



中华人民共和国国家标准

GB/T 29164—2012

煤炭成分分析和物理特性 测量标准物质应用导则

Guide for utilization of certified reference materials for
composition analysis and physical property measurements of coal

2012-12-31 发布

2013-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会(SAC/TC 42)归口。

本标准起草单位:煤炭科学研究总院煤炭分析实验室。

本标准主要起草人:杨华玉、张克芮、孙刚、李英华。

引 言

近年来,煤炭成分分析和物理特性测量标准物质已广泛应用于煤炭实验室中,对保证煤炭试验结果的准确性和可比性起到了很好的作用。但由于一些用户不能正确使用煤炭标准物质,致使“标准值”在某种程度上被“歪曲”使用,影响了测量结果的准确性。另外,除了标定仪器和监控试验过程外,煤炭标准物质在其他方面,如试验方法研究和试验方法确认等方面的应用还不为一些用户所知。为规范煤炭标准物质的正确使用,保证各实验室提供的煤炭检验结果准确可靠,确保在煤炭检验领域建立一条可靠的量值溯源链,并扩展煤炭标准物质的应用范围,特制定本标准。

本标准给出了该类标准物质在各种应用中的试验程序、数据处理和统计判断分析等基本方法和通用原则,使用者可根据特定的标准物质使用目的和要求,制定更具体、适用的试验程序和建立对统计结果的判断准则。

煤炭成分分析和物理特性 测量标准物质应用导则

1 范围

本标准给出了煤炭成分分析和物理特性测量标准物质在仪器标定或校准、仪器设备性能评价、试验方法研究和确认、测试质量监控等方面的应用程序和数据分析指南。

本标准适用于煤炭成分分析和物理特性测量标准物质的各种应用。

注：煤炭成分分析和物理特性测量标准物质包括煤和煤灰标准物质，以下简称煤炭标准物质。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 212 煤的工业分析方法

GB/T 18510—2001 煤和焦炭试验可替代方法确认准则

MT/T 1013—2006 煤炭检验中测量不确定度评定指南

3 煤炭标准物质特性量值的类别特点及其应用范围

3.1 可溯源到 SI 单位、具有长期稳定性的量值

用经典的、可靠的方法定值，量值可溯源到 SI(国际单位制)单位，其标准值基本不受煤氧化变质的影响而保持长期稳定性，通常为煤炭标准物质的成分量，如煤中全硫和氮，煤中砷、磷、氯、氟，煤灰中的硅、铝、铁、钙、镁、钛、钾、钠、硫、磷等。

标准物质的这类特性量值可用于仪器的标定或校准，仪器设备性能评价、试验方法研究和确认以及测试质量监控等。

3.2 可溯源到 SI 单位、具有一定稳定性的量值

定值准确可靠，量值可溯源到 SI 单位，其标准值易受煤氧化变质的影响而发生变化，通常仅有 1 年或稍长的稳定性，如煤的发热量和碳的含量。它们一般随煤样的氧化变质逐渐降低，但一年内的变化率不会超过标准值的不确定度。

标准物质的这类特性量值可用于仪器设备性能评价、试验方法研究和确认以及测试质量监控等。

3.3 可溯源到试验方法标准、具有一定稳定性的量值

定值准确可靠，量值溯源到公认的国际或国家标准试验方法，通常称为条件值，具有(1~2)年的稳定性(如煤的挥发分，焦化指标等)或长期的稳定性(如灰分等)。

标准物质的这类特性量值可用于仪器设备性能评价、试验方法研究和确认以及测试质量监控等。

3.4 可溯源到国际或国家标准物质、具有一定稳定性的量值

定值准确可靠，量值可溯源到公认的国际或国家标准物质(根据国际或国家标准方法定值)，如煤的

哈氏可磨性,其标准值具有 3 年以上的稳定性。

标准物质的这类特性值主要用于仪器设备的标定或校准。如成套哈氏可磨性标准物质用于标定哈氏可磨性测定仪,制作工作曲线。

4 煤炭标准物质的使用

4.1 严格按照标准物质证书给出的要求使用标准物质。为此,使用前应认真阅读标准物质证书,充分了解标准值及其不确定度的确切含义,充分了解标准物质的定值、均匀性检验、稳定性和有效期等相关信息。

4.2 称取标准物质前应充分混匀样品,防止样品的粒度离析对测量结果的影响。

4.3 标准物质应始终置于密闭的容器中,保存在阴凉干燥处。称完样品后应立即盖紧容器盖,避免标准物质氧化和水分的显著变化。

5 煤炭标准物质在仪器标定或校准中的应用

5.1 概述

用于仪器标定或校准的煤炭标准物质有两种类型,一种为 3.1 中描述的其特性量值可溯源到 SI 单位且长期稳定的标准物质;另一种为 3.4 中所描述的其特性量值可溯源到国际标准物质的专用标准物质。应保证所用的标准物质均为有证标准物质。

5.2 利用可溯源到 SI 单位的、量值长期稳定的标准物质标定或校准仪器

5.2.1 单点标定法

5.2.1.1 选择与被测煤样(或煤灰样)的基体和特性量值相近的标准物质。

5.2.1.2 对选定的标准物质用欲标定或校准的仪器进行 4 次重复测定,如果 4 次测定结果的极差不超过 1.3 r (r 为相关国家标准规定的重复性限),则以平均值为标准物质的测量值,否则,应查找原因并予纠正,重新进行标定。

5.2.1.3 按式(1)计算仪器校准系数 f :

$$f = \frac{C_{\text{CRM}}}{C_{\text{t}}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

C_{CRM} ——标准物质证书中给出的特性量值的标准值;

C_{t} ——标准物质特性量值的仪器测量值(或响应信号)。

5.2.1.4 实际测定中,以仪器测量值(或响应信号)乘以校正系数 f ,即可得待测特性量值。

5.2.2 多点标定法

5.2.2.1 选择特性量值基本涵盖被测煤样(或煤灰样)预期量值范围的若干个标准物质。呈线性关系的特性量值,至少选取高、中、低 3 个水平的标准物质;呈非线性关系的特性量值,至少取 5 个水平的标准物质。

5.2.2.2 对每一个标准物质进行 4 次重复测定,如果 4 次测定结果的极差不超过 1.3 r ,则以平均值为标准物质的测量值,否则,应查找原因并予纠正,重新进行测定。

5.2.2.3 以测量值(或仪器响应值)为自变量 X ,以标准值为因变量 Y ,用一元线性回归法建立测量值(或仪器响应值)与标准值的相关关系,见式(2):

$$Y = a + bX \quad \dots\dots\dots (2)$$

呈非线性关系的进行非线性拟合,建立校准曲线。

5.2.2.4 实际测定中,仪器的测量值(或响应值)通过拟合方程式或校准曲线转化为待测特性量值。

5.2.2.5 由仪器校准曲线传递给测量值的不确定度可按 MT/T 1013—2006 中 5.3.1.3 方法评定。

5.2.3 测量值与标准值的基准换算

计算校正系数和建立校准曲线所依据的标准物质的测量值与标准值应为同一基准,若不为同一基准(通常煤标准物质特性量值的标准值以干燥基表示,实际测量值为空气干燥基),应在标准物质测定的同时,另称取 2 份样品,按 GB/T 212 规定的方法测定其空气干燥基水分(M_{ad}),根据水分值将测量值和标准值换算成同一基准后再计算校正系数或建立校准曲线。

5.2.4 标定的有效性检查

选择合适基体和含量的标准物质(非仪器标定所用)1 个~3 个,用标定后的仪器测量其特性量值,每一样品重复测定 2 次。如重复测定平均值落在标准值与测定值的合成扩展不确定度范围内(见 8.4 中 U_C),说明仪器的标定有效;否则,应检查标定程序、标准物质的使用方法或仪器的稳定性等,查明原因并予纠正,必要时重新标定。

5.3 利用量值可溯源到国际标准物质的标准物质标定或校准仪器

5.3.1 概述

有些标准物质的量值溯源到国际标准物质,该国际标准物质特性量值通过公认的国际标准定义和由指定的权威机构定值。各国通过该国际标准物质,用与相应国际标准等效的本国标准试验方法定值,建立各国的国家标准物质,专用于各国有关仪器设备的标定和校准,以此构成不间断的量值溯源链。

5.3.2 标定程序

用待标定的仪器设备对一组标准物质(不少于 4 个),按 5.2.2 所述方法进行测定和结果处理,建立校准曲线。

6 煤炭标准物质在仪器性能评价(或检定、鉴定)中的应用

6.1 概述

6.1.1 用于仪器性能评价的标准物质应尽可能涵盖仪器可能涉及的全部测量范围。

6.1.2 用于仪器性能评价的标准物质应从已用于仪器标定以外的标准物质中选取。如果没有更多的标准物质供选择,允许适量选择已用于标定仪器的标准物质,但必须为另一包装单元。

6.1.3 仪器的测量准确度评价应在仪器测量精密度符合要求的情况下进行。若仪器测量精密度不符合要求,应查找原因并予纠正,使其测量精密度符合要求后,再进行准确度评价。

注:严格意义上讲,测量准确度评价包括精密度和正确度评价两部分,只有精密度和正确度都符合要求时,准确度才符合要求。但在精密度符合要求的情况下,正确度评价可视为准确度评价。

6.2 仪器的测量精密度评价

6.2.1 单个标准物质多次重复测定法

6.2.1.1 用仪器对单个标准物质进行 n 次重复测定(通常为 7 次~15 次),按式(3)和式(4)分别计算重复测定平均值 $\bar{X}$ 和标准差 S_{rep} :

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$S_{\text{rep}} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：
 X_i ——仪器对标准物质的单次测量值；
 n ——重复测定次数。
按式(5)计算相关国家标准规定的重复测定标准差 $S_{r,GB}$ ：

$$S_{r,GB} = \frac{r}{2\sqrt{2}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：
 r ——国家标准中规定的重复性限。

6.2.1.2 比较仪器测量标准差 S_{rep} 和国家标准规定的重复测定标准差 $S_{r,GB}$ ，若 $S_{\text{rep}} \leq S_{r,GB}$ ，仪器的测量精密度与国家标准规定的方法精密度无显著性差异，满足要求；若 $S_{\text{rep}} > S_{r,GB}$ ，按式(6)进行 F 检验：

$$F = \frac{S_{\text{rep}}^2}{S_{r,GB}^2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

将计算所得的 F 值与 F 分布表(见表1)中查得的临界值 $F_{0.05,n-1}$ 进行比较，若 $F \leq F_{0.05,n-1}$ ，仪器的测量精密度与国家标准规定的方法精密度无显著性差异，符合要求；否则，仪器的测量精密度不符合要求。

表 1 95%置信概率下的方差比(F 分布)

自由度	F_t	自由度	F_t	自由度	F_t
4	6.39	15	2.4	26	1.93
5	5.05	16	2.33	27	1.91
6	4.28	17	2.27	28	1.88
7	3.79	18	2.22	29	1.86
8	3.44	19	2.17	30	1.84
9	3.18	20	2.12	35	1.76
10	2.98	21	2.08	40	1.69
11	2.82	22	2.05	45	1.64
12	2.69	23	2.01	50	1.6
13	2.58	24	1.98	55	1.56
14	2.48	25	1.96	60	1.53

6.2.1.3 需要时，也可根据相关标准的要求进行重复测定，按式(7)计算相对标准差 δ ：

$$\delta = \frac{S_{\text{rep}}}{\bar{X}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

将计算值与相关标准的规定值进行比较，判断仪器的测量精密度是否符合要求。

6.2.1.4 仪器对高、中、低含量范围的标准物质分别进行重复测定，按上述方法判断仪器在不同测量范围内测量精密度是否都符合要求。

6.2.2 多个标准物质 2 次重复测定法

6.2.2.1 仪器对一系列(通常不少 7 个)标准物质(尽量涵盖待检仪器可能的测量范围)进行试验。每

一标准物质进行2次重复测定。计算每一样品的2次重复测定结果的差值 w_i ，如果所有样品的 w_i 都不超过相关国家标准规定的重复性限 r ，则仪器的测量精密度与国家标准规定的方法精密度一致，满足要求。否则，应按式(8)计算仪器的重复测定标准差：

$$S_{\text{rep}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i^2}{2m}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中：

w_i ——仪器对某一标准物质的2次重复测定值之差；

m ——样品个数(数据对数)。

6.2.2.2 按6.2.1.2所述方法，将仪器的重复测定标准差 S_{rep} 与相关国家标准规定的重复测定标准差 $S_{\text{r,GB}}$ 进行比较，对仪器的测量精密度作出评价。

6.2.2.3 若国家标准中规定的精密度与量值水平有关，应分段进行比较，每一段试验中的样品数应不少于5个(必要时可重复选择标准物质，但必须为另一包装单元)。

6.3 仪器的测量准确度评价

6.3.1 单个标准物质多次测定法

6.3.1.1 用待检仪器对单个标准物质进行 n 次重复测定(通常为7次~15次，可与仪器的测量精密度试验同时进行)，按式(3)计算重复测定平均值 $\bar{X}$ ，按式(4)计算重复测定标准差 S_{rep} 。

6.3.1.2 按式(9)对测量值进行 t 检验，计算统计量 t_c ：

$$t_c = \frac{|\bar{X} - R|}{\sqrt{\frac{S_{\text{r,GB}}^2}{n} + \left(\frac{U_{\text{CRM}}}{2}\right)^2}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中：

R ——标准物质标准值；

$S_{\text{r,GB}}$ ——相关国家标准规定的重复测定标准差，按式(5)计算；

n ——重复测定次数；

U_{CRM} ——标准值的扩展不确定度。

若 $t_c \leq 2.000$ ，仪器的测量值与标准值相比未检出显著性偏倚；若 $t_c > 2.000$ ，仪器的测量值与标准值相比有显著性偏倚。

6.3.1.3 假定 $\bar{d}(\bar{d} = \bar{X} - R)$ 为偏倚估计值，按式(10)计算真实偏倚的95%概率置信限：

$$\text{置信限} = \bar{d} \pm \frac{t_{0.05, n-1} \times S_{\text{rep}}}{\sqrt{n}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

如果真实偏倚的95%概率置信限在标准值和测量值的合成不确定度范围[见式(20)]内，测量结果的偏倚未超出标准值的正常变动范围(近似95%置信概率)。

通常，若 t 检验无显著性偏倚且真实偏倚的95%概率置信限未超出标准值的变动范围，仪器的测量准确度满足要求；否则，仪器的测量准确度不满足要求。

注1：有时会出现 t 检验无显著性差异而真实偏倚的95%概率置信限超出合成不确定度范围的情况，通常此为测量结果的离散度较大所致，仪器的测量准确度不满足要求。

注2：有时还会出现 t 检验有显著性差异而真实偏倚的95%概率置信限在不确定度范围内的情况，此时应对偏倚出现的原因进行分析，若偏倚确由样品特性量值本身属性所为，可判定仪器的测量准确度满足要求；否则，测量准确度不满足要求。

6.3.1.4 按上述方法分别对高、中、低含量范围的标准物质进行测定，如果每一标准物质的测量值的准确度都满足要求，可判定仪器的测量准确度符合要求。

6.3.2 多个标准物质 2 次重复测定法

6.3.2.1 用仪器对一系列标准物质(通常 7 个~15 个,尽量涵盖待检仪器可能的测量范围,高、中、低每一含量范围至少各选 2 个)进行测定。每一标准物质进行 2 次重复测定。计算每个样品的重复测定平均值 $\overline{X}_i$ 。

6.3.2.2 按式(11)、式(12)和式(13)分别计算每一样品测量值与标准值之差值 d_i 、差值的平均值 $\overline{d}$ 和差值的标准差 S_d 。

$$d_i = \overline{X}_i - R_i \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\overline{d} = \frac{1}{m} \sum d_i \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \overline{d})^2}{m - 1}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

$\overline{d}$ ——差值的平均值;

R_i ——第 i 个被测标准物质的标准值;

m ——样品个数(数据对数)。

计算统计量 t_c :

$$t_c = \frac{|\overline{d}|}{S_d} \times \sqrt{m} \quad \dots\dots\dots (14)$$

将 t_c 值与 t 分布表(见表 2)中查得的临界值 $t_{0.05,m-1}$ 比较,若 $t_c \leq t_{0.05,m-1}$,仪器的测量值与标准值相比未检出显著性偏倚,否则,测量值与标准值相比有显著性偏倚。

表 2 95%置信概率下双侧分布的 t 值

自由度	t 值	自由度	t 值	自由度	t 值
4	—	22	20.74	40	2.021
5	2.570	23	2.069	41	2.020
6	2.447	24	2.064	42	2.018
7	2.365	25	2.060	43	2.017
8	2.306	26	2.056	44	2.015
9	2.262	27	2.052	45	2.014
10	2.228	28	2.048	46	2.013
11	2.201	29	2.045	47	2.012
12	2.179	30	2.042	48	2.011
13	2.160	31	2.040	49	2.010
14	2.145	32	2.037	50	2.009
15	2.131	33	2.035	55	2.004
16	2.120	34	2.032	60	2.000
17	2.110	35	2.030	70	1.994
18	2.101	36	2.028	80	1.990
19	2.093	37	2.026	90	1.987
20	2.086	38	2.024	100	1.984
21	2.080	39	2.023		

6.3.2.3 假定 $\bar{d}$ 为偏倚估计值,按式(15)计算真实偏倚的95%概率置信限:

$$\text{置信限} = \bar{d} \pm \frac{t_{0.05, m-1} \times S_d}{\sqrt{m}} \dots\dots\dots (15)$$

如果真实偏倚的95%概率置信限在标准值和测量值的平均合成不确定度范围内,则表明该仪器测量结果的真实偏倚未超出标准值的合理变动范围(近似95%置信概率)。

通常,若 t 检验无显著性偏倚且真实偏倚的95%概率置信限未超出标准值的合理变动范围,仪器的测量准确度满足要求;否则,仪器的测量准确度不满足要求。

注1:有时会出现 t 检验无显著性差异,而真实偏倚的95%概率置信限超出平均合成不确定度范围的情况,通常为测量结果差值的离散度较大所致,仪器的测量准确度不满足要求。

注2:有时还出现 t 检验有显著性差异,而真实偏倚的95%概率置信限在不确定度范围内的情况,此时应对偏倚出现的原因进行分析,若偏倚时由样品特性量值本身属性所为,可判定仪器的测量准确度满足要求;否则,测量准确度不满足要求。

7 煤炭标准物质在试验方法研究和确认中的应用

7.1 概述

煤炭标准物质在试验方法研究中的主要作用是比较在每一试验条件或测量程序下所得结果的准确度(精密度和正确度),从而选择能获得准确结果的、最适宜的试验条件或测量程序。

煤炭标准物质在试验方法确认中的主要作用是通过按已确立的试验方法对标准物质进行测定,对测量值的正确度进行评估,同时也进行精密度评价,从而对试验方法的有效性进行确认。

用于试验方法研究和确认的煤炭标准物质应尽可能涵盖试验方法适用的全部范围。

试验结果与标准值进行比较时,需按5.2.3换算为同一基准。

7.2 在试验方法研究中的应用

7.2.1 选取若干个标准物质,分别在试验方法拟设计的条件或程序下进行测定。每一样品在每一条件下至少进行2次重复测定。

7.2.2 汇集全部测定结果,进行数据处理。

7.2.2.1 计算每一试验条件下的重复测定标准差 S_{rep} 。

每一样品进行2次重复测定时, S_{rep} 按式(8)计算;

每一样品进行2次以上重复测定时, S_{rep} 按式(16)计算。

$$S_{\text{rep}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{m(n-1)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m S_i^2}{m}} \dots\dots\dots (16)$$

式中:

X_{ij} ——第 i 个样品的第 j 次测量值;

$\bar{X}_i$ ——第 i 个样品的重复测定平均值;

m ——样品个数;

n ——重复测定次数;

S_i ——对每个样品的重复测定标准差。

7.2.2.2 计算测量值与标准值之差 d_i [按式(11)],差值的算术平均值 $\bar{d}$ [按式(12)]和差值的标准差 S_d [按式(13)]。

7.2.2.3 按式(14)计算统计量 t_c 。

7.2.2.4 按式(15)计算真实偏倚的95%概率置信限。

7.2.2.5 按式(17)计算测定值的算术平均偏差 $\bar{h}$ ：

$$\bar{h} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^n |d_i| \quad \dots\dots\dots (17)$$

7.2.3 比较各试验条件下的上述统计参数,做出判断。

7.2.3.1 比较每一试验条件下测量值的重复测定标准差 S_{rep} , S_{rep} 越小测量精密度越好。

7.2.3.2 比较每一试验条件下测量值与标准值之差的算术平均值 $\bar{d}$, $\bar{d}$ 绝对值越小偏倚(系统误差)越小。

7.2.3.3 对每一试验条件下的 $\bar{d}$ 进行 t 检验,若 $t \leq t_{0.05, m-1}$,表明该试验条件下的测量值与标准值间无显著性偏倚,不存在系统误差;否则,测量值有系统误差。

7.2.3.4 比较各试验条件下真实偏倚的95%概率置信限的最大端值,最大端值越小正确度越好。

7.2.3.5 比较每一试验条件下测定值的算术平均偏差 $\bar{h}$, $\bar{h}$ 越小正确度越好。

7.2.4 综合上述统计分析和比较,选择能获得精密度高、正确度好的测量结果的试验条件。

7.2.5 本章所述的方法也适用于不同试验方法的比较。

7.3 在试验方法确认中的应用

7.3.1 概述

试验方法经研究确立后,需对方法的有效性进行确认,主要是对方法的适用性和准确度进行评估。准确度是指测量结果与被测量真值之间的一致性程度。真值通常是不可测得的,但在规定的不确定度范围内,有证标准物质证书中给出的标准值被认为是真值的有效估计,可作为约定真值使用。有证标准物质在试验方法确认活动中的主要用途是检验测量结果的正确度(也即偏倚),但如果精密度很差,则不能检出相对较小的偏倚。因此,利用标准物质进行试验方法有效性确认时,除包含对方法正确度的评价外,还应包含对方法精密度的评价;只有方法的精密度和正确度都满足要求,试验方法的准确度才满足要求。

7.3.2 单个标准物质法

7.3.2.1 试验程序和重复测定次数

用待确认的试验方法对单个标准物质进行若干次重复测定,所需最少的测定次数与可接受的最大允许偏倚 B 值和重复测定标准差 S_{rep} 有关,可按照 GB/T 18510—2001 中 6.2.2.1 的方法确定。可接受的最大允许偏倚 B 值的大小视检验目的、对检验结果的要求、样品的变异性(或稳定性)和方法的精密度综合确定。

注:如果 B 值在标准差 S_{rep} 的 $\pm 15\%$ 的变化范围内选定,所需最少重复测定次数可控制在13~21之间。

7.3.2.2 方法的精密度评估

计算重复测定标准差 S_{rep} 和相关国家标准规定的重复测定标准差 $S_{\text{r,GB}}$ 。比较 S_{rep} 和 $S_{\text{r,GB}}$ 。若 $S_{\text{rep}} \leq S_{\text{r,GB}}$,该试验方法的测量精密度与国家标准规定的方法精密度相比无显著性差异,满足要求;若 $S_{\text{rep}} > S_{\text{r,GB}}$,则计算统计量 F 。若 $F \leq F_{0.05, n-1}$,该方法的测量精密度与相关国家标准规定精密度无显著性差异;否则,该方法的测量精密度显著比国家标准规定的差。

如果没有相关标准规定的重复测定标准差,可用预期的标准差(方法精密度)代替 $S_{\text{r,GB}}$ 进行方法精密度评估。

7.3.2.3 方法的正确度评估

完成足够次数的测定后(见 7.3.2.1),计算测定值的平均值 $\bar{X}$ [按式(3)]和重复测定标准差 S_{rep} [按

式(4)]。计算统计量 t_c , 对测定值与标准值之差进行 t 检验, 见式(18):

$$t_c = \frac{|\bar{X} - R|}{S_{\text{rep}}} \times \sqrt{n} \quad \dots\dots\dots (18)$$

若 $t_c \leq t_{0.05, n-1}$, 测量结果不存在 B 值大小的偏倚(即不存在实质性偏倚); 否则, 测量结果至少存在 B 值大小的偏倚。

若测量结果不存在实质性偏倚, 该试验方法的正确度满足要求; 否则, 正确度不满足要求。

7.3.2.4 选择另外几个不同量值水平的标准物质, 重复 7.3.2.1~7.3.2.3 的试验和统计分析。若不同含量水平标准物质的测量结果的精密度和正确度都符合要求, 则该方法的测量准确度良好, 满足要求。

7.3.3 多个(系列)标准物质试验法

7.3.3.1 测定程序和测定结果数

用待确认的试验方法对一系列标准物质(尽量涵盖试验方法可能涉及的全部测量范围)进行测定。每一标准物质 2 次重复测定, 以其平均值作为测量值。所需最少的测定结果数与可接受的最大允许偏倚和差值的标准差 S_d 有关, 可按照 GB/T 18510—2001 中 6.3.2.1 确定。可接受的最大允许偏倚 B 值的大小视检验目的、对测定结果的要求、样品的变异性(或稳定性)和方法的精密度综合确定。

注: 如果 B 值在差值的标准差 S_d 的 $\pm 15\%$ 的变化范围内选定, 所需最少的测定结果数可控制在 13~21 之间。

如所需的最少测定结果数多于能获得的标准物质的数目, 允许重复选择同一编号的标准物质, 但应为另一包装单元。

7.3.3.2 方法的精密度评估

计算每一样品的 2 次重复结果的差值, 如果所有的差值都不超过相关国家标准规定的重复性限 r , 则该试验方法的测量精密度与国家标准规定的相同, 满足要求。否则, 计算该试验方法的重复测定标准差 S_{rep} [按式(8)] 和相关国家标准的重复测定标准差 $S_{r, \text{GB}}$ 。计算统计量 F , 若 $F \leq F_{0.05, m-1}$, 该试验方法的测量精密度与国家标准规定的相同; 否则, 该试验方法的测量精密度显著比国家标准规定的差。

如果没有相关标准规定的重复测定标准差 $S_{r, \text{GB}}$, 可用预期的标准差(方法精密度)代替 $S_{r, \text{GB}}$ 进行方法精密度评估。

7.3.3.3 方法的正确度评估

计算每一样品测定值与标准值的差值 d_i 、差值的平均值 $\bar{d}$ 和差值的标准差 S_d ; 按式(14)计算统计量 t_c , 对平均差值 $\bar{d}$ 进行 t 检验, 若 $t_c \leq t_{0.05, n-1}$, 该试验方法的测定结果不存在 B 值大小的偏倚, 即不存在实质性偏倚。否则, 测定结果至少有 B 值大小的显著偏倚。

如测定结果不存在实质性偏倚, 试验方法的正确度满足要求。

8 煤炭标准物质在测试质量监控中的应用

8.1 用于测试质量监控的煤炭标准物质的基体应尽可能与日常检验煤样相近, 如日常以检验无烟煤为主, 最好选用无烟煤标准物质; 日常以检验烟煤为主, 最好选用烟煤标准物质; 以避免基体效应对测量值的影响。

8.2 用于测试质量监控的煤炭标准物质的特性量值应尽可能与被监控的检验煤样相近。

8.3 用于测试质量监控的煤炭标准物质最好安排在一批样品测试的开始和结束时进行测定, 使用与日常检验完全相同的测定方法、仪器设备和检验程序。必要时也可在一批样品测试的中间阶段增加对煤

炭标准物质的测定。

8.4 按如下方法判断测量结果是否合格、测试过程是否受控：

计算煤炭标准物质某特性量实际测量值与标准值的合成扩展不确定度，见式(19)：

$$U_c(S_{\text{rep}}) = 2 \times \sqrt{\left(\frac{U_{\text{CRM}}}{2}\right)^2 + \frac{S_{\text{rep}}^2}{n}} \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中：

$U_c(S_{\text{rep}})$ ——标准值和实际测量值的合成扩展不确定度($k=2$)；

U_{CRM} ——标准值的扩展不确定度($k=2$)，由标准物质证书给出；

n ——对标准物质的重复测定次数；

S_{rep} ——对标准物质的重复测定标准差。

也可用相关国家标准规定的重复测定标准差代替实际测定标准差，此时测量值与标准值的合成扩展不确定度限用式(20)表示：

$$U_c(S_{\text{r,GB}}) = 2 \times \sqrt{\left(\frac{U_{\text{CRM}}}{2}\right)^2 + \frac{S_{\text{r,GB}}^2}{n}} \quad \dots\dots\dots (20)$$

式中：

$U_c(S_{\text{r,GB}})$ ——测量值与标准值的合成扩展不确定度；

$S_{\text{r,GB}}$ ——相关国家标准规定的重复测定标准差；由重复性限 r 按式(5)导出。

若标准物质的测量值与标准值之差不大于上述的合成扩展不确定度 $U_c(S_{\text{rep}})$ 或 $U_c(S_{\text{r,GB}})$ ，可认为测量值合格，测试过程受控。否则，测量值不合格，测试过程有问题，未能很好受控。

由式(19)导出的 $U_c(S_{\text{rep}})$ 仅适用于对当时测量结果的判断。由式(20)导出的 $U_c(S_{\text{r,GB}})$ 适用于对所有使用标准方法的测量结果的判断。用户可根据实际情况选用。

注：有些煤炭标准物质证书给出的“用户参考不确定度”即为由式(20)导出的合成扩展不确定度(其中取 $n=2$)，适用于将标准物质 2 次重复测定平均值与标准值比较时的判断。

8.5 质量监控中所用的标准物质特性量值的标准值与测量值应换算为同一基准后，再进行一致性判断。

8.6 可利用在不同时间但相同试验方法和相同仪器下对标准物质的重复测定结果建立实验室测试质量控制图，观察实验室的测量结果是否受控；同时也可观察是否存在明显的系统误差。