



中华人民共和国国家标准

GB/T 19952—2005

煤炭在线分析仪测量性能评价方法

Evaluation of the measurement performance of on-line analysers for coal

2005-09-28 发布

2006-04-01 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

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 数学符号	3
5 原理	4
6 分析仪安装	4
7 仪器的稳定性	5
8 标定	7
9 操作测量性能	10
10 应用	13
附录 A (规范性附录) 比对试验方法	15
附录 B (规范性附录) 稳定性试验数据分析方法	20
附录 C (规范性附录) 标定试验数据分析方法	23
附录 D (规范性附录) 操作测量性能试验数据分析方法	27
附录 E (规范性附录) 图解分析方法	33
附录 F (资料性附录) 参比标准样	34
附录 G (资料性附录) 应用举例	35
附录 H (规范性附录) 统计表	52
附录 I (资料性附录) 本标准章条编号与 ISO 15239:2005 章条编号对照	56
附录 J (资料性附录) 本标准与 ISO 15239:2005 的技术性差异及其原因	58

前 言

本标准根据 ISO 15239:2005《固体矿物燃料 在线分析仪测量性能评价方法》(英文版)起草,为了方便比较,在资料性附录 I 中列出了本国家标准章条编号和 ISO 15239:2005 章条编号的对照一览表。

本标准与 ISO 15239:2005 的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。在附录 J 中给出了技术性差异及其原因的一览表,以供参考。

为便于使用,本标准还做了下列编辑性修改:

- a) “固体矿物燃料”改为“煤炭”;
- b) “本国际标准”一词改为“本标准”;
- c) 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- d) 删除国际标准的前言;
- e) “术语和定义”按同类相近的原则代替按“英文开头字母”的顺序进行排序。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 和附录 H 为规范性附录,附录 F、附录 G、附录 I 和附录 J 为资料性附录。

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归口。

本标准起草单位:煤炭科学研究总院。

本标准主要起草人:李英华、皮中原、杨华玉。

本标准为首次制定。

引 言

现在有许多仪器能对煤炭质量的各种参数进行快速的在线测量,它们采用了与当前所用的采样、制样和分析方法完全不同的途径及原理。

本标准规定了评价这类分析仪测量性能的方法。

煤炭在线分析仪测量性能评价方法

1 范围

本标准规定了对煤炭在线分析仪(也简称分析仪)测量性能进行评价的程序、适用的试验方法和试验数据的统计判断技术。

本标准适用于各种类型的煤炭在线分析仪。

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 475 商品煤样采取方法(GB 475—1996,eqv ISO 1988:1975)

GB/T 1997 焦炭试样的采取和制备(GB/T 1997—1989,neq ISO 2309:1980)

GB/T 3358.1—1993 统计学术语 第一部分 一般统计术语

GB/T 19494—2004 煤炭机械化采样(ISO 13909:2001 Mechanical sampling of coal NEQ)

3 术语和定义

GB/T 3358.1 给出的定义(为方便起见某些定义在这里重复)和如下的定义适用于本标准。

3.1

准确度 accuracy

一个测试结果与被测量真值或约定真值间的一致程度。

3.2

精密度 precision

在规定条件下,相互独立的测试结果之间的一致程度。

注:用于本标准的精密度表示为 tS ,这里的 t 是 t 分布中的临界值(95%置信概率,双尾), S 是观测值平均值的标准差。

3.3

偏倚 bias

导致一系列结果的平均值总是高于或低于参比试验方法测定值的系统误差。

3.4

斜率偏倚 bias of scale

随被测量值的大小而变的偏倚。

3.5

截距偏倚 bias of location

恒定的、与被测量值大小无关的偏倚。

3.6

在线分析仪 on-line analyser

能在加工、处理和输送过程中,连续测量煤炭的一个或多个质量指标,且自动快速地给出数据的仪器。

3.7

分析仪示值 analyser value

用分析仪对试验单元进行试验得到的特定的测量值。

3.8

分析仪试验方法 analyser test method

用分析仪得出被探测的煤炭质量指标的试验方法,所得测定值是被测量值真值的估计值。

3.9

分析仪动态精密度 analyser dynamic precision

在动态条件下,分析仪示值与比对试验方法(消除了参比试验方法随机误差)测定值之间的一致程度。

3.10

比对试验方法 comparative test method

分析仪示值和相应的参比值进行比较的试验方法。

3.11

比对动态精密度 comparative dynamic precision

在动态条件下,分析仪示值与比对试验方法(未消除参比试验方法随机误差)测定值之间的一致程度。

3.12

比对周期 comparison period

一个试验单元的测量周期(时间段),该周期内,分析仪通过探测给出分析仪示值,同时又用参比试验方法采样以得到参比值。

3.13

反散射几何形式 backscatter geometry

辐射源与探测器系统处在被探测煤流的同侧或邻侧的几何形式。

3.14

透射几何形式 transmission geometry

辐射源和探测器系统处在被探测煤流的对侧的几何形式。

3.15

探测过程 interrogation process

对通过的煤流给出一个与被测量值定量相关(特定相关或通过推断相关)的可测量的响应过程。

3.16

探测容量 interrogation volume

与探测过程中产生的响应值相对应的煤流量。

3.17

探测区 interrogation zone

分析仪装置中对通过的煤流进行探测的部分。

3.18

主流结构 main stream configuration

被分析的煤流全部通过(不一定全部被分析)在线分析仪的一种结构。

3.19

旁流结构 sub-stream configuration

借助一个合适的采样系统使被测煤流中的一部分通过分析仪进行测定的一种结构。

3.20

试验单元 test unit

与分析仪示值和参比值相应的被测煤量。

3.21

参比试验方法 reference test method

预期可对煤流给出特定测量值真值的无偏估计的采样、制样和分析方法。

3.22

参比值 reference value

用参比试验方法对一个试验单元进行试验得到的一个特定的测量值,该值作为参比用于与分析仪示值进行比对。

注:在本标准中,参比值被当作约定真值。

3.23

静态重复性 static repeatability

对置于分析仪探测区下的参比标准样进行重复测定所得的分析仪示值相互间的一致程度。

3.24

样品 sample

能代表一批待测煤炭质量的一部分煤量。

4 数学符号

4.1 主符号

- A 分析仪测定值(分析仪示值)
- β 回归系数(斜率)
- C 科克伦(Cochran)判据
- d 数据对(非双份重复测定)间的差值
- dup 双份重复测定值间的差值
- D_1 双份参比样中样品 1 的测定值(双份参比值 1)
- D_2 双份参比样中样品 2 的测定值(双份参比值 2)
- $\bar{D}$ 双份参比样的两份样品测定值的平均值
- δ 检验统计量(见附录 D)
- EIV 变量误差
- $E(\rho)$ 转换数的期望值
- F F 分布
- n 数据组中的数据个数
- f 自由度
- P 精密度
- Q 检验统计量(见附录 D)
- R 参比方法的测定值
- R_1 参比方法 1 的测定值
- R_2 参比方法 2 的测定值
- r 线性回归相关系数
- ρ 转换数
- f_{SDR} 静态/动态响应因子
- A_1 分析仪对参比标准样 1 的响应值

- A_2 分析仪对参比标准样 2 的响应值
- S (样本)标准差
- $S(\rho)$ 转换数的标准差
- σ 总体标准差
- t t 分布
- V 方差
- x 数据组中的任一值
- χ^2 χ^2 分布
- Z 检验统计量(见附录 D)
- z 正态偏离(见附录 C 中 C. 2. 4)

4.2 下标

- A 分析仪测定值
- c 临界值
- d 数据对差值
- dup 双份测定值差值
- D_y 动态标定值
- $D1$ 双份参比样中样品 1 的测定值
- $D2$ 双份参比样中样品 2 的测定值
- $\bar{D}$ 双份参比样的两份样品测定值的平均值
- g 制造商保证值
- i 第 i 个数值
- 0 时间 0
- $R1$ 参比方法 1 测定值
- $R2$ 参比方法 2 测定值
- S_t 静态标定值
- $A1$ 参比标准样 1 的响应值
- $A2$ 参比标准样 2 的响应值

5 原理

对一台已安装调试并标定过的在线分析仪的测量性能,通过三个主要的方面进行评价:仪器的稳定性、标定的有效性和操作测量性能(运行条件下的测量精密度)。

仪器的稳定性通过检验分析仪在不同时间内对同一参比样品的静态重复测量值变化的显著性进行评定;标定的有效性通过用分析仪和参比方法对包含了被测量值全部范围的煤样进行比对试验,检验斜率和截距偏倚的显著性加以确认;分析仪操作测量性能通过比较动态条件下分析仪测量结果和参比方法试验结果,检验它们之间差值的显著性进行评价。其中分析仪动态精密度需与两个参比方法进行比较;比对动态精密度只需与一个参比方法进行比较。

6 分析仪安装

6.1 概述

有许多基于不同原理和不同的安装结构的在线分析仪,它们可以测量通过其探测区的煤炭的一个或多个质量指标。

在线分析仪依据测量原理可分为如 6.2 所描述的四种。

6.2 分析仪类型

6.2.1 吸收/散射法

大多数的在线分析仪根据被测物对一束电磁辐射或中子辐射能的吸收或散射的程度与被测量定量相关的原理进行测量。入射的电磁辐射包括 X 射线, γ 射线, 微波, 光能区, 或者中子辐射都可以使用。辐射源、被测样品和探测器可按透射几何形式安排, 也可按反(散)射几何形式安排。

6.2.2 受激辐射法

根据被测物被外界的 X 射线, 或 γ 射线, 或中子辐射源激发后产生的特征电磁辐射(X 射线, 或 γ 射线)与被测量的定量相关关系进行测量。

6.2.3 自然 γ 射线辐射法

根据被测物中以相对恒定的比例自然存在的同位素发出的 γ 射线辐射进行测量。

6.2.4 性质变化法

根据被测物对所选择的电学性质或物理性质产生的影响进行测量。

6.3 样品提供方式

可通过运输皮带或其他支撑平台将煤样输送到分析仪下, 也可通过一个容器、溜槽或管子把煤样输送到在线分析仪下进行检测。在大多数情况下, 在线分析仪检测系统是无损检测并不与被测煤样直接接触的系统。

对不同的分析仪试验方法, 输送到分析仪下的煤样状态不同, 有的为原煤, 有的为经破碎、混合、甚至经过干燥的煤样。浆状煤样也可输送到分析仪下进行测量。

6.4 安装结构

6.4.1 主流结构

主流结构是一种被测煤流全部通过在线分析仪的系统。该系统可能含有一些预处理, 如煤样在经过分析仪探测区前的混合或整形。

6.4.2 旁流结构

旁流结构是一种通过合适的采样方法, 使被测煤流中的一部分经过在线分析仪的系统。被采取的这部分煤样在进入分析仪探测区前可能会进行预处理, 如破碎、缩分和整形等。这部分样品在检测后多半返回主流中。

图 1 给出了在线分析仪的两种基本安装结构。

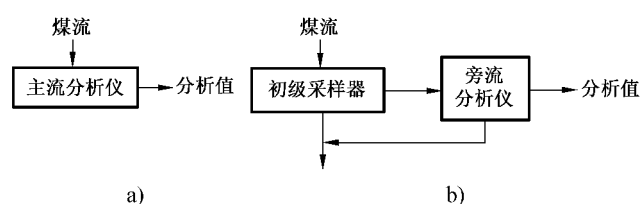


图 1 分析仪安装结构

7 仪器的稳定性

7.1 概述

对在线分析仪的一个基本要求是仪器稳定并对总的测量误差有尽可能小的影响。来源于仪器的误差可能是随机的, 也可能是系统的。

仪器的随机误差通过对参比标准样的静态重复性测量而估算。若该随机误差随时间的变化明显增大, 则表明仪器的性能已发生变化, 可能导致分析仪的测量性能变差。仪器的静态重复性是它所能达到的准确度的极限值, 也即在线分析仪的基本性能。

仪器的系统误差通过检查分析仪在不同时间对参比标准样的响应水平(示值)的变化而估算。如果仪器的系统变化较大, 将会影响仪器标定的有效性, 同时它也给校正仪器的系统变化提供了信息。某些

分析仪可定期对参比标准样自动进行检测并给出校正值。

注：有关参比标准样的信息在附录 F 中给出。

7.2 目的

本章中所描述的试验程序和数据分析方法为了达到三个目的：

- 为以后检验仪器的稳定性建立比对基础数据(基准性能)；
- 测量和监测仪器响应值的随机变化对在线分析仪总的测量误差的影响；
- 监测仪器响应值的系统性变化,分析它对标定的影响,必要时进行校正。

7.3 试验程序

7.3.1 确定合适的测量周期,它应能给出合适的精密度,以便能对仪器响应值的变化进行显著性检验。

7.3.2 选择两个合适的参比标准样(参比标准样 1 和参比标准样 2),其被测量值接近于标定范围的两个端点。

注：少数仪器不能接受参比标准样,因而无法进行稳定性试验。但某些仪器可从空探测带中得到合适的响应。

7.3.3 分别将每个参比标准样置于在线分析仪的探测区中,在所选定的周期内进行测量,至少连续进行 10 个周期的测量。记录每个周期的分析仪值 $A_{1,0,i}$ 和 $A_{2,0,i}$ 。指定此时的测量为时间 0 时的测量。

7.3.4 间隔一定时间后(一天或几天,或系统发生变化后),再分别对参比标准样 1 和参比标准样 2 重复 7.3.3 中的试验。记录每个周期内分析仪的示值 $A_{1,\tau,i}$ 和 $A_{2,\tau,i}$ 。指定此时的测量为时间 τ 时的测量。

注：较多的周期数将会提高仪器的精密度,但会减少对误差的反映。实际应用中选择的周期数不应超过 20 个。

7.4 数据分析

7.4.1 概述

以在时间 0 时进行的测量为基准,用在时间 τ 时的测量结果与其进行比较。

当基准性能已建立,使用中的在线分析仪的测量性能如果在时间 τ 时发生了显著的变化,应根据这些变化校正在时间 τ 时得到的测量数据。

7.4.2 测量精密度

7.4.2.1 根据分析仪在时间 0 和时间 τ 时对参比标准样 1 和参比标准样 2 的静态重复测定数据,按照附录 B 中 B.2.1 和 B.2.4 中给出的公式计算以下数值：

- 方差： $V_{A1,0}$, $V_{A2,0}$ 和 $V_{A1,\tau}$, $V_{A2,\tau}$ ；
- 标准差： $S_{A1,0}$, $S_{A2,0}$ 和 $S_{A1,\tau}$, $S_{A2,\tau}$ ；
- 精密度： $P_{A1,0}$, $P_{A2,0}$ 和 $P_{A1,\tau}$, $P_{A2,\tau}$ 。

7.4.2.2 按照附录 B 中 B.2.2 的方法检验分析仪对参比标准样 1 和参比标准样 2 的重复测定方差变化的显著性：

- 计算 $V_{A1,0}$ 和 $V_{A1,\tau}$ 的比值 F_{A1} (方差比)；
- 计算 $V_{A2,0}$ 和 $V_{A2,\tau}$ 的比值 F_{A2} (方差比)；
- 比较 F_{A1} 和 $F_{0.05,f1,f2}$, 判断 $V_{A1,0}$ 和 $V_{A1,\tau}$ 有否显著性差异；
- 比较 F_{A2} 和 $F_{0.05,f1,f2}$, 判断 $V_{A2,0}$ 和 $V_{A2,\tau}$ 有否显著性差异。

7.4.3 响应水平(分析仪示值)

7.4.3.1 根据分析仪在时间 0 和时间 τ 时对参比标准样 1 和参比标准样 2 的静态重复测定数据,按照附录 B 中 B.2.1 中给出的公式,计算平均示值, $\bar{A}_{1,0}$, $\bar{A}_{2,0}$ 和 $\bar{A}_{1,\tau}$, $\bar{A}_{2,\tau}$ 。

7.4.3.2 按照附录 B 中 B.2.3 中的方法检验分析仪对参比标准样 1 和参比标准样 2 的示值变化的显著性：

- 计算分析仪对参比标准样 1 示值的结合标准差 $S_{A1,(0+\tau)}$ ；
- 计算分析仪对参比标准样 2 示值的结合标准差 $S_{A2,(0+\tau)}$ ；
- 比较统计量 t_{A1} 与 $t_{0.05,(n_0+n_\tau-2)}$, 判断 $\bar{A}_{1,0}$ 和 $\bar{A}_{1,\tau}$ 有否显著性差异；
- 比较统计量 t_{A2} 与 $t_{0.05,(n_0+n_\tau-2)}$, 判断 $\bar{A}_{2,0}$ 和 $\bar{A}_{2,\tau}$ 有否显著性差异。

7.5 结果和解释

7.5.1 结果记录

结果记录应包含如下的信息：

- 试验日期；
- 所用参比标准样的标识；
- 有关的仪器参数；
- 试验条件；
- 各个观测值(试验数据)；
- 显著性检验结果。

7.5.2 结果解释

计算的精密度 P 值代表了分析仪的基本性能,即对选择的周期而言,所能得到的操作准确度的极限值。在实际操作中这个值不能达到,因为除了分析仪之外,其他因素的变化也会影响分析仪的准确度。

当一个可接受的方差初始值被测定或被重新建立时,指定它为 $V_{A1,0}$,若后来的测定方差 $V_{A1,\tau}$ 与 $V_{A1,0}$ 比较没有显著性差异,可认为仪器是稳定的,对分析仪操作中的随机误差没有影响。若有显著性差异,应检查仪器,弄清变化的原因。

当一个可接受的方差初始值被测定或被重新建立时,指定初始时分析仪示值的平均值为 $\bar{A}_{1,0}$ 和 $\bar{A}_{2,0}$,以及后来测定的示值平均值为 $\bar{A}_{1,\tau}$ 和 $\bar{A}_{2,\tau}$ 。如果在 $\bar{A}_{1,\tau}$ 和 $\bar{A}_{1,0}$ 之间,和 $\bar{A}_{2,\tau}$ 与 $\bar{A}_{2,0}$ 之间没有显著性差异,则表明仪器的响应值(示值)是稳定的,它对标定的影响没有变化;如果有一个或两个差异具有显著性,它对标定的影响有变化,这个变化是否影响当前的标定,应根据仪器之外其他因素误差的大小和标定时的精密度加以分析,并应考虑确认当前标定的有效性(见第 8 章)。

8 标定

8.1 概述

由于在线分析仪只能借助于参比由其他可靠方法得到的量值进行测量,建立和保持正确的标定曲线对保证在线分析仪进行准确测量是至关重要的。

第 7 章中描述的程序和数据分析仪提供了仪器本身的误差(随机的和系统的)对标定曲线可能的影响,但没有考虑煤炭质量变化、输送到分析仪下的状态的变化,及外界条件变化等因素对标定曲线的影响。本章描述的程序和数据分析(比对试验方法)则考虑了所有因素对标定曲线的影响。

在线分析仪的标定曲线应包含可能涉及到的被测量值的全部范围。但在许多情况下,利用动态比对试验来建立和核对较宽量值范围的标定曲线是很困难的,有时甚至是不可能的。因此,本标准又给出了一种静态标定试验方法。

8.2 目的

- 确认以前的标定曲线仍然有效,并适用于当前的操作条件;
- 提供校正标定曲线的信息。

8.3 动态标定试验

8.3.1 选择一个合适的比对周期。这个比对周期应有足够长的时间,以允许采取足够数目的子样而达到较高的精密度(见附录 A)。

注: 比对周期视实际操作条件和所需的精密度而定。

8.3.2 准备一批(若干个)煤样,其被测量值(灰分、水分或其他指标)应包含分析仪可能涉及的全部测量范围(或当前的标定曲线的范围),使该批煤样相继通过在线分析仪的探测区。

8.3.3 在选定的每个比对周期中,在合适的位置上按 GB 475 或 GB/T 19494.1 规定连续采取若干个子样,交替放入两个容器中,形成一个双份参比样,放好标签。同时记录每个周期的分析仪示值 A_i ,至

少采取 15 个比对周期的 15 个双份参比样(30 个样品)和记录比对周期的分析仪示值。确保每个分析仪示值和参比样代表的是同一周期的煤炭质量。

8.3.4 按 GB 474 或 GB/T 19494.2 规定,把采取的每个双份参比样制备成分析试样,然后按相关的标准测定其被测量值,得到双份参比值 $D_{1,i}$ 和 $D_{2,i}$ 。

注:通常,在一个连续的试验周期内得到整个范围的量值是不可能的;在这种情况下,以后的试验数据也可以加入到初始数据中,但前提条件是:1) 仪器被证明是稳定的;2) 数据的一致性检验证明新的数据和初始数据是一致的(检验方法见附录 C 中 C.3)。

8.4 静态标定试验

8.4.1 概述

在线分析仪对煤炭在静态条件下的响应与在动态条件下的响应多半是不同的。当需要通过静态试验来检查分析仪的标定状况时,首先应比较分析仪在静态条件下和在动态条件下的响应,求得静态条件下的响应值和动态条件下的响应值的关系(静态/动态响应因子),然后将静态响应值转换为动态响应值,再估计分析仪动态条件下的示值和参比值的关系。

8.4.2 试验程序

8.4.2.1 选择一个合适的比对周期(最好与动态比对试验的周期相同),在每个周期内按 8.3.3 的方式采取一个参比样,同时记录分析仪示值 $A_{Dy,i}$ 。至少采取 10 个周期的双份参比样品,记录相应的分析仪示值 $A_{Dy,i}$ 。

8.4.2.2 按 GB 474 或 GB/T 19494.2 规定,将每个参比样制备成粒度小于 1 mm(或小于 3 mm)的静态标定样品(约 5 kg 或特定的在线分析仪所需的量)。

8.4.2.3 将静态标定样品置于合适的容器中,放到分析仪探测区下进行测量。分析仪对每个静态标定样品的探测时间应尽可能与选择的比对周期时间一致。记录每个样品的分析仪示值 $A_{St,i}$ 。

8.4.2.4 按式(1)计算静态/动态响应因子

$$f_{SDR} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (A_{Dy,i} - A_{St,i}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

f_{SDR} ——在线分析仪的静态/动态响应因子;

$A_{St,i}$ ——分析仪对第 i 个周期的静态标定样品的响应值(示值), $i=1,2,\dots,n$;

$A_{Dy,i}$ ——分析仪对第 i 个周期内煤样的动态响应值(示值), $i=1,2,\dots,n$;

n ——静态/动态数据对数目。

8.4.2.5 收集一组(至少 15 个)包含在线分析仪测量范围的样品,按 GB 474 或 GB/T 19494.2 规定从每个样品中制备出一个小于 1 mm(或小于 3 mm)的静态标定样品(约 5 kg,或特定的分析仪所需的量)和双份分析试样。

8.4.2.6 将每个静态标定样品置于分析仪探测区下进行测量,测量时间应尽可能与所选择的比对周期的时间一致。记录每个静态标定样品的分析仪示值 $A_{St,i}$ 。

8.4.2.7 按有关的标准对每个双份分析试样进行被测量值的分析,得出参比值 $D_{1,i}$ 和 $D_{2,i}$ 。

8.4.2.8 按式(2)分别将分析仪对该组参比样品在静态条件下的示值换算为动态条件下的示值。

$$A_{Dy,i} = A_{St,i} + f_{SDR} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中符号意义同式(1)。

8.5 数据分析

8.5.1 根据 8.3 和 8.4 中测得的数据,计算:

——双份参比值的平均值 $\bar{D}_i$ (见附录 C 中 C.2.1);

——分析仪动态条件下的示值 $A_{Dy,i}$ 与双份参比值平均值 $\bar{D}_i$ 之间的差值 d_i (见附录 C 中 C.2.1)。

8.5.2 目视判断

按照附录 E 中给出的方法绘制分析仪示值 $A_{Dy,i}$ 对双份参比平均值 $\bar{D}_i$ 的散点图,目视判断可能存在的离群值和相关性。

注:在执行全面的统计分析之前也可用附录 E 中给出的其他图解方法进行目视判断。

8.5.3 相关性检验

按 C.2.2 给出的公式,计算分析仪示值 $A_{Dy,i}$ 与参比平均值 $\bar{D}_i$ 的线性相关系数 r ,根据 r 值的大小判断 $A_{Dy,i}$ 与 $\bar{D}_i$ 是否线性相关。

若 $A_{Dy,i}$ 与 $\bar{D}_i$ 线性相关,继续以下的步骤;若 $A_{Dy,i}$ 和 $\bar{D}_i$ 间缺乏相关性,应查找原因,排除问题后重新进行试验。

8.5.4 离群值检验

离群值可能是由于与规定的试验程序有较大偏离的结果,也可能是计算错误,或记录错误,或数据内随机变量的极端明显的偏离。当已知发生了与规定程序有较大偏离或出现异常时,所得的数值不管是否与其他数据一致,都应舍弃。否则,应用统计判断法来检验离群值。

按照 C.2.3 中给出的科克伦(Cochran)方法检查差值 d 中存在的离群值,并以 99% 的置信概率舍弃离群值。

注:原则上,在查不出任何原因时,离群值应保留。

8.5.5 差值的独立性检验

按照 C.2.4 中给出的方法检查一系列差值相互间的独立性。

如果差值间相互独立,继续进行偏倚检验;否则,舍弃试验数据,检查试验设计中可能存在的问题,修改试验设计,重新进行试验。

8.5.6 偏倚检验

8.5.6.1 斜率偏倚检验

按 C.2.5 中给出的程序计算分析仪示值 $A_{Dy,i}$ 和双份参比平均值 $\bar{D}_i$ 间的线性回归方程斜率 β ,斜率的方差 V_β ,并进行斜率偏倚的显著性检验。

若斜率偏倚不显著,继续进行截距偏倚检验;

若斜率偏倚显著,应查找原因,重新建立标定曲线。

8.5.6.2 截距偏倚检验

按照附录 C 中 C.2.6 的方法计算分析仪示值 $A_{Dy,i}$ 和双份参比平均值 $\bar{D}_i$ 间差值的平均值 $\bar{d}$ 和差值的标准差 S_d ,然后检验 $\bar{d}$ 的显著性,作出有否截距偏倚的判断。

8.6 结果和解释

8.6.1 结果记录

结果记录应包含如下的信息:

- 试验日期;
- 分析仪和所用参比样的标识;
- 有关的仪器参数;
- 试验条件;
- 各个观测值;
- 8.5 中的检验结果。

8.6.2 结果解释

斜率偏倚和截距偏倚的检验是基于假定当前的标定中 $A_i = \bar{D}_i$ 的关系进行的。在开始试验的情况下,当前的标定就是按照制造商的说明建立起的初始的标定;否则,当前的标定是指正在使用中的标定。

若存在显著的斜率偏倚或显著的截距偏倚,应先检查仪器本身基本性能是否发生变化(见 7.5),若不能归因于仪器的变化,则应考虑参比方法中是否包含了以前标定时未发生的变化,例如煤源的变化

等。若斜率偏倚显著,应重新建立标定曲线(利用当前的煤源);若没有显著的斜率偏倚,仅存在显著的截距偏倚,则可对标定曲线进行校正,使分析仪根据校正后的标定曲线进行工作。

9 操作测量性能

9.1 概述

当分析仪的标定曲线已建立且没有显著的偏倚存在时,操作(动态)条件下的测量精密度就是分析仪的测量准确度。

根据实际应用的需要,可考虑使用以下两个指标中的一个或两个对分析仪的操作测量性能进行评价:

——分析仪动态精密度;

——比对动态精密度。

9.2 分析仪动态精密度测定

9.2.1 试验方法

分析仪动态精密度可用以下两种比对试验方法进行测定。这两种试验方法基本排除了参比方法的误差。

1) 双因素试验

在每一个周期内,用同一个参比方法采取双份样品(每份样品均由若干个子样组成),计算分析仪示值与双份参比值平均值之差的方差;并计算双份参比值内的方差,由此估计出分析仪的动态精密度。

该方法比较简单,但如果标定中存在系统偏差,将导致分析仪的精密度测量不准,标定中的系统偏差将会加到分析仪上,使测得的分析仪动态精密度变差。

2) 三因素试验

在每个周期内,分别用两种独立的参比采样方法(不同的人、不同的采样点、不同的采样设备或方法)采取两个独立的参比煤样(每个参比煤样都由多个子样组成)。分别将每个参比样制备成分析试样进行分析,得到两个独立的参比值。通过分别计算分析仪示值与两个参比值之间差值的方差和两个参比值之间差值的方差,估计出分析仪动态精密度。

由于三因素试验方法要求有两个独立的参比采样系统,它能较好地消除各种系统误差,但必须确保满足测试程序的所有要求。

9.2.2 目的

分析仪动态精密度的测定为达到两个目的:

——了解分析仪的基本测量性能;

——与制造商的保证值进行比较。

9.2.3 试验程序

9.2.3.1 双因素试验

9.2.3.1.1 选择一个合适的比对周期,该周期应有足够长的时间以允许采取足够数目的子样而达到较高的精密度(见附录 A)。

注:试验周期视现场操作条件和实际需要确定。

9.2.3.1.2 在每一个周期中,用同一采样方法(或采样系统)采取双份参比样(按照 GB 475 或 GB/T 19494.1 的方法,将采取的若干子样交叉放入两个容器中);记录每个周期的分析仪示值 A_i 。

9.2.3.1.3 至少分别采取 15 个周期的双份参比样和记录 15 个周期的分析仪示值,确保分析仪示值的记录与双份参比样的采取恰当同步(都代表同一周期内的煤炭质量)。

9.2.3.1.4 将采取的所有周期的双份参比样按照 GB 474 或 GB/T 19494.2 的规定制成分析试样,按照相关的标准测定每个样品的特性值,得双份参比值 $D_{1,i}$ 和 $D_{2,i}$ 。

9.2.3.2 三因素试验

9.2.3.2.1 按 9.2.3.1.1 的原则选择一个合适的比对周期。

9.2.3.2.2 在每一个周期中,分别用两个独立的采样方法或采样系统(不同的人,在不同的采样点;或人工与机械各采一个样)各采取若干子样,构成两个参比样;记录每个周期的分析仪示值 A_i 。

9.2.3.2.3 至少分别采取 40 个周期的两个参比样,并记录每个周期的分析仪示值。确保分析仪示值的记录与两个参比样的采取恰当同步(都代表同一周期内的煤炭质量)。

9.2.3.2.4 按照 GB 474 或 GB/T 19494.2 的规定,独立地将两组参比样制备成分析试样,并按相关的标准测定它们的特性值,得到两组独立的参比值 $R_{1,i}$ 和 $R_{2,i}$ 。

9.2.4 数据分析

9.2.4.1 双因素试验

9.2.4.1.1 基本数据计算

按照附录 D 中 D.1.1.2.1 计算:

- 双份参比值的平均值 $\bar{D}_i$;
- 双份参比值 $D_{1,i}$ 和 $D_{2,i}$ 之间的差值 dup_i ;
- 分析仪示值 A_i 与双份参比平均值 $\bar{D}_i$ 之差 d_i ;
- 差值的平均值 $\bar{d}$;
- 差值的标准差 S_d 。

9.2.4.1.2 目视判断

按照附录 E 中的方法绘制分析仪示值 A_i 对双份参比平均值 $\bar{D}_i$ 的散点图;目视判断可能存在的离群值和其他问题。

注:在进行全面的数据统计分析之前也可使用附录 E 中给出的其他图解方法进行目视判断。

9.2.4.1.3 离群值检验

按照科克伦(Cochran)判据检验差值组中的离群值,(见附录 D 中 D.1.1.2.2),并舍弃离群值。

9.2.4.1.4 分析仪动态精密度计算

按照附录 D 中 D.1.1.2.3 中的方法,计算:

- 差值的方差 V_d ;
- 双份参比值间差值的方差 V_{dup} ;
- 分析仪动态测量方差 V_A ;
- 分析仪动态测量标准差 S_A ;
- 分析仪动态测量精密度 P_A 。

9.2.4.1.5 性能保证值检验

按照附录 D 中 D.1.1.2.4 中的方法检验分析仪的实际测量性能(标准差) S_A 与制造商提供的保证值 S_g 之间有无显著性差异。

9.2.4.2 三因素试验

9.2.4.2.1 基本数据计算

按照附录 D 中 D.1.2.2.1 中的方法计算:分析仪示值 A_i 与参比值 R_1, R_2 之间的差值 $d_{A,R1}, d_{A,R2}$; 两参比值 R_1 和 R_2 之间的差值 $d_{R1,R2}$ 。

9.2.4.2.2 目视判断

按照附录 E 中的方法,绘制以下散点图:

- 分析仪示值 A_i 对参比值 $R_{1,i}$ 的散点图;
- 分析仪示值 A_i 对参比值 $R_{2,i}$ 的散点图;
- 参比值 $R_{1,i}$ 对参比值 $R_{2,i}$ 的散点图。

目视判断可能存在的离群值和其他问题。

注:在进行全面的数据统计分析之前也可用附录 E 中给出的其他图解方法进行目视判断。

9.2.4.2.3 离群值检验

按照附录 D 中 D.1.2.2.2 中的方法,用科克伦(Cochran)方法分别检验三组差值 $d_{A,R1}$, $d_{A,R2}$ 和 $d_{R1,R2}$ 中的离群值。舍弃离群值。

9.2.4.2.4 分析仪动态精密度计算

按照附录 D 中 D.1.2.2.3 中的方法[格拉布斯(Grubbs)估计技术]计算:

- 三组差值的方差 $V_{A,R1}$, $V_{A,R2}$ 和 $V_{R1,R2}$;
- 分析仪、参比方法 1 和参比方法 2 的动态测量方差 V_A , V_{R1} 和 V_{R2} ;
- 分析仪、参比方法 1 和参比方法 2 的动态测量标准差 S_A , S_{R1} 和 S_{R2} ;
- 分析仪、参比方法 1 和参比方法 2 的动态测量精密度 P_A , P_{R1} 和 P_{R2} 。

9.2.4.2.5 测量性能保证值检验

按照附录 D 中 D.1.2.2.4 中的方法检验分析仪的实际测量性能(标准差) S_A 与制造商提供的保证值(标准差) S_g 之间有无显著性差异。

9.2.5 结果和解释

9.2.5.1 结果记录

结果记录应包含如下的信息:

- 试验日期;
- 分析仪的标识;
- 有关仪器参数;
- 试验条件;
- 各个观测值;
- 9.2.4 中的计算值。

9.2.5.2 结果解释

在无偏倚的情况下, P_A 就是分析仪的测量准确度。它是针对选定的比对周期内被探测的试验单元而言。 P_{R1} 和 P_{R2} 是两个参比方法的测量精密度。

9.3 比对动态精密度测定

9.3.1 概述

比对动态精密度是分析仪测量性能的较为粗略的度量,用比对试验方法进行测定。它包含了参比试验方法的误差。该方法比分析仪动态精密度的测定程序简单,多用于测量性能的常规监测。

9.3.2 目的

9.3 中描述的试验方法和数据分析方法是为了达到两个目的:

- 测定操作测量性能中的一个指标;
- 检验它与以前的值相比是否有显著的变化。

9.3.3 试验程序

9.3.3.1 按照 9.2.3.1.1 中的原则,选择一个合适的比对周期。

9.3.3.2 在每一个周期内,采取若干个子样构成一个参比样;记录每个周期的分析仪示值 A_i 。

9.3.3.3 至少采取 15 个周期的参比样,并记录 15 个周期的分析仪示值。确保分析仪示值的记录和参比样的采取恰当同步(都代表同一周期内的煤炭质量)。

9.3.3.4 将采取的所有参比样按照 GB 474 或 GB/T 19494.2 的规定分别制备成分析试样,并按相关的标准测定每个样品的特性值,得参比值 R_i 。

9.3.4 数据分析

9.3.4.1 基本数据计算

计算分析仪示值 A_i 与参比值 R_i 之差 d_i 。

9.3.4.2 目视判断

按附录 E 的方法绘制分析仪示值 A_i 对参比值 R_i 的关系图。

目视判断可能存在的离群值和其他问题。

注：在进行全面的数据统计分析之前也可使用附录 E 中给出的其他图解方法进行目视判断。

9.3.4.3 离群值检验

按照科克伦(Cochran)方法检验分析仪示值与参比值之差值组 d_i 中的离群值,舍弃离群值(见附录 D 中 D.2.2.2)。

9.3.4.4 比对动态精密度

按照附录 D 中 D.2.2.3 中的方法,计算:

- 分析仪示值与参比值之差值的方差, V_d ;
- 分析仪示值与参比值之差值的标准差, S_d ;
- 比对动态精密度 P_d 。

9.3.4.5 与以前的值比较

按附录 D 中 D.2.2.4 的方法比较 $V_{d,0}$ 和 $V_{d,r}$, 这里 $V_{d,0}$ 为以前用此方法测定的分析仪示值与参比值差值的方差; $V_{d,r}$ 为当前用此方法测定的差值的方差。如果这是首次常规监测中进行的比对试验, $V_{d,0}$ 可从分析仪动态精密度试验中得到:

当用双因素方法进行分析仪动态精密度试验时, $V_{d,0} = V_d$;

当用三因素方法进行分析仪动态精密度试验时, $V_{d,0} = V_A + V_{R1}$ 。

9.3.5 结果和解释

9.3.5.1 结果记录

结果记录应包含如下的信息:

- 试验日期;
- 分析仪的标识;
- 有关仪器参数;
- 试验条件;
- 各个观测值;
- 9.3.4 中的计算值;
- 性能保证值的检验结果。

9.3.5.2 结果解释

比对动态精密度 P_d 是分析仪方法和参比方法随机误差的结合。

如果当前的方差 $V_{d,r}$ 和以前的方差 $V_{d,0}$ 间有显著性差异,且不能归因于分析仪的随机误差(见 7.5),应首先检查参比方法中是否存在自以前的比对试验以来可能发生的变化。这可通过测定当前试验中参比方法的测量方差 $V_{dup,r}$,并将其与以前的参比方差 $V_{dup,0}$ 比较而加以确定。

其次,被测煤炭品种和质量的变化也是随机误差增大的原因。它可能对分析仪的测定结果有影响,也可能对参比方法的结果有影响,也可能对两者都有影响。

在找到误差增大的原因后,应适当调整仪器参数或试验条件,使分析仪测量性能重新达到可以接受的水平。

如果不能找到误差增大的明显原因,并且也不能确认是分析仪测量性能变差所造成,应考虑另外进行分析仪动态精密度试验(见 9.2),以鉴别分析仪测量系统的可靠性。

10 应用

10.1 概述

7、8 和 9 章中描述的试验程序包含了较宽范围的应用,适合于在线分析仪运行期间可能出现的各

种情况。10.2 至 10.6 给出了每种情况适宜使用的试验程序。

10.2 初始试验(验收试验)

在完成分析仪的安装调试后,进行以下 a)至 c)项试验;若制造商已经给出一个性能保证值,还要进行 d)项试验:

- a) 建立仪器稳定性基础值(见 7);
- b) 确认初级标定的有效性(见 8);
- c) 测定分析仪动态精密度(见 9.2);
- d) 检验分析仪测量性能与制造商保证值的一致性(见 9.2)。

10.3 常规试验

作为分析仪正常运行程序的一部分,在一定的时间间隔内进行如下的试验:

- a) 检查仪器的稳定性(见 7);
- b) 检查比对动态精密度(见 9.3)。

10.4 分析仪系统改变后的试验

当分析仪系统改变后,如维修或更换电子元器件后,进行如下的试验:

- a) 重新建立仪器的稳定性基础值(见 7);
- b) 确认或重新进行标定(见 8);
- c) 检查比对动态精密度(见 9.3)。

10.5 参比采样系统改变后的试验

当可能影响参比方法精密度的参比采样系统的组件或设计发生变化时,进行以下的试验:

- a) 检查仪器的稳定性(见 7);
- b) 检查比对动态精密度(见 9.3)。

10.6 煤炭质量改变后的试验

当煤炭质量发生明显变化,如新的煤源被引入时,进行以下的试验:

- a) 检查仪器的稳定性(见 7);
- b) 确认或重新进行标定(见 8);
- c) 检查比对动态精密度(见 9.3)。

附 录 A

(规范性附录)

比对试验方法

A.1 概述

这个附录给出了在设计和执行比对试验时应考虑的基本因素。

比对试验是对一组分析仪测量值(分析仪示值)与从相应的同一试验单元得到一组或二组参比值进行比较的试验。

因参比值本身也具有测量误差,因此必须小心地设计试验方法,以便正确评价分析仪的测量结果。

为了对分析仪的测量性能做出正确的评价,应使用没有偏倚和精密度高的参比试验方法(采样,制样和化验)测定参比值。

比对试验方法用于标定的确认(见 8)和仪器的操作测量性能评价(见 9)。

有两种基本的试验方法设计,即双因素试验和三因素试验均适用于本标准的要求。

A.2 基本试验设计

A.2.1 双因素试验

双因素试验用于确认标定的有效性(见 8)和评定操作测量性能(见 9.2 和 9.3)。它给出的分析仪示值和一个或双份参比样品,都代表了所选择的试验单元或采样单元。对于标定试验和分析仪动态精密度的测定,需要双份参比样品。对于比对动态精密度试验,只需要一个参比样品。图 A.1 给出了设计一个确认标定有效性的试验方法和测定分析仪动态精密度的试验方法所需的基本步骤;图 A.2 给出了测定比对动态精密度所需的基本程序。

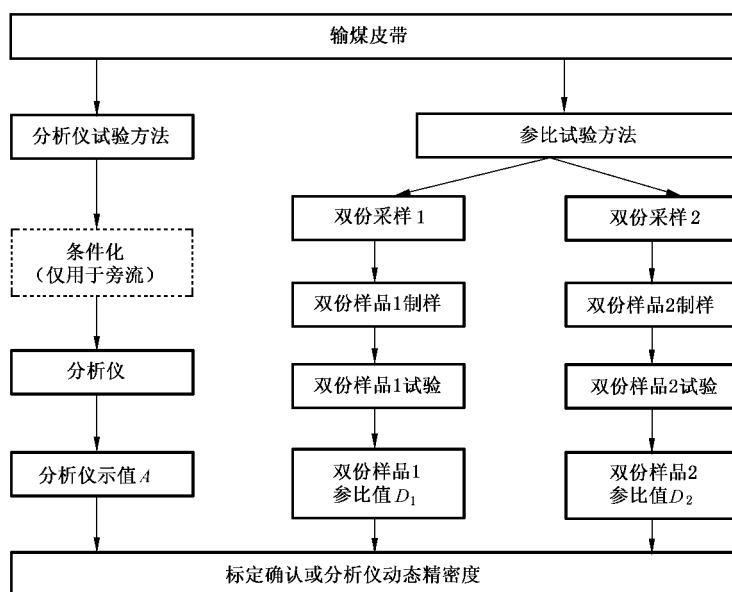


图 A.1 标定确认或分析仪动态精密度的双因素试验流程图

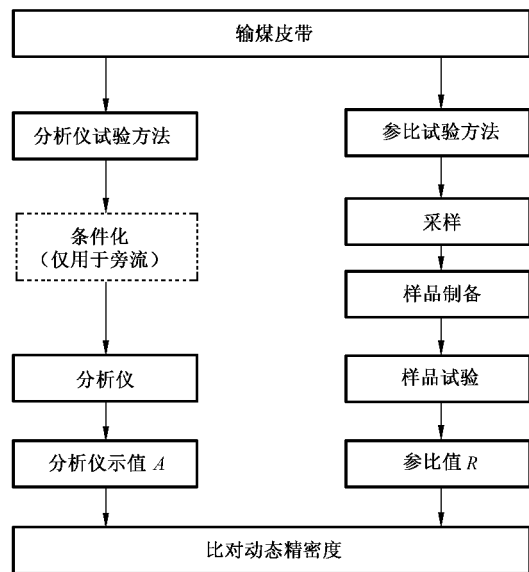


图 A.2 比对动态精密度双因素试验流程图

A.2.2 三因素试验

三因素试验用于测定分析仪动态精密度(见 9.2)。它给出一个分析仪示值和两个参比样品,代表了所选择的试验单元或采样单元。参比样品被分别制备成分析试样进行分析,给出两个独立的参比值。用于这种情况的格拉布斯(Grubbs)估计数据分析方法要求两个参比试验系统是相互独立的程序,也即,由不同的操作者用不同的设备进行试验。图 A.3 给出了设计一个用三因素法测定分析仪动态精密度所需要的基本程序。

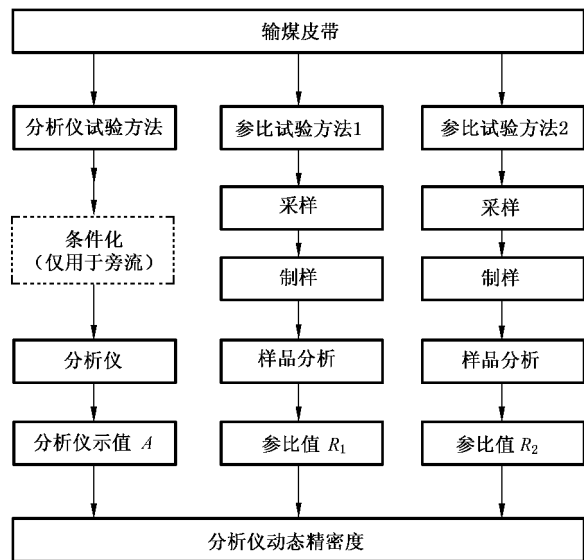


图 A.3 分析仪动态精密度三因素试验流程图

A.2.3 安装布局

分析仪的安装布局视用户现场的设计、分析仪的类型和采样设施而定。最重要的考虑是,分析仪收集数据后给出的一个分析仪示值必须与采取多个子样混合成为参比样后给出的参比值代表相同单元的煤炭质量。

图 A.4 和图 A.5 给出了适用于主流结构和旁流结构的典型布局,也有其他类型的布局,这里不再给出。

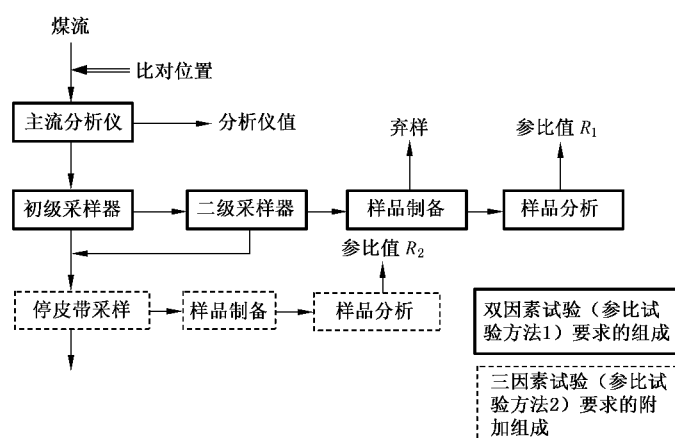


图 A.4 典型的主流结构布局

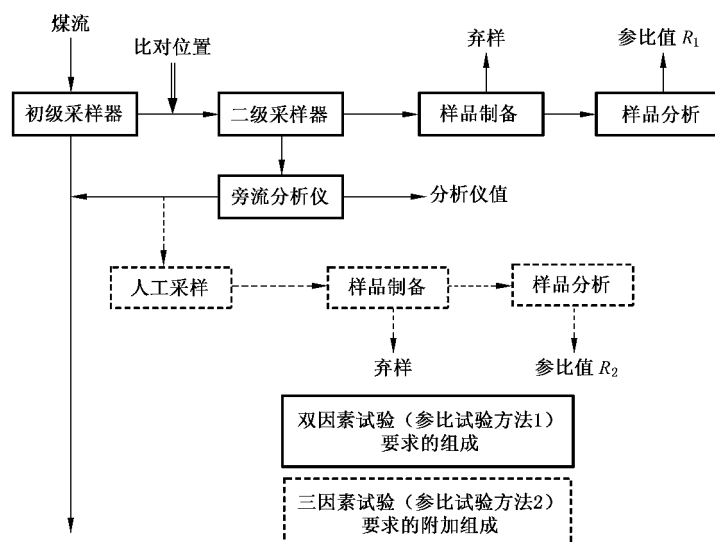


图 A.5 典型的旁流结构布局

A.3 比对位置

为得到有效的推断,在煤流中进行比对试验的位置应清楚地确认。

主流结构的比对位置尽可能设在接近于干预点的地方(见注 1 和图 A.4),试验操作对主煤流没有显著影响(见注 2)。在一个典型的旁流结构中,分析仪安装在二级采样器的弃样流中,二级采样器的留样常被用于提供参比值,其比对位置是初级样品(见图 A.5 和注 3)。若留样不能得到或需要第二个参比值时,可从流过分析仪的煤流中获取另一个参比样(注 4)。

注 1: 干预点是指分析仪探测煤流的位置或采取初级子样或停皮带采样的位置。

注 2: 在大多数流量大的主流结构中,分析仪对煤流几乎没有影响,虽然采样可能导致被采取的子样(留样)有较大的变化,但它对主流(弃样)只有相当小的影响,因为主流与子样的质量比很大。二级采样中,只要弃样与留样的比例约为 10:1 或更高,采样将不会对弃样流有显著影响。

注 3: 在这种情况下,用格拉布斯(Grubbs)检验得到的数值是针对初级样品中煤炭质量的测量精密度。它并没有表明测定主流中煤炭质量的试验方法的精密度。

注 4: 在一个采样系统中利用不同的比对位置构成一个三因素试验(Grubbs 检验)是可能的。然而重要的是,在最远的煤流落头处采样时,给出最终测定值的连续过程应该能被追溯。这常为停皮带采取样品或初级样品。

A.4 方差的估计

在比对动态精密度试验中,总方差是出现在分析仪示值和参比值之间的各个操作程序中的方差之和。

在合理设计的分析仪动态精密度试验中,分析仪方差和参比方法的方差是独立的,在各个情况下,总方差都是出现在比对位置和参比值之间的各个操作程序中的方差之和。

A.5 比对周期

作为在线分析仪测量性能评价的一项指标,测量精密度必须与一个特定的周期相关联才有确切的意义。然而,一个比对周期最佳的时间长度是随对分析仪评价的内容而变的。

当为一个特定的试验选择周期时,应考虑操作的需要、参比样的限制条件和试验方法的要求等诸多因素。一个比对周期应有足够的时间,允许收集足够数目的子样,以便:

- 给出一个合适的参比值精密度(见 A.6);
- 减少由于仪器和样品呈送状态的变化引起的分析误差;
- 减少任何同步性误差的影响。

一个合理的周期是一个能产生有意义的数值的时间,如1个小时或1个班,或一个特定的批量相关联的时间。这样的周期对于评价操作测量性能进行的各项试验可被认为是最佳的周期,但对常规监测试验可能是不方便的。最终的选择必须依照实际情况而定。

在确认标定有效性的试验中,最主要考虑的因素是:对煤炭质量范围有充分的代表性和能获得受实际样品粒度与操作条件限制的参比值的最好精密度。

对于测量分析仪动态精密度的试验,应考虑采用的参比试验方法的精密度与预期的分析仪精密度相近的要求。

在一个单独的比对周期内,因为数据采集通常是连续的,由数据采集和煤质周期性变化间的相关性而导致的分析仪示值偏倚问题一般不会发生。如果上述情况可能发生,应按照与采集参比样品样要求的相同方式定时采集数据,以避免这种相关性。参见国家标准 GB/T 19494 中关于对煤炭质量有周期性变化时的检测和处理方法。

总的来说,一个试验中的周期数目应该足够多,总的时间应能保证覆盖预期的全部测量范围,干扰因素(如铁)的所有变化都应在样品中有所体现。

所需的比对周期的数目取决于试验方法和所用的统计处理方法,对于双因素试验,至少需要15个周期才能改善统计检验的判断力。对于三因素试验,至少需要40个周期。

另外还需要考虑预期的测量精密度。例如,由较短的比对周期而产生的较低的精密度需要较大数目的观测值数据对,才能得出统计学上有意义的结论。

比对周期的频率主要取决于实际操作的考虑。它应该与煤炭质量的周期性变化不相关。否则,不能得到合适范围的被测量值。在评价分析仪测量性能的情况下,这可能导致一个错误的精密度信息,并将导致一个不恰当的标定信息。

A.6 参比方法

对于安装了机械化采样装置的系统,参比样的采取和制备应按照 GB/T 19494 中的有关要求。如果是人工采样,应按照 GB 475 的要求采样并按 GB 474 的要求制样。按照 GB/T 1997 的要求采取和制备焦炭样。

如果分析测定的是浆状燃料,应按照相关的标准进行采样、制样和分析。若得不到相关的标准,则采用当前通用的方法,然而,样品一经脱水,就可按照上述的国家标准进行制样和分析。

应该注意各个子样的采取时间,以确保代表每个周期的参比样与分析仪采集的相应数据恰好同步。

试验样品的分析应按照适用于被测量值的相关的国家标准进行。

当进行三因素试验时,两个参比采样系统应当是独立的。所有的采样,制样和分析操作都应由不同的人员使用不同的设备进行。

估计在选定的周期内的单个参比样品的预期精密度(GB/T 19494)。如果不能得到合适的精密度,调整参比采样程序中的各种条件(GB/T 19494.1 或 GB 475 中关于检验和调整采样精密度的内容),以达到预期的精密度。

附 录 B
(规范性附录)
稳定性试验数据分析方法

B.1 试验记录

将 7.3 中所得的试验数据填入表 B.1 中。

表 B.1 分析仪稳定性试验数据

时间 0				时间 τ			
试验日期				试验日期			
周 期		分析仪示值		周 期		分析仪示值	
序 号	时 间	参比标准样 1 $A_{1,0,i}$	参比标准样 2 $A_{2,0,i}$	序 号	时 间	参比标准样 1 $A_{1,\tau,i}$	参比标准样 2 $A_{2,\tau,i}$
1				1			
2				2			
3				3			
4				4			
5				5			
⋮				⋮			
n_0				n_τ			
注：表中 $A_{1,0,i}$ 和 $A_{2,0,i}$ 为时间 0 时分析仪在第 i 个周期的响应值(示值)；表中 $A_{1,\tau,i}$ 和 $A_{2,\tau,i}$ 为时间 τ 时分析仪在第 i 个周期的响应值(示值)。							

B.2 数据分析

B.2.1 计算静态重复性方差 V 和平均响应值(示值) $\bar{A}$ ：

$$V_{A1,0} = \frac{\sum A_{1,0,i}^2 - \frac{1}{n_0}(\sum A_{1,0,i})^2}{n_0 - 1} \dots\dots\dots (B.1)$$

$$V_{A2,0} = \frac{\sum A_{2,0,i}^2 - \frac{1}{n_0}(\sum A_{2,0,i})^2}{n_0 - 1} \dots\dots\dots (B.2)$$

$$V_{A1,\tau} = \frac{\sum A_{1,\tau,i}^2 - \frac{1}{n_\tau}(\sum A_{1,\tau,i})^2}{n_\tau - 1} \dots\dots\dots (B.3)$$

$$V_{A2,\tau} = \frac{\sum A_{2,\tau,i}^2 - \frac{1}{n_\tau}(\sum A_{2,\tau,i})^2}{n_\tau - 1} \dots\dots\dots (B.4)$$

$$\bar{A}_{1,0} = \frac{1}{n_0} \sum A_{1,0,i} \dots\dots\dots (B.5)$$

$$\bar{A}_{2,0} = \frac{1}{n_0} \sum A_{2,0,i} \dots\dots\dots (B.6)$$

$$\bar{A}_{1,\tau} = \frac{1}{n_{\tau}} \sum A_{1,\tau,i} \quad \dots\dots\dots (B.7)$$

$$\bar{A}_{2,\tau} = \frac{1}{n_{\tau}} \sum A_{2,\tau,i} \quad \dots\dots\dots (B.8)$$

式中：

$\bar{V}_{A1,0}$ ——时间 0 时分析仪对参比标准样 1 的静态重复性方差；

$\bar{V}_{A2,0}$ ——时间 0 时分析仪对参比标准样 2 的静态重复性方差；

$\bar{V}_{A1,\tau}$ ——时间 τ 时分析仪对参比标准样 1 的静态重复性方差；

$\bar{V}_{A2,\tau}$ ——时间 τ 时分析仪对参比标准样 2 的静态重复性方差；

$\bar{A}_{1,0}$ ——时间 0 时分析仪对参比标准样 1 的平均示值；

$\bar{A}_{2,0}$ ——时间 0 时分析仪对参比标准样 2 的平均示值；

$\bar{A}_{1,\tau}$ ——时间 τ 时分析仪对参比标准样 1 的平均示值；

$\bar{A}_{2,\tau}$ ——时间 τ 时分析仪对参比标准样 2 的平均示值。

B.2.2 方差变化显著性检验

分别计算分析仪在不同时间对参比标准样 1 的重复测定方差比 F_{A1} 和对参比标准样 2 的重复测定方差比 F_{A2} ：

$$F_{A1} = \frac{V_{A1,0}}{V_{A1,\tau}} \text{ 或 } F_{A1} = \frac{V_{A1,\tau}}{V_{A1,0}} \text{ (大者为分子)} \quad \dots\dots\dots (B.9)$$

$$F_{A2} = \frac{V_{A2,0}}{V_{A2,\tau}} \text{ 或 } F_{A2} = \frac{V_{A2,\tau}}{V_{A2,0}} \text{ (大者为分子)} \quad \dots\dots\dots (B.10)$$

式中符号意义同 B.2.1。

查 F 分布表(表 H.2),得临界值 $F_{0.05, f_1, f_2}$ (95%置信概率,分子项自由度 f_1 ,分母项自由度 f_2)。

分别将 F_{A1} 和 F_{A2} 值与 $F_{0.05, f_1, f_2}$ 比较：

若 $F_{A1} \leq F_{0.05, f_1, f_2}$,分析仪对参比标准样 1 的测量精密度没有显著性变化；否则,有显著性变化。

若 $F_{A2} \leq F_{0.05, f_1, f_2}$,分析仪对参比标准样 2 的测量精密度没有显著性变化,否则,有显著性变化。

B.2.3 分析仪示值变化显著性检验

1) 按式(B.11)和式(B.12)分别计算时间 0 和时间 τ 时的结合标准差：

$$S_{A1,(0+\tau)} = \sqrt{\frac{V_{A1,0} \times (n_0 - 1) + V_{A1,\tau} \times (n_{\tau} - 1)}{n_0 + n_{\tau} - 2}} \quad \dots\dots\dots (B.11)$$

$$S_{A2,(0+\tau)} = \sqrt{\frac{V_{A2,0} \times (n_0 - 1) + V_{A2,\tau} \times (n_{\tau} - 1)}{n_0 + n_{\tau} - 2}} \quad \dots\dots\dots (B.12)$$

式中：

$S_{A1,(0+\tau)}$ ——分析仪在时间 0 和时间 τ 时对参比标准样 1 的重复测定结合标准差；

$S_{A2,(0+\tau)}$ ——分析仪在时间 0 和时间 τ 时对参比标准样 2 的重复测定结合标准差。

其余符号意义同 B.2.1。

2) 按式(B.13)、式(B.14)分别计算统计量 t_{A1} 和 t_{A2} ：

$$t_{A1} = \frac{|\bar{A}_{1,0} - \bar{A}_{1,\tau}|}{S_{A1,(0+\tau)} \times \sqrt{\frac{1}{n_0} + \frac{1}{n_{\tau}}}} \quad \dots\dots\dots (B.13)$$

$$t_{A2} = \frac{|\bar{A}_{2,0} - \bar{A}_{2,\tau}|}{S_{A2,(0+\tau)} \times \sqrt{\frac{1}{n_0} + \frac{1}{n_{\tau}}}} \quad \dots\dots\dots (B.14)$$

式中符号意义同 B.2.1。

3) 查 t 分布表(表 H.1),得临界值 $t_{0.05, (n_0+n_{\tau}-2)}$ (95%置信概率,自由度 $n_0 + n_{\tau} - 2$)。

分别比较 t_{A1} 、 t_{A2} 和 $t_{0.05, (n_0+n_\tau-2)}$

若 $t_{A1} \leq t_{0.05, (n_0+n_\tau-2)}$, 分析仪对参比标准样 1 的测量值无显著性变化; 否则, 有显著性变化。

若 $t_{A2} \leq t_{0.05, (n_0+n_\tau-2)}$, 分析仪对参比标准样 2 的测量值无显著性变化; 否则, 有显著性变化。

B.2.4 分析仪的基本测量精密度

按式(B.15)~式(B.18)计算分析仪静态重复性标准差和 95%置信概率下的精密度:

$$S_{A1,0} = \sqrt{V_{A1,0}} \quad P_{A1,0} = t_{0.05, n_0-1} \times S_{A1,0} \quad \dots\dots\dots (B.15)$$

$$S_{A2,0} = \sqrt{V_{A2,0}} \quad P_{A2,0} = t_{0.05, n_0-1} \times S_{A2,0} \quad \dots\dots\dots (B.16)$$

$$S_{A1,\tau} = \sqrt{V_{A1,\tau}} \quad P_{A1,\tau} = t_{0.05, n_\tau-1} \times S_{A1,\tau} \quad \dots\dots\dots (B.17)$$

$$S_{A2,\tau} = \sqrt{V_{A2,\tau}} \quad P_{A2,\tau} = t_{0.05, n_\tau-1} \times S_{A2,\tau} \quad \dots\dots\dots (B.18)$$

附 录 C
(规范性附录)
标定试验数据分析方法

C.1 试验记录

将在 8.4.2 试验中得到的数据填入表 C.1 中。

表 C.1 标定试验记录

仪器型号					试验日期:		
周期时间							
周期序号	参比样号	分析仪示值 A_{dy} (动态)	参比值 D				分析仪示值与参比值差值 $d=A_{Dy}-\overline{D}$
			D_1	D_2	$\overline{D}$	dup	
1							
2							
3							
⋮							
⋮							
n							

C.2 数据分析

C.2.1 基本数据计算

1) 计算每个双份参比值的平均值 $\bar{D}_i$

$$\bar{D}_i = \frac{D_{1i} + D_{2i}}{2} \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

2) 计算每个双份参比值间的差值 dup_i

$$dup_i = D_{1,i} - D_{2,i} \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

3) 计算分析仪示值与参比值之差 d_i

$$d_i = A_{Dy,i} - \bar{D}_i \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

C.2.2 分析仪示值与参比值的相关性检验(必要时)

按式(C.4)计算分析仪示值 $A_{Dy,i}$ 与参比值 D_i 的线性相关系数 r

$$r = \frac{\sum A_{Dy,i} \times \bar{D}_i - \frac{1}{n} \sum A_{Dy,i} \times \sum \bar{D}_i}{\sqrt{\left[\sum A_{Dy,i}^2 - \frac{1}{n} (\sum A_{Dy,i})^2 \right] \times \left[\sum \bar{D}_i^2 - \frac{1}{n} (\sum \bar{D}_i)^2 \right]}} \quad \dots\dots\dots (C.4)$$

若 $r \leq 0.5$, 分析仪示值与参比值不相关; 否则, 相关。

C.2.3 离群值检验

用科克伦(Cochran)方法检验差值 d 中的离群值。

找出 d 数据组中的最大值 $d_{\max}$, 按式(C.5) 计算统计量 C :

$$C = d_{\max}^2 / \sum d_i^2 \quad \dots\dots\dots (C.5)$$

查表(表 H.3), 得 99% 置信概率下的临界值 $C_{0.01,n}$ 。

比较 C 值与 $C_{0.01,n}$:

若 $C \leq C_{0.01,n}$, $d_{\max}$ 为正常值, 保留。否则, $d_{\max}$ 为离群值, 可考虑舍弃, 舍弃 $d_{\max}$ 后, 按上述步骤对余下的 d_i 进行检验, $\sum d_i^2$ 中将不包括 $d_{\max}$ 。重复上述的步骤, 直到没有离群值被检出。

C.2.4 差值的独立性检验

1) 按下述方法确定中位值:

将差值 d 按从小到大的顺序排列。如果差值的数目 n 为奇数,中位值即为中间的那个数值(在 $\frac{n+1}{2}$ 位置上的数值);如果差值的数目为偶数,中位值为中间两个数的平均值(在 $\frac{n}{2}$ 和 $\frac{n+2}{2}$ 位置上的两个数值的平均值)。

2) 每个未经排序的差值减去中位值,记录结果和正、负号。

3) 按以下方法确定总的转换数 ρ 和正、负结果数:

当相邻结果的符号保持不变时,转换数不变,符号变化(相反)时,转换数加 1,忽略结果为 0 的数据。记录总的转换数 ρ 和正、负结果的数目。

用符号 n_1 表示正、负结果中较少的一组结果的数目;用 n_2 表示较多的一组结果的数目。

4) 若 $n_1 \leq 10$,从表 H.4 中查得与 n_1 和 n_2 相应的转换数的临界值 ρ_c ;若 $\rho > \rho_c$,数据(差值)间是相互独立的;否则,数据间缺乏独立性。

5) 若 $n_1 > 10$,按以下方法进行数据间的独立性检验:

a) 计算转换数的期望值 $E(\rho)$

$$E(\rho) = \frac{2n_1n_2}{n_1 + n_2} + 1 \quad \dots\dots\dots(\text{C.6})$$

b) 计算转换数的标准差 $S(\rho)$

$$S(\rho) = \sqrt{\frac{2n_1n_2(2n_1n_2 - n_1 - n_2)}{(n_1 + n_2)^2(n_1 + n_2 - 1)}} \quad \dots\dots\dots(\text{C.7})$$

c) 计算转换数的正态偏离度 z

$$z = \frac{\rho - E(\rho)}{S(\rho)} \quad \dots\dots\dots(\text{C.8})$$

d) 如果 $z < 1.96$ (95%置信概率),则数据间相互独立;否则,数据间缺乏独立性。

C.2.5 斜率偏倚检验

1) 用变量误差法(EIV)计算分析仪示值 $A(A_{\text{Dy}})$ 与双份参比值的平均值 $\bar{D}$ 的线性回归方程的斜率 β :

$$\beta = \frac{S_{A,\bar{D}}}{(S_{\bar{D}}^2 - S_{\text{dup}}^2/4)} \quad \dots\dots\dots(\text{C.9})$$

式中:

$$\bar{D} = (D_1 + D_2)/2 \quad \dots\dots\dots(\text{C.10})$$

$$dup = D_1 - D_2 \quad \dots\dots\dots(\text{C.11})$$

$$S_{A,\bar{D}} = \sum A_i \bar{D}_i - \frac{1}{n} \sum A_i \times \sum \bar{D}_i \quad \dots\dots\dots(\text{C.12})$$

$$S_{\bar{D}}^2 = \sum \bar{D}_i^2 - \frac{1}{n} (\sum \bar{D}_i)^2 \quad \dots\dots\dots(\text{C.13})$$

$$S_{\text{dup}}^2 = \sum dup_i^2 - \frac{1}{n} (\sum dup_i)^2 \quad \dots\dots\dots(\text{C.14})$$

2) 计算线性回归方程斜率的方差 V_{β} :

$$V_{\beta} = n^{-1} \sigma_c^{-2} \left[\frac{S_{\text{dup}}^2}{4} \beta^2 (0.5 + \sigma_c^{-2}) + (S_A^2 - \beta^2 \sigma_c^2) \left(1 + \frac{S_{\text{dup}}^2}{4} \sigma_c^{-2} \right) \right] \quad \dots\dots\dots(\text{C.15})$$

式中:

$$\sigma_c^2 = S_{\bar{D}}^2 - \frac{S_{\text{dup}}^2}{4} \quad \dots\dots\dots(\text{C.16})$$

$$S_A^2 = \sum A_i^2 - \frac{1}{n} (\sum A_i)^2 \quad \dots\dots\dots(\text{C.17})$$

3) 检验斜率偏倚

计算统计量 t_s :

$$t_s = \frac{|\beta - 1|}{\sqrt{V_\beta}} \quad \dots\dots\dots (C.18)$$

将 t_s 值与 t 分布表(表 H.1)中查得的临界值 $t_{0.05, n-2}$, (95%置信概率, 自由度 $n-2$) 比较:

若 $t_s \leq t_{0.05, n-2}$, 斜率偏倚不显著;

若 $t_s > t_{0.05, n-2}$, 斜率偏倚显著。

C.2.6 截距偏倚检验

1) 计算分析仪示值与参比值之差值 d_i 的平均值 $\bar{d}$ 和标准差 S_d :

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum d_i \quad \dots\dots\dots (C.19)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum d_i^2 - \frac{1}{n} (\sum d_i)^2}{n-1}} \quad \dots\dots\dots (C.20)$$

2) 计算统计量 t_l :

$$t_l = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \times \sqrt{n} \quad \dots\dots\dots (C.21)$$

式中:

$\bar{d}$ ——分析仪示值 A_{Dy} 与双份参比平均值 $\bar{D}_i$ 的差值的平均值;

S_d ——分析仪示值 A_{Dy} 与双份参比平均值 $\bar{D}_i$ 的差值的标准差;

n ——数据对数。

将 t_l 与表 H.1 中查得的临界值 $t_{0.05, n-1}$ (95%置信概率, 自由度 $n-1$) 比较:

若 $t_l \leq t_{0.05, n-1}$, 截距偏倚不显著;

若 $t_l > t_{0.05, n-1}$, 截距偏倚显著。

C.3 数据一致性检验

当需要将后续的试验数据加入到初始数据中去时, 在进行数据分析之前应检验新、老数据的一致性(见 8.3.4 注), 检验方法如下:

1) 分别计算两组数据(d)的平均值和方差:

$$\bar{d}_1 = \frac{1}{n} \sum d_{1,i} \quad \dots\dots\dots (C.22)$$

$$\bar{d}_2 = \frac{1}{n} \sum d_{2,i} \quad \dots\dots\dots (C.23)$$

$$V_{d1} = \frac{\sum d_{1i}^2 - \frac{1}{n} (\sum d_{1i})^2}{n_1 - 1} \quad \dots\dots\dots (C.24)$$

$$V_{d2} = \frac{\sum d_{2i}^2 - \frac{1}{n} (\sum d_{2i})^2}{n_2 - 1} \quad \dots\dots\dots (C.25)$$

2) 检验两组数据方差的一致性:

$$F = \frac{V_{d1}}{V_{d2}} \text{ 或 } F = \frac{V_{d2}}{V_{d1}} \quad (\text{大者为分子}) \quad \dots\dots\dots (C.26)$$

查 F 表(表 H.2), 得临界值 $F_{0.05, f1, f2}$ 。

比较 F 与 $F_{0.05, f1, f2}$:

若 $F \leq F_{0.05, f1, f2}$, 两方差间无显著性差异;

若 $F > F_{0.05, f_1, f_2}$, 两方差间有显著性差异。

3) 检验两组数据平均值的一致性

a) 计算结合标准差 S_c :

$$S_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \times V_{d1} + (n_2 - 1) \times V_{d2}}{n_1 + n_2 - 2}} \quad \dots\dots\dots (C.27)$$

b) 计算统计量 t :

$$t = \frac{|\bar{d}_1 - \bar{d}_2|}{S_c \times \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \dots\dots\dots (C.28)$$

查 t 值表(表 H.1), 得临界值 $t_{0.05, (n_1+n_2-2)}$ 。

比较 t 与 $t_{0.05, (n_1+n_2-2)}$:

若 $t \leq t_{0.05, (n_1+n_2-2)}$, 两平均值间无显著性差异;

若 $t > t_{0.05, (n_1+n_2-2)}$, 两平均值间有显著性差异。

若上述方差一致性和平均值一致性检验均无显著性差异, 则认为两组数据来自同一总体, 可以合并进行数据分析(见 C.2); 若上述检验之一或两者都有显著性差异, 则两组数据不是来自同一总体, 不能结合, 需查找原因, 重新试验。

附 录 D
(规范性附录)

操作测量性能试验数据分析方法

D.1 分析仪动态精密度

D.1.1 双因素试验

D.1.1.1 试验记录

将在 9.2.3.1 中得到的数据填入表 D.1 中。

表 D.1 分析仪动态精密度双因素试验记录

仪器型号：		试验日期：					
周 期		分析仪示值 A_i	双份参比值				分析仪示值 A_i 与 参比值 $\bar{D}_i$ 之差 d_i
序 号	时 间		参比值 $D_{1,i}$	参比值 $D_{2,i}$	平均值 $\bar{D}_i$	dup_i	
1							
2							
3							
⋮							
n							

D.1.1.2 数据分析

D.1.1.2.1 基本数据计算

1) 双份参比值的平均值

$$\bar{D}_i = \frac{1}{2}(D_{1,i} + D_{2,i}) \quad \dots\dots\dots(\text{D.1})$$

式中：

$\bar{D}_i$ ——第 i 个周期的双份参比值的平均值, $i=1,2,\dots,n$;

$D_{1,i}$ ——第 i 个周期的双份参比样中第 1 个样品的参比值;

$D_{2,i}$ ——第 i 个周期的双份参比样中第 2 个样品的参比值。

2) 双份参比值间的差值 dup_i ：

$$dup_i = D_{1,i} - D_{2,i} \quad \dots\dots\dots(\text{D.2})$$

3) 分析仪示值 A_i 与双份参比平均值 $\bar{D}_i$ 的差值 d_i

$$d_i = A_i - \bar{D}_i \quad \dots\dots\dots(\text{D.3})$$

式中：

d_i ——第 i 个周期的分析仪示值与参比值之差, $i=1,2,\dots,n$;

A_i ——第 i 个周期的分析仪示值。

其余符号意义同前。

4) 分析仪示值与双份参比平均值之差值的平均值 $\bar{d}$

$$\bar{d} = \frac{1}{n}\sum d_i \quad \dots\dots\dots(\text{D.4})$$

5) 分析仪示值与双份参比平均值之差值的标准差 S_d

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum d_i^2 - \frac{1}{n}(\sum d_i)^2}{n-1}} \quad \dots\dots\dots (D.5)$$

D.1.1.2.2 离群值检验

找出分析仪示值与参比值之差值组中的最大值 $d_{\max}$, 计算统计量 C

$$C = d_{\max}^2 / \sum d_i^2 \quad \dots\dots\dots (D.6)$$

查表 H.3 得 99% 概率下的临界值 $C_{0.01,n}$ 。

若 $C \leq C_{0.01,n}$, $d_{\max}$ 保留, 否则 $d_{\max}$ 舍弃。

舍弃 $d_{\max}$ 后, 按上述方法对余下的 d 进行检验, $\sum d_i^2$ 中将不包括被舍弃的值。重复这一过程, 直至没有离群值被检出。

D.1.1.2.3 分析仪动态精密度计算

1) 分析仪示值与双份参比平均值之差值的方差:

$$V_d = S_d^2 \quad \dots\dots\dots (D.7)$$

2) 双份参比值之间的重复测定方差 V_{dup}

$$V_{\text{dup}} = \frac{\sum dup_i^2}{2n} \quad \dots\dots\dots (D.8)$$

式中:

V_{dup} ——双份参比值之间的重复测定方差;

dup_i ——第 i 个周期的两个双份参比值间的差值;

n ——数据对数。

3) 分析仪动态测量方差和标准差

$$V_A = V_d - V_{\text{dup}} \quad \dots\dots\dots (D.9)$$

$$S_A = \sqrt{V_A} \quad \dots\dots\dots (D.10)$$

式中:

V_A ——分析仪动态测量方差;

S_A ——分析仪动态测量标准差。

其余符号意义同前。

4) 分析仪的动态精密度 P_A

$$P_A = t_{0.05, n-1} \times S_A \quad \dots\dots\dots (D.11)$$

式中:

P_A ——分析仪动态精密度(95%置信概率);

$t_{0.05, n-1}$ ——95%置信概率, 自由度 $n-1$ 下的 t 分布临界值。

其余符号意义同前。

D.1.1.2.4 性能保证值检验

1) 将制造商提供的分析仪动态测量精密度换算为测量方差 V_g 。

若保证值为分析仪动态测量标准差 S_g , 则

$$V_g = S_g^2 \quad \dots\dots\dots (D.12)$$

若保证值为 95% 置信概率下的动态测量精密度 P_g , 则

$$S_g = \frac{P_g}{2} \quad \dots\dots\dots (D.13)$$

$$V_g = S_g^2$$

2) 计算统计量 Q 和 Z

$$Q = V_{\text{dup}} + V_A \quad \dots\dots\dots (D.14)$$

$$Z = V_{\text{dup}} + V_g \quad \dots\dots\dots (D.15)$$

式中符号 V_{dup} 和 V_A 的意义同 D.1.1.2.3 中的规定。

3) 计算统计量 δ

$$\delta = n \times \left[\frac{Q}{Z} - \ln\left(\frac{Q}{Z}\right) - 1 \right] \quad \dots\dots\dots (D.16)$$

将 δ 与 6.635 比较:

若 $\delta \leq 6.635$, 分析仪动态精密度与制造商提供的测量精密度 (P_g) 一致。

若 $\delta > 6.635$, 分析仪动态精密度显著比制造商提供的测量精密度差。

注: 式中 6.635 为 99% 置信概率自由度为 1 时的 χ^2 分布临界值。

D.1.2 三因素试验

D.1.2.1 试验记录

将在 9.2.3.2 中得到的数据填入表 D.2 中。

表 D.2 分析仪动态精密度三因素试验记录

仪器型号:		试验日期:					
周 期		分析仪示值 A	参比值 1	参比值 2	差 值 d		
序 号	时 间		R_1	R_2	$d_{A,R1}$	$d_{A,R2}$	$d_{R1,R2}$
1							
2							
3							
⋮							
n							

D.1.2.2 数据处理

D.1.2.2.1 基本数据计算

分析仪示值与参比值的差值:

$$d_{(A,R1)_i} = A_i - R_{1,i} \quad \dots\dots\dots (D.18)$$

$$d_{(A,R2)_i} = A_i - R_{2,i} \quad \dots\dots\dots (D.19)$$

$$d_{(R1,R2)_i} = R_{1,i} - R_{2,i} \quad \dots\dots\dots (D.20)$$

式中:

$d_{(A,R1)_i}$ ——第 i 个周期的分析仪示值与参比值 1 的差值, $i=1, 2, 3, \dots, n$;

$d_{(A,R2)_i}$ ——第 i 个周期的分析仪示值与参比值 2 的差值, $i=1, 2, 3, \dots, n$;

$d_{(R1,R2)_i}$ ——第 i 个周期参比值 1 和参比值 2 的差值, $i=1, 2, 3, \dots, n$;

A_i ——第 i 个周期的分析仪示值, $i=1, 2, 3, \dots, n$;

$R_{1,i}$ ——第 i 个周期的参比值 1, $i=1, 2, 3, \dots, n$;

$R_{2,i}$ ——第 i 个周期的参比值 2, $i=1, 2, 3, \dots, n$ 。

D.1.2.2.2 离群值检验

用科克伦(Cochran)方法, 按照 D.1.1.2.2 步骤分别对上述三组差值 $d_{(A,R1)}$, $d_{(A,R2)}$, $d_{(R1,R2)}$ 进行离群值检验。

D.1.2.2.3 分析仪动态精密度计算

1) 三种差值的方差:

$$V_{A,R1} = \frac{\sum d_{(A,R1)}^2 - \frac{1}{n} (\sum d_{(A,R1)})^2}{n-1} \quad \dots\dots\dots (D.20)$$

$$V_{A,R2} = \frac{\sum d_{(A,R2)}^2 - \frac{1}{n}(\sum d_{(A,R2)})^2}{n-1} \dots\dots\dots (D.21)$$

$$V_{R1,R2} = \frac{\sum d_{(R1,R2)}^2 - \frac{1}{n}(\sum d_{(R1,R2)})^2}{n-1} \dots\dots\dots (D.22)$$

式中：

$V_{A,R1}$ ——分析仪示值与参比值 1 的差值的方差；

$V_{A,R2}$ ——分析仪示值与参比值 2 的差值的方差；

$V_{R1,R2}$ ——参比值 1 和参比值 2 的差值的方差。

其余符号意义同上。

2) 分析仪、参比方法 1 和参比方法 2 的测量方差,标准差和精密度:

$$V_A = \frac{V_{A,R1} + V_{A,R2} - V_{R1,R2}}{2} \dots\dots\dots (D.23)$$

$$V_{R1} = \frac{V_{A,R1} + V_{R1,R2} - V_{A,R2}}{2} \dots\dots\dots (D.24)$$

$$V_{R2} = \frac{V_{A,R2} + V_{R1,R2} - V_{A,R1}}{2} \dots\dots\dots (D.25)$$

式中：

V_A ——分析仪动态测量方差；

V_{R1} ——参比方法 1 的测量方差；

V_{R2} ——参比方法 2 的测量方差。

$$S_A = \sqrt{V_A} \dots\dots\dots (D.26)$$

$$S_{R1} = \sqrt{V_{R1}} \dots\dots\dots (D.27)$$

$$S_{R2} = \sqrt{V_{R2}} \dots\dots\dots (D.28)$$

式中：

S_A ——分析仪动态测量标准差；

S_{R1} ——参比方法 1 的测量标准差；

S_{R2} ——参比方法 2 的测量标准差。

$$P_A = t_{0.05,n-1} \times S_A \dots\dots\dots (D.29)$$

$$P_{R1} = t_{0.05,n-1} \times S_{R1} \dots\dots\dots (D.30)$$

$$P_{R2} = t_{0.05,n-1} \times S_{R2} \dots\dots\dots (D.31)$$

式中：

P_A ——分析仪动态测量精密度；

P_{R1} ——参比方法 1 的测量精密度；

P_{R2} ——参比方法 2 的测量精密度；

$t_{0.05,n-1}$ ——95%置信概率、自由度 $n-1$ 下的 t 分布临界值。

D.1.2.2.4 性能保证值检验

1) 按照 D.1.1.2.4 中的方法将制造商提供的测量精密度换算为测量方差 V_g

2) 计算统计量 Q 和 Z

$$Q = V_{R1} \times V_{R2} + V_{R1} \times V_A + V_{R2} \times V_A \dots\dots\dots (D.32)$$

$$Z = V_{R1} \times V_{R2} + V_{R1} \times V_g + V_{R2} \times V_g \dots\dots\dots (D.33)$$

3) 计算统计量 δ

按照公式(D.16) 计算统计量 δ ,式中 Q 和 Z 为按式(D.32)和式(D.33)计算的值。

4) 计算所得的 δ 值与 6.635 比较

若 $\delta \leq 6.635$, 分析仪动态精密度与制造商的保证值一致。

若 $\delta > 6.635$, 分析仪动态精密度与制造商的保证值不一致, 显著比保证值差。

D.2 比对动态精密度

D.2.1 试验记录

将在 9.3.3 中得到的试验数据填入表 D.3 中

表 D.3 比对动态精密度试验记录

仪器型号:		试验日期:		
周 期		分析仪示值 A_i	参比值 R_i	分析仪示值 A_i 与 参比值 R_i 之差 d_i
序 号	时 间			
1				
2				
3				
⋮				
n				

D.2.2 数据处理

D.2.2.1 基本数据计算

计算分析仪示值 A_i 和参比值 R_i 之差 d_i :

$$d_i = A_i - R_i \quad \dots\dots\dots (D.34)$$

D.2.2.2 离群值检验

按照 D.1.1.2.2 步骤对差值组 d 进行离群值检验。

D.2.2.3 比对动态精密度计算

1) 分析仪示值与参比值之差值的方差和标准差

$$V_d = \frac{\sum d_i^2 - \frac{1}{n}(\sum d_i)^2}{n-1} \quad \dots\dots\dots (D.35)$$

$$S_d = \sqrt{V_d} \quad \dots\dots\dots (D.36)$$

式中:

V_d ——分析仪示值与参比值之差值的方差;

S_d ——分析仪示值与参比值之差值的标准差;

d_i ——分析仪示值 A_i 与参比值 R_i 之差;

n ——数据对数。

2) 比对动态精密度

$$P_d = t_{0.05, n-1} \times S_d \quad \dots\dots\dots (D.37)$$

式中:

$t_{0.05, n-1}$ ——95% 概率, 自由度 $n-1$ 下的 t 分布临界值。

其余符号意义同前。

D.2.2.4 与以前的值比较

计算统计量 F :

$$F = \frac{V_{d,\tau}}{V_{d,0}} \text{ 或 } F = \frac{V_{d,0}}{V_{d,\tau}} \quad (\text{大者为分子}) \quad \dots\dots\dots (D.38)$$

式中:

$V_{d,0}$ ——以前测定的分析仪示值与参比值之差值的方差,也可以是分析仪动态精密度试验中的测定值;双因素试验中 $V_{d,0}=V_d$;三因素试验中 $V_{d,0}=V_A+V_{R1}$;

$V_{d,\tau}$ ——当前测定的分析仪示值与参比值之差值的方差。

查表 H.2 得临界值 $F_{0.05, f1, f2}$,将 F 值与 $F_{0.05, f1, f2}$ 比较:

若 $F \leq F_{0.05, f1, f2}$,分析仪的测量精密度没有显著性变化;

若 $F > F_{0.05, f1, f2}$,分析仪的测量精密度有显著性变化。

附 录 E

(规范性附录)

图解分析方法

E.1 概述

利用图解分析方法对数据进行目视判别,对快速识别离群值、观察趋势、判断缺乏统计控制现象和偏倚情况是非常有用的。

E.2 分析仪示值对参比值散点图

以分析仪示值 A_i 为纵坐标,参比值 R_i 为横坐标,绘制数据对散点图,横坐标和纵坐标取相同的单位刻度。在图上画一条 $A_i=R_i$ (或 D_i) 的参比线。计算分析仪示值与参比值之差值的标准差 S_d ,在距离参比线 $\pm 2.6S_d$ 的地方画两条附加的参比线。处于附加参比线之外的点被认为是可能的离群值。

如果散点都偏离参比线较远,表明参比方法中可能存在系统问题,或当前的标定曲线由于仪器性能或煤炭质量的变化已不适用。

如果散点范围很宽,表明数据间缺乏相关性。这可通过计算线性相关系数 r 加以确定。

$$r = \frac{\sum(A_i \times R_i) - \frac{1}{n} \sum A_i \times \sum R_i}{\sqrt{\left[\sum A_i^2 - \frac{1}{n} (\sum A_i)^2 \right] \times \left[\sum R_i^2 - \frac{1}{n} (\sum R_i)^2 \right]}} \quad \dots\dots\dots (E.1)$$

如果 $r \leq 0.5$, 则表明两数据对间没有相关性。

E.3 差值对参比值

以分析仪示值 A_i 与参比值 R_i 的差值 d_i 为纵坐标,以参比值 R_i 为横坐标,绘制数据对散点图,横坐标和纵坐标取相同的单位刻度,在 d 处画一条水平参比线。计算差值的标准差 S_d ,在距离参比线 $\pm 2.6S_d$ 的地方再画两条附加的参比线。处于附加参比线之外的点被认为是可能的离群值。

如果数据点的分布存在系统性偏离,表明分析仪的操作或参比方法中,或当前的标定中存在问题。

E.4 差值对序列数

以差值 d_i 为纵坐标,数据对的序列数 ($i=1, 2, 3, \dots, n$) 为横坐标绘图,在 d 处画一条水平参比线。计算差值的标准差 S_d ,在距离参比线 $\pm 2.6S_d$ 的地方再画两条附加的参比线。处于附加参比线之外的点可被认为是可能的离群值。

如果数据点的分布存在系统性偏离,表明系统中,或试验程序中,或煤炭质量中存在与时间相关的变化。

E.5 差值对流速

若在测量过程中能从流速指示仪上或根据子样质量估计煤流的速度,进一步用图解分析法能明显发现存在的问题。

以差值 d_i 为纵坐标,煤流的速度为横坐标绘制散点图。

如果数据点都聚集在一条非水平线附近,则参比方法中可能存在偏倚,或仪器的响应与探测带上样品量间存在的相关性(如响应水平随煤层厚度而改变)没有包括在当前的标定中。

附 录 F
(资料性附录)
参 比 标 准 样

为了使在线分析仪能给出稳定的响应值,以便测量它的基本性能,所使用的参比标准样应该是稳定的,在测量过程中其组分不会发生显著的物理或化学变化。

从测量分析仪的响应水平来说,采用固体矿物燃料作为参比标准样比较理想。但在使用中一定要注意防止样品的物理或化学变化。破碎到较小的粒度并将其密封保存,将有助于减小样品不均匀性和堆积密度、以及氧化和水分变化带来的影响。

已有用在化学纯树脂或热膜塑料中掺合适量的碳质材料而制成的形状大小不变、性质相当稳定的参比标准样,通过调整碳质材料的掺入量可获得不同响应水平的参比标准样。

对于自然 γ 射线灰分测定仪,硫酸钾是比较合适的参比样品,其产生的响应比煤炭大近 10 倍,同时能使计数周期减少到易处理的水平。

在某些分析仪的设计中,合适的仪器响应值可从空探测带或制作输煤皮带的材料中获得。

在煤泥分析仪中可用纯水作为参比标准样,对于测量浮选尾矿中的灰分含量,最好选择插在水中的、与尾矿颜色相近的塑料板作为参比标准样。

附 录 G
(资料性附录)
应 用 举 例

G.1 仪器的稳定性(见 7 章)

G.1.1 试验数据

表 G.1 给出了某分析仪对两个参比标准样(<1 mm 的煤样)在时间 0 和时间 τ 时的各 15 次重复测量结果。

表 G.1 分析仪稳定性试验结果

序 号	时间 0		时间 τ	
	参比标准样 1 $A_{1,0}$	参比标准样 2 $A_{2,0}$	参比标准样 1 $A_{1,\tau}$	参比标准样 2 $A_{2,\tau}$
1	25.54	14.27	25.65	14.35
2	24.91	14.39	25.79	14.70
3	25.80	14.28	25.60	15.33
4	25.16	14.10	25.23	14.39
5	25.55	14.34	25.64	14.52
6	25.62	14.66	26.00	14.73
7	25.74	14.08	25.35	14.71
8	25.45	14.38	25.73	14.63
9	25.90	14.85	25.80	14.20
10	25.38	14.65	25.82	14.86
11	25.48	14.42	25.26	14.24
12	26.04	14.64	25.04	14.94
13	25.41	14.58	25.43	14.72
14	25.48	14.09	25.60	14.49
15	26.12	14.18	25.56	14.79
平均值 $\bar{A}$	25.59	14.39	25.57	14.64
方差 V	0.089	0.057	0.068	0.086
精密度 P	0.64	0.51	0.56	0.63

G.1.2 示值的平均值、方差和精密度

1) 时间 0 时

参比煤样 1:

$$\bar{A}_{1,0} = \frac{1}{n} \sum A_{1,0,i} = \frac{1}{15} (25.54 + 24.91 + \cdots + 26.12) = 25.59$$
$$V_{A1,0} = \frac{\sum A_{1,0,i}^2 - \frac{1}{n_0} (\sum A_{1,0,i})^2}{n_0 - 1} = 0.089$$

$$P_{A1,0} = t_{0.05,14} \times \sqrt{V_{A1,0}} = 2.145 \times \sqrt{0.089} = 0.64$$

参比煤样 2:

$$\bar{A}_{2,0} = \frac{1}{n} \sum A_{2,0,i} = \frac{1}{15} (14.27 + 14.39 + \dots + 14.18) = 14.39$$

$$V_{A2,0} = \frac{\sum A_{2,0,i}^2 - \frac{1}{n_0} (\sum A_{2,0,i})^2}{n_0 - 1} = 0.057$$

$$P_{A2,0} = t_{0.05,14} \times \sqrt{V_{A2,0}} = 2.145 \times \sqrt{0.057} = 0.51$$

2) 时间 τ 时

参比煤样 1:

$$\bar{A}_{1,\tau} = \frac{1}{n} \sum A_{1,\tau,i} = \frac{1}{15} (25.65 + 25.79 + \dots + 25.56) = 25.57$$

$$V_{A1,\tau} = \frac{\sum A_{1,\tau,i}^2 - \frac{1}{n_0} (\sum A_{1,\tau,i})^2}{n_0 - 1} = 0.068$$

$$P_{A1,\tau} = t_{0.05,14} \times \sqrt{V_{A1,\tau}} = 2.145 \times \sqrt{0.068} = 0.56$$

参比煤样 2:

$$\bar{A}_{2,\tau} = \frac{1}{n} \sum A_{2,\tau,i} = \frac{1}{15} (14.35 + 14.70 + \dots + 14.79) = 14.64$$

$$V_{A2,\tau} = \frac{\sum A_{2,\tau,i}^2 - \frac{1}{n_0} (\sum A_{2,\tau,i})^2}{n_0 - 1} = 0.086$$

$$P_{A2,\tau} = t_{0.05,14} \times \sqrt{V_{A2,\tau}} = 2.145 \times \sqrt{0.086} = 0.63$$

G.1.3 显著性检验

G.1.3.1 测量精密度

计算方差比:

$$F_{A1} = \frac{V_{A1,0}}{V_{A1,\tau}} = \frac{0.089}{0.068} = 1.309$$

$$F_{A2} = \frac{V_{A2,\tau}}{V_{A2,0}} = \frac{0.086}{0.057} = 1.509$$

查 F 表(表 H.2)得临界值 $F_{0.05,14,14} = 2.48$

$F_{A1} = 1.309 < 2.48$, $V_{A1,0}$ 和 $V_{A1,\tau}$ 间无显著性差异;

$F_{A2} = 1.509 < 2.48$, $V_{A2,0}$ 和 $V_{A2,\tau}$ 间无显著性差异。

G.1.3.2 分析仪示值变化

1) 计算结合标准差:

$$\begin{aligned} S_{A1,(0+\tau)} &= \sqrt{\frac{V_{A1,0} \times (n_0 - 1) + V_{A1,\tau} \times (n_\tau - 1)}{n_0 + n_\tau - 2}} \\ &= \sqrt{\frac{0.089 \times 14 + 0.068 \times 14}{15 + 15 - 2}} \\ &= 0.280 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{A2,(0+\tau)} &= \sqrt{\frac{V_{A2,0} \times (n_0 - 1) + V_{A2,\tau} \times (n_\tau - 1)}{n_0 + n_\tau - 2}} \\ &= \sqrt{\frac{0.057 \times 14 + 0.086 \times 14}{15 + 15 - 2}} \\ &= 0.267 \end{aligned}$$

2) 计算统计量 t :

$$t_{A1} = \frac{|\overline{A1_0} - \overline{A1_\tau}|}{S_{A1,(0+\tau)} \times \sqrt{\frac{1}{n_0} + \frac{1}{n_\tau}}} = \frac{|25.59 - 25.57|}{0.280 \times \sqrt{\frac{1}{15} + \frac{1}{15}}} = \frac{0.02}{0.1022} = 0.196$$
$$t_{A2} = \frac{|\overline{A2_0} - \overline{A2_\tau}|}{S_{A2,(0+\tau)} \times \sqrt{\frac{1}{n_0} + \frac{1}{n_\tau}}} = \frac{|14.39 - 14.64|}{0.267 \times \sqrt{\frac{1}{15} + \frac{1}{15}}} = \frac{|-0.25|}{0.09749} = 2.564$$

查 t 值表(表 H. 1),得临界值 $t_{0.05,28}=2.048$
 $t_{A1}=0.196<2.048$,示值 $A_{1,0}$ 和 $A_{1,\tau}$ 间无显著性差异;
 $t_{A2}=2.564>2.048$,示值 $A_{2,0}$ 和 $A_{2,\tau}$ 间有显著性差异。

G. 1.4 解释

分析仪对参比样 1 和参比样 2 在时间 0 和时间 τ 时的测量方差间没有显著性差异,说明分析仪的测量精密度在这段时间内没有明显变化。

分析仪对参比样 1 在时间 0 和时间 τ 时的测量值(示值平均值)间没有显著性差异,但对参比样 2 在时间 0 和时间 τ 的测量值间有显著性差异,说明分析仪的测量值(示值)在这段时间内发生了变化,这个变化是否对标定曲线有明显影响,需通过比对试验加以确认。

G. 2 标定(见 8 章)

G. 2.1 动态标定数据

分析仪和参比方法对一系列不同灰分含量的煤样的 20 个周期的测定数据(动态条件下)以及按 C. 2.1 计算的 $\overline{D}_i$ 、 dup_i 和 d_i 值在表 G. 2 中给出。

表 G. 2 标定试验结果(灰分) %

序 号	分析仪示值 A_i	双 份 参 比 值				示值与参比 值之差 d_i
		参比值 1 D_1	参比值 2 D_2	平均值 $\overline{D}_i$	差值 dup $D_1 - D_2$	
1	16.45	16.47	16.07	16.270	0.40	0.180
2	19.57	19.80	20.83	20.315	-1.03	-0.745
3	12.28	12.87	12.40	12.635	0.47	-0.355
4	16.39 ^a	20.34	19.99	20.165 ^a	-0.65	-3.775 ^a
5	18.72	19.32	19.35	19.335	-0.03	-0.615
6	15.96	15.84	15.90	15.870	-0.06	0.090
7	16.95	15.94	16.05	16.010	-0.08	0.940
8	9.71	9.21	9.59	9.400	-0.38	0.310
9	16.48	17.13	17.12	17.125	0.01	-0.645
10	14.10	12.95	12.38	12.665	0.58	1.435
11	13.99	14.27	13.66	13.965	0.61	0.025
12	11.92	11.99	11.24	11.615	0.75	0.305
13	18.91	18.82	19.60	19.210	-0.78	-0.300
14	11.90	12.92	11.11	12.015	1.81	-0.115
15	14.79	15.43	14.81	15.120	0.62	-0.330

表 G.2 (续)

%

序 号	分析仪器示值 A_i	双 份 参 比 值				示值与参比 值之差 d_i
		参比值 1 D_1	参比值 2 D_2	平均值 $\bar{D}_i$	差值 dup $D_1 - D_2$	
16	17.77	17.75	17.27	17.510	0.48	0.260
17	11.43	10.51	9.90	10.205	0.61	1.225
18	14.66	13.85	13.57	13.710	0.28	0.950
19	13.30	12.92	12.42	12.670	0.50	0.630
20	12.30	14.37	13.55	13.960	0.82	-1.660
^a 离群值。						

G.2.2 目视判断

图 G.1 显示了分析仪器示值与参比值(双份参比平均值)的关系(见附录 E);图 G.2 显示了差值与参比值的关系,图 G.3 显示了差值与序号的关系,图 G.4 显示了差值与煤流速的关系。

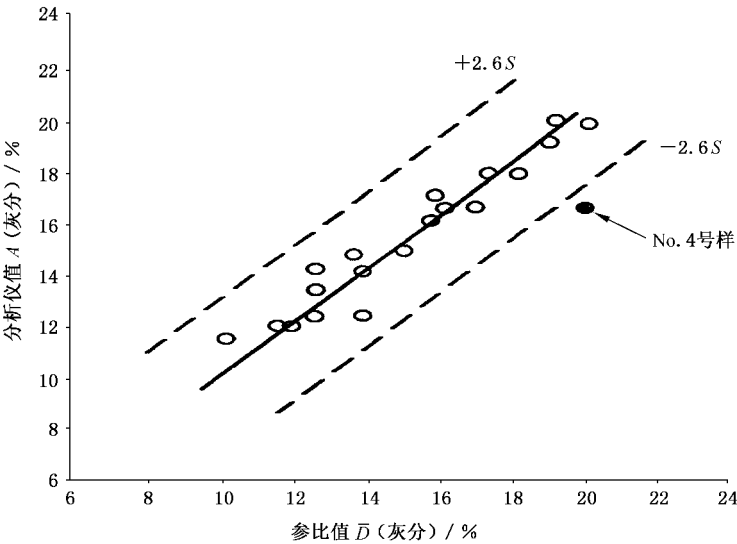


图 G.1 标定——分析仪器值对参比值

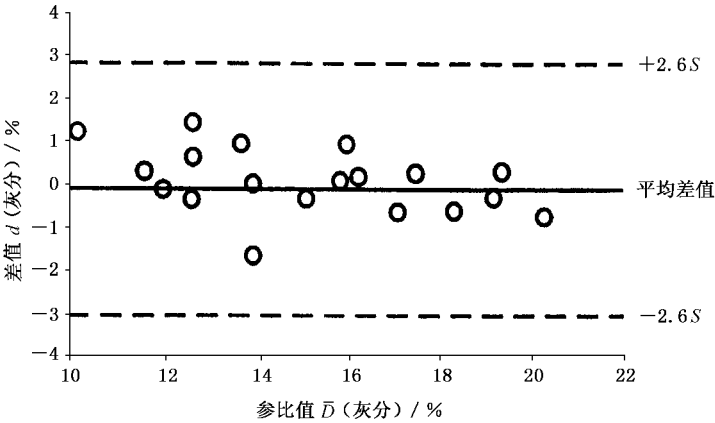


图 G.2 标定——差值对参比值

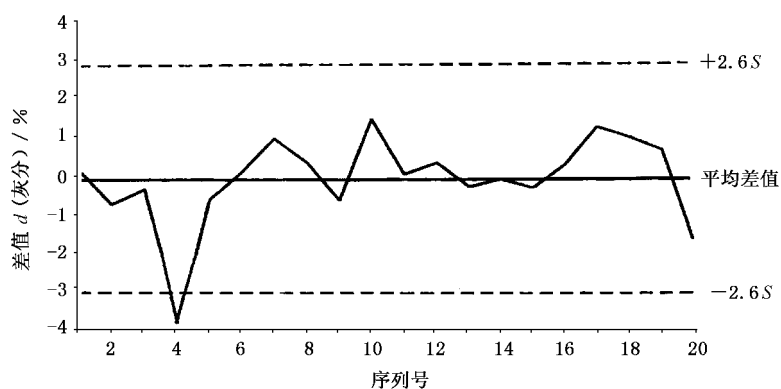


图 G.3 标定——差值对序列号

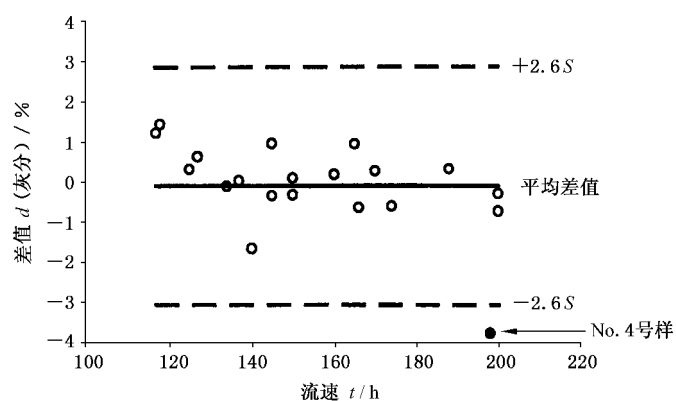


图 G.4 标定——差值对流速

G.2.3 离群值检验

分析仪表示值与参比值的最大差值为-3.775(No.4号样品),计算统计量 C :

$$\begin{aligned} C &= d_{\max}^2 / \sum d_i^2 \\ &= (-3.775)^2 / [0.180^2 + (-0.745)^2 + \dots + (-1.660)^2] \\ &= 14.250\,625 / 24.734\,35 \\ &= 0.576 \end{aligned}$$

查 C 值表(表 H.3),得临界值 $C_{0.01, 20} = 0.480$

$C = 0.576 > 0.480$, -3.775 为离群值,舍弃。

舍去-3.775 后的最大差值是-1.660

计算统计量 C' , $\sum d_i^2$ 中不包括-3.775

$$C' = \frac{(-1.660)^2}{\sum d_i^2} = \frac{2.755\,6}{10.483\,7} = 0.263$$

查 C 值表(表 H.3),得临界值 $C_{0.01, 19} = 0.496$

$C' = 0.263 < 0.496$, -1.660 为正常值,保留。

G.2.4 差值的独立性检验

- 1) 将差值 d_i 由小到大顺序排列,求得中位值 $M = 0.090$;
- 2) 将未排序的差值 d_i 和排序的差值 d_i 列入表 G.3 中;

表 G.3 差值的独立性检验

未排序差值 d_i	排序差值 d_i	未排序差值—中位值	转换数
0.180	-1.660	+0.090	1
-0.745	-0.745	-0.835	2
-0.355	-0.645	-0.445	2
-0.615	-0.615	-0.705	2
0.090	-0.355	0	
0.940	-0.330	+0.850	3
0.310	-0.300	+0.220	3
-0.645	-0.115	-0.735	4
1.435	0.025	+1.345	5
0.025	0.090	-0.065	6
0.305	0.180	+0.215	7
-0.300	0.260	-0.390	8
-0.115	0.305	-0.025	8
-0.330	0.310	-0.420	8
0.260	0.630	+0.170	9
1.225	0.940	+1.135	9
0.950	0.950	+0.860	9
0.630	1.225	+0.540	9
-1.660	1.435	-1.750	10

3) 用未排序的每个差值 d_i 减去中位值 $M=0.090$, 所得结果也列入表 G.3 中;

4) 根据符号的变化计算转换数;

5) 由表 G.3 中可得:

总转换数 $\rho=10$

正号结果数 $n_1=9$

负号结果数 $n_2=9$

6) $\because n_1 < 10$, 查 ρ 值表(表 H.4), 得临界值(95%概率) $\rho_c = 7$

7) $\because \rho = 10 > 7$, $\therefore$ 该组数据是独立的, 适用于以下的统计检验。

注: 为了说明 $n_1 > 10$ 的独立性检验方法, 用 C.2.4 中给出的方法对本组数据计算:

a) 总转换数的期望值 $E(\rho)$

$$E(\rho) = \frac{2n_1 \times n_2}{n_1 + n_2} + 1 = \frac{2 \times 9 \times 9}{9 + 9} + 1 = 10$$

b) 总转换数的标准差 $S(\rho)$

$$\begin{aligned} S(\rho) &= \frac{2n_1 \times n_2 \times (2n_1 \times n_2 - n_1 - n_2)}{(n_1 + n_2)^2 \times (n_1 + n_2 - 1)} \\ &= \frac{2 \times 9 \times 9 \times (2 \times 9 \times 9 - 9 - 9)}{(9 + 9)^2 \times (9 + 9 - 1)} \\ &= \frac{23\ 328}{5\ 508} \\ &= 4.235 \end{aligned}$$

c) 总转换数的正态偏离 z

$$z = \frac{\rho - E(\rho)}{S(\rho)} = \frac{10 - 10}{4.235} = 0$$

$z=0 < 1.96$, 试验结果是独立的。

G.2.5 斜率偏倚检验

a) 相关数据的计算

$$\begin{aligned} S_A^2 &= \sum A_i^2 - \frac{1}{n}(\sum A_i)^2 \\ &= (16.45^2 + 19.57^2 + \dots + 12.30^2) - \frac{1}{19}(16.45 + 19.57 + \dots + 12.30)^2 \\ &= 145.330\ 9 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_D^2 &= \sum \bar{D}_i^2 - \frac{1}{n}(\sum \bar{D}_i)^2 \\ &= (16.270^2 + 20.315^2 + \dots + 13.960^2) - \frac{1}{19}(16.270 + 20.315 + \dots + 13.960)^2 \\ &= 172.465\ 4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{A,\bar{D}} &= \sum A \times \bar{D}_i - \frac{1}{n} \sum A_i \times \sum \bar{D}_i \\ &= (16.45 \times 16.270 + 19.57 \times 20.315 + \dots + 12.30 \times 13.960) \\ &\quad - \frac{1}{19}(16.45 + 19.57 + \dots + 12.30) \times (16.270 + 20.315 + \dots + 13.960) \\ &= 4\ 291.729\ 5 - \frac{1}{19} \times 281.19 \times 279.605 \\ &= 4\ 291.729\ 5 - 4\ 138.006\ 8 \\ &= 153.722\ 7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{dup}^2 &= \sum dup_i^2 - \frac{1}{n}(\sum dup_i)^2 \\ &= [0.40^2 + (-1.03)^2 + \dots + 0.82^2] - \frac{1}{19}[0.40 + (-1.03) + \dots + 0.82]^2 \\ &= 7.096\ 01 \end{aligned}$$

$$\sigma_c^2 = S_D^2 - \frac{1}{4}S_{dup}^2 = 172.465\ 4 - \frac{1}{4} \times 7.096\ 01 = 170.691\ 4$$

$$\beta = \frac{S_{A,\bar{D}}}{S_D - \frac{S_{dup}^2}{4}} = \frac{153.722\ 4}{172.465\ 4 - \frac{1}{4} \times 7.096\ 01} = \frac{153.722\ 4}{172.465\ 4 - 1.774\ 0} = 0.900\ 6$$

b) 斜率的方差

$$\begin{aligned} V_\beta &= \frac{1}{n} \times \frac{1}{\sigma_c^2} \times \left[\frac{S_{dup}^2}{4} \times \beta^2 \times \left(0.5 + \frac{1}{\sigma_c^2} \right) + (S_A^2 - \beta^2 \times \sigma_c^2) \times \left(1 + \frac{S_{dup}^2}{4} \times \frac{1}{\sigma_c^2} \right) \right] \\ &= \frac{1}{19} \times \frac{1}{170.691\ 4} \times \left[\frac{7.096\ 01}{4} \times 0.900\ 6^2 \times \left(0.5 + \frac{1}{170.691\ 4} \right) \right. \\ &\quad \left. + (145.330\ 9 - 0.900\ 6^2 \times 170.691\ 4) \times \left(1 + \frac{7.096\ 01}{4} \times \frac{1}{170.691\ 4} \right) \right] \\ &= \frac{1}{19} \times \frac{1}{170.691\ 4} \times [1.774 \times 0.900\ 6^2 \times 0.505\ 9 + 6.886\ 5 \times 1.010\ 4] \\ &= 0.002\ 370 \end{aligned}$$

c) 斜率偏倚检验

$$t_s = \frac{|\beta - 1|}{\sqrt{V_\beta}} = \frac{|0.900\ 6 - 1|}{\sqrt{0.002\ 370}} = 2.042$$

查 t 值表(表 H.1),得临界值 $t_{0.01,17}=2.898$

$t_s=2.042<2.898$,没有斜率偏倚存在。

d) 截距偏倚检验

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum d_i^2 - \frac{1}{n}(\sum d_i)^2}{n-1}} = 0.758\ 3$$

$$\bar{d} = \frac{1}{n}\sum d_i = 0.083\ 4$$

$$t_l = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \times \sqrt{n} = \frac{0.083\ 4}{0.758\ 3} \times \sqrt{19} = 0.479$$

查 t 值表(表 H.1),得临界值 $t_{0.01,18}=2.878$

$t_l=0.479<2.878$,没有截距偏倚存在。

G.2.6 解释

当前的标定曲线不存在斜率偏倚和截距偏倚。目视判断分析仪示值和参比标准值间的相关性良好,当前的标定满足要求。

G.2.7 静态标定

G.2.7.1 随机抽取动态比对试验中 10 个周期采取的参比样,将它们制备成 $<3\text{ mm}$ 的煤样,缩分出 $4\text{ kg}\sim 5\text{ kg}$,装于合适的容器中,置于分析仪探测带下进行灰分测量,探测时间与每个周期的时间相同,记录每个样品的静态分析仪示值。8 个样品的静态分析仪示值和相应的动态分析仪示值列在表 G.4 中。

表 G.4 分析仪的静态示值和动态示值(灰分)

%

序 号	静态示值 $A_{St,i}$	动态示值 $A_{Dy,i}$	动态与静态示值之差 $A_{Dy,i} - S_{St,i}$
1	12.20	8.72	-3.48
2	11.79	9.07	-2.72
3	10.59	7.66	-2.93
4	10.45	7.82	-2.63
5	10.42	8.27	-2.15
6	10.93	8.50	-2.43
7	10.25	7.60	-2.65
8	11.35	8.55	-2.80
9	12.13	9.53	-2.60
10	10.51	7.93	-2.58

根据上表数据,计算静态/动态校正因子 f_{SDR}

$$f_{SDR} = \frac{1}{n}\sum(A_{St,i} - A_{Dy,i})$$

$$= \frac{1}{8}[(-3.48) + (-2.72) + \dots + (-2.58)]$$

$$= -2.70$$

G.2.7.2 制备 15 个 $<3\text{ mm}$ (或 $<1\text{ mm}$)的参比标准煤样,装入合适的容器中,其灰分范围为 $8\%\sim 22\%$ 。分别将它们置于分析仪探测带下测量 3 min ,记录分析仪静态测量示值。15 个样品的分析仪静态测量示值,转换后的动态测量示值及参比样的测定值(参比值)均给在表 G.5 中。

以下的关于标定曲线确认的数据处理及统计判别均用转换后的动态标定数据 $A_{Dy,i}$ 和参比值 $\bar{D}_i$ 按 G.2.2~G.2.6 的程序进行。

表 G.5 静态标定数据及转换(灰分) %

序 号	分析仪示值 静态 $A_{st,i}$	转换的动态示值 $A_{Dy,i}$	参 比 值 $\bar{D}_i$
1	12.99	10.29	9.23
2	11.93	9.23	7.92
3	12.58	9.88	8.79
4	14.56	11.86	12.43
5	17.71	15.01	12.86
6	17.80	15.10	16.19
7	12.52	9.82	9.16
8	16.53	13.83	13.33
9	12.45	9.75	8.57
10	21.38	18.68	19.10
11	22.24	19.54	20.01
12	16.53	13.83	14.32
13	18.46	15.76	13.96
14	21.35	18.65	19.25
15	24.40	21.70	22.88

G.3 分析仪动态精密度(见 9 章)

G.3.1 双因素法

G.3.1.1 按照 9.2.3.1 的步骤采取的 15 个周期的双份参比样的灰分测定值与相应的分析仪示值,以及相关的计算值 $\bar{D}_i, dup$ 和 d (9.2.4.1)均列在表 G.6 中。

G.3.1.2 目视判断

绘制分析仪示值 A 与双份参比值平均值 $\bar{D}_i$ 的关系图如图 G.5 所示。从图 G.5 观察没有离群值存在。

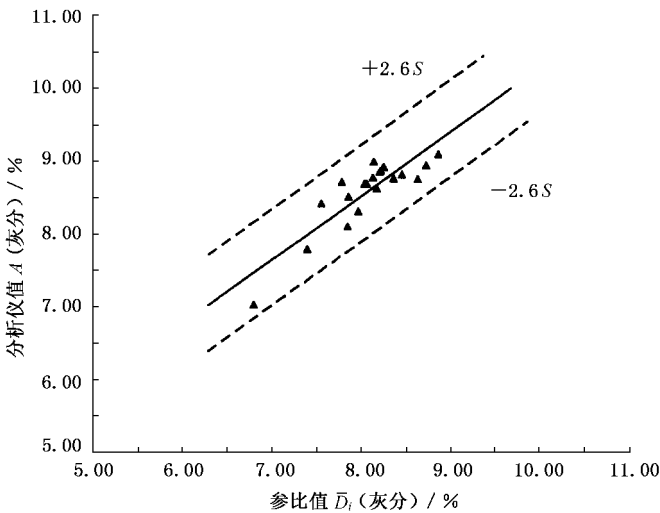


图 G.5 分析仪动态精密度——分析仪值对参比值(双因素)

表 G.6 分析仪动态精密度双因素试验结果(灰分)

%

序 号	A_i	$D_{1,i}$	$D_{2,i}$	$\bar{D}_i$	dup_i $D_{1,i} - D_{2,i}$	d_i $A_i - \bar{D}_i$
1	9.34	8.20	8.45	8.325	-0.25	1.015
2	9.18	7.98	8.05	8.015	-0.07	1.165
3	8.93	8.50	8.02	8.260	0.48	0.670
4	9.29	7.98	7.91	7.945	0.07	1.345
5	9.29	7.84	7.76	7.800	0.08	1.490
6	8.97	7.86	7.80	7.830	0.06	1.140
7	8.67	7.92	8.06	7.990	-0.14	0.680
8	8.81	8.57	9.02	8.795	-0.45	0.015
9	8.83	9.72	8.13	8.925	1.59	-0.095
10	8.41	8.50	8.70	8.600	-0.20	-0.190
11	8.54	7.65	9.05	8.350	-1.40	0.190
12	8.81	8.28	7.89	8.085	0.39	0.725
13	8.95	7.71	8.03	7.870	-0.32	1.080
14	8.90	7.49	7.94	7.715	-0.45	1.185
15	9.10	9.95	9.42	9.685	0.53	-0.585
16	9.57	10.29	10.09	10.190	0.20	-0.620
17	10.00	9.30	9.57	9.435	-0.27	0.565
18	8.12	7.00	7.46	7.230	-0.46	0.890
19	9.00	7.77	8.20	7.985	-0.43	1.015
20	9.13	8.21	8.26	8.235	-0.05	0.895
Σdup_i^2					6.312 7	
Σd_i^2					15.474 38	
V_{dup}					0.158	
C					0.143	
$C_{0.01,20}$					0.480	
$\bar{d}$					0.629	
V_d					0.398	
S_d					0.631	

G.3.1.3 离群值检验

分析仪示值 A 与参比值 $\bar{D}$ 的差值组中最大值为 1.49(No.5), 计算统计量 C

$$C = \frac{d_{\max}^2}{\Sigma d_i^2} = \frac{1.49^2}{1.015^2 + 1.565^2 + \dots + 0.895^2} = 0.143$$

查 C 值表(表 H.3), 得临界值 $C_{0.01,20} = 0.480$

$C = 0.143 < 0.480$, 该差值组中没有离群值。

G.3.1.4 分析仪动态精密度

1) 双份参比值间的方差 V_{dup} :

$$V_{dup} = \frac{\Sigma dup_i^2}{2n} = \frac{6.312\ 7}{2 \times 20} = 0.158$$

2) 分析仪示值与双份参比值平均值之差值的方差 V_d

$$V_d = \frac{\Sigma d_i^2 - \frac{1}{n}(\Sigma d_i)^2}{n-1} = 0.398$$

3) 分析仪动态精密度

a) 测量方差 V_A

$$V_A = V_d - V_{dup} = 0.398 - 0.158 = 0.240$$

b) 测量标准差 S_A

$$S_A = \sqrt{V_A} = 0.49$$

c) 分析仪动态精密度 P_A

$$P_A = t_{0.05,14} \times S_A = 2.086 \times 0.49 = 1.02$$

G.3.1.5 性能保证值检验

假设厂商对分析仪的性能保证值(灰分,%)为:测量精密度 $P=0.60$ (95%置信概率)

1) 换算厂商保证值为方差 V_g

$$S_g = \frac{0.60}{2} = 0.30$$

$$V_g = S_g^2 = 0.09$$

2) 计算统计量 Q 和 Z

$$Q = V_A + V_{dup} = 0.240 + 0.158 = 0.398$$

$$Z = V_g + V_{dup} = 0.09 + 0.158 = 0.248$$

3) 计算统计量 δ 并作判断

$$\begin{aligned} \delta &= n \times \left[\frac{Q}{Z} - \ln\left(\frac{Q}{Z}\right) - 1 \right] \\ &= 20 \times \left[\frac{0.398}{0.248} - \ln\left(\frac{0.398}{0.248}\right) - 1 \right] \\ &= 20 \times [1.604\ 8 - 0.473\ 0 - 1] \\ &= 2.636 \end{aligned}$$

$\delta=2.636 < 6.635$, 分析仪动态精密度满足制造商的保证值。

G.3.2 三因素法

G.3.2.1 按照 9.2.3.2 所采取的 40 个周期的两个独立的参比样的灰分测定值,相应的分析仪示值以及计算的各个差值 $d_{A,R1}$, $d_{A,R2}$, $d_{R1,R2}$ 均在表 G.7 中给出。

表 G.7 分析仪动态精密度三因素试验结果(灰分)

%

序 号	分析仪示值 A_i	参比值 1 $R_{1,i}$	参比值 2 $R_{2,i}$	$d_{A,R1}$ $A_i - R_{1,i}$	$d_{A,R2}$ $A_i - R_{2,i}$	$d_{R1,R2}$ $R_{1,i} - R_{2,i}$	
1	9.34	8.20	8.23	1.14	1.11	-0.03	
2	9.18	8.45	8.19	0.73	0.99	0.26	
3	8.93	7.98	7.86	0.95	1.07	0.12	
4	9.29	8.05	8.24	1.24	1.05	-0.19	
5	9.29	8.50	8.07	0.79	1.22	0.43	
6	8.97	8.02	8.78	0.95	0.19	-0.76	
7	8.67	7.98	7.66	0.69	1.01	0.32	
8	8.81	7.91	7.81	0.90	1.00	0.10	
9	8.83	7.84	7.85	0.99	0.98	-0.01	
10	8.41	7.76	7.80	0.65	0.61	-0.04	
11	8.54	7.86	8.27	0.68	0.27	-0.41	
12	8.81	7.80	8.49	1.01	0.32	-0.69	
13	8.95	7.92	8.47	1.03	0.48	-0.55	
14	8.90	8.06	8.69	0.84	0.21	-0.63	
15	9.10	8.57	8.22	0.53	0.88	0.35	

表 G.7 (续)

%

序 号	分析仪示值 A_i	参比值 1 $R_{1,i}$	参比值 2 $R_{2,i}$	$d_{A,R1}$ $A_i - R_{1,i}$	$d_{A,R2}$ $A_i - R_{2,i}$	$d_{R1,R2}$ $R_{1,i} - R_{2,i}$	
16	9.57	9.02	9.13	0.55	0.44	-0.11	
17	10.00	9.72	9.81	0.28	0.19	-0.09	
18	8.12	8.13	8.05	-0.01	0.07	0.08	
19	9.00	8.50	8.76	0.50	0.24	-0.26	
20	9.13	8.70	9.36	0.43	-0.23	-0.66	
21	8.66	7.65	7.66	1.01	1.00	-0.01	
22	8.72	9.05	7.41	-0.33	1.31	1.64	
23	8.98	8.28	7.97	0.70	1.01	0.31	
24	8.79	7.89	8.26	0.90	0.53	-0.37	
25	8.74	7.71	8.05	1.03	0.69	-0.34	
26	9.11	8.03	7.96	1.08	1.15	0.07	
27	8.63	7.49	7.73	1.14	0.90	-0.24	
28	9.07	7.94	7.75	1.13	1.32	0.19	
29	7.66	7.15	7.34	0.51	0.32	-0.19	
30	7.82	7.42	7.39	0.40	0.43	0.03	
31	8.27	7.29	7.27	0.98	1.00	0.02	
32	8.52	7.09	7.12	1.43	1.40	-0.03	
33	8.50	7.30	7.10	1.20	1.40	0.20	
34	8.42	7.57	8.04	0.85	0.38	-0.47	
35	7.47	7.00	7.27	0.47	0.20	-0.27	
36	7.60	7.46	7.59	0.14	0.01	-0.13	
37	7.93	7.77	7.33	0.16	0.60	0.44	
38	8.14	8.20	7.98	-0.06	0.16	0.22	
39	8.05	8.21	7.96	-0.16	0.09	0.25	
40	8.02	8.26	8.22	-0.24	-0.20	0.04	
Σd^2				26.007 3	25.099 6	6.823 5	4.133 9
C				0.079	0.078	0.394	$C'0.140$
				$V_{A,R1}$	$V_{A,R2}$	$V_{R1,R2}$	
V				0.192 2	0.216 9	0.173 7	

G.3.2.2 图示判断

绘制分析仪示值 A_i 对参比值 R_1 , 分析仪示值对参比值 R_2 , 参比值 R_1 对参比值 R_2 的关系图(图 G.6 至图 G.8)。上述三个图示表明, $d_{R1,R2}$ 差值组中 1.64(No. 22)为可疑值。其余均为正常值。

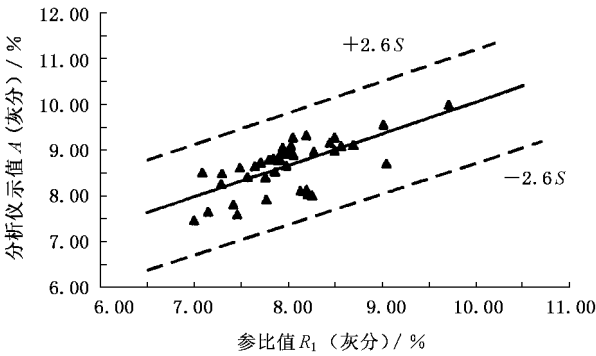
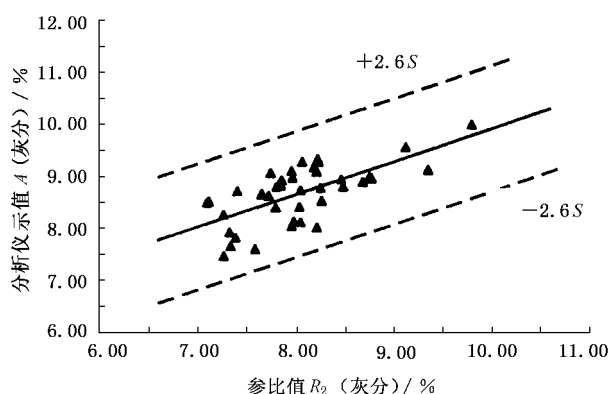
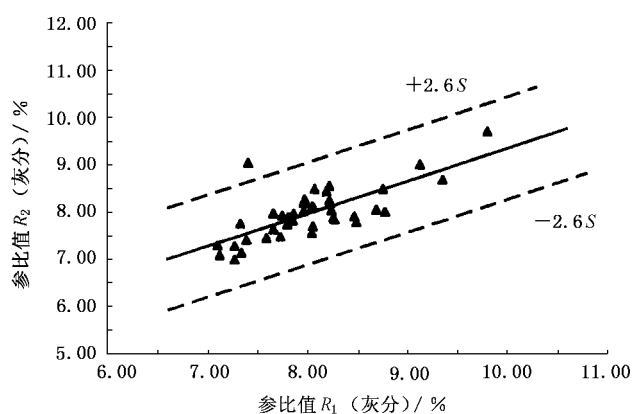


图 G.6 分析仪动态精密度——分析仪示值对参比值 R_1

图 G.7 分析仪动态精度——分析仪器示值对参比值 R_2 图 G.8 分析仪动态精度——参比值 R_1 对参比值 R_2

G.3.2.3 离群值检验

分别对 $d_{A,R1}$, $d_{A,R2}$ 和 $d_{R1,R2}$ 三个差值数据组进行离群值检验, 分别计算统计量 C :

$$C_{A,R1} = \frac{d_{A,R1,\max}^2}{\sum d_{A,R1,i}^2} = \frac{1.43^2}{1.14^2 + 0.73^2 + \dots + (-0.24)^2} = 0.079$$

$$C_{A,R2} = \frac{d_{A,R2,\max}^2}{\sum d_{A,R2,i}^2} = \frac{1.40^2}{1.11^2 + 0.99^2 + \dots + (-0.20)^2} = 0.078$$

$$C_{R1,R2} = \frac{d_{R1,R2,\max}^2}{\sum d_{R1,R2,i}^2} = \frac{1.64^2}{(-0.03)^2 + 0.26^2 + L + 0.04^2} = 0.394$$

查 C 值表(表 H.3), 得临界值 $C_{0.01, 40} = 0.294$

$C_{A,R1} = 0.079 < 0.294$, 1.43 为正常值, 保留;

$C_{A,R2} = 0.078 < 0.294$, 1.40 为正常值, 保留;

$C_{R1,R2} = 0.394 > 0.294$, 1.64 为离群值。

检验次大 $d_{R1,R2}$:

$$C' = \frac{(-0.76)^2}{4.1368} = 0.140$$

查 C 值表(表 H.3), 得临界值 $C_{0.01, 39} = 0.300$, $C'_{R1,R2} < 0.300$, -0.76 为正常值, 保留。

考虑是否舍弃 1.64, 经仔细检查, 未发现有任何异常或偏离, 因而没有理由舍弃 1.64, 该数据保留。

G.3.2.4 分析仪动态精密度计算

1) 计算以下三组差值的方差:

$$V_{A,R1} = \frac{\sum d_{A,R1,i}^2 - \frac{1}{n}(\sum d_{A,R1,i})^2}{n-1} = 0.192\ 2$$

$$V_{A,R2} = \frac{\sum d_{A,R2,i}^2 - \frac{1}{n}(\sum d_{A,R2,i})^2}{n-1} = 0.216\ 9$$

$$V_{R1,R2} = \frac{\sum d_{R1,R2,i}^2 - \frac{1}{n}(\sum d_{R1,R2,i})^2}{n-1} = 0.173\ 7$$

2) 计算分析仪、参比方法 1、参比方法 2 的测量方差

$$V_A = \frac{V_{A,R1} + V_{A,R2} - V_{R1,R2}}{2} = \frac{0.192\ 2 + 0.216\ 9 - 0.173\ 7}{2} = 0.117\ 7$$

$$V_{R1} = \frac{V_{A,R1} + V_{R1,R2} - V_{A,R2}}{2} = \frac{0.192\ 2 + 0.173\ 7 - 0.216\ 9}{2} = 0.074\ 5$$

$$V_{R2} = \frac{V_{A,R2} + V_{R1,R2} - V_{A,R1}}{2} = \frac{0.216\ 9 + 0.173\ 7 - 0.192\ 2}{2} = 0.099\ 2$$

3) 计算分析仪、参比方法 1、参比方法 2 的测量标准差和精密度

$$S_A = \sqrt{V_A} = \sqrt{0.117\ 7} = 0.343$$

$$S_{R1} = \sqrt{V_{R1}} = \sqrt{0.074\ 5} = 0.273$$

$$S_{R2} = \sqrt{V_{R2}} = \sqrt{0.099\ 2} = 0.315$$

$$P_A = t_{0.05,39} \times S_A = 2.023 \times 0.343 = 0.694 \approx 0.69$$

$$P_{R1} = t_{0.05,39} \times S_{R1} = 2.023 \times 0.273 = 0.552 \approx 0.55$$

$$P_{R2} = t_{0.05,39} \times S_{R2} = 2.023 \times 0.315 = 0.637 \approx 0.64$$

G.3.2.5 测量性能保证值检验

1) 假设厂商对分析仪测量性能(灰分)的保证值(%)为 0.30(1 倍的标准差),即 $S_g = 0.30$, 换算为方差得: $V_g = S_g^2 = 0.090$

2) 计算统计量 Q 和 Z

$$\begin{aligned} Q &= V_{R1} \times V_{R2} + V_{R1} \times V_A + V_{R2} \times V_A \\ &= 0.074\ 5 \times 0.099\ 2 + 0.074\ 5 \times 0.117\ 7 + 0.099\ 2 \times 0.117\ 7 \\ &= 0.027\ 83 \\ &\approx 0.028 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z &= V_{R1} \times V_{R2} + V_{R1} \times V_g + V_{R2} \times V_g \\ &= 0.074\ 5 \times 0.099\ 2 + 0.074\ 5 \times 0.090 + 0.099\ 2 \times 0.090 \\ &= 0.023\ 02 \\ &\approx 0.023 \end{aligned}$$

3) 计算统计量 δ 并作判断

$$\begin{aligned} \delta &= n \times \left[\frac{Q}{Z} - \ln\left(\frac{Q}{Z}\right) - 1 \right] \\ &= 40 \times \left[\frac{0.028}{0.023} - \ln\left(\frac{0.028}{0.023}\right) - 1 \right] \\ &= 40 \times [1.217\ 4 - 0.196\ 7 - 1] \\ &= 0.828 \end{aligned}$$

$\delta = 0.828 < 6.635$, 分析仪的测量精密度满足制造商的保证值。

G.3.2.6 解释

No. 22 号样品的两个参比值之差是一个离群值,但没有证据表明它应从数据对中剔除。另外,图判断分析仪示值,参比值 1 和参比值 2 间均有较好的相关性,并未发现其他显著问题。结果表明分析仪的动态精密度令人满意,虽然它(0.343%)比制造商声称的保证值 0.30% 大,但它们之间没有显著性差异,分析仪测定值的精密度与制造商的保证值一致。

G.4 比对动态精密度

G.4.1 按照 9.3.3 步骤采取的 20 个比对周期的参比样的灰分测定值,相应周期的分析仪示值,以及分析仪示值与参比值之差均列在表 G.8 中。

G.4.2 图示判断

绘制分析仪示值 A 与参比值 R 的关系图(图 G.9)。

图示表明没有离群值存在,分析仪示值 A 与参比值 R 相关性良好。

G.4.3 离群值检验

分析仪示值与参比值之差值组中的最大值为 0.97(No. 2),计算统计量 C

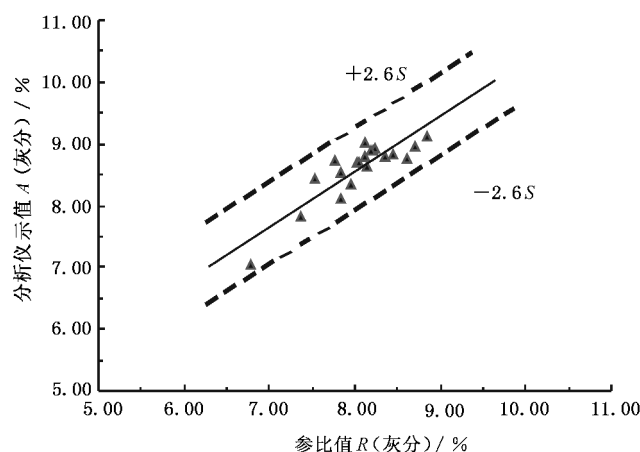
$$C = \frac{d_{\max}^2}{\sum d_i^2} = \frac{0.97^2}{0.69^2 + 0.97^2 + \dots + 0.25^2} = 0.132$$

查 C 值表(表 H.3);得临界值 $C_{0.01,20} = 0.480$

$C = 0.132 < 0.480$, 0.97 为正常值,保留。

表 G.8 比对动态精密度试验数据

序 号	分析仪示值 A_i	参比值 R_i	分析仪示值与参比值之差 $d_i(A_i-R_i)$
1	8.89	8.20	0.69
2	8.73	7.76	0.97 ^a
3	8.53	7.84	0.69
4	8.84	8.44	0.40
5	8.77	8.62	0.15
6	8.44	7.53	0.91
7	7.04	6.78	0.26
8	8.12	7.83	0.29
9	7.81	7.37	0.44
10	8.33	7.95	0.38
11	8.71	8.02	0.69
12	8.94	8.23	0.71
13	8.78	8.34	0.44
14	9.12	8.85	0.27
15	9.01	8.12	0.89
16	8.71	8.01	0.67
17	8.79	8.11	0.68
18	8.65	8.15	0.50
19	8.88	8.19	0.69
20	8.96	8.71	0.25
Σd_i^2			7.132 1
C			0.132
$C_{0.01,20}$			0.480
$\bar{d}$			0.549
V			0.058 7
S			0.242
^a 可疑值。			

图 G.9 分析仪动态精密度——分析仪示值对参比值 R

G.4.4 比对动态精密度

1) 分析仪示值 A 与参比值 R 之差值的方差 V_d 和标准差 S_d

$$V_d = \frac{\sum d_i^2 - \frac{1}{n}(\sum d_i)^2}{n-1} = 0.0587$$

$$S_d = \sqrt{V_d} = \sqrt{0.0587} = 0.242$$

2) 比对动态精密度 P_d

$$P_d = t_{0.05, n-1} \times S_d = 2.086 \times 0.242 = 0.505$$

3) 与以前的值比较

a) 假定以前同类试验所得的比对动态精密度为 $P=0.62(\%)$ 则

$$V_{d,0} = \left(\frac{0.62}{2}\right)^2 = 0.31^2 = 0.0961$$

$$F = \frac{V_{d,0}}{V_{d,\tau}} = \frac{0.0961}{0.0587} = 1.637$$

查 F 表(表 H.2), 得临界值 $F_{0.05, 19, 19} = 2.17$

$F=1.637 < 2.17$, $V_{d,0}$ 和 $V_{d,\tau}$ 间无显著性差异。

b) 若在此之前没有比对动态精密度的数值, 可以与从分析仪动态精密度试验中获得的 V_d 值进行比较, 对于双因素试验(以 G.3.1.4 中的结果为例):

$$V_{d,0} = V_d = 0.398$$

$$F = \frac{V_{d,0}}{V_{d,\tau}} = \frac{0.398}{0.0587} = 6.780$$

查 F 表(表 H.2), 得临界值 $F_{0.05, 19, 19} = 2.17$

$F=6.780 > 2.17$, $V_{d,0}$ 和 $V_{d,\tau}$ 间有显著性差异。

对于三因素试验(以 G.3.2.4 中的结果为例):

$$V_{d,0} = V_A + V_{R1} = 0.118 + 0.074 = 0.192$$

$$F = \frac{V_{d,0}}{V_{d,\tau}} = \frac{0.192}{0.0587} = 3.271$$

查 F 表(表 H.2), 得临界值 $F_{0.05, 19, 39} = 1.86$

$F=3.271>1.86$, $V_{d,0}$ 和 $V_{d,\tau}$ 间有显著性差异。

G.4.5 解释

图示表明,分析仪示值与参比值的相关性好,且无离群值存在,试验所得的比对动态精密度与以前的值(0.62)比较没有显著性差异,说明分析仪的测量精密度没有明显的变化(若与以前进行的分析仪动态精密度数据进行比较,分析仪测量精密度有显著变化,明显减小)。

附 录 H
(规范性附录)
统 计 表

表 H.1~表 H.4 给出了本标准中所使用的 4 种统计表。

表 H.1 *t* 分布表(双侧)

自由度 <i>f</i>	<i>t</i> (95%置信概率)	<i>t</i> (99%置信概率)
5	2.570	4.032
6	2.447	3.707
7	2.365	3.500
8	2.306	3.335
9	2.262	3.250
10	2.228	3.169
11	2.201	3.106
12	2.179	3.055
13	2.160	3.012
14	2.145	2.977
15	2.131	2.947
16	2.120	2.921
17	2.110	2.898
18	2.101	2.878
19	2.093	2.861
20	2.086	2.845
21	2.080	2.831
22	2.074	2.819
23	2.069	2.807
24	2.064	2.797
25	2.060	2.787
26	2.056	2.779
27	2.052	2.771
28	2.048	2.763
29	2.045	2.756
30	2.042	2.750
35	2.030	2.724
40	2.021	2.705
45	2.014	2.897
50	2.009	2.678
55	2.004	2.668
60	2.000	2.660

表 H.2 *F* 分布临界值(95%置信概率)

第二自由度 ^b $f_2(n-1)$	第一自由度 ^a $f_1(n-1)$																	
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	25	30	35	40	50	60
9	3.18	3.14	3.10	3.07	3.05	3.03	3.01	2.99	2.97	2.96	2.95	2.94	2.89	2.86	2.84	2.83	2.80	2.79
10	3.02	2.98	2.94	2.91	2.89	2.87	2.85	2.83	2.81	2.80	2.79	2.77	2.73	2.70	2.68	2.66	2.64	2.62

表 H.2 (续)

第二自由度 ^b $f_2(n-1)$	第一自由度 ^a $f_1(n-1)$																	
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	25	30	35	40	50	60
11	2.90	2.85	2.82	2.79	2.76	2.74	2.72	2.70	2.69	2.67	2.66	2.65	2.60	2.57	2.55	2.53	2.51	2.49
12	2.80	2.75	2.72	2.69	2.66	2.64	2.62	2.60	2.58	2.57	2.56	2.54	2.50	2.47	2.44	2.43	2.40	2.38
13	2.71	2.67	2.64	2.60	2.58	2.55	2.53	2.52	2.50	2.48	2.47	2.46	2.41	2.38	2.36	2.34	2.31	2.30
14	2.65	2.60	2.57	2.53	2.51	2.48	2.46	2.45	2.43	2.41	2.40	2.39	2.34	2.31	2.28	2.27	2.24	2.22
15	2.59	2.54	2.51	2.48	2.45	2.42	2.40	2.39	2.37	2.35	2.34	2.33	2.28	2.25	2.22	2.20	2.18	2.16
16	2.54	2.49	2.46	2.42	2.40	2.37	2.35	2.33	2.32	2.30	2.29	2.28	2.22	2.19	2.17	2.15	2.12	2.11
17	2.49	2.45	2.41	2.38	2.35	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.24	2.23	2.18	2.15	2.12	2.10	2.08	2.06
18	2.46	2.41	2.37	2.34	2.31	2.29	2.27	2.25	2.23	2.22	2.20	2.19	2.14	2.11	2.08	2.06	2.04	2.02
19	2.42	2.38	2.34	2.31	2.28	2.26	2.23	2.22	2.20	2.19	2.17	2.16	2.10	2.07	2.05	2.03	2.00	1.98
20	2.39	2.35	2.31	2.28	2.25	2.23	2.20	2.18	2.17	2.15	2.14	2.12	2.07	2.03	2.01	1.99	1.97	1.95
25	2.28	2.23	2.20	2.17	2.14	2.11	2.09	2.07	2.05	2.04	2.02	2.01	2.00	1.92	1.89	1.87	1.84	1.82
30	2.21	2.17	2.13	2.09	2.06	2.04	2.02	2.00	1.98	1.96	1.95	1.93	1.88	1.84	1.81	1.79	1.76	1.74
35	2.16	2.11	2.08	2.04	2.01	1.99	1.96	1.94	1.92	1.91	1.89	1.88	1.82	1.79	1.76	1.74	1.70	1.68
40	2.12	2.08	2.04	2.00	1.97	1.95	1.92	1.90	1.89	1.87	1.85	1.84	1.78	1.74	1.72	1.69	1.66	1.64
50	2.07	2.03	1.99	1.95	1.92	1.90	1.87	1.85	1.84	1.82	1.80	1.78	1.73	1.69	1.66	1.64	1.60	1.57
60	2.04	1.99	1.95	1.92	1.89	1.86	1.84	1.82	1.80	1.78	1.77	1.75	1.70	1.65	1.62	1.59	1.55	1.53
^a 较大方差的一组数据(分子项)的自由度。																		
^b 较小方差的一组数据(分母项)的自由度。																		

表 H.3 科克伦(Cochran)最大方差检验临界值

n^a	$C_c(99\% \text{置信概率})$
9	0.754
10	0.718
11	0.684
12	0.653
13	0.624
14	0.599
15	0.575
16	0.553
17	0.532
18	0.514
19	0.496
20	0.480
21	0.465
22	0.450
23	0.437
24	0.425
25	0.413
26	0.402
27	0.391
28	0.382
29	0.372
30	0.363

表 H.3 (续)

n^a	C_c (99%置信概率)
31	0.355
32	0.347
33	0.339
34	0.332
35	0.325
36	0.318
37	0.312
38	0.306
39	0.300
40	0.294
60	0.215
^a n 为一组差值的数目。	

表 H.4 转换数的临界值 ρ_c (95%置信概率, 15 个到 25 个观测值)

n_1	n_2	ρ_c	n_1	n_2	ρ_c
5	10	5	7	8	5
	11	5		9	6
	12	5		10	6
	13	5		11	6
	14	6		12	7
	15	6		13	7
	16	6		14	7
	17	6		15	7
	18	6		16	7
	19	6		17	8
	20	6		18	8
6	9	5	8	8	6
	10	6		9	6
	11	6		10	7
	12	6		11	7
	13	6		12	7
	14	6		13	7
	15	7		14	8
	16	7		15	8
	17	7		16	8
	18	7		17	8
	19	7			

表 H.4 (续)

n_1	n_2	ρ_c	n_1	n_2	ρ_c
9	9	7	10	10	7
	10	7		11	8
	11	7		12	8
	12	8		13	9
	13	8		14	9
	14	8		15	9
	15	9			
	16	9			

附 录 I
(资料性附录)

本标准章条编号与 ISO 15239:2005 章条编号对照

本标准章条编号与 ISO 15239:2005 章条编号对照见表 I.1。

表 I.1 本标准章条编号与 ISO 15239:2005 章条编号对照

本标准章条编号	对应国际标准章条编号
引言	引言
1	1
2	2
3	3
3.1	3.1
3.2	3.17
3.3	3.6
3.4	3.7
3.5	3.8
3.6	3.16
3.7	3.4
3.8	3.3
3.9	3.2
3.10	3.10
3.11	3.9
3.12	3.11
3.13	3.5
3.14	3.24
3.15	3.12
3.16	3.13
3.17	3.14
3.18	3.15
3.19	3.22
3.20	3.23
3.21	3.18
3.22	3.19
3.23	3.21
3.24	3.20
4	4
5	5
6	6
7	8
7.1	8.1
7.2	8.2
7.3	8.3+8.4
7.4	8.5
7.5	8.6
8	9
8.1	9.1
8.2	9.2

表 I.1 (续)

本标准章条编号	对应国际标准章条编号
8.3	9.3
8.4	9.4
8.5	9.5
8.6	9.6
9	10
9.1	10.1
9.2	10.2
9.2.1	10.2.1
9.2.2	10.2.2
9.2.3	10.2.3+10.2.4
9.2.4	10.2.5
9.2.5	10.2.6
9.3	10.3
9.3.1	10.3.1
9.3.2	10.3.2
9.3.3	10.3.3+10.3.4
9.3.4	10.3.5
9.3.5	10.3.6
10	11
10.1	11.1
10.2	11.2
10.3	11.3
10.4	11.4
10.5	11.5
10.6	11.6
附录 A	Annex C
附录 B	Annex D
附录 C	Annex D
附录 D	Annex D
附录 E	Annex D 中的 D.9
附录 F	Annex E
附录 G	Annex F
附录 H	Table D1 to Table D4 in Annex D

附 录 J
(资料性附录)

本标准与 ISO 15239:2005 的技术性差异及其原因

表 J.1 给出了本标准与 ISO 15239:2005 的技术性差异及其原因一览表。

表 J.1 本标准与 ISO 15239:2005 的技术性差异及其原因

本标准章条编号	技术 性 差 异	原 因
2	引用了与国际标准相应的中国标准,而非国际标准	适合中国国情
3	统计学术语和定义参照 GB/T 3358.1 编写而不是参照 ISO 3534.1 编写 术语和定义条目按“同类相近”原则排序,而非按 ISO 15239:2005 中“英文字母顺序”原则排序	适合中国国情
—	删除 ISO 15239:2005 的“7 评价技术”	其内容在其他章节中均有描述
7.3	将 ISO 15239:2005 中的 8.3 和 8.4 条合并,并按中国习惯重新编写	加强试验步骤的可理解性和可操作性
8.5.3	本标准在正文中增加相关性检验(8.5.3)一条,该条内容在 ISO 15239:2005 附录 D 中表述	正文中应有相关内容与附录中的表述呼应
9.2.3	将 ISO 15239:2005 中的 10.2.3 和 10.2.4 条合并,并按中国习惯重新编写	加强试验步骤的可理解性和可操作性
9.3.3	将 ISO 15239:2005 中的 10.3.3 和 10.3.4 条合并,并按中国习惯重新编写	加强试验步骤的可理解性和可操作性
—	删除 ISO 15239:2005 附录 A“在线分析仪技术”	其内容与理解和执行标准无关
—	删除 ISO 15239:2005 附录 B“测量方差来源”	其内容在正文和附录 C 中均有描述
附录 B、附录 C、附录 D、附录 E	将 ISO 15239:2005 附录 D“统计辨别方法”的一般性描述具体化后分解为 4 个附录: “稳定性试验数据分析方法”(附录 B) “标定试验数据分析方法”(附录 C) “操作测量性能试验数据分析方法”(附录 D) “图解分析方法”(附录 E)	便于标准使用者正确运用数理统计技术,加强标准的可操作性
附录 B	用符号 A_1 、 A_2 代替 S_1 、 S_2 表示仪器的稳定性试验中重复测定分析仪器示值的平均值	避免与通常表示标准差或方差和的符号 S 相混淆
附录 H	将 ISO 15239:2005 附录 D 中的统计表移至本标准附录 H 中	便于查找,适合中国国情