



中华人民共和国国家标准

GB/T 18510—2001

煤和焦炭试验可替代方法确认准则

**Guidelines for the validation of alternative methods of
analysis for coal and coke**

(ISO 11726:2001, Solid mineral fuels—Guidelines for the validation of
alternative methods, MOD)

2001-11-12 发布

2002-08-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 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 建立可替代方法的基础工作	2
5 可替代方法的建立	2
6 可替代方法确认程序	3
6.1 精密度和准确度的测量	3
6.1.1 精密度	3
6.1.2 准确度	3
6.2 与标准物质比较	4
6.2.1 标准物质的来源	4
6.2.2 准确度估计	4
6.2.3 精密度估计	6
6.3 实验室内可替代方法与国家标准方法比较	8
6.3.1 概述	8
6.3.2 准确度估计	8
6.3.3 精密度估计	9
6.3.4 比较范围	9
6.4 实验室间可替代方法与国家标准方法比较	9
7 确认报告	9
附录 A(资料性附录) 举例	11
A.1 与标准物质比较	11
A.1.1 方法 A	11
A.1.2 方法 B	12
A.2 与国家标准方法比较	13
A.2.1 方法 A	13
A.2.2 方法 B	14

前 言

本标准修改(等效)采用国际标准 ISO/FDIS 11726:2001《固体燃料——可替代方法确认准则》。本标准保留了 ISO 11726 中所有的技术内容并基本上保持了 ISO 11726 的文字结构,仅在以下四个方面进行了修改。

1. 引言部分进行了简化。
2. 定义部分综合了 GB/T 3358.1—1993《统计学术语 第一部分 一般统计术语》和 ISO 11726 两个标准的内容,定义主要来自于 GB/T 3358.1—1993,补充说明主要来自于 ISO 11726。
3. 删除 ISO 11726 中的附录 A“方法 A 的推理说明”。
4. 用另外的举例数据代替 ISO 11726 附录 B 中的举例数据并将其列为附录 A。

本标准的附录 A 是资料性附录。

本标准由原国家煤炭工业局提出。

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:煤炭科学研究总院煤炭分析实验室、河北煤田地质研究所。

本标准主要起草人:李英华、陈怀珍、李家铸、韩立亭。

本标准首次发布。

引 言

为满足煤和焦炭贸易中进行廉价和快速分析的要求,一些快速的,仪器化的,或与国家标准方法原理不同的新仪器、新方法越来越多地被研究,并代替通常较为费时费力的国家标准方法。无论这些方法(可替代方法)是发展为国家标准,还是仅仅作为内部监控,或作为合同双方认可的内部试验方法,它们都应满足一个基本要求,即能给出与国家标准方法相同准确度的结果。本标准的目的是给出一个应用于煤和焦炭试验的,检验并确认可替代方法是否具有与国家标准方法相同准确度的准则,使人们能使用同一尺度来评价新方法或新仪器。

煤和焦炭试验可替代方法确认准则

1 范围

本标准规定了煤和焦炭试验的可替代方法确认程序,包括直接与相关的国家标准方法比较,也包括与具有参比标准值的标准物质的间接比较。

所用的统计分析方法是参数估计法,只能用于特性值以近似线性的简单数字来表达的情况,对于某些方法的试验结果,如格金焦型不是以这种数字形式表达的,这些统计法则不能使用,除非数据被转化为参数型。

本标准也适用于与国际标准或其他外国标准方法的比较。

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/T 214 煤中全硫的测定方法(eqv ISO 334)

GB/T 476 煤的元素分析方法(eqv ISO 625;eqv ISO 333)

GB/T 3358.1—1993 统计学术语 第一部分 一般统计术语

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准(有关术语参见 GB/T 3358.1—1993)。

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。

注:当准确度被用于一组结果时,描述了随机误差和共同系统误差或偏倚的影响。

3.2

偏倚 bias

测试结果的期望(均值)与真值之差。

注:偏倚是由一种或几种系统误差引起的,较大的偏倚反映了较大的系统误差。

3.3

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1:精密度仅依赖于随机误差,而与被测量的真值或其他约定值无关。

注2:测量精密度通常用“不精密度”表示,并作为试验结果的标准差被计算。较大的标准差反映了较高的不精密度。

注3:“独立的试验结果”是指结果不受任何以前在同一或类似材料上所得结果的影响。

3.4

正确度 trueness

大量测试结果的平均值与被测量真值或约定真值的一致程度。

注:正确度表示测试结果中系统误差的大小,通常以偏倚来度量。

4 建立可替代方法的基础工作

在确认可替代方法的准确度,即在与国家标准方法或标准物质进行详细的比较之前,必须研究可替代方法的性能特征。在购买特定的商业仪器设备时,有关的信息应从制造商中获得,以下给出的许多性能特征只适用于样品形成溶液后的测定。对于直接在固体样品上的测定,如灰分,只有很少的基础工作要做。这些性能特征是:

a) 选择性和专一性(Selectivity and specificity)

一个方法的选择性是指在一个复杂的混合物中,不受其他组分干扰而测定某一组分的能力。对某一组分或某一组分基团有很好选择性的方法被称为专一性方法。方法的适用性应通过对各种样品,从纯标准物质到具有复杂构成的混合物的试验研究而确定。可使用在煤和焦炭分析溶液中加入纯分析物的标准加入法。应给出在各种情况下纯分析物的回收率、可疑干扰物的影响、及任何技术适用性的说明和描述。

b) 范围和线性度(Range and Linearity)

一个方法的工作范围是指在达到可接受的准确度和精密度的基础上,方法所能测定的样品被测物含量范围。真正的范围和线性度只有在对各种样品进行分析,并与国家标准方法进行详细比较后才能得到。

c) 灵敏度(Sensitivity)

相应于能检测到的、方法能响应出最小差别的被测物浓度差。它以标准曲线的斜率来表示,并由最小二乘法来确定,或通过分析不同含量被测物的样品在试验中确定。

d) 检测限(Limit of detection)

检测限是指方法响应值相当于平均空白值加上 3 倍标准差时被测物的浓度。检测限通过对空白进行重复分析而测定,它的值对于不同类型的样品多半不同。

e) 检量限(Limit of quantitation)

能够以可接受的准确度和精密度检测到的被测物最小浓度。它可利用一个合适的标准物质或样品来确定,它通常是标准曲线的最低点(不包括空白值),不能用外推法确定。

f) 抗干扰性(Ruggedness)

一个方法每次被使用时,都有很小的,不可预见的变化被导入程序中,这些变化对方法的性能可能有影响,也可能没有影响。可通过引入小的变化如样品质量、燃烧温度等到方法中,然后检查其后果来检验方法的抗干扰性。

g) 准确度(Accuracy)

方法的准确度是指测定值与真值的接近程度,总的准确度只能通过分析合适的标准物质,或与标准方法进行比较才能建立(见第 6 章)。对于溶液形成后的中间阶段的准确度估计,可通过向溶液中添加化学标准物的方式得到。

h) 精密度(Precision)

方法的精密度是相互独立的试验结果之间的一致性程度的说明,通常用标准差表示。它常与被测物的浓度有关,这个关系应被测定和表明。根据不同的计算方法,精密度的表达方式不同,重复性是指在重复性测定条件下,即在同一实验室内,用同一方法,对同一样品,由同一操作者,于不同但很短的时间间隔内进行重复测量的精密度的一种表达方式。可替代方法的精密度估计,可在例如抗干扰性试验期间,通过比较两次重复测定结果而进行。

5 可替代方法的建立

一旦可替代方法的基础工作(见第 4 章)表明它能适合干预期的目的,就应按照类似于制定国家标准方法的方式明确地建立可替代方法,即:

5.1 对该方法的试验条件做出明确的规定

影响试验结果的重要参数随试验类型的不同而不同,本标准中不能一一列出。通常在煤和焦炭分析中所需考虑的某些参数举例如下:

- a) 样品质量,固体试剂质量及它们的临界范围;
- b) 样品状况:水分含量,粒度大小和粒度范围;
- c) 测量仪器设备的准确度;
- d) 试剂纯度,溶液浓度;
- e) 炉温及加热带恒温区;
- f) 燃烧或加热的时间;
- g) 炉内或烘箱内的气氛;
- h) 分光光度测定中波长和比色皿的厚度;
- i) 标定程序。

5.2 对仪器的使用条件做出明确的规定

当自动化的仪器在预先设定的条件下操作时,关于这些条件的设置应尽可能严格地确定。尤其对那些将随计算机程序的修改而变,但又不能显示给操作者的设置应给予特别的注意。另外,还应给出检查仪器已发生了偏离标准条件的方法。

5.3 对试验步骤做出明确规定

试验步骤应以类似于国家标准的格式写出,以便所有的操作者都能按照相同的步骤进行试验。

6 可替代方法确认程序

6.1 精密度和准确度的测量

6.1.1 精密度

精密度根据在重复性条件下进行一组分析的标准差来测量。可替代方法的精密度通过对一些样品进行重复分析直接测量。

国家标准方法的标准差,在使用标准物质确认可替代方法的程序(6.2)中,由在国家标准中规定的重复性限(同一化验室允许差)来计算;在使用与国家标准方法直接比较来确认可替代方法的程序(6.3, 6.4)中,通过对样品进行重复测定直接测量。这种方法比由国家标准中重复性限计算精密度的方法更准确,因为两个方法是以同样的燃料样品为基础进行比较,而不是与在制定国家标准时期的精密度进行比较,那时的样品与目前所用的样品不一定一致。

6.1.2 准确度

准确度的测量可采用两种比较方法:

- a) 与标准物质比较

用可替代方法对标准物质进行分析,将分析结果与参比标准值进行比较;

- b) 与国家标准方法比较

用可替代方法和国家标准方法对同一批样品进行分析,对它们的分析结果进行比较。

准确度的测量仅是一种估计,这种估计的误差通过比对结果间差值的可变性来度量。可变性越大,估计误差越大;比对的结果越多,估计误差越小。

本标准给出了两个准确度估计方法。

方法 A:在进行任何分析前,确定最大允许偏倚(MTB)的大小(用户能够接受的最大偏倚值),连续进行试验,直到分析的次数足以使统计检验能得出明确的结论:

- a) 偏倚显著比零大且不显著比 MTB 小;或
- b) 偏倚显著比 MTB 小且不显著比零大。

方法 B:进行固定次数的分析,结论从分析结果中得出。

由于在方法 B 中,比较固定数目的结果,除非平均差值的零假设检验失败,将得出两方法间没有偏倚的结论;但如果估计误差太大,此时仍有可能存在不可接受的偏倚;也即统计检验证明两方法结果间没有显著性差异,但它们的差值的 95% 置信限很大,置信限两端或其中一端超过了可以接受的水平。为避免发生这种矛盾,应使用方法 A。

使用方法 A 的困难,在于确定最大允许偏倚的大小。然而,在使用方法 B 时,在检验结果得出后,也有必要作出多大偏倚是被允许的推断。因此,无论使用方法 A 还是方法 B,都需要考虑可能存在的偏倚的实际意义,并合理推断最大允许偏倚。本标准推荐方法 A。

6.2 与标准物质比较

6.2.1 标准物质的来源

煤和焦炭的标准物质在商业上可广泛得到。在使用之前,详细研究它们的溯源性、权威性和分析方法,获得均匀性检验、稳定性试验、定值所用方法、标准值的不确定度及可变性等详细情况,并利用它们判断可变性的来源。为了比较可替代方法和国家标准方法,只能使用已由国家标准方法进行过分析的标准物质。

标准物质应很清楚地贴上标签,并在规定的条件下贮存。应有安全措施以防止测定时的污染和损失。

应选择可替代方法在常规分析中可能遇到的相同类型的燃料样品和相似被测物含量范围的标准物质。需要考虑的因素有煤的变质程度,焦炭的类型等。

当被试验的燃料范围广泛或合适类型的标准物质不能得到时,使用与国家标准进行比较的方法(见 6.3)。

6.2.2 准确度估计

6.2.2.1 方法 A

确定最大允许偏倚值为 B 。

使用式(1)计算国家标准方法的标准差

$$S_{GB} = \frac{r}{2\sqrt{2}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

S_{GB} ——国家标准方法在重复性条件下的标准差;

r ——国家标准方法中规定的重复性限。

按式(2)计算确定所需重复测定次数的计算因子 g 值

$$g = \frac{B}{S_{GB}} \dots\dots\dots (2)$$

根据 g 值,从表 1 中查得为检测最大允许偏倚所需的重复测定次数 n 。

用可替代方法分析标准物质 n 次。

按式(3)计算可替代方法的标准差:

$$S_{ALT} = \sqrt{\frac{\sum X_i^2 - \frac{1}{n}(\sum X_i)^2}{n-1}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

S_{ALT} ——可替代方法的重复性测定标准差;

$\sum X_i$ ——所有分析结果的总和;

$\sum X_i^2$ ——所有分析结果的平方和;

n ——分析结果的数目。

用 S_{ALT} 代替 S_{GB} ,用式(2)重新计算 g 值,并由此查得 n 值。若新的 n 值比已进行的分析次数大,则

补充试验,使总的分析次数达到 n 。再计算新的 S_{ALT} , g 和 n 值,继续这一过程,直到已进行的分析次数达到或超过新的 n 值。

表 1 计算所需分析次数的 g 值表

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0				4.170	2.728	2.195	1.872	1.659	1.506	1.389
10	1.295	1.218	1.154	1.099	1.051	1.009	0.971	0.938	0.907	0.880
20	0.855	0.832	0.810	0.790	0.772	0.755	0.739	0.724	0.710	0.696
30	0.684	0.672	0.660	0.649	0.639	0.629	0.620	0.611	0.602	0.594
40	0.586	0.579	0.571	0.564	0.558	0.551	0.545	0.539	0.533	0.527
50	0.521	0.516	0.511	0.506	0.501	0.496	0.491	0.487	0.483	0.478
60	0.474	0.470	0.466	0.463	0.459	0.455	0.451	0.448	0.445	0.441
70	0.438	0.435	0.432	0.429	0.426	0.423	0.420	0.417	0.414	0.411
80	0.409	0.406	0.404	0.401	0.399	0.396	0.394	0.392	0.389	0.387
90	0.385	0.383	0.380	0.378	0.376	0.374	0.372	0.370	0.368	0.366

注:所需分析次数为与 g 相应的第1列与第一行数字之和

按式(4)计算分析结果与参比标准值的平均差值:

$$\bar{d} = \frac{\sum X_i}{n} - R \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

\bar{d} ——分析结果与标准值的平均差值;

n ——实际进行的分析次数;

X_i ——第 i 次的分析结果;

R ——标准物质的参比标准值。

按式(5)计算统计量 t_c :

$$t_c = \frac{|\bar{d}| \times \sqrt{n}}{S_{ALT}} \quad \dots\dots\dots(5)$$

将 t_c 与表2中查得的 $(n-1)$ 自由度下的临界值 t_t 进行比较:

表 2 95 %概率下双侧分布的 t 值

自由度	t 值	自由度	t 值
4	2.776	14	2.145
5	2.570	15	2.131
6	2.447	16	2.120
7	2.365	17	2.110
8	2.306	18	2.101
9	2.262	19	2.093
10	2.228	20	2.086
11	2.201	21	2.080
12	2.179	22	2.074
13	2.160	23	2.069

表 2(续)

自由度	t 值	自由度	t 值
24	2.064	41	2.020
25	2.060	42	2.018
26	2.056	43	2.017
27	2.052	44	2.015
28	2.048	45	2.014
29	2.045	46	2.013
30	2.042	47	2.012
31	2.040	48	2.011
32	2.037	49	2.010
33	2.035	50	2.009
34	2.032	55	2.004
35	2.030	60	2.000
36	2.028	70	1.994
37	2.026	80	1.990
38	2.024	90	1.987
39	2.023	100	1.984
40	2.021		

若 $t_c > t_i$, 得出可替代方法与国家标准方法比较有偏倚的结论; 否则, 得出任何偏倚都显著小于最大允许偏倚的结论。对与常规试验中可遇到的相近含量和相近种类的标准物质重复这一过程。

6.2.2.2 方法 B

用可替代方法在重复性条件下分析标准物质 n 次(至少 5 次)。

按式(6)计算结果的平均值 \bar{X} :

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} \quad \dots\dots\dots (6)$$

由此得出分析值与参比标准值的平均差值 \bar{d} 。用式(3)计算结果的标准差 S_{ALT} ; 按式(5)计算统计量 t_c 。

与表 2 中查得的 $(n-1)$ 自由度下的 t_i 值进行比较;

若 $t_c > t_i$, 得出可替代方法与国家标准方法比较有偏倚的结论。

式(5)意味着, 检出任何偏倚的统计检验灵敏度取决于分析试验的次数和结果的标准差。如果估计的偏倚是 \bar{d} , 则真实偏倚的 95% 概率的置信限由式(7)给出:

$$\bar{d} \pm \frac{t_i \cdot S_{ALT}}{\sqrt{n}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

若 $t_c \leq t_i$, 此置信限包括零, 表明在 95% 置信概率下统计检验没有发现显著的偏倚。但如果其中任何一端的值处在不可接受的偏倚水平上, 则此结论是矛盾的。应使用方法 A。

6.2.3 精密度估计

用式(1)求得国家标准方法的标准差 S_{GB} 。

比较 S_{GB} 和 S_{ALT} :

a) 若 $S_{ALT} \leq S_{GB}$, 得出可替代方法的精密度与国家标准方法的精密度同样好或更好的结论。

b) 若 $S_{ALT} > S_{GB}$, 按式(8)计算统计量 F_c :

$$F_c = S_{ALT}^2 / S_{GB}^2 \quad \dots\dots\dots (8)$$

将 F_c 值与表 3 中查得的 $n-1$ 自由度下的 F_t 值进行比较, 若 $F_c > F_t$, 得出可替代方法的精密度比国家标准方法的精密度差的结论。若 $F_c \leq F_t$, 得出可替代方法的精密度不比国家标准方法的精密度差的结论。

注: 较差的精密度不一定使可替代方法无效。精密度可通过对一个样品增加测定次数取平均值而得以改善。因为如果一个结果的精密度是 P , 则 n 次测定的平均值的精密度将是 P / \sqrt{n} 。

对于那些自动化的或快速的分析方法, 通过增加测定次数改善精密度是可能的。

表 3 95 % 概率下的方差比 (F 分布)

自由度	F_t
4	6.39
5	5.05
6	4.28
7	3.79
8	3.44
9	3.18
10	2.98
11	2.82
12	2.69
13	2.58
14	2.48
15	2.40
16	2.33
17	2.27
18	2.22
19	2.17
20	2.12
21	2.08
22	2.05
23	2.01
24	1.98
25	1.96
26	1.93
27	1.91
28	1.88
29	1.86
30	1.84
35	1.76

表 3(续)

自由度	F_t
40	1.69
45	1.64
50	1.60
55	1.56
60	1.53

6.3 实验室内可替代方法与国家标准方法比较

6.3.1 概述

方法的原理是用两种试验方法分别对一系列样品各进行 2 次重复测定,对它们的结果进行比较,做出准确度和精密度估计。

若两种方法所用的试验样品规格相同,从同一试验样品中分取 4 份进行分析。

若两种方法所用的试验样品规格不同,例如试样粒度不同,则先制备出需要较大粒度的试验样品,然后将其缩分为 2 份。其中一份进一步制成所需规格的第二个试验样品。从每个样品中各取 2 份进行重复测定。

6.3.2 准确度估计

6.3.2.1 方法 A

确定最大允许偏倚值为 B

用式(1)计算出国家标准方法的标准差 S_{GB} ,根据 S_{GB} ,用式(2)计算出 g 值。从表 1 求得为检验出偏倚值 B 所需要重复测定的次数 n 。

用可替代方法和国家标准方法分别对一个系列的 n 个常规样品进行试验,每个方法对每个样品进行 2 次重复测定。

用式(9)计算两方法结果间差值的标准差:

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - \frac{1}{n}(\sum_{i=1}^n d_i)^2}{n-1}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

S_d ——两试验方法结果之差的标准差;

d_i ——两试验方法在第 i 个样品上的分析结果(平均值)之差。

用 S_d 代替 S_{GB} ,按照式(2)重新计算 g 值,由此从表 1 求得新的 n 值。如果已进行的试验次数比新的 n 值少,补充试验,使总的试验次数达到新的 n 。再重新计算 S_d , g 和 n 值,继续这一过程,直到已进行的分析次数达到或超过新的 n 值。

由每个样品的两方法结果之差 d_i 计算两方法结果间的平均差值 \bar{d} ,考虑差值的正负号,用式(9)计算差值的标准差 S_d 。

由式(10)计算统计量 t_c 。

$$t_c = |\bar{d}| \times \sqrt{n}/S_d \quad \dots\dots\dots (10)$$

将 t_c 值与由表 2 中查得的 $(n-1)$ 自由度下的临界值 t_t 进行比较。

若 $t_c > t_t$,得出可替代方法与国家标准方法比较有偏倚的结论。否则可得出任何偏倚都小于最大允许偏倚的结论。

6.3.2.2 方法 B

用可替代方法和国家标准方法对一个系列的 n 个(至少 10 个)常规分析样品分别进行试验,每个方

法对每个样品各进行 2 次重复测定,由每个样品的两方法结果之差 d_i 计算两方法间的平均差值 \bar{d} ,考虑差值的正、负号,用式(9)计算差值的标准差 S_d 。

用式(10)计算统计量 t_c 。

将 t_c 值与表 2 中查得的 $(n-1)$ 自由度下的临界值 t_t 进行比较:

若 $t_c > t_t$,得出可替代方法与国家标准方法比较有偏倚的结论。

式(10)意味检验任何偏倚的统计检验的灵敏度,取决于分析次数 n 和标准差 S_d 。

若估计偏倚是 \bar{d} ,则真实偏倚的 95% 置信概率下的置信限由式(11)给出:

$$\bar{d} \pm \frac{t_t \times S_d}{\sqrt{n}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

若 $t_c \leq t_t$,此置信限包括零,表明在 95% 置信概率下没有发现显著的偏倚。然而,若其中任何一端的值处于不可接受的偏倚水平上,此结论是矛盾的。应使用方法 A。

6.3.3 精密度估计

用式(12)分别计算国家标准方法和可替代方法的重复测定方差 S_{GB}^2 和 S_{ALT}^2

$$S^2 = \frac{\sum W_i^2}{2n} \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

W_i ——每个方法对第 i 个样品重复测定结果对之间的差值, $W_i = X_{i,1} - X_{i,2}$;

n ——重复测定结果对的个数。

比较国家标准方法的方差 S_{GB}^2 和可替代方法的方差 S_{ALT}^2 :

a) 若 $S_{ALT}^2 \leq S_{GB}^2$,得出可替代方法的精密度与国家标准方法的精密度一样好或更好的结论。

b) 若 $S_{ALT}^2 > S_{GB}^2$,则用式(8)计算 F_c 值。

将 F_c 值与从表 3 中查得的 $(n-1)$ 自由度下的 F_t 值进行比较。

若 $F_c > F_t$,得出可替代方法精密度比国家标准方法精密度差的结论,若 $F_c \leq F_t$,则得出可替代方法精密度不比国家标准方法差的结论。

6.3.4 比较范围

如果样品范围很广,不应该假定试验方法在整个样品范围内都具有相同的精密度或相同的准确度。当可替代方法使用的原理与国家标准方法的不同时,可能会出现对不同类型样品的准确度有不同程度的影响,甚至在整个范围内产生相反偏倚的情况。分析物浓度与精密度及准确度之间的关系也可能是变化的。因此,在整个范围内只做一个系列的比对试验是不恰当的。因为在整个范围内,检验结果可能表明可替代方法与国家标准方法没有不同,而事实上,对此范围内的某些样品并非如此,例如对某些样品的正偏倚和对另一些样品的负偏倚可能会互相抵消。

应该按照 6.3.2 和 6.3.3 的程序对整个范围内有代表性的不同类型的样品分别进行不同系列的比对试验,可替代方法可能对某些样品是令人满意的,而对另一些样品是不能令人满意的。

另外,当国家标准方法中不同的浓度范围有不同的精密度时,应考虑按国家标准方法中划分的浓度范围进行不同系列的比较。

6.4 实验室间可替代方法与国家标准方法比较

如果没有合适的标准物质,也没有国家标准方法所需要的设备,而实验室希望确认可替代方法,可采用将可替代方法的结果与另一个实验室用国家标准方法对相同一系列样品进行试验的结果进行比较的方式。

试验样品应按 6.3.1 的规定在一个实验室内制备。为避免样品的变化,同一样品的试验应安排在 24 h 内同时完成。并都应遵循 6.3 中规定的程序。

7 确认报告

在可替代方法作为与国家标准方法等效的方法使用之前,应提供一个确认报告,这个报告应包含如下的信息:

- a) 可替代方法的说明(见第 5 章);
- b) 确认方法(见 6.2, 6.3 和 6.4);
- c) 所用的标准物质(6.2)或国家标准方法(6.3, 6.4)的细节;
- d) 原始试验数据和统计分析;
- e) 可替代方法与标准物质之间,或与国家标准方法之间结果的平均差值和差值的置信限;
- f) 可替代方法的精密度;
- g) 明确的结论及说明,包括已确认的可替代方法对分析物浓度范围或不同类型样品的适用性或局限性等。

附 录 A
(资料性附录)
举 例

A.1 与标准物质比较

检验一个测硫的可替代方法(如高温燃烧库仑滴定法)。所用标准物质的硫的标准值为 0.49%(用艾氏法确定)。

A.1.1 方法 A

A.1.1.1 分析次数

最大允许偏倚 B 假定为 0.02(%)

根据国家标准 GB/T 214 中规定的重复性限 0.05(%),由式(1)计算标准偏差 S_{GB} :

$$S_{GB} = \frac{r}{2\sqrt{2}} = \frac{0.05}{2\sqrt{2}} = 0.0177$$

由式(2)计算 g 值:

$$g = \frac{B}{S_{GB}} = \frac{0.02}{0.0177} = 1.130$$

从表 1 中查得相应于 g 值(1.130)的 n 为 13。

使用可替代方法分析标准物质 13 次,结果及标准差 S_{ALT} [由式(3)计算]都给在表 A.1 中,根据 S_{ALT} 值,用式(2)重新计算 g 值:

$$g = \frac{B}{S_{ALT}} = \frac{0.02}{0.0195} = 1.026$$

从表 1 中查得新的 n 值为 15。

补做 2 次分析,结果及新的标准差 S'_{ALT} 都给在表 A.1 中。

根据新的 S'_{ALT} 值,由式(2)重新计算 g 值:

$$g = \frac{B}{S'_{ALT}} = \frac{0.02}{0.0187} = 1.070$$

从表 1 中查得新的 n 值为 14,比已经进行的分析次数少。因此不需进行更多的分析。

表 A.1 与标准物质比较——方法 A 举例数据

分析次数	分析结果 $S_{i,d}/\%$	补充试验之后的全部结果 $S_{i,d}/\%$	
1	0.47	1	0.47
2	0.48	2	0.48
3	0.49	3	0.49
4	0.51	4	0.51
5	0.49	5	0.49
6	0.46	6	0.46
7	0.46	7	0.46
8	0.49	8	0.49
9	0.51	9	0.51

表 A. 1(续)

分析次数	分析结果 $S_{t,d}/\%$	补充试验之后的全部结果 $S_{t,d}/\%$	
10	0.52	10	0.52
11	0.48	11	0.48
12	0.51	12	0.51
13	0.48	13	0.48
	$\bar{X}=0.488$	14	0.49
	$S_{ALT}=0.019\ 5$	15	0.47
			$\bar{X}'=0.487$
			$S'_{ALT}=0.018\ 7$

A. 1. 1. 2 准确度

由式(6)计算可替代方法测硫结果的平均值:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i = 0.487$$

由式(4)计算平均值与标准物质的参比标准值之差:

$$\bar{d} = 0.487 - 0.49 = -0.003$$

由式(5)计算统计量 t_c :

$$t_c = \frac{|\bar{d}| \cdot \sqrt{n}}{S_{ALT}} = \frac{0.003 \times \sqrt{15}}{0.018\ 7} = 0.621$$

由表 2 查得 $t_i(t_{0.05,14})$ 值为 2.145。 $t_c < t_i$, 得出可替代方法没有 0.02% 水平的偏倚存在的结论。

A. 1. 1. 3 精密度

由式(8)计算 F_c :

$$F_c = \frac{S_{ALT}^2}{S_{GB}^2} = \frac{0.018\ 7^2}{0.017\ 7^2} = 1.116$$

从表 3 中查得 $F_i(F_{0.05,14})$ 值为 2.48, 因为 $F_c < F_i$, 得出可替代方法的精密度不比国家标准方法的精密度差的结论。

A. 1. 2 方法 B

用已确立的可替代方法分析标准物质 5 次, 结果给在表 A. 2 中, 其平均值 \bar{X} 和标准差 S_{ALT} 也都给在表 A. 2 中。

表 A. 2 与标准物质比较——方法 B 举例

分析次数	分析结果 $S_{t,d}/\%$
1	0.47
2	0.51
3	0.49
4	0.46
5	0.48
	$\bar{X}=0.482$
	$S_{ALT}=0.019\ 2$

A.1.2.1 准确度

由式(4)计算平均值与参比标准值之差:

$$\bar{d} = 0.482 - 0.49 = -0.008$$

由式(5)计算统计量 t_c :

$$t_c = \frac{|\bar{d}| \times \sqrt{n}}{S_{ALT}} = \frac{0.008 \times \sqrt{5}}{0.0192} = 0.932$$

从表 2 中查得 $t_t(t_{0.05,4})$ 值为 2.776, 因为 $t_c < t_t$, 得出可替代方法没有偏倚的结论。

由式(7)计算平均值与标准值之差(误差)的 95% 概率置信限:

$$\begin{aligned} \bar{d} \pm t_{0.05, n-1} \times S_{ALT} / \sqrt{n} \\ = -0.008 \pm 2.776 \times 0.0192 / \sqrt{5} \\ = -0.008 \pm 0.024 \end{aligned}$$

真实偏倚存在于 $-0.032(\%)$ 和 $+0.016(\%)$ 之间。¹⁾

A.1.2.2 精密度

根据国家标准 GB/T 214 中规定的重复性限 0.05(%), 由式(1)计算标准差 S_{GB} :

$$S_{GB} = \frac{r}{2\sqrt{2}} = \frac{0.05}{2\sqrt{2}} = 0.0177$$

由式(8)计算 F_c :

$$F_c = \frac{S_{ALT}^2}{S_{GB}^2} = \frac{0.0192^2}{0.0177^2} = 1.177$$

将 F_c 与由表 3 中查得的 $F_t(F_{0.05,4}) = 6.39$ 值比较, $F_c < F_t$, 可替代方法的精密度与国家标准方法的精密度没有显著性差异。

A.2 与国家标准方法比较

用国家标准方法(重量法)检验一个测定氢的可替代方法(如电量法)。

A.2.1 方法 A

A.2.1.1 分析次数

最大允许偏倚假定为 0.06(%)

根据国家标准 GB/T 476 中给出的重复性限 0.15(%), 由式(1)计算标准差 S_{GB} :

$$S_{GB} = \frac{r}{2\sqrt{2}} = \frac{0.15}{2\sqrt{2}} = 0.053$$

由式(2)计算 g 值:

$$g = \frac{B}{S_{GB}} = \frac{0.06}{0.053} = 1.132$$

从表 1 中查得与 g 值对应的 n 为 13。

分别用可替代方法(电量法)和国家标准法(重量法)连续对 13 个常规分析样品各进行 2 次重复测定, 结果给在表 A.3 中。计算每一方法的两次重复测定平均值, 两平均值间的差值 d_i (考虑正、负号; 计算平均差值 \bar{d} 和差值的标准差 S_d , 结果均给在表 A.3 中。根据 S_d 值, 用式(2)重新计算 g 值:

$$g = \frac{B}{S_d} = \frac{0.06}{0.054} = 1.111$$

由表 2 查得新的 n 值为 13, 与已进行的分析次数相同, 不需再补做试验。

1) 对于最大允许偏倚为 0.02(%), 该结论是矛盾的, 因为统计检验无偏倚, 而误差的 95% 置信限有一端为 0.032(%), 显然超过了最大允许偏倚值。

表 A.3 与国家标准方法比较——方法 A 举例数据

电量法(可替代方法) $H_d/\%$					重量法(国家标准方法) $H_d/\%$				两方法结果之差 d
分析 次数	X_1	X_2	\bar{X}_{ALT}	重复测定值之差 W_i	1	2	\bar{X}_{GB}	重复测定值之差 W_i	$\bar{X}_{ALT} - \bar{X}_{GB}$
1	4.36	4.40	4.38	0.04	4.50	4.38	4.44	0.12	-0.06
2	3.22	3.14	3.18	0.08	3.30	3.21	3.26	0.09	-0.08
3	2.24	2.26	2.25	0.02	2.35	2.31	2.33	0.04	-0.08
4	3.28	3.42	3.35	0.14	3.29	3.33	3.31	0.04	0.04
5	5.21	5.29	5.25	0.08	5.33	5.27	5.30	0.06	-0.05
6	2.25	2.31	2.28	0.06	2.30	2.18	2.24	0.12	0.04
7	4.88	4.78	4.83	0.10	4.79	4.82	4.80	0.03	0.03
8	4.21	4.28	4.24	0.07	4.17	4.21	4.19	0.04	0.05
9	3.87	3.98	3.92	0.11	3.97	3.99	3.98	0.02	-0.06
10	2.93	2.83	2.88	0.10	2.78	2.86	2.82	0.08	0.06
11	4.10	4.02	4.06	0.08	4.10	4.06	4.08	0.04	-0.02
12	3.46	3.58	3.52	0.12	3.60	3.56	3.58	0.04	-0.06
13	4.65	4.61	4.63	0.04	4.70	4.65	4.68	0.05	-0.05
				$\Sigma W_i^2 = 0.097\ 4$				$\Sigma W_i^2 = 0.058\ 7$	$\bar{d} = -0.018$
									$S_d = 0.054$

A.2.1.2 准确度

根据平均差值 \bar{d} , 差值的标准差 S_d , 用式(10)计算统计量 t_c :

$$t_c = \frac{|\bar{d}| \times \sqrt{n}}{S_d} = \frac{0.018 \times \sqrt{13}}{0.054} = 1.202$$

由表 2 中查得 $t_i(t_{0.05,12})$ 值为 2.179, $t_c < t_i$, 得出可替代方法没有 0.06(%) 水平的偏倚存在的结论。

A.2.1.3 精密度

计算两次重复测定结果的差值 W_i (见表 A.3), 并由式(12)分别计算两方法的重复测定方差:

$$S_{GB}^2 = \frac{\Sigma W_i^2}{2n} = \frac{0.058\ 7}{2 \times 13} = 0.002\ 3$$

$$S_{ALT}^2 = \frac{\Sigma W_i^2}{2n} = \frac{0.097\ 4}{2 \times 13} = 0.003\ 7$$

由式(8)计算 F_c :

$$F_c = \frac{S_{ALT}^2}{S_{GB}^2} = \frac{0.003\ 7}{0.002\ 3} = 1.609$$

从表 3 中查得 $F_i(F_{0.05,12})$ 值为 2.69。因 $F_c < F_i$, 得出可替代方法的精密度不比国家标准方法精密度差的结论。

A.2.2 方法 B

分别用可替代方法和国家标准方法, 连续对 10 个常规分析样品各进行 2 次重复测定, 结果列在表 A.4 中。

A.2.2.1 准确度

分别计算两方法重复测定平均值和两平均值之差(考虑正负号), 计算差值的平均值 \bar{d} 和标准差

S_d ,结果列于表 A.4 中。

表 A.4 与国家标准方法比较——方法 B 举例

可替代方法(电量法) $H_d/\%$					国家标准方法(重量法) $H_d/\%$				两方法结果之差
分析 次数	X_1	X_2	\bar{X}_{ALT}	重复测定值之差 W_i	X_1	X_2	\bar{X}_{GB}	重复测定值之差 W_i	d $\bar{X}_{ALT}-X_{GB}$
1	4.36	4.40	4.38	0.04	4.50	4.38	4.44	0.12	-0.06
2	3.22	3.14	3.18	0.08	3.30	3.21	3.26	0.09	-0.08
3	2.24	2.26	2.25	0.02	2.35	2.31	2.33	0.04	-0.08
4	3.28	3.42	3.35	0.14	3.29	3.33	3.31	0.04	0.04
5	5.21	5.29	5.25	0.08	5.33	5.27	5.30	0.06	-0.05
6	2.25	2.31	2.28	0.06	2.30	2.18	2.24	0.12	0.04
7	4.88	4.78	4.83	0.10	4.79	4.82	4.80	0.03	0.03
8	4.21	4.28	4.24	0.07	4.17	4.21	4.19	0.04	0.05
9	3.87	3.98	3.92	0.11	3.97	3.99	3.98	0.02	-0.06
10	2.93	2.83	2.88	0.10	2.78	2.86	2.82	0.08	0.06
				$\Sigma W_i^2=0.075$				$\Sigma W_i^2=0.053$	$\bar{d}=-0.011$
									$S_d=0.059$

由式(10)计算统计量 t_c :

$$t_c = \frac{|\bar{d}| \times \sqrt{n}}{S_d} = \frac{0.011 \times \sqrt{10}}{0.059} = 0.590$$

从表 2 中查得 $t_t(t_{0.05,9})$ 值为 2.262, $t_c < t_t$ 值, 得出可替代方法没有偏倚的结论。

由式(11)计算 \bar{d} 的置信限:

$$-0.011 \pm 2.262 \times 0.059 / \sqrt{10} = -0.011 \pm 0.042$$

真实偏倚存在于 -0.053(%) 和 0.031(%) 之间。

A.2.2.2 精密度

分别计算两方法两次重复测定结果的差值 W_i (见表 A.4), 并分别用式(12)计算两方法的方差:

$$S_{ALT}^2 = \frac{0.075}{20} = 0.00375$$

$$S_{GB}^2 = \frac{0.053}{20} = 0.00265$$

由式(8)计算 F_c :

$$F_c = \frac{S_{ALT}^2}{S_{GB}^2} = \frac{0.00375}{0.00265} = 1.415$$

从表 3 中查得 $F_t(F_{0.05,9})$ 值为 3.18。 $F_c < F_t$, 可替代方法的精密度不比国家标准方法精密度差。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
煤和焦炭试验可替代方法确认准则
GB/T 18510—2001

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本 880×1230 1/16 印张 1¼ 字数 34 千字
2002年7月第一版 2002年7月第一次印刷
印数 1—1 000

*

书号: 155066·1-18523 定价 13.00 元

网址 www.bzcbs.com

*

科 目 607—681

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 18510-2001