ICS 73.060.10

CCS D 31

团体标准

T/SSEA XXXX—XXXX

铁矿石 多元素含量的测定 激光诱导击穿光谱在线分析方法

Iron ores—Determination of multi-element contents—Laser induced breakdown spectroscopy online analysis method

|  |
| --- |
|  |
|  |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

**中国特钢企业协会 发布**

 版权保护文件

版权所有归属于该标准的发布机构。除非有其他规定，否则未经许可，此发行物及其章节不得以其他形式或任何手段进行复制、再版或使用，包括电子版，影印件，或发布在互联网及内部网络等。使用许可可于发布机构获取。

目  次

[前  言 IV](#_Toc163566384)

[1 范围 5](#_Toc163566386)

[2 规范性引用文件 5](#_Toc163566387)

[3 术语和定义 5](#_Toc163566388)

[4 数学符号 6](#_Toc163566389)

[5 测量原理及结构 7](#_Toc163566390)

[6 在线分析仪的安装 8](#_Toc163566391)

[7 分析仪的标定 8](#_Toc163566392)

[8 稳定性测定 10](#_Toc163566393)

[9 动态准确度测定 11](#_Toc163566394)

[10 应用 14](#_Toc163566395)

[附　录　A （规范性） 稳定性试验数据分析方法 15](#_Toc163566396)

[附　录　B （规范性） 测量性能试验数据分析方法 17](#_Toc163566397)

[附　录　C （资料性） 应用举例 21](#_Toc163566398)

[附　录　D （规范性） 统计表 25](#_Toc163566399)

前  言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国特钢企业协会团体标准化工作委员会提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

铁矿石 多元素含量的测定 激光诱导击穿光谱在线分析方法

1. 范围

本文件规定了采用激光诱导击穿光谱分析方法对固态粉末铁矿石原料进行多元素含量在线测定的性能评价方法。

本文件适用于均匀的粉状或颗粒状铁矿石，在动态输运过程中采用激光诱导击穿光谱在线分析仪（以下简称分析仪）进行铁、硅、钙、镁、铝含量的原位测定方案。各元素测定范围和精密度见表1。

表1 测量参数与范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 测量范围（质量分数）% | 静态精密度 %（95%置信概率） | 动态准确度 %（95%置信概率） |
| Fe | 30~68 | 0.70 | 1.48 |
| Si | 1~8 | 0.30 | 0.68 |
| Ca | 0.5~12 | 0.45 | 0.95 |
| Mg | 0.1~5 | 0.15 | 0.31 |
| Al | 0.1~5 | 0.14 | 0.29 |

1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而成为本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 3358.1-2009 统计学词汇及符号 第一部分：一般统计术语与用于概率的术语

GB/T 10322.1-2014 铁矿石取样和制样方法

GB/T 19952-2005 煤炭在线分析仪测量性能评价方法

GB/T 38257-2019 激光诱导击穿光谱法

1. 术语和定义

GB/T 3358.1、GB/T 38257界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

激光诱导击穿光谱法 laser induced breakdown spectroscopy

通过激光烧蚀待分析物质形成等离子体，其中处于激发态的原子、离子或分子向低能级或基态跃迁时向外发射特定能级的光子，形成特征光谱进而获得待分析物质的化学成分或其他特性。

* 1.

准确度 accuracy

在一定实验条件下多次测定的平均值与被测量真值或约定真值间的一致程度。在本文件中，用3.7分析仪动态准确度表征。

* 1.

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。

* 1.

在线分析仪 on-line analyser

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

* 1.

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。

* 1.

分析仪试验方法 analyser test method

用分析仪得出被探测的铁矿石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。

* 1.

分析仪动态准确度 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。

* 1.

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。

* 1.

比对周期 comparison period

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

* 1.

试验单元 test unit

与分析仪示值和参比值相应的被测铁矿石。

* 1.

参比试验方法 reference test method

预期可对铁矿石给出特定测量值真值的无偏估计的采样、制样和分析方法。

* 1.

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，消除了参比试验方法随机误差的参比值被当作约定真值。

* 1.

静态精密度static repeatability

对置于分析仪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。

* 1.

分析仪稳定性analyser stability

分析仪在不同时间内对同一参比样品的静态精密度变化的显著性进行评定。

* 1.

样品sample

能代表一批待测铁矿石质量的一部分铁矿石。

1. 数学符号
	1. 主符号

：分析仪测定值（分析仪示值）

：科克伦（Cochran）判据

：数据对（非双份重复测定）间的差值

: 双份重复测定值间的差值

: 双份参比样中样品1的测定值（双份参比值1）

: 双份参比样中样品2的测定值（双份参比值2）

: 双份参比样的两份样品测定值的平均值

: 检验统计量（见附录B）

: 分布

: 数据组中的数据个数

: 自由度

: 精密度

: 检验统计量（见附录B）

: 参比方法的测定值

: 参比方法1的测定值

: 参比方法2的测定值

: 分析仪对参比标准样l的响应值

: 分析仪对参比标准样2的响应值

: （样本）标准差

: 分布

: 方差

: 数据组中的任一值

: 检验统计量（见附录B）

* 1. 下标

：分析仪测定值

：临界值

：数据对差值

：双份测定值差值

: 双份参比样中样品1的测定值

: 双份参比样中样品2的测定值

: 双份参比样的两份样品测定值的平均值

: 制造商保证值

: 第i个数值

: 时间0

: 参比方法1的测定值

: 参比方法2的测定值

: 参比标准样l的响应值

: 参比标准样2的响应值

1. 测量原理及结构

激光诱导击穿光谱技术基本原理是一束高能量的脉冲激光聚焦到样品表面，产生高温高密度的等离子体，等离子体在冷却过程中辐射出能代表元素特征波长的谱线，通过光谱仪将等离子体谱线转换成波长—强度的光谱图，根据各特征峰的位置和强度对元素进行定性和定量分析。

分析仪由激光光源系统、激光聚焦系统、光学耦合系统、等离子体辐射收集系统、光谱仪、控制电路及数据处理系统、机柜防护系统及支架系统组成。分析仪系统组成如图 1所示。



图 1 分析仪系统组成示意图

首先用参比铁矿石样对分析仪进行标定，然后根据标定曲线，对在线通过的铁矿石样品（由运输皮带提供）实时给出各元素浓度值。对一台已安装调试并标定过的分析仪的测量性能，通过以下指标进行评价：分析仪稳定性和分析仪动态准确度。

分析仪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；分析仪动态准确度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。

1. 在线分析仪的安装

分析仪需架设在运输皮带上方，底部与皮带物料之间具有一定距离，能适应物料高度在一定范围内的变化。架设分析仪的支架应具备将分析仪拉出皮带上方的功能和空间，以便分析仪的检修、维护、以及静态重复测量和动态准确度分析。分析仪前端应安装一个限高板，用于限制物料高度，防止物料过高时碰撞分析仪。安装示意图如图 2所示。



图 2 分析仪安装示意图

1. 分析仪的标定

分析仪需参比由其他可靠方法得到的量值进行标定，建立和保持正确的标定曲线对保证在线分析仪的准确测量至关重要。

分析仪的标定曲线可以通过将分析仪拉出运输皮带外，将参比铁矿石样品倒入一个运动平台中，将运动平台放到分析仪下方进行测量来获取样品的光谱信息，然后根据参比方法的检测数据来建立标定曲线。

参比方法的准确性对标定曲线的效果具有决定性影响，所以取样、制样、化验、测量整个流程都要严格遵守标准流程，避免或尽量减小由于操作不规范引起分析仪精度变差。

取样和制样严格按照GB/T 10322.1-2014规定的标准流程来执行。如现场不具备严格按照GB/T 10322.1-2014规定的标准流程执行的条件，可采用下面简化版的流程执行。

注：简化版流程不能保证可消除取样误差。

* 1. 取样

每次取样在运输皮带上采集铁矿石样本8 kg以上。取样要求样品中待分析成分的浓度值范围必须包含所要求分析浓度范围的所有值，并且均匀分布。当原料来源或配料组成有大的变化时，需补充一定数量的样品来保证标定样品包含所有的原料样品信息。

取样后将铁矿石样品放到密封袋中保存，同时标记好样品编号。密封袋要结实耐磨，防止破损，以免造成水分挥发。

* 1. 制样

制样过程要严格遵循GB/T 10322.1-2014或ISO3082:2009。尤其注意样品取样后要充分混匀，建议使用粉料混匀机进行混匀。

每1个铁矿石大样需要缩分成2个小样作为平行样。每个平行样品中取500 g用于参比方法化验分析，剩余的样品用于在线分析仪分析。缩分后的小样、留存和送往化验中心的样品均需要将编号标示清楚。制样流程如图 3所示。

图 3 制样流程

混匀、缩分过程要快速完成，尽量减少水分的挥发，留存的铁矿石样品一定要密封好，防止破损。

* 1. 化验

为了保证参比值的准确性，建议选用具有检测资质的第三方实验室进行样品的成分分析，获取样品各成分的参比值。

* 1. 测量

在线分析仪测量样品时，需确保每次测量时控制的设备参数、样品的状态条件等都一致。

* 1. 标定

将参比样品采集到的光谱信息和成分浓度信息一一对应起来，通过单变量或多变量的方式进行建模，可得到分析仪的标定曲线或标定模型。

1. 静态精密度和稳定性测定
	1. 概述

对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精密度测量而估算。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。仪器的静态精密度是它所能达到的准确度的极限值，也即分析仪的基本性能。

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。

* 1. 目的

本节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。

* 1. 试验程序
		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。
		2. 选择两个合适的参比标准样（参比标准样l和参比标准样2），其被测量值接近于标定范围的两个端点。
		3. 分别将每个参比标准样置于分析仪的下方，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示值和。指定此时的测量为时间0时的测量。
		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8.3.3中的试验。记录每个周期内分析仪的示值和。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。

* 1. 数据分析
		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。

* + 1. 静态精密度
			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A中A.2.1和A.2.4中给出的公式计算以下数值：

——方差：，和，；

——标准差：，和，；

——静态精密度：，和，。

* + - 1. 按照附录A中A.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：

——计算和的比值,（方差比）；

——计算和的比值（方差比）；

——比较,和，判断和有否显著性差异；

——比较,和，判断和有否显著性差异。

* + 1. 响应水平（分析仪示值）
			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A中A.2.1中给出的公式，计算平均示值，，和，。
			2. 按照附录A中A.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；

——计算分析仪对参比标准样2示值的结合标准差；

——比较统计量与，判断和有否显著性差异；

——比较统计量与，判断和有否显著性差异。

* 1. 结果和解释
		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。

* + 1. 结果解释

计算的静态精密度*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，若后来的测定方差与比较没有显著性差异，可认为仪器的响应值（示值）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和，以及后来测定的示值平均值为和。如果在和之间，以及与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。

1. 动态准确度测定
	1. 试验方法

分析仪动态准确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准确度。

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准确度变差。

（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、不同的采祥设备或方法）采取两个独立的参比铁矿石样（每个参比铁矿石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，估计出分析仪动态准确度。

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。

* 1. 目的

分析仪动态准确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。

* 1. 试验程序
		1. 双因素试验
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。

1. 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/T 10322.1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。
2. 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铁矿石质量）。
3. 将采取的所有周期的双份参比样按照GB/T 10322.1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，得双份参比值和。
	* 1. 三因素试验
4. 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。

1. 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。
2. 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铁矿石质量）。
3. 按照GB/T 10322.1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和。
	1. 数据分析
		1. 双因素试验

a）基本数据计算

按照附录B中B.1.1.2.1计算：

——双份参比值的平均值；

——双份参比值和之间的差值；

——分析仪示值与双份参比平均值之差；

——差值的平均值；

——差值的标准差。

b）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B中B.1.1.2.2），并舍弃离群值。

c）分析仪动态准确度计算

按照附录B中B.1.1.2.3中的方法，计算：

——差值的方差；

——双份参比值间差值的方差；

——分析仪动态方差；

——分析仪动态标准差；

——分析仪动态准确度。

d）性能保证值检验

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

* + 1. 三因素试验

a）基本数据计算

按照附录B中B.1.2.2.1中的方法计算：分析仪示值与参比值之间的差值；两参比值和之间的差值。

b）离群值检验

按照附录B中B.1.2.2.2中的方法，用科克伦（Cochran）方法分别检验三组差值和中的离群值。舍弃离群值。

c）分析仪动态准确度计算

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

——三组差值的方差和；

——分析仪、参比方法l和参比方法2的动态方差和；

——分析仪、参比方法1和参比方法2的动态标准差和；

——分析仪、参比方法1和参比方法2的动态准确度和。

d）测量性能保证值检验

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

注：由于分析仪示值可能存在固定偏差，动态准确度测定过程允许分析仪示值在消除固定偏差后再进行各参数计算。

* 1. 结果和解释
		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；

——9.4中的计算值。

* + 1. 结果解释

在无偏倚的情况下，就是分析仪的测量准确度。它是针对选定的比对周期内被测试的试验单元而言。和是两个参比方法的测量精密度。

1. 指标要求
	1. 测量实时性

从开始测量至显示测量结果的单次测量时间不应超过10 min，系统连续运转时两次测量结果的间隔时间可调整，最小间隔时间不应大于5 min。

* 1. 测量参数与范围

采用激光诱导击穿光谱在线分析方法分析均匀粉状或颗粒状铁矿石，测量参数和范围见表2的推荐值。

表2 测量参数与范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 测量范围 % | 静态精密度 %（95%置信概率） | 动态准确度 %（95%置信概率） |
| Fe | 30-68 | 0.70 | 1.48 |
| Si | 1-8 | 0.30 | 0.68 |
| Ca | 0.5-12 | 0.45 | 0.95 |
| Mg | 0.1-5 | 0.15 | 0.31 |
| Al | 0.1-5 | 0.14 | 0.29 |

1. 应用
	1. 概述

第8和9节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。11.2至11.3给出了每种情况适宜使用的试验程序。

* 1. 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：

1. 测定分析仪静态精密度（见8）；
2. 建立分析仪稳定性基础值（见8）；
3. 测定分析仪动态准确度（见9）；
4. 检验分析仪测量性能与制造商保证值的一致性（见9）。
	1. 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检查仪器的稳定性（见8）。

1. （规范性）
静态精密度和稳定性试验数据分析方法

A.1 试验记录

将8.4.3中所得的试验数据填入表A.1中。

表A.1 分析仪静态精密度和稳定性试验数据

|  |  |
| --- | --- |
| 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 | 参比标准样2 | 序号 | 时间 | 参比标准样1 | 参比标准样2 |
| 1 |  |  |  | 1 |  |  |  |
| 2 |  |  |  | 2 |  |  |  |
| 3 |  |  |  | 3 |  |  |  |
| 4 |  |  |  | 4 |  |  |  |
| 5 |  |  |  | 5 |  |  |  |
| ︙︙ |  |  |  | ︙︙ |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| 注：表中和为时间0时分析仪在第个周期的响应值（示值）；表中和为时间*τ*时分析仪在第个周期的响应值（示值）。 |

A.2 数据分析

A.2.1 计算静态重复性方差和平均响应值（示值）：

 （A.1）

 （A.2）

 （A.3）

 （A.4）

 （A.5）

 （A.6）

 （A.7）

 （A.8）

式中：

——时间0时分析仪对参比标准样1的静态重复性方差；

——时间0时分析仪对参比标准样2的静态重复性方差；

——时间*τ*时分析仪对参比标准样1的静态重复性方差；

——时间*τ*时分析仪对参比标准样2的静态重复性方差；

——时间0时分析仪对参比标准样1的平均示值；

——时间0时分析仪对参比标准样2的平均示值；

——时间时分析仪对参比标准样1的平均示值；

——时间时分析仪对参比标准样2的平均示值。

A.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的重复测定方差比和对参比标准样2的重复测定方差比：

 或（大者为分子） （A.9）

 或（大者为分子） （A.10）

式中符号意义同A.2.1。

查分布表（表D.2），得临界值（95%置信概率，分子项自由度，分母项自由度）。

分别将和值与比较：

若，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，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。

A.2.3 分析仪示值变化显著性检验

1）按式（A.11）和式（A.12）分别计算时间0和时间τ时的结合标准差：

 （A.11）

 （A.12）

式中：

——分析仪在时间0和时间时对参比标准样1的重复测定结合标准差；

——分析仪在时间0和时间时对参比标准样2的重复测定结合标准差。

其余符号意义同A.2.1。

2）按式（A.13）、式（A.14）分别计算统计量和：

 （A.13）

 （A.14）

式中符号意义同A.2.1。

3）查分布表（表D.1），得临界值（95%置信概率，自由度）。

分别比较，和

若，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，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。

A.2.4 分析仪的静态精密度

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

 ， (A.15)

 ， (A.16)

 ， (A.17)

 ， (A.18)

1. （规范性）
测量性能试验数据分析方法

B.1 分析仪动态准确度

B.1.1 双因素实验

B.1.1.1 试验记录

将在9.4.1中得到的数据填入表B.1中。

表B.1 分析仪动态准确度双因素试验记录

|  |
| --- |
| 仪器型号： 试验日期： |
| 周期 | 分析仪示值 | 双份参比值 | 分析仪示值与参比值之差 |
| 序号 | 时间 | 参比值 | 参比值 | 平均值 | 参比值差 |
| 1 |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |
| ︙︙ |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

B.1.1.2 数据分析

B.1.1.2.1 基本数据计算

1）双份参比值的平均值

 (B.1)

式中：

——第个周期的双份参比值的平均值，；

——第个周期的双份参比样中第1个样品的参比值；

——第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：

 (B.2)

3）分析仪示值与双份参比平均值的差值

 (B.3)

式中：

——第个周期的分析仪示值与参比值之差，；

——第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

 (B.4)

5）分析仪示值与双份参比平均值之差值的标准差

 (B.5)

B.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，计算统计量

 (B.6)

查表D.3得99%概率下的临界值。

若，保留，否则舍弃。

舍弃后，按上述方法对余下的进行检验，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。

B.1.1.2.3 分析仪动态准确度计算

1）分析仪示值与双份参比平均值之差值的方差：

 (B.7)

2）双份参比值之间的重复测定方差

 (B.8)

式中：

——双份参比值之间的重复测定方差；

——第个周期的两个双份参比值间的差值；

——数据对数。

3）分析仪动态测量方差和标准差

 (B.9)

 (B.10)

式中：

——分析仪动态测量方差；

——分析仪动态测量标准差。

4）分析仪的动态准确度

 (B.11)

式中：

——分析仪动态准确度（95%置信概率）；

——95%置信概率，自由度下的分布临界值。

其余符号意义同前。

B.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

若保证值为分析仪动态测量标准差，则

 (B.12)

若保证值为95%置信概率下的动态测量精密度，则

 (B.13)

2）计算统计量和

 (B.14)

 (B.15)

式中符号和的意义同B.1.1.2.3中的规定。

3）计算统计量

 (B.16)

将与6.635比较：

若，分析仪动态准确度与制造商提供的测量精密度（）一致。

若，分析仪动态准确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时的分布临界值。

B.1.2 三因素实验

B.1.2.1 试验记录

将在9.4.2中得到的数据填入表B.2中。

表B.2 分析仪动态准确度三因素试验记录

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 周期 | 分析仪示值 | 参比值1 | 参比值2 | 差值*d* |
| 序号 | 时间 |  |  |  |  |  |
| 1 |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |
| ︙︙ |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

B.1.2.2 数据分析

B.1.2.2.1 基本数据计算

分析仪示值与参比值的差值

 (B.18)

 (B.19)

 (B.20)

式中：

——第个周期的分析仪示值与参比值1的差值，；

——第个周期的分析仪示值与参比值2的差值，；

——第个周期参比值1和参比值2的差值，；

——第个周期的分析仪示值，；

——第个周期的参比值1，；

——第个周期的参比值2，。

B.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进行离群值检验。

B.1.2.2.3 分析仪动态准确度计算

1）三种差值的方差：

 (B.21)

 (B.22)

 (B.23)

式中：

——分析仪示值与参比值1的差值的方差；

——分析仪示值与参比值2的差值的方差；

——参比值1与参比值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：

 (B.24)

 (B.25)

 (B.26)

式中：

——分析仪动态测量方差；

——参比方法1的测量方差；

——参比方法2的测量方差。

 (B.27)

 (B.28)

 (B.29)

式中：

——分析仪动态测量标准差；

——参比方法1的测量标准差；

——参比方法2的测量标准差。

 (B.30)

 (B.31)

 (B.32)

式中：

——分析仪动态测量精密度；

——参比方法1的测量精密度；

——参比方法2的测量精密度。

B.1.2.2.4 性能保证值检验

1）按照B.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

2）计算统计量和

 (B.33)

 (B.34)

3）计算统计量

按照公式（B.16）计算统计量，式中和为按式（B.32）计算的值。

4）计算所得的值与6.635比较

若，分析仪动态准确度与制造商的保证值一致。

若，分析仪动态准确度与制造商的保证值不一致，显著比保证值差。

注：式中6.635为99%置信概率自由度为1时的分布临界值。

1. （资料性）
应用举例

C.1 仪器的静态精密度和稳定性（见7章）

C.1.1 试验数据

表C.1给出了某分析仪对两个参比标准样在时间0和时间时的各15次重复测量结果。

表C.1 分析仪静态精密度和稳定性试验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 时间0 | 时间 |
| 参比标准样1 | 参比标准样2 | 参比标准样1 | 参比标准样2 |
| 1 | 1.20 | 1.21 | 1.18 | 1.20 |
| 2 | 1.10 | 1.11 | 1.12 | 1.08 |
| 3 | 1.00 | 1.10 | 1.10 | 1.15 |
| 4 | 1.15 | 1.12 | 1.13 | 1.15 |
| 5 | 1.16 | 1.18 | 1.19 | 1.13 |
| 6 | 1.17 | 1.19 | 1.15 | 1.15 |
| 7 | 1.21 | 1.20 | 1.20 | 1.22 |
| 8 | 1.08 | 1.07 | 1.13 | 1.11 |
| 9 | 1.09 | 1.08 | 1.05 | 1.05 |
| 10 | 1.05 | 1.04 | 1.05 | 1.04 |
| 11 | 1.03 | 1.02 | 1.09 | 1.05 |
| 12 | 1.07 | 1.06 | 1.07 | 1.03 |
| 13 | 1.12 | 1.11 | 1.08 | 1.15 |
| 14 | 1.11 | 1.10  | 1.05 | 1.14  |
| 15 | 1.06 | 1.05 | 1.03 | 1.02 |
| 平均值 | 1.1067  | 1.1093  | 1.1080  | 1.1113  |
| 方差 | 0.0038  | 0.0037  | 0.0030  | 0.0040  |
| 静态精密度 | 0.1324  | 0.1298  | 0.1175  | 0.1349  |

C.1.2 示值的平均值、方差和精密度

1）时间0时

参比铁矿石样1：

参比铁矿石样2：

2）时间时

参比铁矿石样1：

参比铁矿石样2：

C.1.3 显著性检验

C.1.3.1 测量精密度

计算方差比：

查表（表D.2）得临界值

, 和间无显著性差异；

，和间无显著性差异

C.1.3.2 分析仪示值变化

1）计算结合标准差：

2）计算统计量：

查值表（表D.1），得临界值

，示值和间无显著性差异；

，示值和间无显著性差异。

C.1.4 解释

分析仪对参比样1和参比样2在时间0和时间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和参比样2在时间0和时间时的测量值（示值平均值）间没有显著性差异，说明分析仪的测量值（示值）在这段时间内没发生变化。

C.2 分析仪动态准确度（见9章，以双因素法为例）

C.2.1 按照相关标准采取的34个周期的双份参比样的各元素测定值与相应的分析仪示值，以及相关的计算值，和均列在表C.2中。

表C.2 分析仪动态准确度试验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 仪器示值 | 双份参比值 | 示值与参比值之差值 |
|  | 参比值1 | 参比值2 | 平均值 | 差值 |  |
|  |  |  |  |
| 1 | 8.762 | 9.304 | 9.480 | 9.392 | -0.176 | -0.630 |
| 2 | 8.912 | 9.088 | 9.809 | 9.449 | -0.721 | -0.536 |
| 3 | 8.181 | 7.959 | 8.029 | 7.994 | -0.070 | 0.187 |
| 4 | 9.582 | 9.716 | 9.625 | 9.671 | 0.091 | -0.089 |
| 5 | 8.763 | 8.877 | 8.184 | 8.531 | 0.693 | 0.233 |
| 6 | 9.349 | 9.406 | 9.223 | 9.315 | 0.183 | 0.034 |
| 7 | 8.965 | 9.368 | 9.338 | 9.353 | 0.030 | -0.388 |
| 8 | 9.513 | 9.660 | 9.610 | 9.635 | 0.050 | -0.122 |
| 9 | 9.389 | 9.589 | 9.675 | 9.632 | -0.086 | -0.243 |
| 10 | 9.112 | 8.703 | 8.706 | 8.705 | -0.003 | 0.407 |
| 11 | 8.279 | 8.428 | 8.706 | 8.567 | -0.278 | -0.288 |
| 12 | 9.246 | 9.303 | 9.281 | 9.292 | 0.022 | -0.046 |
| 13 | 9.117 | 8.708 | 8.750 | 8.729 | -0.042 | 0.388 |
| 14 | 8.900 | 9.395 | 9.505 | 9.450 | -0.110 | -0.550 |
| 15 | 8.876 | 8.909 | 9.155 | 9.032 | -0.246 | -0.156 |
| 16 | 8.427 | 9.167 | 9.026 | 9.097 | 0.141 | -0.670 |
| 17 | 8.695 | 9.253 | 9.454 | 9.354 | -0.201 | -0.659 |
| 18 | 8.513 | 8.840 | 9.392 | 9.116 | -0.552 | -0.603 |
| 19 | 8.283 | 8.710 | 8.479 | 8.595 | 0.231 | -0.312 |
| 20 | 8.480 | 8.856 | 8.610 | 8.733 | 0.246 | -0.253 |
| 21 | 9.244 | 9.257 | 8.990 | 9.124 | 0.267 | 0.120 |
| 22 | 9.239 | 9.684 | 9.497 | 9.591 | 0.187 | -0.351 |
| 23 | 9.633 | 9.489 | 9.433 | 9.461 | 0.056 | 0.172 |
| 24 | 8.595 | 9.138 | 9.533 | 9.336 | -0.395 | -0.740 |
| 25 | 8.829 | 8.248 | 8.817 | 8.533 | -0.569 | 0.297 |
| 26 | 8.754 | 9.153 | 9.164 | 9.159 | -0.011 | -0.404 |
| 27 | 8.732 | 9.570 | 9.320 | 9.445 | 0.250 | -0.713 |
| 28 | 8.753 | 8.978 | 9.930 | 9.454 | -0.952 | -0.701 |
| 29 | 9.406 | 9.044 | 9.027 | 9.036 | 0.017 | 0.371 |
| 30 | 8.445 | 8.279 | 9.031 | 8.655 | -0.752 | -0.210 |
| 31 | 8.919 | 9.299 | 9.266 | 9.283 | 0.033 | -0.363 |
| 32 | 8.966 | 8.920 | 9.499 | 9.210 | -0.579 | -0.243 |
| 33 | 9.709 | 9.504 | 9.539 | 9.522 | -0.035 | 0.187 |
| 34 | 9.434 | 8.803 | 9.452 | 9.128 | -0.649 | 0.306 |
|  | 4.602 |
|  | 5.612 |
| 双份参比值间的重复测定方差 |  | 0.068 |
| 离群值统计量 |  | 0.098 |
| 离群值临界值 |  | 0.332 |
| 分析仪示值与双份参比平均值之差值的平均值 |  | -0.193 |
| 分析仪示值与双份参比平均值之差值的方差 |  | 0.132 |
| 分析仪示值与双份参比平均值之差值的标准差 |  | 0.363 |
| 分析仪动态测量方差 |  | 0.064 |
| 分析仪动态测量标准差 |  | 0.253 |
| 95%置信概率下的分布临界值 |  | 2.035 |
| 分析仪动态准确度/测量准确度 |  | 0.515 |

C.2.2 离群值检验

分析仪示值与参比值的差值组中最大值为-0.74（NO.24），计算统计量

查值表（表D.3），得临界值

，该差值组中没有离群值。

C.2.3 分析仪动态准确度

1）双份参比值间的方差：

2）分析仪示值与双份参比值平均值之差值的方差：

3）分析仪动态准确度

a） 测量方差

b） 测量标准差

c） 分析仪动态准确度

C.2.4 性能保证值检验

假设厂商对分析仪的性能保证值为：测量精密度（95%置信概率）

1）换算厂商保证值为方差

2）计算统计量和

3）计算统计量并作判断

，分析仪动态准确度满足制造商的保证值。

1. （规范性）
统计表

表D.1~表D.3给出了本标准中所使用的3种统计表。

表D.1 分布表（双侧）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 自由度 | （95%置信概率） | （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D.2 分布临界值（95%置信概率）

|  |  |
| --- | --- |
| 第二自由度b  | 第一自由度a  |
| 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 |
| 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 | 2.6 | 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D.3 科克伦（Cochran）最大方差检验临界值

|  |  |
| --- | --- |
| a | （99%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 |
| 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 为一组差值的数目。 |

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_