

《气体分析 氮离子化气相色谱法》

国家标准征求意见稿 编制说明

标准起草工作组

2024年02月

一、工作简况

1.1 任务来源

氦离子化检测器是通用型的检测器，该检测器对除氦以外的所有组分均有响应。因此氦离子化气相色谱仪的应用范围十分广泛，根据不同的应用范围可以设计出不同的气路流程。氦离子化气相色谱仪可用于分析气体中的微量组分，分析样品的范围十分广泛，从普通的大宗工业气体到稀有气体以及特种气体中的微量组分分析都可以采用该方法近年来。随着半导体行业的迅速发展，超纯气体也相继投产，氦离子化气相色谱法也是测定超纯气体中杂质组分的重要分析方法。

目前，现行的《气体分析 氦离子化气相色谱法》（GB/T 28726-2012）未规定测定范围，导致将该方法应用于高纯气体及超高纯气体的检测时，无据可依。2012 版标准也未按照 GB/T20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》编写，导致缺失了“试验条件”、“试剂与材料”、“精密度和测量不确定度”、“质量保证和控制”的要求与内容。2012 版标准已无法现代工业发展的要求，因此建议重新修订该标准。根据国标委发【2023】64 号文，国家标准化管理委员会于 2023 年下达了修订计划，修订计划号：20233273-T-606。

本标准由全国气体标准化技术委员会归口。

1.2 工作过程的说明

1.2.1 预研阶段

2022 年 3 月，根据国标委发〔2022〕10 号文——《国家标准化管理委员会关于开展推荐性国家标准复审工作的通知》，全国气体标准化技术委员会秘书处组织开展了相关标准的复审工作，其中包含 GB/T 28726-2012《气体分析 氦离子化气相色谱法》。秘书处组织昊华气体有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、昊华气体有限公司西南分公司、中国计量科学研究院、大连大特气体有限公司、中国测试技术研究院化学研究所、化学工业气体质量监督检验中心、上海市计量测试技术研究院、西南化工研究设计院有限公司等全国气体标准验证平台单位成立了标准预研工作组，就本次复审标准中重要的试验方法标准组织开展了验证工作，主要验证了方法的适用界限、检测范围、精密度和测量不确定度等核心技术参数。验证报告见附件 1。

1.2.2 立项阶段

2023 年 5 月，GB/T 28726-2012《气体分析 氦离子化气相色谱法》标准复审意见的结论为“修订”，秘书处并根据验证结果，编写了标准的草案提交国家标准委立项申报。

1.2.3 起草阶段

2023 年国家标准化管理委员会下达了【2023】64 号文，《气体分析 氦离子化气相色谱法》正式立项，标准由全国气体标准化技术委员会归口。为保证项目顺利实施，秘书处组织昊华气体有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、昊华气体有限公司西南分公司、中国计量科学研究院、大连大特气体有限公司、中国测试技术研究院化学研究所、化学工业气体质量监督检验中心、上海市计量测试技术研究院、西南化工研究设计院有限公司等相关标准预研工作组单位成立了起草工作组。

标准起草小组首先开始搜集相关的资料，发现没有相关的国际标准，1958 年，Lovelock 第一次提出了氦离子化色谱法的构想，1994 年，Valco 公司将氦离子化色谱仪推向市场，国内的仪器公司也纷纷研发氦离子化色谱仪并成功商业化，随着 30 年的开发与应用的历程，氦离子化色谱法已经在永久性气体、空分气体、电子特气、电力气体、食品级气体、燃料电池气体、化工溶剂等各个领域均有广泛应用。

1.2.2 征求意见阶段

2024 年 1 月~2 月，秘书处面向全体委员征集了草案稿的修改意见，根据修改意见，起草工作组编制了征求意见稿，面向全社会征求意见。

二 国家标准编制原则和确定标准主要内容

本次修订，严格按照 GB/T 20001.4《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的规定编写。起草小组做了大量的实验工作，为标准的修订工作提供了技术支撑，现将有关情况说明如下：

2.1 警示

2012 版标准未规定该部分的内容，由于气体属于危险化学品，对健康或环境可能有危险，也可能造成伤害，因此本次修订，根据 GB/T 20001.4 的规定，增加了“警示”的要求。

2.2 范围

2012 版标准只规定了使用于气体中微量和痕量组分的分析，未规定测定范围，对于微量和痕量无法科学的区分，欠缺指导性，因此起草工作组根据国内外实际应用情况，制定了该方法的测定范围：本文件适用于微量气体组分含量的测定。对于微量的氢、氧、氮，甲烷组分，测定范围： 10×10^{-9} （摩尔分数）~ 500×10^{-6} （摩尔分数）。

2.3 术语和定义

2.3.1 氦离子化检测器

一般来说，氦离子化检测器通过在位于充满气体的放电室中的两个放电电极上施加高压来工作。通常，气体可以是氦，气体光子从氦中以特征能级释放出来。这种“辉光放电”气体被引导到电离室，从

气相色谱仪中提取的样品气体(包含未知物质成分)也被引导到电离室中,电离室内有两个电极:一个是带负电荷的发射电极,另一个是带正电荷的收集电极。从放电室进入电离室的辉光放电气体与样品气体混合并相互作用,使电子在电离室中产生。这些电子被发射极排斥,被集电极吸引,导致电流在这些电极之间流动,电流的大小可以用来确定未知物质的组成。

2012 中的氦离子化检测器的定义:利用 β 粒子、高压放电或光子等能量使氦原子从基态跃迁至激发态,各种能级的激发态氦和其他粒子将能量转移给氦气中其他原子和分子并使之离子化的小型装置。在该装置内,只要有达到或超过氦电离电势的能量,它也可以电离氦。该检测器是一种高灵敏度、通用型的气相色谱检测器。

由于 β 粒子涉及放射性,目前已很少是用,因此本次修订后(草案稿)中对氦离子化检测器的定义:检测器内电极通过高压产生放电,得到高能量的紫外光并被引入至电离室。紫外光直接照射载气氦及气体样品中组分分子或原子,使其电离形成离子,载气氦原子激发至具有较高能量的亚稳态,再与样品中组分分子或原子发生碰撞使其电离。起草小组根据委员们对草案稿的修改意见,将定义修改为:检测器内电极通过高压产生放电形成高能量的紫外光并被引入至电离室。紫外光照射载气氦及样品,样品中组分被直接电离形成离子,载气氦原子被紫外光激发至具有较高能量的亚稳态,然后再与样品中组分发生碰撞使其电离,收集电离离子形成电信号。

2.3.2 其他术语和定义

本次修订还采用了 GB/T 4946 《气相色谱法术语》、GB/T 14850 《气体分析词汇》、GB/T43306 《气体分析 采样导则》界定的术语和定义。

2.4 原理

2012 版规定的是“方法提要”,根据 GB/T 20001.4 的规定,改为了“原理”。

2.5 试验条件

2012 版未规定试验条件,根据 GB/T 20001.4 的规定,本次修订增加了对试验条件的规定,规定了试验的环境条件。根据氦离子化色谱法的实际应用情况,使用环境应满足下列要求:

- 环境温度: (5~40) °C;
- 环境相对湿度: (20~85) %;
- 周围无强电磁场干扰,无腐蚀性气体和无强烈震动;
- 供电电源: 交流电压 220V \pm 22V, 频率 50Hz \pm 0.5Hz;
- 接地要求: 仪器可靠接地(接地电阻 \leq 4 Ω)。

2.6 试剂与材料

2021 版规定的是“测定条件”，根据根据 GB/T 20001.4 的规定，本次修订修改为“试剂与材料”，规定了载气、辅助气、气体标准样品（或标准物质）。

2.6.1 载气

氦离子化色谱法只能使用氦气做载气，2012 版只规定了高纯氦，由于目前已有超纯氦，因此本次修订增加了超纯氦，符合 GB/T 4844 的规定。

2.6.2 辅助气

2021 版规定的是按照仪器的实际情况选定，考虑到各种类型的仪器需要的辅助气不同，因此本次修订未做修改，还是按照仪器的实际情况选定。

2.6.3 气体标准样品（或标准物质）

2012 版规定的是气体标准样品，根据国内实际应用情况，增加了标准物质，将组分含量的“体积分数”修改为了“摩尔分数”：当样品气中待测组分含量不大于 1×10^{-6} （摩尔分数）时，标准样品（或标准物质）中组分含量宜为 $(1 \sim 5) \times 10^{-6}$ （摩尔分数）。当样品气中待测组分含量大于 1×10^{-6} （摩尔分数）时，标准样品中组分含量宜与样品中组分含量相近。

2.7 仪器设备

2021 版规定的是“仪器”，描述了仪器的概述、常用色谱流程、仪器的特殊要求，根据根据 GB/T 20001.4 的规定，本次修订将章标题修改为“仪器设备”，规定了氦离子化气相色谱仪、校准要求、计量检定或校准、分离柱的要求。

2.7.1 氦离子化气相色谱仪

2012 版规定“仪器的基本组成及要求应符合 JJG700 的规定”，由于 JJG700 中未列出氦离子化检测器，因此本次修订删除了该条规定，根据氦离子化色谱仪的实际应用情况，描述了仪器的各部份：包括气路系统、进样系统、切割及反吹系统、温控系统、氦离子化检测器和数据处理系统。

2.7.2 校准要求

2012 版未校准，根据 GB/T 20001.4 的规定，本次修订增加了对校准的规定：应用有证标准样品（或标准物质）校准试验所用仪器。

2.7.3 计量检定或校准

2012 版未计量检定或校准，根据 GB/T 20001.4 的规定，本次修订增加了对计量检定或校准的规定：试验所用仪器宜经过计量检定机构检定或校准，并在有效期内。

2.7.4 分离柱

2012 版规定的是色谱柱，根据实际应用情况，本次修订将色谱柱分为预分离色谱柱和分离色谱柱，并做了相关规定。

2.8 采样

2012版未单列采样的要求，规定了采样安全符合GB/T 3723-1999《工业用化学产品采样安全通则》的要求，气态样品的采样符合GB/T6681-2003《气体化工产品采样通则》的要求，这两个标准发布已经20年，已经无法适应气体分析领域的采样要求，因此本次修订引用了GB/T 43306-2022《气体分析 采样导则》，该标准等同采用ISO 19230:2020，适用于气体分析领域的采样。

2.8.1 通则

GB/T 43306-2022给出了给出了气体分析用采样有关的基础术语定义和一般性规定，包括采样设备、采样方法、采样技术以及采样安全。该标准适用于容器包装气体和管道输送气体的直接采样和间接采样，是气体分析领域首个采样的国家标准，因此本次修订规定采样的实施应按GB/T 43306的规定执行。

2.8.2 采样类型

GB/T 43306 规定尽量采用直接采样，因此本次修订规定为宜直接采样。

2.8.3 采样系统

2.8.3.1 采样系统的气密性测试

根据GB/T 43306的规定，常见的气密性测试方法有以下几种：

- (1) 将系统加压后，观察静态压力随时间的变化，若静态压力降低则系统有泄漏；
- (2) 将采样系统抽真空观察真空度的变化，若真空度降低会导致压力升高，则表明有泄漏；
- (3) 将系统加压，用检漏液测试所有的连接点。检漏完成后应对系统进行吹扫保证其干燥性；
- (4) 使用检漏仪进行检漏（例如使用质谱检漏仪，先将系统中充满氦气，再用质谱检漏仪测定系统外是否有氦气存在）。

根据实际应用情况，本次修订规定为宜用增压保压法、抽真空保压法和检漏仪法测试采样系统的气密性。

2.8.3.2 采样系统的材质

根据GB/T 43306的规定，气体采样系统的主要设备有采样探头、采样管线、采样容器、采样泵、（压力、流量）调节器和连接件等。根据采集样品的物化特性、待分析的组分、储存或输送方式、采样精度要求以及样品的组成、温度、压力等因素选择合适的采样设备，一般原则是无渗透、吸附性最小、样品与采样设备的材料无反应、不起催化作用，并且能够耐受采样的温度和压力，相互之间易于形成无泄漏连接，不会产生爆破、腐蚀等危险情况。待分析组分或待采集的气体腐蚀性、毒性越强，待分析组分含量越低，对采样设备的要求越高。

根据实际应用情况，本次修订规定为样品与采样系统的材质应无反应、不起催化作用，材质应为金属。对于可能发生吸附的组分，应对系统内表面进行处理，如钝化、涂层、抛光，以减少吸附。

2.8.3.3 压力、流量调节器

根据GB/T 43306的规定，对于易吸附组分（特别是微量浓度）和微量氧、微量氮、微量水等组分气体的采样，所选用的调节设备的死体积应尽可能小。在上述情况下可使用针形微调阀，但应注意在针形微调阀和分析仪之间添加安全阀，以免系统中可能会压力增加造成危险。

根据实际应用情况，本次修订规定为死体积应尽可能小。

2.8.3.4 采样管线

根据GB/T 43306的规定，采样管线宜尽可能短。如不能采用长管线时，对容器包装气体采样，延长吹扫时间；对于管道输送气体采样，采用大流量旁路有助于缩短采样滞后时间。

根据实际应用情况，本次修订规定为采样管径尽可能小，采样管线尽可能短。

2.8.3.5 采样设备的连接方式

根据GB/T 43306的规定，采样设备之间的连接方式有多种，比如卡套连接、金属垫片连接（VCR连接）、焊接、塔头-软管连接和快速接头连接等。

选择连接方式时，首先要从安全性方面考虑，比如，采样管线较长时，尽量采用金属管线和金属密封件进行连接或焊接；有毒有害气体和超纯气体采样设备建议采用焊接或VCR连接；高压气体、液化

气体采样应选择卡套连接（密封件应为金属材质）、焊接、专用快速接头连接或VCR连接等；塔头-软管连接，密封件为非金属材质的卡套连接只适用于低压气体采样。

其次，要考虑置换的需求以及使用的方便性等，比如，经过了电抛光及清洗等工艺处理的VCR接头组件，无死体积、气密性高，特别适用于超纯气体以及有毒有害气体等密封要求较高的采样；采用快速接头连接不需要工具即可实现管路的连通或断开，具有耐久性的特点，尤其适用于需要反复拆卸的场合，如频繁的间接采样，根据待采集的气体类型有不同类型的快速接头可供选择。

根据实际应用情况，本次修订规定为连接方式应确保系统的气密性良好。宜采用卡套连接、VCR连接、焊接和快速接头连接。

2.9 试验步骤

2012版规定为测定步骤：开机、尾气排放与处理、测定、停机。根据GB/T 20001.4的规定，本次修订将章标题修改为“试验步骤”，分为4条：仪器准备、尾气排放与处理、仪器校准及样品测定、关机。

2.9.1 仪器准备

2012版只规定了开机的要求，根据实际应用情况，本次修订增加了对仪器气密性的要求。

2.9.2 尾气排放与处理

2012版规定了尾气排放与处理的相关内容，本次修订对尾气排放与处理提出了原则性要求。

2.9.3 仪器校准及样品测定

2012版未描述测定的实例，根据实际应用情况，本次修订增加了测定的实例E。

2.9.4 关机

与2012版相同，本次修订规定按照仪器说明书要求关机。

2.10 试验数据处理

2012版规定的是结果处理，根据GB/T 20001.4的规定，本次修订将章标题修改为“试验数据处理”，并给出了计算公式。

2.11 精密度和测量不确定度

2012 版规定的是定量重复性，根据 GB/T 20001.4 的规定，本次修订将章标题修改为“精密度和测量不确定度”。

2.11.1 精密度

起草小组根据验证实验结果，给出了精密度的相关规定。

2.11.2 测量不确定度

2012 版未规定测量不确定度，根据 GB/T 20001.4 的规定，本次修订增加了对测量不确定度的规定，并在附录中描述了评定方法。

2.11.2 质量保证和控制

2012 版未规定质量保证和控制，根据 GB/T 20001.4 的规定，本次修订增加了对质量保证和控制的规定，规定了对仪器进行性能核查、定期校准、老化处理等要求。

2.12 试验报告

2012 版规定的是报告，根据 GB/T 20001.4 的规定，本次修订将章标题修改为“试验报告”。并增加了相关内容：标题（例如“检测报告”）、试验报告的唯一性标识和表明报告结束的清晰标识、实施试验活动的地点、环境条件、客户的名称和联络信息（必要时）、试验对象的描述、本文件的编号（包括发布或出版年号）、采样方法、实验方法以及对方法的补充、偏离或删减等、观察到的异常现象。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

1、主要试验（或验证）的分析

本标准制定过程中，起草小组做了大量的试验验证工作，试验报告见附件 1。

2、修订意义及预期的经济效果

氦离子化检测器是通用型的检测器，该检测器对除氦以外的所有组分均有响应。因此氦离子化气相色谱仪的应用范围十分广泛，根据不同的应用范围可以设计出不同的气路流程。氦离子化气相色谱仪几乎全部用于分析气体中的微量组分。分析样品的范围十分广泛：从普通的大宗工业气体到稀有气体以及特种气体中的微量组分分析都可以采用该方法；从纯气、高纯气到混合气体中的微量组分。近年来，随着半导体行业的迅速发展，超纯气体也相继投产，氦离子化气相色谱法也是测定超纯气体中杂质组分的

重要分析方法。2012 版国标自实施以来，极大的推动了氦离子化色谱仪的国产化进程，由于 GB/T 28726-2012 已不能满足现代工业发展的需求，因此，重新修订氦离子化的国家标准是我们必须要进行的一项具有深远意义的重要工作。

目前，目前国内本土仪器生产制造的份额已达 40%，而且随着国内半导体行业和氢能源领域的迅速发展，该方法的使用者也加速提高，因此本次修订将产生以下一些方面的效益：

- (1) 推动国内高纯气体国产化进程。
- (2) 本次修订后标准达到了国际先进水平，提高了国产高纯气体产品的国际竞争力。
- (3) 修订后的标准增加了多项重要技术内容，为标准使用者提供了更好的指导。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

该标准无国际标准可以借鉴，在制定过程中参考了国内外相关文献资料。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

六、重大分歧意见的处理经过和依据

本次国标的制定无重大分歧意见。

七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

建议将该标准作为推荐性国家标准，建议标准发布后 6 个月实施。

八、贯彻国家标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容）

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

附件 1

氦离子化精密度试验验证结果

1. 背景

根据 2022 年度气标委复审工作的要求，秘书处组织开展对 GB/T 28726—2012《气体分析 氦离子化气相色谱法》的修订预研工作。按照 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的规定，试验方法标准应规定精密度的要求，因此秘书处组织开展关于精密度的试验验证工作。

2. 资料来源

GB/T 28726—2012《气体分析 氦离子化气相色谱法》国标修订精密度试验验证方案

3. 简述

7 个实验室参与试验，根据引用的资料来源中所描述的测量方法对测试结果进行分析。对于每个水平，每个实验室均报告了 6 个实验结果。

4. 精密度结果

氦离子化在重复性条件下获得的两次独立测试结果的差值不超过表 1 和表 2 给出的重复性限（表 1 为样品组 1，表 2 为样品组 2），超过重复性限的情况不超过 5%。在再现性条件下获得的两次独立测试结果的差值不超过表 1 和表 2 给出的再现性限（表 1 为样品组 1，表 2 为样品组 2），超过再现性限的情况不超过 5%。

由于柯克伦检验对象是标准差的最大值，属于单侧检验。而格拉布斯检验在对于只有一个离群值时才是最优的检测方法。当有多家实验室的检测值均为数值偏大的离群值时，柯克伦检验与格拉布斯检验会对数据出现拒绝过度，从而导致大浓度的组分精密度反而较低的情况。故此，我们取结果更合理的样品组 1 作为最终精密度结果汇报。

详细计算过程见第 5 章。

表 1 氦离子化精密度（样品组 1）

单位为 10^{-6}mol/mol

体积分数	组分名称	重复性限	再现性限
$0 < V \leq 2$	氢	0.029	0.045
	氧	0.022	0.073

	氮	0.017	0.045
	甲烷	0.016	0.016
$2 < V \leq 5$	氢	0.068	0.086
	氧	0.032	0.057
	氮	0.031	0.092
	甲烷	0.031	0.064
$5 < V \leq 20$	氢	0.129	0.341
	氧	0.102	0.314
	氮	0.126	0.197
	甲烷	0.103	0.398
$20 < V \leq 50$	氢	0.225	1.178
	氧	0.379	1.348
	氮	0.407	2.086
	甲烷	0.181	1.559
$50 < V \leq 100$	氢	1.225	1.990
	氧	0.457	2.275
	氮	0.839	3.020
	甲烷	0.464	1.880

表 2 氮离子化精密度 (样品组 2)

单位为 10^{-6} mol/mol

体积分数	组分名称	重复性限	再现性限
$0 < V \leq 2$	氢	0.029	0.044
	氧	0.090	0.144
	氮	0.094	0.098
	甲烷	0.038	0.046
$2 < V \leq 5$	氢	0.041	0.086
	氧	0.043	0.109
	氮	0.034	0.104
	甲烷	0.023	0.061
$5 < V \leq 20$	氢	0.210	0.491

	氧	0.182	0.292
	氮	0.267	0.345
	甲烷	0.169	0.362
20 < V ≤ 50	氢	0.469	1.361
	氧	0.577	2.133
	氮	0.627	2.223
	甲烷	0.286	2.059
50 < V ≤ 100	氢	0.791	1.886
	氧	0.933	1.982
	氮	0.579	2.144
	甲烷	0.769	1.664

5. 数据处理

5.1 样品组 1 氮中氢数据处理

5.1.1 原始数据

原始数据列于表 3 中，以摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）表示，没有任何一个数据有特殊的标记。

表 3 原始数据：样品组 1 氮中氢的含量

实验室 <i>i</i>	水平 <i>j</i>				
	1	2	3	4	5
1	2.000	4.921	20.20	49.77	99.18
	2.042	4.932	20.19	50.88	97.72
	2.026	4.828	20.15	49.49	98.93
	2.039	4.919	20.31	50.17	98.99
	2.017	4.931	20.26	50.47	98.93
	2.031	4.935	20.22	50.30	99.04
2	2.034	4.896	19.95	50.07	98.11
	2.029	4.872	19.98	50.07	98.00
	2.034	4.976	19.92	50.11	97.45
	2.048	4.880	19.98	50.10	97.36
	2.003	4.928	19.96	50.05	97.25
	2.029	4.907	20.09	50.03	97.14
3	2.035	4.916	20.19	50.30	97.34
	2.033	4.882	20.21	50.26	97.51
	2.051	4.919	20.14	50.34	97.51

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
	2.053	4.886	20.13	50.39	97.58
	2.037	4.896	20.16	50.29	97.55
	2.039	4.915	20.13	50.37	97.62
4	2.007	4.901	20.28	49.38	98.84
	2.001	4.883	20.24	49.40	98.55
	2.012	4.879	20.22	49.28	98.54
	2.003	4.874	20.19	49.26	98.51
	2.002	4.868	20.20	49.21	98.48
	2.002	4.890	20.17	49.13	98.24
5	2.048	4.933	20.25	50.26	102.6
	2.035	4.921	20.29	50.28	102.5
	2.037	4.951	20.31	50.26	102.3
	2.058	4.908	20.27	50.29	102.2
	2.036	4.941	20.27	50.18	102.0
	2.035	4.942	20.34	50.13	101.8
6	2.021	4.864	20.32	49.80	96.79
	2.026	4.866	20.32	49.89	97.32
	2.037	4.875	20.34	50.08	97.53
	2.024	4.858	20.24	49.95	97.80
	2.016	4.883	20.26	50.13	97.86
	2.005	4.850	20.23	50.34	97.98
7	2.026	4.911	20.56	50.18	98.80
	2.025	4.895	20.22	50.01	97.68
	2.018	4.882	19.92	49.94	97.42
	2.022	4.892	19.77	49.82	97.07
	2.019	4.896	19.88	49.92	97.25
	2.023	4.918	19.93	49.98	96.95

从表 3 中可以看出, 实验室 5 的数据在水平 5 内明显大于其他单元的数据, 但没有足够的理由拒绝, 故暂将该单元数据作保留, 参与之后的检验。

5.1.2 单元平均值

单元平均值列于表 4 中, 单位为摩尔分数 (10^{-6}mol/mol)。

表 4 氮中氢含量的单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}								

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}								
1	2.0258	6	4.9110	6	20.222	6	50.180	6	98.798	6
2	2.0295	6	4.9098	6	19.980	6	50.072	6	97.552	6
3	2.0413	6	4.9023	6	20.160	6	50.325	6	97.518	6
4	2.0045	6	4.8825	6	20.217	6	49.277	6	98.527	6
5	2.0415	6	4.9327	6	20.288	6	50.233	6	102.23**	6
6	2.0215	6	4.8660	6	20.284	6	50.033	6	97.547	6
7	2.0222	6	4.8991	6	20.044	6	49.976	6	97.527	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.1.3 标准差 s_{ij} 的计算

标准差列于表 5 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 5 氦中氢含量的标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}
1	0.015536	6	0.041158	6	0.056362	6	0.49655**	6	0.53634	6
2	0.014734	6	0.038023	6	0.058310	6	0.029944	6	0.40504	6
3	0.0085245	6	0.016403	6	0.033466	6	0.050100	6	0.097040	6
4	0.0042308	6	0.011777	6	0.039328	6	0.10211	6	0.19159	6
5	0.0094816	6	0.015731	6	0.032506	6	0.063770	6	0.30111	6
6	0.010672	6	0.011781	6	0.049050	6	0.19601**	6	0.43941	6
7	0.0035414	6	0.013231	6	0.294864**	6	0.11979	6	0.67585	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.1.4 一致性和离群值的检查

$n=6, p=7$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.3974；1%临界值为 0.4659。

对水平 1，实验室 1 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.00076538; \text{ 检验统计量值} = 0.3154$$

对水平 2，实验室 1 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.0041089; \text{ 检验统计量值} = 0.4123$$

对水平 3, 实验室 7 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.099650; \text{ 检验统计量值} = 0.8725$$

对水平 4, 实验室 1 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.31723; \text{ 检验统计量值} = 0.7772$$

对水平 5, 实验室 7 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 1.2384; \text{ 检验统计量值} = 0.3689$$

在水平 2 时, 0.4123 显然是一个歧离值, 但暂时没有足够的理由拒绝该单元数据, 故仍然参与后续计算。在水平 3 和水平 4 时, 0.8725 与 0.7772 显然是离群值, 拒绝这两个单元的数据后再次对水平进行柯克伦检验。

$n=6, p=6$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.4447; 1%临界值为 0.5195。

对水平 3, 实验室 2 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.012706; \text{ 检验统计量值} = 0.2676$$

对水平 4, 实验室 6 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.070669; \text{ 检验统计量值} = 0.5436$$

在水平 4 时, 0.5436 显然是一个离群值, 拒绝该单元的数据后再次进行柯克伦检验。

$n=6, p=5$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.5065; 1%临界值为 0.5875。

对水平 4, 实验室 7 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.032250; \text{ 检验统计量值} = 0.4450$$

未发现有歧离值和离群值。

表 6 给出了柯克伦检验的具体数据。

表 6 柯克伦检验数据汇总表

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一次检验	p	7	7	7	7	7

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
	柯克伦统计量 C	0.3154	0.4123	0.8725	0.7772	0.3689
二次检验	p	—	—	6	6	—
	柯克伦统计量 C	—	—	0.2676	0.5436	—
三次检验	p	—	—	—	5	—
	柯克伦统计量 C	—	—	—	0.4450	—

将格拉布斯检验用于单元平均值，表 7 给出了格拉布斯检验的具体数据。

对水平 5，实验室 5 的平均值最大，单个高值检验值为 2.154，显然是离群值，则对于该水平不进行两个高值的格拉布斯检验。这也为我们对水平 5 实验室 5 原始数据的怀疑提供了有效的数据支撑，故拒绝该单元的数据。再次对该水平进行单个高值的检验，未发现歧离值和离群值。

表 7 对单元平均值的格拉布斯检验

			水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一个离群观测值情形	一次检验	p	7	7	6	5	7
		单个低值	1.730	1.610	1.855	1.690	0.588
		单个高值	1.163	1.503	0.846	0.841	2.154
	二次检验	p	—	—	—	—	6
		单个低值	—	—	—	—	—
		单个高值	—	—	—	—	1.508
两个离群观测值情形	p	7	7	6	5	7	
	两个低值	0.4040	0.3129	0.0919	0.0719	0.9835	
	两个高值	0.4701	0.5636	0.7873	0.8237	—	

注：一个最值， $p=7$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 2.020，1%临界值为 2.139；

一个最值， $p=6$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.887，1%临界值为 1.973；

一个最值， $p=5$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.715，1%临界值为 1.764；

两个最值， $p=7$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0708，1%临界值为 0.0308；

两个最值， $p=6$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0349，1%临界值为 0.0116；

两个最值， $p=5$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0090，1%临界值为 0.0018。

5.1.5 精密度

完成上述检验后，经过计算，重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限的数据于表 8 给出，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 8 重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限数据

水平 j	实验室 p	浓度	重复性标准差	重复性限	再现性标准差	再现性限
1	7	2	0.010	0.029	0.016	0.045
2	7	5	0.024	0.068	0.031	0.086
3	6	20	0.046	0.129	0.122	0.341
4	5	50	0.080	0.225	0.421	1.178
5	6	100	0.437	1.225	0.711	1.990

5.2 样品组 1 氮中氧数据处理

5.2.1 原始数据

原始数据列于表 9 中，以摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）表示，没有任何一个数据有特殊的标记。

表 9 原始数据：样品组 1 氮中氧的含量

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.774	4.601	19.45	48.13	101.1
	1.733	4.623	19.57	48.97	101.3
	1.765	4.578	19.58	48.68	101.4
	1.718	4.575	19.50	49.09	101.6
	1.774	4.460	19.47	49.30	101.5
	1.712	4.541	19.55	48.80	101.6
2	1.720	4.472	19.39	49.70	100.7
	1.736	4.477	19.32	49.97	100.6
	1.736	4.475	19.28	49.86	100.5
	1.728	4.478	19.32	49.91	100.4
	1.735	4.462	19.33	49.86	100.5
	1.742	4.474	19.32	49.86	100.3
3	1.761	4.485	19.58	50.73	102.3
	1.785	4.523	19.59	50.51	102.5
	1.759	4.497	19.57	50.65	102.6
	1.762	4.526	19.58	50.56	102.6

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
	1.789	4.495	19.57	50.70	102.6
	1.769	4.491	19.57	50.64	102.6
4	1.712	4.499	19.57	49.55	101.4
	1.713	4.489	19.53	49.54	101.2
	1.712	4.485	19.52	49.47	101.0
	1.713	4.471	19.51	49.44	101.0
	1.709	4.476	19.50	49.30	100.9
	1.708	4.495	19.46	49.29	100.8
5	1.755	4.506	19.51	50.36	102.2
	1.748	4.496	19.60	50.11	102.2
	1.747	4.499	19.54	50.30	102.2
	1.755	4.483	19.55	50.21	101.9
	1.739	4.503	19.55	50.50	101.9
	1.748	4.504	19.50	50.49	101.8
6	1.778	4.446	19.49	49.95	101.4
	1.773	4.456	19.39	50.11	101.7
	1.767	4.456	19.37	50.29	101.7
	1.768	4.480	19.39	50.42	101.7
	1.763	4.460	19.37	50.48	101.6
	1.761	4.469	19.33	50.34	101.4
7	1.746	4.563	19.99	48.83	101.4
	1.748	4.591	19.52	48.49	101.4
	1.778	4.559	19.38	48.36	101.2
	1.788	4.580	19.59	48.07	99.77
	1.785	4.576	19.53	48.04	100.0
	1.789	4.440	19.65	47.81	99.81

5.2.2 单元平均值

单元平均值列于表 10 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 10 氮中氧含量的单元平均值

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5

	\bar{y}_{ij}	n_{ij}								
1	1.7460	6	4.5630	6	19.520	6	48.828	6	101.42	6
2	1.7328	6	4.4730	6	19.327	6	49.860	6	100.50	6
3	1.7708	6	4.5028	6	19.577	6	50.632	6	102.53	6
4	1.7112	6	4.4858	6	19.515	6	49.432	6	101.05	6
5	1.7487	6	4.4985	6	19.542	6	50.328	6	102.03	6
6	1.7683	6	4.4612	6	19.388	6	50.265	6	101.57	6
7	1.7723	6	4.5515	6	19.610	6	48.266	6	100.59	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.2.3 标准差 s_{ij} 的计算

标准差列于表 11 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 11 氮中氧含量的标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}
1	0.028418**	6	0.057456**	6	0.054406	6	0.40534	6	0.19408	6
2	0.0077050	6	0.0057966	6	0.035590	6	0.089666	6	0.14142	6
3	0.013029	6	0.017302	6	0.0081650	6	0.083287	6	0.12111	6
4	0.0021370	6	0.010815	6	0.036194	6	0.11374	6	0.21679	6
5	0.0059554	6	0.0084083	6	0.035449	6	0.15433	6	0.18619	6
6	0.0063140	6	0.011839	6	0.052800	6	0.19971	6	0.12945	6
7	0.019973	6	0.055845	6	0.20642**	6	0.36691	6	0.81182**	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.2.4 一致性和离群值的检查

$n=6, p=7$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.3974；1%临界值为 0.4659。

对水平 1，实验室 1 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.0015156; \text{ 检验统计量值} = 0.5329$$

对水平 2，实验室 1 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.0070807; \text{ 检验统计量值} = 0.4662$$

对水平 3，实验室 7 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.052259; \text{ 检验统计量值} = 0.8154$$

对水平 4，实验室 1 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.39053; \text{ 检验统计量值} = 0.4207$$

对水平 5，实验室 7 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.82981; \text{ 检验统计量值} = 0.7942$$

在水平 1、2 时，0.5329 和 0.4662 均是由实验室 1 给出的离群值，因此拒绝实验室 1 所有数据。在水平 3、5 时，0.8154 和 0.7942 均是由实验室 7 给出的离群值，因此拒绝实验室 7 所有数据，对剩下单元再次进行柯克伦检验。

$n=6, p=5$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.5065；1%临界值为 0.5875。

对水平 1，实验室 3 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.00030903; \text{ 检验统计量值} = 0.5493$$

对水平 2，实验室 3 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.00066080; \text{ 检验统计量值} = 0.4530$$

对水平 3，实验室 6 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.0066879; \text{ 检验统计量值} = 0.4169$$

对水平 4，实验室 6 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.091613; \text{ 检验统计量值} = 0.4353$$

对水平 5，实验室 4 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.13309; \text{ 检验统计量值} = 0.3531$$

在水平 1 时，0.5493 显然是一个歧离值，但目前没有理由拒绝，故仍参与后续继续算。

未发现离群值。

表 12 给出了柯克伦检验的具体数据。

表 12 柯克伦检验数据汇总表

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一次检验	p	7	7	7	7	7

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
	柯克伦统计量 C	0.5329	0.4662	0.8154	0.4207	0.7942
二次检验	p	5	5	5	5	5
	柯克伦统计量 C	0.5493	0.4530	0.4169	0.4353	0.3531

将格拉布斯检验用于单元平均值，表 13 给出了格拉布斯检验的具体数据。

未发现歧离值和离群值。

表 13 对单元平均值的格拉布斯检验

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一个离群观测值情形	p	5	5	5	5	5
	单个低值	1.406	1.328	1.337	1.443	1.298
	单个高值	0.977	1.067	1.000	1.135	1.247
两个离群观测值情形	p	5	5	5	5	5
	两个低值	0.2938	0.3224	0.1045	0.2219	0.4565
	两个高值	0.7064	0.6287	1.0075	1.0020	0.5587

注：一个最值， $p=5$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.715，1%临界值为 1.764；

两个最值， $p=5$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0090，1%临界值为 0.0018。

5.2.5 精密度

完成上述检验后，经过计算，重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限的数据于表 14 给出，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 14 重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限数据

水平 j	实验室 p	浓度	重复性标准差	重复性限	再现性标准差	再现性限
1	7	2	0.008	0.022	0.026	0.073
2	7	5	0.011	0.032	0.020	0.057
3	6	20	0.037	0.102	0.112	0.314
4	5	50	0.135	0.379	0.481	1.348
5	6	100	0.163	0.457	0.813	2.275

5.3 样品组 1 氮中氮数据处理

5.3.1 原始数据

原始数据列于表 15 中，以摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）表示，没有任何一个数据有特殊的标记。

表 15 原始数据：样品组 1 氮中氮的含量

实验室 <i>i</i>	水 平 <i>j</i>				
	1	2	3	4	5
1	1.617	4.213	18.96	49.63	98.71
	1.599	4.141	19.02	49.72	98.52
	1.644	4.073	19.09	50.01	98.89
	1.612	4.049	19.00	50.08	99.08
	1.613	4.019	19.00	50.09	99.83
	1.610	4.117	19.00	50.04	98.71
2	1.590	4.065	19.05	50.77	97.88
	1.618	4.051	19.12	50.63	97.83
	1.602	4.066	19.03	50.83	97.89
	1.611	4.051	18.98	50.77	97.73
	1.597	4.046	19.02	50.83	97.38
	1.606	4.053	19.00	50.84	97.64
3	1.625	4.046	19.11	51.76	99.99
	1.635	4.078	19.09	51.81	100.1
	1.628	4.075	19.09	51.76	100.2
	1.630	4.046	19.10	51.76	100.2
	1.632	4.050	19.08	51.80	100.3
	1.633	4.034	19.08	51.78	100.3
4	1.598	4.073	19.14	50.73	98.74
	1.597	4.055	19.10	50.68	98.50
	1.597	4.058	19.08	50.62	98.48
	1.594	4.053	19.07	50.57	98.40
	1.590	4.049	19.08	50.46	98.39
	1.595	4.063	19.03	50.46	98.26
5	1.608	4.107	19.25	51.36	99.60
	1.601	4.097	19.21	51.75	99.66
	1.611	4.126	19.07	51.80	99.66
	1.610	4.097	19.12	51.88	99.52
	1.599	4.123	19.12	51.80	99.45
	1.614	4.112	19.18	51.73	99.41
6	1.711	4.034	18.91	51.22	96.69
	1.694	4.023	18.66	51.27	97.21
	1.702	4.025	18.62	51.52	97.48
	1.722	4.021	18.56	51.64	97.76
	1.671	4.023	18.53	51.65	97.84
	1.665	4.020	18.48	51.42	97.98
7	1.616	4.102	19.47	49.93	98.79
	1.607	4.097	19.01	49.48	97.99
	1.589	4.119	18.64	49.22	97.67
	1.598	4.110	18.90	50.00	97.02

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
	1.590	4.139	18.91	49.94	96.91
	1.602	4.120	18.89	49.90	96.67

从表 15 中可以看出，实验室 3 的数据在水平 5 内明显大于其他单元的数据，但没有足够的理由拒绝，故暂将该单元数据作保留，参与之后的检验。

5.3.2 单元平均值

单元平均值列于表 16 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 16 氮中氮含量的单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}								
1	1.6158	6	4.1020	6	19.012	6	49.928	6	98.957	6
2	1.6040	6	4.0553	6	19.033	6	50.778	6	97.725	6
3	1.6305	6	4.0548	6	19.092	6	51.778	6	100.18	6
4	1.5952	6	4.0585	6	19.083	6	50.587	6	98.462	6
5	1.6072	6	4.1103	6	19.158	6	51.720	6	99.550	6
6	1.6942	6	4.0243	6	18.626	6	51.453	6	97.493	6
7	1.6003	6	4.1145	6	18.969	6	49.745	6	97.508	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.3.3 标准差 s_{ij} 的计算

标准差列于表 17 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 17 氮中氮含量的标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}
1	0.015065**	6	0.070151**	6	0.043089	6	0.20034	6	0.46792	6
2	0.009980	6	0.0082138	6	0.048854	6	0.079099	6	0.19419	6
3	0.0036194	6	0.017646	6	0.011690	6	0.022286	6	0.12007	6
4	0.0029269	6	0.0085264	6	0.036148	6	0.11201	6	0.16055	6
5	0.0059133	6	0.012453	6	0.066758	6	0.18385	6	0.10696	6
6	0.022391**	6	0.0050465	6	0.15168**	6	0.18315	6	0.48005	6
7	0.010328**	6	0.015057	6	0.27430**	6	0.31935*	6	0.80137**	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.3.4 一致性和离群值的检查

$n=6, p=7$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.3974; 1%临界值为 0.4659。

对水平 1, 实验室 6 的 s 最大:

$$\sum s^2=0.00099123; \text{检验统计量值} = 0.5058$$

对水平 2, 实验室 1 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.0057800; \text{检验统计量值} = 0.8514$$

对水平 3, 实验室 7 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.10839; \text{检验统计量值} = 0.6942$$

对水平 4, 实验室 7 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.22876; \text{检验统计量值} = 0.4458$$

对水平 5, 实验室 7 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 1.1809; \text{检验统计量值} = 0.5438$$

在水平 1 时, 0.5058 是离群值, 因此拒绝该单元数据。在水平 2 时, 0.8514 是离群值, 因此拒绝该单元数据。在水平 3、4 和 5 时, 0.4458 是歧离值, 0.6942 和 0.5438 是离群值, 且这些值均由实验室 7 给出, 因此拒绝实验室 7 所有的数据。对剩下单元再次进行科克伦检验。

$n=6, p=5$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.5065; 1%临界值为 0.5875。

$n=6, p=6$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.4447; 1%临界值为 0.5195。

对水平 1, 实验室 1 的 s 最大:

$$\sum s^2=0.00038320; \text{检验统计量值} = 0.5923$$

对水平 2, 实验室 3 的 s 最大:

$$\sum s^2=0.00063207; \text{检验统计量值} = 0.4926$$

对水平 3, 实验室 6 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.033150; \text{检验统计量值} = 0.6940$$

对水平 5，实验室 6 的 s 最大：

$$\sum s^2=0.53874; \text{ 检验统计量值} = 0.4278$$

在水平 1 时，0.5923 是一个离群值，因此拒绝该单元数据。在水平 3 时，0.6940 是一个离群值，因此拒绝该单元数据。对剩下单元再次进行柯克伦检验。

$n=6, p=4$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.5895；1%临界值为 0.6761。

对水平 1，实验室 2 的 s 最大：

$$\sum s^2=0.00015623; \text{ 检验统计量值} = 0.6375$$

对水平 3，实验室 5 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.010143; \text{ 检验统计量值} = 0.4394$$

在水平 1 时，0.6375 是一个歧离值，但目前没有理由拒绝，故仍参与后续继续算。

未发现有离群值。

表 18 给出了柯克伦检验的具体数据。

表 18 柯克伦检验数据汇总表

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一次检验	p	7	7	7	7	7
	柯克伦统计量 C	0.5058	0.8514	0.6942	0.4458	0.5438
二次检验	p	5	5	6	—	6
	柯克伦统计量 C	0.5923	0.4926	0.6940	—	0.4278
三次检验	p	4	—	5	—	—
	柯克伦统计量 C	0.6375	—	0.4394	—	—

将格拉布斯检验用于单元平均值，表 19 给出了格拉布斯检验的具体数据。

未发现有歧离值和离群值。

表 19 对单元平均值的格拉布斯检验

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一个离群观测值情形	p	4	5	5	6	6
	单个低值	0.931	1.171	1.121	1.517	1.184

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
	单个高值	1.412	1.600	1.448	1.006	1.393
两个离群观测值情形	p	4	5	5	6	6
	两个低值	1.9964	1.2372	0.6481	0.3910	0.5082
	两个高值	0.2861	0.4090	0.5181	0.7324	0.4164

注：一个最值， $p=4$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.481，1%临界值为 1.496；

一个最值， $p=5$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.715，1%临界值为 1.764；

一个最值， $p=6$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.887，1%临界值为 1.973；

两个最值， $p=4$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0002，1%临界值为 0.0000；

两个最值， $p=5$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0090，1%临界值为 0.0018；

两个最值， $p=6$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0349，1%临界值为 0.0116。

5.3.5 精密度

完成上述检验后，经过计算，重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限的数据于表 20 给出，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 20 重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限数据

水平 j	实验室 p	浓度	重复性标准差	重复性限	再现性标准差	再现性限
1	4	2	0.006	0.017	0.016	0.045
2	5	5	0.011	0.031	0.033	0.092
3	5	20	0.045	0.126	0.070	0.197
4	6	50	0.145	0.407	0.745	2.086
5	6	100	0.300	0.839	1.079	3.020

5.4 样品组 1 氦中甲烷数据处理

5.4.1 原始数据

原始数据列于表 21 中，以摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）表示，没有任何一个数据有特殊的标记。

表 21 原始数据：样品组 1 氦中甲烷的含量

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	2.050	4.881	20.13	50.31	100.8
	2.059	4.910	20.06	49.91	101.1
	2.050	4.927	20.01	50.60	101.3

实验室 <i>i</i>	水 平 <i>j</i>				
	1	2	3	4	5
	2.062	4.866	20.09	51.16	101.0
	2.055	4.937	20.08	50.85	100.9
	2.055	4.921	20.06	51.02	101.1
2	2.069	4.933	19.96	50.35	101.0
	2.068	4.921	19.95	50.30	100.8
	2.068	4.933	19.90	50.33	100.4
	2.070	4.924	19.89	50.36	100.5
	2.060	4.937	19.94	50.30	100.3
	2.060	4.936	19.86	50.33	100.6
3	2.072	4.942	20.11	50.51	102.1
	2.057	4.927	20.14	50.58	102.3
	2.062	4.916	20.12	50.54	102.4
	2.057	4.927	20.17	50.54	102.4
	2.060	4.918	20.14	50.57	102.4
	2.065	4.929	20.16	50.56	102.4
4	2.034	4.937	20.26	49.50	101.3
	2.035	4.920	20.23	49.49	101.1
	2.031	4.921	20.21	49.44	100.9
	2.030	4.913	20.19	49.38	100.8
	2.030	4.904	20.18	49.31	101.0
	2.033	4.929	20.15	49.33	100.8
5	2.072	4.950	20.20	50.75	101.6
	2.061	4.945	20.23	50.52	101.6
	2.062	4.971	20.22	50.52	101.6
	2.068	4.926	20.26	50.56	101.6
	2.059	4.970	20.26	50.67	101.5
	2.075	4.965	20.32	50.55	101.5
6	2.057	4.884	20.26	49.93	101.2
	2.068	4.904	20.27	50.07	101.5
	2.068	4.900	20.29	50.25	101.6
	2.061	4.904	20.24	50.38	101.5
	2.070	4.893	20.23	50.40	101.5
	2.056	4.899	20.18	50.45	101.4
7	2.055	4.907	19.89	50.64	101.0
	2.032	4.903	19.99	50.39	100.2
	2.029	4.906	20.22	50.23	100.3
	2.018	4.900	20.17	50.05	99.75
	2.027	4.897	20.05	50.91	99.59
	2.021	4.903	20.13	49.76	99.45

从表 21 中可以看出，实验室 3 的数据在水平 5 内明显大于其他单元的数据，但没有足够的理由拒绝，故暂将该单元数据作保留，参与之后的检验。

5.4.2 单元平均值

单元平均值列于表 22 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 22 氮中甲烷含量的单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}								
1	2.0552	6	4.9070	6	20.072	6	50.642	6	101.03	6
2	2.0658	6	4.9307	6	19.917	6	50.328	6	100.60	6
3	2.0622	6	4.9265	6	20.140	6	50.550	6	102.33	6
4	2.0322**	6	4.9207	6	20.203	6	49.408	6	100.98	6
5	2.0662	6	4.9545	6	20.248	6	50.595	6	101.57	6
6	2.0633	6	4.8973	6	20.245	6	50.246	6	101.42	6
7	2.0303	6	4.9027	6	20.077	6	50.330	6	100.05	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.4.3 标准差 s_{ij} 的计算

标准差列于表 23 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 23 氮中甲烷含量的标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}
1	0.0047924	6	0.027792**	6	0.039707	6	0.46953**	6	0.17512	6
2	0.0045789	6	0.0065929	6	0.039328	6	0.024833	6	0.26077	6
3	0.0057067	6	0.0092682	6	0.022804	6	0.025298	6	0.12111	6
4	0.0021370	6	0.011605	6	0.038816	6	0.080850	6	0.19408	6
5	0.0064936	6	0.017581	6	0.042151	6	0.093968	6	0.051640	6
6	0.0061210	6	0.0076855	6	0.038140	6	0.20710**	6	0.11974	6
7	0.013140**	6	0.0037238	6	0.12369**	6	0.41215	6	0.57452**	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.4.4 一致性和离群值的检查

$n=6$, $p=7$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.3974; 1%临界值为 0.4659。

对水平 1，实验室 7 的 s 最大：

$$\sum s^2=0.00033337; \text{检验统计量值} = 0.5179$$

对水平 2，实验室 1 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.0014185; \text{检验统计量值} = 0.5445$$

对水平 3，实验室 7 的 s 最大：

$$\sum s^2=0.023681; \text{检验统计量值} = 0.6461$$

对水平 4，实验室 1 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.44984; \text{检验统计量值} = 0.4901$$

对水平 5，实验室 7 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.49808; \text{检验统计量值} = 0.6627$$

所有水平的统计量均为离群值，其中水平 1、3 和 5 的统计量由实验室 7 给出，水平 2 和 4 的统计量由实验室 1 给出，因此拒绝来自实验室 1 和实验室 7 的所有数据，对剩下单元再次进行柯克伦检验。

$n=6$ ， $p=5$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.5065；1%临界值为 0.5875。

对水平 1，实验室 5 的 s 最大：

$$\sum s^2=0.00013773; \text{检验统计量值} = 0.3061$$

对水平 2，实验室 5 的 s 最大：

$$\sum s^2=0.00063220; \text{检验统计量值} = 0.4889$$

对水平 3，实验室 5 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.0068047; \text{检验统计量值} = 0.2611$$

对水平 4，实验室 6 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.059513; \text{检验统计量值} = 0.7207$$

对水平 5，实验室 2 的 s 最大：

$$\sum s^2=0.13734; \text{检验统计量值} = 0.4951$$

在水平 4 时，0.7207 是一个离群值，因此拒绝该单元数据。对剩下单元再次进行柯克伦检验。

$n=6, p=4$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.5895; 1%临界值为 0.6761。

对水平 4, 实验室 5 的 s 最大:

$$\sum s^2=0.016623; \text{检验统计量值} = 0.5312$$

未发现有离群值。

表 24 给出了柯克伦检验的具体数据。

表 24 柯克伦检验数据汇总表

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一次检验	p	7	7	7	7	7
	柯克伦统计量 C	0.5179	0.5445	0.6461	0.4901	0.6627
二次检验	p	5	5	5	5	5
	柯克伦统计量 C	0.3061	0.4889	0.2611	0.7207	0.4951
三次检验	p	—	—	—	4	—
	柯克伦统计量 C	—	—	—	0.5312	—

将格拉布斯检验用于单元平均值, 表 25 给出了格拉布斯检验的具体数据。

对水平 1, 实验室 4 的平均值最小, 单个低值检验值为 1.777, 是一个离群值, 则对于该水平不进行两个低值的格拉布斯检验。故拒绝该单元的数据。再次对该水平进行单个高值的检验, 未发现歧离值和离群值。

表 25 对单元平均值的格拉布斯检验

			水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一个离群观测值情形	一次检验	p	5	5	5	4	5
		单个低值	1.777	1.394	1.696	1.466	1.195
		单个高值	0.568	1.392	0.707	0.676	1.455
	二次检验	p	4	—	—	—	—
		单个低值	1.138	—	—	—	—
		单个高值	—	—	—	—	—
两个离群观测值情形	p	4	5	5	4	5	
	两个低值	—	0.2710	0.0166	0.0011	0.2798	
	两个高值	0.0602	0.2828	0.5957	0.4600	0.1984	

注：一个最值， $p=4$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.481，1%临界值为 1.496；

一个最值， $p=5$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.715，1%临界值为 1.764；

两个最值， $p=4$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0002，1%临界值为 0.0000；

两个最值， $p=5$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0090，1%临界值为 0.0018。

5.4.5 精密度

完成上述检验后，经过计算，重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限的数据于表 26 给出，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 26 重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限数据

水平 j	实验室 p	浓度	重复性标准差	重复性限	再现性标准差	再现性限
1	4	2	0.006	0.016	0.006	0.016
2	5	5	0.011	0.031	0.023	0.064
3	5	20	0.037	0.103	0.142	0.398
4	4	50	0.064	0.181	0.557	1.559
5	5	100	0.166	0.464	0.671	1.880

5.5 样品组 2 氦中氢数据处理

5.5.1 原始数据

原始数据列于表 27 中，以摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）表示，没有任何一个数据有特殊的标记。

表 27 原始数据：样品组 1 氦中氢的含量

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	2.012	5.019	20.63	50.90	98.77
	2.042	5.003	20.56	51.22	100.0
	1.957	4.978	20.59	51.53	99.12
	2.065	4.948	20.50	51.87	100.4
	1.997	4.969	20.43	51.64	100.4
	2.046	4.990	20.52	51.38	100.4
2	2.019	5.002	20.78	50.21	101.7
	2.006	5.006	20.69	50.18	101.4
	2.020	5.002	20.72	50.19	101.0
	2.016	4.961	20.69	50.45	100.7
	2.021	4.967	20.67	50.16	100.8
	2.017	4.981	20.69	50.17	100.6
3	1.999	4.996	20.60	49.93	99.93

实验室 <i>i</i>	水平 <i>j</i>				
	1	2	3	4	5
	1.995	5.008	20.55	49.98	100.1
	2.015	4.994	20.42	50.01	100.1
	1.998	4.983	20.52	49.99	100.2
	2.000	4.989	20.52	49.92	100.2
	2.020	4.992	20.51	50.04	100.1
4	2.044	5.027	20.52	51.47	99.90
	2.044	5.026	20.51	51.31	99.74
	2.034	5.019	20.52	51.11	99.89
	2.037	5.019	20.49	51.10	99.56
	2.040	5.018	20.49	51.06	99.52
	2.033	5.029	20.45	51.06	99.55
5	2.033	4.953	20.34	50.00	96.51
	2.009	4.963	20.36	50.09	96.56
	1.992	4.961	20.39	49.98	96.52
	1.998	4.939	20.56	50.22	96.48
	1.996	4.959	20.37	50.11	95.84
	2.001	5.003	20.33	49.99	96.42
6	2.028	5.028	20.19	49.97	100.6
	2.023	5.038	20.45	49.89	101.0
	2.027	5.050	20.48	50.39	101.1
	2.025	5.028	20.49	50.34	101.3
	2.009	5.018	20.50	50.50	101.4
	1.992	5.024	20.36	50.51	101.4
7	2.025	4.985	20.31	50.26	99.94
	2.020	4.936	20.27	50.12	99.96
	2.015	4.909	20.28	49.98	100.3
	2.029	4.891	20.17	49.89	100.6
	2.025	4.885	20.19	49.81	100.3
	2.023	4.884	20.11	49.68	100.0

从表 27 中可以看出，实验室 5 的数据在水平 5 内明显小于其他单元的数据，理应剔除，但格拉布斯检验能够剔除不合理的平均值，为保守起见，故暂将该单元数据作保留，参与之后的检验。

5.5.2 单元平均值

单元平均值列于表 28 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 28 氮中氢含量的单元平均值

实验室 <i>i</i>	水平 <i>j</i>
--------------	-------------

	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}								
1	2.0198	6	4.9845	6	20.538	6	51.423	6	99.833	6
2	2.0165	6	4.9865	6	20.707	6	50.227	6	101.03	6
3	2.0045	6	4.9937	6	20.520	6	49.978	6	100.11	6
4	2.0387	6	5.0230	6	20.497	6	51.185	6	99.693	6
5	2.0048	6	4.9630	6	20.392	6	50.065	6	96.388*	6
6	2.0173	6	5.0310	6	20.412	6	50.267	6	101.12	6
7	2.0228	6	4.9150	6	20.221	6	49.956	6	100.19	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.5.3 标准差 s_{ij} 的计算

标准差列于表 29 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 29 氮中氢含量的标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}
1	0.039362**	6	0.025209	6	0.070828	6	0.33910	6	0.71152**	6
2	0.0054681	6	0.019604	6	0.039328	6	0.11075	6	0.43205	6
3	0.010330	6	0.0083586	6	0.058992	6	0.046224	6	0.098742	6
4	0.0048028*	6	0.0048580	6	0.026583	6	0.16790	6	0.17432	6
5	0.014932	6	0.021429	6	0.085186	6	0.093541	6	0.27265	6
6	0.014208	6	0.011367	6	0.12249	6	0.27007	6	0.31582	6
7	0.0050589	6	0.039561**	6	0.076872	6	0.20931	6	0.26849	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.5.4 一致性和离群值的检查

$n=6, p=7$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.3974；1%临界值为 0.4659。

对水平 1，实验室 1 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.0021595; \text{检验统计量值} = 0.7175$$

对水平 2，实验室 7 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.0032667; \text{检验统计量值} = 0.4791$$

对水平 3，实验室 6 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.038920; \text{ 检验统计量值} = 0.3855$$

对水平 4，实验室 1 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.28308; \text{ 检验统计量值} = 0.4062$$

对水平 5，实验室 1 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.97924; \text{ 检验统计量值} = 0.5170$$

在水平 1、2 和 5 时，0.7175、0.4791 和 0.5170 显然是离群值，且其中水平 1 和 5 的离群值均由实验室 1 给出，故拒绝实验室 7 在水平 2 单元的数据，拒绝来自实验室 1 的所有数据。在水平 4 时，0.4062 是一个歧离值，但暂时没有足够的理由拒绝该单元数据，故仍然参与后续计算，再次进行柯克伦检验。

$n=6, p=5$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.5065；1%临界值为 0.5875；

$n=6, p=6$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.4447；1%临界值为 0.5195。

对水平 1，实验室 5 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.00061009; \text{ 检验统计量值} = 0.3655$$

对水平 2，实验室 5 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.0010662; \text{ 检验统计量值} = 0.4307$$

对水平 5，实验室 2 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.47297; \text{ 检验统计量值} = 0.3947$$

未发现有歧离值和离群值。

表 30 给出了柯克伦检验的具体数据。

表 30 柯克伦检验数据汇总表

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一次检验	p	7	7	7	7	7
	柯克伦统计量 C	0.7175	0.4791	0.3855	0.4062	0.5170
二次检验	p	6	5	—	—	6
	柯克伦统计量 C	0.3655	0.4307	—	—	0.3947

将格拉布斯检验用于单元平均值，表 31 给出了格拉布斯检验的具体数据。

对水平 4，实验室 4 的平均值最大，单个低值检验值为 1.962，是一个歧离值，但暂时没有足够的理由拒绝该单元数据，故仍然参与后续计算。对水平 5，实验室 5 的平均值最大，单个高值检验值为 1.934，是一个歧离值，但在原始数据的观测中我们已经发现该单元的数据普遍比其他单元小，这也为我们对水平 5 实验室 5 原始数据的怀疑提供了有效的数据支撑，因此拒绝该单元的数据，则对于该水平不进行两个低值的格拉布斯检验。再次对该水平进行单个低值的检验，未发现歧离值和离群值。

表 31 对单元平均值的格拉布斯检验

			水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一个离群观测值情形	一次检验	p	6	5	6	6	6
		单个低值	1.019	1.313	1.472	0.701	1.934
		单个高值	1.671	1.138	1.542	1.962	0.785
	二次检验	p	—	—	—	—	5
		单个低值	—	—	—	—	1.184
		单个高值	—	—	—	—	—
两个离群观测值情形		p	6	5	6	6	5
		两个低值	0.3930	0.2509	0.3558	0.7245	—
		两个高值	0.1865	0.1671	0.3090	0.0425	0.0923

注：一个最值， $p=6$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.887，1%临界值为 1.973；

一个最值， $p=5$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.715，1%临界值为 1.764；

两个最值， $p=6$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0349，1%临界值为 0.0116；

两个最值， $p=5$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0090，1%临界值为 0.0018。

5.5.5 精密度

完成上述检验后，经过计算，重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限的数据于表 32 给出，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 32 重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限数据

水平 j	实验室 p	浓度	重复性标准差	重复性限	再现性标准差	再现性限
1	6	2	0.010	0.028	0.016	0.044
2	5	5	0.015	0.041	0.031	0.086
3	6	20	0.075	0.210	0.175	0.491

4	6	50	0.167	0.469	0.486	1.361
5	5	100	0.282	0.791	0.674	1.886

5.6 样品组 2 氮中氧数据处理

5.6.1 原始数据

原始数据列于表 33 中，以摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）表示，没有任何一个数据有特殊的标记。

表 33 原始数据：样品组 2 氮中氧的含量

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.772	4.475	18.95	49.72	99.67
	1.760	4.497	19.00	50.10	99.63
	1.734	4.489	18.89	50.14	100.0
	1.696	4.482	19.03	50.80	100.0
	1.685	4.482	18.95	50.35	99.77
	1.717	4.464	18.91	49.97	100.1
2	1.832	4.562	19.23	49.18	101.1
	1.850	4.618	19.12	49.22	101.0
	1.865	4.566	19.17	49.20	100.7
	1.796	4.566	19.14	49.23	100.6
	1.832	4.564	19.09	49.00	100.8
	1.821	4.552	19.08	49.03	100.4
3	1.702	4.546	18.82	48.38	100.1
	1.713	4.551	18.88	48.35	100.3
	1.693	4.526	18.92	48.38	100.2
	1.701	4.568	18.93	48.36	100.4
	1.715	4.542	18.89	48.45	100.4
	1.692	4.513	18.94	48.43	100.4
4	1.764	4.579	19.02	49.93	100.2
	1.758	4.568	18.99	49.76	100.1
	1.756	4.563	19.00	49.56	100.2
	1.753	4.558	18.96	49.58	99.94
	1.753	4.560	18.94	49.53	100.0
	1.749	4.571	18.96	49.57	99.98
5	1.729	4.541	18.80	48.60	99.35
	1.724	4.542	18.92	48.67	100.0
	1.720	4.570	18.94	48.68	99.25
	1.711	4.539	19.10	48.79	99.10
	1.709	4.531	18.90	48.74	98.66
	1.753	4.548	18.90	48.63	98.96
6	1.743	4.593	19.00	48.22	100.4

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
	1.777	4.579	19.17	48.52	101.0
	1.758	4.596	19.16	48.84	101.2
	1.763	4.584	19.10	48.95	101.5
	1.688	4.580	19.05	49.04	101.6
	1.651	4.569	18.99	48.92	101.5
7	1.629	4.481	18.89	50.06	99.86
	1.727	4.601	18.97	50.18	99.50
	1.753	4.724	18.97	50.31	100.9
	1.766	4.750	19.11	50.39	100.3
	1.764	4.754	19.00	50.30	99.91
	1.742	4.775	18.94	50.05	99.84

5.6.2 单元平均值

单元平均值列于表 34 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 34 氮中氧含量的单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}								
1	1.7273	6	4.4815	6	18.955	6	50.180	6	99.862	6
2	1.8327	6	4.5713	6	19.138	6	49.143	6	100.77	6
3	1.7027	6	4.5410	6	18.897	6	48.392	6	100.30	6
4	1.7555	6	4.5665	6	18.978	6	49.655	6	100.07	6
5	1.7243	6	4.5452	6	18.927	6	48.685	6	99.220	6
6	1.7300	6	4.5835	6	19.079	6	48.748	6	101.20	6
7	1.7300	6	4.6808	6	18.977	6	50.215	6	100.05	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.6.3 标准差 s_{ij} 的计算

标准差列于表 35 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 35 氮中氧含量的标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	s_{ij}	n_{ij}								
1	0.034604	6	0.011362	6	0.052820	6	0.36797*	6	0.19692	6

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}
2	0.023780	6	0.023449	6	0.055648	6	0.10132	6	0.25820	6
3	0.0096885	6	0.019308	6	0.044121	6	0.039707	6	0.12649	6
4	0.0051672	6	0.0078166	6	0.029944	6	0.157575	6	0.11367	6
5	0.015971	6	0.013348	6	0.097707	6	0.070071	6	0.45206	6
6	0.049510	6	0.0098944	6	0.077358	6	0.31666	6	0.45670	6
7	0.051655	6	0.11598**	6	0.073838	6	0.14155	6	0.47882	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.6.4 一致性和离群值的检查

$n=6, p=7$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.3974; 1%临界值为 0.4659。

对水平 1, 实验室 7 的 s 最大:

$$\sum s^2=0.0072580; \text{检验统计量值} = 0.3676$$

对水平 2, 实验室 7 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.014841; \text{检验统计量值} = 0.9064$$

对水平 3, 实验室 5 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.029713; \text{检验统计量值} = 0.3213$$

对水平 4, 实验室 1 的 s 最大:

$$\sum s^2=0.29730; \text{检验统计量值} = 0.4554$$

对水平 5, 实验室 7 的 s 最大:

$$\sum s^2=0.77656; \text{检验统计量值} = 0.2952$$

在水平 2 时, 0.9064 显然是一个离群值, 因此拒绝该单元数据, 对剩下单元再次进行科克伦检验。

在水平 4 时, 0.4554 是一个歧离值, 但暂时没有足够的理由拒绝该单元数据, 故仍然参与后续计算。

$n=6, p=6$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.4447; 1%临界值为 0.5195。

对水平 2, 实验室 2 的 s 最大:

$$\sum s^2=0.0013889; \text{检验统计量值} = 0.3959$$

未发现离群值。

表 36 给出了柯克伦检验的具体数据。

表 36 柯克伦检验数据汇总表

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一次检验	p	7	7	7	7	7
	柯克伦统计量 C	0.3676	0.9064	0.3213	0.4554	0.2952
二次检验	p	—	6	—	—	—
	柯克伦统计量 C	—	0.3959	—	—	—

将格拉布斯检验用于单元平均值，表 37 给出了格拉布斯检验的具体数据。

对水平 1，实验室 2 的平均值最大，单个高值检验值为 2.113，是一个歧离值，但暂时没有足够的理由拒绝该单元数据，故仍然参与后续计算。未发现离群值。

表 37 对单元平均值的格拉布斯检验

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一个离群观测值情形	p	7	6	7	7	7
	单个低值	0.958	1.831	1.124	1.214	1.550
	单个高值	2.113	0.971	1.696	1.256	1.554
两个离群观测值情形	p	7	6	7	7	7
	两个低值	0.7483	0.1158	0.5693	0.5053	0.4036
	两个高值	0.0494	0.6015	0.1115	0.2917	0.2758

注：一个最值， $p=7$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 2.020，1%临界值为 2.139；

一个最值， $p=6$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.887，1%临界值为 1.973；

两个最值， $p=7$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0708，1%临界值为 0.0308；

两个最值， $p=6$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0349，1%临界值为 0.0116。

5.6.5 精密度

完成上述检验后，经过计算，重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限的数据于表 38 给出，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 38 重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限数据

水平 j	实验室 p	浓度	重复性标准差	重复性限	再现性标准差	再现性限
1	7	2	0.032	0.090	0.052	0.144
2	6	5	0.015	0.043	0.039	0.109
3	7	20	0.065	0.182	0.104	0.292
4	7	50	0.206	0.577	0.762	2.133
5	7	100	0.333	0.933	0.708	1.982

5.7 样品组 2 氮中氮数据处理

5.7.1 原始数据

原始数据列于表 39 中，以摩尔分数 (10^{-6}mol/mol) 表示，没有任何一个数据有特殊的标记。

表 39 原始数据：样品组 2 氮中氮的含量

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	1.649	4.046	18.82	51.07	97.36
	1.626	4.196	18.83	51.44	96.87
	1.624	4.126	18.71	51.35	97.05
	1.532	4.047	18.84	51.82	96.81
	1.514	4.055	18.75	51.56	96.93
	1.563	4.057	18.67	51.39	97.17
2	1.588	4.132	18.85	50.77	98.44
	1.592	4.142	18.73	50.66	98.07
	1.597	4.141	18.77	50.54	97.96
	1.603	4.139	18.76	50.61	97.98
	1.601	4.138	18.75	50.50	98.06
	1.593	4.119	18.61	50.43	98.02
3	1.564	4.131	18.72	49.63	97.43
	1.577	4.141	18.63	49.56	97.38
	1.573	4.145	18.67	49.57	97.41
	1.576	4.132	18.72	49.63	97.42
	1.562	4.140	18.70	49.62	97.46
	1.572	4.125	18.70	49.62	97.50
4	1.611	4.150	18.81	51.15	97.42
	1.606	4.148	18.72	50.99	97.18
	1.603	4.135	18.74	50.92	97.22
	1.602	4.138	18.71	50.80	96.99
	1.597	4.133	18.69	50.73	97.12
	1.596	4.144	18.68	50.79	97.01
5	1.617	4.080	18.80	49.32	96.29
	1.590	4.075	18.55	49.75	96.33
	1.583	4.105	18.61	49.71	96.48

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
	1.592	4.062	18.73	49.62	96.38
	1.582	4.068	18.52	49.88	95.98
	1.598	4.087	18.53	49.66	96.27
6	1.626	4.173	19.82	49.39	97.78
	1.575	4.172	19.45	49.64	98.05
	1.547	4.170	19.16	50.03	98.25
	1.532	4.177	18.92	50.18	98.56
	1.531	4.159	18.83	50.25	98.69
	1.512	4.150	18.77	50.01	98.60
7	1.681	4.088	18.65	51.88	97.03
	1.585	4.076	18.64	51.44	96.21
	1.537	4.113	18.59	51.23	97.67
	1.558	4.056	18.59	51.14	96.86
	1.555	4.067	18.54	51.11	96.06
	1.551	4.081	18.21	51.00	95.23

5.7.2 单元平均值

单元平均值列于表 40 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 40 氮中氮含量的单元平均值

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}								
1	1.5847	6	4.0878	6	18.770	6	51.438	6	97.032	6
2	1.5957	6	4.1352	6	18.745	6	50.585	6	98.088	6
3	1.5707	6	4.1357	6	18.690	6	49.605	6	97.433	6
4	1.6025	6	4.1413	6	18.725	6	50.897	6	97.157	6
5	1.5937	6	4.0795	6	18.623	6	49.657	6	96.288	6
6	1.5538	6	4.1668	6	19.157	6	49.917	6	98.321	6
7	1.5777	6	4.0802	6	18.537	6	51.298	6	96.509	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.7.3 标准差 s_{ij} 的计算

标准差列于表 41 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 41 氮中氮含量的标准差

实验室 i	水平 j
---------	--------

	1		2		3		4		5	
	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}
1	0.055913*	6	0.060996**	6	0.070711	6	0.24750	6	0.20634	6
2	0.0057155	6	0.0086583	6	0.077910	6	0.12145	6	0.17759	6
3	0.0062503	6	0.0075277	6	0.034641	6	0.031464	6	0.041793	6
4	0.0056125	6	0.0070333	6	0.046797	6	0.15616	6	0.15782	6
5	0.012879	6	0.015268	6	0.11622	6	0.18769	6	0.16869	6
6	0.041112	6	0.010226	6	0.40728**	6	0.33375	6	0.35741	6
7	0.052863	6	0.019690	6	0.16325	6	0.32097	6	0.85489**	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.7.4 一致性和离群值的检查

$n=6, p=7$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.3974; 1%临界值为 0.4659。

对水平 1, 实验室 1 的 s 最大:

$$\sum s^2=0.0078801; \text{检验统计量值} = 0.3967$$

对水平 2, 实验室 1 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.0046270; \text{检验统计量值} = 0.8041$$

对水平 3, 实验室 6 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 0.22050; \text{检验统计量值} = 0.7523$$

对水平 4, 实验室 6 的 s 最大:

$$\sum s^2=0.35102; \text{检验统计量值} = 0.3173$$

对水平 5, 实验室 7 的 s 最大:

$$\sum s^2=0.98781; \text{检验统计量值} = 0.7399$$

在水平 1 时, 0.3967 是一个歧离值, 但暂时没有足够的理由拒绝该单元数据, 故仍然参与后续计算。

在水平 2 时, 0.8041 是离群值, 因此拒绝该单元数据。在水平 3 时, 0.7523 是离群值, 因此拒绝该单元数据。在水平 5 时, 0.7399 是离群值, 因此拒绝该单元数据。对剩下单元再次进行科克伦检验。

$n=6, p=6$, 柯克伦检验 5%临界值为 0.4447; 1%临界值为 0.5195。

对水平 2, 实验室 7 的 s 最大:

$$\sum s^2=0.00090648; \text{检验统计量值} = 0.4277$$

对水平 3，实验室 7 的 s 最大：

$$\sum s^2=0.054619; \text{检验统计量值} = 0.4880$$

对水平 5，实验室 6 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.25697; \text{检验统计量值} = 0.4971$$

在水平 3 和 5 时，0.4880 和 0.4971 均是歧离值，但暂时没有足够的理由拒绝该单元数据，故仍然参与后续计算。

未发现离群值。

表 42 给出了柯克伦检验的具体数据。

表 42 柯克伦检验数据汇总表

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一次检验	p	7	7	7	7	7
	柯克伦统计量 C	0.3967	0.8041	0.7523	0.3173	0.7399
二次检验	p	—	6	6	—	6
	柯克伦统计量 C	—	0.4277	0.4880	—	0.4971

将格拉布斯检验用于单元平均值，表 43 给出了格拉布斯检验的具体数据。

未发现歧离值和离群值。

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一个离群观测值情形	p	7	6	6	7	6
	单个低值	1.720	1.229	1.657	1.147	1.480
	单个高值	1.182	1.232	1.012	1.242	1.259
两个离群观测值情形	p	7	6	6	7	6
	两个低值	0.2235	0.1070	0.0902	0.4209	0.3243
	两个高值	0.5394	0.4910	0.5389	0.3792	0.2608

表 43 对单元平均值的格拉布斯检验

注：一个最值， $p=7$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 2.020，1%临界值为 2.139；

一个最值, $p=6$, 格拉布斯检验 5%临界值为 1.887, 1%临界值为 1.973;

两个最值, $p=7$, 格拉布斯检验 5%临界值为 0.0708, 1%临界值为 0.0308;

两个最值, $p=6$, 格拉布斯检验 5%临界值为 0.0349, 1%临界值为 0.0116。

5.7.5 精密度

完成上述检验后, 经过计算, 重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限的数据于表 44 给出, 单位为摩尔分数 (10^{-6}mol/mol)。

表 44 重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限数据

水平 j	实验室 p	浓度	重复性标准差	重复性限	再现性标准差	再现性限
1	7	2	0.034	0.094	0.035	0.098
2	6	5	0.012	0.034	0.037	0.104
3	6	20	0.095	0.267	0.123	0.345
4	7	50	0.224	0.627	0.794	2.223
5	6	100	0.207	0.579	0.766	2.144

5.8 样品组 2 氮中甲烷数据处理

5.8.1 原始数据

原始数据列于表 45 中, 以摩尔分数 (10^{-6}mol/mol) 表示, 没有任何一个数据有特殊的标记。

表 45 原始数据: 样品组 2 氮中甲烷的含量

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	2.065	4.973	20.04	51.23	98.67
	2.059	4.895	20.14	51.02	98.77
	2.052	4.890	20.08	51.21	98.86
	2.022	4.907	20.11	51.35	98.88
	2.035	4.868	20.08	51.12	98.53
	2.022	4.866	19.97	51.23	99.12
2	2.037	4.879	20.32	49.78	100.2
	2.028	4.882	20.26	49.86	100.3
	2.036	4.881	20.30	49.80	99.84
	2.032	4.878	20.29	49.79	99.57
	2.032	4.867	20.28	49.85	99.63
	2.028	4.873	20.30	49.76	99.67
3	2.043	4.877	20.08	49.66	99.46
	2.041	4.879	20.14	49.51	99.62
	2.032	4.880	20.02	49.57	99.67

实验室 <i>i</i>	水平 <i>j</i>				
	1	2	3	4	5
	2.032	4.868	20.05	49.53	99.73
	2.036	4.893	20.06	49.61	99.77
	2.031	4.885	20.08	49.64	99.80
4	2.068	4.898	20.03	51.09	99.35
	2.065	4.896	20.04	50.94	99.33
	2.058	4.889	20.05	50.87	99.33
	2.057	4.883	20.02	50.81	99.17
	2.057	4.886	20.02	50.74	99.34
	2.057	4.891	20.00	50.76	99.25
5	2.047	4.866	20.04	49.44	99.27
	2.042	4.837	20.04	49.51	99.35
	2.009	4.869	19.93	49.51	98.92
	2.029	4.847	20.00	49.63	99.00
	2.026	4.850	19.87	49.74	98.49
	2.039	4.849	19.90	49.44	98.60
6	2.048	4.900	19.75	49.43	99.55
	2.059	4.916	19.99	49.73	100.0
	2.055	4.923	20.02	49.88	100.3
	2.057	4.912	20.03	50.02	100.7
	2.041	4.906	20.02	50.13	100.7
	2.017	4.902	20.00	50.14	100.7
7	2.066	4.900	20.01	49.70	99.48
	2.043	4.905	20.00	49.50	99.83
	2.035	4.903	19.97	49.64	99.65
	2.020	4.906	19.97	49.54	99.87
	2.015	4.892	19.95	49.60	99.84
	2.011	4.911	19.86	49.83	99.96

5.8.2 单元平均值

单元平均值列于表 46 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 46 氮中甲烷含量的单元平均值

实验室 <i>i</i>	水平 <i>j</i>									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}								
1	2.0425	6	4.8998	6	20.070	6	51.193	6	98.805	6
2	2.0322	6	4.8767	6	20.292	6	49.807	6	99.868	6
3	2.0358	6	4.8803	6	20.072	6	49.587	6	99.675	6

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}								
4	2.0603	6	4.8905	6	20.027	6	50.868	6	99.295	6
5	2.0320	6	4.8530	6	19.963	6	49.545	6	98.938	6
6	2.0462	6	4.9098	6	19.966	6	49.888	6	100.32	6
7	2.0314	6	4.9029	6	19.962	6	49.634	6	99.770	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.8.3 标准差 s_{ij} 的计算

标准差列于表 47 中，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 47 氮中甲烷含量的标准差

实验室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}
1	0.018791	6	0.039199	6	0.059330	6	0.11219	6	0.20147	6
2	0.0038166	6	0.0056804	6	0.020412	6	0.039833	6	0.31057	6
3	0.0051153	6	0.0083347	6	0.040208	6	0.060222	6	0.12406	6
4	0.0048854	6	0.0057533	6	0.017512	6	0.13106	6	0.070922	6
5	0.013770	6	0.012182	6	0.073394	6	0.11811	6	0.34615	6
6	0.015753	6	0.0088185	6	0.10624	6	0.27334	6	0.46968	6
7	0.020882	6	0.0064393	6	0.055013	6	0.11726	6	0.17500	6

注：* 看作歧离值，**看作统计离群值

5.8.4 一致性和离群值的检查

$n=6, p=7$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.3974；1%临界值为 0.4659。

对水平 1，实验室 7 的 s 最大：

$$\sum s^2=0.0012915; \text{检验统计量值} = 0.3376$$

对水平 2，实验室 1 的 s 最大：

$$\sum s^2= 0.0019390; \text{检验统计量值} = 0.7924$$

对水平 3，实验室 6 的 s 最大：

$$\sum s^2=0.025561; \text{检验统计量值} =0.4416$$

对水平 4，实验室 6 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.13739; \text{ 检验统计量值} = 0.5438$$

对水平 5，实验室 6 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.52850; \text{ 检验统计量值} = 0.4174$$

在水平 2 和 4 时，0.7924 和 0.5438 显然时离群值，故拒绝该单元数据，对剩下单元再次进行柯克伦检验。在水平 3 和 5 时，0.4416 和 0.4174 是歧离值，但暂时没有足够的理由拒绝该单元数据，故仍然参与后续计算。

$n=6, p=5$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.5065；1%临界值为 0.5875。

对水平 2，实验室 5 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.00040246; \text{ 检验统计量值} = 0.3687$$

对水平 4，实验室 4 的 s 最大：

$$\sum s^2 = 0.062676; \text{ 检验统计量值} = 0.2741$$

未发现歧离值和离群值。

表 48 给出了柯克伦检验的具体数据。

表 48 柯克伦检验数据汇总表

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一次检验	p	7	7	7	7	7
	柯克伦统计量 C	0.3376	0.7924	0.4416	0.5438	0.4174
二次检验	p	—	6	—	6	—
	柯克伦统计量 C	—	0.3687	—	0.2741	—

将格拉布斯检验用于单元平均值，表 49 给出了格拉布斯检验的具体数据。

对水平 3，实验室 2 的平均值最大，单个高值检验值为 2.064，是一个歧离值，但暂时没有足够的理由拒绝该单元数据，故仍然参与后续计算。

表 49 对单元平均值的格拉布斯检验

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
一个离群观测值情形	p	7	6	7	6	7

		水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5
	单个低值	0.817	1.595	0.752	0.769	1.335
	单个高值	1.913	1.191	2.064	1.491	1.470
两个离群观测值情形	p	7	6	7	6	7
	两个低值	0.7098	0.2473	0.7395	0.6710	0.3107
	两个高值	0.1285	0.3630	0.1161	0.0149	0.4235

注：一个最值， $p=7$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 2.020，1%临界值为 2.139；

一个最值， $p=6$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 1.887，1%临界值为 1.973；

两个最值， $p=7$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0708，1%临界值为 0.0308；

两个最值， $p=6$ ，格拉布斯检验 5%临界值为 0.0349，1%临界值为 0.0116。

5.8.5 精密度

完成上述检验后，经过计算，重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限的数据于表 50 给出，单位为摩尔分数（ 10^{-6}mol/mol ）。

表 50 重复性标准差、重复性限、再现性标准差和再现性限数据

水平 j	实验室 p	浓度	重复性标准差	重复性限	再现性标准差	再现性限
1	7	2	0.014	0.038	0.016	0.046
2	6	5	0.008	0.023	0.022	0.061
3	7	20	0.060	0.169	0.129	0.362
4	6	50	0.102	0.286	0.735	2.059
5	7	100	0.275	0.769	0.594	1.664