|  |  |
| --- | --- |
| ICS | 73.040 |
| CCS | |  | | --- | |  |   D21 |

团体标准

P/CIQA -169—2024

铝土矿采制样不确定度评定方法

Evaluation method for uncertainty in sampling and preparation of bauxite

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

中国出入境检验检疫协会  发布

1. 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》的规定起草。

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。

本文件修改采用北欧创新中心TR604。 本文件由中国出入境检验检疫协会综合质量服务标准化技术委员会（CIQA/TC12）提出并归口。

本文件起草单位：XXX。

本文件参与单位：XXX、XXX、XXX、XXX等。

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX、XXX。

本文件版权归中国出入境检验检疫协会所有。任何单位或个人未经许可，不得以营利为目的，印制、出版、翻译、转发或复制全文或部分文字。

本文件是首次发布。

铝土矿采制样不确定度评定方法

* 1. 范围

本文件规定了铝土矿采制样方法偏差符合要求时的采制样不确定度评定方法。

本文件适用于铝土矿采制样方法偏差符合要求时的采制样不确定度评定方法。

* 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构成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 27418 测量不确定度评定与表示

GB/T 27411 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示

GB/T 2007.1 散装矿产品取样、制样通则 手工取样方法

GB/T 2007.2 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法

GB/T 2007.3 散装矿产品取样、制样通则 评定品质波动试验方法

GB/T 2007.4 散装矿产品取样、制样通则 精密度校核试验方法

GB/T 2007.5 散装矿产品取样、制样通则 取样系统误差校核试验方法

GB/T 2009 散装矾土取样、制样方法

GB/T 25945 铝土矿 取样程序

GB/T 25949 铝土矿 样品制备

GB/T 25946 铝土矿 取样偏差的检验方法

GB/T 25943 铝土矿 检验取样精度的实验方法

GB/T 17989.2 控制图 第2部分：常规控制图

TR 604 采样不确定度-北欧创新中心制定的关于采样质量保证和不确定度估计的采样计划手册（Uncertainty from sampling–A NORDTEST handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty Estimation）

* 1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

不确定度 uncertainty

利用可获得的信息，表征赋予被测量量值分散性的非负参数。

标准不确定度 standard uncertainty

以标准偏差表示的不确定度。

扩展不确定度 expanded uncertainty

标准不确定度与一个大于1的数字因子的乘积。

包含因子 coverage factor

为求得扩展不确定度，对标准不确定度所乘的大于1的数。

包含区间 coverage interval

基于可获得的信息确定的包含被测量一组值的区间，被测量值以一定概率落在该区间内。

包含概率 coverage probability

在规定的包含区间内包含被测量的一组值的概率。

标准偏差 standard deviation

对同一被测量进行n次测量,表征测量结果分散性的量。

自由度 degrees of freedom

在方差的计算中，和的项数减去对和的限制数

批 lot

在同一时间交货的矿石量，用来进行质量特性检测。

份样 increment

相同取样装置、单个批次、单次操作抽取的物料量。

大样 gross sample

由一交货批的全部份样或全部副样或将其逐个经过破碎和缩分后组成的样品。

试样 test sample

按规定制样方法从每个份样、副样或大样所制备的供测定粒度、水分含量、化学成分或其他物理性质的样品。

* 1. 原理及采制样不确定度评定方法
     1. 原理

测量不确定度的来源有随机误差和系统偏差，在系统偏差满足要求的情况下，测量不确定度可用测量标准偏差表示。

根据公式（1）计算测量标准偏差：

()

根据公式（2）（3），计算采制样方差和采制样不确定度u：

()

()

式中：

——表示测量标准偏差；

——表示采制样标准偏差；

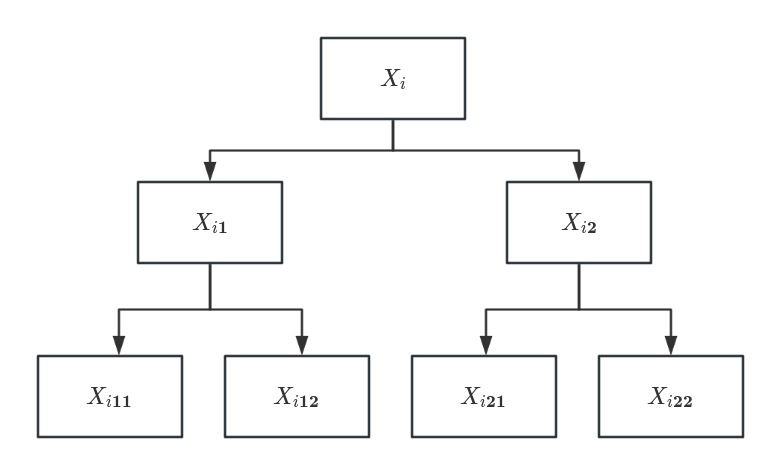
——表示实验室检测标准偏差。

* + 1. 采制样不确定度评定方法
       1. 确定偏差可接受程序

根据GB/T 25946或GB/T 2007.5对取样偏差进行检验，保证系统偏差可接受。

* + - 1. 采制样不确定度评定
         1. 采制样及分析程序

从8个或8个以上的交货批中，依据GB/T 2009、GB/T 2007.1或GB/T 25945进行采样，采取的份样数应符合标准规定的双倍量要求，并交替组成两个大样Xi1和Xi2。依据GB/T 2009、GB/T 2007.2或GB/T 25949将采取的大样制备为Xi1和Xi2 两个试样，并根据实验室检测方法检测三氧化二铝结果，得到四个测量值Xi11、Xi12、Xi21、Xi22。如图1所示：



1. 采制样及分析流程图
   * + - 1. 极差法评定采制样不确定度

该方法适用于样本量较小的场景，计算简便但受异常值影响较大。

根据公式（4）（5）（6）计算每个试样双试验检测结果的平均值（）、极差（）以及相对极差（）：

.................................................................... (4)

.................................................................. (5)

…............................................................... (6)

式中：

i——批次（i≥8）；

j——批的成对试样；

1、2——试样的双试验检测结果。

根据公式（7）（8）（9）计算每个批次的平均值（），极差（）和相对极差（）：

......................................................................... (7)

.................................................................... (8)

............................................................... (9)

根据公式（10）（11）计算检测阶段的极差平均值（）和检测标准差（）：

................................................................ (10)

..................................................................... (11)

根据公式（12） （13）计算检测阶段的相对极差平均值（）和检测相对标准偏差（）：

…............................................................. (12)

............................................................... (13)

式中：

——批次数。

根据公式（14）（15）计算总极差平均值（）以及相对总极差平均值（）：

...................................................................................... (14)

.................................................................. (15)

根据公式（16）（17）计算测量标准差（）以及相对测量标准差（）：

................................................................. (16)

.................................................. (17)

根据公式（18）（19）计算采制样标准偏差（）与采制样相对标准偏差（）：

....................................... (18)

.............................. (19)

注：由于检测的标准偏差是基于平行试样重复标准偏差计算，所以进行了除以2的计算。

根据公式（20）（21）（22）计算总平均值（）与采制样不确定度（）：

..................................................................... (20)

................................................. (21)

或

................................................. (22)

* + - * 1. 单因子方差法评定采制样不确定度

该法适用于样品数量较大的场景，计算量较大，但受异常值影响较小。

根据公式（23）计算单个检测结果（）与试样双试验检测结果平均值()之间的差值：

............................................ (23)

根据公式（24），计算批内差值平方和（）：

................................................ (24)

根据公式（25）（26），计算检测标准偏差（）：

............................................................ (25)

........................................................ (26)

式中：

——表示批内自由度（i代表分析的批次数；j代表每个批次抽取的样品数；k代表每个样品的测量分析结果数）。

根据公式（27）计算检测相对标准偏差()：

.................................................................... (27)

式中：

——表示所有试样的检测结果的平均值；

当j=2时，考虑到批次的平均值是根据两个试样的平均值计算得出，故批次平均值与相应批次试样平均值之间的差值是相等的，因此批次中差值平方根据公式（28）计算：

........................................................ (28)

根据公式（29）计算批间差值平方和()：

...................................................... (29)

根据公式（30）（31），计算采制样标准偏差()：

................................................ (30)

............................................................. (31)

式中：

——表示批间自由度（i代表分析的批次数；j代表每个批次抽取的样品数；k代表每个样品的测量分析结果数）。

根据公式（32）计算采制样相对标准偏差()：

.................................................. (32)

式中：

——表示所有样品的测量结果的平均值；

根据公式（33）（34）计算采制样不确定度()：

...................................................................... (33)

或

............................................................ (34)

* + - * 1. 采制样扩展不确定度

当包含概率为95%时，包含因子取2，根据公式(35)计算采制样扩展不确定度()：

........................................................................ (35)

式中：

U ——表示包含概率为95%时的采制样扩展不确定度。

1. 示例见附录A和附录B。
   1. 质量控制

通过构建极差控制图对检验过程进行质量控制：

* 1. 通过4.2.2.2或4.2.2.3中提到的方法计算相对测量标准偏差；
  2. 将基线设置为0；
  3. 中心线CL设置为；
  4. 警告限值WL设置为；
  5. 行动限值AL设置为；
  6. 每隔一段时间（空间）进行一次采样活动。根据GB/T 2009、GB/T2007.1或GB/T 25945进行采样，采取的份样数应符合标准规定的双倍量要求，并交替组成两个大样Xi1和Xi2。依据GB/T 2009、GB/T2007.2或GB/T 25949将大样制备为Xi1和Xi2 两个试样，依据实验室检测方法检测铝土矿中的三氧化二铝结果，并记为Xi11、Xi12、Xi21、Xi22（如图1所示）；
  7. 计算平行试样对应检测值之间的相对极差，其中为两个平行试样对应检测值的平均值。
  8. 对结果进行判断：如果高于警告限WL，则需要检查之前两个结果，若其中之一同样高于警告限WL，则先前估算的不确定度不再适用，需重新分析并改进采样步骤；如果高于行动限AL，则表明先前估算的不确定度不再适用，需重新分析并改进采样步骤。
  9. 采制样不确定度报告

采制样不确定度报告应包括下列信息：

1. 进行实验的人员;
2. 实验报告时间;
3. 实验周期;
4. 测量特性和引用的标准;
5. 实验交货批的细节;
6. 取样和制样的详情;
7. 采制样不确定度评定的过程和结果。

（资料性）

铝土矿采制样不确定度评定计算实例1

在经过GB/T 25946偏差检验受控的情况下，根据GB/T 2009对10个检验批次的铝土矿样品进行采样，采集的份样数为标准规定的2倍。根据GB/T 2009制备10对样品，每个样品采用YS/T 575.1对三氧化二铝独立检测2次，采用4.2.2.2方法,检测标准偏差计算如表A.1。

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Lot i |  |  |  |  |  |  |  |  |  | （%） |  | （%） |
| % | % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| 1 | 43.27 | 43.08 | 42.63 | 42.79 | 0.19 | 43.18 | 0.44 | 0.16 | 42.71 | 0.37 | 0.47 | 1.08 |
| 2 | 42.88 | 42.65 | 43.01 | 43.13 | 0.23 | 42.77 | 0.54 | 0.12 | 43.07 | 0.28 | 0.30 | 0.71 |
| 3 | 42.75 | 42.45 | 42.73 | 43.16 | 0.30 | 42.60 | 0.70 | 0.43 | 42.95 | 1.00 | 0.35 | 0.81 |
| 4 | 42.58 | 42.97 | 43.11 | 43.30 | 0.39 | 42.78 | 0.91 | 0.19 | 43.21 | 0.44 | 0.43 | 1.00 |
| 5 | 42.51 | 42.63 | 42.76 | 43.02 | 0.12 | 42.57 | 0.28 | 0.26 | 42.89 | 0.61 | 0.32 | 0.75 |
| 6 | 42.91 | 42.91 | 42.57 | 42.62 | 0.00 | 42.91 | 0.00 | 0.05 | 42.60 | 0.12 | 0.31 | 0.74 |
| 7 | 42.90 | 42.96 | 42.85 | 43.00 | 0.06 | 42.93 | 0.14 | 0.15 | 42.93 | 0.35 | 0.00 | 0.01 |
| 8 | 43.42 | 43.64 | 42.71 | 42.96 | 0.22 | 43.53 | 0.51 | 0.25 | 42.84 | 0.58 | 0.69 | 1.61 |
| 9 | 43.00 | 43.20 | 42.40 | 42.67 | 0.20 | 43.10 | 0.46 | 0.27 | 42.54 | 0.63 | 0.56 | 1.32 |
| 10 | 43.32 | 43.04 | 42.93 | 42.90 | 0.28 | 43.18 | 0.65 | 0.03 | 42.92 | 0.07 | 0.26 | 0.62 |
| 合计 | / | / | / | / | 1.99 | / | 4.63 | 1.91 | / | 4.66 | 3.69 | 8.64 |

表A.1: 10个检验批中三氧化二铝检测标准偏差计算

经计算：

以标准偏差表示采制样不确定度：

以相对标准偏差表示采制样不确定度：

包含概率为95%时，采制样扩展不确定度为：

或

（资料性）

铝土矿采制样不确定度评定计算实例2

在经过GB/T 25946偏差检验受控的情况下，根据GB/T 2009对10个检验批次的铝土矿样品进行采样，采集的份样数为标准规定的2倍。根据GB/T 2009制备10对样品，每个样品采用YS/T 575.1对三氧化二铝独立检测2次，采用4.2.2.3方法,检测标准偏差计算如表B.1。

表B.1 10个检验批中三氧化二铝检测标准偏差计算

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Lot i |  |  |  |  |  |  |  |  |
| % | % | % | % | % | % |
| 1 | 43.27 | 43.08 | 42.63 | 42.79 | 43.18 | 42.71 | 0.0162 | 0.0128 |
| 2 | 42.88 | 42.65 | 43.01 | 43.13 | 42.77 | 43.07 | 0.0242 | 0.0072 |
| 3 | 42.75 | 42.45 | 42.73 | 43.16 | 42.6 | 42.95 | 0.0450 | 0.0968 |
| 4 | 42.58 | 42.97 | 43.11 | 43.30 | 42.78 | 43.21 | 0.0800 | 0.0200 |
| 5 | 42.51 | 42.63 | 42.76 | 43.02 | 42.57 | 42.89 | 0.0072 | 0.0338 |
| 6 | 42.91 | 42.91 | 42.57 | 42.62 | 42.91 | 42.6 | 0.0000 | 0.0018 |
| 7 | 42.90 | 42.96 | 42.85 | 43.00 | 42.93 | 42.93 | 0.0018 | 0.0128 |
| 8 | 43.42 | 43.64 | 42.71 | 42.96 | 43.53 | 42.84 | 0.0242 | 0.0338 |
| 9 | 43.00 | 43.20 | 42.40 | 42.67 | 43.1 | 42.54 | 0.0200 | 0.0392 |
| 10 | 43.32 | 43.04 | 42.93 | 42.90 | 43.18 | 42.92 | 0.0392 | 0.0002 |

经计算：

采制样标准偏差，计算过程见表B.2。

表B.2 10个检验批中三氧化二铝采制样标准偏差计算

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Lot i |  |  |  |  |  |  |  |  |
| % | % | % | % | % | % | % |
| 1 | 43.27 | 43.08 | 42.63 | 42.79 | 43.18 | 42.71 | 42.95 | 0.0529 |
| 2 | 42.88 | 42.65 | 43.01 | 43.13 | 42.77 | 43.07 | 42.92 | 0.0225 |
| 3 | 42.75 | 42.45 | 42.73 | 43.16 | 42.6 | 42.95 | 42.78 | 0.0324 |
| 4 | 42.58 | 42.97 | 43.11 | 43.30 | 42.78 | 43.21 | 43.00 | 0.0484 |
| 5 | 42.51 | 42.63 | 42.76 | 43.02 | 42.57 | 42.89 | 42.73 | 0.0256 |
| 6 | 42.91 | 42.91 | 42.57 | 42.62 | 42.91 | 42.6 | 42.76 | 0.0225 |
| 7 | 42.90 | 42.96 | 42.85 | 43.00 | 42.93 | 42.93 | 42.93 | 0.0000 |
| 8 | 43.42 | 43.64 | 42.71 | 42.96 | 43.53 | 42.84 | 43.19 | 0.1156 |
| 9 | 43.00 | 43.20 | 42.40 | 42.67 | 43.1 | 42.54 | 42.82 | 0.0784 |
| 10 | 43.32 | 43.04 | 42.93 | 42.90 | 43.18 | 42.92 | 43.05 | 0.0169 |

经计算：

包含概率为95%时，采制样扩展不确定度为：

或

(资料性)

铝土矿采制样不确定度持续质量控制计算实例

据GB/T 2009对8个检验批次的铝土矿样品进行采样，采集的份样数为标准规定的2倍。根据GB/T 2009制备8对样品，每个样品采用YS/T 575.1对三氧化二铝独立检测2次，平行试样对应检测值之间的相对极差计算如表C.1。

表C.1 质量控制：平行试样对应检测值之间的相对极差

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Lot i | k |  |  |  |  |  |
| % | % |
| 1 | 1 | 43.29 | 42.59 | 0.70 | 42.94 | 1.63 |
| 2 | 1 | 42.94 | 43.19 | 0.25 | 43.07 | 0.58 |
| 3 | 1 | 42.81 | 42.69 | 0.12 | 42.75 | 0.28 |
| 4 | 1 | 42.66 | 43.56 | 0.90 | 43.11 | 2.09 |
| 5 | 1 | 42.51 | 42.89 | 0.38 | 42.70 | 0.89 |
| 6 | 1 | 42.86 | 42.66 | 0.20 | 42.76 | 0.47 |
| 7 | 1 | 42.87 | 42.46 | 0.41 | 42.67 | 0.96 |
| 8 | 1 | 43.51 | 42.83 | 0.68 | 43.17 | 1.58 |
| 1 | 2 | 43.11 | 42.74 | 0.37 | 42.93 | 0.86 |
| 2 | 2 | 42.72 | 43.18 | 0.46 | 42.95 | 1.07 |
| 3 | 2 | 42.51 | 43.29 | 0.78 | 42.90 | 1.82 |
| 4 | 2 | 43.01 | 43.31 | 0.30 | 43.16 | 0.70 |
| 5 | 2 | 42.63 | 43.15 | 0.52 | 42.89 | 1.21 |
| 6 | 2 | 42.87 | 42.73 | 0.14 | 42.80 | 0.33 |
| 7 | 2 | 42.99 | 43.09 | 0.10 | 43.04 | 0.23 |
| 8 | 2 | 43.78 | 43.01 | 0.77 | 43.40 | 1.77 |

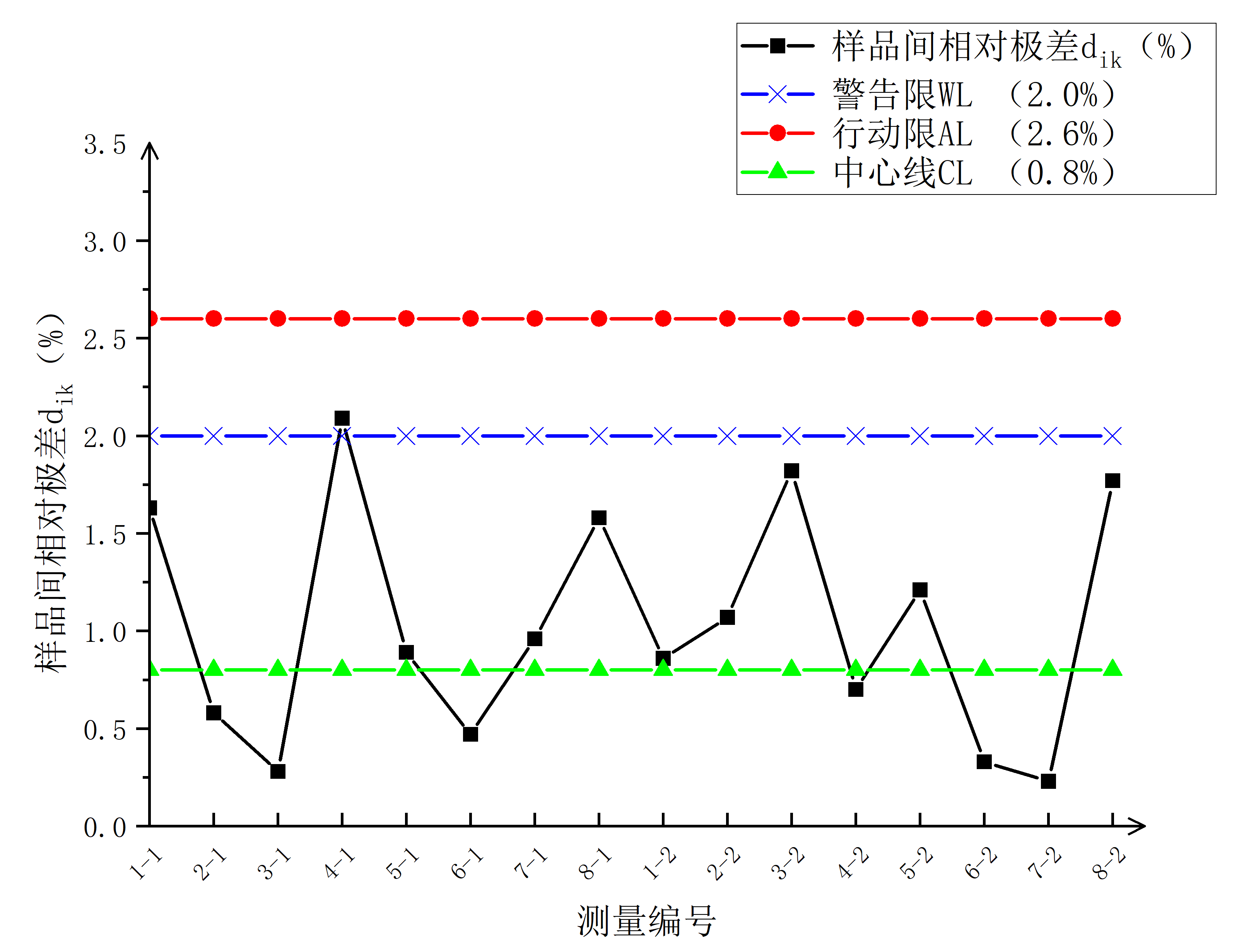
根据附录B计算出的相对测量标准偏差构建极差控制图。

警告限WL：

行动限AL：

中心线CL：

极差控制图如图C.1所示。



图C.1：极差控制图

极差控制图显示，平行试样对应检测值之间的相对极差仅有一次超过警告限WL，且在此之前的两次测量结果均小于警告限，因此认为验证步骤得出的测量不确定度仍处于可控范围之内。

