



中华人民共和国国家标准

GB/T 24143—2009/ISO 19004:2004

橡胶与橡胶制品 试验方法灵敏度的确定

Rubber and rubber products—
Determination of the sensitivity of test methods

(ISO 19004:2004, IDT)

2009-06-15 发布

2010-02-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 测量过程	2
5 灵敏度概念的深入说明	2
6 确定试验灵敏度的步骤	6
7 试验灵敏度报告	8
附录 A (资料性附录) 线性回归分析的背景信息和试验方法灵敏度的精密度	10
附录 B (资料性附录) 确定相对试验灵敏度的两个例子	12
附录 C (资料性附录) 标尺转换的背景信息与一种简单分析试验方法绝对灵敏度的导出	22
参考文献	25

前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 19004:2004《橡胶与橡胶制品 试验方法灵敏度的确定》(英文版)。为便于使用,本标准做了下列编辑性修改:

- “本国际标准”一词改为“本标准”;
- 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- 删除了国际标准前言;
- 删除了 A.1.3 中“ $T_{\max}/T_{\min}$ ”的表达,该符号在上下文都没有专门定义;
- 附录 B 中各表格出现的缩略符号 Avg、Var、S dev、Std 和 Coeff. Var(CV)分别用中文“平均值”、“方差”、“标准差”、“标准”和“变异系数”代替。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本标准起草单位:广东省计量科学研究院。

本标准主要起草人:汤昌社、陈明华。

引言

通过试验可确定材料、工艺及成品的技术参数,便于作出决策。随着橡胶及橡胶制品物理和化学性质的试验方法数量的不断增长,需要以定量的途径来选择高质量或有技术优势的试验方法(甚至是最高质量的方法),此标准所规定的程序可用来实现此目的。

过去常用精密度指标评价试验方法的优劣,精密度常表示为特定试验区域内测量标准差的若干倍。虽然精密度是试验灵敏度表达中不可缺少的量,但由于没有考虑试验方法对被确定属性(或要素)的鉴别力(敏感度),这一概念又不能完整地描述试验灵敏度(只包含所需信息的一半)。

由于两试验方法测量标准差的比值或方差的比值均不能反映鉴别力,用任何基于以上两种比值的方法来定量确定两试验方法的相对灵敏度都是无效的。当两试验方法的测量结果呈直接正比或反比关系,用变异系数(已对均值进行归一化)的比值才有可能有效确定相对灵敏度。若两试验方法呈非线性关系,又或者线性关系的截距不为0,变异系数的比值与本标准定义的试验灵敏度也并不等同(可参考附录B.1.4)。

本标准进一步规范了为定义并确定试验灵敏度所需的术语和概念,充足的背景信息体现了本标准具备坚实的数学和概念上的基础,使其在物理和化学试验领域具备广阔的应用前景。本标准重点参考了文献[1]和[2]的相关方法与技术。

本标准首先给出通用术语的定义并对测量过程作简要的回顾,然后给出试验灵敏度的基本概念。定义了两类试验灵敏度(绝对和相对),根据被测属性的范围,又可分为以下两级灵敏度:

- a) 限定被测属性范围的灵敏度(1级);
- b) 扩展范围的灵敏度(2级)。

对于扩展范围灵敏度,无论是绝对还是相对,又存在以下两型试验灵敏度:

- 1) 在被测量值范围内保持一致或相等的灵敏度(1型);
- 2) 非一致的灵敏度,即在所选范围内,灵敏度大小依赖于被测属性值的大小(2型)。

附录A是本标准的重要部分,它推荐使用线性回归分析法来确定试验灵敏度,并介绍如何确定试验灵敏度的精密度。

附录B也是重要的附件,它给出了两个计算相对试验灵敏度的例子:

- a) 限定范围或抽样检查试验灵敏度;
- b) 扩展范围非一致试验灵敏度。

附录C给出了标尺变换的背景信息,通常用于扩展范围试验灵敏度的确定。也给出了一个简单分析化学试验方法的绝对灵敏度的导出过程。

橡胶与橡胶制品 试验方法灵敏度的确定

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准介绍如何确定橡胶与橡胶制品典型的物理和化学性质试验方法的灵敏度,也适用于炭黑填料性质的试验方法。

试验灵敏度定义为试验方法对待测基本属性的鉴别力与表示为标准差的测量误差的比值,常描述为“信噪比”。

本标准不讨论痕量分析中阈值(最小值)检测限的灵敏度。

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 6379(所有部分) 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)[ISO 5725(所有部分), IDT]

GB/T 14838 橡胶与橡胶制品 试验方法标准精密度的确定 (GB/T 14838—2009, ISO/TR 9272:2005, IDT)

3 术语和定义

GB/T 6379 确立的以及下列术语和定义适用于本标准。

注:许多没有在其他标准出现的特殊术语或定义对本标准而言是必需的,本章依据从简单到复杂的系统顺序相继对其进行说明。简单的术语可用于定义更为复杂的术语,这使得相关定义更简洁明了。考虑到上下文衔接以及便于理解,本标准必需的一些关键概念则在其他相关条款中被引入并定义。

3.1

基本属性 fundamental property (FP)

用试验方法进行确定或评定的固有属性(或要素)。

3.2

被测属性 measured property (MP)

利用测量仪器确定的属性。

注:它和基本属性关系为: $MP=f \times FP$ (可通过试验确定)。

3.3

参考物质 reference material (RM)

在被测属性的测量中,被选来作为两个或多个试验方法的共用标准或基准的材料(或其他物质)。

注:每个试验方法的期望值,也就是指定的参考值,可能是已知的(从其他来源获取),也可能是未知的。

3.4

校准物质 calibration material (CM)

被选来作为标准或基准参考物质的材料(或其他物质),对某一试验方法具有完整备案的基本属性

(FP)参考值。

注1: 校准物质(或连同其他具有已备案FP参考值的类似材料)可用来校准特定试验方法或用来确定试验灵敏度。

注2: 具备完整备案的FP参考值意味着同样可信的MP值可从关系式 $MP=f \times FP$ 获得。然而除非 $f=1$, 对任何校准物质而言MP值与FP值都不相等。

3.5

试验区域 test domain

进行试验的操作条件。

注: 它包括对试样或试片的制备、所用仪器(校准、调整、设置)、所选试验人员及周围环境的描述。

3.6

局部试验 local testing

其试验领域由某一场所或者实验室构成,常进行质量控制和内部研发或者评估程序等工作。

3.7

全局试验 global testing

其试验区域包含两个或多个国内或国际的场所和实验室,常进行产商-用户试验,产品验收和实验室间试验方案等工作。

3.8

试验灵敏度 test sensitivity

反映试验方法某方面技术优势的导出量,通常表示为以下两量的比值:(1)基本属性FP单位改变量所引起的被测属性MP改变量(也就是“信号”);(2)被测属性MP测量中的标准差(也就是“噪声”)。

注1: 严格地讲这是绝对灵敏度的定义(见6.2)。FP的变化可以是两次实际测量间的差异或两个选定基本属性值的差。被测属性MP与基本属性FP的关系可用公式 $MP=f \times FP$ 来表示。

注2: 尽管引言中已给出概念上简化了的试验灵敏度的定义,这一更详细的量化定义也仍显扼要,但这对于初步的讨论是有用的。

4 测量过程

4.1 测量过程包括以下三部分:

- a) 需确定的化学或物理属性;
- b) 一个(化学或物理的)测量体系;
- c) 产生被测量值的步骤或技术;

待测基本属性FP具有两相关内容:

可取特定范围数值的被测量MP;

FP与MP的通用关系式 $MP=f \times FP$ 。

所用步骤或技术在材料或系统的属性值范围内应是适用的。

4.2 基本属性应是一种被定义的性质,如某组分在材料所占百分比,又或者是由测量过程本身单独定义的性质。后者的被测属性与基本属性是相同的,即 $MP=FP$ 或 $f=1$ 。

关系式 $MP=f \times FP$ 应是单调的,也即每一MP值应有唯一的FP值与之对应。这对许多试验方法或测量操作都是常见的情形,例如橡胶模量的确定。这一关系式对特定的测量过程或试验方法应是专用的,而且,如果用不同测量过程或试验方法来确定该基本属性,其关系式通常是不同的。

5 灵敏度概念的深入说明

5.1 试验区域

应建立任何潜在的试验灵敏度确定程序的范围。

若是局部试验,应在一间实验室或一处场所进行测量。

对全局试验,应进行实验室间试验方案(ITP),每一参与实验室均应两次或多次重复确定试验灵敏度,最终汇总各实验室结果获取实验室间平均试验灵敏度。在全局试验的 ITP 过程中,每一次试验灵敏度的确定都定义为计算试验灵敏度估计值所必需的一整套操作。

关于所得试验灵敏度值的精密度评定,可参见附录 A 和 GB/T 14838。

5.2 绝对试验灵敏度(1类)

5.2.1 1类是绝对试验灵敏度 ATS,“绝对”一词表明被测属性与基本属性具有某种关系,根据该关系可由 MP 值直接得出 FP 值。确定这一种灵敏度需用两项或多项校准物质(CM),分别具有不同的已备案 FP 值。

5.2.2 绝对试验灵敏度与以下两种属性有关,见图 1:

- 基本属性(标准或者要素)FP,其值由所使用校准物质确定;
- 被测属性 MP,可对校准物质进行试验获得 MP。

基本属性与被测属性的关系可能是非线形的。对一特定试验过程,FP₁ 对应 MP₁,FP₂ 对应 MP₂。如图 1 选定关系曲线的一段用 A 和 B 两点表示,其斜率 K 可近似由公式 $K = \Delta(MP) / \Delta(FP)$ 得到。如果 AB 范围内 MP 的标准差 σ_{MP} 为常数,绝对试验灵敏度 ψ_A 定义见式(1):

$$\psi_A = \frac{|K|}{\sigma_{MP}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

上式表明在选定的感兴趣区域内斜率绝对值 |K| 的增大可令试验灵敏度增大,被测属性的测量越精密,灵敏度也会增大。只要为每一种试验方法都建立一个关系式 $MP = f \times FP$,就可用 ψ_A 作为技术优势标准来选择合适的试验方法以测量基本属性 FP。

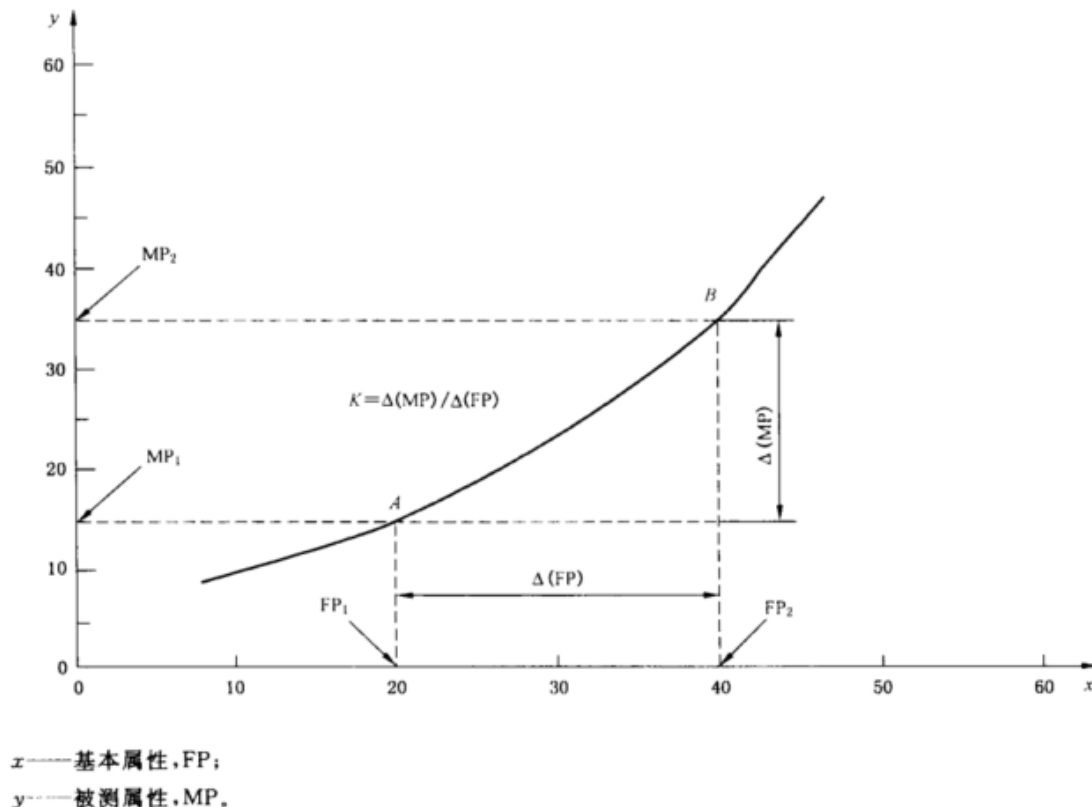


图 1 被测属性和基本属性的关系

5.2.3 在 MP 或 FP 值的较大范围内绝对试验灵敏度不一定为常数,只有在特定范围内 MP 与 FP 呈直接(非转换)线性关系且标准差 σ_{MP} 为常量试验灵敏度才为常数。假定 FP 与 MP 呈单调关系,绝对试验灵敏度 ψ_A 可用以下两方法确定:

- a) 利用两项或多项具有不同已知基本属性值的校准物质;

- b) 利用 MP 和 FP 之间的理论关系式。
- 5.2.4 对于普遍情形,可用更正式的数学微分形式表示绝对试验灵敏度,此时不牵涉用 $\Delta(\text{MP})$ 和 $\Delta(\text{FP})$ 表示的斜率近似值。当使用微分时, $K=|d(\text{MP})/d(\text{FP})|$, K 是曲线上某一点切线的斜率。
- 附录 C 根据以上更正式的理论基础扼要给出一简单的分析试验方法绝对灵敏度的导出过程。
- 5.2.5 绝对灵敏度的确定要求 MP 与 FP 之间存在明确的关系,可通过以下任一方法获知该关系:
- a) 利用具有不同 FP 值的多项校准物质进行经验性确定,每一 FP 值均有被认可的独立机构出具的证书证明。MP 与 FP 之间的关系用实验来确定,因而是经验性方法。
 - b) 对于特定条件下允许计算 FP 校准值的测量系统,可依据科学理论的原则,利用 MP 与 FP 之间的已知关系进行理论评估。本标准不讨论此种方法,仅局限于经验性方法。

5.3 相对试验灵敏度(2类)

5.3.1 相对试验灵敏度(也就是 2 类)反映两试验方法相比较的结果,采用两项或多项具有不同被测属性值的参考物质作为试验标准。这种灵敏度用于评价不能确定基本属性的物理试验方法。

对于典型的物理试验方法,用校准物质来确定 MP 和 FP 之间的关系通常是不可行,也不可能的。绝大部分物理试验方法的首要目的是以被测属性值为基础作简单的比较,这种情况下不可能确定绝对试验灵敏度。

5.3.2 如果不能确定绝对试验灵敏度,确定两个或多个试验方法的相对灵敏度却是可能的,且不需知道每一试验方法中 MP 与 FP 的关系。假定两试验方法的绝对灵敏度均已知,便可非常简单直接地证明以上论断。图 2 给出两试验方法的关系,被测属性 MP_1 和 MP_2 分别对应方法 1 和方法 2。

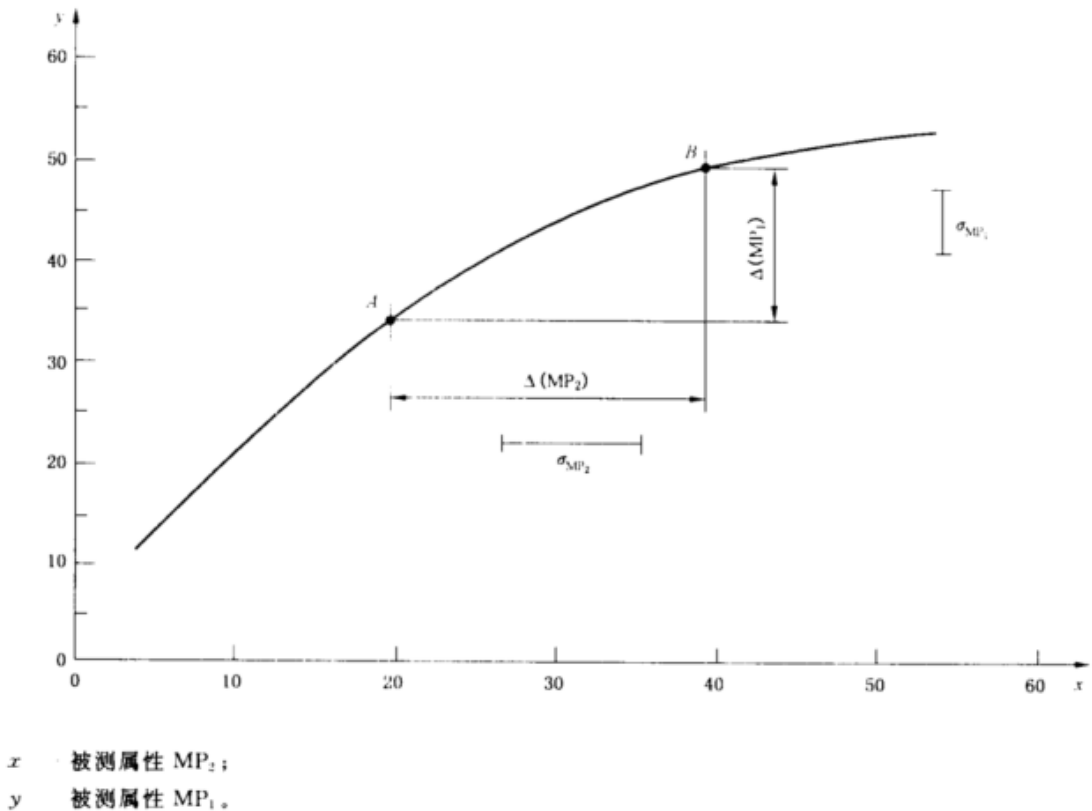


图 2 两被测属性的关系

$K_1, \sigma_{\text{MP}_1}, K_2$ 和 σ_{MP_2} 由以下 ψ_{A1} 和 ψ_{A2} 的表达式[式(2)、式(3)]给出:

$$\psi_{A1} = \frac{|K_1|}{\sigma_{\text{MP}_1}} \dots\dots\dots (2)$$

和

$$\psi_{A2} = \frac{|K_2|}{\sigma_{MP2}} \dots\dots\dots (3)$$

为了比较两方法, ψ_{A1} 和 ψ_{A2} 的比值可由式(2)和式(3)得出, 即式(4):

$$\frac{\psi_{A1}}{\psi_{A2}} = \frac{\frac{|K_1|}{\sigma_{MP1}}}{\frac{|K_2|}{\sigma_{MP2}}} = \frac{|K_0| \times \sigma_{MP2}}{\sigma_{MP1}} \dots\dots\dots (4)$$

使用 K_0 ($K_0 = K_1/K_2$) 的绝对值(不考虑符号)是为了得到正的比值。

5.3.3 图2给出 MP_1 和 MP_2 的关系, 用 $\Delta(MP_1)/\Delta(MP_2)$ 近似表示斜率, σ_{MP1} 和 σ_{MP2} 的值分别用垂直和水平的线段表示, K_0 可由式(5)得到:

$$K_0 = \left| \frac{K_1}{K_2} \right| = \frac{\frac{\Delta(MP_1)}{\Delta(FP)}}{\frac{\Delta(MP_2)}{\Delta(FP)}} = \frac{\Delta(MP_1)}{\Delta(MP_2)} \dots\dots\dots (5)$$

虽然基本属性值 FP 未知, 但它对 MP_1 与 MP_2 而言是相等的, 只须用 $\Delta(MP_1)/\Delta(MP_2)$ 的绝对值(不考虑符号)表示 K_0 。

因此 K_0 的确定不依赖于基本属性, 但应满足以下两条件:

- 知道 MP_1 与 MP_2 间满足的经验性关系;
- 用同一套参考物质对 MP_1 与 MP_2 进行测量, 每一参考物质具有不同的已知或未知 FP 值。

方法1与方法2相比较所得相对试验灵敏度 $\psi_{R(T_1/T_2)}$ 可表示为两方法试验灵敏度的比值, 如式(6):

$$\psi_{R(T_1/T_2)} = \frac{\frac{\Delta(MP_1)}{\Delta(MP_2)}}{\frac{\sigma_{MP1}}{\sigma_{MP2}}} = \frac{|K_0| \times \sigma_{MP2}}{\sigma_{MP1}} \dots\dots\dots (6)$$

除非为避免混淆, 可省掉附加项 (T_1/T_2), 此时 ψ_R 表示方法1(分子)与方法2(分母)的比较。

5.3.4 如果 ψ_R 大于1, 方法1就比方法2灵敏; 如果 ψ_R 小于1, 方法2就比方法1灵敏。

除非 MP_1 与 MP_2 呈线性关系且在试验范围内比值 ($\sigma_{MP1}/\sigma_{MP2}$) 是常量, 一般而言相对试验灵敏度只适用于特定中间范围的 MP_1 和 MP_2 值。可用比差值项 $\Delta(MP_1)$ 和 $\Delta(MP_2)$ 更正式的数学微分形式来表达相对试验灵敏度(参见附录C)。

5.4 试验灵敏度的级别和型别

5.4.1 对两类试验灵敏度中的任一类别, 都有两级灵敏度(1级和2级), 对2级又有两型试验灵敏度。

5.4.2 1级是限定范围或“抽样检查”试验灵敏度。

这是一类通过用两项或三项校准物质来确定基本属性值进而评估绝对试验灵敏度的程序, 或者是通过两项或三项参考物质对相对试验灵敏度进行的评估。本质上这是对选定被测属性范围内的抽查。

5.4.3 2级是扩展范围试验灵敏度, 能更全面评价 MP 与 FP 或 MP_1 与 MP_2 在实质部分或整个工作范围内的关系, 与常规的试验相对应。

确定2级绝对试验灵敏度需要若干项校准物质: 推荐是4~6项, 对每一项校准物质进行若干次 MP 的测量。

确定2级相对试验灵敏度也需要若干项参考物质: 推荐是4~6项, 对每一项参考物质进行若干次 MP 的测量

5.4.4 在较宽被测属性值范围内, 2级试验灵敏度不一定是常数, 因而又有两型灵敏度:

- a) 1型灵敏度在全试验范围内保持一致或说保持为常数, 这要求比值 $\sigma_{MP1}/\sigma_{MP2}$ 在此范围内为一常数。
- b) 2型灵敏度在试验范围内不一致, 其值依赖于被测属性 MP_1 或 MP_2 。比值 $\sigma_{MP1}/\sigma_{MP2}$ 通常可表

示为被测属性(作为 x 变量) MP_1 或 MP_2 的线性函数。

6 确定试验灵敏度的步骤

6.1 初始决策

6.1.1 概述

确定试验灵敏度的第一步需要对一些预备事项进行决策,如 6.1.2~6.1.5 所列内容,在进行实际的测量前这些决策都是必需的。随后的步骤均依赖于 6.1.2~6.1.5 所作的决策,以局部试验程序为基础,这些步骤在本标准 6.2~6.5 中依次给出:

对绝对试验灵敏度,6.2 给出了抽样检查程序所需步骤,6.3 给出了扩展范围程序所需步骤。

对相对试验灵敏度,6.4 针对抽样检查程序,6.5 针对扩展范围程序。

注:尽管对实施 6.2~6.5 这 4 个程序的说明有些重复,但这种安排使得标准使用者可直接获取与待确定试验灵敏度相关的章条。关于综合评价计划的建议可参见附录 A 的 A.2。

6.1.2 待评价试验方法

选择待评价试验方法,大多数试验会有两个或多个方法。即使对绝对试验灵敏度,方法之间的比较也可能是最终的目的。确保每一试验方法的步骤都是明确定义且完好备案的。

6.1.3 试验区域

明确试验灵敏度程序的范围:只在一个实验室或场所进行的局部试验,或牵涉众多国内外实验室或场所的全局试验。

6.1.4 试验灵敏度的类别

选择试验灵敏度的类别:1 类是绝对试验灵敏度,2 类是相对试验灵敏度。

6.1.5 试验灵敏度的级别

选择待确定灵敏度的级别:1 级是限定范围或抽样检查的试验灵敏度,2 级是扩展范围试验灵敏度。

对属于 2 级的绝对或相对试验灵敏度,其值在所研究范围内不一定一致,因而有必要编辑一表格以记录 ψ_A 与基本属性的关系或 ψ_K 与被测属性的关系。

6.2 限定范围或抽样检查绝对试验灵敏度

6.2.1 概述

选择至少两项或更多校准物质(CM)。各 CM 被测属性(MP)值的差异应足够大以利于 K 的准确确定(见 5.2.2)。为确定灵敏度,应在足够准确度范围内获知每一 CM 的基本属性(FP)值,这意味着每一 CM 的 FP 证书值不确定度只有 MP 值不确定度的四分之一或更少。若 MP 与 FP 的关系呈曲线或定义不完善,至少需要 3 项 CM 以保证灵敏度确定的结果令人满意。

6.2.2 重复测量 MP 的次数

对每一 CM 进行足够次数的重复测量以建立 MP 均值的较佳估计值和测量过程的标准差。最少需重复 4 次,5 次或 6 次更好。对每一 CM 的每一组 MP 测量值计算其标准差。对所有 CM 计算平均或合并方差,其平方根定义为 σ_{MP} 。

6.2.3 建立 MP 和 FP 的关系

确定每一种试验方法的 K 值(见 5.2.2)。

6.2.4 绝对试验灵敏度的计算

利用 $|K|$ 与 σ_{MP} 值,通过 5.2.2 中的式(1)计算每种试验方法的绝对试验灵敏度 ψ_A 。如果需同时评价若干试验方法,应把各试验方法的 ψ_A 值列成表格便于查询使用。

6.3 扩展范围绝对试验灵敏度

6.3.1 概述

选择所用校准物质(CM)的数量。为更好地确定扩展范围试验灵敏度,至少需 4 项 CM,但 5 项或 6 项更好。所选 CM 应涵盖整个测量范围,各 CM 的 FP 值应大致呈等间隔。为确定灵敏度,应在足够

准确度范围内获知每一 CM 的基本属性值,这意味着每一 CM 的 FP 证书值不确定度只有 MP 值不确定度的四分之一或更少。

6.3.2 重复测量 MP 的次数

对每一 CM 进行足够次数的重复测量以建立 MP 均值的较佳估计值和测量过程的标准差。最少需重复 4 次,5 次或 6 次更好。对每一 CM 的每一组 MP 测量值,计算其方差与标准差。

6.3.3 MP 测量的标准差

确定每一 CM 的 MP 标准差和 MP 均值间是否存在某种关系(线性或其他)。如果某一种在统计学意义上显著的关系存在,那么在被检范围内 ψ_A 非一致,随 MP 或 FP 值变化。此时计算 ψ_A 应考虑这种变化:在被检范围内建立 σ_{MP} 与 MP 的回归方程 $\sigma_{MP} = a_0 + a_1(MP)$,系数 a_0 与 a_1 用回归分析的方法确定(假定该关系近似线性)。

如果 MP 标准差和 MP 均值间不存在显著性关系,可对所有 CM 计算平均或合并方差,其平方根定义为 σ_{MP} 。

6.3.4 建立 MP 和 FP 的关系

作 MP 和 FP 的关系图并检查其性质(线性或曲线),理想的结果是线性关系。对曲线关系,可对某一变量或两个变量同时进行标尺转换得到线性关系,适用的转换方法可参见附录 C。根据目视一旦得到满意的线性关系即可进行线性回归分析(参见附录 A)。计算拟合直线的常数 b_0 ,斜率(系数 b),相关系数 R (或 R^2)和标准差(或估计值的标准差) $\sigma_{y,x}$ 。确定每种试验方法 MP 与 FP 关系曲线的斜率 K 即回归系数 b (见 5.2.2)。

6.3.5 一致绝对试验灵敏度的计算

如果 σ_{MP} 在 MP 值范围内保持不变(常数),用 MP 测量的合并标准差作为 σ_{MP} ,计算结果为保持一致的试验灵敏度。

6.3.6 非一致(非独立)绝对试验灵敏度的计算

若 σ_{MP} 是 MP 的函数(对所有在用的 CM),5.2.2 中式(1)的分母会随 MP 变化,此时需把 σ_{MP} 表示成 6.3.3 中的形式: $a_0 + a_1(MP)$,式中 a_0 与 a_1 值用回归分析法确定。在此情形 ψ_A 为非一致(非独立)绝对试验灵敏度,作一报表给出全试验范围内若干选定 MP 值对应的 ψ_A 值。若同时评价若干试验方法可作一报表给出每一试验方法在某一 MP 参考值(如 MP 范围内的中值)对应的 ψ_A 值,这有利于在同一基础上对各个方法的试验灵敏度进行比较。

6.4 限定范围或抽样检查相对试验灵敏度

6.4.1 概述

选用两项(或多项)参考物质(RM),不必知道每一 RM 的 FP 证书值,掌握其近似值已足够。各 RM 被测属性(MP)值的差应足够大以保证斜率 K_0 的确定,如 5.3.3 式(5)所示。如果 MP 和 FP 的关系呈曲线或不能很好地确定,最少需要 3 项参考物质来准确地确定灵敏度。

6.4.2 重复测量 MP 的次数

各试验方法均对每一 RM 进行足够次数的重复测量以建立 MP 均值的较佳估计值和测量过程的标准差。最少需重复 4 次,5 次或 6 次更好,尤其是对限定范围灵敏度的评估。对每一试验方法计算每一组 MP 重复测量值的标准差和遍历所有 RM 的合并方差。试验方法 T_1 合并方差的平方根定义为 σ_{MP_1} ,同理试验方法 T_2 的定义为 σ_{MP_2} 。

6.4.3 建立 MP_1 和 MP_2 之间的关系

根据 5.3.3 中式(5)所给 $\Delta(MP)$ 值确定斜率 K_0 ,这只是针对使用两项 RM 的情形。若使用 3 项 RM,可假定 MP_1 与 MP_2 大致呈线性关系并用回归分析法确定其斜率。

6.4.4 相对试验灵敏度的计算

对每种试验方法用 $|K_0|$ 和比值 $\sigma_{MP_1}/\sigma_{MP_2}$ 根据 5.3.3 中式(6)计算 ψ_R 。若需评价多个试验方法可选

其中一个作为参考,即所有相对试验灵敏度计算的 T_2 (T_1/T_2 比的分子)。此时对 3 个试验方法将有 3 个 ψ_R 值:方法 1 相对方法 2 的 $\psi_{R(T_1/T_2)}$,方法 3 相对方法 2 的 $\psi_{R(T_3/T_2)}$ 及被定义为 1.00 的 $\psi_{R(T_2/T_1)}$ 。把 $\psi_{R(T_1/T_2)}$ 与 $\psi_{R(T_3/T_2)}$ 值分别与 1.00 比较可确定哪个试验方法最灵敏。

6.5 扩展范围相对试验灵敏度

6.5.1 概述

选择需使用参考物质(RM)的数量。为更好地确定扩展范围灵敏度,至少需 4 项 RM,5 项或 6 项更好。所选 RM 应涵盖全试验范围并且各 RM 的 MP 值应大致呈等间隔,因此应掌握各 RM 的 MP 或 FP 近似值。

6.5.2 重复测量 MP 的次数

对每一 RM 进行足够次数的重复测量以建立每一试验方法标准差的较佳估计值。最少需重复 4 次,5 次或 6 次更好。若需评价多于 2 个试验方法,选其中一个作为参考以利于比较所有试验方法的 ψ_R 。对每一试验方法,计算每一组 MP 重复测量值的方差和标准差。

6.5.3 MP 测量的标准差

对每一试验方法,确定其标准差(对每一 RM)与任一试验方法或同时与两试验方法所对应 MP 是否具有某种关系(线性或其他),把这作为前提参考信息。接下来计算每一 RM 的 $\sigma_{MP1}/\sigma_{MP2}$ 并确定该比值是否某一试验方法所对应 MP 的函数。如果某种在统计学意义上显著的关系存在,那么 ψ_R 在被检范围内不一致,其值随 MP 改变。建立回归方程 $\sigma_{MP1}/\sigma_{MP2} = a_0 + a_1(MP)$, a_0 和 a_1 由回归分析法确定(假定该关系近似线性)。

6.5.4 建立 MP_1 与 MP_2 的关系

下一步需寻找两 MP 间的关系。将对于所有 RM 具有较小合并方差的 MP 作为 x 变量,另一 MP 作为 y 变量,作关系图并检验其性质(线性或曲线)。理想的结果是一线性关系,若是曲线关系可对某一变量或两变量同时进行标尺转换得到线性关系。附录 C 给出适用的转换方法。

6.5.5 K_0 的估算

根据目视一旦得到满意的线性关系(原始的或转换过的)即可计算拟合直线的常数 b_0 ,斜率(系数 b),相关系数 R (或 R^2)和标准差(或估计值的标准差) $\sigma_{y,x}$ (参见附录 A)。5.3.3 中式(5)给出的斜率 K_0 与回归系数 b 相等。

6.5.6 一致相对试验灵敏度的计算

如果在 MP 值范围内 $\sigma_{MP1}/\sigma_{MP2}$ 保持不变(常数),由合并方差得出总平均 $\sigma_{MP1}/\sigma_{MP2}$ 并计算一致相对试验灵敏度 ψ_R 。

6.5.7 非一致(非独立)相对试验灵敏度的计算

若 $\sigma_{MP1}/\sigma_{MP2}$ 随任一被测属性而改变,此时需把 5.3.3 中式(6)的分母表示成 6.3.3 中的形式: $\sigma_{MP1}/\sigma_{MP2} = a_0 + a_1(MP)$,这里假定线形关系是较好的近似。 a_0 与 a_1 用回归分析法确定,MP 应是标尺转换后数值。此时 ψ_R 为非一致(非独立)试验灵敏度,作一表格列出全试验范围内若干选定 MP 值对应的 ψ_R 。若同时评价几个试验方法,作一表格列出每一试验方法在某一 MP 参考值(例如 MP 范围内的中值)对应的 ψ_R ,这有利于在同一基础上对所有方法的试验灵敏度进行比较。

7 试验灵敏度报告

由于灵敏度具有不同类别、级别和型别,应出具确定试验灵敏度结果的报告。报告需要包括:

- 本标准名称及编号;
- 被研究的试验方法;
- 所用 CM 或 RM,FP 证书值或近似 MP 值;
- 要确定的试验灵敏度的类别:绝对或相对;

- e) 要确定的试验灵敏度的级别:限定范围(抽样检查)或扩展范围(需给出相应范围);
- f) 所得灵敏度的型别:一致或非一致(非独立的);
- g) 所作的任何标尺转换;
- h) 包括一个或多个一致或非一致(非独立)试验灵敏度的表格;
- i) 试验灵敏度的标准差,如其已确定;
- j) 研究日期。

附录 A

(资料性附录)

线性回归分析的背景信息和试验方法灵敏度的精密度

A.1 线性回归分析

A.1.1 一旦找到 MP_1 和 FP 或 MP_1 和 MP_2 间明显的线性关系(若有需要可进行标尺转换)便可判断拟合直线的好坏。判断标准并不严格,但对多数情形一级近似已足够。作以下两量的比值:

- 作为 x 变量的 MP 的合并测量方差(包括所有的校准物质或参考物质);
- 回归估计值的方差(估计值标准差的平方)。

若以上两方差的比值等于或小于 4 便可认为该拟合直线是可接受的,采用该线性关系可合理估算斜率 K 或 K_0 。若该比值大于 4,则应寻找更合适的拟合关系式。

A.1.2 经典回归分析的一个假定条件是相对于 y 变量 x 值的误差为 0 或非常小。由于两被测属性的测量都存在误差,典型相对试验灵敏度的确定过程并不符合该条件。解决该矛盾的方法是选择对所有校准物质或参考物质具有最小合并方差的被测属性作为 x 变量,这使得在 MP 与 FP 或 MP_1 与 MP_2 的线性回归分析中所得斜率也即 b 参数的估计值误差最小。

A.1.3 大多数相对试验灵敏度的确定都需先选定某一被测属性作为比较的标准,也即参数 $\psi_{R(T_1/T_2)}$ 中的 T_2 ,当然也就是作为 x 变量的被测属性。若 T_2 的合并方差比 T_1 大,应令 $x = T_1 = MP_1$, $y = T_2 = MP_2$,再做回归分析得到斜率 b_{T_2/T_1} ,该系数的倒数作为 b_{T_1/T_2} 的最佳估计值。这种处理方式使得 x 变量对 b 参数估计值的不利影响降低。如果两被测属性中较大合并方差与较小合并方差的比小于 4,两种方式得出的 b 系数的差别不大。

A.2 试验灵敏度的精密度

A.2.1 试验灵敏度的确定需以试验所测参数为基础,因此灵敏度估计值的精密度取决于各参数的精密度。

对 ψ_A ,有 2 个参数决定其精密度: MP_1 与 FP 关系的斜率 K 以及标准差 σ_{MP} 。

对 ψ_R ,有 3 个参数决定其精密度: MP_1 与 MP_2 关系的斜率 K_0 以及标准差 σ_{MP_1} 、 σ_{MP_2} 。

利用随机误差传递方程有可能把所测参数不确定度与 ψ_A 和 ψ_R 的不确定度联系起来,然而本标准不讨论该方面内容,原因有 2 个:

- 该方面内容超出本标准范围;
- 不一定能得出 ψ_A 和 ψ_R 实际不确定度的真正估计值。

A.2.2 ψ_A 和 ψ_R 不确定度的来源体系包括分步操作的变化以及测量本身的变化。

任何 ψ_A 和 ψ_R 的不确定度依赖于:

- 所用的校准物质或参考物质;
- 这些物质的状况(不论 RM 或 CM);
- 试验操作人员;
- 实验室内的操作条件(这些条件会影响仪器校准的准确度)。

应充分考虑以上各因素,使 ψ_A 和 ψ_R 不确定度的评定更可靠。

A.3 试验灵敏度、不确定度或置信水平的确定

A.3.1 概述

推荐用以下步骤确定试验灵敏度、不确定度或置信水平。

A.3.2 局部试验灵敏度的确定

对局部的绝对或相对试验灵敏度,重复足够次数确定 ψ_A 或 ψ_R 以获得其标准差的较佳估计值。若能在一天内充分评估 ψ_A 或 ψ_R ,可在几天时间内重复 4 次确定灵敏度(包括一系列完整的操作)。这是获得试验灵敏度标准差所需的最少次数,6 或 6 次以上则更好。

用这些标准差估计值计算置信区间或对差值 $\psi_A - 1$ 或 $\psi_R - 1$ 进行统计学显著性检验(t -检验),可用更复杂的新复极差法(Duncan 新法)比较两个以上的 ψ_A 或 ψ_R 。

A.3.3 全局试验灵敏度的确定

全局试验灵敏度的确定应遵循实验室间精密度的程序和协议(见 ISO/TR 9272)。某一实验室应选出一个或更多熟练的工作人员负责组织全局试验方案。选出若干熟练掌握试验方法的实验室。为各种参考物质等份保留足够数量的样品并送样至各参与实验室。每一实验室应使用所提供参考物质在本标准基础上相隔一星期独立 2 次确定试验灵敏度(应完成所有步骤),所得数据能用 ISO/TR 9272 所介绍步骤进行分析。根据以上试验能得出 ψ_A 或 ψ_R 的全局平均值和实验室间不确定度或平均值的置信限。

附 录 B
(资料性附录)

确定相对试验灵敏度的两个例子

B.1 例 1:加工试验方法——限定范围(抽样检查)相对灵敏度的确定

B.1.1 此例子确定了 3 个不同加工试验方法的限定范围或抽样调查相对试验灵敏度。多于 2 个试验方法的使用利于阐明灵敏度多重比较的一般步骤。表 B.1 和表 B.2 给出了相关数据和计算。3 个用于产生加工数的加工方法分别用 P_1 、 P_2 、 P_3 表示,采用 2 项参考物质(RM_1 和 RM_2),每一方法对每一参考物质重复 4 次试验得到加工数字 R_1 至 R_4 。表 B.1 列出了每一方法对每一参考物质进行重复试验所得加工数字的平均值、方差和标准差;还列出了每一方法的合并(平均)方差,合并标准差以及用百分比表示的变异系数。

表 B.1 3 种加工试验方法限定范围相对灵敏度的确定——方法 P_1 、 P_2 、 P_3 对 RM_1 和 RM_2 的基本“加工数”

RM	加工试验方法 1						
	R_1	R_2	R_3	R_4	平均值	方差	标准差
RM_1	4.50	4.65	4.60	4.70	4.61	0.005 47	0.074
RM_2	3.10	3.00	2.90	3.10	3.03	0.006 87	0.083
				Δ	-1.59		
				平均值	3.82		
合并值						0.006 17	0.079
变异系数, % ($\sigma_1=0.079$)					2.06		
RM	加工试验方法 2						
	R_1	R_2	R_3	R_4	平均值	方差	标准差
RM_1	9.10	8.90	9.30	9.00	9.08	0.021 88	0.148
RM_2	12.10	12.30	11.90	12.10	12.10	0.020 00	0.141
				Δ	3.03		
				平均值	10.59		
合并值						0.020 94	0.145
变异系数, % ($\sigma_2=0.145$)					1.37		
RM	加工试验方法 3						
	R_1	R_2	R_3	R_4	平均值	方差	标准差
RM_1	10.10	10.30	9.90	9.80	10.03	0.036 88	0.193
RM_2	14.20	14.10	14.30	14.00	14.15	0.012 50	0.112
				Δ	4.13		
				平均值	12.09		
合并值						0.024 69	0.157
变异系数, % ($\sigma_3=0.157$)					1.30		
注: $\Delta=RM_2$ 平均加工数- RM_1 平均加工数; $\sigma_1=P_1$ 合并标准差, $\sigma_2=P_2$ 合并标准差, $\sigma_3=P_3$ 合并标准差。							

表 B.2 3 种工艺试验方法限定范围相对灵敏度的确定——计算所得参数与 P_1 、 P_2 、 P_3 的 ψ_R 值

试验方法	Δ	合并标准差	$K_{0(1,2)}$	$K_{0(3,2)}$	σ_1/σ_2	σ_3/σ_2	ψ_R
P_1	-1.59	0.079	-0.525		0.545		0.96
P_2	3.03	0.145					1.00
P_3	4.14	0.157		1.363		1.083	1.26
$K_{0(1,2)} = \Delta_1/\Delta_2$ $K_{0(3,2)} = \Delta_3/\Delta_2$ $\psi_{R(P_1/P_2)} = K_{0(1,2)} / (\sigma_1/\sigma_2) = (-1.59/3.03) / (0.079/0.145) = 0.96$ $\psi_{R(P_3/P_2)} = K_{0(3,2)} / (\sigma_3/\sigma_2) = (4.13/3.03) / (0.157/0.145) = 1.26$							

B.1.2 表 B.2 列出了各计算所得参数和相对试验灵敏度 ψ_R 值,给出了每一试验方法的 Δ 值: $\Delta = (\text{RM}_2 \text{ 平均加工数} - \text{RM}_1 \text{ 平均加工数})$,这与标准正文中的 ΔMP 值对应。列出了合并标准差,比值 Δ_1/Δ_2 与 $K_{0(1,2)}$ 相等(此处下方的 1 和 2 对应 P_1 和 P_2), Δ_3/Δ_2 与 $K_{0(3,2)}$ 相等(此处下方的 3 和 2 对应 P_3 和 P_2)。也给出了比值 σ_1/σ_2 和 σ_3/σ_2 ,此处 σ_1 、 σ_2 和 σ_3 分别为 P_1 、 P_2 和 P_3 的合并标准差。

B.1.3 用以上数值可计算 P_1 相对于 P_2 的试验灵敏度 $\psi_{R(P_1/P_2)}$ 和 P_3 相对于 P_2 的 $\psi_{R(P_3/P_2)}$ 。发现 $\psi_{R(P_1/P_2)} = 0.96$, $\psi_{R(P_3/P_2)} = 1.26$ 。为在同一比较标尺考察 3 个加工试验方法,参考方法 P_2 的试验灵敏度设为 1 即 $\psi_{R(P_2/P_2)} = 1$ 。表 B.2 最后一列给出 P_1 和 P_3 相对于 P_2 的比较值 ψ_R 。 P_1 、 P_2 的相对灵敏度 $\psi_{R(P_1/P_2)}$ 和 $\psi_{R(P_2/P_2)}$ 分别为 0.96 和 1.00,彼此很接近,只相差 4%。而 P_3 是最灵敏的方法, $\psi_{R(P_3/P_2)} = 1.26$,因此 P_3 比 P_2 灵敏度高 26%。

B.1.4 P_1 、 P_2 、 P_3 的变异系数(2.06, 1.37, 1.30)可用于确定 3 个工艺试验方法只基于精密度的技术优势指标,技术优势同变异系数成反比,即系数越高则技术优势越小。 P_1 、 P_2 、 P_3 的变异系数倒数分别为 0.49, 0.73 和 0.77。与 ψ_R 类似,当这 3 个变异系数倒数以同一标准(P_2)比较时可得一系列比值,即与 P_1/P_2 、 P_2/P_2 和 P_3/P_2 相对应的 0.67, 1.00 和 1.05。虽然这些精密度技术优势指标表明工艺试验方法 P_3 最好 P_1 最差(假定数值差异在统计学意义上显著),与用 ψ_R 值 0.96, 1.00 和 1.26 得出的结论定性相同,但定量上却有很大的不同。这表明对以上特定的试验方法,变异系数(标准差和方差)无法定量地反映试验灵敏度大小。

B.1.5 标准正文提到 ψ_R 估计值受采样和固有的试验误差影响。 P_1 和 P_2 的 ψ_R 值相差的 0.04 有可能落在试验误差期望值范围内,两工艺试验方法灵敏度的差异可能不具统计学显著性。另一方面 P_3 和 P_2 的差值 0.26 可能具有统计学显著性,为准确描述 ψ_R 值的统计学显著性,需在几天时间内重复足够次数按完整的程序确定 ψ_R ,获得若干 ψ_R 估计值(4 个或更多)以便根据通用的统计程序确定各个试验方法 ψ_R 均值的差异。

B.2 例 2:柔量和模量试验方法——扩展范围相对灵敏度的确定

B.2.1 此例确定了为评估橡胶诸如硫化程度等特性的两种不同物理属性试验方法的相对灵敏度。方法 1 确定柔量,即测量试样在固定或恒定力作用下的变形或应变。方法 2 确定模量,即测量在固定(恒定)的拉伸或应变下的应力。在一定测量范围内确定每一试验方法的 ψ_R 大小:高柔量对应低模量,反之亦然。表 B.3~表 B.5 给出灵敏度确定程序的相关数据。利用两种方法的应变应力特性对涵盖一定柔量和模量值范围,并用 A~F 标记的 6 项参考物质进行试验。每种方法对每项参考物质重复测量 4 次,用 $R_1 \sim R_4$ 表示。表 B.3 给出了重复测量值,平均值和标准差。

表 B.3 柔量与模量试验方法扩展范围相对灵敏度的确定——测量数据

RM	柔量						模量					
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	平均值	标准差	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	平均值	标准差
A	8.30	8.25	8.15	8.30	8.25	0.070 7	5.45	5.52	5.52	5.53	5.51	0.037 0
B	28.55	27.55	29.50	28.15	28.44	0.818 9	2.74	2.82	2.72	2.77	2.76	0.043 5
C	11.25	11.02	11.35	11.25	11.22	0.139 9	4.56	4.64	4.61	4.63	4.61	0.035 6
D	14.15	13.95	13.71	13.95	13.94	0.180 0	4.12	4.18	4.20	4.17	4.17	0.034 0
E	24.65	23.60	24.83	25.10	24.55	0.656 6	3.09	3.14	3.06	3.04	3.08	0.043 5
F	20.25	19.40	19.27	20.00	19.73	0.470 4	3.49	3.55	3.59	3.49	3.53	0.049 0
平均值 或合 并值	17.86	17.30	17.80	17.79	17.69		3.91	3.98	3.95	3.94	3.94	

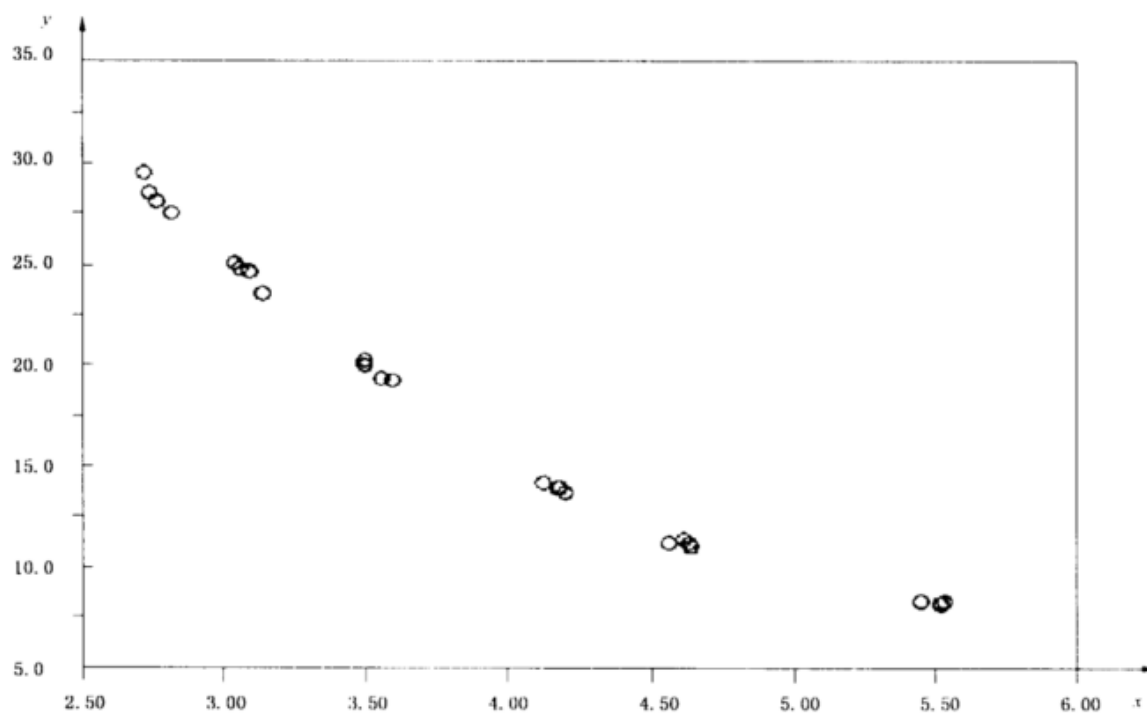
表 B.4 对数转换数据

RM	对数柔量							
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	平均值	方差	标准差	变异系 数/%
A	0.919	0.916	0.911	0.919	0.916	0.000 013 9	0.003 73	0.41
B	1.456	1.440	1.470	1.449	1.454	0.000 155 2	0.012 46	0.86
C	1.051	1.042	1.055	1.051	1.050	0.000 029 4	0.005 43	0.52
D	1.151	1.145	1.137	1.145	1.144	0.000 031 5	0.005 61	0.49
E	1.392	1.373	1.395	1.400	1.390	0.000 137 9	0.011 74	0.85
F	1.306	1.288	1.285	1.301	1.295	0.000 106 2	0.010 31	0.80
平均值或 合并值	1.212	1.201	1.209	1.211	1.208	0.000 079 1	0.008 21	0.65
RM	对数模量							
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	平均值	方差	标准差	变异系 数/%
A	0.736	0.742	0.742	0.743	0.741	0.000 008 6	0.002 93	0.39
B	0.438	0.450	0.435	0.442	0.441	0.000 046 5	0.006 82	1.54
C	0.659	0.667	0.664	0.666	0.664	0.000 011 3	0.003 36	0.51
D	0.615	0.621	0.623	0.620	0.620	0.000 012 6	0.003 56	0.57
E	0.490	0.497	0.486	0.483	0.489	0.000 036 8	0.006 07	1.24
F	0.543	0.550	0.555	0.543	0.548	0.000 036 2	0.006 02	1.10
平均值或 合并值	0.580	0.588	0.584	0.583	0.584	0.000 025 3	0.004 79	0.89

表 B.5 排序后对数转换数据

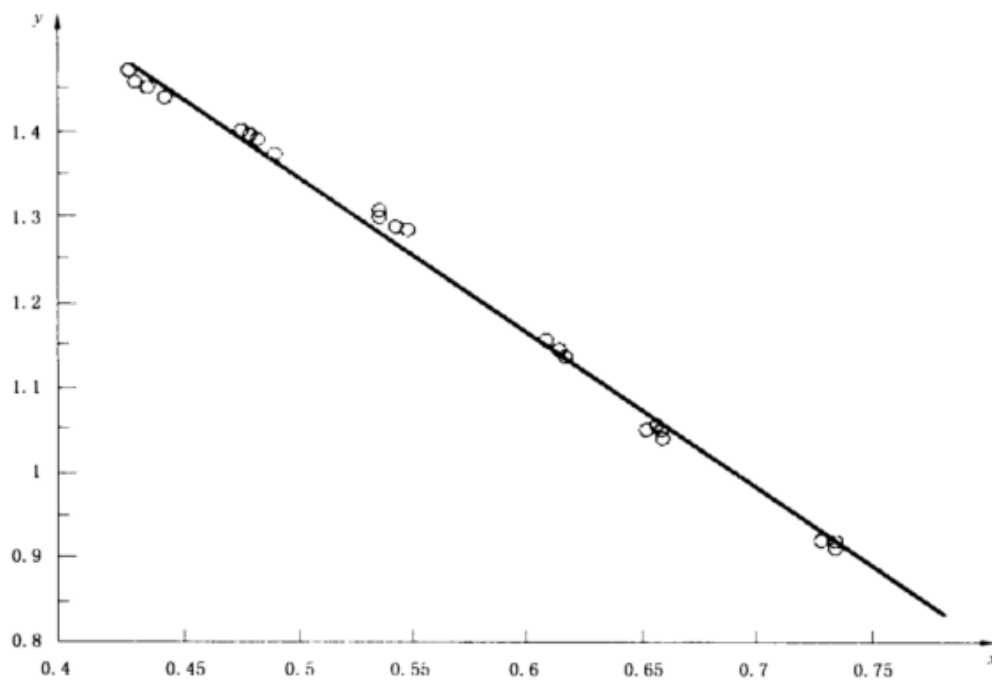
RM	对数柔量							
	R_1	R_2	R_3	R_4	平均值	方差	标准差	变异系数/%
A	0.919	0.916	0.911	0.919	0.916	0.000 013 9	0.003 73	0.41
C	1.051	1.042	1.055	1.051	1.050	0.000 029 4	0.005 43	0.52
D	1.151	1.145	1.137	1.145	1.144	0.000 031 5	0.005 61	0.49
F	1.306	1.288	1.285	1.301	1.295	0.000 106 2	0.010 31	0.80
E	1.392	1.373	1.395	1.400	1.390	0.000 137 9	0.011 74	0.85
B	1.456	1.440	1.470	1.449	1.454	0.000 155 2	0.012 46	0.86
平均值或合并值	1.212	1.201	1.209	1.211	1.208	0.000 079 1	0.008 21	0.65
RM	对数模量							
	R_1	R_2	R_3	R_4	平均值	方差	标准差	变异系数/%
B	0.438	0.450	0.435	0.442	0.441	0.000 046 5	0.006 82	1.54
E	0.490	0.497	0.486	0.483	0.489	0.000 036 8	0.006 07	1.24
F	0.543	0.550	0.555	0.543	0.548	0.000 036 2	0.006 02	1.10
D	0.615	0.621	0.623	0.620	0.620	0.000 012 6	0.003 56	0.57
C	0.659	0.667	0.664	0.666	0.664	0.000 011 3	0.003 36	0.51
A	0.736	0.742	0.742	0.743	0.741	0.000 008 6	0.002 93	0.39
平均值或合并值	0.580	0.588	0.584	0.583	0.584	0.000 025 3	0.004 79	0.89

B.2.2 图 B.1 表明模量和柔量间存在倒数曲线关系,每项参考物质所得 4 次重复测量值都已标明在图上。为得到线性关系以方便确定 ψ_R 需对模量和柔量数据进行标尺转换,表 B.4 给出对数转换后被测属性的平均值、方差、标准差和变异系数。图 B.2 表明对数柔量和对数模量具有相当好的线性关系。根据附录 C 内容,对柔量和模量原始数据进行转换不改变相对灵敏度大小。



x 模量;
 y 柔量。

图 B.1 柔量和模量关系



x 对数模量;
 y 对数柔量。

$R^2 = 0.995$

样本点=24

$y = 2.28 - 1.84x$

图 B.2 对数柔量和对数模量关系

B.2.3 表 B.5 是对表 B.4 进行排序后的结果(按参考物质对数柔量和对数模量平均值由低到高的顺序)。可看出方差、标准差和变异系数(来自每一 RM 的 4 次重复测量值)随柔量的增大而增大,相反的,随模量的增大而减小。从以上 B.2.2 有关对数转换的讨论也可看出方差与 RM 均值的这种依赖关系。以下有关测量范围内非一致 ψ_R 的内容将继续讨论这种关系。

B.2.4 为便于进行线性回归分析,用表 B.6 与表 B.7 给出每一参考物质 4 次重复测量的对数数据。由于两物理属性都具有试验误差,这里灵敏度的确定(与其他灵敏度的确定一样)并不满足“ x 变量 0 误差”的回归条件。附录 A 建议选择对所有在用 RM 具有较小合并方差的被测属性作为 x 变量以解决这一矛盾。

表 B.6 K_0 的计算

RM	对数模量	对数柔量	线形回归计算
A	0.736	0.919	计算 1: y =对数柔量; x =对数模量
	0.742	0.916	
	0.742	0.911	
	0.743	0.919	
B	0.438	1.456	回归分析结果: 常数: 2.28 y 估计值标准差: 0.013 3 R^2 : 0.995 样本数: 24 自由度: 22 x -系数 $b_{C/M}$: -1.844 系数标准差: 0.026
	0.450	1.440	
	0.435	1.470	
	0.442	1.449	
C	0.659	1.051	
	0.667	1.042	
	0.664	1.055	
	0.666	1.051	
D	0.615	1.151	计算 2: y =对数模量; x =对数柔量
	0.621	1.145	
	0.623	1.137	
	0.620	1.145	
E	0.490	1.392	回归分析结果: 常数: 1.236 y 估计值标准差: 0.007 2 R^2 : 0.995 样本数: 24 自由度: 22 x -系数 $b_{M/C}$: -0.540 系数标准差: 0.007 7
	0.497	1.373	
	0.486	1.395	
	0.483	1.400	
F	0.543	1.306	
	0.550	1.288	
	0.555	1.285	
	0.543	1.301	
合并方差	0.000 025 3	0.000 079 1	$b_{M/C}$ 的倒数($=1/-0.540$): -1.853; 因此 $K_0=1.84$ (绝对值) 见 B.2.6 的讨论
合并标准差	0.005 03	0.008 89	
方差比	3.13		

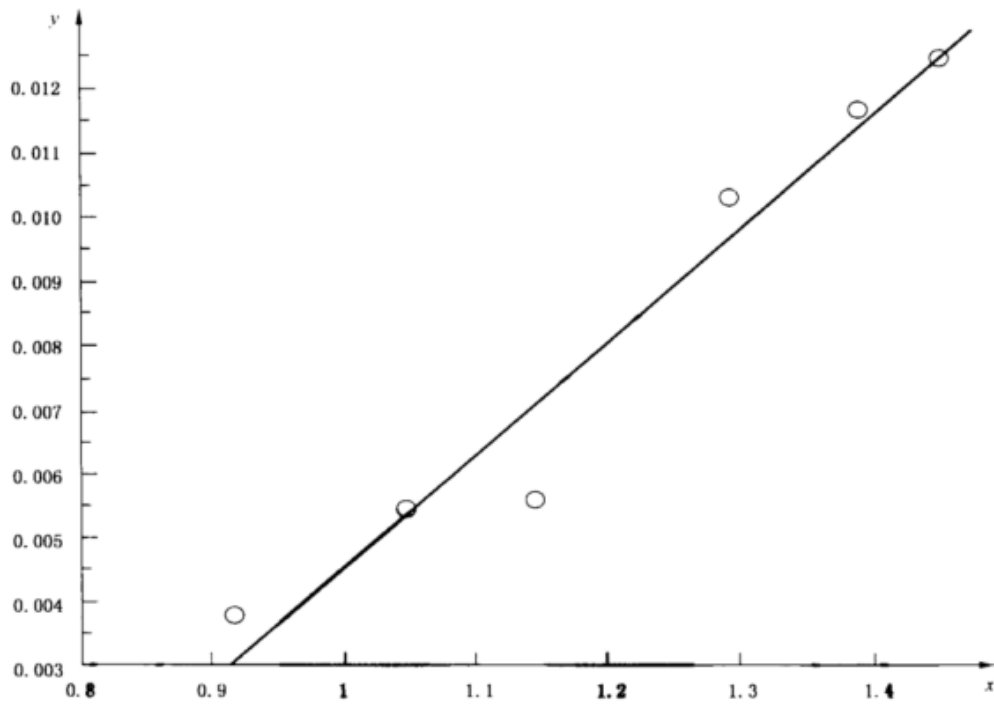
表 B.7 标准差比值 σ_1/σ_2 的计算

RM	对数柔量		对数模量		σ_1/σ_2	回归分析结果: $y=\sigma_1/\sigma_2; x=\text{对数模量}$ 常数: 2.76 y 估计值标准差: 0.098 0 R^2 : 0.854 样本数: 6 自由度: 4 x -系数: -1.89 系数标准差: 0.391
	平均值	标准差	平均值	标准差		
A	0.916	0.003 73	0.741	0.002 93	1.28	
B	1.454	0.012 46	0.441	0.006 82	1.83	
C	1.050	0.005 43	0.664	0.003 36	1.61	
D	1.144	0.005 61	0.620	0.003 56	1.58	
E	1.390	0.011 74	0.489	0.006 07	1.94	
F	1.295	0.010 31	0.548	0.006 02	1.71	
σ_1 对数柔量标准差; σ_2 对数模量标准差。			定义方程: $\sigma_1/\sigma_2 = 2.76 - 1.89 \times \text{对数模量}$			

B.2.5 表 B.4 表明对数柔量的合并方差为 0.000 079 1,对数模量合并方差为 0.000 025 3,即柔量方差是模量方差的 3.13 倍,因此模量应作为 x 变量。虽不严格要求,表 B.6 也给出了如附录 A 所讨论的双回归计算。这里有两组线性回归计算结果:第一组以对数柔量为 y ,对数模量为 x ;第二组以对数模量为 y ,对数柔量为 x 。表 B.6 给出第一组的 x 回归系数(即斜率)用 $b_{C/M}$ 表示,第二组的用 $b_{M/C}$ 表示,这里 C=compliance(柔量),M=modulus(模量)。

B.2.6 $b_{C/M}$ 值为 -1.844, $b_{M/C}$ 值为 -0.540。两个 b 系数应互为倒数,则 $b_{M/C}$ 的倒数为 $b_{C/M}$ 的第二个估计值,即 $1/0.540 = -1.853$ 。 -1.844 与 -1.853 的差异反映了模量作为 x 变量与柔量作为 x 变量各自的方差对斜率估计值的影响。两方差的比值并不比 1 大很多,所以两估计值也相当接近。 b 系数更好的估计值为被采用的 -1.84(修约值)。斜率(b 系数)与标准正文出现的 $d(MP_1)/d(MP_2)$ (或 $\Delta MP_1/\Delta MP_2$) 相等,因而也同 K_0 相等。

B.2.7 表 B.7 计算先前标准讨论过的比值 $\sigma_{MP_1}/\sigma_{MP_2}$ 。该比值在表中用 σ_1/σ_2 表示,其中 σ_1 表示对数柔量的标准差, σ_2 表示对数模量的标准差。表 B.7 还给出每一参考物质对数柔量和对数模量的平均值和标准差, σ_1 和 σ_2 比值。图 B.3 表示对数柔量标准差与对数柔量的关系,图 B.4 表示对数模量标准差与对数模量的关系。与所期望一致,两图的斜率相反。图 B.5 与图 B.6 表明比值 σ_1/σ_2 也分别是对数柔量和对数模量的线性函数,两函数仍具有相反的斜率。表 B.7 右边部分给出 σ_1/σ_2 与对数模量的线性回归分析结果。 x 系数斜率为 -1.89,常数为 2.76。



x —— 对数柔量；

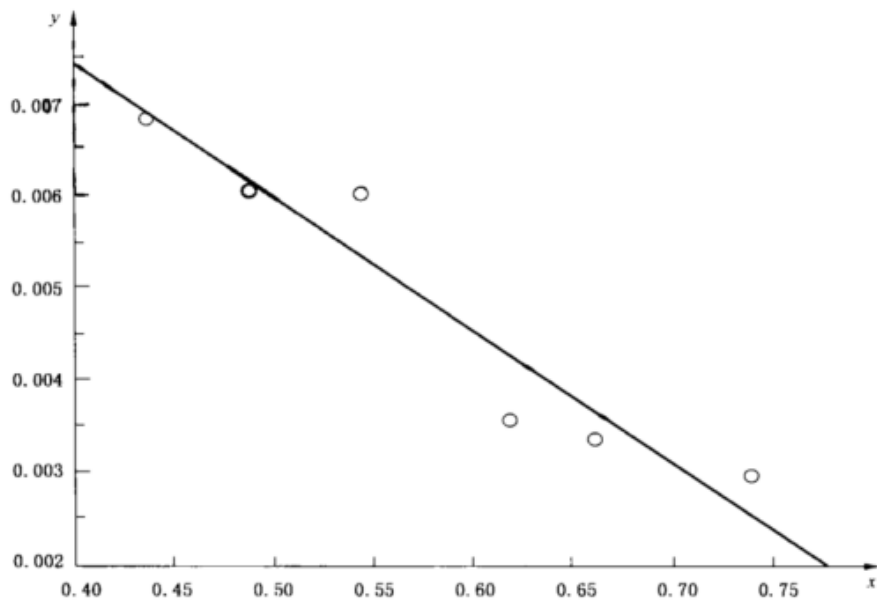
y —— 对数柔量标准差。

$R^2=0.956$

样本点=6

$$y = -0.013 + 0.176x$$

图 B.3 对数柔量标准差和对数柔量关系



x —— 对数模量；

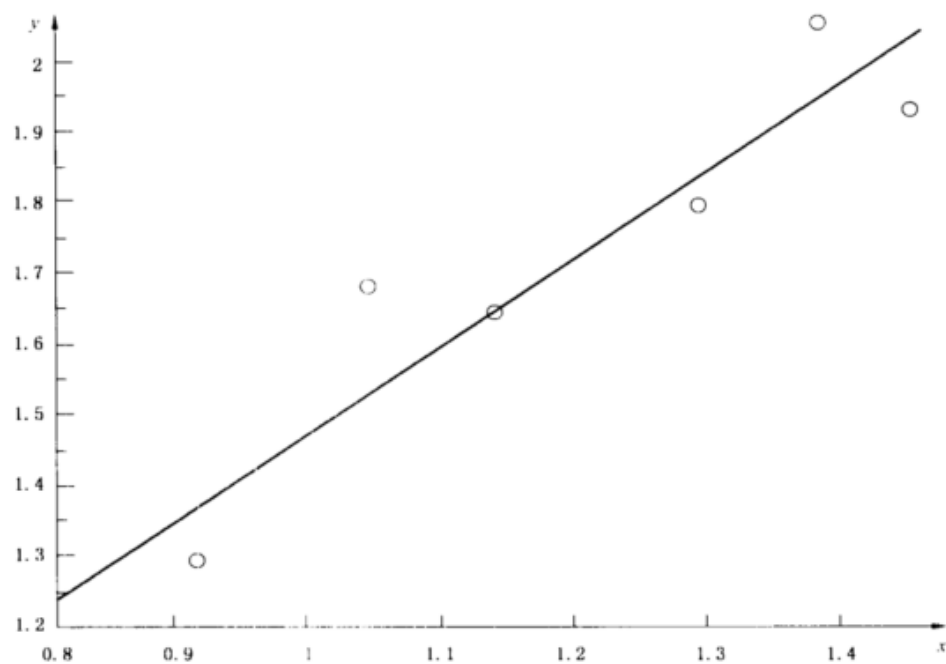
y —— 对数模量标准差。

$R^2=0.912$

样本点=6

$$y = 0.0132 - 0.0144x$$

图 B.4 对数模量标准差和对数模量关系



x 对数柔量；

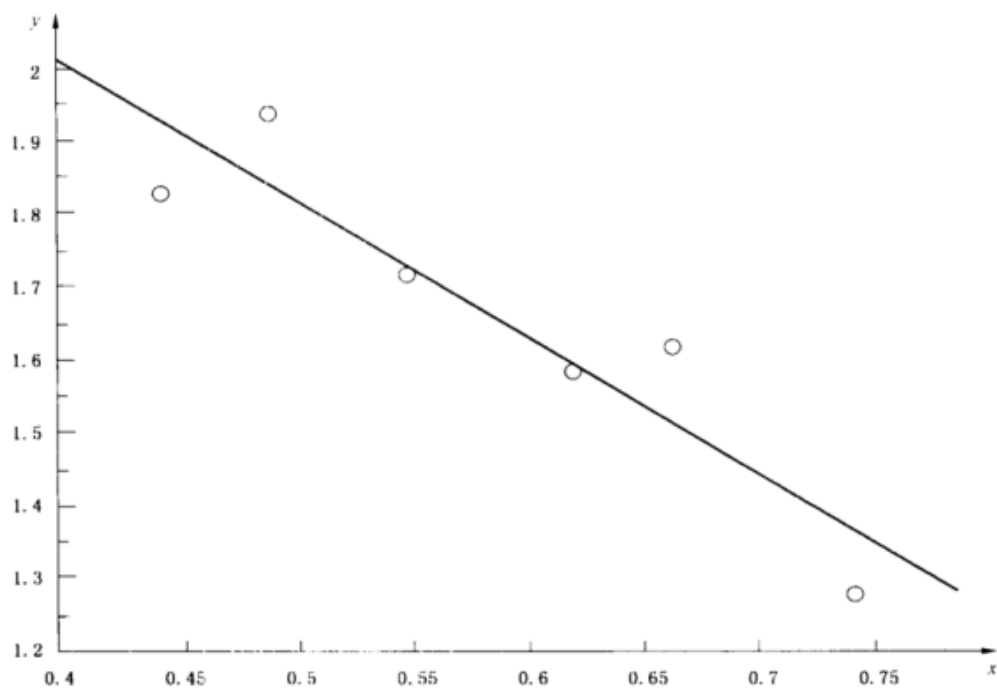
$y = \sigma_1/\sigma_2$ 。

$R^2 = 0.859$

样本点 = 6

$y = 0.42 + 1.02x$

图 B.5 对数柔量标准差和对数模量标准差的比值(σ_1/σ_2)与对数柔量的关系



x 对数模量；

$y = \sigma_1/\sigma_2$ 。

$R^2 = 0.854$

样本点 = 6

$y = 2.76 - 1.89x$

图 B.6 对数柔量标准差和对数模量标准差的比值(σ_1/σ_2)与对数模量的关系

B.2.8 相对试验灵敏度 $\psi_{R(T_1/T_2)}$ 或 $\psi_{R(C/M)}$ 等于 $|K_0|/(\sigma_1/\sigma_2)$, 这里 T_1 表示柔量, T_2 表示模量。由于比值 σ_1/σ_2 随柔量或模量而改变, $\psi_{R(C/M)}$ 不具有固定或恒定值, 是对数模量的函数:

$$\psi_{R(C/M)} = |K_0| / (2.76 - 1.89 \times \text{对数模量})$$

表 B.8 给出试验范围内选定对数模量值对应的 $\psi_{R(C/M)}$ 。在对数模量为最低的 0.04 时(高柔量), $\psi_{R(C/M)}$ 为 0.92, 即模量试验方法比柔量试验方法略为灵敏。随着模量增高, $\psi_{R(C/M)}$ 增加至大于 1, 柔量试验方法比模量试验方法灵敏。在对数模量为最高的 0.80 时, 柔量方法比模量方法灵敏 47%。

表 B.8 相对试验灵敏度的计算

对数模量	$\psi_{C/M}$
0.40	0.92
0.50	1.01
0.60	1.13
0.70	1.28
0.80	1.47
定义方程: $\psi_{C/M} = \frac{ K_0 \times \sigma_2}{\sigma_1} = \frac{1.84}{2.76 - 1.89 \times \text{对数模量}}$	

B.2.9 与例 1 中抽样检查的相对灵敏度一样, 表 B.8 中每一个扩展范围 $\psi_{R(C/M)}$ 值都是由整个试验灵敏度确定过程产生的一个估计值, 该过程使用了 6 项参考物质, 对每项参考物质进行了 4 次重复测量。为对 $\psi_{R(C/M)}$ 进行不确定度或置信限评定, 有必要重复足够次数确定相对试验灵敏度, 便于在选定模量或柔量水平计算可靠的 $\psi_{R(C/M)}$ 标准差。

附录 C

(资料性附录)

标尺转换的背景信息与一种简单分析试验方法绝对灵敏度的导出

C.1 标尺转换

C.1.1 MP 标尺转换这一操作很重要,可用来为 MP_1 与 MP_2 建立线性关系。线性关系简化了试验灵敏度的确定。本附录论证标尺转换操作不影响相对试验灵敏度 ψ_R 的大小。若两试验方法可用以下两不同关系式表示:

$$MP_1 = f_1 \times FP; MP_2 = f_2 \times FP \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

ψ_R 由式(C.2)给出[即 5.3.3 中的式(6)]:

$$\psi_R = \frac{\frac{\Delta(MP_1)}{\Delta(MP_2)}}{\frac{\sigma_{MP_1}}{\sigma_{MP_2}}} = \frac{|K_0| \times \sigma_{MP_2}}{\sigma_{MP_1}} \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

接下来用微分代替 Δ ,即:

$$\psi_{R(T_1/T_2)} = \frac{\frac{d(MP_1)}{d(MP_2)}}{\frac{\sigma_{MP_1}}{\sigma_{MP_2}}} = \frac{|K_0| \times \sigma_{MP_2}}{\sigma_{MP_1}} \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

以下将比较 MP_1 对 MP_2 的关系与 MP_2 对 MP_3 的关系,为避免混淆这里用了符号 T_1/T_2 。

C.1.2 若出于某原因要对 MP_1 进行转换,可用式(C.4)给出转换关系:

$$MP_3 = f_3 \times MP_1 \quad \dots\dots\dots (C.4)$$

根据定义, MP_3 相对 MP_2 的试验灵敏度为:

$$\psi_{R(T_1/T_2)} = \frac{\frac{d(MP_3)}{d(MP_2)}}{\frac{\sigma_{MP_3}}{\sigma_{MP_2}}} = \frac{|K_0| \times \sigma_{MP_2}}{\sigma_{MP_3}} \quad \dots\dots\dots (C.5)$$

因为 MP_1 与 MP_2 相关, MP_3 也与 MP_2 相关。对式(C.4)中的 MP_2 求微分可得:

$$\frac{d(MP_3)}{d(MP_2)} = \frac{d(f_3 \times MP_1)}{d(MP_2)} \quad \dots\dots\dots (C.6)$$

重新表达式(C.6)右边部分可得:

$$\frac{d(MP_3)}{d(MP_2)} = \frac{d(f_3 \times MP_1)}{d(MP_2)} = \frac{d(f_3 \times MP_1)}{d(MP_1)} \times \frac{d(MP_1)}{d(MP_2)} \quad \dots\dots\dots (C.7)$$

根据误差传播律, MP_3 试验误差与 MP_1 试验误差关系为:

$$\sigma_{MP_3} = \left| \frac{d(f_3 \times MP_1)}{d(MP_1)} \right| \times \sigma_{MP_1} \quad \dots\dots\dots (C.8)$$

把式(C.7)与式(C.8)代入式(C.5)并采用绝对值形式, $\psi_{R(T_1/T_2)}$ 可用式(C.9)表示:

$$\psi_{R(T_1/T_2)} = \frac{\left| \frac{d(f_3 \times MP_1)}{d(MP_1)} \times \frac{d(MP_1)}{d(MP_2)} \right|}{\left| \frac{d(f_3 \times MP_1)}{d(MP_1)} \times \frac{\sigma_{MP_1}}{\sigma_{MP_2}} \right|} \quad \dots\dots\dots (C.9)$$

简化为:

$$\psi_{R(T_3/T_2)} = \frac{\left| \frac{d(MP_1)}{d(MP_2)} \right|}{\frac{\sigma_{MP_1}}{\sigma_{MP_2}}} \dots\dots\dots (C.10)$$

式(C.10)所给比值与初始表达式(C.3)关于 T_1/T_2 的比较所给的比值相同, MP_1 到 MP_3 的转换没有改变相对于 MP_2 的灵敏度。同样可推理 MP_2 的任何转换也不改变相对灵敏度大小。因此对任一参与比较的试验方法所对应 MP 进行的标尺转换均不改变相对灵敏度 ψ_R 的大小。

C.1.3 被测属性的转换常是一个“试错法”的反复过程,典型的做法是对 MP_1 或 MP_2 或两个同时进行对数转换以获得线性关系,也常用取平方根的做法。转换往往还可以减少由于被测属性潜在的非正态分布造成的不利影响,也可以令参考物质属性值在被检范围内的变化趋于稳定。

C.2 一种简单分析试验方法的灵敏度的导出

C.2.1 在诸如分析化学领域的测量技术中,为确定一种材料或组分,往往需对某个与该种材料或组分含量直接成比例的量进行评估。例如在橡胶总含硫量的经典分析中,由进行适当的化学反应后沉淀所得硫酸钡的含量来确定硫含量。本条款的讨论针对用简单的化学试验方法来定量分析某一组分,在某些情况下所讨论方法也适用于简单的物理试验。

C.2.2 某母体材料中化学组分 A 可通过以下方法确定:用 A(以母体材料溶液的形式)与反应物生成载体化合物 C, A 在 C 的比例由化学反应计量比决定。从溶液分离后,用称重法测定载体化合物。母体材料(样品)中 A 的百分含量(m_A)为:

$$m_A = 100 \times \frac{m_C}{m_S} \times \frac{\{A\}}{\{C\}} \dots\dots\dots (C.11)$$

此处:

m_C ——所测得 C 的质量;

m_S ——所用母体(样品)材料的质量;

$\{A\}$ ——化学反应中生成 C 所需 A 的化学当量;

$\{C\}$ ——C 的化学当量。

式(C.11)可重写为:

$$m_A = 100 R_M R_{EM} \dots\dots\dots (C.12)$$

此处:

$R_M = m_C/m_S$, 所测 C 的质量与样品质量的比;

$R_{EM} = \{A\}/\{C\}$, A 与 C 化学当量的比。

根据式(C.12) A 含量的标准差用 % 可表示为:

$$\sigma_A = 100 R_{EM} \sigma_{RM} \dots\dots\dots (C.13)$$

此处:

σ_A —— A 含量的标准差;

σ_{RM} —— R_M (即 m_C/m_S) 的测量标准差。

C.2.3 式(C.13)表明当 R_{EM} 很小且 R_M (载体化合物 C 与样品的质量比) 的测量标准差很小时, A 的测量精密度提高。

由式(C.12)可用 A 表示 R_M :

$$R_M = \frac{m_A}{100 R_{EM}} \dots\dots\dots (C.14)$$

式(C.14)表明 R_M (y 轴) 与 m_A (x 轴) 的关系是一条截距为零的直线, 斜率为 $1/100 R_{EM}$, 若用 K 表

示斜率,则 $1/K=100R_{EM}$,式(C.13)可以写为:

$$\sigma_A = \frac{\sigma_{RM}}{K} \dots\dots\dots (C.15)$$

当比值 σ_{RM}/K 很小或者 K/σ_{RM} 很大时,可以得到很高的 A 的精密度。因为比值 K/σ_{RM} 越大对被分析组分的测量就越敏感,这个比值被定义为试验灵敏度,用 K 的绝对值(不考虑符号)由式(C.16)给出:

$$\text{绝对试验灵敏度} = \psi_A = |K|/\sigma_{RM} \dots\dots\dots (C.16)$$

这样,试验方法技术优势不但要求被测属性 R_M 有小的标准差,也要求 R_M 对 A 的变化有高的变化率,也就是要求对 A 的细微变化有较高的鉴别或探测能力,鉴别力越大, K 就越大。在该附录的讨论中, R_M 相当于标准正文术语中的 MP, A 相当于 FP。

参 考 文 献

[1] Mandel, J. , and Stiehler, R. D. : Journal of Research of National Bureau of Standard, 53, No. 3. September (1954).

注：也可参见 Precision Measurement and calibration—Statistical Concepts and procedures. Special Publication 300, Vol 1, National Bureau of Standards (1969) (“The National Bureau of Standard”现改名为 “the National Institute for Standard and Technology”)。

[2] Mandel, J. : The Statistical Analysis of Experimental Data. Chapters 13 and 14, Interscience Publishers (John Wiley & Sons) (1964).

[3] ASTM D 6600-00, Standard Practice for Evaluating Test Sensitivity for Rubber Test Methods.

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
橡胶与橡胶制品

试验方法灵敏度的确定

GB/T 24143—2009/ISO 19004:2004

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 2 字数 48 千字
2009年10月第一版 2009年10月第一次印刷

*

书号: 155066·1-38766 定价 30.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 24143-2009