

中华人民共和国国家标准

GB/T 17531—1998
idt ISO/TR 9474:1993

橡胶与橡胶制品 化学试验 方法准确度和偏差的确定

Rubber and rubber products—
Determination of accuracy and bias of chemical test methods

1998-11-04 发布

1999-06-01 实施

国家质量技术监督局 发布

前 言

本标准等同采用 ISO/TR 9474:1993《橡胶与橡胶制品 化学试验方法准确度和偏差的确定》。

本标准所述准则是对 GB 4471—1984 和 GB/T 14838—1993 的补充。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 都是提示的附录。

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：化学工业部沈阳橡胶研究设计院。

本标准主要起草人：刘玉芝。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的世界性联合机构。制定国际标准的工作通常由 ISO 各技术委员会进行。凡对已建立技术委员会的项目感兴趣的成员团体均有权参加该委员会。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织,也可参加此项工作。在电工技术标准化的所有方面,ISO 与国际电工技术委员会(IEC)密切合作。

技术委员会的主要任务是制定国际标准,但在特殊情况下技术委员会会建议以下列形式之一发表技术报告:

——1 型:尽管多次努力仍不能获得作为国际标准发布所需要的支持时;

——2 型:当该项目仍处于技术发展阶段时或由于任何其他原因近期不可能就国际标准达成一致时;

——3 型:当技术委员会已收集到与作为国际标准正常发布的不同数据(例如:“目前的技术水平”)时。

1 型、2 型技术报告将在发布后的三年内进行复审,以决定是否能够转为国际标准。3 型技术报告不必复审直到它们所提供的数据不再有效或有用。

ISO/TR 9474 是 3 型技术报告,由 ISO/TC45 橡胶与橡胶制品技术委员会制定。

引 言

通过评定试验方法的精密度,可以对试验方法、设备的质量控制检查和操作步骤进行评价。在化学试验的过程中,对准确度和精密度均进行评定是必要的。另一方面,在物理的和工艺的试验过程中,常常只能评定测量的精密度。

GB/T 14838 叙述了精密度的评定,这对物理和化学试验方法都是重要的。本标准对准确度和偏差均进行叙述。这对于化学分析及在 CSBTS/TC35 内能够确定真值或参比值的试验是极其重要的。

为了使所有想了解有关在 CSBTS/TC35 内化学试验方法中确定准确度和偏差资料的人员更便捷地得到这些信息,而制定了本标准。

中华人民共和国国家标准

橡胶与橡胶制品 化学试验 方法准确度和偏差的确定

GB/T 17531—1998
idt ISO/TR 9474:1993

Rubber and rubber products—
Determination of accuracy and bias of chemical test methods

1 范围

本标准规定了评价橡胶与橡胶制品化学试验方法结果的准确度和偏差的准则。这些准则是对 GB 4471 和 GB/T 14838 的补充,并给出了准确度和偏差的表示形式。

本标准适用于对试验方法准确度的评价,并局限于下列试验方法标准:

- 具有以定量的连续变量的形式表示的那些试验结果;
- 具有在测试项中可定量表示的那些试验结果。

通过实验室内试验测定来表示的准确度和偏差,可作下列评价:

- a) 试验方法服从实验室内试验的充分程度,这个充分程度指的是方法的准确度和数值很小的固定偏差 B_F 、相对偏差 B_R ;
- b) 操作者偏差;
- c) 样品偏差。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 3358.1—1993 统计学术语 第一部分:一般统计术语

GB 4471—1984 化工产品试验方法的精密度 室间试验重复性和再现性的确定
(neq ISO 5725:1981)

GB/T 14838—1993 橡胶与橡胶制品 试验方法标准精密度的确定 (neq ISO/TR 9272:1986)

3 定义

本标准采用下列定义。

注 1: 在 GB 4471 中给出了重复性和再现性的定义,其说明见 GB/T 14838。在 GB/T 3358.1 中定义了精密度,它是一个试验或测量概念,表示产生相互一致的试验结果的能力。通常借助标准差逆向测定一致的类型。高精密度相应于一个低(小)的标准偏差,高精密度有可能与一个大的偏差或低的准确度同时存在。

3.1 真值 true value

对某特性来说一个认定的参比值或理想值,仅当排除所有的测量误差源时,才能用实验方法测得。

注 2: 在实验操作中常常使用标准参比样品,已准确知道某特定化合物或元素含量的或其含量为零的橡胶可以制备或买到。

3.2 准确度(A) accuracy

国家质量技术监督局 1998-11-04 批准

1999-06-01 实施

描述试验中涉及材料或现象的测定平均值与真值或认定的参比值或标准值之间的相关程度的概念。

注3: 参比值或标准值可以用理论、参照一个认定的标准、参照其他的试验方法或制备一个已知试样来确定。

3.3 偏差(B) bias

测定结果的平均值与真值或认定的参比值之差;偏差可以是“固定的”或“相对的”,也可以这两种形式同时存在。

注4: 高准确度意味着一个小的或可忽略的不计的偏差。当存在偏差时,增加试验量并不提高准确度,仅提高精密度。各种类型的偏差以图示法表示在附录A中。如果我们按“100%准确=完美无缺”,即没有试验误差来考虑准确度 A ,那么

$$A = (1 - |V_T - T_R|/V_T) \times 100$$

其中 V_T 是真值; T_R 是试验结果; $|V_T - T_R|$ 是绝对值,忽略正负符号。 A 值越接近100,准确度越高。偏差可能是多种因素造成的,但是在化学分析中,偏差通常是由于存在于样品中的其他干扰性化学物质造成的。这样的化学物质在实验中本身可能给出一种响应,在这种情况下,该物质导致一个固定偏差。或它可能提高或降低被测化合物的响应,因此起变量偏差的作用。偏差的大小通常将随干扰性化学物质的含量而变化。

3.3.1 固定偏差(B_F) fixed bias

当偏差值与测定特性的水平或平均值无关时,偏差是“固定的”。

3.3.2 相对偏差(B_R) relative bias

当偏差值随测定特性的水平或平均值而变化时,偏差是“相对的”。

3.3.3 复合偏差(B_C) composite bias

复合偏差取决于试验结果,并被引述为“在规定水平下试验结果的复合偏差 B_C ”。

4 偏差的确定

4.1 在没有偏差的条件下,一参数测定的平均值 \bar{Y} 和真值 V_T 之间存在着——对应的关系。即:

$$\bar{Y} = V_T \pm \epsilon \quad \dots\dots\dots(1)$$

其中 ϵ 是随机变量,其“长期”平均值等于零。在固定偏差存在的情况下,对于测定值方程(1)变为:

$$\bar{Y}' = V_T + B_F \quad \dots\dots\dots(2)$$

在相对偏差存在的情况下,对于测定值方程(1)变为:

$$\bar{Y}'' = aV_T \quad \dots\dots\dots(3)$$

其中 a 是一次方程 $y=ax$ 直线的斜率,而 $(a-1)$ 是偏差。在固定偏差和相对偏差两者同时存在时,方程(1)变为:

$$\bar{Y}''' = aV_T + B_F \quad \dots\dots\dots(4)$$

由下式给出测量误差或“复合偏差”:

$$\bar{Y}''' - V_T = (a-1)V_T + B_F = B_C \quad \dots\dots\dots(5)$$

注5: 在本标准中仅考虑“测定值”和“真值”两者是线性关系的那些情况。

4.2 为了确定偏差,要用“测量值”和一个或多个“真值”。已知准确“真值”的样品在市场上可以买到,或者能够制备出来。虽然从来不能绝对地知道一个“真值”,但却经常能知道带有不定公差(或平均偏差)的值,这个公差比正在评估的测量技术精密度小得多(十倍)。这是化学分析中经常遇到的情形,而“工艺学的”物理性质很少如此。

4.3 下面是确定偏差的通用方法

- a) 单标准参比;
- b) 多标准参比。

这些在第5章中叙述。

5 确定偏差的方法

5.1 概述 本章叙述的方法基于误差分布是正态分布的假设。该假设应以适当的统计学方法进行检验。

注6：由于许多测定方法误差分布不是正态的，因此本章所推荐的方法，仅给出系统真实偏差的一个近似值。参比样品应为已知被测化合物含量的样品，并且在所有其他各个重要的方面都应该与试验样品相同。

5.2 单参比样品方法

5.2.1 在仅可以提供一个参比样品的情况下把实测偏差分为“相对的”和“固定的”两部分是不可能的，仅可估计“复合”偏差 B_c 。

5.2.2 复合偏差以下式给出：

$$B_c = \bar{Y} - V_T \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中： \bar{Y} —— n 次测定的平均值；

V_T ——“真”值。

5.2.3 复合偏差的统计学处理是基于偏差为随机变量的概念，该变量服从于 t 分布(学生分布)， t 值， t (calc)用方程(7)估算：

$$t(\text{calc}) = (\bar{Y} - V_T) / [S/n^{1/2}] \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中 $t(\text{calc})$ 有 $(n-1)$ 个自由度， \bar{Y} 是 n 次独立测量的算术平均值，而 S 是 n 次测量的标准偏差。用常用的公式计算 S ，见方程(8)：

$$S = \{1/(n-1)\Sigma(Y_i - \bar{Y})^2\}^{1/2} \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中的求和是从 $i=1$ 到 $i=n$ 。

5.2.4 下一步是判断 $t(\text{calc})$ 的显著性，即偏差的大小，也就是差 $(Y - V_T)$ 与计算 Y 值所用的测量误差相比较，是否显著地偏离零。为此，必须将 $t(\text{calc})$ 值与在某一选定的概率或显著性水平下的临界的 t (crit) 值相对比。一般的概率值是 0.05，等同于 95% 的显著性水平，即当判断一个 $t(\text{calc})$ 值显著地大于零时，该判断为真的概率是 95%，相反地该判断出现错误的概率是 5% (0.05)。假如期望更高的显著性，可采用概率(或显著性水平)如 0.02 或 0.01，相对应的显著性分别为 98% 和 99%。在所要求的自由度下 t 的临界值可以从统计学表格中获得。

5.2.5 如果方程(9)为真，则判断为非零偏差，其中 $|t(\text{calc})|$ 是把正负号忽略不计的绝对值。

$$|t(\text{calc})| > t(\text{crit}) \quad \dots\dots\dots(9)$$

5.2.6 对于复合偏差 $(Y - V_T)$ 置信区间 CI 由式(10)给出

$$CI = \pm [t(\text{calc})S/n^{1/2}] \quad \dots\dots\dots(10)$$

5.2.7 在按 5.2.4 确定的显著性水平下，估计确定公差不超出 $\pm\delta$ 的样本容量(测量次数 n) 可从式(11)求出：

$$n = [t(\text{crit})S/\delta]^2 \quad \dots\dots\dots(11)$$

5.3 多参比样品方法

5.3.1 在多参比样品中应用了线性回归技术，在附录 B 中给出了这种应用的一个例子。

5.3.2 选择或制备一组参比样品。对其中每个样品，将被分析材料中的考查组分都有一个不同的已知值或真值 (X_T) 。该 (X_T) 的值应该适用该试验方法所涉及的正常范围。在每个样品上测量(定)一次或多次考查组分，这些测量平均(定)值以 Y_i 表示：

$$Y_i = aX_i + b \quad \dots\dots\dots(12)$$

(X 的下标已被简化掉)

5.3.3 在 X 和 Y 的坐标轴上以 X_i 和 Y_i 的值作图，回归直线的斜率 a 和截距 b 值用最小二乘法确定，这能用电子计算器或附录 C 中表述的方法完成。

5.3.4 固定偏差 B_F 的无偏差值等于 b ，相对偏差 B_R 的无偏差值等于 $(a-1)$ ，对于 X 的任何特殊值(未

必是一个测量值)复合偏差 B_C 由方程(13)给出:

$$B_C = (a - 1)X + b \quad \dots\dots\dots(13)$$

5.3.5 斜率标准差 $S(a)$ 是用方程(14)确定的:

$$S(a) = S_R/S_{XX}^{1/2} \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中“估算的标准差”(对回归曲线点的偏离) S_R 给定为:

$$S_R = [(S_{YY} - S_{XY}^2/S_{XX})/(n - 2)]^{1/2} \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$S_{YY} = \Sigma(Y_i - \bar{Y})^2 \text{ (从 } i = 1 \text{ 到 } i = n \text{ 求和)} \quad \dots\dots\dots(16)$$

S_{XX} 和 S_{XY} 的定义见附录 C。

截距 b 标准差 $S(b)$ 由方程(17)确定:

$$S(b) = S_R[(1/n) + (\bar{X}^2/S_{XX})]^{1/2} \quad \dots\dots\dots(17)$$

注 7: S_R 的值也可以用(X 和 Y 两者之间)相关系数 r_{XY} 来表示:

$$S_R = \{[S_{YY}/(n - 2)] \times (1 - r_{XY}^2)\}^{1/2}$$

5.3.6 与 5.2.4 所述($n-2$)个自由度下确定的置信(显著)概率相对应,相对偏差($a-1$)的置信区间可以由式(18)表示:

$$(a - 1) - [t(\text{crit})]S(a); (a - 1) + [t(\text{crit})]S(a) \quad \dots\dots\dots(18)$$

与 5.2.4 所述($n-2$)个自由度下确定的置信(显著)概率相对应,固定偏差 b 的置信区间可表示为:

$$b - t(\text{crit})S(b); b + t(\text{crit})S(b) \quad \dots\dots\dots(19)$$

5.3.7 对自由度为($n-2$)的给定置信(显著)水平,适合于确定选定公差(极差)为 $\pm L$ 的相对偏差($a-1$),样本容量 n_R (X, Y 数对的个数)由式(20)给出:

$$n_R = 2 + [t^2(\text{crit})(S_{YY}S_{XX} - S_{XY}^2)/(L^2S_{XX}^2)] \quad \dots\dots\dots(20)$$

5.3.8 对自由度为($n-2$)的给定置信(显著)水平,适合于确定选定公差(极差)为 $\pm M$ 的固定偏差 b , 样本容量 n_F 由式(21)给出:

$$n_F = [t^2(\text{crit})/M^2]S_R^2[(\Sigma X_i^2)/S_{XX}] \quad \dots\dots\dots(21)$$

式中的求和是从 $i=1$ 到 $i=n$ 。

注 8: 在 5.3.7 和 5.3.8 中,使用样本容量 n (为初始试验方案选定的)计算的结果来确定样本容量 n_R 和 n_F ,对附加工作或试验使得估计参数($a-1$)和 b 的值在要求准确度的公差或极差内。

5.3.9 在 5.3 中叙述的方法仅可用于 $n > 5$ 的情况。

6 结果的表示

6.1 试验方法评价

6.1.1 在初步评价一个试验方法的过程中,将一个或多个参比(或真值)标准或样品加入到方案中以便确定偏差。如果使用若干个(4 或 5)参比标准,所有三个偏差组分即 B_F, B_R, B_C 都可以确定。

6.1.2 试验方案的后期改动可能导致偏差值的变化。

6.2 实验室的评价

6.2.1 如果从某个实验室得到的结果明显地偏离其他实验室的结果,这就表明需要仔细研究此实验室的试验程序或装置。

6.2.2 如果从某个操作者得到的结果明显地偏离其他操作者的结果,这也表明需要采取适当的行动以确定产生偏差的原因。

6.3 偏差的报告

6.3.1 由于偏差通常取决于存在于所用样品中的其他(外来的)物质及试验方法,不可能仅用试验方法的偏差值代表全部的偏差。

6.3.2 已显示偏差存在时,改变试验方法中所用的药品或操作上的某些程序来消除偏差是可取的。如果这样做不可能,应在方法中的适当位置插入一个警告,指出可能得到有偏差和不准确结果的原因。

附录 A
(提示的附录)
偏差类型

这个附录用简单的作图形式说明不同类型的偏差。所有的说明中图形表示的都是理想状态。

A1 无偏差

校准曲线通过坐标原点,测量值和真值两者之间存在着 1:1 的对应关系(图 A1)。

A2 固定偏差

校准曲线处在与 1:1 对应曲线(实线)平行的位置,两条直线之间恒定的垂直距离是固定偏差 B_F (图 A2)。

A3 相对偏差

在这种情况下,校准曲线与 1:1 对应曲线(实线)成一定角度,但没有固定偏差(图 A3)。

A4 固定偏差和相对偏差

在这种情况下,校准曲线位于与 1:1 对应曲线(实线)之上并成一定角度。在 origin 处的垂直位移 B_F 等于固定偏差。校准曲线变大的斜率表明相对偏差 B_R 随真值的增加而增加。在曲线上的任何一点或对于任一真值,复合偏差都由 $B_C = B_F + B_R$ 给出(图 A4)。

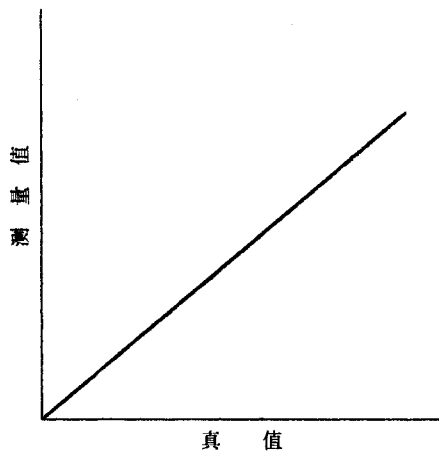


图 A1 无偏差举例

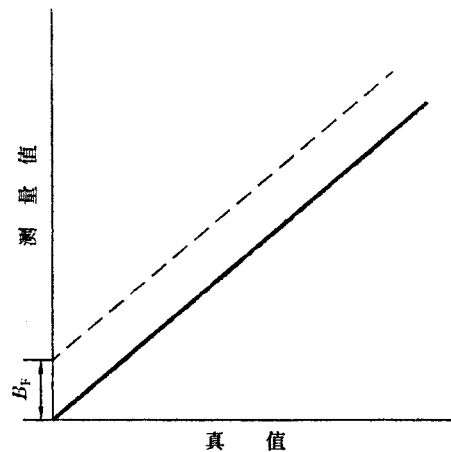


图 A2 固定偏差举例

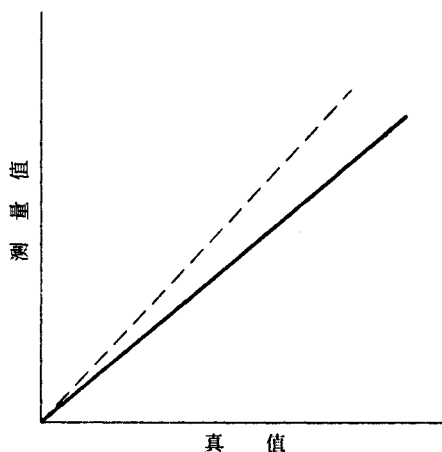


图 A3 相对偏差举例

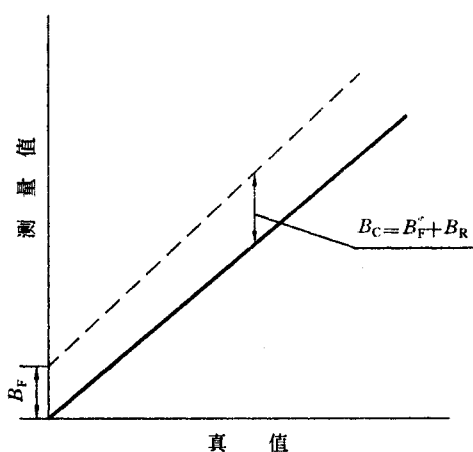


图 A4 复合偏差举例

附录 B
(提示的附录)
偏差计算举例

以下将说明 5.3 中的计算如何用于从一组分析数据中确定偏差。表 B1 给出了测量一系列样品中铜含量的数据。

表 B1 在铜含量测定中获得的数据

真值 X_i	3.0	6.0	9.0	12.0	15.0
测量(分析)值 Y_i	5.0	8.3	12.1	15.1	19.0

当在适当的线性坐标纸上作图时,这些点相对直线显示了较小的分散。该直线即不通过原点也不平行于 1:1 对应直线,如此就说明了固定和相对偏差(见图 B1)。用测量值和真值制成表 B2,该表用于接续计算。

表 B2 偏差参数计算

真值 X_i	测量值 Y_i	$X_i - \bar{X}$	$Y_i - \bar{Y}$	$(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$	$(X_i - \bar{X})^2$
3.0	5.0	-6	-6.9	41.1	36
6.0	8.3	-3	-3.6	10.8	9
9.0	12.1	0	0.2	0	0
12.0	15.1	3	3.2	9.6	9
15.0	19.0	6	7.1	42.6	36
$\Sigma X_i = 45$	$\Sigma Y_i = 59.5$			$S_{XY} = 104.4$	$S_{XX} = 90$
$\bar{X} = 9$	$\bar{Y} = 11.9$				

从表 B2 可得:

$$a = S_{XY}/S_{XX} = 104.4/90 = 1.16 \dots\dots\dots(B1)$$

固定偏差由式(B2)给出:

$$b = \bar{Y} - a\bar{X} = 11.9 - 1.16 \times 9 = 1.46 \dots\dots\dots(B2)$$

因此, $B_F = b = 1.46$; $B_R = (a - 1) = 0.16$

如果真值是 9.0, 复合偏差 B_c (在铜的这个水平上) 由式(B3)给出:

$$B_c = (a - 1)\bar{X} + b = (1.16 - 1) \times 9 + 1.46 = 2.9 \quad \dots\dots\dots (B3)$$

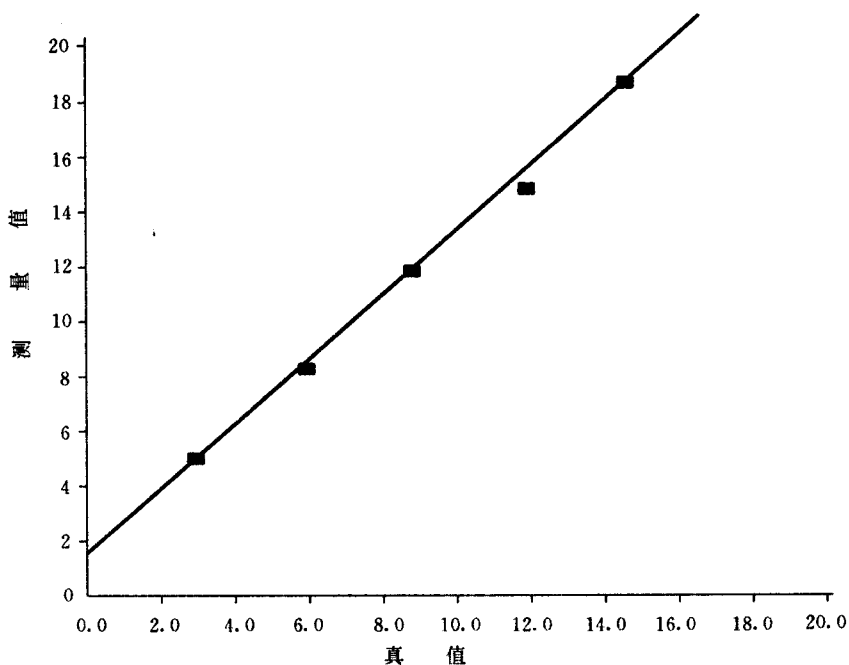


图 B1 在铜含量测量中复合偏差举例

附录 C

(提示的附录)

回归直线系数计算方程式

下面给出了计算回归直线系数的方程式, 线性项或斜率的值 a 由式(C1)计算得出:

$$a = S_{XY}/S_{XX} \quad \dots\dots\dots (C1)$$

式中: $S_{XY} = \sum(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$ 求和从 $i=1$ 到 $i=n$

$S_{XX} = \sum(X_i - \bar{X})^2$ 求和从 $i=1$ 到 $i=n$

在回归直线中固定偏差的值 b 由式(C2)给出:

$$b = \bar{Y} - a\bar{X} \quad \dots\dots\dots (C2)$$

平均值 \bar{X} 和 \bar{Y} 以常用方法计算。

中华人民共和国
国家标准
橡胶与橡胶制品 化学试验
方法准确度和偏差的确定

GB/T 17531—1998

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 17 千字
1999年3月第一版 1999年3月第一次印刷
印数 1—1 500

*

书号: 155066·1-15561 定价 12.00 元

*

标 目 367—28



GB/T 17531-1998