Top-down控制图法评定天然橡胶塑性值 测量不确定度

杨映华

(西双版纳州质量技术监督综合检测中心,云南 景洪 666100)

摘要:基于Top-down技术,采用控制图法评定天然橡胶塑性值测量不确定度。利用实验室日常分析质控样的质控数据进行评定,通过统计证明时序数据的正态性和独立性处于统计受控,并验证了时序数据的精密度受控、偏倚受控和随机分布状态。结果表明该方法评定天然橡胶塑性值测量不确定度较客观。

关键词:Top-down技术;控制图法;天然橡胶;塑性值;测量不确定度

中图分类号:TQ330.7;TQ332 文献标志码:A 文章编号:1000-890X(2019)09-0708-04 DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.09.0708

测量不确定度是评价测量结果是否科学有效 的重要指标。目前,测量不确定度的评定方法主 要有GUM法^[1-4]、MC法^[4-5]和Globe法^[4,6-7]。GUM 法和MC法是基于不确定度传播和概率分布传播 来评定与表示测量不确定度的方法。目前常用的 是GUM法的bottom-up技术,该评定方法步骤繁 琐,容易造成不确定度分量遗漏或重复计算,某些 不确定度分量难以准确量化。在使用GUM法进行 不确定度评定时,样品重复测定引入的不确定度 分量通常为主要分量,重复性检测一般在短时间 内完成,因此使用GUM法评定不确定度无法反映 实验室长期质控状态。

Globe (Top-down) 法的核心思想是: 在控制 不确定度来源或程序的前提下, 运用统计学原理 直接评定特定测量系统的受控结果的测量不确定 度。目前典型的Globe (Top-down) 法有精密度法、 控制图法、线性拟合法和经验模型法。在确保实 验室测量系统处于统计受控状态的前提下, Topdown技术是 JJF 1059. 1—2012的简化和延伸应 用, 符合ISO/IEC 17025: 2017^[8]的要求。这种技术

基金项目:云南省质量技术监督局科技计划项目(2017ynzjkj03)

 $E-mail: yahyayang@hotmail. \ com$

使用长期积累的质控数据,评估过程能全面反映 不确定度的潜在来源,同时步骤简单,避免了不确 定度分量遗漏和难以量化的问题。

塑性值是橡胶及其他弹性体材料的关键检测项目^[9-10],采用GUM法评定快速塑性计法塑性值的测量不确定度时,由测试温度和时间引入的不确定度分量难以准确量化。本工作结合实验室日常质控数据,采用Top-down控制图法评定天然橡胶塑性值测量不确定度。

1 实验

1.1 材料

自制质控样品,对恒粘(CV)天然橡胶按照 GB/T 15340—2008^[11]规定的方法进行均匀化,按 GB/T 3517—2014^[12]制备样品,裁切成圆柱形试 样;铝片,厚度为(0.400±0.012) mm。

1.2 试验设备和仪器

XK160型开炼机,无锡市第一橡胶机械有限 公司产品;GT-7016-AR型气压式自动切片机,中 国台湾高铁科技股份有限公司产品;P14/VT型快 速塑性计,英国华莱士公司产品。

1.3 测量程序

由熟悉测量系统的不同人员在期间精密度条件下,按GB/T 3510—2006^[13]对质控样品进行测试,测试频率为每周2次(周二、周五各1次)。

作者简介:杨映华(1985—),男,云南永平人,西双版纳州质量 技术监督综合检测中心高级工程师,硕士,主要从事橡胶及橡胶制 品检测技术研究。

2 测量不确定度评定

2.1 测定结果

在期间精密度测量条件下,不同人员对试样 塑性值多次定期测量结果见表1。

时序	塑性值	移动极差	指数加权移动 平均值	
1	34.5	_	34.5	
2	35.3	0.8	34.8	
3	33.0	2.3	34.1	
4	34.1	1.1	34.1	
5	34.8	0.7	34.4	
6	32.9	1.9	33.8	
7	34.9	2.0	34.2	
8	33.1	1.8	33.8	
9	34.4	1.3	34.0	
10	34.1	0.3	34.1	
11	34.0	0.1	34.0	
12	34.0	0.0	34.0	
13	35.3	1.3	34.5	
14	35.7	0.4	35.0	
15	34.4	1.3	34.8	
16	34.9	0.5	34.8	
17	35.6	0.7	35.1	
18	35.2	0.4	35.2	
19	34.7	0.5	35.0	
20	34.1	0.6	34.6	
21	34.0	0.1	34.4	
22	34.3	0.3	34.3	
23	34.1	0.2	34.2	
24	35.1	1.0	34.6	
25	34.0	1.1	34.4	
26	34.8	0.8	34.5	
27	34.9	0.1	34.7	
28	34.5	0.4	34.6	
29	35.8	1.3	35.1	
30	35.0	0.8	35.1	
31	34.6	0.4	34.9	
32	35.1	0.5	35.0	
33	35.0	0.1	35.0	
34	34.2	0.8	34.7	

由表1可以得到塑性值测定平均值为34.5,标准偏差为0.71,移动极差平均值为0.78,期间精密 度标准差为0.70。

2.2 离群值检验

以Grubbs检验法对34组塑性值(x)数据进行 离群值检验,Grubbs统计量(G)计算如下:

$$G = \frac{|x_{\rm d} - \overline{x}|}{S} \tag{1}$$

式中, x_d 为检测塑性值的可疑值[包括最大值(x_{max}) 和最小值(x_{min})],S为标准差。数据量n=34, 对 x_{max} 和 x_{min} 作Grubbs判定,分别计算统计量:

$$G_{\rm max} = 1.778$$
 $G_{\rm min} = 2.318$

查 Grubbs 临 界 值 表, $G_{0.05,34} = 2.799$, $G_{max} < G_{0.05,34}$, $G_{min} < G_{0.05,34}$, 表明在95%置信概率下34组数据无离群值。

2.3 数据正态性和独立性检验

期间精密度条件下的检测结果按式(2)计算 移动极差(*M_R*),按公式(3)计算期间精密度标准 差(*S_R*)。

$$M_{R_i} = |x_{i+1} - x_i|$$
 (2)

$$S_{R'} = \frac{M_R}{1.128}$$
 (3)

检测结果按升序排列,按式(4)和(5)计算标 准变量 $\omega_i(S)$ 和 $\omega_i(M_R)$,通过 p_i 数值表得到 ω_i 对应 的正态概率 p_i 值。

$$\omega_i(S) = \frac{x_i - \overline{x}}{S} \tag{4}$$

$$\omega_i(M_R) = \frac{x_i - \overline{x}}{S_{R'}} \tag{5}$$

按式(6)一(8)计算正态统计量 A^{2*} ,分别得到 $A^{2*}(S) 和 A^{2*}(M_R)$,计算参数见表2。

$$A_i = (2i - 1)[\ln p_i + \ln(1 - p_{n+1-i})]$$
(6)

$$A^{2} = -\frac{\sum_{i=1}^{n} A_{i}}{n} - n$$
 (7)

 $A^{2*} = A^2(1 + 0.75/n + 2.25/n^2)$ (8)

计算结果为: $A^2(S) = 0.4612, A^2(M_R) = 0.4638, A^{2^*}(S) = 0.4723, A^{2^*}(M_R) = 0.4749_{\circ}$

由此可知, $A^{2*}(S)$ 和 $A^{2*}(M_R)$ 均小于1.0,表明 通过Anderson-Darling检验,在99%置信概率下, 检测系统接受测量结果正态性、独立性的假设。

2.4 控制限的确定和控制图的绘制

取期间精密度测量条件下的测定结果,按式 (9)和(10)计算x单值图行动上限(UCL)和行动下限(LCL)。

$$UCL = \overline{x} + 2.26\overline{M_R} \tag{9}$$

$$LCL = \overline{x} - 2.26\overline{MR} \tag{10}$$

按式(11) — (14) 计算指数加权移动平均 值(EWMA_i, λ 取0.4) 和EWMA控制图行动上限 (UCL_i)和行动下限(LCL_i)。

橡胶工业

表2 $A^{*}(S)$ 和 $A^{*}(M_{R})$ 的统计计算参数										
时序	x升序	A ^{2*} (S)计算参数		$A^{2^*}(M_R)$ 计算参数						
		$\omega_i(S)$	$p_i(S)$	$A_i(S)$	$\omega_i(M_R)$	$p_i(M_R)$	$A_i(M_R)$			
1	32.9	-2.318	0.010	-7.861	-2.359	0.009	-8.038			
2	33.0	-2.177	0.015	-21.587	-2.215	0.013	-22.057			
3	33.1	-2.036	0.021	-32.826	-2.071	0.019	-33.515			
4	34.0	-0.764	0.222	-24.193	-0.778	0.218	-24.529			
5	34.0	-0.764	0.222	-31.105	-0.778	0.218	-31.537			
6	34.0	-0.764	0.222	-35.647	-0.778	0.218	-36.111			
7	34.0	-0.764	0.222	-39.531	-0.778	0.218	-40.012			
8	34.1	-0.623	0.267	-42.889	-0.634	0.263	-43.375			
9	34.1	-0.623	0.267	-45.474	-0.634	0.263	-45.947			
10	34.1	-0.623	0.267	-50.824	-0.634	0.263	-51.353			
11	34.1	-0.623	0.267	-52.619	-0.634	0.263	-53.119			
12	34.2	-0.482	0.315	-53.798	-0.490	0.312	-54.254			
13	34.3	-0.341	0.367	-54.673	-0.347	0.364	-55.083			
14	34.4	-0.199	0.421	-51.144	-0.203	0.420	-51.414			
15	34.4	-0.199	0.421	-54.933	-0.203	0.420	-55.222			
16	34.5	-0.058	0.477	-50.505	-0.059	0.476	-50.647			
17	34.5	-0.058	0.477	-49.576	-0.059	0.476	-49.645			
18	34.6	0.083	0.533	-44.690	0.085	0.534	-44.624			
19	34.7	0.224	0.589	-43.570	0.228	0.590	-43.445			
20	34.8	0.366	0.643	-38.554	0.372	0.645	-38.317			
21	34.8	0.366	0.643	-40.531	0.372	0.645	-40.282			
22	34.9	0.507	0.694	-35.358	0.516	0.697	-35.013			
23	34.9	0.507	0.694	-33.469	0.516	0.697	-33.070			
24	34.9	0.507	0.694	-31.751	0.516	0.697	-31.312			
25	35.0	0.648	0.742	-29.847	0.659	0.745	-29.366			
26	35.0	0.648	0.742	-31.065	0.659	0.745	-30.565			
27	35.1	0.789	0.785	-29.262	0.803	0.789	-28.732			
28	35.1	0.789	0.785	-27.142	0.803	0.789	-26.579			
29	35.2	0.931	0.824	-25.370	0.947	0.828	-24.790			
30	35.3	1.072	0.858	-23.865	1.091	0.862	-23.277			
31	35.3	1.072	0.858	-24.674	1.091	0.862	-24.066			
32	35.6	1.495	0.933	-5.726	1.522	0.936	-5.388			
33	35.7	1.637	0.949	-4.358	1.665	0.952	-4.067			
34	35.8	1.778	0.962	-3.264	1.809	0.965	-3.019			

$$EWMA_1 = x_1 \tag{11}$$

$$EWMA_i = (1 - \lambda) EWMA_{i-1} + \lambda x_i$$

$$(i=2,3,\cdots,n) \tag{12}$$

$$\text{UCL}_{\lambda} = \overline{x} + 3S_{R'}\sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}} \tag{13}$$

$$LCL_{\lambda} = \overline{x} - 3S_{R'}\sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}}$$
(14)

按下式计算 M_{R} 图行动限(UCL_{M_R}):

 $UCL_{M_R} = 3.27 \overline{M_R}$ (15)

代入数据,计算得到: x = 34.5, UCL = 36.3, LCL = 32.7, UCL_{λ} = 35.6 (λ = 0.4), LCL_{λ} = 33.5 $(\lambda = 0.4)$, UCL_{M₈} = 2.6°

与EWMA叠加的x单值图和MR图分别如图1和 2所示。由图1和2可知:xi和EWMA,处于各自的行 动限内,不存在趋势现象;MR均未超过行动上限, 且不存在趋势现象。

2.5 偏倚控制

实验室以厚度经过计量校准的铝片对系统 偏倚进行监控。铝片厚度参考值(RQV)为0.400 mm, 换算成塑性值为40.0, 校准温度为21 ℃, 快速塑性计测量温度为100 ℃,铝热膨胀系数为 2.32×10⁻⁵ ℃⁻¹, 计算得厚度变化值为7.33×10⁻⁴ mm,可忽略不计。

快速塑性计11次测量结果(y)分别为42.1, 40.2,41.3,38.8,40.0,39.8,40.5,41.0,40.2, 39.0, 38.6, 平均值())为40.14,标准偏差为 1.08。统计量按下式计算:

37

36

35 塑性值

34

33

32

3.0





由度为n-1时的临界值,查双侧t分布表,t0 05.10= 2.228, t < t_{0.05.10}, 表明在置信概率95%下RQV与样 本均值无差异,表明测量系统偏倚在统计上受控。

2.6 不确定度评定

从叠加EWMA的x单值图与M。图中均未发现 非随机分布的图形,表明测量系统仅受随机误差 影响的数据假设成立。对有参考值的稳定样品的 测定显示偏倚处于受控状态。因此在期间精密度 测量条件下,视2Sr/为不确定度评估值,表1中系列

一种导电硅橡胶及其生产工艺 由南通通 江橡胶制品有限公司申请的专利(公开号 CN 107652687A, 公开日期 2018-02-02)"一种 导电硅橡胶及其生产工艺",涉及的导电硅橡胶 配方为:甲基乙烯基硅橡胶 100,丁苯橡胶 12~15,造粒乙炔炭黑 20~80,白炭黑 2~20,

测量结果的不确定度评定为

$$U = 2S_{R'} = 1.4(k = 2)$$

质控样品塑性值测定结果报告为:34.5±1.4 $(k=2)_{0}$

3 结论

按 照 CNAS CL01: 2018^[14] 和 RB/T 214-2017^[15]的要求,强调实验室要持续进行质量控制, 采用Top-down技术评定不确定度可充分利用方法 确认、实验室内质控、实验室间比对、能力验证等 数据,通常比GUM法所得到的不确定度更为客观, 并具有统计学的严格性。

参考文献:

- [1] JJF 1059.1-2012,测量不确定度评定与表示[S].
- [2] CNAS-GL006:2018,化学分析中不确定度的评估指南[S].
- [3] CNAS-GL007:2018,电器领域不确定度的评估指南[S].
- [4] CNAS-GL009:2018,材料理化检验测量不确定度评估指南及实 例[S].
- [5] JJF 1059.2-2012,用蒙特卡洛法评定测量不确定度[S].
- [6] CNAS-GL022:2018,基于质控数据环境检测测量不确定度评定指 南[S].
- [7] GB/T 27411-2012,检测实验室中常用不确定度评定方法与表 示[S].
- [8] ISO/IEC 17025:2017, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories[S].
- [9] 林广义,孔令伟,井源,等.不同产地天然橡胶标准胶的微观结构和 性能[J]. 橡胶工业, 2018, 65(6):605-611.
- [10] 林广义,孔令伟,王佳,等.天然橡胶相对分子质量表征及其与加 工性能相关性研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(12): 1331-1337.
- [11] GB/T 15340-2008,天然、合成生胶取样及其制样方法[S].
- [12] GB/T 3517-2014,天然生胶 塑性保持率(PRI)的测定[S].
- [13] GB/T 3510-2006,未硫化胶 塑性的测定 快速塑性计法[S].
- [14] CNAS-CL01:2018,检测和校准实验室能力认可准则[S].
- [15] RB/T 214-2017,检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机 构通用要求[S].

收稿日期:2019-04-05

端羟基硅油 0.1~1.2,硬脂酸或硬脂酸盐 0.15~0.3, 第一添加剂 6~8, 第二添加剂 4~5,双25硫化剂DBPH 1~2。该导电硅橡胶的 韧性和拉伸强度提高,具有良好的导电性能的同 时能够保持优异的物理性能。

(本刊编辑部 赵 敏)