





























用  $\text{dev}_c$  表示  $s_c$  贡献的偏差，则被测元素含量的标准偏差为：

$$\text{dev}_c = [100 \times (1 + S - C) / (1 + S)^2] \times s_c \quad (\text{A.21})$$

这里， $s_c$  表示被测元素含量比的标准偏差。

而且  $D$  项的偏差也会导致不精确：

$$\partial c / \partial D = -100C / (1 + D + C)^2 = -100C / (1 + S)^2 \quad (\text{A.22})$$

用  $\text{dev}_D$  表示  $D$  贡献的偏差：

$$\text{dev}_D = [-100C / (1 + S)^2] \times s_D \quad (\text{A.23})$$

其中

$$s_D = \sqrt{s_S^2 - s_c^2},$$

$s_S^2$  ——除基体元素外，所有元素含量比的总方差。

元素最终含量的标准偏差为  $\text{dev}_c$  和  $\text{dev}_D$  平方和的均方根：

$$s_c = \sqrt{\text{dev}_c^2 + \text{dev}_D^2} \quad (\text{A.24})$$

#### A4.2 基体元素的标准偏差

基体元素的标准偏差由所有被测元素的标准偏差平方和的均方根来确定。在实际测量中，如果只有一个元素的含量较高，则基体元素的标准偏差将非常接近这个高含量元素的标准偏差。令  $s_m$  表示矩阵元素的标准偏差：

$$s_m = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_n^2} \quad (\text{A.25})$$

其中，下标指的是元素的个数，共  $n$  个。

## 附录 B

(资料性)

### 标准化对验证样品绘制控制图的影响

#### B.1 标准化的影响

以光谱法测定钢中碳的标准化样品和验证样品的结果为例。高标、低标和验证样品生成三组数据，每组数据进行 30 次的三重测量。从而得到，高标数据组平均读数为 1.91642，标准偏差为 0.016；低标数据组平均读数为 0.1859，标准偏差为 0.002；验证样品数据组平均读数为 0.5923，标准偏差为 0.0037。假设读数值等于含量值。

B.1.1 本试验的目的是了解如何使用 9.1.1 “理想”的  $s_0$  来建立控制图，采用普遍接受的两点标准化(见 6.1.3.1)将如何影响验证样品的控制图绘制，结果如表 B.1 所示。其中显示了验证样品三次重复测量的观察读数及其平均值、两点标准化校正的斜率和常数，以及这些读数及其平均值标准化后的结果。图中还显示了三次重复测量的标准偏差，并将其合并计算理想  $s_0$  为 0.00392。“差值”列表示平均标准化读数与预期的 0.5923 之间的偏差。这些偏差除以从  $CL_x$  到  $UCL_x$  总差值的三分之一， $UCL_x$  由公式 6 确定，以定义当一个误差超过  $\pm 1\sigma$ 、 $\pm 2\sigma$  或  $\pm 3\sigma$  时，控制图的上限或下限。同样，“极差”列显示了三次测量标准化读数的极差。“>1”列的和，表示较高的正偏差和负偏差之间平衡结果；“>1”列的计数，表示有多少偏差超过  $\pm 1s$ 。有超过三分之二的偏差范围落在  $\pm 1s$  之内，这表示验证样品测量精度检查良好。标准化  $X$  值的误差有一半低于  $\pm 1s$  范围，只有两个点落在控制图限制之外。

B.1.2 对相同的数据进行三点标准化处理(见 6.1.2.1)。结果如表 B.2 所示。在这种情况下，验证样品绘制的图表很好，超过三分之二的误差落在  $\pm 1s$  之内，只有一个点超过  $2s$ 。极差控制图同样良好。

B.1.3 通过观察数据图 B.1 也可以进行类似的评估，图 B.1 图形化地显示了比较结果。在这两种情况下，图表控制限都没有变化。因为这两种标准化基本上是相同的，因此只给出了一个极差图。

#### B.2 其他信息

表 B.1 确定  $UCL_x$  和  $LCL_x$  控制限值是使用所有 90 个标准化读数计算出的较高的标准偏差 0.00468。当在这样条件下观察时，验证样品看起来是可以接受的，即使有一个点(第 12 组数据)超过了上限，但也可以勉强接受，其平均值为 0.6005，上限值为 0.6004。

表 B.1 两点标准化控制图计算表

测量	观察读数				校正系数		被标准化后的读数				标准偏差	差值		极差	
	A	B	C	平均值	斜率	常量	A	B	C	平均值		观察差值	> 1s	观察极差	> 1s
1	0.5837	0.5908	0.5885	0.5877	0.99827	0.0007	0.5834	0.5905	0.5883	0.5874	0.0036	-0.0049	-2	0.0071	
2	0.5945	0.5849	0.5950	0.5915	0.99593	0.0002	0.5923	0.5828	0.5928	0.5893	0.0056	-0.0030	-1	0.0100	
3	0.5998	0.5923	0.5952	0.5958	0.99126	0.0033	0.5979	0.5904	0.5933	0.5939	0.0037	0.0016		0.0074	
4	0.5949	0.5989	0.5910	0.5949	0.99782	-0.0008	0.5928	0.5968	0.5889	0.5928	0.0039	0.0005		0.0079	
5	0.5898	0.5972	0.5867	0.5912	0.99899	0.0002	0.5894	0.5968	0.5863	0.5908	0.0054	-0.0015		0.0105	1
6	0.5917	0.5938	0.5913	0.5923	0.99639	0.0001	0.5897	0.5917	0.5893	0.5902	0.0013	-0.0021		0.0024	-1
7	0.5860	0.5897	0.5931	0.5896	0.99468	-0.0004	0.5825	0.5862	0.5896	0.5861	0.0036	-0.0062	-2	0.0071	
8	0.5932	0.5891	0.5963	0.5929	1.01083	-0.0022	0.5975	0.5933	0.6006	0.5971	0.0037	0.0048	2	0.0073	
9	0.5888	0.5886	0.5919	0.5898	0.99247	-0.0002	0.5842	0.5840	0.5873	0.5852	0.0018	-0.0071	-3	0.0033	
10	0.5925	0.5914	0.5904	0.5915	1.01484	-0.0033	0.5980	0.5969	0.5959	0.5969	0.0010	0.0046	2	0.0021	-1
11	0.5951	0.5860	0.5858	0.5890	0.99614	0.0012	0.5940	0.5850	0.5847	0.5879	0.0053	-0.0044	-1	0.0093	
12	0.5965	0.5915	0.5976	0.5952	1.01048	-0.0009	0.6018	0.5968	0.6029	0.6005	0.0032	0.0082	3	0.0061	
13	0.5928	0.5903	0.5895	0.5909	0.99691	0.0003	0.5913	0.5888	0.5880	0.5894	0.0017	-0.0029	-1	0.0032	
14	0.5951	0.5964	0.5893	0.5936	1.00361	0.0002	0.5975	0.5988	0.5917	0.5960	0.0038	0.0037	1	0.0071	
15	0.5912	0.5948	0.5910	0.5923	1.00323	-0.0025	0.5907	0.5942	0.5904	0.5918	0.0021	-0.0005		0.0038	
16	0.5938	0.5923	0.5873	0.5911	0.99908	0.0005	0.5938	0.5922	0.5872	0.5911	0.0034	-0.0012		0.0066	
17	0.5879	0.5928	0.5985	0.5931	0.99725	-0.0002	0.5862	0.5910	0.5967	0.5913	0.0053	-0.0010		0.0105	1
18	0.5867	0.5937	0.5947	0.5917	0.99723	0.0031	0.5883	0.5952	0.5962	0.5932	0.0043	0.0009		0.0079	
19	0.5919	0.5939	0.5946	0.5935	0.99279	0.0011	0.5888	0.5908	0.5914	0.5903	0.0014	-0.0020		0.0026	-1
20	0.5941	0.5822	0.5962	0.5908	1.00669	-0.0001	0.5979	0.5860	0.6001	0.5947	0.0076	0.0024	1	0.0141	2
21	0.5935	0.5974	0.5883	0.5930	0.99552	0.0005	0.5913	0.5952	0.5862	0.5909	0.0045	-0.0014		0.0090	
22	0.5928	0.5922	0.5871	0.5907	1.00458	0.0013	0.5968	0.5962	0.5911	0.5947	0.0031	0.0024	1	0.0057	
23	0.5942	0.5895	0.5916	0.5918	1.00622	-0.0007	0.5972	0.5925	0.5946	0.5948	0.0024	0.0025	1	0.0047	
24	0.5925	0.5958	0.5948	0.5944	1.00763	-0.0039	0.5931	0.5964	0.5954	0.5950	0.0017	0.0027	1	0.0033	
25	0.5904	0.5888	0.5942	0.5911	1.00724	-0.0030	0.5917	0.5900	0.5956	0.5924	0.0028	0.0001		0.0055	
26	0.5932	0.5970	0.5899	0.5934	1.00468	-0.0020	0.5939	0.5978	0.5906	0.5941	0.0036	0.0018		0.0072	
27	0.5985	0.5949	0.5899	0.5944	1.00338	-0.0017	0.5988	0.5952	0.5903	0.5948	0.0043	0.0025	1	0.0086	
28	0.5938	0.5919	0.5918	0.5925	0.99813	0.0004	0.5931	0.5911	0.5911	0.5918	0.0011	-0.0005		0.0020	-1
29	0.5945	0.5874	0.5988	0.5936	0.98991	0.0041	0.5925	0.5856	0.5968	0.5916	0.0057	-0.0007		0.0113	1
30	0.5864	0.5973	0.5876	0.5904	0.99647	0.0004	0.5847	0.5956	0.5860	0.5888	0.0059	-0.0035	-1	0.0108	1
用三次测量复合标准偏差计算:											三次测量复合标准偏差: 0.00392	合计	2	0.00747	2
CL X = 0.5923											所有被标准化后读数的标准偏差: 0.00468	计数	46	0.00682	9
UCL X = 0.5923 + 1.732(0.00392) = 0.5991											采用所有被标准化后读数的标准偏差计算:				
LCL X = 0.5923 - 1.732(0.00392) = 0.5855											UCL X = 0.5923 + 1.732(0.00468) = 0.6004				
CL R = 1.693(0.00392) = 0.0066											LCL X = 0.5923 - 1.732(0.00468) = 0.5842				
UCL R = 4.358(0.00392) = 0.0171															
LCL R = 0.0															

表 B.2 三点标准化控制图计算表

测量	观察读数				校正系数		被标准化后的读数				标准偏差	差值		极差	
	A	B	C	平均值	斜率	常量	A	B	C	平均值		观察差值	> 1s	观察极差	> 1s
1	0.5837	0.5908	0.5885	0.5877	0.99735	0.0032	0.5853	0.5924	0.5902	0.5893	0.0036	-0.0030	-1	0.0070	
2	0.5945	0.5849	0.5950	0.5915	0.99536	0.0017	0.5934	0.5840	0.5939	0.5904	0.0056	-0.0019		0.0100	
3	0.5998	0.5923	0.5952	0.5958	0.99155	0.0025	0.5972	0.5898	0.5927	0.5932	0.0037	0.0009		0.0074	
4	0.5949	0.5989	0.5910	0.5949	0.99792	-0.0011	0.5926	0.5965	0.5887	0.5926	0.0039	0.0003		0.0079	
5	0.5898	0.5972	0.5867	0.5912	0.99872	0.0009	0.5900	0.5973	0.5868	0.5914	0.0054	-0.0009		0.0105	1
6	0.5917	0.5938	0.5913	0.5923	0.99601	0.0011	0.5905	0.5925	0.5901	0.5910	0.0013	-0.0013		0.0024	-1
7	0.5860	0.5897	0.5931	0.5896	0.99352	0.0027	0.5849	0.5886	0.5920	0.5885	0.0036	-0.0038	-1	0.0071	
8	0.5932	0.5891	0.5963	0.5929	1.01174	-0.0046	0.5956	0.5914	0.5987	0.5952	0.0037	0.0029	1	0.0074	
9	0.5888	0.5886	0.5919	0.5898	0.99114	0.0034	0.5870	0.5868	0.5901	0.5879	0.0018	-0.0044	-1	0.0033	
10	0.5925	0.5914	0.5904	0.5915	1.01571	-0.0056	0.5962	0.5951	0.5941	0.5951	0.0010	0.0028	1	0.0021	-1
11	0.5951	0.5860	0.5858	0.5890	0.99532	0.0034	0.5957	0.5867	0.5864	0.5896	0.0053	-0.0027	-1	0.0093	
12	0.5965	0.5915	0.5976	0.5952	1.01201	-0.0050	0.5985	0.5936	0.5997	0.5973	0.0032	0.0050	2	0.0061	
13	0.5928	0.5903	0.5895	0.5909	0.99637	0.0018	0.5924	0.5899	0.5892	0.5905	0.0017	-0.0018		0.0032	
14	0.5951	0.5964	0.5893	0.5936	1.00430	-0.0016	0.5960	0.5974	0.5902	0.5945	0.0038	0.0022		0.0072	
15	0.5912	0.5948	0.5910	0.5923	1.00314	-0.0022	0.5909	0.5944	0.5906	0.5920	0.0021	-0.0003		0.0038	
16	0.5938	0.5923	0.5873	0.5911	0.99886	0.0011	0.5943	0.5927	0.5877	0.5915	0.0034	-0.0008		0.0066	
17	0.5879	0.5928	0.5985	0.5931	0.99707	0.0003	0.5865	0.5914	0.5971	0.5917	0.0053	-0.0006		0.0105	1
18	0.5867	0.5937	0.5947	0.5917	0.99741	0.0027	0.5879	0.5949	0.5958	0.5928	0.0043	0.0005		0.0079	
19	0.5919	0.5939	0.5946	0.5935	0.99243	0.0021	0.5895	0.5915	0.5921	0.5911	0.0014	-0.0012		0.0026	-1
20	0.5941	0.5822	0.5962	0.5908	1.00714	-0.0013	0.5970	0.5850	0.5991	0.5937	0.0076	0.0014		0.0141	2
21	0.5935	0.5974	0.5883	0.5930	0.99526	0.0012	0.5918	0.5957	0.5867	0.5914	0.0045	-0.0009		0.0090	
22	0.5928	0.5922	0.5871	0.5907	1.00502	0.0001	0.5958	0.5952	0.5901	0.5937	0.0031	0.0014		0.0057	
23	0.5942	0.5895	0.5916	0.5918	1.00668	-0.0019	0.5963	0.5915	0.5936	0.5938	0.0024	0.0015		0.0047	
24	0.5925	0.5958	0.5948	0.5944	1.00814	-0.0053	0.5921	0.5954	0.5944	0.5939	0.0017	0.0016		0.0033	
25	0.5904	0.5888	0.5942	0.5911	1.00727	-0.0031	0.5916	0.5900	0.5955	0.5924	0.0028	0.0001		0.0055	
26	0.5932	0.5970	0.5899	0.5934	1.00503	-0.0030	0.5932	0.5971	0.5899	0.5934	0.0036	0.0011		0.0072	
27	0.5985	0.5949	0.5899	0.5944	1.00385	-0.0029	0.5979	0.5942	0.5893	0.5938	0.0043	0.0015		0.0086	
28	0.5938	0.5919	0.5918	0.5925	0.99803	0.0006	0.5938	0.5913	0.5913	0.5920	0.0011	-0.0003		0.0020	-1
29	0.5945	0.5874	0.5988	0.5936	0.98979	0.0044	0.5928	0.5858	0.5971	0.5919	0.0057	-0.0004		0.0113	1
30	0.5864	0.5973	0.5876	0.5904	0.99581	0.0022	0.5861	0.5969	0.5873	0.5901	0.0059	-0.0022		0.0108	1
用三次测量复合标准偏差计算:											所有标准化后读数的标准偏差: 0.00392	合计	0	0.00747	2
CL X = 0.5923												计数	7	0.00682	9
UCL X = 0.5923 + 1.732(0.00392) = 0.5991															
LCL X = 0.5923 - 1.732(0.00392) = 0.5855															
CL R = 1.693(0.00392) = 0.0066															
UCL R = 4.358(0.00392) = 0.0171															
LCL R = 0.0															



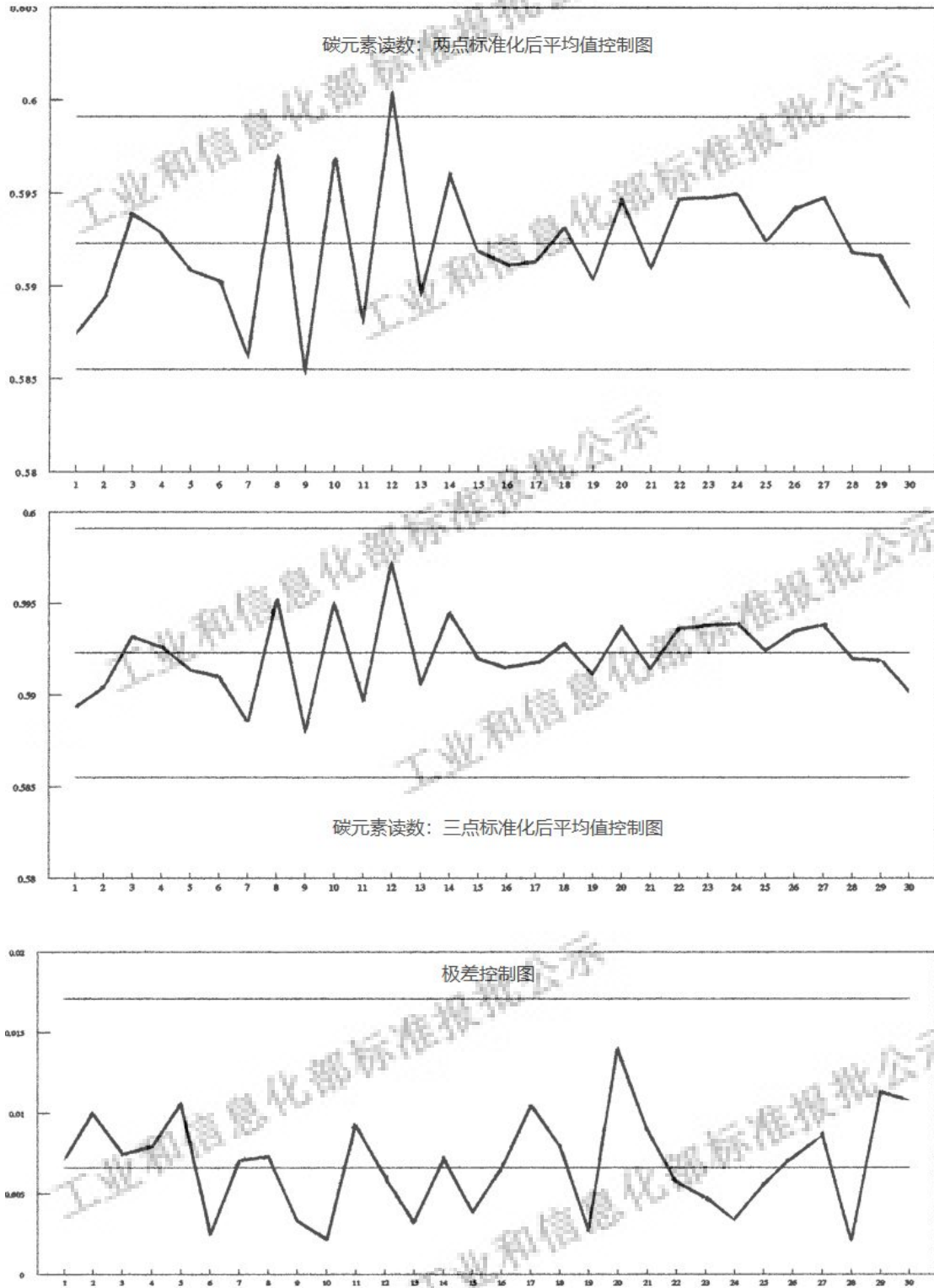


图 B.1 两点标准化和三点标准化的比较