}-X_{min})/\sigma$ 分布的 95%分位数，X_{max} 与 X_{min} 分别是来自标准差为 σ 的正态分布总体，样本量为 n 的样本中的最大值与最小值。

如果 4 个结果的极差大于重复性临界极差，则取 4 个结果的中位数作为最终测试结果 $\hat{\mu}$。

上述过程可用图 1 表示。

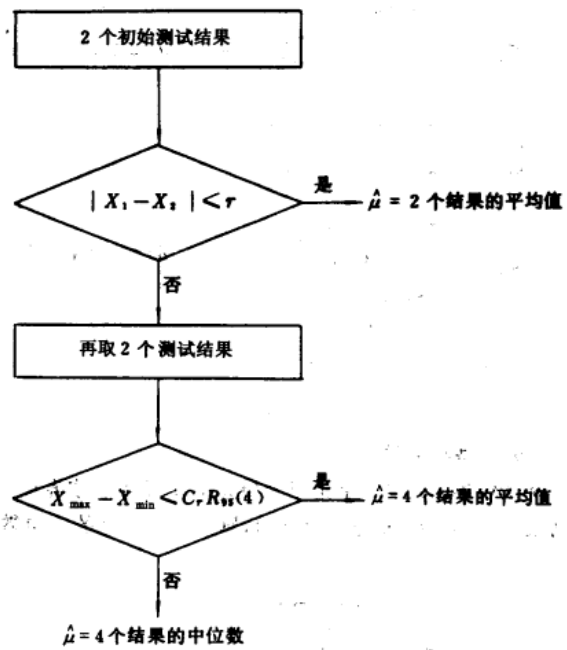


图 1

4.2.2 测试费用较高的情形

如果两个测试结果之差的绝对值小于 r 值，这两个结果可以接受。最终测试结果 $\hat{\mu}$ 等于两结果的平均值。如差的绝对值大于 r 值，应再取一个测试结果。

如果 3 个结果的极差等于或小于临界极差 $C_rR_{95}(3)$，则最终测试结果 $\hat{\mu}$ 等于 3 个结果的平均值。如果 3 个结果的极差大于临界极差 $C_rR_{95}(3)$，则由下列两情形之一来确定 $\hat{\mu}$。

a. 不可能取得第 4 个测试结果的情形：

该实验室应取中位数作为最终测试结果 $\hat{\mu}$。此过程可用图 2 表示。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

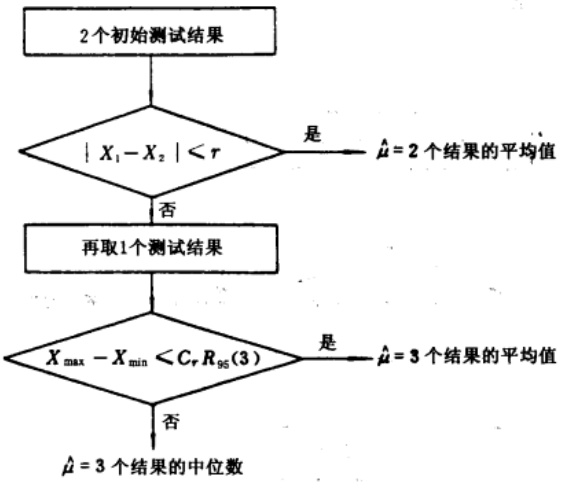


图 2

b. 有可能取得第 4 个测试结果的情形：

该实验室应取第 4 个测试结果。如果 4 个结果的极差等于或小于临界极差 $C_rR_{95}(4)$，则取 4 个结果的平均值作为最终测试结果 $\hat{\mu}$。如果极差大于 $C_rR_{95}(4)$，则取 4 个结果的中位数作为最终测试结果 $\hat{\mu}$。此过程可用图 3 表示。

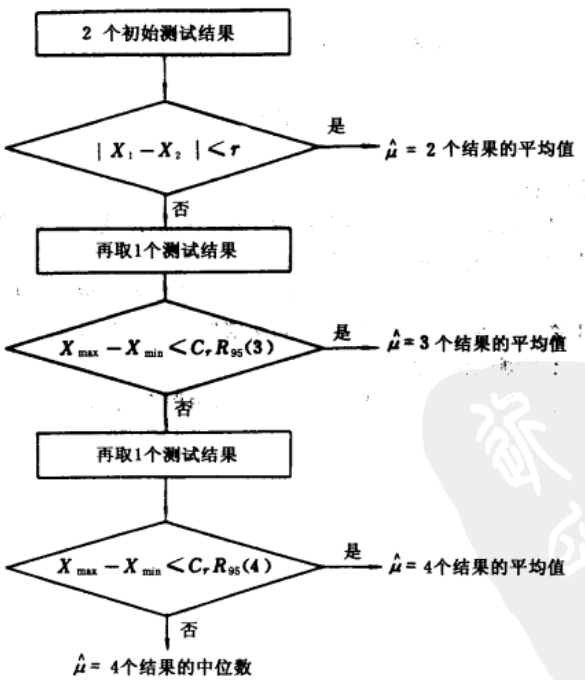


图 3

4.2.3 报告最终测试结果

报告最终测试结果 $\hat{\mu}$ 时应说明：

a. 测试次数；

b. 取平均值还是中位数。

4.3 两个以上初始结果

实际工作中常有初始结果大于 2 的情形，在重复性条件下 $n>2$ 与 $n=2$ 时确定最终结果的方法相同。

测试结果的极差 $X_{max}-X_{min}$ 与临界极差 $C_r R_{95}(n)$ 相比较，如果极差小于等于 $C_r R_{95}(n)$，则取 n 个结果的平均值作为最终测试结果 $\hat{\mu}$。

如果极差大于 $C_r R_{95}(n)$，则根据下列三种情形之一确定最终测试结果 $\hat{\mu}$。

4.3.1 测试费用较低的情形

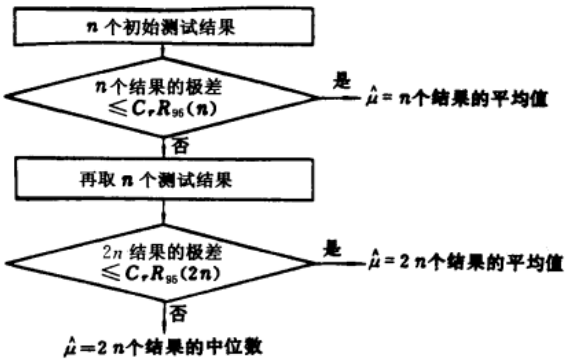


图 4

4.3.2 测试费用较高的情形

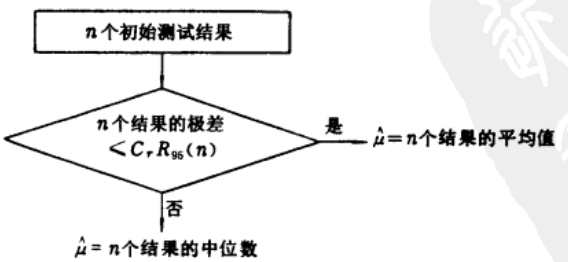


图 5

4.3.3 $n\geqslant 5$ 测试费用较低，或 $n\geqslant 3$、测试费用较高的情形

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

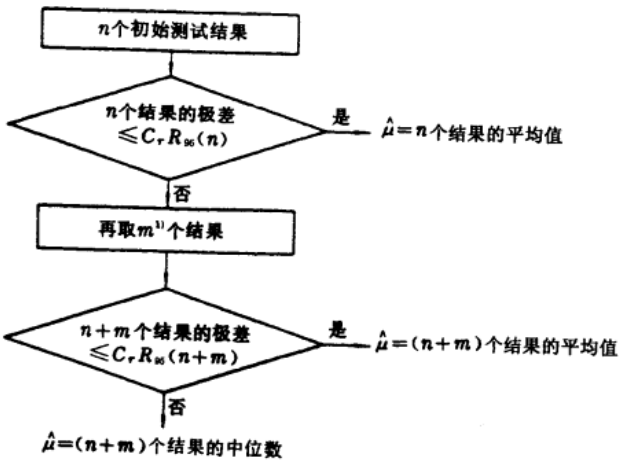


图 6

注：1) m 的取值宜满足$\frac{n}{3}\leqslant m\leqslant\frac{n}{2}$。

4.3.4 报告最终测试结果

报告最终测试结果 $\hat{\mu}$ 时应说明：

a. 测试次数，特别是各测试次数的累计总和；

b. 取平均值还是中位数。

4.4 关于实验精密度的说明

如按 4.2 条(图 1、2、3)或 4.3 条(图 4、5、6)所述的过程得到全部样本测试结果的极差超过了临界极差，应审查该实验室测试方法的精密度和(或)实验精密度。

4.5 应用实例见附录 A。

5 在重复性和再现性条件下所得测试结果可接受性的检查方法和最终测试结果的确定

本方法应用于两个实验室参加实验，其测试结果或结果的平均值有差异的情形，此时应当象重复性一样，用给定的再现性标准差做统计检验。

各种情况下均应保证有足够的测试材料以得到测试结果，包括保存一部分备用样品便于在有必要重新测试时使用。备用材料的多少取决于测试方法和实验的复杂程度，应妥善保存备用材料，防止损坏和变质。

试样应当一致，即两个实验室共同使用最后制备阶段的样品。

5.1 两实验室测试结果一致性统计检验

5.1.1 每个实验室取得一个测试结果的检验

当每个实验室只取得一个测试结果时，两结果之差的绝对值用再现性限来检验。如果差的绝对值小于或等于 R，两结果即为一致，取其平均值作为最终测试结果 $\hat{\mu}$。

如果两结果之差的绝对值大于 R，必须找出差异的原因是否由于测试方法的精度低和(或)测试样品有差别。各实验室应按 4.2 条的规定在重复性条件下检验精密度。

5.1.2 每个实验室取得一个以上测试结果的检验

5.1.2.1 假设各实验室已按第4章的规定步骤取得了最终测试结果，只要考虑二个最终结果的可接受性即可。用两结果之差的绝对值与临界差 $C.D_{95}$ 相比较，以检验两实验室的结果是否一致。检验方法如下：

a. 两结果均为平均值（重复次数分别为 n_1、n_2）临界差 $C.D_{95}$ 表达式为：

$$C.D_{95}=\sqrt{R^2-r^2\left(1-\frac{1}{2n_1}-\frac{1}{2n_2}\right)} \qquad \cdots\cdots(2)$$

b. 两结果一为平均值，一为中位数（重复次数分别为 n_1、n_2）时，临界差 $C.D_{95}$ 表达式为：

$$C.D_{95}=\sqrt{R^2-r^2\left[1-\frac{1}{2n_1}-\frac{\{C(n_2)\}^2}{2n_2}\right]} \qquad \cdots\cdots(3)$$

$C(n)$ 为中位数标准差与平均值标准差之比，其值见表2。

c. 两结果为中位数（重复次数分别为 n_1、n_2）时，临界差 $C.D_{95}$ 表达式为：

$$C.D_{95}=\sqrt{R^2-r^2\left[1-\frac{\{C(n_2)\}^2}{2n_1}-\frac{\{C(n_2)\}^2}{2n_2}\right]} \qquad \cdots\cdots(4)$$

表2 $C(n)$值

测试结果次数 n	$C(n)$	测试结果次数 n	$C(n)$
1	1	11	1.228 33
2	1	12	1.187 52
3	1.160 18	13	1.232 23
4	1.092 15	14	1.195 97
5	1.197 57	15	1.235 08
6	1.135 10	16	1.202 50
7	1.213 72	17	1.237 25
8	1.159 93	18	1.207 69
9	1.222 67	19	1.238 96
10	1.176 12	20	1.211 92

5.1.2.2 如果差的绝对值小于临界差，则两个实验室的最终测试结果均可接受，取两结果的总平均值作为最终测试结果。如果两结果之差的绝对值大于临界差，则需采用5.2条规定的步骤。

5.2 两实验室测试结果不一致的解决办法

两实验室结果不一致的原因可能来自系统误差或试样不一致。

各实验室都应当用另外的样品进行测试，以判断系统误差的存在与否及其偏离程度。可能条件下应相互交换试样和（或）用标定过的基准材料。如无此可能，应当对普遍试样（最好是已知值的材料）加以测试。其优点在于可找出某个实验室或两个实验室的系统误差。如果用这种方法也不能发现系统误差，两实验室应参考第三个实验室的结果达成协议。

当差异来自试样不一致时，两实验室应当共同制作试样或委托第三方制作试样。

5.3 应用实例见附录A。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

附 录 A
应 用 实 例
（参考件）

A1 某单位用 GB 223.3—81《钢铁及合金中磷量的测定》中锑磷钼兰光度法测定钢铁中磷的含量。已知该方法磷含量为 0.017 4 时，$r=0.001\ 8$，已测得同一样品的 3 个数据为 0.017 0、0.017 4、0.015 2，求最终测试结果。

解：极差 $0.017\ 4-0.015\ 2=0.002\ 2$

临界极差 $C_{,}R_{95}(3)=f(3)\times\dfrac{0.001\ 8}{2.8}$

$=3.3\times0.000\ 64$

$=0.002\ 1$

由于极差大于临界极差，且测试费用较高，故再测 1 个结果为 0.017 0。

临界极差 $C_{,}R_{95}(4)=f(4)\times\dfrac{0.001\ 8}{2.8}$

$=3.6\times0.000\ 64$

$=0.002\ 3$

由于极差仍为 0.002 2，小于临界极差，故取 4 个结果的平均值作为最终测试结果。

$$\hat{\mu}=(0.017\ 0+0.017\ 4+0.015\ 2+0.017\ 0)/4=0.016\ 6$$

A2 某单位用 GB 8120—87《高纯正庚烷和异辛烷纯度测定法（毛细管色谱法）》测定正庚烷浓度。已知该方法在正庚烷浓度大于 99.5%时，重复性限 $r=0.010$，已测得同一样品的 2 个数据为 $X_1=99.538\%$，$X_2=99.552\%$。

解：$|X_1-X_2|=0.014\%>0.010\%$

再测 2 个结果为 $X_3=99.555\%$，$X_4=99.545\%$

$|X_3-X_1|=0.017\%$

临界极差 $C_{,}R_{95}(4)=f(4)\times\dfrac{0.010}{2.8}$

$=3.6\times\dfrac{0.010}{2.8}$

$=0.013\%$

由于 $0.017\%>0.013\%$

故取 4 个结果的中位数为最终测试结果 $\hat{\mu}$。

$$\hat{\mu}=(99.552\%+99.545\%)/2=99.548\%$$

A3 某单位采用 GB 4945—85《石油产品和润滑剂中和值测定法（颜色指示剂法）》测试某油品。已知该方法在中和值为 0.01～0.1 时，$r=0.03$。已测得同一样品的 6 个数据为 0.019，0.022，0.022，0.025，0.063，0.060，求最终测试结果。

解：极差 $0.063-0.019=0.044$

临界极差 $C_{,}R_{95}(6)=f(6)\times\dfrac{0.03}{2.8}=0.043$

由于极差大于临界极差，再测 2 个结果为 0.029，0.029。这 8 个结果的极差仍为 0.044。

但临界极差为 $C_{,}R_{95}(8)=f(8)\times\frac{0.03}{2.8}=0.046$

由于极差小于临界极差，故取平均值作为最终测试结果 $\hat{\mu}$。

$\hat{\mu}=(0.019+0.022+0.022+0.025+0.063+0.060+0.029+0.029)/8$

$=0.033\ 6$

A4 某单位采用 GB 223.3—81《钢铁及合金中磷量的测定》中锑磷钼兰光度法测定钢铁中磷的含量。已知该方法在磷含量为 0.055 时，$r=0.003\ 0$，$R=0.004\ 5$。现有 2 个实验室对同一样品测得以下结果：实验室 1 测得结果为 0.062 2，0.062 2，0.061 4；实验室 2 测得结果为 0.049 5，0.053 8，试比较实验室结果差异如何，求最终测试结果。

解：实验室 1

极差 $0.062\ 2-0.061\ 4=0.000\ 8$

临界极差 $C_{,}R_{95}(3)=f(3)\times\frac{0.003\ 0}{2.8}=0.003\ 5$

极差小于临界极差，故取平均值为 $\hat{\mu}_1$

$$\hat{\mu}_1=(0.062\ 2+0.062\ 2+0.061\ 4)/3=0.061\ 9$$

实验室 2

极差 $0.053\ 8-0.049\ 5=0.004\ 3$

由于 $0.004\ 3>0.003\ 0$，再测 2 个结果为 0.053 2，0.053 2

临界极差 $C_{,}D_{95}(4)=f(4)\sigma_{,}=3.6\times\frac{0.030}{2.8}=0.003\ 9$

由于极差大于临界极差，故取中位数为最终结果

$$\hat{\mu}_2=(0.053\ 2+0.053\ 2)/2=0.053\ 2$$

实验室 2 的最终结果之差 $\hat{\mu}_2-\hat{\mu}_1=0.008\ 73$

临界差为 $C_{,}R_{95}=\sqrt{R^2-r^2\left(1-\frac{1}{2n_1}-\frac{[C(n_1)]^2}{2\times4}\right)}=0.003\ 75$

实验室 2 的结果之差大于临界差。

经查找原因，第 2 实验室操作中存在问题。应按本标准 5.2 条处理。

附加说明：

本标准由全国统计方法应用标准化技术委员会提出。

本标准由中国标准化与信息分类编码研究所归口。

本标准由全国统计方法应用标准化技术委员会精度数据的应用分委员会工作组起草。

本标准主要起草人刘光仪、项可风、于振凡。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

六、实验室能力验证

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

本标准等同采用 ISO/IEC 17025:1999 第 1 版《检测和校准实验室能力的通用要求》。

本标准是对 GB/T 15481—1995《校准和检验实验室能力的通用要求》的修订。

与 1995 版标准相比，本标准发生了如下主要变化：

——名称改为“检测和校准实验室能力的通用要求”；

——主体结构改为“管理要求”(第 4 章)和“技术要求”(第 5 章)两大部分；

——内容上，在管理方面引入 GB/T 19000 族标准的要求，技术方面则强化了评定测量不确定度和抽样的要求。

本标准的附录 A 和附录 B 都是提示的附录。

本标准自实施之日起代替 GB/T 15481—1995。

本标准由中国实验室国家认可委员会提出。

本标准由中国实验室国家认可委员会归口。

本标准的主要起草单位：中国实验室国家认可委员会、中国计量科学研究院、国家标准物质研究中心。

本标准主要起草人：刘安平、乔东、施昌彦、于亚东、茅祖兴、张斌、翟培军、齐晓。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

ISO/IEC 前言

国际标准化组织(ISO)和国际电工技术委员会(IEC)是为全球标准化而组成的专门体系。作为ISO或IEC成员的国家机构,通过从事特定技术领域活动的各组织组成的技术委员会,参与国际标准的制定。ISO和IEC各技术委员会在共同感兴趣的领域中相互协作,而其他政府和非政府的国际组织通过与ISO和IEC的联系,也参与此项工作。

国际标准遵照ISO/IEC导则第3部分中的规定起草。

技术委员会采用的国际标准草案将传送给各成员机构进行表决,需至少得到75%参加投票的成员机构的赞同,方可作为国际标准予以发布。

考虑到本标准中的某些条款可能涉及专利权,ISO和IEC不负责对任何该类专利权的鉴别。

国际标准ISO/IEC 17025由ISO合格评定委员会(CASCO)制定。

ISO/IEC 17025第1版代替ISO/IEC指南25:1990。

本标准中的附录A和附录B仅为提示的附录。

引　言

ISO/IEC 17025:1999 是在 ISO/IEC 指南 25 和 EN 45001 广泛的实施经验基础上制定的，并代替这两个文件。本标准包含了希望证明运作着质量体系、具有技术能力并能出具技术上有效结果的检测和校准实验室应满足的所有要求。

对检测和校准实验室能力进行承认的认可机构应利用本标准作为其认可的基础。本标准的第 4 章规定了健全管理的要求，第 5 章规定了从事检测和(或)校准的实验室的技术能力要求。

随着质量体系日益广泛的应用，对作为较大组织一部分的实验室或提供其他服务的实验室，要求其确保所运作的质量体系符合 ISO 9001 或 ISO 9002 以及本标准的需要也在增长。因此，本标准注意结合了 ISO 9001 和 ISO 9002 中与实验室质量体系所覆盖的检测和校准服务范围有关的所有要求。

符合本标准的检测和校准实验室，其运作也符合 ISO 9001 或 ISO 9002。

依据 ISO 9001 和 ISO 9002 进行的认证，并不证明实验室具有出具技术上有效数据和结果的能力。

如果实验室满足本标准并获得了某认可机构的认可，并且该认可机构已与其他国家采用本标准的同等机构达成了互认协议，这将会促进国家之间对检测和校准结果的相互承认。

本标准的应用将会促进实验室和其他机构间的合作，并有助于信息和经验的交流以及标准和程序的协调。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

检测和校准实验室能力的通用要求

GB/T 15481—2000
idt ISO/IEC 17025:1999

代替 GB/T 15481—1995

General requirements for the competence of testing and calibration laboratories

1 范围

1.1 本标准规定了实验室从事检测和(或)校准的能力(包括抽样能力)的通用要求。这些检测和校准包括应用标准方法、非标准方法和实验室制定方法进行的检测和校准。

1.2 本标准适用于所有从事检测和(或)校准的组织,包括诸如第一方、第二方和第三方实验室,以及将检测和(或)校准作为检查和产品认证工作一部分的实验室。

本标准适用于所有实验室,不论其人员数量的多少或检测和(或)校准活动范围的大小。当实验室不从事本标准所包括的一种或多种活动,例如抽样和新方法的设计(制定)时,可不采用本标准中相关条款的要求。

1.3 文中的注是对正文的说明、举例和指导。它们既不包含要求,也不构成本标准的主体部分。

1.4 本标准用于实验室建立质量、管理和技术体系并控制其运作。实验室的客户、法定管理机构和认可机构也可使用本标准对实验室的能力进行确认或承认。

1.5 本标准不包含实验室运作中应符合的法规和安全要求。

1.6 如果检测和校准实验室符合本标准的要求,当它们从事新方法的设计(制定)和(或)结合标准的和非标准的检测和校准方法制定工作计划时,其检测和校准所运作的质量体系也符合 GB/T 19001(idt ISO 9001)的要求;在实验室仅使用标准方法时,则符合 GB/T 19002(idt ISO 9002)的要求。本标准包含了 GB/T 19001(idt ISO 9001)和 GB/T 19002(idt ISO 9002)中未包含的一些技术能力要求。附录 A 提供了 ISO/IEC 17025 与 ISO 9001 和 ISO 9002 的条款对照。

注 1:为确保这些要求应用的一致性,或许有必要对本标准的某些要求进行说明或解释。附录 B 给出了制定特殊领域应用细则的指南,尤其适用于认可机构(见 GB/T 15486—1996 idt ISO/IEC 指南 58:1993,4.1.3)。

注 2:如果实验室希望对其部分或全部检测和校准活动进行认可,宜选择一个依据 GB/T 15486—1996(idt ISO/IEC 指南 58)运作的认可机构。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 19001—1994 质量体系 设计、开发、生产、安装和服务的质量保证模式(idt ISO 9001:1994)

GB/T 19002—1994 质量体系 生产、安装和服务的质量保证模式(idt ISO 9002:1994)

ISO/IEC 指南 2 标准化及相关活动的一般术语和定义

VIM,国际通用计量学基本术语,由国际计量局(BIPM)、国际电工委员会(IEC)、国际临床化学和实验医学联合会(IFCC)、国际标准化组织(ISO)、国际理论化学和应用化学联合会(IUPAC)、国际理论物理和应用物理联合会(IUPAP)和国际法制计量组织(OIML)发布。

国家质量技术监督局 2000-12-27 批准　　2001-09-01 实施

注：JJF 1001—1998《通用计量术语及定义》包含了 VIM 的全部内容。

3 术语和定义

本标准采用下列定义。

3.1 检测实验室 testing laboratory

从事检测工作的实验室。检测是指按照规定程序，由确定给定产品的一种或多种特性、进行处理或提供服务所组成的技术操作。(ISO/IEC 指南 2:1996)

注："test"在某些场合也译为测试、试验或检验。

3.2 校准实验室 calibration laboratory

从事校准工作的实验室。校准是指在规定条件下，为确定测量仪器或测量系统所指示的量值，或实物量具或标准物质所代表的量值，与对应的由标准所复现的量值之间关系的一组操作。(JJF 1001—1998)

鉴于本标准的目的，使用 ISO/IEC 指南 2 和 VIM 中给出的术语和定义。

注：GB/T 6583(idt ISO 8402)规定了与质量有关的一般定义，ISO/IEC 指南 2 则专门规定了与标准化、认证和实验室认可有关的定义。若 GB/T 6583(idt ISO 8402)与 ISO/IEC 指南 2 和 VIM 中给出的定义有差异，优先使用 ISO/IEC 指南 2 和 VIM 中的定义。

4 管理要求

4.1 组织

4.1.1 实验室或其所在组织应是一个能够承担法律责任的实体。

4.1.2 实验室的职责是以符合本标准的要求的方式从事检测和校准，并能满足客户、法定管理机构或提供认可的组织的需求。

4.1.3 实验室的管理体系应覆盖实验室在固定设施内、离开其固定设施的场所，或在相关的临时或移动设施中进行的工作。

4.1.4 如果实验室所在的组织还从事检测和(或)校准以外的活动，为了鉴别潜在的利益冲突，应界定该组织中参与检测和(或)校准或对检测和(或)校准有影响的关键人员的职责。

注 1：如果实验室是某个较大组织的一部分，该组织应使其有利益冲突的部分，如生产、商贸营销或财务部门，不对实验室满足本标准的要求产生不良影响。

注 2：如果实验室希望作为第三方实验室得到认可，应能证明其公正性。并且实验室及其员工能够抵御任何可能影响其技术判断的、不正当的商业、财务和其他方面的压力。第三方检测或校准实验室不应参与任何损害其判断独立性和检测或校准诚信度的活动。

4.1.5 实验室应：

a) 有管理人员和技术人员。他们具有所需的权力和资源以履行其职责、识别对质量体系或检测和(或)校准程序的偏离，以及采取措施预防或减少这种偏离(见 5.2)；

b) 有措施保证其管理层和员工不受任何对工作质量有不良影响的、来自内、外部的不正当的商业、财务和其他方面的压力和影响；

c) 有保护客户的机密信息和所有权的政策和程序，包括保护电子存储和传输结果的程序；

d) 有政策和程序以避免卷入任何可能会降低其能力、公正性、判断或运作诚实性的可信程度的活动；

e) 确定实验室的组织和管理结构、其在母体组织中的地位，以及质量管理、技术运作和支持服务之间的关系；

f) 规定对检测和(或)校准质量有影响的所有管理、操作和核查人员的职责、权力和相互关系；

g) 由熟悉各项检测和(或)校准的方法、程序、目的和结果评价的人员对检测和校准人员包括在培员工进行足够的监督；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

h) 有技术管理层，全面负责技术运作和确保实验室运作质量所需的资源；

i) 指定一名人员作为质量主管(不论如何称谓)，不管现有的其他职责，应赋予其在任何时候都能保证质量体系得到实施和遵循的责任和权力。质量主管应有直接渠道接触决定实验室政策和资源的最高管理层；

j) 指定关键管理人员的代理人(见注)。

注：个别人可能有多项职能，对每项职责都指定代理人可能是不现实的。

4.2 质量体系

4.2.1 实验室应建立、实施和维持与其活动范围相适应的质量体系。应将其政策、制度、计划、程序和指导书制订成文件，并达到确保实验室检测和(或)校准结果质量所需的程度。体系文件应传达至有关人员，并被其理解、获取和执行。

4.2.2 实验室质量体系的方针和目标应在质量手册(不论如何称谓)中予以规定。总体目标应以文件形式写入质量方针声明；质量方针声明应由首席执行者授权发布，至少包括下列内容：

a) 实验室管理层对良好职业行为和为客户提供检测和校准服务质量的承诺；

b) 管理层关于实验室服务标准的声明；

c) 质量体系的目标；

d) 要求实验室所有与检测和校准活动有关的人员熟悉与之相关的质量文件，并在工作中执行这些政策和程序；

e) 实验室管理层对遵循本标准的承诺。

注：质量方针声明宜简明，可包括应始终按照规定的方法和客户的需要来进行检测和(或)校准的要求。当检测和(或)校准实验室是某个较大组织的一部分时，某些质量方针要素可以列于其他文件之中。

4.2.3 质量手册应包括或注明含技术程序在内的支持性程序，并概述质量体系中所用文件的架构。

4.2.4 质量手册中应界定技术管理层和质量主管的作用和责任，包括确保遵循本标准的责任。

4.3 文件控制

4.3.1 总则

实验室应建立和维持程序来控制构成其质量体系的所有文件(内部制定或来自外部的)，诸如规章、标准、其他规范化文件、检测和(或)校准方法，以及图纸、软件、规范、指导书和手册。

注 1：本文中的“文件”可以是方针声明、程序、规范、校准表格、图表、教科书、张贴品、通知、备忘录、软件、图纸、计划等。这些文件可能承载在各种载体上，无论是硬拷贝或是电子媒体，并且可以是数字的、模拟的、摄影的或书面的形式。

注 2：有关检测和校准数据的控制在 5.4.7 条中规定；记录的控制在 4.12 条中规定。

4.3.2 文件的批准和发布

4.3.2.1 凡作为质量体系组成部分发给实验室人员的所有文件，在发布之前应由授权人员审查并批准使用。应建立识别质量体系中文件当前的修订状态和分发的控制清单或等同的文件控制程序并易于查阅，以防止使用无效和(或)作废的文件。

4.3.2.2 所用程序应确保：

a) 在对实验室有效运作起重要作用的所有作业场所，都能得到相应文件的授权版本；

b) 定期审查文件，必要时进行修订，以保证持续适用和满足使用的要求；

c) 及时地从所有使用和发布处撤除无效或作废的文件，或用其他方法确保防止误用；

d) 出于法律或知识保存目的而保留的作废文件，应有适当的标记。

4.3.2.3 实验室制定的质量体系文件应有唯一性标识。该标识应包括发布日期和(或)修订标识、页码、总页数或表示文件结束的标记和发布机构。

4.3.3 文件变更

4.3.3.1 除非另有特别指定，文件的变更应由原审查责任人进行审查和批准。被指定的人员应获得进

行审查和批准所依据的有关背景资料。

4.3.3.2 若可行，更改的或新的内容应在文件或适当的附件中标明。

4.3.3.3 如果实验室的文件控制制度允许在文件再版之前对文件进行手写修改，则应确定修改的程序和权限。修改之处应有清晰的标注、签名缩写并注明日期。修订的文件应尽快正式发布。

4.3.3.4 应制定程序来描述如何更改和控制保存在计算机系统中的文件。

4.4 要求、标书和合同的评审

4.4.1 实验室应建立和维持评审客户要求、标书和合同的程序。这些为签订检测和(或)校准合同而进行评审的政策和程序应确保：

a) 对包括所用方法在内的要求应予适当规定，形成文件，并易于理解(见 5.4.2)；

b) 实验室有能力和资源满足这些要求；

c) 选择适当的、能满足客户要求的检测和(或)校准方法(见 5.4.2)；

客户要求或标书与合同之间的任何差异，应在工作开始之前得到解决。每项合同应得到实验室和客户双方的接受。

注 1：对要求、标书和合同的评审需以可行和有效的方式进行，并考虑财务、法律和时间安排等方面的影响。对内部客户的要求、标书和合同的审查可用简化方式进行。

注 2：对实验室能力的评审，应证实实验室具备了必要的物力、人力和信息资源，且实验室人员对所从事的检测和(或)校准具有必要的技能和专业技术。该评审也可包括以前参加的实验室间比对或能力验证的结果和(或)为确定测量不确定度、检出限、置信限等而使用的已知值样品或物品所做的试验性检测或校准计划的结果。

注 3：合同可以是为客户提供检测和(或)校准服务的任何书面的或口头的协议。

4.4.2 应保存包括任何重大变化在内的评审的记录。在执行合同期间，就客户的要求或工作结果与客户进行讨论的有关记录，也应予以保存。

注：对例行的和其他简单任务的评审，由实验室中负责合同工作的人员注明日期并加以标识(如签名缩写)即可。对于重复性的例行工作，如果客户要求不变，仅需在初期调查阶段，或在与客户的总协议下对持续进行的例行工作合同批准时进行评审。对于新的、复杂的或先进的检测和(或)校准任务，则需保存较全面的记录。

4.4.3 评审的内容应包括被实验室分包出去的所有工作。

4.4.4 对合同的任何偏离均应通知客户。

4.4.5 工作开始后如果需要修改合同，应重复进行同样的合同评审过程，并将所有修改内容通知所有受到影响的人员。

4.5 检测和校准的分包

4.5.1 当实验室由于未预料的原因(如工作量、需要更多专业技术或暂时不具备能力)或持续性的原因(如通过长期分包、代理或特殊协议)需将工作分包时，应分包给合格的分包方，例如能够遵照本标准要求进行工作的分包方。

4.5.2 实验室应将分包安排以书面形式通知客户，适当时应得到客户的准许，最好是书面的同意。

4.5.3 实验室应就其分包方的工作对客户负责，由客户或法定管理机构指定的分包方除外。

4.5.4 实验室应保存检测和(或)校准中使用的所有分包方的注册资料，并保存其工作符合本标准的证明记录。

4.6 服务和供应品的采购

4.6.1 实验室应有选择和购买对检测和(或)校准质量有影响的服务和供应品的政策和程序。还应有与检测和校准有关的试剂和消耗材料的购买、验收和存储的程序。

4.6.2 实验室应确保所购买的、影响检测和(或)校准质量的供应品、试剂和消耗材料，只有在经检查或证实符合有关检测和(或)校准方法中规定的标准规范或要求之后才投入使用。所使用的服务和供应品应符合规定的要求。应保存所采取的符合性检查活动的记录。

4.6.3 影响实验室输出质量的物品采购文件中，应包含描述所购服务和供应品的资料。这些采购文件在发出之前，其技术内容应经过审查和批准。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

注：该描述可包括型式、类别、等级、精确的标识、规格、图纸、检查说明、包括检测结果批准在内的其他技术资料、质量要求和进行这些工作所依据的质量体系标准。

4.6.4 实验室应对影响检测和校准质量的重要消耗品、供应品和服务的供应商进行评价，并保存这些评价的记录和获批准的供应商名单。

4.7 服务客户

实验室应与客户或其代表合作，以明确客户的要求，并在确保其他客户机密的前提下，允许客户到实验室监视与其工作有关的操作。

注 1：这种合作可包括：

a）允许客户或其代表合理进入实验室的相关区域直接观察为其进行的检测和(或)校准；

b）客户为验证目的所需的检测和(或)校准物品的准备、包装和发送。

注 2：客户非常重视与实验室保持技术方面的良好沟通并获得建议和指导，以及根据结果得出的意见和解释。实验室在整个工作过程中，宜与客户尤其是大宗业务的客户保持联系。实验室应将检测和(或)校准过程中的任何延误和主要偏离通知客户。

注 3：鼓励实验室从其客户处搜集其他反馈资料(例如通过客户调查)，无论是正面的还是负面的反馈。这些反馈可用于改进质量体系、检测和校准工作及对客户的服务。

4.8 抱怨

实验室应有政策和程序处理来自客户或其他方面的抱怨。应保存所有抱怨的记录，以及实验室针对抱怨所开展的调查和纠正措施的记录(见 4.10)。

4.9 不符合检测和(或)校准工作的控制

4.9.1 当检测和(或)校准工作的任何方面，或该工作的结果不符合其程序或客户同意的要求时，实验室应实施既定的政策和程序。该政策和程序应保证：

a）确定对不符合工作进行管理的责任和权力，规定当不符合工作被确定时所采取的措施(包括必要时暂停工作，扣发检测报告和校准证书)；

b）对不符合工作的严重性进行评价；

c）立即采取纠正措施，同时对不符合工作的可接受性作出决定；

d）必要时，通知客户并取消工作；

e）确定批准恢复工作的职责。

注：对质量体系或检测和(或)校准活动的不符合工作或问题的鉴别，可能在质量体系和技术运作的各个环节进行，例如客户抱怨、质量控制、仪器校准、消耗材料的核查、对员工的考察或监督、检测报告和校准证书的核查、管理评审和内部或外部审核。

4.9.2 当评价表明不符合工作可能再度发生，或对实验室的运作对其政策和程序的符合性产生怀疑时，应立即执行 4.10 中规定的纠正措施程序。

4.10 纠正措施

4.10.1 总则

实验室应制订政策和程序并规定相应的权力，以便在确认了不符合工作、偏离质量体系或技术运作中的政策和程序时实施纠正措施。

注：实验室质量体系或技术运作中的问题可以通过各种活动来确认，例如不符合工作的控制、内部或外部审核、管理评审、客户的反馈或员工的观察。

4.10.2 原因分析

纠正措施程序应从确定问题根本原因的调查开始。

注：原因分析是纠正措施程序中最关键有时也是最困难的部分。根本原因通常并不明显，因此需要仔细分析产生问题的所有潜在原因。潜在原因可包括：客户的要求、样品、样品规格、方法和程序、员工的技能和培训、消耗品、设备及其校准。

4.10.3 纠正措施的选择和实施

需要采取纠正措施时，实验室应确定将要采取的纠正活动，并选择和实施最能消除问题和防止问题再次发生的措施。

纠正措施应与问题的严重程度和风险大小相适应。

实验室应将纠正活动调查所要求的任何变更制订成文件并加以实施。

4.10.4 纠正措施的监控

实验室应对纠正措施的结果进行监控，以确保所采取的纠正活动是有效的。

4.10.5 附加审核

当对不符合或偏离的鉴别导致对实验室符合其政策和程序，或符合本标准产生怀疑时，实验室应尽快依据 4.13 条的规定对相关活动区域进行审核。

注：附加审核常在纠正措施实施后进行，以确定纠正措施的有效性。仅在证实了问题严重或对业务有危害时，才有必要进行附加审核。

4.11 预防措施

4.11.1 应确定不符合的潜在原因和所需的改进，无论是技术方面的还是相关质量体系方面。如需采取预防措施，应制订、执行和监控这些措施计划，以减少类似不符合情况发生的可能性并借机改进。

4.11.2 预防措施程序应包括措施的启动和控制，以确保其有效性。

注 1：预防措施是事先主动确定改进机会的过程，而不是对已发现问题或抱怨的反应。

注 2：除对运作程序进行评审之外，预防措施还涉及包括趋势和风险分析以及能力验证结果在内的资料分析。

4.12 记录的控制

4.12.1 总则

4.12.1.1 实验室应建立和维持识别、收集、索引、存取、存档、存放、维护和清理质量记录和技术记录的程序。质量记录应包括来自内部审核和管理评审的报告及纠正和预防措施的记录。

4.12.1.2 所有记录应清晰明了，并以便于存取的方式存放和保存在具有防止损坏、变质、丢失等适宜环境的设施中。应规定记录的保存期。

注：记录可存于任何形式的载体上，例如硬拷贝或电子媒体。

4.12.1.3 所有记录应予安全保护和保密。

4.12.1.4 实验室应有程序来保护和备份以电子形式存储的记录，并防止未经授权的侵入或修改。

4.12.2 技术记录

4.12.2.1 实验室应将原始观察记录、导出数据、开展跟踪审核的足够信息、校准记录、员工记录以及发出的每份检测报告或校准证书的副本按规定的时间保存。如可能，每项检测或校准的记录应包含足够的信息，以便识别不确定度的影响因素，并保证该检测或校准在尽可能接近原条件的情况下能够复现。记录应包括负责抽样的人员、从事各项检测和(或)校准的人员和结果校核人员的标识。

注 1：在某些领域，保留所有的原始观察记录也许是不可能或不实际的。

注 2：技术记录是进行检测和(或)校准所得数据(见 5.4.7)和信息的累积，它们表明检测和(或)校准是否达到了规定的质量或规定的过程参数。技术记录可包括表格、合同、工作单、工作手册、核查表、工作笔记、控制图、外部和内部的检测报告及校准证书、客户信函、文件和反馈。

4.12.2.2 观察结果、数据和计算应在工作时予以记录，并能按照特定任务分类识别。

4.12.2.3 当记录中出现错误时，每一错误应划改，不可擦涂掉，以免字迹模糊或消失，并将正确值填写在其旁边。对记录的所有改动应有改动人的签名或签名缩写。对电子存储的记录也应采取同等措施，以避免原始数据的丢失或改动。

4.13 内部审核

4.13.1 实验室应根据预定的日程表和程序，定期地对其活动进行内部审核，以验证其运作持续符合质量体系和本标准的要求。内部审核计划应涉及质量体系的全部要素，包括检测和(或)校准活动。质量主管负责按照日程表的要求和管理层的需要策划和组织内部审核。审核应由经过培训和具备资格的人员来执行，只要资源允许，审核人员应独立于被审核的活动。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

注：内部审核的周期通常为一年。

4.13.2 当审核中发现的问题导致对运作的有效性，或对实验室检测和(或)校准结果的正确性或有效性产生怀疑时，实验室应及时采取纠正措施。如果调查表明实验室的结果可能已受影响，应书面通知客户。

4.13.3 审核活动的领域、审核发现的情况和因此采取的纠正措施，应予以记录。

4.13.4 跟踪审核活动应验证和记录纠正措施的实施情况及有效性。

4.14 管理评审

4.14.1 实验室的执行管理层应根据预定的日程表和程序，定期地对实验室的质量体系和检测和(或)校准活动进行评审，以确保其持续适用和有效，并进行必要的改动或改进。评审应考虑到：

——政策和程序的适用性；

——管理和监督人员的报告；

——近期内部审核的结果；

——纠正和预防措施；

——由外部机构进行的评审；

——实验室间比对或能力验证的结果；

——工作量和工作类型的变化；

——客户的反馈；

——抱怨；

——其他相关因素，如质量控制活动、资源以及员工培训。

注1：管理评审的典型周期为12个月。

注2：评审的结果需输入实验室计划系统，并包括下年度的目标、目的和活动计划。

注3：管理评审包括对日常管理会议中有关议题的研究。

4.14.2 应记录管理评审中发现的问题和由此采取的措施。管理层应确保这些措施在适当和约定的日程内得到实施。

5 技术要求

5.1 总则

5.1.1 决定实验室检测和(或)校准的正确性和可靠性的因素有很多，包括：

——人员(5.2)；

——设施和环境条件(5.3)；

——检测和校准方法及方法的确认(5.4)；

——设备(5.5)；

——测量的溯源性(5.6)；

——抽样(5.7)；

——检测和校准物品的处置(5.8)。

5.1.2 上述因素对总的测量不确定度的影响，在(各类)检测之间和(各类)校准之间明显不同。实验室在制定检测和校准的方法和程序、培训和考核人员、选择和校准所用设备时，应考虑到这些因素。

5.2 人员

5.2.1 实验室管理层应确保所有操作专门设备、从事检测和(或)校准以及评价结果和签署检测报告和校准证书的人员的能力。当使用在培员工时，应对其安排适当的监督。对从事特定工作的人员，应按要求根据相应的教育、培训、经验和(或)可证明的技能进行资格确认。

注1：某些技术领域(如无损检测)可能要求从事某些工作的人员持有个人资格证书，实验室有责任满足这些专门人员持证上岗的要求。人员资格证书的要求可能是法定的、特殊技术领域标准包含的，或是客户要求的。

注 2：对检测报告所含意见和解释负责的人员，除了具备相应的资格、培训、经验以及所进行的检测方面的足够知识外，还需具有：

——制造被检测物品、材料、产品等所用的相应技术知识、已使用或拟使用方法的知识，以及在使用过程中可能出现的缺陷或降级等方面的知识；

——法规和标准中阐明的通用要求的知识；

——所发现的对有关物品、材料和产品等正常使用的偏离程度的了解。

5.2.2 实验室管理层应制订实验室人员的教育、培训和技能目标。应有确定培训需求和提供人员培训的政策和程序。培训计划应与实验室当前和预期的任务相适应。

5.2.3 实验室应使用长期雇佣人员或签约人员。在使用签约人员和额外技术人员及关键的支持人员时，实验室应确保这些人员是胜任的且受到监督，并依据实验室的质量体系要求工作。

5.2.4 对与检测和(或)校准有关的管理人员、技术人员和关键支持人员，实验室应保留其当前工作的描述。

注：工作描述可用多种方式表达，但至少需规定以下内容：

——从事检测和(或)校准工作方面的职责；

——检测和(或)校准计划和结果评价方面的职责；

——提交意见和解释的职责；

——方法改进、新方法制定和确认方面的职责；

——所需的专业知识和经验；

——资格和培训计划；

——管理职责。

5.2.5 管理层应授权专门人员进行特殊类型的抽样、检测和(或)校准、发布检测报告和校准证书、提出意见和解释以及操作特殊类型的设备。实验室应保留所有技术人员(包括签约人员)的相关授权、能力、教育和专业资格、培训、技能和经验的记录，并包含授权和(或)能力确认的日期。这些信息应易于获取。

5.3 设施和环境条件

5.3.1 用于检测和(或)校准的实验室设施，包括但不限于能源、照明和环境条件，应有助于检测和(或)校准的正确实施。

实验室应确保其环境条件不会使结果无效，或对所要求的测量质量产生不良影响。在实验室固定设施以外的场所进行抽样、检测和(或)校准时，应予特别注意。对影响检测和校准结果的设施和环境条件的技术要求应制定成文件。

5.3.2 相关的规范、方法和程序有要求，或对结果的质量有影响时，实验室应监测、控制和记录环境条件。对诸如生物消毒、灰尘、电磁干扰、辐射、湿度、供电、温度、声级和振级等应予重视，使其适应于相关的技术活动。当环境条件危及到检测和(或)校准的结果时，应停止检测和校准。

5.3.3 应将不相容活动的相邻区域进行有效隔离。应采取措施以防止交叉污染。

5.3.4 对影响检测和(或)校准质量的区域的进入和使用，应加以控制。实验室应根据其特定情况确定控制的范围。

5.3.5 应采取措施确保实验室的良好内务，必要时应制订专门的程序。

5.4 检测和校准方法及方法的确认

5.4.1 总则

实验室应使用适合的方法和程序进行所有检测和(或)校准，包括被检测和(或)校准物品的抽样、处理、运输、存储和准备，适当时，还应包括测量不确定度的评定和分析检测和(或)校准数据的统计技术。

如果缺少指导书可能影响检测和(或)校准结果，实验室应具有所有相关设备的使用和操作说明书以及处置、准备检测和(或)校准物品的指导书，或者二者兼有。所有与实验室工作有关的指导书、标准、手册和参考资料应保持现行有效并易于员工取阅(见 4.3)。对检测和校准方法的偏离，仅应在该偏离已被文件规定、经技术判断、授权和客户同意的情况下才允许发生。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

注：如果国际的、区域的或国家的标准，或其他公认的规范已包含了如何进行检测和(或)校准的简明和足够信息，并且这些标准是以可被实验室操作人员作为公开文件使用的方式书写时，则不需再进行补充或改写为内部程序。对方法中的可选择步骤，可能有必要制定附加细则或补充文件。

5.4.2 方法的选择

实验室应采用满足客户需要并适用于所进行的检测和(或)校准的方法，包括抽样的方法。应优先使用以国际、区域或国家标准发布的方法。实验室应确保使用标准的最新有效版本，除非该版本不适宜或不可能使用。必要时，应采用附加细则对标准加以补充，以确保应用的一致性。

当客户未指定所用方法时，实验室应选择以国际、区域或国家标准发布的，或由知名的技术组织或有关科学书籍和期刊公布的，或由设备制造商指定的方法。实验室制定的或采用的方法如能满足实验室的预期用途并经过验证，也可使用。所选用的方法应通知客户。在开始检测或校准之前，实验室应确认能够正确地运用标准方法。如果标准方法发生了变化，应重新进行确认。

当认为客户提出的方法不合适或已过期时，实验室应通知客户。

5.4.3 实验室制定的方法

实验室为其应用而制定检测和校准方法的过程应是有计划的活动，并应指定具有足够资源的有资格的人员进行。

计划应随方法制定的进度加以更新，并确保所有有关人员之间的有效沟通。

5.4.4 非标准方法

当必须使用标准方法中未包含的方法时，应征得客户的同意，包括对客户要求的明确说明以及检测和(或)校准的目的。所制定的方法在使用前应经适当的确认。

注：对新的检测和(或)校准方法，在进行检测和(或)校准之前需制成程序。程序中至少需包含下列信息：

a) 适当的识别；

b) 范围；

c) 被检测或校准物品类型的描述；

d) 被测定的参数或量和范围；

e) 装置和设备，包括技术性能要求；

f) 所需的参考标准和标准物质(参考物质)；

g) 要求的环境条件和所需的稳定周期；

h) 程序的描述，包括：

——物品的附加识别标志、处置、运输、存储和准备；

——工作开始前所进行的校核；

——检查设备工作是否正常，需要时，在每次使用之前对设备进行校准和调整；

——观察和结果的记录方法；

——需遵循的安全措施；

i) 接受(或拒绝)的准则和(或)要求；

j) 需记录的数据以及分析和表达的方法；

k) 不确定度或评定不确定度的程序。

5.4.5 方法的确认

5.4.5.1 确认是通过核查并提供客观证据，以证实某一特定预期用途的特殊要求得到满足。

5.4.5.2 实验室应对非标准方法、实验室设计(制定)的方法、超出其预定范围使用的标准方法、扩充和修改过的标准方法进行确认，以证实该方法适用于预期的用途。确认应尽可能全面，以满足预定用途或应用领域的需要。实验室应记录所获得的结果、使用的确认程序以及该方法是否适合预期用途的声明。

注1：可包括对抽样、处置和运输程序的确认。

注2：用于确定某方法性能的技术宜是下列情况之一，或是其组合：

——使用参考标准或标准物质(参考物质)进行校准；

——与其他方法所得的结果进行比较；

——实验室间比对；

——对影响结果的因素作系统性评审；

——根据对方法的理论原理和实践经验的科学理解，对所得结果不确定度进行的评定。

注3：当对已确认的非标准方法作某些改动时，需将这些改动的影响制订成文件，适当时需重新进行确认。

5.4.5.3 按预期用途进行评价所确认的方法得到的值的范围和准确度，应适应客户的需求。这些值诸如：结果的不确定度、检出限、方法的选择性、线性、重复性限和(或)复现性限、抵御外来影响的稳健度和(或)抵御来自样品(或检测物)母体干扰的交互灵敏度。

注1：确认包括对要求的详细说明、方法特性量的测定、利用该方法能满足要求的核实以及有关确认的有效性的声明。

注2：在方法制定过程中，需进行定期的评审，以证实客户的需求仍能得到满足。对修订编制计划所需的要求中的任何变更，均需得到批准和授权。

注3：确认通常是成本、风险和技术可行性之间的一种平衡。许多情况下，由于缺乏信息，值(如：准确度、检出限、选择性、线性、重复性、复现性、稳健度和交互灵敏度)的范围和不确定度只能以简化的方式给出。

5.4.6 测量不确定度的评定

5.4.6.1 校准实验室或进行自校准的检测实验室，对所有的校准和各种校准类型都应具有并应用评定测量不确定度的程序。

5.4.6.2 检测实验室应具有并应用评定测量不确定度的程序。某些情况下，检测方法的性质会妨碍对测量不确定度进行严密的计量学和统计学上的有效计算。这种情况下，实验室至少应努力找出不确定度的所有分量且作出合理评定，并确保结果的表达方式不会对不确定度造成错觉。合理的评定应依据对方法性能的理解和测量范围，并利用诸如过去的经验和确认的数据。

注1：测量不确定度评定所需的严密程度取决于某些因素，诸如：

——检测方法的要求；

——客户的要求；

——据以作出满足某规范决定的窄限。

注2：某些情况下，公认的检测方法规定了测量不确定度主要来源的值的极限，并规定了计算结果的表示方式，这时，实验室只要遵守该检测方法和报告的说明(见5.10)，即被认为符合本款的要求。

5.4.6.3 在评定测量不确定度时，对给定条件下的所有重要不确定度分量，均应采用适当的分析方法加以考虑。

注1：构成不确定度的来源包括(但不限于)所用的参考标准和标准物质(参考物质)、方法和设备、环境条件、被检测或校准物品的性能和状态以及操作人员。

注2：在评定测量不确定度时，通常不考虑被检测和(或)校准物品预计的长期性能。

注3：进一步信息参见ISO 5725和"Guide to the expression of uncertainty in measurement"(见参考文献)。

5.4.7 数据控制

5.4.7.1 应对计算和数据传送进行系统和适当的检查。

5.4.7.2 当利用计算机或自动设备对检测或校准数据进行采集、处理、记录、报告、存储或检索时，实验室应确保：

a) 由使用者开发的计算机软件应被制订成足够详细的文件，并对其适用性进行适当验证；

b) 建立并实施数据保护的程序。这些程序应包括(但不限于)：数据输入或采集、数据存储、数据传输和数据处理的完整性和保密性；

c) 维护计算机和自动设备以确保其功能正常，并提供保护检测和校准数据完整性所必需的环境和运行条件。

注：通用的商业现成软件(如文字处理、数据库和统计程序)，在其设计的应用范围内可认为是充分有效的。但实验室对软件的配置(或调整)需按5.4.7.2.a进行确认。

5.5 设备

5.5.1 实验室应配备正确进行检测和(或)校准(包括抽样、物品制备、数据处理与分析)所要求的所有抽样、测量和检测设备。当实验室需要使用固定控制之外的设备时，应确保满足本标准的要求。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

5.5.2 用于检测、校准和抽样的设备及其软件应达到要求的准确度，并符合检测和(或)校准相应的规范要求。对结果有重要影响的仪器的关键量或值，应制订校准计划。设备(包括用于抽样的设备)在投入工作前应进行校准或核查，以证实其能够满足实验室的规范要求和相应的标准规范。设备在使用前应进行核查和(或)校准(见5.6)。

5.5.3 设备应由经过授权的人员操作。设备使用和维护的最新版说明书(包括设备制造商提供的有关手册)应便于有关人员取用。

5.5.4 用于检测和校准并对结果有影响的每一设备及其软件，如可能，均应加以唯一性标识。

5.5.5 应保存对检测和(或)校准具有重要影响的每一设备及其软件的记录。该记录至少应包括：

a) 设备及其软件的识别；

b) 制造商名称、型式标识、系列号或其他唯一性标识；

c) 对设备是否符合规范的核查(见5.5.2)；

d) 当前的处所(如果适用)；

e) 制造商的说明书(如果有)，或其存放地点；

f) 所有校准报告和证书的日期、结果及复印件，设备调整、验收准则和下次校准的预定日期；

g) 设备维护计划，以及已进行的维护(适当时)；

h) 设备的任何损坏、故障、改装或修理。

5.5.6 实验室应具有安全处置、运输、存放、使用和有计划维护测量设备的程序，以确保其功能正常并防止污染或性能退化。

注：在实验室固定场所外使用测量设备进行检测、校准或抽样时，可能需要附加的程序。

5.5.7 曾经过载或处置不当、给出可疑结果，或已显示出缺陷、超出规定限度的设备，均应停止使用。这些设备应予隔离以防误用，或加贴标签、标记以清晰表明该设备已停用，直至修复并通过校准或检测表明能正常工作为止。实验室应核查这些缺陷或偏离规定极限对先前的检测和(或)校准的影响，并执行“不符合工作控制”程序(见4.9)。

5.5.8 实验室控制下的需校准的所有设备，只要可行，应使用标签、编码或其他标识表明其校准状态，包括上次校准的日期、再校准或失效日期。

5.5.9 无论什么原因，若设备脱离了实验室的直接控制，实验室应确保该设备返回后，在使用前对其功能和校准状态进行核查并能显示满意结果。

5.5.10 当需要利用期间核查以维持设备校准状态的可信度时，应按照规定的程序进行。

5.5.11 当校准产生了一组修正因子时，实验室应有程序确保其所有备份(例如计算机软件中的备份)得到正确更新。

5.5.12 检测和校准设备包括硬件和软件应得到保护，以避免发生致使检测和(或)校准结果失效的调整。

5.6 测量溯源性

5.6.1 总则

用于检测和(或)校准的所有设备，包括对检测、校准和抽样结果的准确性或有效性有显著影响的辅助测量设备(例如用于测量环境条件的设备)，在投入使用前应进行校准。实验室应制定设备校准的计划和程序。

注：该计划宜包含一个对测量标准、用作测量标准的标准物质(参考物质)以及用于检测和校准的测量与检测设备进行选择、使用、校准、核查、控制和维护的系统。

5.6.2 特定要求

5.6.2.1 校准

5.6.2.1.1 对于校准实验室，设备校准计划的制定和实施应确保实验室所进行的校准和测量可溯源到国际单位制(SI)。

校准实验室通过不间断的校准链或比较链与相应测量的SI单位基准相连接，以建立测量标准和测量仪器对SI的溯源性。对SI的链接可以通过参比国家测量标准来达到。国家测量标准可以是基准，它们是SI单位的原级实现或是以基本物理常量为根据的SI单位约定的表达式，或是由其他国家计量院所校准的次级标准。当使用外部校准服务时，应使用能够证明资格、测量能力和溯源性的实验室的校准服务，以保证测量的溯源性。由这些实验室发布的校准证书应有包括测量不确定度和(或)符合确定的计量规范声明的测量结果(见5.10.4.2)。

注1：满足本标准要求的校准实验室即被认为是有资格的。由依据本标准认可的校准实验室发布的带有认可机构标志的校准证书，对相关校准来说，是所报告校准数据溯源性的充分证明。

注2：对测量SI单位的溯源可以通过参比适当的基准(见VIM:1993,6.4)，或参比一个自然常数来达到，用相对SI单位表示的该常数的值是已知的，并由国际计量大会(CGPM)和国际计量委员会(CIPM)推荐。

注3：持有自己的基准或基于基本物理常量的SI单位表达式的校准实验室，只有在将这些标准直接或间接地与国家计量院的类似标准进行比对之后，方能宣称溯源到SI单位制。

注4："确定的计量规范"是指，在校准证书中必须清楚表明该测量已与何种规范进行过比对，这可以通过在证书中包含该规范或明确指出已参照了该规范来达到。

注5：当"国际标准"和"国家标准"与溯源性关联使用时，则是假定这些标准满足了实现SI单位基准的性能。

注6：对国家测量标准的溯源不要求必须使用实验室所在国的国家计量院。

注7：如果校准实验室希望或需要溯源到本国以外的其他国家计量院，宜选择直接参与或通过区域组织积极参与国际计量局(BIPM)活动的国家计量院。

注8：不间断的校准或比较链，可以通过不同的、能证明溯源性的实验室经过若干步骤来实现。

5.6.2.1.2 某些校准目前尚不能严格按照SI单位进行，这种情况下，校准应通过建立对适当测量标准的溯源来提供测量的可信度，例如：

——使用有资格的供应者提供的有证标准物质(参考物质)来给出材料可靠的物理或化学特性；

——使用规定的方法和(或)被有关各方接受并且描述清晰的协议标准。

可能时，要求参加适当的实验室间比对计划。

5.6.2.2 检测

5.6.2.2.1 对检测实验室，5.6.2.1中给出的要求适用于测量设备和具有测量功能的检测设备，除非已经证实校准带来的贡献对检测结果总的不确定度几乎没有影响。这种情况下，实验室应保证所用设备能够提供所需的测量不确定度。

注：对5.6.2.1的遵循程度取决于校准的不确定度对总的不确定度的相对贡献。如果校准是主导因素，则需严格遵循该要求。

5.6.2.2.2 测量无法溯源到SI单位或与之无关时，与对校准实验室的要求一样，要求测量能够溯源到诸如有证标准物质(参考物质)、约定的方法和(或)协议标准(见5.6.2.1.2)。

5.6.3 参考标准和标准物质(参考物质)

5.6.3.1 参考标准

实验室应有校准其参考标准的计划和程序。参考标准应由5.6.2.1中所述的能够提供溯源的机构进行校准。实验室持有的测量参考标准应仅用于校准而不用于其他目的，除非能证明作为参考标准的性能不会失效。参考标准在任何调整之前或之后均应校准。

5.6.3.2 标准物质(参考物质)

可能时，标准物质(参考物质)应溯源到SI测量单位或有证标准物质(参考物质)。只要技术和经济条件允许，应对内部标准物质(参考物质)进行核查。

5.6.3.3 期间核查

应根据规定的程序和日程对参考标准、基准、传递标准或工作标准以及标准物质(参考物质)进行核查，以保持其校准状态的置信度。

5.6.3.4 运输和储存

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

实验室应有程序来安全处置、运输、存储和使用参考标准和标准物质(参考物质),以防止污染或损坏,确保其完整性。

注:当参考标准和标准物质(参考物质)用于实验室固定场所以外的检测、校准或抽样时,也许有必要制订附加的程序。

5.7 抽样

5.7.1 实验室为后续检测或校准而对物质、材料或产品进行抽样时,应有用于抽样的抽样计划和程序。抽样计划和程序在抽样的地点应能够得到。只要合理,抽样计划应根据适当的统计方法制定。抽样过程应注意需要控制的因素,以确保检测和校准结果的有效性。

注1:抽样是取出物质、材料或产品的一部分作为其整体的代表性样品进行检测或校准的一种规定程序。抽样也可能是由检测或校准该物质、材料或产品的相关规范要求的。某些情况下(如法医分析),样品可能不具备代表性,而是由其可获性所决定。

注2:抽样程序宜对取自某个物质、材料或产品的一个或多个样品的选择、抽样计划、提取和制备进行描述,以提供所需的信息。

5.7.2 当客户对文件规定的抽样程序有偏离、添加或删节的要求时,应详细记录这些要求和相关的抽样资料,并记入包含检测和(或)校准结果的所有文件中,同时告知相关人员。

5.7.3 当抽样作为检测或校准工作的一部分时,实验室应有程序记录与抽样有关的资料和操作。这些记录应包括所用的抽样程序、抽样人的识别、环境条件(如果相关)、必要时有抽样地点的图示或其他等效方法,如果合适,还应包括抽样程序所依据的统计方法。

5.8 检测和校准物品的处置

5.8.1 实验室应有用于检测和(或)校准物品的运输、接收、处置、保护、存储、保留和(或)清理的程序,包括为保护检测和(或)校准物品的完整性以及实验室与客户利益所需的全部条款。

5.8.2 实验室应具有检测和(或)校准物品的标识系统。物品在实验室的整个期间应保留该标识。标识系统的统计和使用应确保物品不会在实物上或在涉及的记录和其他文件中混淆。如果合适,标识系统应包含物品群组的细分和物品在实验室内外部的传递。

5.8.3 在接收检测或校准物品时,应记录异常情况或对检测或校准方法中所述正常(或规定)条件的偏离。当对物品是否适合于检测或校准存有疑问,或当物品不符合所提供的描述,或对所要求的检测或校准规定得不够详尽时,实验室应在开始工作之前问询客户,以得到进一步的说明,并记录下讨论的内容。

5.8.4 实验室应有程序和适当的设施避免检测或校准物品在存储、处置和准备过程中发生退化、丢失或损坏。应遵守随物品提供的处理说明。当物品需要被存放或在规定的环境条件下养护时,应维持、监控和记录这些条件。当一个检测或校准物品或其一部分需要安全保护时,实验室应对存放和安全作出安排,以保护该物品或其有关部分的状态和完整性。

注1:在检测之后要重新投入使用的检测物品,需特别注意确保物品在处置、检测或存储(或待检)过程中不被破坏或损伤。

注2:需向负责抽样和运输样品的人员提供有关样品存储和运输的信息,包括影响检测或校准结果的抽样要求的信息。

注3:维护检测或校准样品安全的原由可能出自记录、安全或价值的原因,或是为了日后进行补充的检测和(或)校准。

5.9 检测和校准结果质量的保证

实验室应有质量控制程序以监控检测和校准的有效性。所得数据的记录方式应便于可发现其发展趋势,如可行,应采用统计技术对结果进行审查。这种监控应有计划并加以评审,可包括(但不限于)下列内容:

a) 定期使用有证标准物质(参考物质)和(或)次级标准物质(参考物质)进行内部质量控制;

b) 参加实验室间的比对或能力验证计划;

c) 利用相同或不同方法进行重复检测或校准;

d) 对存留物品进行再检测或再校准;

e）分析一个物品不同特性结果的相关性。

注：选用的方法需与所进行工作的类型和工作量相适应。

5.10 结果报告

5.10.1 总则

实验室应准确、清晰、明确和客观地报告每一项检测、校准，或一系列的检测或校准的结果，并符合检测或校准方法中规定的要求。

结果通常应以检测报告或校准证书（见注1）的形式出具，并且应包括客户要求的、说明检测或校准结果所必需的和所用方法要求的全部信息。这些信息通常是5.10.2和5.10.3和5.10.4中要求的内容。

在为内部客户进行检测和校准或与客户有书面协议的情况下，可用简化的方式报告结果。对于5.10.2至5.10.4中所列却未向客户报告的信息，应能方便地从进行检测和（或）校准的实验室中获得。

注1：检测报告和校准证书有时分别称为检测证书和校准报告。

注2：只要满足本标准的要求，检测报告或校准证书可用硬拷贝或电子数据传输的方式发布。

5.10.2 检测报告和校准证书

除非实验室有充分的理由，否则每份检测报告或校准证书应至少包括下列信息：

a）标题（例如“检测报告”或“校准证书”）；

b）实验室的名称和地址，进行检测和（或）校准的地点（如果与实验室的地址不同）；

c）检测报告或校准证书的唯一性标识（如系列号）和每一页上的标识，以确保能够识别该页是属于检测报告或校准证书的一部分，以及表明检测报告或校准证书结束的清晰标识；

d）客户的名称和地址；

e）所用方法的标识；

f）检测或校准物品的描述、状态和明确的标识；

g）对结果的有效性和应用至关重要的检测或校准物品的接收日期和进行检测或校准的日期；

h）如与结果的有效性和应用相关时，实验室或其他机构所用的抽样计划和程序的说明；

i）检测和校准的结果，适当时，带有测量单位；

j）检测报告或校准证书批准人的姓名、职务、签字或等同的标识；

k）相关之处，结果仅与被检测或被校准物品有关的声明。

注1：检测报告和校准证书的硬拷贝也需有页码和总页数。

注2：建议实验室作出未经实验室书面批准，不得复制（全文复制除外）检测报告或校准证书的声明。

5.10.3 检测报告

5.10.3.1 当需对检测结果作出解释时，除5.10.2中所列的要求之外，检测报告中还应包括下列内容：

a）对检测方法的偏离、增添或删节，以及特殊检测条件的信息，如环境条件；

b）需要时，符合（或不符合）要求和（或）规范的声明；

c）适用时，评定测量不确定度的声明。当不确定度与检测结果的有效性或应用有关，或客户的指令中有要求，或当不确定度影响到对规范限度的符合性时，检测报告中还需要包括有关不确定度的信息；

d）适用且需要时，提出意见和解释（见5.10.5）；

e）特定方法、客户或客户群体要求的附加信息。

5.10.3.2 当需对检测结果作解释时，对含抽样结果在内的检测报告，除了5.10.2和5.10.3.1所列的要求之外，还应包括下列内容：

a）抽样日期；

b）抽取的物质、材料或产品的清晰标识（适当时，包括制造者的名称、标示的型号或类型和相应的系列号）；

c）抽样地点，包括任何简图、草图或照片；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

d) 所用抽样计划和程序的说明；

e) 抽样过程中可能影响检测结果解释的环境条件的详细信息；

f) 与抽样方法或程序有关的标准或规范，以及对这些规范的偏离、增添或删节。

5.10.4 校准证书

5.10.4.1 如需对校准结果进行解释时，除 5.10.2 中所列的要求之外，校准证书还应包含下列内容：

a) 校准活动中对测量结果有影响的条件(例如环境条件)；

b) 测量不确定度和(或)符合确定的计量规范或条款的声明；

c) 测量可溯源的证据(见 5.6.2.1.1 注 2)。

5.10.4.2 校准证书应仅与量和功能性检测的结果有关，如欲作出符合某规范的声明，应指明符合或不符合该规范的那些条款。

当符合某规范的声明中略去了测量结果和相关的不确定度时，实验室应记录并保存这些结果，以备日后查阅。

作出符合性声明时，应考虑测量不确定度。

5.10.4.3 当用于校准的仪器已被调整或修理时，如果可获得，应报告调整或修理前后的校准结果。

5.10.4.4 校准证书(或校准标签)不应包含对校准时间间隔的建议，除非已与客户达成协议。该要求可能被法规取代。

5.10.5 意见和解释

当证书中包含意见和解释时，实验室应把意见和解释的依据制订成文件。与在检测报告中一样，意见和解释应被清晰标注。

注 1：意见和解释不应与 ISO/IEC 17020 和 ISO/IEC 指南 65 中所指的检查和产品认证相混淆。

注 2：检测报告中包含的意见和解释可以包括(但不限于)下列内容：

——关于结果符合(或不符合)要求声明的意见；

——合同要求的履行；

——如何使用结果的建议；

——用于改进的指导。

注 3：许多情况下，通过与客户直接对话来传达意见和解释或许更为恰当，但这些对话需有文字记录。

5.10.6 从分包方获得的检测和校准结果

当检测报告包含了由分包方所出具的检测结果时，这些结果应予清晰标明。分包方应以书面或电子方式报告结果。

当校准工作被分包时，执行该工作的实验室应向合同实验室出具校准证书。

5.10.7 结果的电子传送

当用电话、电传、传真或其他电子或电磁方式传送检测或校准结果时，应满足本标准的要求(见 5.4.7)。

5.10.8 报告和证书的格式

报告和证书的格式应设计为适用于所进行的各种检测或校准类型，并尽量减小产生误解或误用的可能性。

注 1：需注意检测报告或校准证书的编排尤其是检测或校准数据的表达方式，并易于读者理解。

注 2：表头需尽可能地标准化。

5.10.9 检测报告和校准证书的修改

对已发布的检测报告或校准证书的实质性修改，应仅以追加文件或资料调换的形式，并包括如下声明：

“对检测报告(或校准证书)的补充，系列号.....(或其他标识)”，或其他等同的文字形式。

这种修改应满足本标准的所有要求。

当有必要发布全新的检测报告或校准证书时，应注以唯一性标识，并注明所替代的原件。

附 录 A
（提示的附录）
ISO/IEC 17025 与 ISO 9001:1994 和 ISO 9002:1994 的条款对照

表 A1 与 ISO 9001:1994 和 ISO 9002:1994 的条款对照

ISO 9001:1994	ISO 9002:1994	ISO/IEC 17025
第 1 章	第 1 章	第 1 章
第 2 章	第 2 章	第 2 章
第 3 章	第 3 章	第 3 章
4.1.1	4.1.1	4.1.3,4.2.2
4.1.2.1	4.1.2.1	4.1.5 a),f),h);4.2.4;4.9.1 a);4.10.1 和 5.2.5
4.1.2.2	4.1.2.2	4.1.5 a),g),h)和 5.5.1
4.1.2.3	4.1.2.3	4.1.5 i)
4.1.3	4.1.3	4.14
4.2.1 和 4.2.2	4.2.1 和 4.2.2	4.2.1,4.2.2,4.2.3
4.2.3	4.2.3	4.2.1,4.2.2 和 4.14
4.3	4.3	4.4
4.4	4.4(n.a.)	1.5,5.4.2,5.4.3,5.4.4,5.4.5
4.5	4.5	4.3,5.4.7,5.5.11
4.6.1	4.6.1	4.6,5.5,5.6.1,5.6.2.1,5.6.2.2
4.6.2	4.6.2	4.5,4.6
4.6.3	4.6.3	4.6
4.6.4	4.6.4	4.5,4.6.4,4.7,5.5.2
4.7	4.7	5.8,5.10.6
4.8	4.8	5.5.4,5.8
4.9	4.9	4.12,5.3,5.4,5.5,5.8,5.9
4.10.1	4.10.1	5.4
4.10.2	4.10.2	4.5,4.6,5.5.2,5.8
4.10.3	4.10.3	4.9,5.5.9,5.8.3,5.8.4,5.9
4.10.4	4.10.4	5.4.7,5.9,5.10.1
4.10.5	4.10.5	4.12.2
4.11.1	4.11.1	5.4,5.5,5.6
4.11.2	4.11.2	5.3,5.4.1,5.4.5,5.5,5.6
4.12	4.12	5.5.12,5.8,5.9.2
4.13	4.13	4.9
4.14	4.14.1	4.10 和 4.11

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 A1(完)

ISO 9001:1994	ISO 9002:1994	ISO/IEC 17025
4.15	4.15	5.9
4.16	4.16	4.12
4.17	4.17	4.10.5,4.13(4.12)
4.18	4.18	5.2,5.5.3
4.19	4.19	4.7,5.2.1,5.10.5
4.20	4.20	5.9
n.a.=不适用		

ISO/IEC 17025 包含了一些 ISO 9001:1994 和 ISO 9002:1994 中未包含的技术能力要求。

附 录 B
(提示的附录)
制定特殊领域应用细则的指南

B1 本标准中所规定的要求是通用意义上的陈述,当应用于所有检测和校准实验室时,可能需要加以解释。这种有关应用的解释在此称为应用细则。应用细则不应包括本标准中未包含的附加的通用要求。

B2 应用细则可被认为是本标准一般陈述的准则(要求)对特殊的检测和校准、检测技术、产品、材料领域或特定的检测或校准的细化。因此,应用细则应由具备适当技术知识和经验的人员来制订,并应确定对于正确实施检测或校准有实质性或重要作用的条款。

B3 根据当前的应用情况,也许有必要为本标准的技术要求制订应用细则。应用细则的制订,可以通过对每一条款中已经陈述的要求仅提供细节或增添附加信息(如对实验室中温度和湿度的专门规定)来完成。

某些情况下,应用细则的涉及面相当窄,仅适用于一个或一组给定的检测或校准方法。而在另一些情况下,应用细则的涉及面又会很宽,可用于各类产品或项目的检测或校准,甚至于整个检测或校准领域。

B4 如果应用细则适用于某个完整的技术领域中的一组检测或校准方法,对所有的方法应使用相同的措辞。

另外,对于特殊类型或群组的检测或校准、产品、材料、检测或校准技术领域,也可制定单独的细则文件来补充本标准。这种文件应仅提供必要的补充信息,同时作为参考件以维持本标准的主导文件地位。应用细则应避免过于专门化,以限制过细文件的泛滥。

B5 本附录中的指南应在认可机构和其他评价机构为其需要(例如对特殊领域的认可)而制订应用细则时使用。

参 考 文 献

[1] ISO 5725-1, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 1: General principles and definitions

[2] ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Basic method for the determination of repeatability of a standard measurement method

[3] ISO 5725-3, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 3: Intermediate measurement of the precision of a standard measurement method

[4] ISO 5725-4, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 4: Basic method for the determination of the trueness of a standard measurement method

[5] ISO 5725-6, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Use in practice of accuracy values

[6] GB/T 6583, 质量管理和质量保证 术语 (idt ISO 8402)

[7] GB/T 19000.1—1994, 质量管理和质量保证标准 第1部分: 选择和使用指南 (idt ISO 9000-1: 1994)

[8] GB/T 19000.3—2001, 质量管理和质量保证标准 第3部分: ISO 9001 在软件开发、供应和维修中的使用指南 (idt ISO 9000-3: 1997)

[9] GB/T 19004.1—1994, 质量管理和质量体系要素 第1部分: 指南 (idt ISO 9004-1: 1994)

[10] GB/T 19004.4—1994, 质量管理和质量体系要素 第4部分: 质量改进指南 (idt ISO 9004.4: 1993)

[11] GB/T 19021.1, 质量体系审核指南 审核 (idt ISO 10011-1)

[12] GB/T 19021.2, 审核质量体系指南 质量体系审核员的评定准则 (idt ISO 10011-2)

[13] GB/T 19021.3, 审核质量体系指南 审核工作管理 (idt ISO 10011-3)

[14] GB/T 19022.1, 测量设备的质量保证要求 第1部分: 测量设备的计量确认体系 (idt ISO 10012-1)

[15] GB/T 19022.2, 测量设备的质量保证要求 第2部分: 测量过程的控制 (idt ISO 10012-2)

[16] ISO/IEC 17020, General criteria for the operation of various types of bodies performing inspection

[17] ISO Guide 30, Terms and definition used in connection with reference materials

[18] ISO Guide 31, Contents of certificates of reference materials

[19] ISO Guide 32, Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials

[20] ISO Guide 33, Uses of certified reference materials

[21] ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers

[22] ISO Guide 35, Certification of reference materials—General and statistical principles

[23] GB/T 15483.1, 利用实验室间比对的能力验证 第1部分: 能力验证计划的建立和运作 (idt ISO/IEC Guide 43-1)

[24] GB/T 15483.2, 利用实验室间比对的能力验证 第2部分: 实验室认可机构对能力验证计划的选择和使用 (idt ISO/IEC Guide 43-2)

[25] GB/T 15486—1995, 校准和检测实验室认可体系 运作和承认的通用要求 (idt ISO/IEC Guide 58: 1993)

[26] ISO/IEC Guide 65, General requirements for bodies operating product certification systems

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

[27] Guide to the expression of uncertainty in measurement，由 BIPM、IEC、IFCC、ISO、IUPAC、IUPAP and OIML 发布(JJF1059—1999“测量不确定度评定与表示”原则上等同采用了该指南)

[28] 有关实验室认可的信息和文件可从 ILAC(国际实验室认可合作组织)网上查阅：www.ilac.org

前　言

本标准等同采用 ISO/IEC 导则 43-1(1997 年版)《利用实验室间比对的能力验证　第 1 部分:能力验证计划的建立和运作》。

GB/T 15483—1999 在总标题《利用实验室间比对的能力验证》下包括以下两个部分:

——GB/T 15483.1—1999 利用实验室间比对的能力验证　第 1 部分:能力验证计划的建立和运作;

——GB/T 15483.2—1999 利用实验室间比对的能力验证　第 2 部分:实验室认可机构对能力验证计划的选择和使用。

本标准是对 GB/T 15483—1995《实验室能力比对检验的开发与运作》的修订,它强调了以能力验证为目的的实验室间比对的操作(其中大部分原则亦适用于其他目的的实验室间比对)。

与 GB/T 15483—1995 相比较,本标准在以下方面作了修改和补充:

—— 标准的名称由《实验室能力比对检验的开发与运作》改为现名称《利用实验室间比对的能力验证》;

—— 在形式和内容上,GB/T 15483—1999 分为 GB/T 15483.1 和 GB/T 15483.2 两个部分。与 GB/T 15483—1995 相比,本标准加进了附录 A"处理能力验证数据的统计方法举例"、附录 B"能力验证计划的质量管理"、附录 C"文献目录"三部分内容,同时增加了对要素的描述,使本标准更细化并具可操作性。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 都是提示的附录。

本标准和 GB/T 15483.2—1999 自实施之日起取代 GB/T 15483—1995。

本标准由中国实验室国家认可委员会提出。

本标准由中国实验室国家认可委员会和中国标准化与信息分类编码研究所归口。

本标准由中国实验室国家认可委员会和中国标准化与信息分类编码研究所负责起草。

本标准主要起草单位:中国实验室国家认可委员会、中国标准化与信息分类编码研究所、中国计量科学研究院、国家标准物质研究中心、中国石油天然气集团公司。

本标准主要起草人:刘安平、翟培军、茅祖兴、李仁良、王学文、施昌彦、刘智敏、贾莉。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

ISO/IEC 前言

ISO(国际标准化组织)和IEC(国际电工技术委员会)是为了全球标准化而形成的专门体系。作为ISO或IEC成员的国家机构,通过由从事特定技术领域的各个组织组成的技术委员会参与国际标准的制定。ISO和IEC技术委员会在共同感兴趣的领域中进行合作。同时,其他政府的和非政府的国际组织,通过与ISO和IEC联系,也参与这项工作。

ISO/IEC导则43-1由ISO/CASCO Ad HOC(合格评定委员会专家组)编写,是对ISO/IEC导则43的修订。初稿先在CASCO(合格评定委员会)成员及IEC国家委员会中传阅和征求意见。终稿经ISO/CASCO批准,由IEC委员会将其作为ISO/IEC导则出版。

ISO/IEC导则43:1997的第1部分和第2部分将取代ISO/IEC导则43:1984。

ISO/IEC导则43:1984是关于制定和实施实验室能力验证的指南,但它对认可机构使用能力验证的结果强调不够。ISO/IEC导则43:1997将在以下三个方面提供指导:

a) 如何区别能力验证的实验室间比对和用于其他目的的实验室间比对;

b) 利用实验室间比对的能力验证计划的建立和运作;

c) 实验室认可机构选择和使用能力验证计划。

ISO/IEC导则43:1997在总标题《利用实验室间比对的能力验证》下,包含下列部分:

——第1部分:能力验证计划的建立和运作;

——第2部分:实验室认可机构对能力验证计划的选择和使用。

ISO/IEC导则43:1997中的附录,对能力验证计划数据的处理提供了统计上的指导,并为编制能力验证计划运作文件(质量手册)提供指导。

引　言

进行实验室间比对有很多目的，可供参加的实验室和其他机构使用。

例如，实验室间比对可用于：

a）确定某个实验室进行某些特定检测或测量的能力，以及监控实验室的持续能力；

b）识别实验室中的问题并制定相应的补救措施，这些措施可能涉及诸如个别人员的行为或仪器的校准等；

c）确定新的检测和测量方法的有效性和可比性，并对这些方法进行相应的监控；

d）增加实验室用户的信心；

e）识别实验室间的差异；

f）确定某种方法的性能特征——通常称为协作试验；

g）为标准物质（*RMs*）赋值，并评估它们在特定检测或测量程序中使用的适用性。

能力验证是为实现目的a）而进行的实验室间比对，即确定实验室的检测或测量能力。但能力验证计划的运作也常为上面所列的其他目的提供信息。

参加能力验证计划为实验室提供了一个评估和证明其出具数据可靠性的客观手段。虽然能力验证计划有多种类型（见第4章），但大部分都具有对两个或多个实验室的检测和测量结果进行比对的共同特点。

能力验证计划的主要用途之一是评价实验室胜任地进行检测的能力。这可以包括由实验室自身、实验室客户、诸如认可或法定机构等其他机构进行的评估。它是通过实验室检测能力的外部措施来补充实验室的内部质量控制程序的方法。这些活动也补充了由技术专家进行现场实验室评审的技术（现场评审被实验室认可机构经常采用）。就实验室的用户来说，对一个检测或校准实验室能够持续出具可靠结果的信任是非常重要的。为寻求这种保证，用户可以自己对实验室进行评价或采用其他机构的评价结果。

本标准强调以能力验证为目的的实验室间比对的运作，但大部分原则和导则亦适用于其他目的的实验室间比对的运作。

许多实验室认可机构实施它们自己的能力验证计划，也有相当多的实验室认可机构选用由其他机构实施的能力验证计划或其他形式的实验室间比对。GB/T 15483.2的目的是为实验室认可机构实施能力验证计划时选择合适的实验室间比对提供协调的原则。

大部分评价实验室技术能力的机构要求或希望将能力验证计划中的满意结果作为实验室具备提供可靠结果能力的重要依据（除非能力验证不当）。

然而，需要强调的是，下列两种情况存在着重大差异：

a）按照预定的要求，通过评审实验室的整体运作，对实验室能力进行评价；

b）实验室参加能力验证的考核结果，可能仅被视为实验室在某一时间、由特定能力验证计划确定的某项（或多项）检测条件下技术能力的信息。

本标准参考了ILAC（国际实验室认可合作组织）、ISO/TC 69（统计方法技术委员会）、ISO/REMCO（标准物质委员会）、IUPAC（国际理论化学和应用化学联合会）、AOAC（美国官方分析化学家协会）、ASTM（美国材料试验学会）以及WECC和WELAC（西欧校准合作组织、西欧实验室认可合作组织，现合并为欧洲实验室认可合作组织EAL）制定的、与能力验证有关的一些指导文件。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中华人民共和国国家标准

利用实验室间比对的能力验证 第1部分：能力验证计划的建立和运作

GB/T 15483.1—1999

Proficiency testing by interlaboratory comparisons—Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes

代替 GB/T 15483—1995

1 范围

虽然实验室间比对的用法很多，而且在设计和实施方面有所不同，但仍有可能制定组织比对需要考虑的基本原则。本标准规定了这些原则，并且描述了在组织和运作能力验证计划中应考虑的因素。

GB/T 15483.2 描述了评价实验室技术能力的实验室认可机构如何选择和使用能力验证计划。

本标准适用于能力验证的操作者和使用者，诸如参加实验室、认可机构、法定机构以及需要评估实验室技术能力的客户。对于自我评定的实验室尤为有用。但应认识到，能力验证仅仅是有助于在不同检测实验室的使用者之间建立起相互信任的一种机制。

一些认可机构目前的状况是，实验室为其目的定期地参加所接受的能力验证计划。因此，这些计划的操作者在运作一些专业性管理的能力验证计划时，遵守技术要求、统计程序（见附录 A 中的例子）、质量管理（见附录 B 中的指南）的原则是十分必要的。

无法期望不同能力验证组织机构的操作方法完全相同。对于实验室间比对，本标准不给出专门的操作细则。标准的内容仅作为一个根据具体情况可以适当调整的框架，这既适用于参加者少的计划，也适用于参加者多的计划。

本标准不包含某些组织经常采用的一种技术，即通过分发有证标准物质或其他已经很好表征的样品，去评定单一实验室的能力。

附录 C 列出了文献目录。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 15481—1995 校准和检测实验室能力的通用要求

GB/T 15483.2—1999 利用实验室间比对的能力验证 第 2 部分：实验室认可机构对能力验证计划的选择和使用

JJF 1001—1998 通用计量术语及定义

ISO 3534-1:1993 统计学 词汇和符号 第 1 部分：概率和一般统计术语

ISO 5725-1:1994 测量方法和测量结果的准确度（真实性和精密性） 第 1 部分：一般原理和定义

ISO 5725-2:1994 测量方法和测量结果的准确度（真实性和精密性） 第 2 部分：测定一个标准测量方法的重复性和复现性的基本方法

国家质量技术监督局 1999-03-08 批准　　1999-09-01 实施

ISO 5725-4:1994 测量方法和测量结果的准确度(真实性和精密性) 第4部分:测定一个标准测量方法的真实性的基本方法

ISO 9000 质量管理纲要,1994

ISO/IEC 导则 2:1996 标准化及其相关活动的一般术语及定义

《测量中不确定度表示指南》:1993,由 BIPM(国际计量局)、IEC、IFCC、ISO、IUPAC(国际理论化学和应用化学联合会)、IUPAP(国际理论物理和应用物理联合会)、OIML(国际法制计量组织)颁布

注:标准化文摘杂志出版社出版,1995。

(化学)分析实验室能力验证的国际协调议定书. Journal of AOAC internation,76,No. 4,1993. 926—940

基体效应的评价:建议性指南. NCCLS(临床实验室标准国家委员会)文件 EP-14P,Villanova,PA,1994

3 定义

本标准采用下列定义。其中一部分采用了有关的国际/国家标准或 ISO/IEC 导则中的定义。

3.1 检测 test

按照规定的程序,由测定给定产品的一种或多种特性、处理或服务组成的技术操作。(ISO/IEC 导则 2:1996)

3.2 检测实验室 testing laboratory

从事检测工作的实验室。(ISO/IEC 导则 2:1996)

注:"检测实验室"一词可在法律意义上或技术意义上应用,或两者兼用。

3.3 检测物品 test item

为进行能力验证而送交参加实验室的材料或制品。

3.4 检测方法 test method

为进行检测而规定的技术程序。(ISO/IEC 导则 2:1996)

3.5 检测结果 test result

严格按照规定的测量方法所得的特性值。(ISO/IEC 导则 2:1996)

3.6 (实验室)能力验证 (laboratory) proficiency testing

利用实验室间比对确定实验室的检测能力。(ISO/IEC 导则 2:1996)

注:在本标准中,"实验室能力验证"一词的含义极为广泛,它包括了诸如:

a) 定性计划 qualitative schemes——例如要求实验室识别检测物品的某个组分;

b) 数据转换演练 data transformation exercises——例如提供给实验室多组数据要求进行处理,以获得进一步的信息;

c) 单件物品检测 single item testing——一件物品按顺序送往若干个实验室,并按时返还组织者;

d) 单项演练 one-off exercise——就单一事件向实验室发送一个检测物品;

e) 连续的计划 continuous schemes——按规定的时间间隔,连续地向实验室发送检测物品;

f) 抽样 sampling——例如要求个人或组织抽取样品,以供进行后续分析。

3.7 实验室间比对 interlaboratory comparisons

按照预先规定的条件,由两个或多个实验室对相同或类似检测物品进行检测的组织、实施和评价。

注:在某些情况下,参加比对的实验室之一可以作为提供检测物品指定值的实验室。

3.8 参考物质/标准物质 reference material (RM)

具有一种或多种足够均匀和很好地确定了的特性,用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的一种材料或物质。(JJF 1001—1998 中 6.13)

3.9 有证参考物质/有证标准物质 certified reference material (CRM)

附有证书的参考物质,其一种或多种特性值用建立了溯源性的程序规定,使之可溯源到准确复现的

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表示该特性值的测量单位，每一种出证的特性值都附有给定置信水平的不确定度。(JJF 1001—1998 中 6.14)

3.10 参考实验室 reference laboratory

为一个检测物品提供参考值的实验室。

注：例如国家校准实验室。

3.11 指定值 assigned value

对于给定目的具有适当不确定度、赋予特定量的值，有时该值是约定采用的。(JJF 1001—1998 中 1.20((量的)约定真值 conventional true value (of a quantity))中的注(1)、注(2))

3.12 溯源性 traceability

通过一条具有规定不确定度的不间断的比较链，使测量结果或测量标准的值能够与规定的参考基准(通常是国家测量标准或国际测量标准)联系起来的特性。(JJF 1001—1998 中 6.10)

3.13 协调者 coordinator

负责协调能力验证计划运作中所有活动的组织(或人员)。

3.14 真实性 trueness

由很大一个系列的检测结果得到的平均值与被接受的参考值之间的一致程度。(ISO 3534-1:1993)

3.15 精密性 precision

在预定(规定)条件下所得的独立检测结果之间的一致程度。(ISO 3534-1:1993)

3.16 离群值 outlier

一组值内与其他值不一致的值。(ISO 5725-1:1994)

3.17 极端结果 extreme results

离群值以及与数据中别的量值极不一致的其他值。

注：这些结果对诸如平均值和标准差等总体统计量具有重大影响。

3.18 稳健统计技术 robust statistical techniques

使极端结果对平均值估计值和标准差估计值的影响减至最小的技术。

注：这些技术给极端结果赋予较小的权，而不是将它们从数据组中剔除。

3.19 测量不确定度 uncertainty of measurement

表征合理地赋予被测量之值的分散性，与测量结果相联系的参数。(JJF 1001—1998 中 3.9)

4 能力验证的类型

4.1 总则

能力验证技术根据检测物品的性质、使用的方法和参加实验室的数目而变化。大部分能力验证具有共同的特征，即将一个实验室所得的结果与其他一个或多个实验室所得的结果进行比对。在某些计划中，参加实验室之一可能具有控制、协调或参考的功能。

以下是能力验证计划的一般类型：

4.2 测量比对计划

测量比对计划涉及的被测或被校物品是按顺序从一个参加实验室传送到下一个实验室，这些计划通常具有如下特征：

a) 某检测物品的指定值由某个参考实验室提供，该实验室可能是国家有关测量的最高权威机构。在实施能力验证过程中，特定阶段对检测物品的校核可能是必要的，这样可以确保在整个能力验证过程中指定值无明显变化。

b) 完成按顺序参加的能力验证计划是费时的(有的要若干年)，这会造成一些困难。例如：确保物品的稳定性；严格监控物品的传送和各参加者许可的测量时间；在计划实施过程中需将实验室的执行情况向实验室反馈，而不是等到计划结束。此外，以组为基础比较结果可能有困难，因为测量能力彼此接近的

实验室可能相对较少。

c) 各个测量结果要与参考实验室确定的参考值相比较。协调者应考虑各参加实验室声称的测量不确定度。

d) 用于此类能力验证的物品(测量制品)的例子包括参考标准(如电阻器、量规和仪器)。

4.3 实验室间检测计划

实验室间检测计划涉及从材料源中随机抽取次级样品,同时分发给参加检测的实验室共同进行检测。该技术有时也用于实验室间测量比对计划。完成检测后,将结果返回协调机构与指定值比对,以表明各个实验室和整体组的性能。

用于此类能力验证的物品例子包括食品、体液、水、土壤和其他环境物质。在某些情况下,分发的检测物品是以前建立的(有证)标准物质的分离部分。

每轮比对中提供给参加者的整批检测物品必须充分均匀,从而以后识别出的任何极端结果均不能归因于检测物品有显著变异。(见 5.6.2 和附录 A 中 A4)。

认可机构、法定机构和其他组织在检测领域应用能力验证时,通常采用该类型实验室间检测计划。

一种常用的实验室间检测计划是"分割水平"设计,其中两个分离检测物品具有类似(但不相同)的被测量值水平。该设计用于估算实验室在某个特定的被测量水平下的精密性,它避免了用同一检测物品作重复测量,或在同一轮能力验证中,包含两个完全一致的检测物品所伴随的问题。

4.4 分割样品检测计划

包括一些法定机构在内的用户,经常采用的能力验证的一种特定形式是分割样品检测技术。(勿与 4.3 中的分割水平计划相混淆。)

典型的分割样品检测计划的比对数据由包含少量实验室的小组(通常只有两个实验室)提供,这些实验室将作为潜在或连续的检测服务的提供者接受评估。

在商业交易中经常采用类似的比对。这时,把表示贸易商品的样品在代表供方的实验室和代表买方的另一个实验室间进行分割。若对供方和买方实验室出具结果出现的显著差异需要进行仲裁,则通常把另一个样品保留在第三方实验室进行检测。

分割样品检测计划包括把某种产品或材料的样品分成两份或几份,每个参加实验室检测每种样品中的一份。与 4.3 中描述的能力验证类型不同,分割样品检测计划通常只有数量非常有限的实验室参加(经常是两个)。此类计划的用途包含识别不良的精密度、描述一致性偏移和验证纠正措施的有效性。

此计划经常需要保留足够的材料,以便由另外的实验室做进一步分析以解决那些有限数量实验室间发现的差异。

类似的分样检测技术也用于监控临床实验室和环境实验室。比较典型的是,这些计划包含了将某个实验室与另一个或更多其他实验室在宽浓度范围内对若干分样的结果进行比较。在这些计划中,其中的一个实验室由于使用了标准方法和更为先进的设备等,可以被认为是在较高的计量水平(即较低不确定度)上操作,从而在这些比对中,其结果被认为是参考值。对于参与分样数据比对的其他实验室,该实验室可作为顾问实验室或指导实验室。

4.5 定性计划

评价实验室检测能力,并不总是采用实验室间比对(见 3.6 中注释 a))。例如,某些计划为评价实验室表征特定实物的能力而设计的(例如识别石棉的类型、特定病原有机体等)。

这类计划可能包含计划协调者专门制备外加目标组分的检测物品。因此,在性质上这些计划是"定性"的,它们不需要多个实验室的参与或通过实验室间比对来评价一个实验室的检测能力。

4.6 已知值计划

能力验证计划的其他特殊类型,可能包含制备待测的、被测量值已知的检测物品。因而有可能评价某个实验室检测该物品的能力,并提供与指定值比对的数字结果。再次说明,这样的能力验证不需要很多实验室参与。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

4.7 部分过程计划

能力验证的一些特殊类型，包含对实验室完成检测或测量全过程中若干部分的能力评价。例如，现有的某些能力验证计划评价的是实验室转换和报告一套给定数据的能力(而不是进行实际上的检测或测量)，或根据规范抽取和制备样品或试样的能力。

5 组织和设计

5.1 构架

5.1.1 任何能力验证的设计阶段都要求配备技术专家、统计学专家以及一名计划协调者，以确保计划成功和顺利运作。

5.1.2 通过与这些专家商议，协调者应制定适用于某项具体能力验证的计划。能力验证计划的设计应避免目标含混不清。在计划启动前，其具体方案应取得一致并文件化(见附录B)，一般包括下列信息：

a) 实施验证计划组织的名称和地址；

b) 协调者以及参与设计和实施验证计划的这些专家的姓名和地址；

c) 验证计划的性质和目的；

d) 选择参加者方法的程序，或适当时允许参加所需满足的准则；

e) 参加计划(部分计划，如抽样、样品处置、均匀性检验和赋值)的实验室名称和地址，以及期望的参加者数量；

f) 所选检测物品的性质和检测性质，以及是如何考虑做出这些选择的简短说明；

g) 获取、处置、校核和运送检测物品的方式的说明；

h) 通知阶段提供给参加者的信息的说明，以及能力验证各阶段日程安排的说明；

i) 能力验证计划期望的起始日期和目标日期或终止日期，包括参加者进行试验的日期；

j) 对持续进行的计划，其分发检测物品的频次；

k) 参加者进行检测或测量可能需要采用的方法或程序的信息(通常是他们的常规程序)；

l) 所用统计分析的概述，包括指定值的确定和离群值的探测技术；

m) 返回给参加者的数据或信息的说明；

n) 能力评价技术的依据；

o) 对检测结果和根据能力验证结果所作结论的公开程度的说明。

5.2 工作人员

5.2.1 参与制定计划的人员在实验室间比对设计、实施和报告等方面应具有足够的资格和经验，或能与具有这种能力的人紧密合作。这些资格和经验应当包括适当的技术技能、统计技能和管理技能。

5.2.2 如5.1.1所述，这些特定的实验室间比对的运作，也需要有对所涉及的方法和程序具有详尽的技术知识和经验的人员予以指导。为此，协调者可能需要列出一个或多个适当人选组成顾问小组，这些人选可以从诸如专业机构、签约实验室(如果有)、计划参加者或数据的最终使用者中选取。

5.2.3 顾问小组的作用可包括：

a) 制定和评审能力验证计划在策划、执行、分析、报告和效果方面的程序；

b) 鉴别和评价由其他机构组织的实验室间比对；

c) 评价与参加实验室能力有关的能力验证结果；

d) 就能力验证计划所获结果，以及如何将这些结果和实验室评价的其他方面结合运用，向评审实验室技术能力的任何机构提供建议；

e) 向遇到问题的参加者提供咨询；

f) 解决协调者和参加者之间的争议。

5.3 数据处理设备

无论使用什么设备，都应能输入所有必要的数据、进行统计分析以及提供及时和有效的结果。校核

数据输入的程序应得到执行，所有的软件都应予验证、支持和备份。数据文件的存储和安全应受控。

5.4 统计设计

5.4.1 所用的统计模式和数据分析技术应文件化，并对选用它们的背景材料作简短说明。有关通用统计程序和能力验证数据处理的进一步细节在附录 A 中讨论。

5.4.2 对能力验证计划进行适当的统计设计是至关重要的。应仔细考虑下列事项及其相互影响：

a) 所涉及的检测的精密性和真实性；

b) 在要求的置信水平下检出参加实验室之间的最小差异；

c) 参加实验室的数量；

d) 待检样品数目和对每一样品进行重复检测或测量的次数；

e) 估算指定值所使用的程序；

f) 识别离群值所使用的程序。

5.4.3 在没有 a)的可靠信息时，某些情况下可能有必要组织一次先导性实验室间比对(协作试验)，以获得该信息。

5.5 检测物品的制备

5.5.1 检测物品的制备可以外包，或由协调者承担。制备检测物品的组织应证明其具备该能力。

5.5.2 任何与检测物品有关的、可能影响实验室间比对完好性的条件，诸如均匀性、稳定性、抽样、在转运中可能的损坏及周围环境条件的影响(见 5.6)等均应予以考虑。

5.5.3 计划中分发的检测物品或材料，在性质上通常应与参加实验室的日常检测物品或材料相类似。

注：临床实验室标准国家委员会(NCCLS)在 1994 年于宾西法尼亚洲(PA)威兰诺瓦(Villanova)出版的 NCCLS EP-14P 文件中，给出了建立相似性条约的例子。

5.5.4 分发的检测物品数量取决于是否需要覆盖某一组成的范围。

5.5.5 在结果校核完成之前，不应向参加者披露指定值。然而在某些情况下，检测之前告知目标范围也许是适当的。

5.5.6 除了能力验证计划所需要的检测物品外，还可以考虑制备额外数量的检测物品。在评价了参加者所得结果之后，剩余检测物品有可能作为实验室的参考材料、质量控制材料或培训用品。

5.6 检测物品的管理

5.6.1 检测物品的抽取、随机化、运送、接收、识别、标签、储存和处置等程序应文件化。

5.6.2 能力验证中制备散料时，对每一检测参数而言，散料应充分均匀，这样可以使所有的实验室收到被测参数无显著差异的检测物品。协调者应制定用于建立检测物品均匀性的程序文件(见附录 A 中 A4)。只要可能，在检测物品分发给参加实验室之前应作均匀性检验。均匀性程度应达到检测物品间的差异不会对参加者结果的评价产生显著影响。

5.6.3 只要可能，协调者也应提供证明以确保整个能力验证实施过程中，检测物品充分稳定，不会产生任何显著变化。当需要评审不稳定被测量对象时，协调组织可能有必要规定完成检测的日期，以及任何要求的特定预检程序。

5.6.4 协调者应考虑检测物品可能造成的危险，并采取适当措施，告知可能遭受潜在危险风险的任何有关部门(例如检测物品分发者，检测的实验室等)。

5.7 方法/程序的选择

5.7.1 参加者通常能使用他们所选的方法，该方法与其日常使用的程序一致。然而，在某些情况下，协调者可以指示参加者采用特定的方法，这些方法往往是国家或国际上采纳的标准方法，并已通过适当程序(例如协作试验)所确认。

5.7.2 在应用校准程序时，指定值经常是由高等级的校准实验室(往往是国家标准实验室)使用明确并公认的程序，通过测量而得到的参考值。希望参加实验室都采用相同或类似的程序，但这一点对于校准实验室并非总是可行的。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

5.7.3 在参加者自由选择所用的方法时，适当情况下，协调者应要求参加者提供他们所用方法的细节以便利用参加者的结果进行比对，并对该方法进行评议。

5.8 能力验证计划的发展

为了确保能力验证计划能适应于技术和科学的发展，需要引入新型样品或新方法、新程序。根据此类计划的结果对各个实验室的能力作早期结论时一定要谨慎。（见 6.4.3）。

6 运作和报告

6.1 协调和文件化

协调者应负责保证计划逐日运作。所有的活动和程序都应文件化，这些文件可以被列入质量手册或由质量手册来补充。（见附录 B）。

6.2 指导书

6.2.1 指导书是提供给参加实验室在计划中须遵循的所有方面的详细指令。例如，这些指导书可以作为某计划条约中的一个主要部分。

6.2.2 应详细阐述可能对所给检测物品或材料的检测产生影响的因素，这些因素包括操作者、物品或材料的性质、设备状态、检测程序的选择和检测的日程。

6.2.3 也可以提供对检测和校准结果的记录和报告的具体指导（例如单位、有效数字的位数、报告格式、结果限期等）。

6.2.4 应告知参加者如同日常检测那样来处理能力验证物品（除非在能力验证设计中有一些可以偏离这些原则的特殊要求）。

6.3 包装和运输

计划协调者应考虑下列有关检测或测量物品分发的一些情况。包装和运输方法必须恰当，并能保护检测物品的稳定性和特性。危险货物的法规或海关要求等可能对运输有些限制。在某些情况下，尤其是在顺序测量比对计划中，实验室自己也要负责运送物品。

全部有关的海关申报单应由协调者完成，以确保将通关中的延误减至最小。该计划应符合国家的和国际的适用于检测物品运输的法规。

6.4 数据的分析和记录

6.4.1 从参加实验室处获得的结果应予输入和分析，一旦可行即报回实验室。用程序来校核数据输入、传送和随后统计分析的有效性是至关重要的（见 5.3）。建议将数据表、计算机备份文件、打印结果和图件等按规定保存一定时期。

6.4.2 数据分析应产生总计度量值、性能统计量以及与计划的统计模式和目标相一致的关联信息。利用离群值探测试验加以识别，然后剔除，或者最好利用稳健统计量，将极端结果对总计量的影响减至最小。附录 A 中包含有统计评价的概括性建议。

6.4.3 计划协调者应有文件化的准则来处理对能力评价可能不适合的检测结果。例如，就能力验证的目的而言，当检测材料显示出不够充分均匀或稳定时，对被测量不予分级或计分。

6.5 能力验证报告

6.5.1 能力验证计划报告的内容根据具体计划的目的而变化。但应清晰和全面，并包含所有实验室结果分布的数据，以及各参加者能力的说明（见 6.6）。

6.5.2 能力验证计划报告中通常应包含下列信息：

a) 实施或协调该计划的组织名称和地址；

b) 参与计划设计和实施的人员姓名和单位（见 5.2）；

c) 报告的发布日期；

d) 报告的编号和清晰的计划标识；

e) 所用物品或材料的清晰说明，包括样品制备和均匀性检验的细节；

f) 参加实验室代码和检测结果；

g) 统计数据和总览，包括指定值和可接受结果的范围；

h) 用于确定指定值的程序；

i) 任何指定值的溯源性和不确定度的细节；

j) 为其他参加实验室所用的检测方法/程序确定的指定值和总计统计量(若不同的实验室使用不同的方法)；

k) 协调者和技术顾问对实验室能力的评论；

l) 用于设计和实施计划的程序(可以包括参照的计划议定书)；

m) 用于对数据作统计分析的程序(见附录 A)；

n) 适当时，提出解释统计分析的建议。

6.5.3 对于定期实施的一些计划，简单的报告可能已经足够，因此日常报告中可省去 6.5.2 条建议的许多内容，但在阶段性总结报告中和参加者有要求时应将它们包括进去并实施。

6.5.4 在规定的时间内应尽快使报告具有可获性。虽然，按理想状况，所提供的全部原始数据应报给参加者，但在某些庞大的计划中可能做不到。参加者至少应收到以总结形式表达的(例如图表式)所有实验室的结果。在某些计划中，例如长周期的测量比对计划，应将中期报告发送给各个参加者。

6.6 能力评价

6.6.1 需要对能力评价时，协调者应负责确保评价的方法适合于维持该计划的可信性。

6.6.2 协调者可谋求技术顾问的帮助，以对实验室能力的以下方面提供专家评议：

a) 总体性能与原先期望值(应考虑不确定度)的比较；

b) 实验室内和实验室间的变异(以及与先前的计划或发表的精密度数据相比较)；

c) 若可行，方法或程序之间的差异；

d) 误差(指极端结果)的可能来源和改进能力的建议；

e) 任何其他建议、推荐或一般性评议；

f) 结论。

6.6.3 在一个特定计划期间或之后，可能有必要定期地向参加者提供各种总结表。对于一个持续进行的计划，这些表可包括各轮中每个实验室能力的最新总结。若有要求，对这样的总结可以做进一步分析并指出其明显趋向。

6.6.4 无论是完成单项计划，还是陆续完成持续计划的各轮之后，都有各种程序用于评审参加者的能力。附录 A 中给出了这种程序的一些例子。

6.6.5 在能力验证中，不提倡对实验室按能力列表排名的方式出具报告。因此，为避免引起误导和造成误解，对排名应当极其慎重。

6.7 与参加者的沟通

6.7.1 应当提供给参加者一套有关参加能力验证计划的详尽信息，例如一份正式的计划议定书。可以通过信件、通讯和/或报告，结合定期的公开会议，与参加者进行后续联络。计划设计或运行中的任何改变都应立即通知参加者。

6.7.2 如果参加者认为对他们在能力验证中的能力评价有误，他们应能向协调者提出。

6.7.3 应鼓励实验室提供反馈，以使参加者为计划的制定作出积极贡献。

6.7.4 与参加者采取的纠正措施相关的程序(尤其与向认可机构反馈有关)，在 GB/T 15483.2 中阐述。

7 保密/道德考虑

7.1 记录的保密性

通常，为各个参加者的身份保密是大多数计划的政策。参加者的身份仅为参与协调计划的极少数成

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

员所知。这一点还应延伸到以后向显示不良能力的实验室提出补救性建议或措施时。在某些情况下，可能要求协调机构向某个特定管理部门报告参加实验室的不良能力，但在参加者同意参加该计划时应告之这种可能性。

一组参加者，出于改进工作而进行讨论和互相帮助的目的，可以选择在组内放弃保密性。

7.2 结果的窜通和伪造

能力验证的目的主要是帮助参加者改善其能力，但在参加者中仍可能有一种倾向，即对其能力提供一个虚假的良好印象。例如，在实验室之间可能发生窜通，以至不提交真正独立的数据。假如实验室日常进行的是单次分析，但在能力验证中要报告的是样品的重复测量的平均值，或就一个特定计划进行的附加的重复试验，这时实验室也可以给出一个其能力的虚假印象。因此，在可行情况下，能力验证应设计为能确保尽可能少地出现窜通和伪造行为。

虽然协调者采取了各种合理的措施以防止欺骗，但值得称道的是参加实验室应有责任避免欺骗行为。

附 录 A
（提示的附录）
处理能力验证数据的统计方法举例

能力验证的结果会以多种形式出现，并涵盖了很宽范围的数据类型，是统计分布的基础。用以分析结果的统计技术应适用于每种情况，但由于其种类太多而无法给出规定。

然而，在评价参加实验室的结果时，对于所有的能力验证，有三个步骤是共同的：

a）指定值的确定；

b）能力统计量的计算；

c）能力评价；

在某些情况下还有：

d）检测物品的均匀性和稳定性的初步确定。

本附录给出了所用统计技术的一般准则，藉此按要求指导具体的应用。

由于新的问题、新的形式、人造检测物品、一致性差的方法或多变的实验室程序等原因，与新的实验室间比对计划的一致性最初往往很差。在一致性得到改善之前，协调者也许要使用相对能力（例如百分位）的稳健度量。当实验室间的一致性得到改善并很好地建立了能力验证计划时，统计技术可能还需要改进。

本附录除了考虑用于处理能力验证数据的统计技术之外，并不考虑用于分析研究的统计技术。对于引言中所列的实验室间比对数据的其他用途，或许需要不同的技术。

注：ISO/TC 69 目前正在制定一个文件，将对本附录中包含的统计方法提供详细信息。

A1 确定指定值及其不确定度

A1.1 指定值的建立有各种程序，以下按次序列出一些最常用的程序。在大多数情况下，该次序表明指定值的不确定度在逐渐增加。这些程序分别使用下列各值：

a）已知值——由专门的检测物品配方（例如用制造或稀释）决定的结果。

b）有证参考值——由定义法确定（用于定量检测）。

c）参考值——与一个可溯源到一个国家或国际标准的标准物质或标准并行进行分析、测量或比对检测物品所确定的值。

d）从专家实验室得到公议值——专家实验室利用已知的具有高精密度和高准确度的、并可与通常使用的方法相比较的有效方法，确定试验中的被测量时，应具有可证明的能力。在某些情况下，这些实验室可以是参考实验室。

e）从参加实验室得到公议值——利用 A1.3 中所述的统计量，同时考虑到极端结果的影响。

A1.2 为了公正地评价参加实验室，以及促进实验室间和检测方法间的一致性，应当确定指定值。可以通过选择共同的比对小组。只要可能，还可利用共同的指定值来实现。

A1.3 用公议技术确定指定值时，采用下述统计量可能是合适的：

a）定性值——一个预定的多数百分比的公议值（经常表示在标称或次序刻度尺上）；

b）定量值——对适当比对组的“平均”，诸如：

i）可以是加权或变换（例如，修剪平均或几何平均）的平均值；

ii）中位值、众数或其他稳健度量。

A1.4 只要可能，应采用“测量不确定度表示指南”中所述的程序去确定指定值的不确定度。

A1.5 极端结果处理方法如下：

a）当参加者的结果被用于确定指定值时，所用的技术应当使极端结果的影响减至最小。这可以用

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

稳健统计法或在计算之前剔除离群值来实现(见 ISO 5725-2)。在规模较大或日常的计划中,或许可以对离群值进行自动扫描。

b) 若结果作为离群值而被剔除,那么剔除仅仅是为了计算总统计量。在能力验证计划中对这些结果也应当进行评价,并且给出适当的能力比率。

A1.6 其他的考虑如下:

a) 按理想情况,如果用标准公议值或参加者公议值来确定指定值,那么协调者应当有一个程序来确定指定值的真实度和检查数据的分布。

b) 协调者应有按不确定度接受一个指定值的准则。

A2 能力统计量的计算

A2.1 检测单项检测物品的能力

A2.1.1 能力验证的结果经常需要转换为一个能力统计量,以便于说明并与规定的目标进行比对。其任务是以与能力准则作比对的方式,测量与指定值的偏差。使用的技术可以涉及从无处理要求到复杂的统计变换。

A2.1.2 能力度量对计划的参加者应有意义。因此,度量应与检测的应用需要相关并易于理解,或在一个特定的领域内符合传统惯例。

A2.1.3 变动性度量经常用于计算能力统计量及能力验证计划的总结报告中。对一个适当的比对组,变动性度量的常用例子包括:

a) 标准差(SD);

b) 变异系数(CV)或相对标准差(RSD);

c) 百分位,中位绝对偏差或其他稳健度量。

A2.1.4 对定性结果,通常无须计算。

定量结果常用的统计量,按参加者结果变换程度增加的次序列出如下:

a) 差($x-X$),在此"x"是参加者的结果,"X"是指定值;

b) 百分比差

$$\frac{(x-X)}{X}\times 100$$

c) 百分位或等级;

d) z 比分数,在此

$$z=\frac{x-X}{s}$$

s 是满足计划要求的变动性的合适估计值/度量。该模式可用于 X 和 s 由参加者结果推导出的情况,或不是从(所有)参加者结果推导出的情况。(例如,规定了指定值和变动性时;参照"(化学)分析实验室能力验证国际协调议定书"中的 4.2。)

e) E_n 数(典型地用于测量比对计划),

$$E_n=\frac{x-X}{\sqrt{U_{lab}^2+U_{ref}^2}}$$

其中 U_{lab} 是参加者结果的不确定度,U_{ref} 是参考实验室指定值的不确定度。

A2.1.5 考虑如下:

a) 参加实验室的结果与指定值之间的简单差值可能适用于确定能力,并易于参加者理解。量($x-X$)在 ISO 5725-4 中被称为"实验室偏移的估计值";

b) 百分比差适用于浓度;

c) 百分位或等级用于高度分散或偏态分布的结果和次序响应,或用于有限数目的不同响应。该技

术应谨慎使用(见 6.6.5)；

d) 根据检测的性质优先或必须使用变换的结果。例如，以稀释为基础的结果是几何刻度尺的一种形式，可用对数进行变换；

e) 如果利用统计准则(例如 z 比分数)，那么变动性的估计值应是可靠的，即根据足够多的观察降低极端结果的影响，并达到低的不确定度。

A2.2 综合能力比分数

A2.2.1 在单一能力验证轮回中，根据一个以上的结果就可以评价实验室的能力。这种情况出现在对一个特定的被测量对象，或一组有关的被测量对象有一个以上的检测物品时。这样做就可以对实验室的能力提出一个更为全面的评价。

一些图表方法，诸如尧敦(Youden)图或表示曼德尔(Mandel)h-统计量的图；都是说明能力的有效技术(见 ISO 5725-2)。

例子如下：

a) 对相同被测量的合成比分数：

——满意结果的数目；

——总计 z 比分数的平均；

——平均绝对差(用单位或百分比表示)；

——总计绝对差(或平方差)。

b) 对不同被测量的合成比分数：

——满意结果的数目(或百分比)；

——平均绝对 z 比分数；

——相对于评价限的平均绝对差。

A2.2.2 考虑如下：

a) 比分数可以变换(如有必要)，以便它们全都服从相同的假设分布(例如对 z 比分数的高斯分布或对平方差的 χ^2 分布)；

b) 应对极端值进行检查，它们可能严重影响一个定量的合成比分数。

A3 能力评价

A3.1 初始能力

应在考虑能力度量是否包含某些特点之后，建立评价能力的准则。

A3.1.1 这些特点如下：

a) 专家公议：由顾问组或其他有资格的专家直接确定报告的结果是否与目标相一致。专家公议是评估定性检测结果的典型方式；

b) 与目标的一致性：例如，考虑方法的实施规范和参加者的操作水平；

c) 对比分数的统计确定：准则应适合于每一个比分数。应用比分数的一般性例子有：

i) 对 z 比分数：

$$|z| \leqslant 2 = \text{满意}$$

$$2 < |z| < 3 = \text{有问题}$$

$$|z| \geqslant 3 = \text{不满意}$$

ii) 对 E_n 数：

$$|E_n| \leqslant 1 = \text{满意}$$

$$|E_n| > 1 = \text{不满意}$$

d) 参加者的公议：从一定比率的参加者使用的比分数或结果的范围，或一个参考组得到，诸如：

——满意的中心百分比率(80%，90%或 95%)；

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

——满意的单侧百分比率(最低 90%)。

A3.1.2 对于分割样品设计,其任务可能是识别不合适的校准和(或)结果中大的随机波动。在这些情况下,应根据适当数目的结果和一个宽的集中范围来进行评价。图表技术适用于识别和描述这些问题,尤其是按相应的平均值表明实验室之间差异的图表。结果可以把回归分析和残差分析同参数或非参数技术比较。

A3.1.3 只要可能,应采用图表来显示能力(例如直方图、误差条形图、z 比分数次序图)。这些图表可用于表明:

a) 参加值的分布;

b) 多个检测物品的结果间的关系;

c) 不同分析方法的比对分布。

A3.2 监控整个时间的能力

A3.2.1 一个能力验证计划可以包含监测整个时间的能力的技术。这项统计技术可以使参加者发现其能力的变动性;是否存在整体倾向性或不一致性,以及其能力在什么地方发生了随机性变化。

A3.2.2 图表法能够便于更多读者理解。传统的常规控制图表(Shewhart)很有用,尤其对于自我改进的目的。数据列表和总计统计量提供了更详细的复查。用于评价能力的统计量可用于这些图和表。

A4 检测物品均匀性的初步确定

应使用适当的统计技术评价从检测物品的均匀性检测中得到的数据。在《(化学)分析实验室能力验证国际协调议定书》中的附录 I(检测材料充分均匀的建议程序)阐述了一个合适的方法。

附 录 B
(提示的附录)
能力验证计划的质量管理

应建立和保持一个文件化的质量体系,例如以质量手册的形式。手册概述一些政策和程序,以确保能力验证计划的质量,并获得参加者和参加者中数据使用者的信任。执行计划的组织应依据 GB/T 19000 系列和 GB/T 15481 的适当部分,满足质量管理和技术能力的要求,并获得一个认可机构的认证和/或认可来予以证明。

质量文件应包含下列款项:

a) 质量方针;

b) 协调机构的组织;

c) 人员的培训和资格;

d) 人员的职责;

e) 文件控制;

f) 审核和评审程序;

g) 能力验证计划的目标、范围、统计设计和格式;

h) 运行程序;

——样品制备;

——样品的均匀性检验;

——设备;

——建立指定值的程序;

——供方,包括分包方;

——后勤;

——数据的分析；

i) 报告的编制和发放；

j) 参加者的行动和反馈；

k) 记录的文本和存档；

l) 申诉的处理程序；

m) 有关保密和道德程序的政策；

n) 计算的信息；

o) 安全和其他环境因素；

p) 分包；

q) 参加费用；

r) 计划可利用的范围；

s) 参加及使用计划结果的总政策。

附 录 C
（提示的附录）
文 献 目 录

〔1〕WECC 文件 15：1992. WECC. 实验室间比对. 西欧校准合作组织(现为 EAL)

〔2〕EAL-G6：1993. 能力验证认可标准. 欧洲实验室认可合作组织(EAL)

〔3〕APLAC. 实验室间比对

文件 1——校准和测量验证程序

文件 2——检验程序

亚洲-太平洋地区实验室认可合作组织，1996

〔4〕ASTM E 1301：1995. 制定和实施实验室能力验证程序的标准指南

〔5〕ISO 导则 30：1992. 与标准物质有关的常用术语和定义

〔6〕Horwitz W.. 实验室间分析研究的术语. Pure Appl. Chem.，66(9)，1994. 1903～1911

〔7〕Sweets J. A. 和 Picket R. M.. 诊断系统的评价——单个检测理论的方法. Academic Press，New York，London，1982

〔8〕Youden W. J.. 协作试验的统计技术. Association of Official Analytical Chemists，Arlingdon，VA，1967

〔9〕Mandel J.. 双因素设计的分析. Chapman & Hall，New York，NY，1996. 65～79

〔10〕Tholen D. W.. 实验室间比对计划中测量和评价能力的统计程序. Arch. Pathol. Lab. Med.，112，1988. 462～470

〔11〕Kafadar K.. 对单个样品问题的双加权法. Amer. Statistical Assoc.，77(378)，1982. 416～424

〔12〕Royal Society of Chemistry. 稳健统计——如何不舍弃离群值，第 1 部分：基本概念；第 2 部分：实验室间试验(皇家化学协会，分析方法委员会)Analyst，114，1989. 1693～1702

〔13〕Tholen D. W.. 能力验证中的标准值和作为目标的参加者平均值. Arch. Pathol. Lab. Med.，117，1993. 885～889

〔14〕Ross J. W.. 美国病理学家学院调查中评价标准的演变. Arch. Pathol. Lab. Med.，112，1988. 334～339

〔15〕Hoeltge G. A.，Duckworth J. K.. 美国病理学家学院认可的实验室能力验证的评述. Arch. Pathol. Lab. Med.，111，1987. 1011～1014

〔16〕Jenny R. W.，Jackson K. Y.. 作为常规检测病人茶碱含量准确度预测值的能力验证. Clin. Chem.，39(1)，1993. 76～81

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

前　言

本标准等同采用 ISO/IEC 导则 43-2(1997 年版)《利用实验室间比对的能力验证　第 2 部分:实验室认可机构对能力验证计划的选择和使用》。

GB/T 15483—1999 在总标题《利用实验室间比对的能力验证》下包括下列两个部分:

——GB/T 15483.1—1999　利用实验室间比对的能力验证　第 1 部分:能力验证计划的建立和运作

——GB/T 15483.2—1999　利用实验室间比对的能力验证　第 2 部分:实验室认可机构对能力验证计划的选择和使用

本标准强调了认可机构对实验室能力验证结果的使用,是对 GB/T 15483—1995 的补充。

本标准和 GB/T 15483.1—1999 自实施之日起取代 GB/T 15483—1995。

本标准由中国实验室国家认可委员会提出。

本标准由中国实验室国家认可委员会和中国标准化与信息分类编码研究所归口。

本标准由中国实验室国家认可委员会和中国标准化与信息分类编码研究所负责起草。

本标准主要起草单位:中国实验室国家认可委员会、中国标准化与信息分类编码研究所、中国计量科学研究院、国家标准物质研究中心、中国石油天然气集团公司。

本标准主要起草人:刘安平、贾莉、翟培军、茅祖兴、李仁良、施昌彦、王学文、刘智敏。

ISO/IEC 前言

ISO(国际标准化组织)和 IEC(国际电工技术委员会)是为了全球标准化而形成的专门体系。作为 ISO 或 IEC 成员的国家机构,通过由从事特定技术领域的各个组织组成的技术委员会参与国际标准的制定。ISO 和 IEC 技术委员会在共同感兴趣的领域中进行合作。同时,其他政府的和非政府的国际组织,通过与 ISO 和 IEC 联系,也参与这项工作。

ISO/IEC 导则 43-2 由 ISO/CASCO Ad HOC(合格评定委员会专家组)编写,它是对 ISO/IEC 导则 43 的补充。初稿先在 CASCO(合格评定委员会)成员及 IEC 国家委员会中传阅和征求意见。终稿经 ISO/CASCO 批准,由 IEC 委员会将其作为 ISO/IEC 导则出版。

ISO/IEC 导则 43:1997 的第 1 部分和第 2 部分将取代 ISO/IEC 导则 43:1984。

ISO/IEC 导则 43:1997 在总标题《利用实验室间比对的能力验证》下包含以下两个部分:

——第 1 部分:能力验证计划的建立和运作;

——第 2 部分:实验室认可机构对能力验证计划的选择和使用。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

引　言

GB/T 15483.1—1999 为如何建立和运用实验室间比对方法进行能力验证提供了指南。

本标准为能力验证计划的选择和使用提供了一个和谐的模式，这将有利于国家和国际间的协调和接受不同地区认可实验室出具的数据。

能力验证计划既可以由实验室认可机构运作，也可由其他机构运作。用实验室参加能力验证计划的结果来判断他们的技术能力时，认可机构胜任、有效、公平地运作能力验证计划是至关重要的。

实验室认可的目的是对一个实验室从事特定的检测、测量、校准或抽样能力提供一个独立的承认。用于确定能力的程序包括由独立的技术评审员对实验室特定能力的评审。评审员既判断实验室的技术能力，也判断实验室对有关技术和质量体系准则(如 GB/T 15483.1—1999)的符合性。

大多数实验室认可机构以各种实际的检测方式完善其现场评审，由此判断实验室的数据对于参考数据，或对已被证明在有关检测和测量中具备资格的实验室所提供数据的可比性。

某些实际检测和审核检测可能具有独特性，它只涉及一个实验室，诸如向一个实验室发出一个有证标准物质或一个参考校准制品。本标准没有包含评价单一实验室能力的技术。

中华人民共和国国家标准

利用实验室间比对的能力验证 第2部分：实验室认可机构对能力验证计划的选择和使用

GB/T 15483.2—1999

代替 GB/T 15483—1995

Proficiency testing by interlaboratory comparisons—Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies

1 范围

本标准的目的是：

a）建立用于实验室认可计划中选择能力验证计划的原则；

b）协助实验室认可机构协调使用能力验证结果。

由于能力验证的结果可以用于认可的决定中，所以认可机构和参加实验室双方对计划的设计和运作保持信任是至关重要的。

参加实验室和实验室认可评审员对认可机构的能力验证计划有关政策、计划中用于判断成功与否的准则、以及对能力验证计划中不满意结果后续处理的政策和程序的理解也是十分重要的。

然而应当承认，实验室认可机构及其评审员也可以考虑从能力验证计划以外的其他活动中得到的检测数据的适用性。这包括实验室自身用控制样品按内部质量控制程序得到的结果、与其他实验室分割样品比对的结果、以及用有证标准物质进行审核检测的结果等。实验室认可机构对上述来源数据的使用不包括在本标准内。但本标准中规定的对不满意表现的后续处理原则亦适用于这些活动。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 15481—1995 校准和检测实验室能力的通用要求

GB/T 15483.1—1999 利用实验室间比对的能力验证 第1部分：能力验证计划的建立和运作

3 定义

本标准采用 GB/T 15483.1 中使用的定义。

4 能力验证计划的选择

4.1 为有助于以实验室认可为目的而对实验室的能力进行评价，认可机构应采用符合 GB/T 15483.1 中所述的能力验证计划。

4.2 如果能力验证计划是由实验室认可机构来运作，这个机构应定期地按 GB/T 15483.1 对其计划进

国家质量技术监督局 1999-03-08 批准　　1999-09-01 实施

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

行审核和评审。

4.3 如果实验室认可机构使用的能力验证计划是由另外一个组织运作的，那么该实验室认可机构在承认此计划之前，应寻求文件证据以证明这个分包计划符合 GB/T 15483.1。该符合性须经审核加以确认。

4.4 在选择验证计划时，实验室认可机构应考虑下列因素：

a）所涉及的检测、测量、或校准应与拟参加申请者或已获认可的实验室的检测、测量或校准类型相吻合；

b）根据与被认可实验室的协议，认可机构应能获得已被认可的参加者的测试结果，以及设计计划的详细内容、建立指定值的程序、对参加者的指导书、数据的统计处理和每个被选定能力验证的最终报告；

c）计划运行的频次；

d）该计划组织安排上的合理性，诸如日程、地点、对样品稳定性的考虑、分发安排等，这些安排均应与参加计划的这组认可实验室相关；

e）参加实验室验收准则(即用于判断能力验证的成功与否)的可获性；

f）所选计划的成本；

g）计划中为参加者保密的政策；

h）报告结果的日程表；

i）对计划使用的检测材料、测量制品等其特性的可靠程度，诸如均匀性、稳定性，以及在适当时对国家或国际标准的溯源性。

注：有些能力验证提供的试验项目与一个认可实验室所从事的检测项目并不完全吻合(例如：对相同的测量采用不同国家的标准)，但如果数据的处理允许在检测方法或其他方面存在一些重大差异，那么从技术上讲仍可将这些实验室包括在能力验证计划之中。

4.5 实验室认可机构选择某个特定的能力验证计划，应由该认可机构中具备相应资格的人员进行审定和监督。

5 参加能力验证计划的政策

5.1 实验室认可机构应将认可实验室和申请实验室参加能力验证的政策文件化，这种文件化的政策应向实验室或其他有关机构公布。

5.2 参加政策中需阐述的事项包括：

a）对指定的能力验证计划，是强制参加还是自愿参加；

b）希望或邀请实验室参加能力验证的频次；

c）实验室认可机构在一个特定的计划中，判断试验成功或不满意表现的准则；

d）在某个具体计划中，如果结果被判为不满意，是否要求实验室参加后续的试验计划；

e）在认可的判定中，将如何利用能力验证的结果；

f）实验室认可机构为参加者保密的政策细节。

注

1 在某些情况下，实验室认可机构可以有政策强制要求实验室参加少量经批准的能力验证计划，并允许自愿地参加任何可能的附加计划。

2 能力验证计划的制定，根据涉及的技术有所不同，验收准则在不同的计划之间也有差别。许多情况下，可接受的数据是从某个具体计划实施过程中的结果推导而出，因此实验室不能预先得到。在这种情况下，实验室认可机构应向参加实验室详细地提供验收准则所依据的原则。

6 实验室认可机构对能力验证结果的使用

6.1 能力验证的结果对于参加实验室和认可机构二者都有用。但是，当利用这些结果去确定实验室的

能力时有其局限性。某一次能力验证计划中的成功可能只代表这一次活动的能力，而不能反映出持续进行的能力。同样，在某一次计划中的不成功表现，也许反映的是实验室偶然地偏离了正常的能力状态。正因为如此，在认可过程中实验室认可机构不能孤立地使用能力验证。

6.2 如果实验室提交的某个结果或一些结果超出了某一次能力验证计划的验收准则，那么实验室认可机构应有对这些结果采取措施的程序。

6.3 这样的程序应包括及早向实验室通报其结果，并建议该实验室对其能力进行调查和评议。

注：某些能力验证计划需要相当长的时间才能完成，尤其是相继地向各个参加实验室提供相同的检验物品去检验、测量或校准。在这种情况下，最好向实验室提供结果的中期报告，尤其是在它们的结果不能令人满意时。这样将允许及早调查，并尽快采取后续纠正措施，而不要等到该计划最终结果的发表。

6.4 对报告不满意结果的实验室，认可机构应有下列政策：

a) 实验室在约定的时间范围内调查和评议其能力；

b) 必要时，让实验室随后进行可能的能力验证，以确认实验室采取纠正措施是否有效；

c) 必要时，由合适的技术评审员对实验室进行现场评价，以确认纠正措施是否有效。

6.5 实验室认可机构应当告知参加实验室能力验证计划中的不满意表现可能带来的后果，这包括在指定的期限内进行了有效的整改可继续认可；暂停相关项目的认可（要求采取适当的纠正措施）；撤消相应项目的认可。通常，实验室认可机构对这些措施的选择将根据该实验室的一贯能力和最近的现场评审而定。

6.6 实验室认可机构应有程序确保为参加实验室保存在能力验证计划中的能力记录（以认可档案或记录形式），并使技术评审员在现场评审时可以获得。

6.7 认可机构应有认可的实验室对能力验证结果采取的措施提供反馈的政策，尤其是对有不满意表现的实验室。

7 实验室的行动和反馈

7.1 应要求认可实验室保存它们自己在能力验证计划中能力的记录，包括对不满意结果的调查结论，以及随后的纠正和预防措施。

7.2 实验室应从能力验证组织和设计的评价中对自己的能力作出结论。应考虑的信息包括：

a) 检测样品的来源和特征；

b) 所用的检测方法，如果可能，对特定方法的结果赋值；

c) 能力验证的组织（例如：统计模式、重复次数、被测参数、执行方式）；

d) 组织机构用于评价参加者能力的准则。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

责任编辑：崔兴国
封面设计：张晓平
版式设计：李　玲
责任校对：于秀锋
责任印制：邓成友

ISBN 7-5066-4034-1

9 787506 640343 >

ISBN 7-5066-4034-1/TB · 1531
定价：135.00 元