



中华人民共和国国家标准

GB/T 22279—2008

煤炭成分分析和物理特性测量 标准物质研制导则

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

2008-08-07 发布

2009-03-01 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

本标准为首次制定。

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(国家煤炭质量监督检验中心)。

本标准主要起草人:李英华、张克芮、孙刚、王文亮。

煤炭成分分析和物理特性测量 标准物质研制导则

1 范围

本标准规定了煤炭成分分析和物理特性测量标准物质的制备、均匀性检验、稳定性检验、定值以及不确定度评估程序和标准物质的包装、保存和标准物质证书的编写要求。

本标准适用于煤炭成分分析和物理特性测量标准物质的研制和复制。

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 474 煤样的制备方法（GB 474—1996，eqv ISO 1988:1975）

GB 8170 数字修约规则

JJG 1006—1994 一级标准物质

3 标准物质的制备

3.1 候选煤样的选择

3.1.1 候选煤样应适合预期用途，容易获得和复制，其基本特征（含量、煤种或基体成分等）与应用领域日常被测对象相似，且待定特性量值有较长期的稳定性。复制候选煤样的品种和主要特性量值应与原标准物质尽量相近。

3.1.2 系列煤炭成分分析和物理特性测量标准物质的候选煤样的待定量值应有合理的、满足使用要求的含量梯度，尽可能覆盖较大的测量范围。

3.1.3 一般应从同一矿点的同一煤种或同一批商品煤中采取一种候选煤样；必要时也可由不同含量，但煤种和基体都相似的两种煤样配制。

3.1.4 候选煤样应有足够的数量，以满足在有效期内的使用量和市场的需求。

3.1.5 候选煤样在制备前或制备到所需粒度前，应抽取 1~2 个试样进行待定特性量值的预检，若测定值与预期目标值相近，可进行后续样品制备步骤；若测定值与预期目标值相差很大，应采取措施（重新采取候选煤样，或配入相同基体的煤样）使候选煤样的待定特性量值与预期目标值相近。

3.2 样品制备

3.2.1 样品制备和分装应在符合 GB 474 要求、且环境温度不超过 30℃、相对湿度不超过 75% 的制样室内进行。

3.2.2 根据所选煤样的性质和数量，以及待定量值的特性，选择合理的破碎、干燥、筛分、混和和缩分程序。水分过高的煤样应适当干燥后制备；有粒度范围要求的样品应采取逐级破碎法制备。

3.2.3 样品粒度应符合待定量值测量方法的要求。

3.2.4 制备到合适粒度的煤样，应采取有效的掺合方式，如在球磨机中转动一定时间或反复堆掺若干次而使其充分混匀，并在室温下放置足够的时间，达到空气干燥状态后再分装至最小包装单元。对于待定特性量值受煤样氧化变质影响显著的样品，应尽可能在同一天内、最多不超过两天内完成分装。

3.2.5 人工分装样品,通常包装量不少于 100 g 时,可使用二分器缩分样品至最小包装单元;最小包装量少于 100 g 且粒度小于 0.2 mm 时,可先用二分器缩分至最小包装量的 5~8 倍后摊平在盘中,用多点取样法分装样品至每一最小包装单元中。也可使用经过试验证明缩分精度满足要求的方法进行样品分装。

3.2.6 机械缩分样品时,应先按 GB 474 规定的方法检验缩分机的缩分精度和偏倚(系统误差),证明其缩分精度满足要求且无偏倚后才能使用。

3.2.7 在样品加工的全过程中,应注意防止样品污染而导致待定量值变化。

3.2.8 当候选煤样制备量大时,可采取分批分装成最小包装单元的方式。每批分装的样品都应按第 4 章规定进行均匀性检验。原则上,分批分装的样品应分别进行定值。在相隔很短的时间内完成分装的两批样品,可从各批中随机抽取 5~8 个包装单元进行全部特性量值的测定,若两批样品所有项目的试验数据有良好的一致性(通过方差一致性和平均值一致性检验),两批样品可合并共同定值;否则,应分批定值。最小包装应以适当方式注明制备日期或批号。

3.2.9 制备到所需粒度的煤样应放置陈化至少半年后才能进行定值,以确保煤标准物质充分的稳定性。

4 均匀性检验

4.1 基本要求

不论制备过程中是否经过均匀性初检,凡成批制备并分装成最小包装单元的标准物质,都需进行均匀性检验,以保证每一最小包装单元的特性量值在规定的不确定度范围内。

4.2 取样方式和取样数目

4.2.1 均匀性检验的样品应从分装成最小包装单元后的样品中随机抽取。

4.2.2 样品最小包装单元数不大于 500 个时,抽取单元数不少于 15 个;最小包装单元数大于 500 个时,抽取单元数不少于 25 个。

4.3 检验项目和检测方法

4.3.1 均匀性检验项目应为待定特性量。对具有多个待定特性量值的标准物质,应选择不易均匀的和有代表性的特性量作为均匀性检验项目。

4.3.2 采用不低于定值方法精密度且有足够灵敏度的测量方法进行均匀性检验。

4.3.3 均匀性检验应在重复性条件下(同一操作者,同一台仪器,同一测量方法,于短期内)完成。每一最小包装单元内至少称取 2 份试样进行测定,测量次序应随机化,以避免测量系统在不同时间的变差干扰对样品均匀性的评价。

4.3.4 为防止煤样在放置过程中可能产生的粒度离析,称取样品前应混匀每一单元内的煤样。

4.4 最小取样量的确定

待定特性量的均匀性与所用测量方法的取样量有关,均匀性检验时应注明测量方法的最小取样量。对于有多个特性量值的标准物质,以均匀性检验中最不易均匀的待定特性量的取样量为该标准物质的最小取样量;或分别给出各特性量的最小取样量。

4.5 检验结果的处理和评价

4.5.1 按以下步骤对均匀性检验中的试验结果进行 F 检验:

计算单元内方差和单元间方差:

假定均匀性检验抽取 m 个包装单元,每个包装单元都进行了 n 次重复测定。

单元内方差的计算见式(1):

$$s_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{m(n-1)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

s_e^2 ——均匀性检验中所得的单元内方差;

n ——每一单元内重复测定的次数;

m ——均匀性检验抽取的单元数;

X_{ij} ——第 i 个单元内的第 j 个测定值;

$\bar{X}_i$ ——第 i 个单元内的测定平均值。

单元间方差的计算见式(2):

$$s_m^2 = \frac{n \sum (\bar{X}_i - \bar{X})^2}{(m-1)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

s_m^2 ——均匀性检验中所得的单元间方差;

$\bar{X}$ —— m 个单元测量结果的总平均值;

其余符号,意义同前。

计算统计量 F 见式(3):

$$F = \frac{s_m^2}{s_e^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

查 F 分布表,得临界值 $F_{0.05, (m-1), m(n-1)}$ 。

若 $F \leq F_{0.05, (m-1), m(n-1)}$, 单元间方差与单元内方差无显著性差异,样品均匀;若 $F > F_{0.05, (m-1), m(n-1)}$, 单元间方差与单元内方差有显著性差异,样品不均匀。

4.5.2 当 F 检验表明样品不均匀时,应将所有包装单元内的样品倒出,查找原因并解决问题后对样品重新进行处理,分装成最小包装单元,按上述要求和方法再次进行均匀性检验。

5 稳定性检验

5.1 基本要求

煤炭成分分析和物理特性测量标准物质的稳定性应在一年以上。标准物质应在规定的保存或使用条件下,定期进行待特性量值的稳定性检验。稳定性检验应在均匀性检验证明样品充分均匀后进行。

5.2 时间间隔

稳定性检验的时间间隔可以按照先密后疏的原则安排,在预期的有效期内至少应安排 3 次。

5.3 样品的抽取

稳定性检验的样品应从最小包装单元中随机抽取。根据样品特性量值的易变性每次抽取 1~3 个单元。

5.4 检验项目

易变特性量值或所有待特性量值。

5.5 检验方法和数据处理

5.5.1 每一项目选用一种定值方法测定待定(或已定)特性量。

5.5.2 稳定性检验中每一项目的测定应尽可能在相同的仪器状态和试验条件下,由同一操作人员完成;并注意尽可能与定值时的试验和操作条件一致。每一特性量至少做两次重复测定。

5.5.3 当待定特性量值的标准值未知时,采用平均值一致性检验法评价稳定性。

计算统计量 t 见式(4):

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}} \times \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\bar{X}_1$ ——第一次稳定性检验时测量结果的平均值；

s_1 ——第一次稳定性检验时测量结果的标准差；

n_1 ——第一次稳定性检验时的重复测定次数；

$\bar{X}_2$ ——第二次稳定性检验时测量结果的平均值；

s_2 ——第二次稳定性检验时测量结果的标准差；

n_2 ——第二次稳定性检验时的重复测定次数。

比较 t 计算值与临界值：

查 t 分布表，得临界值 $t_{0.05, (n_1 + n_2 - 2)}$ ，

若 $t \leq t_{0.05, (n_1 + n_2 - 2)}$ ，该特性量值在被比较的时间段内没有显著性变化；

若 $t > t_{0.05, (n_1 + n_2 - 2)}$ ，该特性量值在被比较的时间段内有显著性变化。

5.5.4 当待定特性量值的标准值已知时，采用与标准值比较的方法评价稳定性。

稳定性检验中的测量值满足式(5)要求时，测量值与标准值一致，该特性量的标准值在被比较的时间段内没有显著性变化；否则，测量值与标准值不一致，该特性量的标准值在被比较的时间段内有显著性变化。

$$|\bar{X} - X_{\text{CRM}}| \leq k \times \sqrt{u_{\text{CRM}}^2 + s^2/n} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

$\bar{X}$ ——某一时间间隔后的稳定性检验测量结果的平均值；

X_{CRM} ——标准物质特性量的标准值；

u_{CRM} ——标准物质标准值的合成标准不确定度；

s ——稳定性检验时测量结果的标准差；

n ——稳定性检验时的重复测定次数；

k ——标准值总不确定度的扩展因子。

5.6 有效期限的确定

5.6.1 当稳定性检验结果表明待定特性量值没有显著性变化，或其变化值在标准值的不确定度范围内波动时，以被比较的时间段为标准物质的有效期限。对于包含多个特性量值的标准物质，以最不稳定的特性量的稳定期限作为该标准物质的有效期限。

5.6.2 标准物质使用期间应不断积累稳定性检验数据，以便确认延长有效期限的可能性。

5.6.3 煤炭成分分析和物理特性测量标准物质应注明有效期限。超过有效期限的标准物质应按照 5.5 规定的程序重新检验确认。若检验结果表明标准值无显著变化，可延长有效期限；若检验结果表明标准值有显著变化或有较明显的系统性变化，应组织重新定值。

5.7 重新定值

5.7.1 重新定值的方法原则上与初次定值相同，每一独立数据组的重复测定次数不少于 4 次。

5.7.2 已确定有效期限的标准物质的重新定值应安排在临近有效期限时进行，以便能在有效期限结束时发布重新确定的标准值。

6 标准物质的定值

6.1 定值方法

6.1.1 煤炭成分分析和物理特性测量标准物质采用多个实验室合作、独立使用一个或多个可靠的试验

方法的方式定值。

注：对于需用专门仪器设备和国际标准物质进行量值传递的工艺特性指标，可由一个有资质的权威实验室单独定值。

6.1.2 对于可溯源到 SI 单位的特性量(如煤中各种常量和微量元素,煤的发热量等),可使用一种或两种以上不同原理的测量方法进行定值。

6.1.3 对于溯源到国际或国内公认的、并经过充分确定了测量方法的特性量(如煤的灰分、挥发分、哈氏可磨性、焦化指标等,其测量结果与试验条件紧密相关),应使用规定的方法进行定值。国家标准中有几种方法时应采用公认的仲裁方法。

6.1.4 定值中使用的所有测量方法都应经过理论分析和大量试验研究,证明其对煤炭样品有充分的适用性,准确可靠,测量精密度满足标准物质预期的定值不确定度的要求。

6.1.5 采用多个试验方法定值时,应对方法间差异进行研究,确认方法间没有显著性差异。

6.1.6 当使用一种试验方法定值时,独立测定组数不少于 8 个,当使用多种试验方法定值时,独立测定组数不少于 6 个。

6.2 定值过程的质量控制

6.2.1 参加合作定值的实验室必须具备检验该类标准物质待特性量值的必备条件和具有较强的提供准确结果的技术能力和丰富的试验经验。

6.2.2 定值负责单位应按上述原则选取参加合作定值的实验室。在定值试验开始之前,分发作业指导书,明确试验方法和试验条件,规定仪器设备的校准方式,阐明操作注意事项,要求的重复测定次数和结果报告方式等。

6.2.3 对于可溯源到 SI 单位的特性量,各实验室可选择一种或两种准确可靠的方法进行试验;对于溯源到国际或国内公认的、并经过充分确定了测量方法的特性量(条件值),各实验室应严格按照作业指导书规定的方法和条件进行试验。

6.2.4 定值试验前,各实验室应按照作业指导书的要求校准或核验仪器设备,指派有经验的试验人员进行测定;可能时,应利用同类有证标准物质监控试验过程。发现任何异常,应及时通报负责单位,共同研究并解决问题后重新试验,保证报出结果的准确性。

6.2.5 定值试验中,各实验室对每一样品的每一特性量的重复测定次数不得少于 4 次,通常对两个包装单元各测定 2 次;其重复性应在测量方法的精密度范围内。

6.3 定值数据的统计处理和标准值的确定

6.3.1 试验结果汇总

收集各实验室的单次测定结果,按独立测定组数汇总。审查各独立测定组的数据,如有疑问,通知有关实验室查找原因后重测。

6.3.2 数据的正态性检验

采用夏皮罗-威尔克(Shapiro-Wilk)方法或达戈斯提诺(D'Agostino)方法检验数据的正态性。

6.3.3 数据组的等精度检验

用科克伦(Cochran)法检验各独立数据组是否等精度。删除在 99%置信概率($\alpha=0.01$)下检出的方差异异常大的一组数据。

6.3.4 数据组的平均值检验

将每组数据的平均值视作单次测量值,构成一组新的数据。用格拉布斯法(Grubbs)或狄克逊法(Dixon)检验可疑值。剔除 99%置信概率($\alpha=0.01$)下检出的异常值。对于在 95%置信概率($\alpha=0.05$)和 99%置信概率之间检出的异常值,如无明确原因,应于保留。

当数据离散度较大或异常值多于 2 个时,应检查各定值实验室的分析方法、试验条件、仪器设备及

操作过程等,查明原因,解决问题后重新试验。

注:格拉布斯(Grubbs)法适用于测量结果中只发现一个异常值;狄克逊(Dixon)法适用于测量结果中发现多个异常值。

6.3.5 标准值的确定

当原始数据服从正态分布或近似正态分布时,以保留数据的总算术平均值作为标准值。

初次检验为非正态分布的数据,可在剔除异常值后再进行一次正态性检验,若此时为正态分布,按上述方法确定标准值;若仍为非正态分布,应检查测量方法和试验条件,找出各实验室可能存在的系统误差,解决问题后重新定值。

6.4 不确定度的评估

6.4.1 概述

煤炭成分分析和物理特性测量标准物质的定值不确定度为合成相关分量后的扩展不确定度。通常由以下部分构成:

- a) 定值试验结果的重复性;
- b) 样品不均匀性引起的不确定度;
- c) 稳定性引起的不确定度;
- d) 未包含在 A 类不确定度评定中的测量影响因素引起的不确定度。

注:通常上述第一项称为不确定度的 A 类评定,后三项包含在 B 类不确定度评定中。

6.4.2 定值试验结果的重复性(A 类标准不确定度)

定值试验结果的重复性测量不确定度按式(6)计算:

$$u_r = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X}_i - \bar{X})^2}{m(m-1)}} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

u_r ——定值试验结果的重复性测量不确定度;

$\bar{X}_i$ ——第 i 个数据组的平均值;

$\bar{X}$ —— m 个 $\bar{X}_i$ 的算术平均值;

m ——舍弃异常值后的数据组数。

6.4.3 样品不均匀性引起的标准不确定度

根据均匀性检验中计算的单元间和单元内的方差,按照公式(7)计算样品不均匀性引起的标准不确定度 u_H :

$$u_H = \sqrt{u_H^2} = \sqrt{\frac{1}{n}(s_m^2 - s_e^2)} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

n ——均匀性检验中单元内重复测定次数;

s_m^2 ——均匀性检验中所得的单元间方差;

s_e^2 ——均匀性检验中所得的单元内方差。

原则上,应将 u_H 合成到标准值的不确定度中,除非样品的均匀性引起的不确定度可忽略不计。

6.4.4 稳定性引起的标准不确定度

假定稳定性检验中进行了 m 次不同时间的测量,每一时间的测量进行了 n 次重复测定,按与均匀性检验相同的方法[式(1)和式(2)]计算同一时间内重复测量结果的方差(单元内方差)和不同时间测量结果的方差(单元间方差),由稳定性引起的标准不确定度 u_T 按式(8)计算:

$$u_T = \sqrt{u_T^2} = \sqrt{\frac{1}{n}(s_{wm}^2 - s_{we}^2)} \dots\dots\dots (8)$$

式中：

n ——稳定性检验中同一时间内(单元内)重复测定的次数；

s_{wm}^2 ——稳定性检验中不同时间测量结果的方差；

s_{we}^2 ——稳定性检验中同一时间内重复测量结果的方差。

通常，应将 u_{T} 合成到标准值的不确定度中，除非由稳定性引起的不确定度 u_{T} 可忽略不计。

6.4.5 未包含在 A 类不确定度评定中的其他测量影响因素引起的不确定度 u_{x}

未包含在 A 类不确定度评定中的其他测量影响因素引起的不确定度 u_{x} ，可根据试验研究或经验值确定。

6.4.6 总不确定度的计算

按式(9)计算合成标准不确定度，按式(10)计算扩展不确定度：

$$u_{\text{c}} = \sqrt{u_{\text{T}}^2 + u_{\text{H}}^2 + u_{\text{T}}^2 + u_{\text{x}}^2} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$U = k \times u_{\text{c}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中：

u_{c} ——合成标准不确定度；

U ——标准值的总不确定度(指定概率下的扩展不确定度)；

k ——指定概率下的扩展因子。

其余符号意义同上。

6.5 定值结果的表示

6.5.1 定值结果由标准值和不确定度组成，即标准值±不确定度。它表示“真值”在一定置信概率下所处的量值范围。

6.5.2 标准值有限定条件时，应清晰明确的给出限定条件，如量值的确切名称、基准和温度限制等。

6.5.3 不确定度的含义和相应的置信概率或扩展因子应明确指出。

6.5.4 总不确定度的有效数字一般不超过两位数，通常采用只进不舍的原则。标准值的有效数字位数根据其最后一位数与总不确定度相应的位数对齐决定。标准值的数值修约按 GB 8170 进行。

6.5.5 对于定值不确定度未达到规定要求，或无法给出不确定度确切数值的特性量，可以给出参考值(加括号，以与标准值区别)。

6.5.6 定值结果的表示单位应符合国家颁布的法定计量单位的要求，且与相关国家标准或行业标准的规定一致。

7 标准物质的包装与保存

7.1 煤炭成分分析和物理特性测量标准物质应使用密封性好、使用方便的玻璃瓶或塑料瓶包装。当玻璃瓶包装时，外加一层塑料瓶包装。

7.2 最小包装单元的样品量，应根据实际测定的取样量和样品开封后的稳定性确定。每一最小单元的实际包装量与标称的量应基本相符(不少于标称量的 10%)。

7.3 最小包装单元的内、外瓶都应贴有煤炭成分分析和物理特性测量标准物质的专用标签。标签内容和格式应符合 JJG 1006—1994 的有关要求。

7.4 煤炭成分分析和物理特性测量标准物质应保存在阴凉、干燥和洁净的环境中。入库的和出库的标准物质都应有完整的记录。

8 标准物质证书

8.1 标准物质证书是描述标准物质的技术文件。是研制单位对用户的质量保证书和使用说明，必须随

同标准物质提供给用户。

8.2 标准物质证书应提供如下信息:标准物质编号、名称、用途、制备方法,定值和测量方法,定值日期,标准值及其限定条件,不确定度,均匀性及稳定性说明,最小取样量、使用中注意事项及保存要求,研制单位等。

8.3 标准物质证书封面上应有“制造计量器具许可证”标志,封面格式应符合 JJG 1006—1994 的有关要求。

参 考 文 献

- [1] JJF 1001—1998 通用计量术语和定义
 - [2] JJF 1059—1999 测量不确定度评定和表示
 - [3] JJF 1005—2005 标准物质常用术语和定义
 - [4] ISO 导则 31:2000 标准物质证书及标签内容的编写通则
 - [5] ISO 导则 33:2000 有证标准物质的使用
 - [6] ISO 导则 34:2000 标准物质生产者能力的通用要求
 - [7] ISO 导则 35:2006 标准物质定值的通用原则和统计学原理
-