

中华人民共和国国家标准

橡胶与橡胶制品 试验方法标准 精密度的确定

GB/T 14838—93

Rubber and rubber products—Determination of
precision for test method standards

本标准参照采用国际标准 ISO/TR 9272—1986《橡胶与橡胶制品 试验方法标准精密度的确定》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了橡胶与橡胶制品试验方法标准精密度确定的准则,给出试验方法标准中精密度章条的编排格式。通过未硫化橡胶门尼粘度试验,给出计算精密度的实例。

本标准适用于橡胶与橡胶制品各种标准试验方法和试验方法标准中精密度的确定。待定精密度的试验方法要有一定的准确度,并为多数实验室掌握,试验结果能用定量的连续变量表示。

2 引用标准

GB 3358 统计学名词及符号

GB 6379 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性

GB/T 447.1 化工产品试验方法精密度 室间试验标准测试方法的重复性和再现性

GB/T 1232 未硫化橡胶门尼粘度的测定

3 术语、符号

3.1 术语

3.1.1 准确度、偏差、精密度。本标准虽然不涉及准确度和偏差,但为了说明这两个术语与精密度的差别也给出它们的定义。

3.1.1.1 准确度 accuracy

试样的测定均值与真值之间的一致程度。

注:① 此真值可为认定的参照值或标准值;

② 参照值或标准值可用理论来确定,或参照一个认定的标准,另一个试验方法或者在某种情况下将试验方法应用于一批材料的全部试样所得到数(量)值的平均值来确定;

③ 准确度越高,一致程度就越大。

3.1.1.2 偏差 bias

试验结果平均值与认定的参照值之差。

注:高准确度意味着偏差很小或可忽略不计。当存在偏差时增加试验次数并不提高准确度,而只是增加对偏差程度的了解。

3.1.1.3 精密度 precision

在确定条件下,将试验步骤实施多次所得结果之间的一致程度。

注:① 一致程度通常与标准差相反,高精密度相当于低(小)的标准差;

国家技术监督局1993-12-30批准

1994-10-01实施

② 高精密度与大的偏差或低的准确度有可能同时存在。

3.1.2 适应橡胶与橡胶制品试验方法标准需要的术语

3.1.2.1 测定 determination

将试验步骤实施于一个试样,产生一个数值(试验)测定值,用来形成平均值或中值。

3.1.2.2 试验结果 test result

规定数量测定值的平均值或中值。它是一项试验的报告数值。

3.1.2.3 水平 level

本标准指试样的等级。

3.1.2.4 单元 cell

本标准指一个实验室与一个水平的任一组合。

3.1.2.5 重复性, r repeatability, r

指一个数值。在同一实验室由同一操作者,用同一试验方法与设备,对相同试样得到两次试验结果之差的绝对值以某个指定概率的容许差。本标准的概率取 95%。

3.1.2.6 再现性, R reproducibility, R

指一个数值。在不同实验室、不同操作者、不同设备和在一个规定的时间内,用同一试验方法对相同试样得到两次试验结果之差的绝对值以某个指定概率的容许差。本标准的概率取 95%。

3.1.2.7 短期重复性, r_{ST} short-term repeatability, r_{ST}

在较短的时间周期内(如以分钟、小时或天计)所获得的重复性。

注:对每项试验方法标准都需要加以规定。

3.1.2.8 长期重复性, r_{LT} long-term repeatability, r_{LT}

经过长的时间周期(如以天、周或月计)所获得的重复性。

注:①对每项试验方法标准都需要加以规定。

②影响长期重复性的因素有不同的操作者,不同的环境因素(如季节变化引起温度、湿度不同)和设备的重新校验或调节。

3.1.2.9 短期再现性, R_{ST} short-term reproducibility, R_{ST}

在较短的时间周期内(以分钟、小时或天计)所获得的再现性。

3.1.2.10 长期再现性, R_{LT} long-term reproducibility, R_{LT}

经过长的时间周期(如以天、周或月计)所获得的再现性。

注:影响长期再现性的因素有不同操作者、不同的环境因素(如季节变化引起温度、湿度不同)和设备的重新校验或调节。

3.1.2.11 1型重复性与1型再现性 type 1 repeatability and type 1 reproducibility

分配到实验室的试样可立即或只需稍许加工就能进行试验的物件,即 4.2.1 中 I 型试样和 II 型试样所获得的重复性和再现性。

3.1.2.12 2型重复性与2型再现性 type 2 repeatability and type 2 reproducibility

分配到实验室的试样是一些材料,要按规定的配方组成和工艺条件,制成能进行试验的物件,即 4.2.1 中 III 型试样所获得的重复性和再现性。

3.1.2.13 相对重复性, (r) 和相对再现性, (R) relative repeatability (r) and relative reproducibility (R)

重复性 r 、再现性 R 与相应水平的平均值的百分比,这相当于变异系数。

r_{ST} 或 r_{LT} 表示相对短期重复性或相对长期重复性。

(R_{ST}) 或 (R_{LT}) 表示相对短期再现性或相对长期再现性。

3.1.2.14 两次测定值容许差, AD_2 acceptance difference (duplicate determinations)

指一个数值。在实验室内两个测定值之差应该以规定的概率低于这个数值。

注：① 两个测定值是使用相同的试样、操作者和设备在没有其它说明的情况下，于同一时间获得的。概率为 95%。

② 如果计算的差低于容许差，则两个测定值可以用来平均，平均值作为试验结果写入报告。如果计算的差超过容许差，则要再进行测定以得到合格的测定值。

如果再进行测定，原来的测定值要作废，只使用新的测定值作为判断。

3.1.2.15 X 次测定值容许差， AD_x acceptance difference (X determinations)

指一个数值。在实验室内以规定次数测定值的最大极差应该以规定的概率低于这个数值。

注：① 规定次数测定值是使用相同的试样、操作者和设备在没有其他说明的情况下，于同一时间获得的，概率为 95%。

② 如果计算的最大极差低于容许差，则全部测定值均可用来平均或取中值，而该平均值或中值作为试验结果写入试验报告。如果最大极差超过容许差则要再进行测定，以得到合格的测定值。

如果再进行测定，原来的测定值要作废，只使用新的测定值作为判断。

3.2 符号

TS_x ——测定值(x 是重复测定次数，可为 1、2、3、……、 x)；

Y ——试验结果，即 x 次测定值 TS 的平均值或中值；

\bar{Y} ——室内重复试验结果的平均值；

$\bar{\bar{Y}}$ ——同一水平各室平均值的平均值；

i ——某一实验室；

j ——某一水平；

k ——某一次实验；

p ——实验室数；

q ——水平个数；

m ——水平值，与 $\bar{\bar{Y}}$ 相同；

n ——室内试验结果的重复试验次数；

W ——极差；

W_{\max}^2 ——最大极差的平方；

S_i ——某个单元试验结果的标准差；

S_r ——重复性标准差；

S_R ——室间标准差；

$Z_{(h)}$ ——由小到大顺序排列的待检验室内重复试验结果的平均值， h 是 1、2、……、 h ；

C_{cal} ——用科克伦(Cochran)法检验方差的可疑值和界外值的统计量的计算值；

Q_{cal} ——用狄克逊(Dixon)法检验平均值的可疑值和界外值的统计量的计算值；

r ——重复性；

R ——再现性；

(r) ——相对重复性，%；

(R) ——相对再现性，%；

f ——放大极差(W)而得到容许差 r_{AD} 的因子；

ρ_{cal} ——相关系数的计算值；

u —— r 或 R 与 m 线型回归方程的常数；

V —— r 或 R 与 m 线型回归方程的系数；

4 通用原则

4.1 一般原则

4.1.1 本标准不是代替 GB 6379，而是根据橡胶与橡胶制品试验方法的特点，给出室间试验时不同精

密度类型和室内重复试验的时间周期确定的原则,使用时应根据需要选用其中适用的部分。

4.1.2 重复性是指在某些规定的条件下同一实验室获得类似试验结果的一致程度。再现性是指在某些规定的条件下不同实验室获得类似试验结果的一致程度。如果试验结果接近一致,则存在良好的重复性或良好的再现性。

4.1.3 一项试验方法的精密度是指测量它所测量的基本性能时敏感性如何,不一定能表示一项试验的特性。由于试验方法对基本性能不敏感,精密度也可能良好。

4.1.4 重复性与再现性应在有代表性的实验室条件下测定。对于实验条件和待试试样的均匀性不必过于照顾,那样会使精密度过于优化。

4.1.5 计算精密度重复性和再现性的统计公式在 GB 6379 或 GB/T 4471 中列出。本标准附录 C 与附录 D 以简要形式也给出了计算公式。

4.2 室间试验的试样确定

4.2.1 室间试验的三种类型试样:

I 型:充分制备的试样。在测定前不需要加工的试样,如做拉伸性能试验用的哑铃状试样。

II 型:半成品试样。在测定前需要稍加工制备的试样,如作拉伸性能试验之前从硫化橡胶试片上冲裁成哑铃状试样。

III 型:规定(数量)原材料,按照规定配方组成和工艺条件制备试样。如给出橡胶、硫化剂、炭黑、操作油和防老剂,在做拉伸性能试验之前要混炼、硫化、冲裁成哑铃状试样。

4.2.2 试样类型选择取决室间试验的目的。如果要评价各试验设备的一致程度则选择 I 型或 II 型试样。如果要评价试验的全部工艺则选择 III 型试样。

III 型试样在生产方和使用方的原材料验收试验时有重要意义。

无论 I 型、II 型、III 型试样都必须由同一来源或同一批分配到各试验室,并且具有良好的均一性和均质性。

4.2.3 化学分析与通用的物理试验在试样测定之前常常不需要或很少需要实验室内制备,可采用 I 型试样。要评价某种原材料,如橡胶或炭黑中某种规定性能的试验,则要求实验室内制备或加工成试样,因而要采用 III 型试样。

4.2.4 同一种原材料要根据试验方法采用不同类型试样,如丁苯橡胶的质量由下面三项试验来确定:

- a. 某种化学分析,如测有机酸含量;
- b. 某项通用的物理试验,如生胶门尼粘度;
- c. 某项性能试验,如拉伸强度。

这里的 a、b、c 分别对应于 I 型、II 型和 III 型试样。

4.3 室内重复试验的时间周期确定

4.3.1 重复试验的时间周期分为三种:

a. 甚短期 用尽可能短的或非常短的时间周期进行重复试验,即由同一操作者用相同试样和设备在以分钟计的时间周期内,最多在以小时计的时间周期内进行重复测定;

b. 短期 用短的时间周期进行重复试验,即由同一操作者或同一组操作者用相同试样和设备在以天计的时间周期内进行重复测定;

c. 长期 用长的时间周期进行重复试验,时间周期以周或月计。在这种情况下,虽然使用相同试样,但常常是不同的操作者或其他条件变化,如试验设备的重新检验或调节而增大重复试验结果的可变性。

为了简化,将室内重复试验的三个时间周期分为短期和长期。短期指 a、b 时间周期,长期指 c 时间周期。

4.3.2 根据采用试验方法标准要求,规定实验室内重复试验的时间周期。

5 精密度室间试验的安排与要求

5.1 室间试验小组

由接受精密度确定任务的负责单位组织室间试验小组,并确定小组负责人来具体实施该项任务。

由室间试验小组作出下列初步决定:

- a. 精密度的类型:采用 1 型或 2 型;
- b. 重复性和再现性的时间周期:采用短期(分钟、小时、天)或长期(周、月);
- c. 是否要求容许差。

5.2 实验室与试样

尽量选择不同气候和地区等因素有代表性、符合要求的实验室。参加试验的实验室不少于 6 个,少于 6 个则不可能得出试验方法再现性的可靠评价。

试样的类型和数量取决于被测试性能的范围和在此范围内精密度变化、试验方法所适应的不同类型试样、完成试验的可能性(如费用与实际需要,如商业上或法律上需要的精密度评价)。

一般室间研究至少应有三种不同等级的试样,即水平数至少为 3。为了确定适用范围广的精密度,则应有五种或更多种不同等级的试样,即水平数不能少于 5。

分给各实验室的试样都应该是随机分配的同质材料。对每一等级试样都必须留有一定量储备。当试样不是同质时,最好用同一批商品材料,用规定的条件制备试样。

对不稳定的试样应规定贮存条件和处理要求。

5.3 室间试验的安排

室间试验安排如表 1 所示。表 1 列出 q 个水平试样和 n 次重复试验, p 个实验室的每个实验室必须进行 q_n 次试验,并有下列要求:

- a. 全部 q_n 次试验应使用同一设备由同一操作者或同一组操作者来完成;
- b. 同一水平试样的 n 次试验必须在重复条件下、在规定的时间内单独进行;
- c. 规定重复试验次数 n 。一般情况下 n 是 2 次,如果需要可规定更多的次数;
- d. q 组 n 次试验可以在不同日期进行。

5.4 室间试验报告内容

- a. 试验结果,试验结果应比以往惯例或试验方法标准中规定的有效位数多一位;
- b. 如果要进行容许差(AD_2 或 AD_x)计算,则要列出得到试验结果的各个测定值;
- c. 试验过程出现的异常现象;
- d. 收到试样的日期和试验日期;
- e. 试验设备情况。

6 精密度室间试验结果的统计分析

6.1 参加室间试验的各实验室试验结果汇总于表 1 所示的格式。

表 1 试验结果

水平 试验结果 实验室编号	1					2					j					q					
	①	②	(k)	(n)	①	②	(k)	(n)	①	②	(k)	(n)	①	②	(k)	(n)	
	$Y_{(1)1①}$	$Y_{(1)1②}$	$Y_{(1)1(k)}$	$Y_{(1)1(n)}$	$Y_{(1)2①}$	$Y_{(1)2②}$	$Y_{(1)2(k)}$	$Y_{(1)2(n)}$	$Y_{(j)①}$	$Y_{(j)②}$	$Y_{(j)(k)}$	$Y_{(j)(n)}$					
(1)																					
(2)																					
⋮																					
(i)											$Y_{(i)①}$										
⋮																					
(p)																					$Y_{(p)①}$

6.2 按本标准附录 C 进行统计分析。当室内重复试验次数 n 大于 2 或各实验室的次数不相等时,按附录 D 进行统计分析。

7 试验方法标准中精密度章的内容

- a. 精密度类型:是 1 型还是 2 型;
 - b. 重复性、再现性的时间周期:是短期还是长期;
 - c. 参加试验的实验室数目;
 - d. 试样的水平数;
 - e. 室内重复试验次数:是相等重复还是不相等重复。
- 7.1 给出精密度参数表,其格式见附录 C 的表 C13。
- 7.2 确定重复性和再现性与水平值的关系:是稳定型、线型还是对数型关系。
- 7.2.1 若有线型关系则指出线型关系表达式。
- 7.2.2 作出重复性和再现性与水平值的坐标图,见附录 C 中图 C1。
- 7.3 确定相对重复性和相对再现性与水平值的关系,见附录 C 中图 C2。
- 7.4 重复性和再现性参数 r 与 R 在橡胶与橡胶制品试验方法标准应用时建议给出下列内容:
- a. 在规定的重复条件下对相同试样的两次单独试验结果之差,每 20 次不得多于一次超过重复性 r 参数值;
 - b. 在规定的再现性条件下,在不同实验室内对相同试样的两次单独试验结果之差,每 20 次不得多于一次超过再现性 R 参数值。

附 录 A
重复性与再现性的流程图说明
(补充件)

- A1 本附录以流程图形式说明 4.2 条与 4.3 条中的内容。
- A2 本附录给出的流程图是拉伸性能试验。
- A3 本附录符号的脚注符号的含意：
 - ST 短期；
 - LT 长期；
 - SV 单个试样产生的值；
 - AD 容许值(允许用于求平均值)。
- A4 重复性流程图,见图 A1 和图 A2。
- A5 再现性流程图,见图 A3 和图 A4。

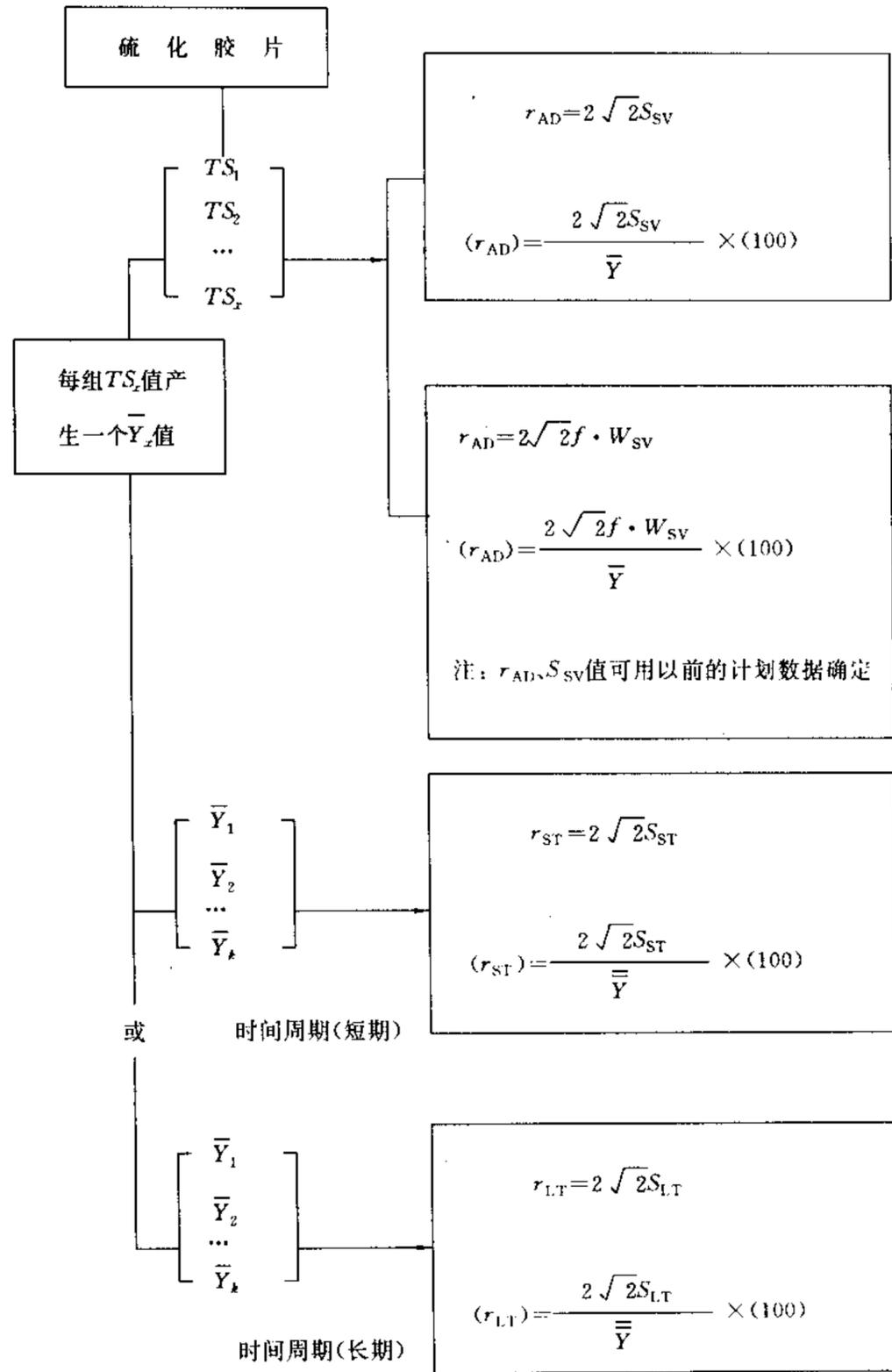


图 A1 1型重复性流程图

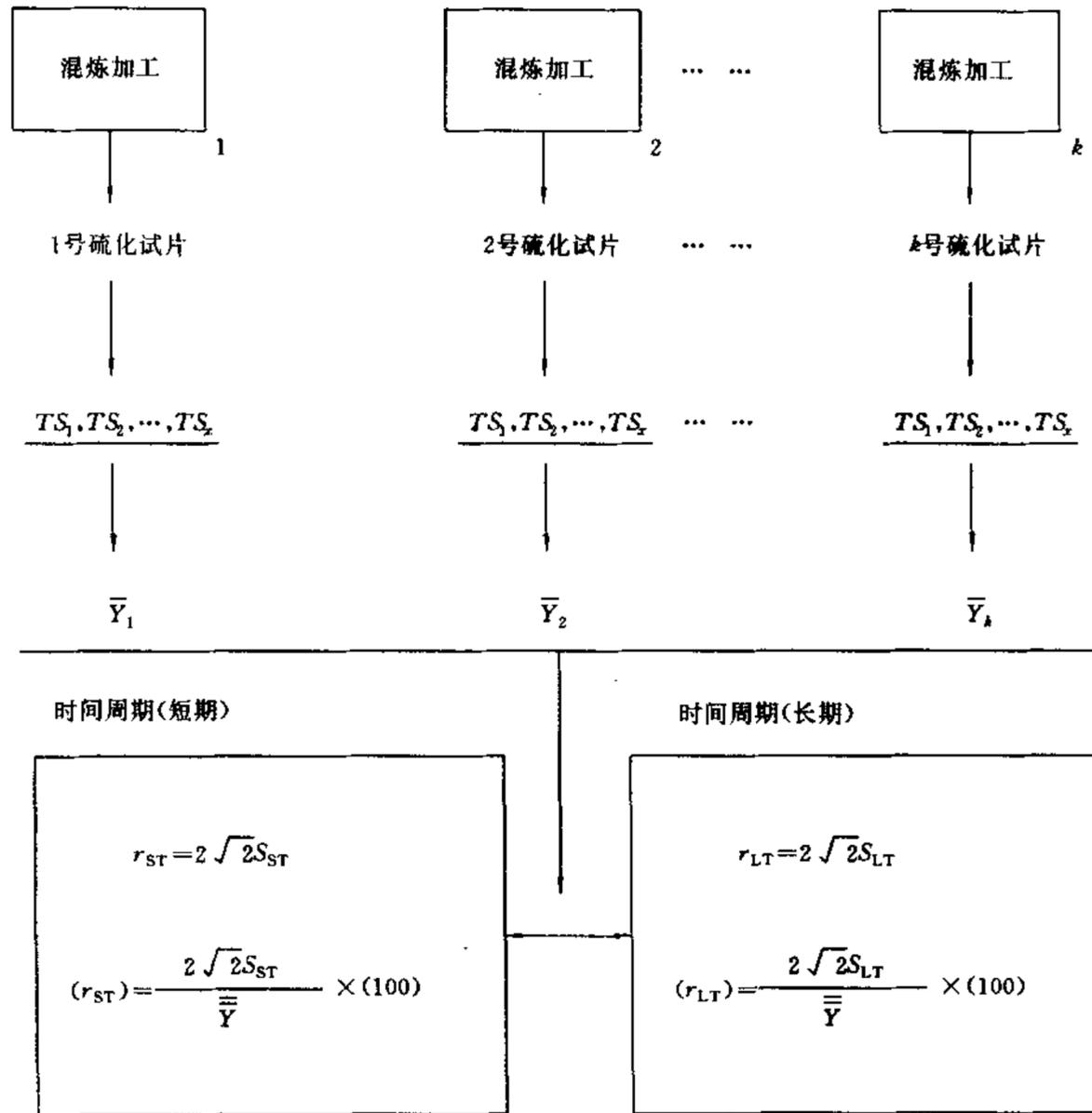


图 A2 2型重复性流程图

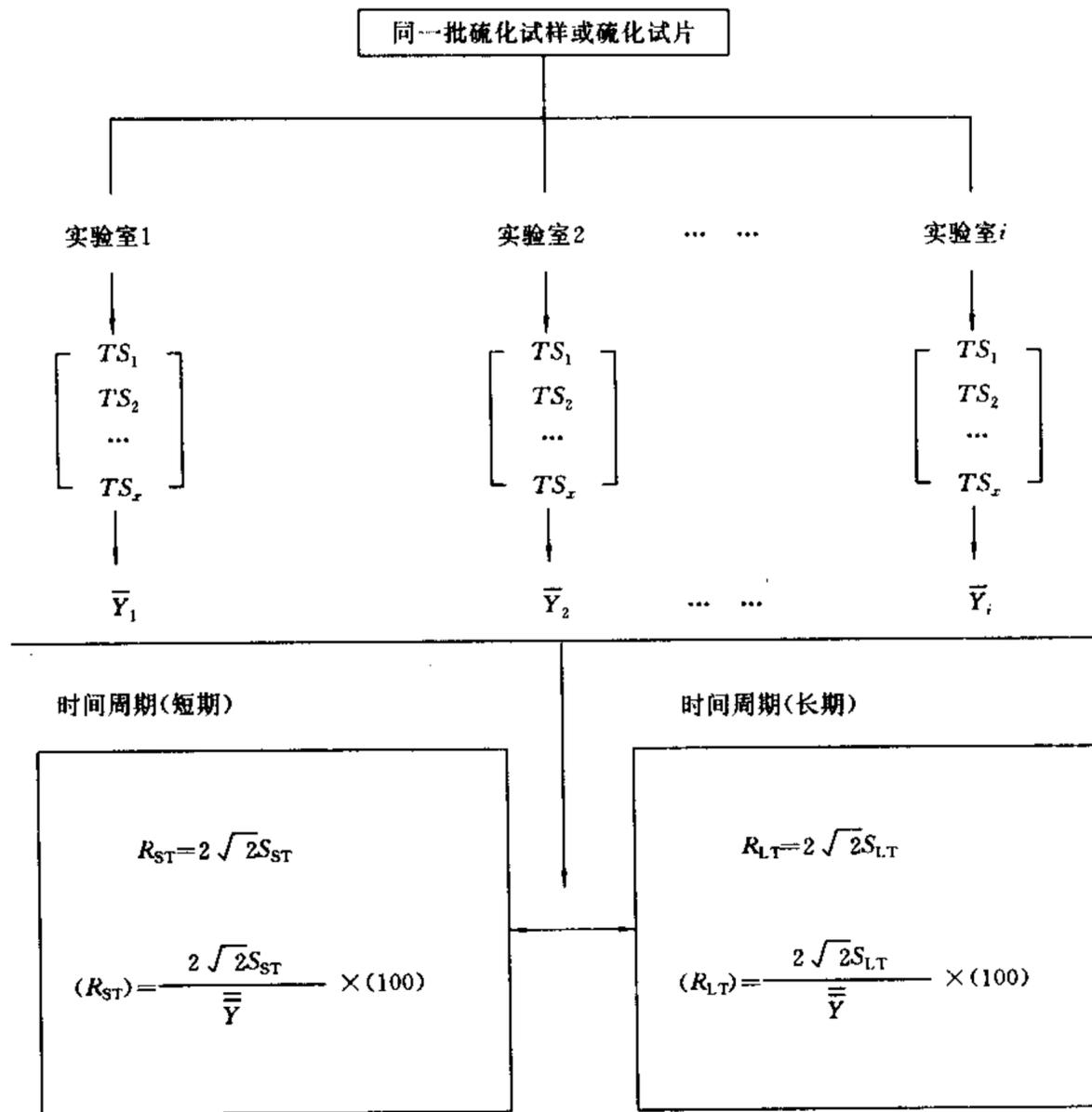


图 A3 1 型再现性流程图

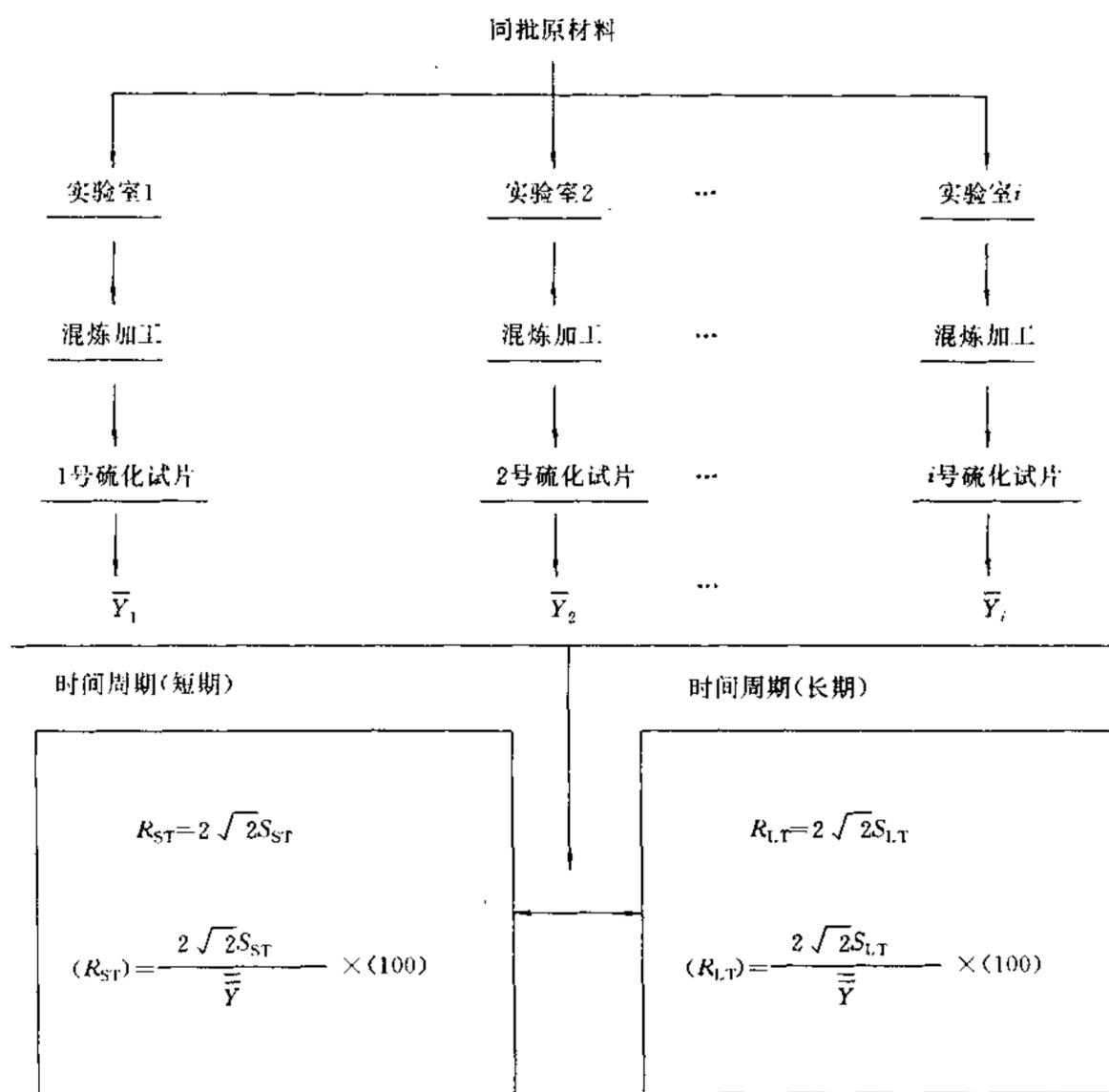


图 A4 2型再现性流程图

附录 B
各统计量的临界值表
(补充件)

表 B1 科克伦(Cochran)最大方差检验的临界值

给定水平的 实验室数 p	每单元的测试结果数									
	$n = 2$		$n = 3$		$n = 4$		$n = 5$		$n = 6$	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2			0.995	0.975	0.979	0.939	0.959	0.906	0.937	0.877
3	0.993	0.967	0.942	0.871	0.883	0.798	0.834	0.746	0.793	0.707
4	0.968	0.906	0.864	0.768	0.781	0.684	0.721	0.629	0.676	0.590
5	0.928	0.841	0.788	0.684	0.696	0.598	0.633	0.544	0.588	0.506
6	0.883	0.781	0.722	0.616	0.626	0.532	0.564	0.480	0.520	0.445
7	0.838	0.727	0.664	0.561	0.568	0.480	0.508	0.431	0.466	0.397

续表 B1

给定水平的 实验室数 p	每单元的测试结果数									
	$n = 2$		$n = 3$		$n = 4$		$n = 5$		$n = 6$	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
8	0.794	0.680	0.615	0.516	0.521	0.438	0.463	0.391	0.423	0.360
9	0.754	0.638	0.573	0.478	0.481	0.403	0.425	0.358	0.387	0.329
10	0.718	0.602	0.536	0.445	0.447	0.373	0.398	0.331	0.357	0.303
11	0.684	0.570	0.504	0.417	0.418	0.348	0.366	0.308	0.332	0.281
12	0.653	0.541	0.475	0.392	0.392	0.326	0.343	0.288	0.310	0.262
13	0.624	0.515	0.450	0.371	0.369	0.307	0.322	0.271	0.291	0.243
14	0.599	0.492	0.427	0.352	0.349	0.291	0.304	0.255	0.274	0.232
15	0.575	0.471	0.407	0.335	0.332	0.270	0.288	0.242	0.259	0.220
16	0.553	0.452	0.388	0.319	0.316	0.262	0.274	0.230	0.246	0.208
17	0.532	0.434	0.372	0.305	0.301	0.250	0.261	0.219	0.234	0.198
18	0.514	0.418	0.356	0.293	0.288	0.240	0.249	0.209	0.223	0.187
19	0.496	0.403	0.343	0.281	0.276	0.230	0.238	0.200	0.214	0.181
20	0.480	0.389	0.330	0.270	0.265	0.220	0.229	0.192	0.205	0.173
21	0.465	0.377	0.318	0.261	0.255	0.212	0.220	0.185	0.197	0.167
22	0.450	0.365	0.307	0.252	0.246	0.204	0.212	0.178	0.189	0.160
23	0.437	0.354	0.297	0.243	0.238	0.197	0.204	0.172	0.182	0.155
24	0.425	0.343	0.287	0.235	0.230	0.191	0.197	0.166	0.176	0.149
25	0.413	0.334	0.278	0.228	0.222	0.185	0.190	0.160	0.170	0.144
26	0.402	0.325	0.270	0.221	0.215	0.179	0.184	0.155	0.164	0.140
27	0.391	0.316	0.262	0.215	0.209	0.173	0.179	0.150	0.159	0.135
28	0.382	0.308	0.255	0.209	0.202	0.168	0.173	0.146	0.154	0.131
29	0.372	0.300	0.248	0.203	0.196	0.164	0.168	0.142	0.150	0.127
30	0.363	0.293	0.241	0.198	0.191	0.159	0.164	0.138	0.145	0.124
31	0.355	0.286	0.235	0.193	0.186	0.155	0.159	0.134	0.144	0.120
32	0.347	0.280	0.229	0.188	0.181	0.151	0.155	0.131	0.138	0.117

续表 B1

给定水平的 实验室数 <i>p</i>	每单元的测试结果数									
	<i>n</i> = 2		<i>n</i> = 3		<i>n</i> = 4		<i>n</i> = 5		<i>n</i> = 6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
33	0.339	0.273	0.224	0.184	0.177	0.147	0.151	0.127	0.134	0.114
34	0.332	0.267	0.218	0.179	0.172	0.144	0.147	0.124	0.131	0.111
35	0.325	0.262	0.213	0.175	0.168	0.140	0.144	0.121	0.127	0.108
36	0.318	0.256	0.208	0.172	0.165	0.137	0.140	0.118	0.124	0.106
37	0.312	0.251	0.204	0.163	0.161	0.134	0.137	0.116	0.121	0.103
38	0.306	0.246	0.200	0.164	0.157	0.131	0.134	0.113	0.119	0.101
39	0.300	0.242	0.196	0.161	0.154	0.129	0.131	0.111	0.116	0.099
40	0.294	0.237	0.192	0.158	0.151	0.126	0.128	0.108	0.114	0.097

注：此表引自 GB 6379—86。

表 B2 狄克逊(Dixon)界外值检验的临界值

	<i>H</i>	5%	1%
$Q_{10} = \frac{Z_{(2)} - Z_{(1)}}{Z_{(H)} - Z_{(1)}} \text{ 或 } \frac{Z_{(H)} - Z_{(H-1)}}{Z_{(H)} - Z_{(1)}}$	3	0.970	0.994
	4	0.829	0.926
	5	0.710	0.821
	6	0.628	0.740
	7	0.569	0.680
$Q_{11} = \frac{Z_{(2)} - Z_{(1)}}{Z_{(H-1)} - Z_{(1)}} \text{ 或 } \frac{Z_{(H)} - Z_{(H-1)}}{Z_{(H)} - Z_{(2)}}$	8	0.608	0.717
	9	0.564	0.672
	10	0.530	0.635
	11	0.502	0.605
	12	0.479	0.579
$Q_{22} = \frac{Z_{(3)} - Z_{(1)}}{Z_{(H-2)} - Z_{(1)}} \text{ 或 } \frac{Z_{(H)} - Z_{(H-2)}}{Z_{(H)} - Z_{(3)}}$	13	0.611	0.697
	14	0.586	0.670
	15	0.565	0.647
	16	0.546	0.627
	17	0.529	0.610
	18	0.514	0.594
	19	0.501	0.580
	20	0.489	0.567
	21	0.478	0.555
	22	0.468	0.544
	23	0.459	0.535
	24	0.451	0.526
	25	0.443	0.517
	26	0.436	0.510
	27	0.429	0.502

续表 B2

	H	5%	1%
$Q_{22} = \frac{Z_{(3)} - Z_{(1)}}{Z_{(H-2)} - Z_{(1)}} \text{ 或 } \frac{Z_{(H)} - Z_{(H-2)}}{Z_{(H)} - Z_{(3)}}$	28	0.423	0.495
	29	0.417	0.489
	30	0.412	0.483
	31	0.407	0.477
	32	0.402	0.472
	33	0.397	0.467
	34	0.393	0.462
	35	0.388	0.458
	36	0.384	0.454
	37	0.381	0.450
	38	0.377	0.446
	39	0.374	0.442
	40	0.371	0.438

附录 C

未硫化橡胶门尼粘度的测定

1型精密度计算

(参考件)

C1 试验安排

本试验有 11 个实验室参加 ($p = 11$), 试样水平为 6 个等级 ($q = 6$), 每一水平室内重复试验 2 次 ($n = 2$), 试验按 GB/T 1232 进行。

室内重复试验为短时间周期, 即几小时至两天内测定。室间试验采用长时间周期, 即 20 天内测定。分到室间的试样不需要加工, 故精密度属 1 型。

试验用未硫化橡胶种类与试验条件见表 C1。

表 C1 试样与试验条件

水平	试样胶种	试验温度, C	其他试验条件
1	EPDM	125	ML ₍₁₊₄₎
2	CR	100	ML ₍₁₊₄₎
3	SBR-1500	100	ML ₍₁₊₄₎
4	NR	100	ML ₍₁₊₄₎
5	NBR-26	100	ML ₍₁₊₄₎
6	NR 与 SBR-1500 混炼胶	100	ML ₍₁₊₄₎

C2 试验结果的统计分析

C2.1 试验结果汇总及其极差与平均值的计算,见表 C2、表 C3、表 C4、表 C5。

表 C2 门尼粘度试验结果汇总

试验结果 重复次数 试验室编号	水平 1		水平 2		水平 3		水平 4		水平 5		水平 6	
	①	②	①	②	①	②	①	②	①	②	①	②
(1)	34.0	34.0	45.0	46.0	53.0	54.0	69.0	71.0	81.0	81.0	100.0	102.0
(2)	32.0	32.0	42.8	43.2	51.5	50.6	69.5	71.1	78.6	77.5	96.7	97.0
(3)	29.0	29.0	40.0	42.0	48.0	48.0	66.0	64.0	76.0	76.0	89.0	89.0
(4)	36.5	36.5	47.0	47.0	55.0	54.0	72.0	71.5	83.5	84.0	87.0	83.5
(5)	35.6	35.8	45.3	45.0	53.3	52.5	74.7	73.3	87.8	87.0	102.2	105.0
(6)	28.2	28.4	41.2	41.3	49.1	48.6	68.8	71.3	77.4	77.0	104.8	102.8
(7)	30.2	29.9	41.4	41.4	49.8	49.3	70.7	70.4	77.3	78.3	105.2	104.6
(8)	29.8	29.5	38.0	38.3	46.5	46.2	64.5	63.5	70.0	69.7	86.5	85.5
(9)	36.0	36.5	44.0	44.5	54.0	54.0	74.0	74.0	82.0	82.5	105.5	105.0
(10)	29.3	30.0	41.2	41.7	48.9	49.7	68.8	70.9	76.2	76.8	100.9	101.0
(11)	33.0	33.0	40.0	41.0	48.0	48.0	68.0	67.0	71.0	71.0	95.0	94.0

表 C3 门尼粘度极差汇总

极差 实验室编号	水平					
	1	2	3	4	5	6
(1)	0	1.0	1.0	2.0	0	2.0
(2)	0	0.4	0.9	1.6	1.1	0.3
(3)	0	2.0	0	2.0	0	0
(4)	0	0	1.0	0.5	0.5	3.5
(5)	0.2	0.3	0.8	1.4	0.8	2.8
(6)	0.2	0.1	0.5	2.5	0.4	2.0
(7)	0.3	0	0.5	0.3	1.0	0.6
(8)	0.3	0.3	0.3	1.0	0.3	1.0
(9)	0.5	0.5	0	0	0.5	0.5
(10)	0.7	0.5	0.8	2.1	0.6	0.1
(11)	0	1.0	0	1.0	0	1.0

表 C4 门尼粘度单元平均值

平均值 实验号	水平					
	1	2	3	4	5	6
(1)	34.00	45.50	53.50	70.00	81.00	101.00
(2)	32.00	43.00	51.05	70.30	78.05	96.85
(3)	29.00	41.00	48.00	65.00	76.00	89.00
(4)	36.50	47.00	54.50	71.75	83.75	85.25
(5)	35.70	45.15	52.90	74.00	87.40	103.60
(6)	28.30	41.25	48.85	70.05	77.20	103.80
(7)	30.05	41.40	49.55	70.55	77.80	104.90
(8)	29.65	38.15	46.35	64.00	69.85	86.00
(9)	36.25	44.25	54.00	74.00	82.25	105.25
(10)	29.65	41.45	49.30	69.85	76.50	100.95
(11)	33.00	40.50	48.00	67.50	71.00	94.50

表 C5 门尼粘度单元平均值递增排列

平均值 $Z_{(k)}$	水平					
	1	2	3	4	5	6
1	28.30	38.15	46.35	64.00	69.85	85.25
2	29.00	40.50	48.00	65.00	71.00	86.00
3	29.65	41.00	48.00	67.50	76.00	89.00
4	29.65	41.25	48.85	69.85	76.50	94.50
5	30.05	41.40	49.30	70.00	77.20	96.85
6	32.00	41.45	49.55	70.05	77.80	100.95
7	33.00	43.00	51.05	70.30	78.05	101.00
8	34.00	44.25	52.90	70.55	81.00	103.60
9	35.70	45.15	53.50	71.75	82.25	103.80
10	36.25	45.50	54.00	74.00	83.75	104.90
11	36.50	47.00	54.50	74.00	87.40	105.25

C2.2 用科克伦法对最大极差平方的检验和取舍,见表 C6。

表 C6 门尼粘度最大极差平方的检验和取舍

水平	1	2	3	4	5	6
W_{\max}^2	0.7 ²	2.0 ²	1.0 ²	2.5 ²	1.1 ²	3.5 ²
$\sum_{i=1}^p W_i^2$	1.00	6.85	4.68	25.52	3.96	30.80
$C_{\text{cal}} = \frac{W_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p W_i^2}$	0.490	0.584	0.214	0.245	0.306	0.398

经查附录 B 的表 B1 得： $C_{1\%,(11),(2)} = 0.684$

$C_{5\%,(11),(2)} = 0.570$

判 断	0.490 < 0.570 即 $C_{\text{cal}} < C_{5\%,(11),(2)}$	0.570 < 0.584 < 0.684 即 $C_{5\%,(11),(2)} < C_{\text{cal}} < C_{1\%,(11),(2)}$	0.214 < 0.570 即 $C_{\text{cal}} < C_{5\%,(11),(2)}$	0.245 < 0.570 即 $C_{\text{cal}} < C_{5\%,(11),(2)}$	0.306 < 0.570 即 $C_{\text{cal}} < C_{5\%,(11),(2)}$	0.398 < 0.570 即 $C_{\text{cal}} < C_{5\%,(11),(2)}$
判断结果	正常接受	可疑值	正常接受	正常接受	正常接受	正常接受
进一步检查与判断结果	—	舍去， 做第二次检验	—	—	—	—
W_{\max}^2	—	1.0 ²	—	—	—	—
$\sum_{i=1}^p W_i^2$	—	2.85	—	—	—	—
$C_{\text{cal}} = \frac{W_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p W_i^2}$	—	0.351	—	—	—	—

经查附录 B 的表 B1 得： $C_{1\%,(10),(2)} = 0.718$

$C_{5\%,(10),(2)} = 0.602$

判 断	—	0.351 < 0.602 即 $C_{\text{cal}} < C_{5\%,(10),(2)}$	—	—	—	—
判断结果	—	正常接受	—	—	—	—

C2.3 用狄克逊法对最大或最小的平均值的检验和取舍。

表 C7 门尼粘度平均值的最大值
或最小值的检验和取舍

水平	1	2	3	4	5	6
$Q_{cal} = \frac{Z_{(2)} - Z_{(1)}}{Z_{(H-1)} - Z_{(1)}}$ 检验最小值	0.088	0.320	0.216	0.129	0.083	0.038
$Q_{cal} = \frac{Z_{(H)} - Z_{(H-1)}}{Z_{(H)} - Z_{(2)}}$ 检验最大值	0.033	0.231	0.077	0.250	0.223	0.018

经查附录 B 的表 B2 得： $Q_{1\%,(11),(2)} = 0.605$

$Q_{5\%,(11),(2)} = 0.502$

判 断 取最大的 Q_{cal}	$0.088 < 0.502$ 即 $Q_{cal} <$ $Q_{5\%,(11),(2)}$	$0.320 < 0.502$ 即 $Q_{cal} <$ $Q_{5\%,(11),(2)}$	$0.216 < 0.502$ 即 $Q_{cal} <$ $Q_{5\%,(11),(2)}$	$0.250 < 0.502$ 即 $Q_{cal} <$ $Q_{5\%,(11),(2)}$	$0.223 < 0.502$ 即 $Q_{cal} <$ $Q_{5\%,(11),(2)}$	$0.038 < 0.502$ 即 $Q_{cal} <$ $Q_{5\%,(11),(2)}$
判断结果	正常接受	正常接受	正常接受	正常接受	正常接受	正常接受

C2.4 重新汇总检验后的门尼粘度平均值和极差,见表 C8 和表 C9。

表 C8 检验后门尼粘度平均值汇总

水平 平均值 实验室编号	1	2	3	4	5	6
(1)	34.00	45.50	53.50	70.00	81.00	101.00
(2)	32.00	43.00	51.05	70.30	78.05	96.85
(3)	29.00	—	48.00	65.00	76.00	89.00
(4)	36.50	47.00	54.50	71.75	83.75	85.25
(5)	35.70	45.15	52.90	74.00	87.40	103.60
(6)	28.30	41.25	48.85	70.05	77.20	103.80
(7)	30.05	41.40	49.55	70.55	77.80	104.90
(8)	29.65	38.15	46.35	64.00	69.85	86.00
(9)	36.25	44.25	54.00	74.00	82.25	105.25
(10)	29.65	41.45	49.30	69.85	76.50	100.95
(11)	33.00	40.50	48.00	67.50	71.00	94.50

表 C9 检验后门尼粘度极差汇总

极差 实验室编号	水平	1	2	3	4	5	6
	(1)		0	1.0	1.0	2.0	0
(2)		0	0.4	0.9	1.6	1.1	0.3
(3)		0	—	0	2.0	0	0
(4)		0	0	1.0	0.5	0.5	3.5
(5)		0.2	0.3	0.8	1.4	0.8	2.8
(6)		0.2	0.1	0.5	2.5	0.4	2.0
(7)		0.3	0	0.5	0.3	1.0	0.6
(8)		0.3	0.3	0.3	1.0	0.3	1.0
(9)		0.5	0.5	0	0	0.5	0.5
(10)		0.7	0.5	0.8	2.1	0.6	0.1
(11)		0	1.0	0	1.0	0	1.0

C2.5 各水平的水平值 m 、重复性 r 和再现性 R 的计算,见表 C10。

表 C10 门尼粘度的 m, r, R 计算

(水平 1、3、4、5、6 的 $p = 11$, 水平 2 的 $p = 10$; 六个水平的 n 均为 2)

计算结果 计算公式	水平	1	2	3	4	5	6
	$C_1 = \sum_{i=1}^p \bar{Y}_i$		354.1	427.6	556.0	767.0	860.8
$C_2 = \sum_{i=1}^p \bar{Y}_i^2$		11 492.940	18 354.132 5	28 181.35	53 582.730	67 631.64	104 875.610
$C_3 = \sum_{i=1}^p W_i^2$		1.00	2.85	4.68	25.52	3.96	30.8
$S_i^2 = \frac{C_3}{2p}$		0.045 454 545	0.142 5	0.212 727 272	1.16	0.18	1.40
$S_i^2 = \frac{pC_2 - C_1^2}{p(p-1)} - \frac{S_i^2}{2}$		9.391 181 818	7.226 555 555	7.701 363 636	9.611 181 81	26.922 727 27	57.268 181 81
$S_R^2 = S_i^2 + S_j^2$		9.436 636 363	7.369 055 555	7.914 090 908	10.771 181 81	27.102 727 27	58.668 181 81
$m = \frac{C_1}{p}$		32.190	42.765	50.545	69.727	78.255	97.373
S_r		0.213	0.377	0.461	1.077	0.424	1.183
S_R		3.072	2.715	2.813	3.282	5.206	7.659
$r = 2.83S_r$		0.603	1.068	1.305	3.048	1.201	3.348
$R = 2.83S_R$		8.693	7.682	7.961	9.288	14.733	21.676

C2.6 重复性 r 或再现性 R 对水平值 m 的关系确定

重复性 r 与水平值 m 或再现性 R 与水平值 m 一般有稳定型、线型、对数线型等三种关系。

从表 C10 可见 r 与 m 或 R 与 m 的关系不能用稳定型关系表示。

C2.6.1 重复性 r 对水平值 m 的线型关系选择, 见表 C11。表 C11 门尼粘度的 r 对 m 线型方程相关系数与回归方程的系数计算

计算结果 计算公式	水平					
	1	2	3	4	5	6
m_j	32.19	42.76	50.55	69.73	78.25	97.37
r_j	0.603	1.068	1.305	3.048	1.201	3.348
$\sum_{j=1}^q m_j$	370.85					
$\bar{m} = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q m_j$	61.808					
$\sum_{j=1}^q r_j$	10.573					
$\bar{r} = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q r_j$	1.762 2					
$T_1 = \sum_{j=1}^q m_j r_j$	763.556 05					
$T_2 = \frac{1}{q} \left(\sum_{j=1}^q m_j \right) \left(\sum_{j=1}^q r_j \right)$	653.499 508 3					
$T_3 = \sum_{j=1}^q m_j^2$	25 886.168 5					
$T_4 = \frac{1}{q} \left(\sum_{j=1}^q m_j \right)^2$	22 921.620 41					
$T_5 = \sum_{j=1}^q r_j^2$	25.149 067					
$T_6 = \frac{1}{q} \left(\sum_{j=1}^q r_j \right)^2$	18.631 388 16					
$\rho_{\text{cal}} = \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{(T_3 - T_4)(T_5 - T_6)}}$	0.792					
$u_1 = \bar{r} - V_1 \bar{m}$	-0.531					
$V_1 = \frac{T_3 - T_4}{T_5 - T_6}$	0.037					

C2.6.2 再现性 R 对水平值 m 的线型关系选择, 见表 C12。

表 C12 门尼粘度的 R 对 m 的线型方程相关系数与回归方程的系数计算

计算结果 计算公式	水平					
	1	2	3	4	5	6
m_j	32.19	42.7	50.55	69.73	78.25	97.37
R_j	8.693	7.682	7.961	9.288	14.733	21.676
$\sum_{j=1}^q m_j$	370.85					
$\bar{m} = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q m_j$	61.802					
$\sum_{j=1}^q R_j$	70.033					
$\bar{R} = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q R_j$	11.672 2					
$T_7 = \sum_{j=1}^q m_j R_j$	4 921.840 15					
$T_8 = \frac{1}{q} \left(\sum_{j=1}^q m_j \right) \left(\sum_{j=1}^q R_j \right)$	4 328.623 008					
$T_3 = \sum_{j=1}^q m_j^2$	25 886.168 5					
$T_4 = \frac{1}{q} \left(\sum_{j=1}^q m_j \right)^2$	22 921.620 41					
$T_9 = \sum_{j=1}^q R_j^2$	971.136 103					
$T_{10} = \frac{1}{q} \left(\sum_{j=1}^q R_j \right)^2$	817.436 848 1					
$\rho_{cal} = \frac{T_7 - T_8}{\sqrt{(T_3 - T_4)(T_9 - T_{10})}}$	0.878					
$u_2 = \bar{R} - V_2 \bar{m}$	-0.696					
$V_2 = \frac{T_7 - T_8}{T_3 - T_4}$	0.200					

C3 未硫化橡胶门尼粘度测定试验方法标准中精密度章条内容

C3.1 试验安排

内容见 C1。

C3.2 试样与试验条件

内容见表 C1。

C3.3 精密度参数(见表 C13)

表 C13 门尼粘度 1 型精密度参数

水平	试样胶种	平均水平值	试验室内			试验室间		
			S_r	r	$r/\%$	S_R	R	$R/\%$
1	EPDM	32.2	0.213	0.603	1.87	3.072	8.693	27.00
2	CR	42.8	0.377	1.068	2.50	2.760	7.682	17.95
3	SBR-1500	50.5	0.461	1.305	2.58	2.813	7.961	15.76
4	NR	69.7	1.077	3.048	4.37	3.282	9.288	13.32
5	NBR-26	78.2	0.424	1.201	1.53	5.206	14.733	18.84
6	NR 与 SBR 混炼胶	97.4	1.183	3.348	3.44	7.659	21.676	22.35

C3.4 r 或 R 与门尼粘度的平均水平值 m 的关系, 见图 C1; 相对重复性 (r) 或相对再现性 (R) 与门尼粘度的平均水平值 m 的关系, 见图 C2。

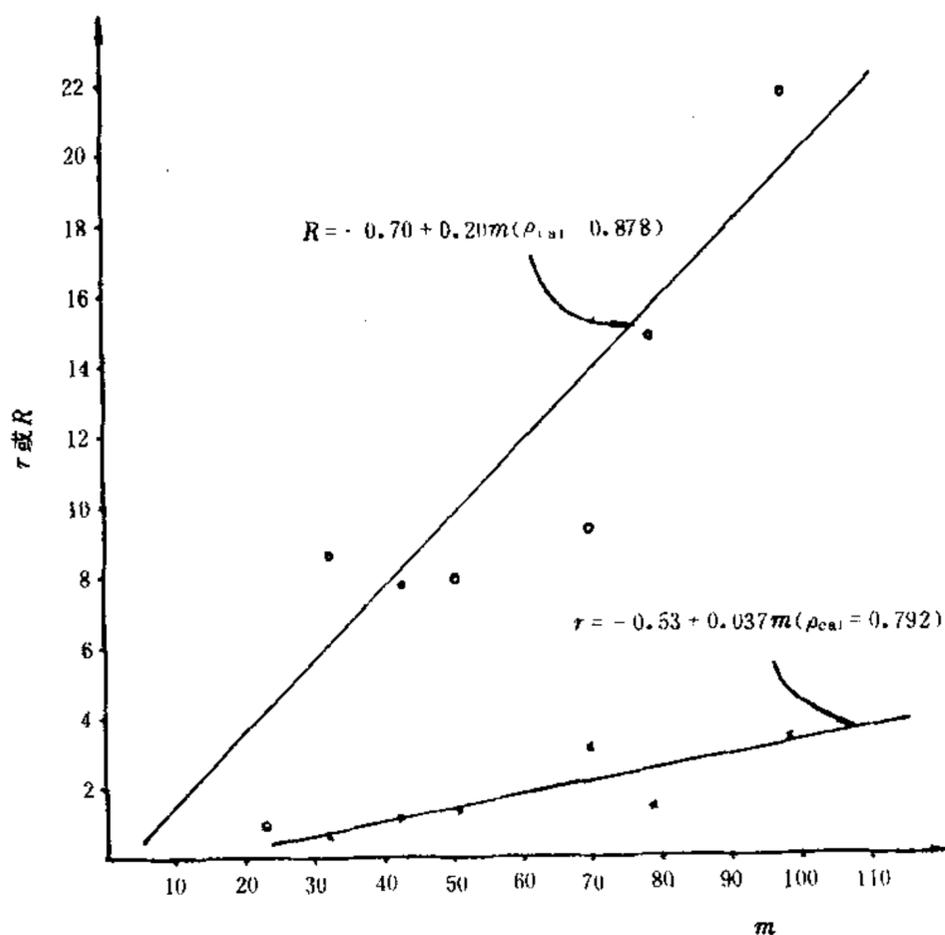


图 C1 门尼粘度重复性 r 或再现性 R 对水平值 m 的关系图

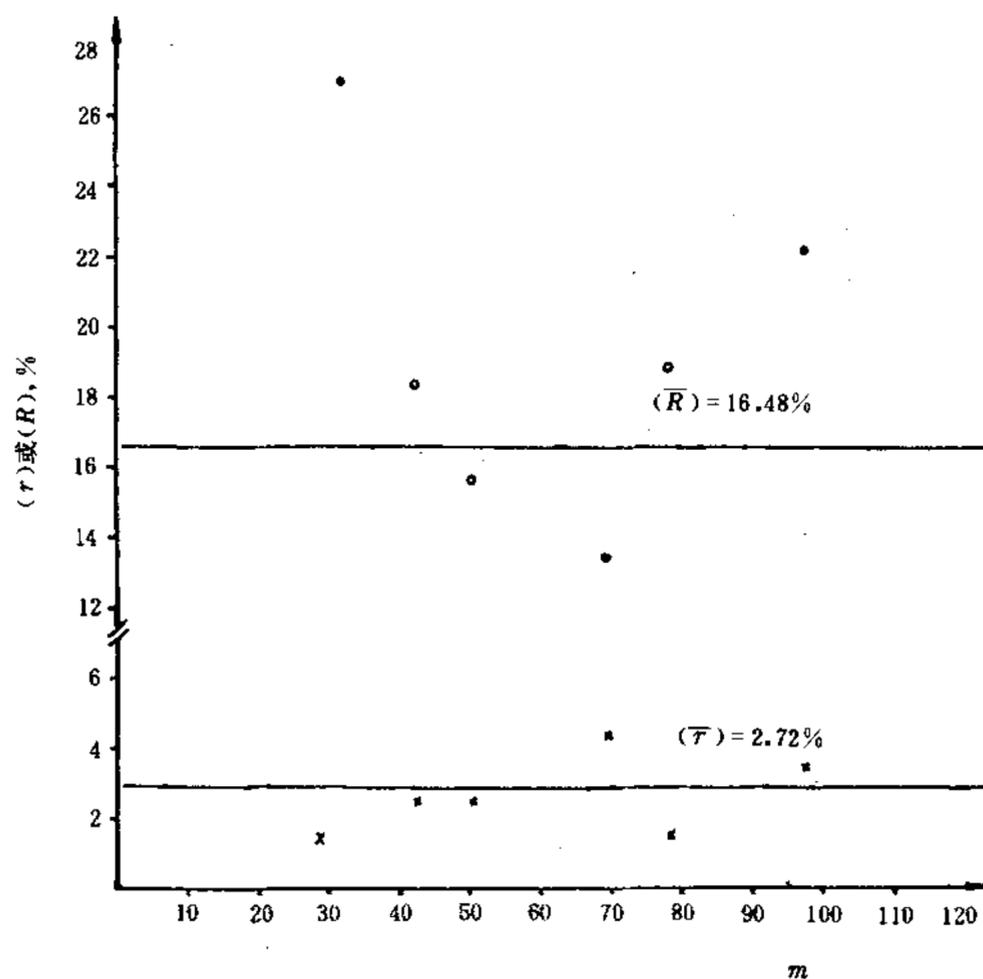


图 C2 门尼粘度相对重复性(r)或相对再现性(R)对水平值 m 的关系图
 ((R)与 m 图不包括水平 1 和 6 的(R)值)

从图 C2 可见水平 1 与 6 的相对再现性(R)值偏大,这与各实验室的门尼粘度计精度不一致和没有用有确定平均值与容许范围的标准材料对门尼粘度计进行检验与校正有关。当未硫化橡胶门尼粘度偏低如水平 1 或偏高如水平 6,设备对测定值的影响更明显。

当未硫化橡胶门尼粘度在 28 至 105 时:

室内重复性 $r = -0.53 + 0.037m$

室间再现性 $R = -0.70 + 0.200m$

相对重复性(r)约为 2.72%,不包括水平 1 与水平 6 的相对再现性(R)约为 16.48%。

附 录 D

精密度计算公式

(参考件)

D1 各实验室重复试验次数 n 相等的精密度计算公式

D1.1 当重复试验次数 $n = 2$

$$C_1 = \sum Y_i \dots\dots\dots (D1)$$

$$C_2 = \sum (\bar{Y}_i)^2 \dots\dots\dots (D2)$$

$$C_3 = \sum (W_i)^2 \dots\dots\dots (D3)$$

$$S_r^2 = \frac{C_3}{2P} \dots\dots\dots (D4)$$

$$S_L^2 = \frac{PC_2 - C_1^2}{P(P-1)} - \frac{S_r^2}{2} \dots\dots\dots (D5)$$

$$S_R^2 = S_r^2 + S_L^2 \dots\dots\dots (D6)$$

$$m = \frac{C_1}{P} \dots\dots\dots (D7)$$

$$r = 2.83 \sqrt{S_r^2} \dots\dots\dots (D8)$$

$$R = 2.83 \sqrt{S_R^2} \dots\dots\dots (D9)$$

注：如果 $S_L^2 < 0$ ，则(D6)式中以 $S_L^2 = 0$ 代替。

D1.2 当重复试验次数 $n \geq 3$

$$C_3 = \Sigma(S_i)^2 \dots\dots\dots (D10)$$

$$S_r = \frac{C_3}{P} \dots\dots\dots (D11)$$

其他各计算公式与 $n = 2$ 的计算公式相同。

D2 各实验室重复试验次数 n 不相等的计算公式

$$C_4 = \Sigma n_i \bar{Y}_i \dots\dots\dots (D12)$$

$$C_5 = \Sigma n_i (\bar{Y}_i)^2 \dots\dots\dots (D13)$$

$$C_6 = \Sigma n_i \dots\dots\dots (D14)$$

$$C_7 = \Sigma (n_i)^2 \dots\dots\dots (D15)$$

$$C_8 = \Sigma (n_i - 1)(S_i)^2 \dots\dots\dots (D16)$$

$$S_r^2 = \frac{C_8}{C_6 - P} \dots\dots\dots (D17)$$

$$S_L^2 = \left[\frac{C_5 C_6 - C_4^2}{C_6 (P - 1)} - S_r^2 \right] \left[\frac{C_6 (P - 1)}{C_6^2 - C_7} \right] \dots\dots\dots (D18)$$

$$S_R^2 = S_r^2 + S_L^2 \dots\dots\dots (D19)$$

$$m = \frac{C_4}{C_6} \dots\dots\dots (D20)$$

$$r = 2.83 \sqrt{S_r^2} \dots\dots\dots (D21)$$

$$R = 2.83 \sqrt{S_R^2} \dots\dots\dots (D22)$$

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部沈阳橡胶工业制品研究所归口。

本标准由化学工业部沈阳橡胶工业制品研究所负责起草。

本标准主要起草人舒静如、张信斌。

本标准室间试验参加单位：化学工业部沈阳橡胶工业制品研究所、沈阳第三橡胶厂、沈阳第四橡胶厂、北京橡胶六厂、北京市橡胶制品设计研究院、化学工业部西北橡胶工业制品研究所、兰州化学工业公司合成橡胶厂、国家合成橡胶质量监督检验测试中心、银川橡胶厂、杭州永固橡胶厂、化学工业部曙光橡胶工业研究所。