

ICS 73.060.01
D 30



中华人民共和国国家标准

GB/T 24232—2009/ISO 8541:1986

锰矿石和铬矿石 校核取样和制样偏差的试验方法

Manganese and chromium ores—Experimental methods for
checking the bias of sampling and sample preparation

(ISO 8541:1986, IDT)

2009-07-15 发布

2010-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准等同采用ISO 8541:1986《锰和铬矿石 校核取样和制样偏差的试验方法》。

本标准与ISO 8541:1986比较,主要作了如下编辑性修改:

- “本国际标准”改为“本标准”;
- 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- 删除国际标准的前言。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国生铁及铁合金标准化技术委员会提出。

本标准起草单位:宁波检验检疫科学技术研究院、天津出入境检验检疫局、广东出入境检验检疫局、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人:贺存君、朱波、郭大招、沈逸、杨东彪、郑建国、陈自斌、谷松海。

锰矿石和铬矿石 校核取样和制样偏差的试验方法

1 范围

本标准规定了按相关标准规定的方法进行取样时,校核天然或加工锰、铬矿石取样和制样偏差的试验方法。

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 24243 铬矿石 采取份样 (GB/T 24243—2009,ISO 6153:1989,IDT)

ISO 4296-1 锰矿石 取样 第1部分:份样取样

ISO 4296-2 锰矿石 取样 第2部分:制样

3 一般条件

- 3.1 应按相关标准规定的方法进行取样和制样。
- 3.2 试验方法中,被校核的方法(称作方法B)和从技术和经验的观点上看不产生偏差的标准方法(称作方法A)两者得到的结果加以比较。按5%显著性水平,通过统计学方法对两个试验结果的平均值差异作显著性检验。
- 3.3 选定用于试验的矿石品质特性包括矿石的主要化学成分、粒度分布、水分含量等,根据具体情况而定。
- 3.4 试验交货批数应至少10批或者交货批的10个部分。
- 3.5 当按方法A和方法B所获得的样品中的份样恰好配对时,可采用成对数据的分析方法。为了应用成对数据分析方法,必须设计、进行现场试验,从技术上确保一个用方法A取得的样品和一个用方法B取得的样品配对。当用方法A和方法B采取的样品取自相同的原材料、经历相同的过程、在相似条件下几乎同时进行分析时,通常认为它们是配对的。
- 3.6 如果由方法A和方法B取得的样品中成对份样不足时,应采用不成对数据的分析方法。

本标准中采用不成对数据的分析方法时,方法A和方法B的测量数应相同。应使两种方法获得的每个样品有相同的份样数。

4 试验方法

4.1 取样偏差试验

4.1.1 被校核的方法

校核取样偏差的实例见4.1.1.1~4.1.1.5。

4.1.1.1 从输送带取样

方法A:校核取样偏差的标准方法为停带取样法。在指定的部位,按规定的长度从停止的输送带上的矿石流,全流幅地截取每个份样。

方法B:每次从矿石流中某一随机选择的点采取每个份样。

4.1.1.2 从货车中取样

方法 A: 校核取样偏差的标准方法为停带取样法(见 4.1.1.1), 应为试验提供一个传送带系统。

方法 B: 在货车或卡车的装卸过程中, 从露天的矿石表面随机采取由一定重量和数量的份样所组成的样品。

4.1.1.3 从货堆中取样

方法 A: 校核取样偏差的标准方法为相关标准中所规定的从传送带取样的方法。在实际中, 推荐使用 4.1.1.1 所述的方法 A。

方法 B: 将被校核的方法为相关标准中所规定的从货堆中取样的方法。

4.1.1.4 从容器中取样

方法 A: 每个份样都按同等的机会从容器内全部的矿石样品中随机的采取。

方法 B: 从取样过程中随机选择的容器内的矿石样品中随机地采取每个份样。

4.1.1.5 机械取样

方法 A: 按 4.1.1.1 所述的方法 A 采取的份样做为标准样品。

方法 B: 每个份样都通过机械取样机采取。

4.1.2 取样试验

分别用方法 A 和方法 B 从同一个交货批或者一交货批的相同部分采取两个大样。按方法 A 采取的定为大样 A, 按方法 B 采取的定为大样 B。

4.1.3 试验样品的制备

分别用相同的方法对这两个大样制备最终样品和选定的部分品质特性的测定。

4.1.4 配对份样

大样 A 和大样 B 应从实际相同的部分矿石中采取, 由单独的份样组成。将选定的品质特性测定结果记录到记录表, 如表 3 所示。

4.1.5 未成对份样

当份样未成功配对时, 将数据记录到数据表, 如表 4 所示。

4.2 制样偏差试验

4.2.1 被校核的方法

校核制样偏差的实例如下:

方法 A: 从经过缩分仪器缩分后的样品中获得的全部残余样品将作为标准样品。

方法 B: 经过缩分仪器缩分后得到的样品是一个受控样品。

方法 A 和方法 B 采用的缩分仪器应相同。

其他例子可通过缩分阶段、不同缩分仪器等形式给出。例如, 如果方法 A 是标准方法, 方法 B 可能是采用了不同的缩分仪器或者包含较少缩分阶段的方法。

4.2.2 试验样品的制备

分别用方法 A 和方法 B 从已有的同一个样品中制备一对最终样品。按方法 A 采取的定为样品 A, 另一个按方法 B 采取的定为样品 B。

4.2.3 结论和记录

将品质特性测定结果记录到数据表, 如表 4 所示。

5 数据分析

两个试验结果差异的显著性检验, 换句话说, 即从方法 B 得到的结果与标准方法 A 得到的结果的偏差, 采用 t 检验。对于未成对数据, 方差等同性的 F 检验优先于 t 检验。

5.1 成对数据

5.1.1 按式(1)计算成对数据的差值

$$d_i = x_{Bi} - x_{Ai} \quad i = 1, 2, 3, \dots, k \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

x_{Ai}, x_{Bi} ——按照标准方法 A 和将被校核的方法 B 获得的样品 A 和样品 B 的第 i 个测定结果;

d_i —— x_{Bi} 和 x_{Ai} 之间的差值;

k ——样品 A 或样品 B 的成对测定的组数。

5.1.2 按式(2)计算平均差值, 并比原差值多保留一位小数。

$$\bar{d} = \frac{1}{k} \sum d_i \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

\bar{d} —— k 差值的平均值。

5.1.3 按式(3)计算差值的无偏估计方差

$$V_d = \frac{1}{\phi} \{ \sum d_i^2 - (\sum d_i)^2 / k \} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V_d ——差值的无偏估计方差;

ϕ ——自由度值, $\phi = k - 1$ 。

5.1.4 按式(4)计算 t 的测定值, 用 t_0 表示, 保留至小数点后第三位。

$$t_0 = \frac{\bar{d}}{\sqrt{V_d/k}} \quad \dots\dots\dots(4)$$

5.1.5 得到在 5% 显著性水平, 自由度 ϕ 时 t 分布的值, 用 $t(\phi, 0.05)$ 表示, 见表 1。

表 1 $t(\phi, 0.05)$

ϕ	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
t	2.262	2.228	2.201	2.179	2.160	2.145	2.131	2.120	2.110	2.101	2.093	2.086

5.1.6 比较由试验获得的 t_0 的绝对值和由表格获得的 $t(\phi, 0.05)$ 值。

当 $|t_0| < t(\phi, 0.05)$ 时, \bar{d} 不显著 $\dots\dots\dots(5)$

当 $|t_0| \geq t(\phi, 0.05)$ 时, \bar{d} 显著

5.2 不成对数据

5.2.1 两个方差等同性的 F 检验

由方法 A 和方法 B 获得的结果方差应进行统计学中等同性的 F 检验, 优先于两个平均值差异的显著性 t 检验, 也称为方差比检验。

5.2.1.1 为了简化, 将原始数据转化成整数。

$$\begin{aligned} X_{Ai} &= (x_{Ai} - c_1)h \quad i = 1, 2, \dots, n \\ X_{Bi} &= (x_{Bi} - c_2)h \quad i = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

x_{Ai}, x_{Bi} ——样品 A 和样品 B 的第 i 个原始测定结果;

X_{Ai}, X_{Bi} ——样品 A 和样品 B 的第 i 个转化后的测定结果;

c_1, c_2 ——转化数据而分别选择的减数常数;

h ——转化数据而选择的乘数常数;

n ——样品 A 或样品 B 测定的数据个数。

5.2.1.2 计算样品 A 和样品 B 测定数据的平均值, 分别用 \bar{x}_A, \bar{x}_B 表示, 用转化后的数据表示。

$$\begin{aligned} \bar{x}_A &= c_1 + \frac{\bar{X}_A}{h} \\ \bar{x}_B &= c_2 + \frac{\bar{X}_B}{h} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

$$\bar{X}_A = \frac{1}{n} \sum X_{Ai}$$

而且

$$i = 1, 2, \dots, n$$

$$\bar{X}_B = \frac{1}{n} \sum X_{Bi}$$

5.2.1.3 计算平方和,分别用 S_A 和 S_B 表示。

$$S_A = \sum X_{Ai}^2 - \frac{1}{n} (\sum X_{Ai})^2 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$S_B = \sum X_{Bi}^2 - \frac{1}{n} (\sum X_{Bi})^2$$

5.2.1.4 计算无偏估计方差,分别用 V_A 和 V_B 表示。

$$V_A = \frac{S_A}{\phi_A}, V_B = \frac{S_B}{\phi_B}, \quad V_A, V_B \geq 0 \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

ϕ_A, ϕ_B ——样品 A 和样品 B 的自由度, $\phi_A = n_A - 1, \phi_B = n_B - 1$; 在此 $n_A = n_B = n$ 。

5.2.1.5 通过公式(10)计算分别由方法 B 和标准方法 A 获得的 V_B 和 V_A 的比值,保留整数位后第二位小数。

在此,假设标准方法 A 的方差小于方法 B 的方差($V_A < V_B$);然而,如果经证明是 $V_A > V_B$,将使用公式(10a),同时将分子、分母互换以保证其比值大于 1。

$$F_0 = V_B/V_A \quad F_0 \geq 1 \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$F_0 = V_A/V_B \quad F_0 \geq 1 \quad \dots\dots\dots (10a)$$

5.2.1.6 得到在 5% 显著性水平,自由度 ϕ_A, ϕ_B 时($\phi_A = \phi_B = \phi$) F 分布的值,用 $F(\phi, \phi; 0.05)$ 表示,见表 2。

表 2 $F(\phi, \phi; 0.05)$

ϕ	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
F	3.18	2.98	2.82	2.69	2.58	2.48	2.40	2.33	2.27	2.22	2.17	2.12

5.2.1.7 比较由试验获得的 F_0 测定值和由表 2 得到的 $F(\phi, \phi; 0.05)$ 值。

$$\text{当 } F_0 < F(\phi, \phi; 0.05), \text{ 检验通过} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\text{当 } F_0 \geq F(\phi, \phi; 0.05), \text{ 检验未通过} \quad \dots\dots\dots (12)$$

5.2.1.8 当 F 检验通过时,再按 5.2.2 中具体方法进行 t 检验。 F 检验未通过时,舍弃试验结果,提高技术,如果有必要,进行进一步的试验。

5.2.2 显著性差异的 t 检验

5.2.2.1 计算 t 统计的测定值,用 t_0 表示,保留整数位后第三位小数。

$$t_0 = \frac{\bar{x}_B - \bar{x}_A}{\sqrt{\frac{S_A + S_B}{\phi_A + \phi_B} \left(\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B} \right)}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

因此

$$t_0 = \frac{\bar{x}_B - \bar{x}_A}{\sqrt{\frac{S_A + S_B}{\phi_0}}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中:

$$\phi_A = n_A - 1$$

$$\phi_B = n_B - 1$$

$$\phi_A = \phi_B = \phi$$

$$n_A = n_B = 1$$

5.2.2.2 比较由试验获得的 t_0 的测定值和由表格获得的 $t(2\phi, 0.05)$ 值。

当 $|t_0| < t(2\phi, 0.05)$ 时, \bar{d} 不显著 (15)

当 $|t_0| \geq t(2\phi, 0.05)$ 时, \bar{d} 显著

6 试验结果评论

如果经 t 检验由方法 B 和方法 A 得到的结果无显著性差异时,假设需要的相关条件达成一致,认可方法 B 为日常采用的方法。同时,遵守 6.1~6.3 中具体条件。

6.1 无偏的意思是指在统计上显著性差异在 5% 显著性水平时,在本方法中由常规操作获得的值与真实值或参考值没有差异。

6.2 如果统计上有显著性差异,在实际上或者经济观点上可以当作小到几乎可以忽略时,假设需要的相关条件达成一致,认可方法 B 为日常采用的方法。

6.3 当统计上没有显著性差异,实际上或者经济观点上太大以至于不能忽略时,需要进行进一步的试验。

表 3 成对数据 t 检验数据表示例

试验名称: 矿石类型:(例如锰矿石) 试验日期:					
交货批序号	矿石名称	品质特征(例如%Mn)			
		x_B	x_A	$d_i = x_B - x_A$	d_i^2
1.					
2.					
·					
·					
·					
k					
和					

t 检验

$$\bar{d} = \frac{1}{k} \sum d_i \begin{cases} > 0 \\ < 0 \end{cases}$$

$$V_d = \frac{1}{\phi} \left(\sum d_i^2 - (\sum d_i)^2 / k \right) = \dots\dots\dots$$

$$t_0 = \frac{\bar{d}}{\sqrt{V_d/k}} = \dots\dots\dots$$

$$t(\phi, 0.05) = \dots\dots\dots$$

<

$$|t_0| = t(\phi, 0.05)$$

>

t 检验结论综述:.....

表 4 不成对数据 *t* 检验数据表示例

试验名称: 矿石类型:(例如锰矿石) 试验日期:							
交货批序号	矿石名称	品质特征(例如%Mn)					
		大样 B			大样 A		
		x_{B_i}	X_{B_i}	$X_{B_i}^2$	x_{A_i}	X_{A_i}	$X_{A_i}^2$
1.							
2.							
-							
-							
-							
<i>n</i>							
和		Σx_{B_i}	ΣX_{B_i}	$\Sigma X_{B_i}^2$	Σx_{A_i}	ΣX_{A_i}	$\Sigma X_{A_i}^2$

t 检验

$\bar{x}_B = \dots\dots\dots$ $\bar{x}_A = \dots\dots\dots$

$S_B = \dots\dots\dots$ $S_A = \dots\dots\dots$

$t = \dots\dots\dots$

$t(2\phi, 0.05) = \dots\dots\dots$

<

$|t_0| = t(2\phi, 0.05)$

>

t 检验结论综述.....

