

的管理人员应该牢固掌握的,现将这几种方法的使用分别详述。

2 t 检验分析

一般用于两台设备、两种方法、两个人员、两类(个)实验室或监控样测定结果与给定值的比对等,检查两者之间是否存在显著性差异。只能是两组数据,如果不是两组数据,不能采用这种方法。

采集的数据一般不少于 10 个,最多不要超过 30 个。

在统计一段时间某化验项目监控样的测定结果与给定值是否存在显著性差异,两台设备比对(如工业分析仪与灰挥测试仪比对、两台定硫仪或两台

量热仪比对等),两种方法比对(如艾士卡法与库仑滴定法测定煤中全硫、硫酸钡质量法与库仑滴定法测定煤灰中三氧化硫),综合样、资料汇编煤样抽查(抽检实验室与被抽检实验室的比对),自查煤样(0.2mm、3mm 现测值与原测值比对)等都可以用 t 检验进行分析判断。

2.1 监控样测试结果与给定值差异性分析

1) 数据统计

统计中心实验室某月管理煤样 GLY190003 的灰分监控情况。查看灰分测定结果波动是否正常,与给定值是否存在显著性差异,给定值是 $(22.75 \pm 0.22)\%$,测定结果见表 1。

表 1 管理煤样 GLY190003 灰分测定结果表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
测定时间	08-01	08-02	08-05	08-05	08-07	08-08	08-08	08-08	08-09	08-12	08-19	08-21	08-21
测值/%	22.87	22.89	22.94	22.71	22.80	22.73	22.77	22.81	22.78	22.82	22.90	22.85	22.89
序号	14	15	16	17	18	19	20	21	22				
测定时间	08-22	08-23	08-26	08-27	08-28	08-29	08-30	08-30	08-30				
测值/%	22.83	22.75	22.84	22.76	22.75	22.75	22.75	22.94	22.77				

2) 测值的平均值 \bar{X} 、标准偏差 S 、统计量 t 值

$$\bar{X} = \frac{22.87 + 22.89 + \dots + 22.77}{22} = 22.814\%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.0685\%$$

$$t = (22.814 - 22.75) / 0.0685 \times \sqrt{22} = 4.3823$$

3) 判定是否存在显著性差异

(1) 显著性水平 α 取 0.05, 自由度为 $n = 22 - 1 = 21$, 属于双尾检验, 查表得: $t_{0.05, 21}$ 为 2.080。

(2) 由于计算的 $|t| > t_{0.05, 21}$ (计算的 t 值大于查表的 t 值), 所以当月管理样 GLY190003 的灰分测定结果与给定值存在显著性差异(偏高于给定值)。

4) 问题的分析与处理

(1) 检查当月灰分项目综合样抽查情况, 也发现中心实验室灰分测值偏高于站点的测试结果较多的情况, 与上述监控样统计情况相吻合。

(2) 用标样对使用的 3 台马弗炉灰分项目进行核查, 看灰分测试结果是否存在偏高现象。如果存在系统偏高现象, 对马弗炉进行适当调试后再进行核查, 直到调试到正常为止。

(3) 质量监督员对测定过程进行监督。

2.2 不同设备比对结果差异性分析

用于两台设备比对的统计分析, 用 t 检验判定两台设备比对结果是否存在显著性差异。

1) 数据统计

汇总得到的 1—9 月份全自动工业分析仪与灰挥测试仪灰分比对结果见表 2。

2) 测值的平均值 \bar{d} 、标准偏差 s_d 、统计量 t_d 值

$$\bar{d} = \frac{-0.02 - 0.04 + \dots + 0.14}{21} = -0.03143\%$$

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} = 0.08064\%$$

$$t_d = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{n} = \frac{-0.03143}{0.08064} \sqrt{21} = -1.7861$$

3) 判定是否存在显著性差异

(1) 显著性水平取 α 取 0.05, 自由度 f 为 $21 - 1 = 20$; 属于双尾检验, 查表得 $t_{0.05, 20}$ 为 2.086。

(2) 由于 $|t_d| < t_{0.05, 20}$, 所以全自动工业分析仪与灰挥测试仪灰分测定结果不存在显著性差异。可用全自动工业分析仪代替灰挥测试仪测试灰分(节省化验员劳动强度, 1 次可测定 8 个煤样), 但要做好全自动工业分析仪的核查工作和与灰挥测试仪的

比对工作。

著性差异,从而实现综合样抽查的统计分析。

2.3 综合样抽查的统计分析

1) 数据统计

用 t 检验判定抽检实验室与被抽检实验室(中心实验室与下属站点实验室)测定结果是否存在显

具体汇总二季度综合样抽查情况见表3。

表2 1—9月工业分析仪与灰挥测试仪灰分测定结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
测定时间	04-09	06-14	09-09	09-26	09-29	10-12	10-22	10-23	10-24	10-28	10-31	
测定煤样	GBW11105h	GLY190001	GBW11105i	GLY190002	GLY190002	GLY190001	GLY190001	GLY190001	GLY190001	GLY190001	GLY190002	
测定结果/%	全自动工分仪	12.06	10.02	20.66	10.02	10.04	10.15	9.99	10.00	9.95	9.95	9.99
	灰挥测试仪	12.04	9.98	20.71	9.95	9.96	9.92	9.99	9.91	9.92	9.86	9.90
差值/%	-0.02	-0.04	0.05	-0.07	-0.08	-0.23	0.00	-0.09	-0.03	-0.09	-0.09	
序号	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21		
测定时间	04-09—04-11		04-09	12-11								
测定煤样	W00190042	W00190033	C00190412	C00190418	C00190422	C00190441	C00190523	C00190426	C00190540	C00190531		
测定结果/%	全自动工分仪	31.10	34.54	30.89	40.53	16.92	11.60	22.21	28.41	22.81	26.97	
	灰挥测试仪	31.19	34.53	30.82	40.59	16.90	11.59	22.19	28.27	22.82	27.11	
差值/%	0.09	-0.01	-0.07	0.06	-0.02	-0.01	-0.02	-0.14	0.01	0.14		

表3 季度综合样抽查情况

月份	煤样个数	抽查情况				
		灰分	挥发分	全硫	发热量	真相对密度
4	12	7高5低	5高7低	5高7低	11高1低 (3个临界值)	4高3低4相同 (可比11个)
5	14	6高7低1相同 (1个临界值)	7高7低	9高5低	12高1低1相同	5高3低5相同 (可比13个)
6	14	8高4低2相同	8高6低	6高7低 1相同	9高4低1相同	1高5低7相同 (可比13个)

从表3看到二季度灰分、挥发分、全硫、真相对密度四个项目总体上下波动较正常,只有发热量项目抽查结果总体偏高的多,偏高的32个,偏低的6个,1个相同,对波动不正常的发热量项目抽查结果

进行统计分析。具体抽查结果汇总见表4,其中二季度测试结果共40个,数据偏多,汇总4—5月份抽查结果共26个。

表4 抽查结果汇总表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
中心测值/MJ·kg ⁻¹	31.02	31.42	31.12	22.64	31.22	30.86	32.53	19.47	23.83	21.22	25.75	23.61	24.11
各站测值/MJ·kg ⁻¹	30.91	31.32	30.97	22.50	30.99	30.67	32.38	19.31	23.70	21.20	25.56	23.63	24.06
差值/MJ·kg ⁻¹	-0.11	-0.10	-0.15	-0.14	-0.23	-0.19	-0.15	-0.16	-0.13	-0.02	-0.19	0.02	-0.05
序号	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
中心测值/MJ·kg ⁻¹	30.03	31.03	28.54	23.08	28.81	30.65	31.71	31.51	24.76	19.97	25.48	25.98	23.16
各站测值/MJ·kg ⁻¹	29.90	30.97	28.52	22.91	28.85	30.53	31.57	31.34	24.76	19.82	25.30	25.80	23.04
差值/MJ·kg ⁻¹	-0.13	-0.06	-0.02	-0.17	0.04	-0.12	-0.14	-0.17	0.00	-0.15	-0.18	-0.18	-0.12

2) 计算分析

用 t 检验进行计算分析,方法同上,计算的 $|t_d| = 8.2698$ 大于查表的 $t_{0.05,26} = 2.056$, 下属站点化验室二季度发热量测定结果与中心实验室测定结果存在显著性差异。

3) 问题的分析与处理

(1) 下属站点 12 个,不可能每个站点的发热量

表 5 编号 0031106 量热仪测定结果 (标值: $30.98 \pm 0.15 \text{ MJ/kg}$)

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测定时间	04-08	04-08	04-09	04-13	04-23	05-06	05-06	05-07	05-14	05-15
测值/ $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	31.07	31.10	31.06	31.05	30.99	30.89	30.94	31.03	31.00	31.01
序号	11	12	13	14	15	16				
测定时间	05-27	05-28	05-31	06-06	06-10	06-11				
测值/ $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	31.04	31.05	31.02	31.02	31.00	31.04				

表 6 编号 0031107 量热仪测定结果

(标值: $30.98 \pm 0.15 \text{ MJ/kg}$)

序号	1	2	3	4	5
测定时间	04-08	04-10	04-13	06-06	06-14
测值/ $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	31.07	30.90	30.91	30.86	31.00

从表 5、表 6 可以看出:

(1) 二季度中心实验室主要使用 0031106 量热仪测试发热量项目。0031107 量热仪 5 月份未使用,4 月份、6 月份各使用 2 次。

(2) 0031106 量热仪测试结果系统偏高,0031107 量热仪测试结果高低波动正常。由于使用 0031106 量热仪测试造成综合样抽查中心实验室发热量测值高于下属站点的情况。

(3) 安排化验员两台量热仪同时使用,进行比对试验。

(4) 发热量项目质量监督员不仅要加强测试过程的监督,也要监督日常监控测试情况及标定、核查情况,发现异常及时处理。

3 BR 检验分析法

根据上文分析结果,得到监控样 GLY190003 灰分测定结果全部在不确定度范围内,但由于存在系统偏高现象,导致 t 检验分析监控样测定结果与给定值存在显著性差异。这时可用最大允许偏倚检验法(BR 检验法)再进行分析,看监控样测定结果与给定值是否存在显著性差异。

用 BR 检验法计算 2.1 中管理煤样 GLY190003

测定结果都偏低,只能怀疑是中心实验室的测试结果偏高所致。

(2) 汇总中心实验室二季度所用两台量热仪(编号分别为 0031106 量热仪、0031107 量热仪),采用标样 GBW11105h 监控,获取到的监测结果分别见表 5、表 6。

的灰分监控情况,查看监控结果与给定值是否存在显著性差异。GLY190003 灰分给定值(22.75 ± 0.22)%

1) 选定 MTB

灰分在 15.00 ~ 30.00% 时,再现性临界差为 0.50%, $\text{MTB} = 0.50/2\sqrt{2} = 0.177\%$ 。

(化验 MTB 的确定:因为允许差 = $\sqrt{2}\rho = 2\sqrt{2}S$

ρ 为精密度, S 为标准偏差,所以 $S = \frac{\text{允许差}}{2\sqrt{2}} =$

$\frac{\text{再现性临界差}}{2\sqrt{2}}$)

2) 试验所需组数 G 的确定

$G = \text{MTB}/S = 0.177/0.0685 = 2.584$ 查表得, $N = 5$,实际上 $n = 22 > N = 5$,判断组数足够,不必再增加。

$$BR = \bar{d}/0.545\text{MTB} = \frac{22.814 - 22.75}{0.545 \times 0.177} = 0.66$$

结论:因为 $-1 < BR = 0.66 < 1$,则判定监控样 GLY190003 灰分测定结果与给定值没有显著性差异。

如果 t 检验、BR 检验均存在显著性差异,必须分析原因、制定纠正措施进行整改。

4 X^2 检验分析

一般用于人员比对,若干人员分析同一煤样得出的结果用 X^2 检验进行统计分析,判定人员测定结果是否存在显著性差异。人员一般在 8 人以上,可用于采样人员、制样人员、化验人员等的比对分析。

4.1 制样人员比对分析

制样人员比对分析,查看人员比对结果是否存在显著性差异。

(1)8个采样工进行制样比对试验。采取1个煤样,煤样量大于 (8×20) kg。

表7 不同制样人员测定结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	
人员	张某	李某	赵某	王某	宋某	郑某	郭某	薛某	
测定结果	Ad/%	29.79	29.65	29.40	29.80	29.38	29.57	29.59	29.64

$$\text{测值的平均值 } \bar{X} = \frac{29.79 + 29.65 + \dots + 29.64}{8} =$$

29.6025%

$$\text{样本方差 } S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1} = 0.02422\%$$

正态方差 σ^2 的假设检验:检验统计量为 X^2 ,当 $\sigma^2 = \sigma_0^2$ 时,制样方差 $\sigma^2 = 0.05 (2/\sqrt{2})^2 = 0.1$

$$X^2 = \frac{(n-1)s^2}{\sigma_0^2} = 0.02422 \times 7 / 0.1 = 1.6954$$

式中: X^2 ——统计量;

$n-1$ ——自由度;

S^2 ——样本方差。

查 X^2 分布的 α 分位数表,当 $n-1=7$ 时, $X_{0.95}^2$ 为14.07,由于 $X^2 < X_{0.95}^2$,所以8名制样人员制样操作不存在显著性差异。

4.2 化验人员比对分析

(1)化验人员比对分析选择一个煤样, n 个化验员用同一种方法、使用同一台设备对此煤样分别检测一个项目。

$$(2)\text{化验方差 } \sigma^2 = (0.5/2\sqrt{2})^2 = 0.031$$

(3)其他计算过程同制样比对分析。

4.3 采样人员比对分析

操作、计算同制样人员比对分析,采样方差 $\sigma^2 = (2/2\sqrt{2})^2 = 0.5$ 。

5 一组数据中离群值的取舍方法:采用狄克逊检验

(1)在一批试验数据中,如果混有异常数据,必然会影响统计分析结果,这样的异常数据应该剔除。

有明确的原因或过失造成的可疑数据,随时发现随时舍去;对没有明确原因的可疑值,不管大小都不能随意舍去,必须用统计判断法进行判断。

(2)将煤样破碎到粒度 ≤ 13 mm,然后运用堆锥四分法或二分器等工具将煤样缩分成8等份,每人选择1个分样制备到分析煤样0.2mm,送化验室由同一人员用同一台设备进行检测。测定结果见表7。

(2)离群值的三种情形:

①上侧情形:根据实际情况或以往经验,离群值都为高端值;

②下侧情形:根据实际情况或以往经验,离群值都为低端值;

③双侧情形:根据实际情况或以往经验,离群值可为高端值,也可为低端值。

(上侧情形和下侧情形统称为单侧情形;如无法认定单侧情形,按双侧情形处理。)

(3)离群值的判断方法(一般原则):

①未知标准差的情形下,当限定检出离群值的个数不超过1时,可使用格拉布斯检验法或狄克逊检验法。可根据实际要求选定其中一种检验法。

②未知标准差的情形下,当限定检出离群值的个数大于1时,可使用偏度—峰度检验法或狄克逊检验法的重复使用方法。可根据实际要求选定其中一种检验法。

由于检出离群值的个数无论是几个都可以使用狄克逊检验法进行分析检验,所以日常我们一般采用狄克逊检验法进行离群值判断和取舍。

③狄克逊检验法是将一组数据按从小到大顺序排列,最大值 X_n 、最小值 X_1 ,可单侧检验最大值或最小值是否为异常值,也可双侧检验最大值和最小值是否为离群值。

6 物品不同特性结果的相关性分析

采用一元线性方程或二元线性方程进行回归计算分析。汇总阳煤集团十个煤矿同一年资料汇编商品煤煤质资料(无烟煤),进行发热量与灰分、真相对密度与灰分的回归分析,数据汇总见表8。

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

$$y = a + bx$$

表8 数据汇总表

矿名	序号	品种	Ad/%	Qgr,d/ MJ·kg ⁻¹	TRD
A矿	1	筛选末煤	31.27	23.39	1.65
	2	选中块	11.47	31.55	1.48
	3	选小块	12.75	30.87	1.49
B矿	4	筛选末煤	23.67	26.42	1.63
	5	洗末煤	15.00	29.96	1.54
	6	选中块	19.47	28.12	1.58
	7	选小块	17.16	29.06	1.55
C矿	8	筛选末煤	24.39	26.24	1.60
	9	选中块	12.79	31.05	1.49
	10	选小块	13.32	30.69	1.51
D矿	11	筛选末煤	28.82	24.35	1.69
	12	4#筛选末煤	11.59	31.38	1.51
	13	选中块	14.56	30.03	1.54
	14	选小块	12.97	30.63	1.53
E矿	15	洗末煤	12.14	31.43	1.48
	16	筛选末煤	31.94	23.20	1.68
	17	选中块	12.57	30.90	1.50
	18	选小块	14.27	30.40	1.53
F矿	19	筛选末煤	26.66	25.12	1.67
	20	选小块	12.83	30.87	1.52
	21	洗末煤	9.05	32.44	1.48
G矿	22	汽运末煤	33.26	22.70	1.66
	23	汽运混块	9.04	32.47	1.42
H矿	24	筛选末煤	28.64	24.37	1.69
I矿	25	筛选末煤	41.36	19.35	1.81
	26	汽运混块	15.82	29.56	1.55
	27	3#喷吹煤	10.46	31.38	
J矿	28	选中块	11.45	30.91	
	29	选小块	13.51	30.12	

在《煤质分析应用技术指南》P354 页 表 48 - 17 中查出相关系数

$$r_{0.05,27} = 0.367 \quad |r| = 0.9984 > r_{0.05,27} = 0.367$$

所以 Ad(%) 和 Qgr,d (MJ/kg) 具有线性相关关系

$$a = 35.94 \quad b = -0.4010$$

回归方程为 $Q_{gr,d} = 35.94 - 0.4010Ad$

回归 Ad(%)、TRD, 计算 $r = 0.9690$

在《煤质分析应用技术指南》P354 页 表 48 - 17 中查出相关系数

$$r_{0.05,24} = 0.388 \quad |r| = 0.9690 > r_{0.05,24} = 0.388$$

所以 Ad(%) 和 TRD 存在线性相关关系

$$a = 0.00995 \quad b = 1.3780$$

回归方程为 $TRD = 1.3780 + 0.00995Ad$

运用回归的灰分与发热量、灰分与真相对密度的线性方程,可以估算发热量,审核灰分与发热量、灰分与真相对密度之间的合理性,发现问题及时复测,纠正错误的测试结果。

7 结论

通过运用上述统计分析方法,直观的、科学的进行分析和判定,可以发现测试结果的异常、发现检测中存在的问题,及时分析原因,制定整改措施,改进检测工作中存在的潜在风险,对实验室内部质量控制工作的有效开展起到非常重要的作用。

[参考文献]

[1] 唐颖. 煤质化验中减少误差途径和方法[J]. 当代化工研究, 2020(16): 25 - 26.

[2] 梁新燕. 浅谈煤质化验指标的重要性及提升化验准确性的措施[J]. 华北自然资源, 2020(4): 44 - 45.

[3] 郑琇. 煤质化验中发热量与挥发分检测[J]. 山西化工, 2020, 40(3): 52 - 54.

[4] 杜菲. 煤质常规化验操作中存在问题与误差控制技术分析[J]. 石化技术, 2020, 27(5): 160, 152.

[5] 柏志强. 煤质化验过程中产生误差原因及措施[J]. 绿色环保建材, 2020(2): 248.

[6] 张旭东. 中煤塔山选煤厂加强煤质管理的实践[J]. 煤炭加工与综合利用, 2019(12): 34 - 36, 41.

[7] 洪涛. 煤质检验分析测定技术的实际应用[J]. 冶金管理, 2019(21): 58 - 59.

回归 Ad(%)、Qgr,d (MJ/kg), 计算 $r = -0.9984$