

# SN

## 中华人民共和国进出口商品检验行业标准

SN/T 0362.1—95

上海市技术监督研究所
登记号 QT 966210

### 出口水煤浆采制样方法

Method for the sampling and preparation of  
coal water mixture for export

1995-04-17 发布

1995-10-01 实施

中华人民共和国国家进出口商品检验局 发布

## 出口水煤浆采制样方法

SN/T 0362.1—95

Method for the sampling and preparation of  
coal water mixture for export

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了出口水煤浆的采样和制样方法。

本标准适用于出口水煤浆的采样和制样。

### 2 引用标准

GB 475 商品煤样采取方法

GB/T 4756 石油和液体石油产品取样法(手工法)

### 3 术语

#### 3.1 批与批量

批系指买卖双方根据合同一次装运的水煤浆货物。批量系指一批水煤浆的数量。

#### 3.2 采样单元

为了采样的目的,货物总量常被认为是由很多分立的单元构成的,每一采样单元产生一个大样。

#### 3.3 大样

由一采样单元的全部子样经混合缩分后组成的样品。

#### 3.4 子样

采样器具操作一次所采取的一份样品。

#### 3.5 管线自动采样

在输送管线上以自动化方式采取子样。

#### 3.6 手工采样

凭人工方式采取子样。

#### 3.7 制样

使样品达到分析或实验需要条件的过程。

#### 3.8 检验样品

是从运到实验室的大样中缩制出来的样品。

主要用于水分、密度及一些物理项目的测试,也用于制备煤的分析样品。

#### 3.9 煤的分析样品

用于分析水煤浆煤炭品质的样品。

### 4 管线自动采样方法

#### 4.1 管线自动采样方案的制定

制定采样方案的一般程序为:

- a. 确定采样的批量;
- b. 确定所要求的精密度;
- c. 确定水煤浆变异性(见 4.2.2)和应采取的子样数目(见 4.2.5)及所需的采样单元数(见 4.2.4);
- d. 根据装运的流量及批量确定采样的质量间隔(吨或升)或定时采样的时间间隔(分钟);
- e. 确定最小子样量。

## 4.2 采样的精密度

### 4.2.1 精密度的计算

采样精密度可按(1)式计算:

$$P = \pm 2 \sqrt{\frac{V_1}{m \cdot n} + \frac{V_{PT}}{m}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $P$ ——一个批量在 95% 置信水平下采样、制样和试验的总精密度;

$V_1$ ——子样方差;

$V_{PT}$ ——制样和试验方差;

$n$ ——每个采样单元应采取的子样数;

$m$ ——批量中的采样单元数。

对于批量所需要的精密度,将由有关双方协议制定。如果初次设计采样方案时,应对水煤浆的变异性进行推测(见 4.2.2),以后设计采样方案时,可直接引用以前的数据。批量实际达到的精密度可按以下的 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4 步骤得出数据代入(1)式直接计算出。估计精密度的理论见附录 A(补充件)。

### 4.2.2 子样方差

水煤浆的试验变量可选用灰分或水分,一般灰分的变异性比水分的变异性高,要求相同的精密度时,用于测定灰分的子样数足够用于测定水分。但若水煤浆的稳定性差,用水分作试验变量更为适宜。子样方差的估计可按以下程序进行。

#### 4.2.2.1 预采的子样数目

制定采样方案时,若预先不了解水煤浆的子样方差、制样和试验方差时,可按(2)式计算出应预采的子样数目:

$$n = N \sqrt{\frac{L}{1\,000}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:  $n$ ——预采的子样数目;

$N$ ——子样开头数目;

$L$ ——批量, t。

子样开头数目按表 1 选择。

表 1 子样开头数目

煤的类型	子样开头数目
灰分 < 10%	15
灰分 ≥ 10%	20

按计算出的子样数目,在批量发运的过程中要间隔逐个采取子样,并单独存放。

#### 4.2.2.2 子样方差的计算

把预采的子样分别制样,并逐个测定其试验变量(灰分或水分),然后按(3)式求出子样方差:

$$V_1 = \frac{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2}{n - 1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $V_1$ ——子样方差;

$x_i$ —— $i$ 个子样的分析结果;

$n$ ——预采的子样数目。

#### 4.2.3 制样和试验方差

制样和试验方差  $V_{PT}$  按附录 B(补充件)所规定的测定方法进行。

#### 4.2.4 采样单元数

采样单元数可按(4)式计算

$$m = \sqrt{\frac{l}{5\,000}} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:  $m$ ——采样单元数目;

$l$ ——批量, t。

计算结果进至整数。

#### 4.2.5 采样单元的子样数目

如 4.2.1 中的(1)式所示,精密度取决于水煤浆的变异性、子样数目、采样单元数、制样和试验方差。变换(1)式,一个批量所期望达到某一精密度所需子样数目可由(5)式计算:

$$n = \frac{4V_1}{mP^2 - 4V_{PT}} \quad \dots\dots\dots(5)$$

但当计算出的  $n$  小于 10 时,则每一采样单元应按 10 个子样采取。

### 4.3 采样程序

#### 4.3.1 采样设备

泵出口的自动采样装置设置应合理(见 GB 4756),应保证所采的样品无系统误差[系统误差检验方法见附录 C(补充件)],以确保样品具有代表性。在每次采样前应检查采样管线是否畅通。贮样桶建议采用不锈钢或塑料制作。采样前应检查贮样桶是否干燥清洁,采取时应保证贮样桶密闭,以免造成水分损失或表面结膜现象。

#### 4.3.2 采样间隔

管线自动采样分为定量采样法与定时采样法两种。采样时采样机按预定时间或质量的等间隔运转,每一次动作采一个子样。采样在整批量或采样单元的装运过程中重复进行。如果在装运完成之前已经采集了计算的子样数,应以等间隔继续采取附加的子样,直到装运完成为止。

4.3.2.1 定时采样方法 定时采样的时间间隔可由(6)式确定:

$$T \leq \frac{60Q}{G \cdot n} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:  $T$ ——采集子样的时间间隔, min;

$Q$ ——采样单元的质量, t;

$G$ ——管线输送水煤浆的流量, t/h;

$n$ ——采样单元中应采子样的数目。

4.3.2.2 定量采样方法 当船流量变化大于平均流量的 10% 时,应按定量采样方法。定量采样的质量间隔由(7)式确定:

$$M1 = \frac{Q}{n} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:  $M1$ ——子样之间的质量间隔, t;

$Q$ ——采样单元的质量, t;

$n$ ——采样单元中应采子样的数目。

#### 4.3.3 子样量



每次采集水煤浆的子样量在 100~500 mL(120~600 g)之间选择,各子样的质量应基本一致,其变异系数应低于 20%(检验方法见附录 C)。

## 5 手工采样方法

在不具备机械自动采样设备的情况下,或机械采样设备出现故障时,可采用手工的方法进行采样。

### 5.1 采样方式及搅拌

水煤浆的手工采样根据其贮存的场所及条件,分为贮罐采样、船仓采样及管线采样。但无论采用何种方式,采样前必需启动机械搅拌器进行充分搅拌,避免表面明水的出现及底部沉淀产生。

### 5.2 采样设备

#### 5.2.1 贮罐及船仓采样器

贮罐及船仓采样器可采用筒状取样器,以便能扦取容器中任何部位的样品。取样器的容积约 500 mL,可由黄铜或不锈钢制成(详见 GB 4756 图 9)。

#### 5.2.2 管线采样设备

管线采样设备可参照 GB 4756 有关规定进行设计。

### 5.3 采样方法

#### 5.3.1 贮罐采样

先将筒状取样器与手摇或手拨线连结好,放入罐内,当取样器接触液面时,读记空距,并由贮罐的总高度计算出水煤浆的高度。从液面下的六分之一、二分之一和六分之五处各采取二份子样。移入洁净、干燥、密闭约 5 000 mL 的容器内。

#### 5.3.2 船仓取样

当水煤浆装载结束后,按本标准 5.3.1 条操作步骤进行上、中、下三点取样,作为该仓的代表样品。全船水煤浆的代表样品,应按各仓水煤浆的质量比例(或体积比)配制成混合样品。

#### 5.3.3 管线取样

子样数目、采样间隔及子样量应按本标准采取,取样前应放出一些样品,把取样管道冲净。取样时,用 500 mL 塑料瓶盛接样品,每次所采的子样量应大致相等,每次采样结束后,应立即迅速地把样品倒入一个干燥、清洁、密封的容量约 15 L 的塑料或不锈钢容器内。

## 6 水煤浆样品的制备方法

样品采集完毕后,应立即送交试验室进行样品制备

### 6.1 样品的制备

在样品的整个制备过程中,动作要快,尽可能地缩短水煤浆与空气的接触时间,以防水分的损失及结膜现象的发生。开启样品容器后,应使用不锈钢制成的勺子用力搅拌,若底部有沉淀时,应先把沉淀刮起,再进行搅拌。当样品呈均匀状态后,立即从中取出两份各约 1 kg 的样品,分别倒入两个洁净、干燥、可密闭的塑料瓶中,立即密封、贴上标签,标签上应注明产品名称,报验号、船名、采样地点,装运数量,取样日期等内容。一份供检验用,一份供备查。

### 6.2 煤的分析样品的制备

#### 6.2.1 样品的干燥

打开盛有检验样品的塑料瓶,用不锈钢小勺搅拌均匀后,取出 100~150 g 样品在不锈钢或搪瓷盘内均匀地摊成一薄层,使其不超过 0.5 g/cm<sup>2</sup>,然后移入烘箱中干燥。以表 2 中所列的干燥温度和时间进行。如有必要,可延长干燥时间。

表 2 干燥的温度时间参照表值

温 度	时间, h
45℃	6
60℃	4
80℃	2.5

## 6.2.2 样品的粉碎

样品干燥后,从烘箱中取出,放在空气中冷至室温。然后用不锈钢小铲铲起,破碎后,放入微型试样粉碎机中磨细到全部通过孔径为 0.2 mm 的筛子,装入干燥清洁的广口玻璃瓶中供煤的分析用。装瓶前,样品应达到空气干燥状态。

## 附录 A

## 确定子样方差和校核采样精密度的方法

(补充件)

## A1 原理

## A1.1 序言

由于水煤浆在采样、制样和分析中都可能存在误差,所以无法准确地知道它的真值及与真值相互一致的程度,然而可以计算出系列分析结果的相互一致的程度。因此可以设计出一个采样方案,根据这个采样方案就可以取得一个所需的精密度。子样方差可以通过计算得出,即对水煤浆所采的子样(至少 20 个),分别存放、制样,选择试验变量(一般取干基灰分或全水分或同时取灰分和全水分两个变量)作为特性值进行测试,由此得出系列的分析结果。根据这些结果计算出它的子样方差。然后根据子样方差,制样和试验方差对采样精密度做出估计。

## A1.2 公式的导出

精密度系指在规定的条件下通过多次试验程序得出的一系列分析结果间的接近程度。影响分析结果的随机误差越小,它的精密度越高(本标准采用 95% 的置信水平)。从一个采样单元中采取若干份子样,分别进行制备和化验。单个结果的精密度按(A1)式计算得出:

$$P = \pm t \cdot S = \pm t \sqrt{V_1} \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中:  $P$ ——精密度;

$t$ ——是自由度  $f(n-1)$  的表  $t$  值,  $n$  是用来计算  $S$  的子样数目;

$S$ ——标准偏差;

$V_T$ ——总方差。

公式(A1)的总方差  $V_T$  是水煤浆特性值变化、子样数目和由样品制备和试验引起误差的函数。

对于单个大样来说,可由(A2)式表示这种关系:

$$V_T = \frac{V_1}{n} + V_{PT} \quad \dots\dots\dots (A2)$$

式中:  $V_1$ ——子样方差;

$V_{PT}$ ——制样和试验方差;

$n$ ——采样单元中的子样数目。

对于出口批量较大的水煤浆采用单一的采样单元,有可能对整批的变量估计不足,如贮存时间过长产生偏析现象或装运时间太长其品质发生变化。为此,为了使检验更加准确,获得更高的精密度。可把批量划分成适当数量的采样单元,每一采样单元制成一个大样,得出一个分析结果。批量总的分析结果由各个采样单元进行加权平均求出。采样单元数按公式(4)计算。

对于若干采样单元的子样方差,应按公式(A3)求出它的平均值:

$$V_T = \frac{V_1}{m \cdot n} + \frac{V_{PT}}{m} \quad \dots\dots\dots (A3)$$

式中:  $m$ ——用于求平均值的采样单元数目。

公式(A1)与公式(A3)合并后,可用下式表示:

$$P = \pm t \sqrt{\frac{V_1}{m \cdot n} + \frac{V_{PT}}{m}} \quad \dots\dots\dots (A4)$$

由于子样数目大时,  $t$  值近似于 2, 因此上式可写为:



$$P = \pm 2 \sqrt{\frac{V_1}{m \cdot n} + \frac{V_{PT}}{m}} \quad \dots\dots\dots (A5)$$

从该式可求得一个采样单元所需要的子样数目  $n$  的公式:

$$n = \frac{4V_1}{m \cdot P^2 - 4V_{PT}} \quad \dots\dots\dots (A6)$$

同样每一批量内的采样单元数  $m$ , 在  $V_1, V_{PT}, P$  已知的情况下, 也可由下式求出:

$$m = \frac{4(V_1 + n \cdot V_{PT})}{n \cdot P^2} \quad \dots\dots\dots (A7)$$

实例:

出口批量为 10 000 t 的水煤浆, 要求其精密度  $P$  为  $\pm 0.20\%$ , 已通过预采的子样数目, 测得其  $V_1 = 0.15, V_{PT} = 0.015$ , 试求应取的采样单元及子样数目。

a. 采样单元数

$$m = \sqrt{\frac{10\,000}{5\,000}} = 2 \quad (\text{应用公式 4})$$

因此, 应按 2 个采样单元, 每个 5 000 t。

b. 子样数目

$$n = \frac{4 \times 0.15}{2 \times 0.20^2 - 4 \times 0.015} = 30 \quad (\text{应用公式 5})$$

因此, 应按 2 个单元取样, 每个采样单元采 30 个子样。

## A2 子样方差的确定

按本标准 5.3.3 管线取样方法在水煤浆装运过程中采用管线取样设备进行人工采取, 所不同的是应单独存放每一样品, 并逐一制备成试验样品。并对其特性值进行逐个测试, 求得一系列结果。然后按 (A8) 式可直接求出它的子样方差:

$$V_1 = \frac{\sum X_i^2 - \frac{1}{n} (\sum X_i)^2}{n - 1} \quad \dots\dots\dots (A8)$$

式中:  $X_i$ —— $i$  个子样的结果;

$n$ ——预采的子样数目。

## A3 样品制备和子样方差

附录 B 规定了样品制备和试验方差的核验方法。

## A4 采样精密度的校核

由于水煤浆是一种比较均匀的液体, 品质波动不大, 因此可以采用两种方法对采样精密度进行校核。若估算出的精密度达不到规定的精密度, 可参照 GB 475 附录 A 增加子样的数目。若估算出的精密度高于规定的精密度, 可参照 GB 475 附录 A 减少其子样数目, 也可维持原子样数目不变。因为我们总是希望精密度越高越好。

### A4.1 精密度的直接计算

即对所采的子样, 选择试验变量 (干基灰分、全水分) 作为特性值, 逐一测试, 得出一系列分析结果, 由此可直接计算出子样方差, 然后根据子样方差, 制样和试验方差, 可直接求出采样精密度。

实例:

为校核水煤浆的采样精密度, 按本标准附录 B 的方法测得了样品的制备和试验方差  $V_{PT}$  为 0.000 79 (见 B.5 实例), 并按本标准 A2 方法采样、制样、化验, 获得的一系列干基灰分  $A_d$  的分析结果



如下:

c1.	c2.	c3.	c4.	c5.	c6.	c7.	c8.	c9.	c10	c11	c12.	c13.	c14.	c15.	c16
9.31	9.14	9.12	9.08	9.05	9.06	9.14	9.24	9.23	9.16	9.19	9.16	9.12	9.21	9.16	9.16
c17.	c18.	c19.	c20.	c21.	c22.	c23.	c24.	c25.	c26.	c27.	c28.	c29.	c30.	c31.	c32
9.42	9.31	9.31	9.27	9.31	9.31	9.16	9.22	9.24	9.24	9.26	9.26	9.25	9.21	9.18	9.23

试估算出它的采样精密度  $P$

子样方差  $V_1$  的计算:

$$V_1 = \frac{\sum X_i^2 - \frac{1}{n}(\sum X_i)^2}{n-1} = 0.006\ 861$$

精密度  $P$  的计算:

$$\begin{aligned} P &= \pm 2 \sqrt{\frac{V_1}{m \cdot n} + \frac{V_{PT}}{m}} \\ &= \pm 2 \sqrt{\frac{0.006\ 861}{32} + 0.000\ 79} \\ &= 0.063\ 38 \end{aligned}$$

水煤浆的采样精密度为 0.063 38, 说明采样精密度很好。

#### A4.2 双份采样方法

把从每一采样单元中所采的子样分奇数和偶数合并为双份样品(A、B), 对若干批量(大小一致)重复采样。直到至少获得 10 对双份试样为止。选择试验变量, 进行测试, 得出一系列分析结果, 然后根据公式(A9)求出双份试样的标准偏差:

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2n}} \quad \dots\dots\dots (A9)$$

式中:  $d$ ——双份试样之间的差值;

$n$ ——双份试样的数目。

然后根据标准偏差计算出精密度  $P$  值,  $P$  则是精密度的最佳估算。

实例

为校核水煤浆采样精密度, 采用双份采样方法获得了下列 10 对分析结果, 试求采样精密度的最佳估算。

双份采样的分析结果(干基灰分 %)

样品号	双份分析值		双份值之差	$d^2$
	A	B	$A-B=d$	
1	9.16	9.26	-0.10	0.010 0
2	9.31	9.27	0.04	0.001 6
3	9.42	9.31	0.11	0.012 1
4	9.12	9.21	-0.09	0.008 1
5	9.19	9.16	0.03	0.000 9
6	9.23	9.16	0.07	0.004 9

续表 A

样品号	双份分析值		双份值之差	$d^2$
	$A$	$B$	$A-B=d$	
7	9.14	9.24	-0.10	0.010 0
8	9.05	9.06	-0.01	0.000 1
9	9.12	9.08	0.04	0.001 6
10	9.31	9.14	0.17	0.028 9
				0.078 2

计算标准偏差:

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2n}}$$

$$= 0.062 5$$

精密度  $P$ :

$$P = \pm t.s / \sqrt{n}$$

$$= \pm 2.262 \times 0.062 5 / 3.162$$

$$= \pm 0.044 7$$

用标准偏差计算出它的采样精密度为 0.044 7,它是采样精密度的最佳估算。

## 附录 B

### 水煤浆制样误差的核验方法

(补充件)

#### B1 序言

水煤浆样品的制备一般是先把样品分为两份,其中一份为试验样品(约 1 kg),一份保留。然后再从试验样品中取出部分样品(100~150 g),制作成煤的分析样品,煤质成分的误差有可能发生在这两次缩分的过程中。

为了方便起见,选择干基灰分  $A_d$  作为特性值。如果  $A_d$  的方差令人满意,那么其它煤质成分的分析值也会令人满意。

#### B2 步骤

水煤浆的制备样品误差可分为:

- a. 从  $x\text{kg}$  中取出  $y\text{kg}$  的误差=方差  $V_1$
- b. 从  $y\text{kg}$  中取出 100~150 g 的误差=方差  $V_2$
- c. 试验误差,从煤的分析样品中取出 1 g 的误差=方差  $V_3$

总方差  $V_{PT}$  由(B1)式中得出:

$$V_{PT} = V_1 + V_2 + V_3 \quad \dots\dots\dots (B1)$$

#### B3 方法

按本标准 5.3.3 管线取样方法进行手工取样(可在 A2 确定子样方差的取样之后依次进行采取),取样结束后,用不锈钢勺把样品搅拌均匀,然后缩分为 A、B 两份样品并再次将其缩分出  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$  四份样品。分别制备成煤的分析样品。并对每个样品分别进行干基灰分的平行试验,得出八个分析结果。如图 B1 所示:



图 B1

#### B4 计算

用  $V_x, V_y, V_z$  分别表示第一阶段方差、第二阶段方差和第三阶段方差。

##### B4.1 每一试样平行结果之间差值的计算:

即:  $A_{11} - A_{12}, A_{21} - A_{22}, B_{11} - B_{12}, B_{21} - B_{22}$

称这些差值为  $x_i$ , 则  $V_x = \frac{1}{8} \sum x_i^2$

##### B4.2 对于试样 A, 计算 $A_1$ 和 $A_2$ 之间的差值:

即:  $\frac{A_{11} + A_{12}}{2} - \frac{A_{21} + A_{22}}{2}$

对于试样 B, 计算  $B_1$  和  $B_2$  之间的差值:

即:  $\frac{B_{11} + B_{12}}{2} - \frac{B_{21} + B_{22}}{2}$

分别称差值为  $Y_1$  和  $Y_2$ 。

$$\text{则 } V_y = \frac{1}{2}(Y_1^2 + Y_2^2)$$

B4.3 计算 A 和 B 之间的差值:

$$\text{即: } \frac{A_{11} + A_{12} + A_{21} + A_{22}}{4} - \frac{B_{11} + B_{12} + B_{21} + B_{22}}{4}$$

称该差值为 Z

$$\text{则: } V_z = \frac{1}{2}Z^2$$

B4.4 计算阶段方差  $V_1, V_2$  和  $V_3$

第三阶段由于没有包括其它误差,所以  $V_3 = V_x$

第二阶段由于比较结果是两个分析值的平均值,所以第三阶段分量为  $1/2 \cdot V_3$

$$V_y = V_2 + \frac{1}{2}V_3$$

$$\therefore V_2 = V_y - \frac{1}{2}V_3 \text{ 或 } V_2 = V_y - \frac{1}{2}V_x$$

第一阶段由于是试样 A 和 B 的 4 个分析结果的平均值,第三阶段分量为  $1/4 \cdot V_3$ ,在第二阶段包括两个试样,因此第二阶段的分量为  $1/2 \cdot V_2$ 。

$$V_z = V_1 + \frac{1}{2}V_2 + \frac{1}{4}V_3$$

$$\therefore V_1 = V_z - \frac{1}{2}V_2 - \frac{1}{4}V_3$$

注:基于有限的几个结果进行计算,所估算的误差有可能是负的,负方差在以后的运算中假定为零。

B4.5 样品的制备和试验总方差  $V_{PT}$  的计算:

$$V_{PT} = V_1 + V_2 + V_3$$

实例:

为核验水煤浆采样精密度,按本标准 B3 的方法进行取样、制样,通过化验获得八个结果( $A_d$ )如下:

$A_{11}$	$A_{12}$	$A_{21}$	$A_{22}$	$B_{11}$	$B_{12}$	$B_{21}$	$B_{22}$
9.20	9.17	9.15	9.22	9.21	9.19	9.17	9.18

求其制样和试验的方差  $V_{PT}$

$V_x, V_y, V_z$  的计算如下:

$$V_x = \frac{1}{8} \sum x_i^2$$

$$= \frac{1}{8} [(A_{11} - A_{12})^2 + (A_{21} - A_{22})^2 + (B_{11} - B_{12})^2 + (B_{21} - B_{22})^2]$$

$$= 0.00079$$

$$V_y = \frac{1}{2}(Y_1^2 + Y_2^2)$$

$$= \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{A_{11} + A_{12}}{2} - \frac{A_{21} + A_{22}}{2} \right)^2 + \left( \frac{B_{11} + B_{12}}{2} - \frac{B_{21} + B_{22}}{2} \right)^2 \right]$$

$$= 0.0002$$



$$\begin{aligned}
 V_x &= \frac{1}{2} Z^2 \\
 &= \frac{1}{2} \left( \frac{A_{11} + A_{12} + A_{21} + A_{22}}{4} - \frac{B_{11} + B_{12} + B_{21} + B_{22}}{4} \right)^2 \\
 &= 0.000\ 05
 \end{aligned}$$

$V_3, V_2, V_1$  的计算如下:

$$V_3 = V_x = 0.000\ 79$$

$$V_2 = V_x - \frac{1}{2} V_3$$

$$= 0.000\ 2 - \frac{1}{2} \times 0.000\ 79$$

$$\rightarrow 0$$

$$V_1 = V_x - \frac{1}{2} V_2 - \frac{1}{4} V_3$$

$$= 0.000\ 05 - \frac{1}{2} \times 0 - \frac{1}{4} \times 0.000\ 79$$

$$\rightarrow 0$$

制样试验方差  $V_{PT}$  计算如下:

$$V_{PT} = V_1 + V_2 + V_3$$

$$= 0 + 0 + 0.000\ 79$$

$$= 0.000\ 79$$

该水煤浆的制样、试验方差  $V_{PT}$  为 0.000 79, 在该例中方差  $V_1, V_2$  出现了负值, 这是由于该水煤浆比较均匀, 在缩分阶段没有出现误差的原因。

## 附录 C

### 系统误差试验方法

(补充件)

#### C1 序言

系统误差试验的目的是检验水煤浆的自动采样设备所采集的样品是否存在着一致偏高或一致偏低的结果倾向。即检验采样设备的设计是否合理,是否从不具代表性的部分采取了子样。例如,只从管线的顶端或管线的底部采集了样品。

本试验方法是以管线手工采样方法采集的足够量的样品作为参比样品,与管线自动采样设备采取的样品相比较。以试验变量干基灰分或全水分作为特性值进行比较。经统计分析,判断自动采样方法与手工采样方法之间是否存在着的正的或负的系统误差,若无系统误差存在,则认为两种采样方法是一致的,即管线自动采样设备可以用于日常检验的正式采样。若存在系统误差,则应当检查改进自动采样设备的设计及制作工艺。校正后,重新试验,直至不存在系统误差为止。

#### C2 程序提要

- a. 进行试验前的准备;
- b. 选择参比取样方法;
- c. 选择试验变量及最大允许系统误差;
- d. 确定试验所需的成对组数;
- e. 采集样品;
- f. 样品的制备与试验;
- g. 统计分析。

#### C3 试验程序

##### C3.1 试验前的准备

系统误差试验前,应对管线自动采样设备及管线手工采样设备进行全面检查,观察其是否运转正常,并用样品冲洗采样设备,防止管道堵塞。并准备好 5 000 mL 及 250 mL 的塑料瓶若干,以便盛接样品。

##### C3.2 选择参比取样方法

在自动采样的同时,使用管线手工采样设备所采的样品作为参比样品,但手工所采的样品量应大于 10 倍的管线自动设备所采的子样量。

##### C3.3 选择试验变量

进行系统误差的试验变量可选择干基灰分或全水分,在一般情况下,选择干基灰分作为特性值,但如果在水煤浆稳定性差的情况下,最好选取全水分,亦可同时选择全水分和灰分进行试验。

##### C3.4 最大允许系统误差及试验组数的确定

由于在采样、制样和试验中不可能不发生随机误差和系统误差,但必须使系统误差不超过一定的限度。因此在试验开始前必须确定一个最大允许系统误差(MTB)。要求检验出的系统误差不得大于 MTB。

MTB 的选择应当合理,应当根据采样、制样方法及试验精密度以及有关各方在试验前协商确定。在无协议的情况下,可用总精密度的 1/2 作为最大允许系统误差。

试验所需的组数,应根据预先选取试验组数的试验变量之间的差值标准偏差和最大允许系统误差

(MTB)确定(见 C7)。预先试验的组数不得少于 20 组。

### C3.5 试验步骤

#### C3.5.1 采集样品

当水煤浆开始正常装运后,使管线自动采样设备以定量方式运行。当采样设备自动采样时,同时开启管线手动阀门进行采样,样品分别盛接于 250 mL 和 5 000 mL 的塑料瓶中,立即密封加注标签。并对自动采样样品称量、记录。这样依次采集 20 组样品。

#### C3.5.2 样品的制备及试验

对所采集的 20 组样品,按本标准 6 条款进行制样,并按 SN/T 0362.2 进行干基灰分或全水分的分析,这样可获得 20 组测试值。

### C4 子样量变异系数的检验

检验自动采样设备所采样质量变异系数的目的,在于看其是否在每一定间隔中所采的样品量是否大体上一致。以保证所采样品的代表性。检验时根据 C3.5.1 记录的 20 份自动采样设备所采的子样量  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_i, \dots, X_n$ 。按下式计算均值  $\bar{X}$  及标准差  $S$ :

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

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

根据  $\bar{X}$  及  $S$  即可求得子样量变异系数  $C.V$  值:

$$C.V = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (C1)$$

若  $C.V$  值小于 20%,则认为自动采样设备各次所采的子样量基本上一致。

### C5 基本统计

按 C3.5.2 步骤进行可获得自动采样的试验变量  $A_i$  及手工采样的试验变量  $R_i$  的 20 组测试值,用下面公式可得它们的差值  $d_i$ 、差值平均值  $\bar{d}$ 、差值标准差  $S_d$ 、差值方差  $S_d^2$ :

$$d_i = A_i - R_i$$

$$\bar{d} = (\sum d_i) / n$$

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

$$S_d^2 = \frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n - 1}$$

式中:  $A_i$ ——自动采样设备所采样品的检测值;

$R_i$ ——手工采样样品的检测值(作参比值);

$d_i$ —— $A_i$  与  $R_i$  的差值;

$\bar{d}$ —— $A_i$  与  $R_i$  的差值平均值;

$n$ ——进行试验的组数;

$S_d$ —— $A_i$  与  $R_i$  的差值标准差。



## C6 异常值的判断

当发现一组检测值的差值  $d_i$  与其它值有较大差异时,应首先在采样、制样及试验的各个步骤上找原因,经查确无疑后,可按科克伦(cochran)法进行判断,检验统计量由(C2)式得出:

$$c = d_{\max}^2 / \sum d_i^2 \quad \dots\dots\dots (C2)$$

式中:  $d_{\max}$ ——组数中差值绝对值最大者。

表 C1 列出了  $n=20\sim 40$  之间的在 1% 显著性水平下的科克伦临界值。如果公式(C2)的统计值大于表 C1 中的值,则认为该组数据为异常值,应当舍弃。舍弃后的基本统计按 C5 重新进行。

表 C1 科克伦(cochran)检验的临界值

$n$	1%	$n$	1%	$n$	1%	$n$	1%	$n$	1%
20	0.480	25	0.413	30	0.363	35	0.325	40	0.294
21	0.465	26	0.402	31	0.355	36	0.318		
22	0.450	27	0.391	32	0.347	37	0.312		
23	0.437	28	0.382	33	0.339	38	0.306		
24	0.425	29	0.372	34	0.332	39	0.300		

## C7 核验试验所需的组数

试验实际所需的组数可按(C3)式计算:

$$G = MTB/S_d \quad \dots\dots\dots (C3)$$

式中: MTB——最大允许系统误差;

$S_d$ ——差值标准偏差。

从表 C2 中得出  $N$ , 这个  $N$  就是试验所需的最小数目。如果  $n \geq N$ , 那么说明试验组数已足够。可继续按 C9 进行评定。如果  $n < N$ , 就需要再补充试验组数数据。再重新开始 C5 的基本统计步骤。如果需要补充的组数小于 10 时, 应按 10 组采集。这样确保有足够的新数据与原数据进行检验统计。

表 C2 确定所需试验组数的  $G$  系数表

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0				4.170	2.768	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

对应已知系数  $G$  的观测值数等于行首和列首之和。

## C8 同质性检验

同质性检验的目的是检验补充组数的数据与原先采集组数的数据是否相符。即进行方差及均值检



验。检查新补充的数据与原数据是否一致。

### C8.1 方差检验

以新旧数据的差值方差,计算  $F_d$  的比值:

$$F_d = S_{\text{new}}^2 / S_{\text{old}}^2 \quad \dots\dots\dots (C4)$$

若  $F_d$  小于 1, 上下必须颠倒过来计算比值, 然后将  $F_d$  与  $F$  检验表中的  $F_t$  进行比较, 如果  $F_d < F_t$ , 则认为新旧两组数据的方差是一致的, 可以进行下一步的检验。如果  $F_d \geq F_t$ , 则认为试验失败。

### C8.2 按下式计算新旧组数据差值的合并标准差 $S_p$ :

$$S_p^2 = [(n_{\text{old}} - 1)S_{\text{old}}^2 + (n_{\text{new}} - 1)S_{\text{new}}^2] / (n_{\text{old}} + n_{\text{new}} - 2)$$

$$S_p = (S_p^2)^{1/2}$$

按下式计算因数  $m$ :

$$m = \left( \frac{1}{n_{\text{old}}} + \frac{1}{n_{\text{new}}} \right)^{1/2}$$

然后按下式计算统计量  $tc$ :

$$tc = \frac{\bar{d}_{\text{old}} + \bar{d}_{\text{new}}}{m \cdot S_p}$$

将  $tc$  与  $t$  检验表中的  $t_t$  进行比较, 自由度  $(n_{\text{new}} + n_{\text{old}} - 2)$ , 如果  $tc < t_t$ , 则认为新旧两组数据的值是一致的, 可以合并进行分析。如果  $tc \geq t_t$ , 则认为试验失败。

### C8.3 试验失败

如果方差检验与均差值检验之一有一项未获成功, 这表明新旧两组数据存在严重的问题, 新组数据与旧组数据是不相容的。而这两组数据都应舍弃。并查出差异的原因, 一待问题得到解决, 重新进行试验。

## C9 系统误差的最终评定

系统误差 BR 由下式计算:

$$BR = \bar{d} / (MTB \times 0.545) \quad \dots\dots\dots (C5)$$

试验结果的情况由下列关系来判断:

如果  $BR \geq +1$  存在正的系统误差;

如果  $BR \leq -1$  存在负的系统误差;

如果  $-1 < BR < +1$  不存在系统误差。

### 附加说明:

本标准由中华人民共和国国家进出口商品检验局提出。

本标准由中华人民共和国山东(日照)进出口商品检验局负责起草。

本标准主要起草人周尊英、梁锐昌、袁晓鹰、李宜轩、李尚文。



SN/T0362.1-1995

中国标准出版社出版 中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

1995年8月第一版 1995年8月第一次印刷 书号:155066·2-10091