CNAS 技术报告

纺织品检测测量不确定度的评估及实例

版权声明

本文件版权归中国合格评定国家认可委员会（CNAS）所有，CNAS 对其享有完全的著作权及与著作权有关的权利。

在遵守《中华人民共和国著作权法》及其他相关法律法规的前提下，机构及人员等可免费使用本文件进行非商业性的学习和研究。

未经 CNAS 书面授权准许，禁止任何单位和个人复制、传播、发行、汇编、改编、翻译或以其他形式对本文件再创作等，侵权必究。

CNAS 网站：www.cnas.org.cn

中国合格评定国家认可委员会

发布日期：2020 年 3 月 31 日

目 录

1 目的和适用范围 4
2 规范性引用文件 4
3 术语和定义 4
4 测量不确定度评估的基本程序 9
5 纺织品检测测量不确定度的评估实例 18
附录 A 纺织品 pH 值测定结果不确定度评估实例 20
附录 B 电容法测定羊毛纤维平均长度不确定度的评估实例 28
附录 C 二组分纤维混纺产品定量化学分析结果不确定度评估实例 31
附录 D HVI1000 测量棉纤维的上半部平均长度结果的不确定度评估实例 37
附录 E 移动式密度镜法测定机织物密度不确定度评估实例 40
附录 F 机织物尺寸变化率不确定度评估实例 45
附录 G 纺织品中游离甲醛含量检测结果不确定度评估实例 49
附录 H 合成短纤维强度和伸长率测量结果不确定度评估实例 62
附录 I 条样法测定机织物断裂强力不确定度评估实例 70
附录 J 纺织品中禁用偶氮染料检测不确定度评定实例 76

前 言

完整的测量结果应包括表征结果分散性的信息，即不确定度。在 JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》5.1 条对测量结果做了如下定义：与其它有用的相关信息一起赋予被测量的一组量值。对测量结果及不确定度的了解，可帮助测量结果提供者解释其结果的可靠性，帮助使用者准确的理解和使用测量结果。

对于从事材料和产品理化检测的检测实验室，GUM法是广泛采用的评定方法。由于检测项目繁多，检测方法也很多，各种参数和方法都具有各自的特点，检测条件和试样情况都各不相同，因此如何具体应用有广泛适应性和兼容性的不确定度评定指南GUM(或JJF1059.1-2012）来正确评定测量结果的不确定度，具有一定难度。由于纺织品物理方法检测方法更偏重于专业程序的特殊性，GUM等指导不确定度评定的文件直接用于纺织品专业不确定度评定尚缺乏针对性。中国合格评定国家认可委员会(CNAS)一贯重视合格评定与认可基础理论和应用技术的研究，并将其作为实现合格评定认可工作可持续发展的一项重要措施。CNAS通过设立科技研究项目，组织相关机构和专家共同对纺织品实验室如何评定与表达不确定度进行了系统研究，本文件即是基于研究成果（项目编号：2012-CNAS -11）而制定的。CNAS技术报告的主要目的是通过合作研发，对有关认可规范和相关标准与合格评定机构形成一致性理解和认识。这些技术报告并不打算作为对有关认可规范及相关标准要求的释义，它们仅从操作层面上就实施方法给出指导性建议，所提供的方法和示例并非是唯一可选的。这些技术报告是经过同行专家评审的文件，代表了该领域的技术水平，可为合格评定机构借鉴，也可为认可机构的评审提供参考。

本文件规范了纺织品测量结果不确定度评估的步骤、方法和结果表述，并通过评定实例详细描述了如何利用方法精密度数据、方法研究数据、能力验证数据、实验室积累的期间精密度数据、标准物质证书数据建立评定纺织品测量结果不确定度的模型，以及逐个分量评定纺织品测量结果不确定度的方法。这些实例基本能够满足纺织品实验室评估不确定度的需求。

本技术报告的附录 A～附录 J 为资料性附录，附录 A～附录 J 是纺织品测试结果不确定度方法研究成果的系统性阐释（案例），以引导实验室在没有积累某一项目基础数据（比如：质量控制数据、期间精密度）的情况下，参考附录实例进行某一测量结果的不确定度的评估。

本技术报告由中国合格评定国家认可委员会提出并归口。

本技术报告主要起草单位：中国合格评定国家认可委员会、汕头出入境检验检疫局、中国纤维检验局。

本技术报告主要起草人：富巍、任春华、周硕、贺甬、孔丽萍、秦言华。

纺织品检测测量不确定度的评估及实例

1 目的和适用范围

本文件明确了评估和表示不确定度的规则应用于纺织品检测领域不确定度的评估。附录通过对该领域典型检测项目不确定度评估的实例，提供了不确定度关键分量的识别及评估方法。实验室宜根据检验项目的实际情况，准确识别检测环节中不确定度分量，选择适用的评估方法。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括修改单）适用于本文件。

JJF 1001-2011 通用计量术语及定义

JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

CNAS-CL01-G003：2019 测量不确定度的要求

CNAS-GL06:2019 化学分析中不确定度的评估指南

CNAS-GL09:2018 材料理化检测测量不确定度评定指南及实例

ISO/IEC GUIDE 98-3:2008 测量不确定度 第3部分：测量不确定度表示指南（Uncertainty of measurement-Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)）

ISO 3534-1:2009 统计学术语和符号 第1部分：统计术语和概率术语（Statistics-Vocabulary and symbols-Part 1:General statistical and terms and terms used in probability）

3 术语和定义

本技术报告计量学术语采用JJF 1001《通用计量术语及定义》和ISO/IEC GUIDE 99（即VIM 第3版）修订后的版本。本技术报告统计学术语和符号采用ISO3534-1:2006术语和定义。

3.1 测量(measurement) （JJF 1001-2011，4.1）

通过实验室获得并可合理赋予某量一个或多个量值的过程。

注：

1. 测量不适用于标称特性。
2. 测量意味着量的比较并包括实体的计数。
3. 测量的先决条件是对测量结果预期用途相适应的量的描述、测量程序以及根据规定测量程序（包括测量条件）进行操作的测量系统。

3.2 检测(testing) （GB/T 27000-2006，4.2）

按照程序确定合格评定对象的一个或多个特性的活动。

注：“检测”主要适用于材料、产品或过程。

3.3 被测量(measurand) （JJF 1001-2011，4.7）

拟测量的量。

注 1：对被测量的说明要求了解量的种类，以及含有该量的现象、物体或物质状态的描述，包括有关成分及所涉及的化学实体。

注 2：在第 2 版 VIM 和 IEC60050-300:2001 中，被测量定义为“受测量的量”。

注 3：测量包括了测量系统和试试测量的条件，它可能会改变研究中的现象、物体或物质，使被测量的量可能不同于定义的被测量。在这种情况下，需要进行必要的修正。

3.4 测量结果(result of a measurement) （JJF 1001-2011，5.1）

与其它有用的相关信息一起赋予被测量的一组量值。

注 1：测量结果通常包含这组量值的”相关信息”,诸如某些可以比其他方式更能代表被测量的信息。它可以概率密度函数（PDF）的方式表示。

注 2：测量结果通常表示为单个测得的量值和一个测量不确定度。对于某些用途而言,如果认为测量不确定度可以忽略不计,则测量结果可以表示为单个测得的量值。在许多领域中这是表示测量结果的常用方式。

注3：在传统文献和1993版VIM中，测量结果定义为赋予被测量的值，并按情况解释为平均示值、未修正的结果或已修正的结果。

3.5 测得的量值（measured quantity value ）（JJF 1001-2011，5.2）

又称量的测得值。measured value of a auantitv,简称测得值(measured value)

代表测量结果的量值。

完整的执行一次标准程序测得的量值称单个测量结果。

注 1：对重复示值的测量，每个示值可提供的测得值，用这一组独立的测得值可计算出作为结果的测得值，如平均值或中位值，通常它附有一个已减小了得与其相关联的测量不确定度。

注 2：当认为代表被测量的真值范围与测量不确定度相比小得多时，量的测得值可认为是实际唯一真值的估计值,通常是通过重复测量获得的各独立测量值的平均值或中位值。

注 3：当认为代表被测量的真值范围与测量不确定度相比不太小时，被测量的测得值通常是一组真值的平均值或中位值的估计值。

注 4：在测量不确定度指南（GUM）中，对测得的量值使用的术语有“测量结果”和“被测量的值的估计”或“被测量的估计值”。

3.6 测量精密度 measurement precision（JJF 1001，5.11）

简称精密度 precision

在规定条件下，对同一或类似被测对象重复测量所得示值或测得值间的一致程度。

注：

1.测量精密度通常用不精密程度以数字形式表示，如在规定测量条件下的标准偏差、方差或变差系数。

2.规定条件可以是重复性测量条件、期间精密度测量条件或复现性测量条件。

3.测量精密度用于定义测量重复性、期间测量精密度或测量复现性。

4.术语“测量精密度”有时用于指“测量准确度”，这是错误的。

3.7 测量重复性 measurement repeatability （JJF 1001， 5.13）

简称重复性repeatability

在一组重复性测量条件下的测量精密度。

3.8 重复性测量条件 repeatability condition of measurement（JJF 1001，5.14）

简称重复性条件 repeatability condition

相同测量程序、相同操作者、相同测量系统、相同操作条件和相同地点，并在短时间内对同一或相类似被测对象重复测量的一组测量条件。

注:在化学方法测量中，术语“序列内精密度测量条件”有时用于“重复性测量条件”。

3.9 测量复现性 measurement reproducibility（JJF 1001，5.16）

简称复现性 reproducibility

在复现性测量条件下的测量精密度。

3.10 复现性测量条件 reproducibility measurement conditions（JJ F 1 001，15.15）

简称复现性条件 reproducibility conditions

不同地点、不同操作者、不同测量系统，对同一或相类似被测对象重复测量的一组测量条件。

注:不同的测量系统可采用不同的测量程序。

在给出复现性时应说明改变和未变的条件及实际改变到什么程度。

3.11 期间精密度测量条件 intermediate precision condition of measurement(JJF 1001，5.11)

简称期间精密度条件 intermediate precision condition

除了相同测量程序、相同地点，以及在一个较长时间内对同一或相类似的被测对象重复测量的一组测量条件外，还可包括涉及改变的其他条件。

注：

1.改变可包括新的校准、测量标准器、操作者和测量系统。

2.对条件的说明应包括改变和未变的条件以及实际改变到什么程度。

3.在化学中，术语“序列间精密度测量条件”有时用于指“期间精密度测量条件”。

3.12 算术平均值（CNAS-GL06，附录B,B.22）

在给定条件下，对同一被测量作n次测量，表征测量结果平均值$\bar{x}$可按下式算出：

$$\overline{x}=\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i}{n}$$

$\overline{x}$：一个样品n个结果的算术平均值。

3.13 实验标准偏差（JJF 1001-2011，5.17）

简称实验标准差(experimental 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。用符号s表示。

注1: n次测量中某单个测得值x_k。的实验标准偏差:s(x_k)可按贝塞尔公式计算:

$$s(x_k)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}{n-1}}$$

式中:x_i—第i次测量的测得值;

n—测量次数;

$\overline{x}$—n次测量所得一组测得值的算术平均值。

注2： n次测量的算术平均值$\overline{x}$的实验标准偏差:s($\overline{x}$)为:

$$s(\overline{x})=s(x_k)/\sqrt{n}$$

3.14 相对标准偏差（*RSD*）（JJF 1135-2005，3.13）

实验标准差除以该样本的平均值。常表示为变异系数（CV）。通常表示为百分数标示表示。

$$RSD=\frac{s}{\overline{x}}\%$$

3.15 测量不确定度(uncertainty of measurement) （JJF 1001-2011，5.18）

简称不确定度（uncertainty）

根据所用到的信息，表征赋予被测量的量值分散性的非负参数。

注 1：测量不确定度包括由系统影响引起的分量，例如与修正量和测量标准所赋量值有关的分量以及定义的不确定度。有时对估计的系统影响未作修正，而是当作不确定度分量处理。

注 2：此参数可以是诸如称为标准测量不确定度的标准偏差（或其特定的倍数），或者是说明了包含概率的区间的半宽度。

注3：测量不确定度一般由若干个分量组成。其中一些分量可以根据一系列测量的测量值的统计分布按测量不确定度的A类评估，并用实验标准差表征。而另一些分量则可以根据经验或其它信息假设的概率密度函数按测量不确定度的B类评估，也用标准偏差表征。

注4：通常对于一组给定的信息，测量不确定度是相应于所赋予被测量的值的。该值的改变将导致相应的不确定度的改变。

注5：该定义是按2008版**VIM** 给出，而在**GUM**中的定义是：表征合理地赋予被

测量之值的分散性，与测量结果相联系的参数。

3.16 标准不确定度(standard uncertainty) （JJF 1001-2011，5.19）

全称标准测量不确定度(standard uncertainty measurement，standard uraertainty of measurement)。

以标准偏差表示的测量不确定度。

3.17 合成标准不确定度(combined standard uncertainty) （JJF 1001-2011，5.22）

全称合成标准测量不确定度(combined standard measurement uncertainty)

由在一个测量模型中各输入量的标准测量不确定度获得的输出量的标准测量不确定度。

注：在测量模型中，输入量相关的情况下，当计算合成标准不确定度时必须考虑协方差。

3.18 扩展不确定度(expanded uncertainty) （JJF 1001-2011，5.27）

全称扩展测量不确定度(expanded measurement uncertainty)

合成标准不确定度与一个数大于 1 的数字因子的乘积。

注 1：该因子取决于测量模型中输出量的概率分布的类型和所选包含概率。

注 2：在本定义中的术语“因子”是指包含因子。

3.19 包含区间 (coverage interval) （JJF 1001-2011，5.28）

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。

注1：包含区间不一定以所选的测得值为中心。

注2：不应把包含区间称为置信区间，以避免与统计学概念混淆。

注3：包含区间可由扩展测量不确定度导出。

3.20 包含概率 (coverage probability) （JJF 1001-2011，5.29）

在规定的包含区间内包含被测量的一组值的概率。

注1：为避免与统计学概念混淆，不应把包含概率称为置信水平。

注2：在GUM中包含概率又称“置信的水平(level of confidence)"。

注3：包含概率替代了曾经使用过的“置信水准”。

3.21 包含因子 (coverage factor) （JJF 1001-2011，5.30）

为求得扩展不确定度而对合成标准不确定度所乘的大于1的数。

注：包含因子通常用符号k 表示。

3.22 不确定度报告（uncertainty budget）（JJF 1001-2011，5.25）

对测量不确定度的陈述，包括测量不确定度的分类及其计算和合成。

注：不确定度报告应包括测量模型、计算值、测量模型中与各个量相关联的测量不确定度、协方差、所用的概率密度分布函数的类型、自由度、测量不确定度评定类型和包含因子。

3.23 统计控制状态（in a state of statistical control）

又简称控制状态。测量过程人、机、料、法、环均可导致测量结果的偏差，需要控制在标准要求的基础状态。本指南指测量结果是处于标准给定的状态下获得的。

4 测量不确定度评估与表示程序

测量不确定度的评估与测量紧密相关，测量的目标决定被测量的值，并给出该值的不确定度。被测量的值通常取决于其他量的值，被测量的值的不确定度也取决于其他量值，找到这种取决关系就要建立测量模型；建立测量模型后对不确定度作两类评估（A 类评估和 B 类评估）；将评估的不确定度合成可得到合成标准不确定度；将合成标准不确定度乘以包含因子可得到扩展不确定度；最后要正确表达不确定度评估结果，需要时给出不确定度报告。一般有如下 6 个步骤：见图 1 测量不确定度评估的基本流程。

1) 测量目标（被测量）及测量方法概述。

2) 建立测量模型。

3) 测量不确定度来源的识别。

4) 标准不确定度分量的评估（推荐适当分组评估，A 类不确定度和/或 B 类不确定度）。

5) 合成标准不确定度及扩展不确定度的评估。

6) 测量不确定度的报告与表示（推荐对评定结果给予应用说明）。

图 1 测量不确定度评估的基本流程

4.1 测量目标（被测量）及测量方法概述

对测量方法和测量对象进行清晰而准确的描述，明确被测量（Y）及单位、测量

(/检测)依据、简述测量(/检测)方法、测量(/检测)条件和过程，依据被测量的用途确定是否可省略计算被测量不确定度的自由度。

4.2 建立测量模型

建立满足测量不确定度评估要求的测量模型，即被测量 Y 和所有各影响量 $X_i(i=1,2,...,X_n)$ 间的具体函数关系，一般形式可写成 $Y=f(X_1,X_2,...,X_n)$。式中，Y 称为输出量，X_i 称为输入量。若被测量 Y 的输出估计值为 y，输入量 X_i 的估计值为 x_i，则有 $y=f(x_1,x_2,...,x_n)$。当输入量只有 1 个时，建议建立：$Y=X+\varepsilon$ 的测量模型。

原则上，应该用计算测量结果的计算公式来建立模型。不过由于许多情况下测量结果的计算公式都进行了一定程度的近似和简化，建立测量模型时，对测量结果有影响的输入量都应列入到计算公式中。

有些输入量虽然对测量结果有影响，但是，由于信息量不足，不能定量地计算出它们对测量结果影响的大小，或对测量结果的影响很小，这些输入量在计算公式中可能已被省略。最典型的例子就是测量结果重复性引入的不确定度。但是必须考虑它们对测量结果不确定度的影响。

测量结果是由各输入量的最佳估计值代入测量模型或计算公式后得到的，因此输入量的最佳估计值的不确定度会对测量结果的不确定度有影响。

4.3 不确定度的来源的识别

4.3.1 按不确定度来源途径识别

不确定度评估时，应找出不确定度的所有来源，评估出各分量的不确定度，从而算出合成标准不确定度和扩展不确定度。测量中，可能导致测量不确定度的因素很多，分析如下：

4.3.1.1被测量的定义不完整。

被测量定义不完整将导致方法偏差。方法偏差可通过标准物质的测量进行评估。

4.3.1.2 复现被测量的测量方法不理想

测量方法与程序的规定不够严密，执行方法和程序上的差异等。

测量方法可分为：理论方法和经验方法。理论方法是按被测量的定义研究的测量方法，比如：纱线的线密度（单位长度的质量），长丝的强度（单位面积所承受的最大力值）等。经验方法是从实践经验出发制定的特定应用领域内，在对测试结果进行相对比较的目的下获得公认的方法。比如机织物的强力（5cm 试样所能承受的最大拉力），织物的透气性等，其被测量的大小主要依赖于方法规定的条件。当此类方法用于其指定领域时，其方法偏差规定为零。测量值不确定度的大小取决于测试方法规定条件的满足程度。

4.3.1.3 取样的代表性不够，即被测样本不能完全代表所定义的被测量

取样不确定度包括取样的代表性、试样均匀性。有些特性的测量是具有破坏性的（譬如：断裂强力指标），所以不可能将全批货物用于测量实验）一般情况用于测试

的样品仅仅是总体中的非常小的部分，而大部分天然物质的属性是非均匀的或称具有分散性（譬如，棉花和羊毛的长度、线密度、强度等），因此，产生了取样偏差。批样的取样程序往往在风险和效益之间寻求一个平衡点，约定一个风险水平下的可接受（某概率水平即允差范围）和取样方案，用统计方法给出抽样数量。由取样产生的批量样品的代表性和测试样品的均匀性将主导测试结果的不确定度。

应该注意的是：无论是单个实验室的测试还是有组织的能力验证，测试是从实验室样品开始的。一般“测量不确定度”是指测量/测试程序导致的结果不确定度，包含了测试样品的均匀性和制样的重复性导致的测试结果的不确定度分量，并不能代表批量物质物理特性的不确定度。

4.3.1.4 测试环境的影响

主要是对测量过程受环境影响的认识不到位或对环境参数的测量与控制不完善等。测试环境对纺织品和纺织材料测量结果影响最为明显的是恒温恒湿室的波动，其次是工作台震动、电磁辐射等。

4.3.1.5 测量仪器的计量特性

包括仪器的示值重复性、示值最大允差（MPE）、引用校准误差等。因为测定的装置有限精密，使任何的测量中总是存在不确定性。这些“偏差”通常被认为是独立的，正态分布的，和能够确切地被描述的。描述测量特性与测量偏差相比具有极其重要的意义。

4.3.1.6 测量标准或标准物质的不确定度

标准物质的溯源，标准物质和参考标准物质必须溯源至国际单位或约定真值的完整结果。通常我们使用的测量标准（如：天平的校准砝码）标准物质（如：甲醛标准溶液）其本身带有不确定度，一般在标准物标签或证书中给出，该不确定度分类可传播。

4.3.1.7 引用的数据或其他参数的不确定度

如：引用仪器校准证书的不确定度、试剂的纯度等。

4.3.1.8 测量方法和测量程序的近似和假设

如：模型拟合，最小二乘法拟合等。

4.3.1.9 测量重复性

包括人员操作（包括制样、读取数据）重复性，仪器示值的重复性（自动分析仪进位、模量转换偏差其他干扰等）

4.3.1.10 其他

如：按方法标准规定的精度进行结果修约等导致的最终报告结果的不确定度。

4.3.2 纺织品检测测量不确定度来源的识别方法

4.3.2.1 逐步分析法

按方法标准的操作步骤逐步、逐环节的分析。评估时应考虑所用仪器设备的不确定度，操作的重复性，环境条件的影响，标准（基准）物质的影响等每个细节可能

产生的不确定度分量。这种方法适用于经验检测方法，尤其适合输出量等于输入量的简单测量模型关系的检测方法。

4.3.2.2 测量模型因子分析法

根据建立的测量模型，其中每一个因子（在测量模型中用一个数学符号表示的量，包括输出量）都是重要的必须考虑的测试结果不确定度的一个分量，每一个分量都可以按逐步分析法继续分解为若干小分量。这种方法适用于输出量与输入量有完整的测量模型关系的检测方法（一般称为理论方法）。

将不确定度的来源适当分组，能够有效简化不确定度评估。一般按输入量与输出量的因果关系分为系统效应不确定度的导致分量（包括被测量定义不完整、测试方法不理想、标准物质的溯源、仪器示值、MPE、引用数据或其他参量等）和随机效应导致的不确定度的分量（包括取样代表性，试样均匀性，制样的重复性）。

4.3.2.3 综合分析法

这种方法必须建立在大量的先验数据的基础上，亦称为先验分析法。譬如：引用方法精密度数据、方法整体偏差数据、水平测试数据、内部方法研究数据、质量核查数据、吻合的标准物质不确定度等等。

4.4 标准不确定度评估

4.4.1 测量的基本概率分布

根据JJF 1059.1-2012 4.3.3.4 概率分布情况假设，纺织品及纺织原料领域不确定度评估中主要考虑以下几种概率分布类型：

(1) 正态分布（高斯分布）；

(2) 矩形（均匀）分布：测量仪器最大允差、数字修约等；

(3) 三角分布：量杯允差导致的B类不确定度等。

4.4.2 标准不确定度的A类评定

对在规定测量条件下测得的量值用统计分析的方法进行的测量不确定度分量的评估。规定测量条件是指重复性测量条件，期间精密度测量条件和复现性测量条件。

A 类评定方法主要有贝塞尔法、极差法。关于统计分析的资料详见 ISO/IEC Guide 98-3 或见 ISO/IEC Guide 98-3 2008 2.3.2，ISO 5725，ISO/TS 21748，ISO 21749，JJF 1059.1-2012。

当平行测试次数大于或等于 10 次时，可用贝塞尔法计算标准偏差，否则应使用极差法。建议使用贝塞尔法时平行测试次数为 20 次，其包含概率约为 95%。

贝塞尔法：详见本指南 3.13 条。

极差方法：一般在测量次数较少时，可采用极差法评定获得 $s(x_k)$。在重复性条件或复现性条件下，对 X_i 进行次独立重复观测，测得值中的最大值与最小值之差称为极差，用符号 R 表示。在 X_i 可以估计接近正态分布的前提下，单个测得值 x_k 的实验标准差 $s(x_k)$ 可以用公式： $s(x_k)=\frac{R}{C}$ 表示，R 为极差，C 为极差系数。极差系数 C

及自由度 v 可查表 1 得到。

表 1 极差系数 c 及自由度 v

n	2	3	4	5	6	7	8	9
C	1.13	1.69	2.06	2.33	2.53	2.70	2.85	2.97
v	0.9	1.8	2.7	3.6	4.5	5.3	6.0	6.8

4.4.3 标准不确定度的B类评定

简称 B 类评估。

用不同于测量不确定度 A 类评估的方法对测量不确定度分量进行的评估。

B 类评定的方法是根据有关的信息或经验，判断被测量的可能值区间，$[\bar{x}-a,\bar{x}+a]$，假设被测量值的概率分布，根据概率分布和要求的概率 P 确定 k，则 B 类标准不确定度：

$$u_B=\frac{a}{k}$$

式中:

a—被测量可能值区间的半宽度;

k—扩展不确定度的倍乘因子时称包含因子。

区间半宽度 a 一般根据以下信息确定:

—以前的测量数据;

—对有关材料和仪器特性的经验或了解;

—生产厂提供的技术说明书;

—校准证书或其他证书提供的数据;

—手册给出的参考数据的不确定度。

—检定规程、校准规范或测试标准中给出的数据;

——其他有用的信息。

关于统计分析的资料详见 ISO/IEC Guide 98-3 或见 ISO/IEC Guide 98-3 2008 2.3.2，JJF 1059.1-2012 以及本报告各实例。

4.5 合成标准不确定度

4.5.1 列出标准不确定度一览表

将标准不确定度分量的符号、来源、分布、$u(x_i)$数值和$u(y_i)$ 或$u_{rel}(x_i)$列表，需要时列入$c_i=\frac{\partial f}{\partial x_i}$和自由度。

注：列表后，应予审定，根据经验某些分量值的大小不合理时，应予审慎处理，必要时重新评估。

4.5.2 计算合成标准不确定度

当被测量Y由N个其他量 $X_{1,}X_{2,}\cdots X_N$ 通过线性测量函数*f*确定时，被测量估计*y*为：$y=f\left(x_{1,}x_2\cdots x_N\right)$，当输入量彼此独立或不相关时，标准不确定度合成采用公式（1）计算；

$$u_c^2(y)==\sum_{i=1}^{n}u_i^2(y) \quad \cdots\cdots（1）$$

当测量模型为 $Y=A_1X_1+A_2X_2+\cdots A_NX_N$ 且各输入量不相关时，合成标准不确定度可用公式（2）计算：

$$u_c(y)=\sqrt{\sum_{i=1}^{N}A_iu^2(x_i)} \quad \cdots\cdots（2）$$

当测量模型为 $Y=AX_1^{P_1}X_2^{P_2}\cdots X_N^{P_N}$ 且各输入量不相关时，合成标准不确定度可用公式（3）计算：

$$u_c(y)/|y|=\sqrt{\sum_{i=1}^{N}[p_iu(x_i)/x_i]^2}=\sqrt{\sum_{i=1}^{N}[p_iu_r(x_i)]^2} \quad \cdots\cdots（3）$$

当测量模型为 $Y=AX_1X_2\cdots X_N$ 且各输入量不相关时，合成标准不确定度可用公式（4）计算：

$$u_c(y)/|y|=\sqrt{\sum_{i=1}^{N}[u^2(x_i)/x_i]^2} \quad \cdots\cdots（4）$$

注:只有在测量函数是各输入量的乘积时，可由输入量的相对标准不确定度计算输出量的相对标准不确定度。

各输入量间相关（包括部分输入量相关、正强相关等）合成标准不确定度的计算请参照JJF 1059.1-2012　4.4.3~4.4.4。

4.5.3 需要时计算有效自由度

合成标准不确定度的自由度为有效自由度，记为 v_{eff} 。按下式给出：

$$v_{eff}=\frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^{n}\frac{u_i^4(y)}{v_i}}$$

当用相对不确定度来评估时，可表示为：

$$v_{eff}=\frac{[u_{c\ rel}(y)]^4}{\sum_{i=1}^{n}\frac{[u_{i\ rel}(y)]^4}{v_i}}$$

4.6 扩展不确定度

4.6.1 包含因子的确定

（1）当无法由t分布求得时（如以前的历史资料缺某个v_i），取k=2 ~ 3，常取$k=2$。对于纺织品及纺织材料领域大多数检测，如无特殊要求，可直接赋予k值，不需要考虑自由度及分布情况。当$k=2$时，扩展不确定度$U=2u_c(y)$确定的区间具有包含概率$p\approx0.95$；当$k=3$时，扩展不确定度$U=3u_c(y)$确定的区间具有包含概率$p\approx0.99$。

（2）被测量接近正态分布时，原则上应计算各分量的自由度和合成标准不确定度的有效自由度，并根据所规定的包含概率由t分布表得到包含因子。

$k=t_p(v)$，$t_p(v)$为t分布临界值。

式中：p——为包含概率，可取0.95、0.99，通常取p=0.95；

v——为合成标准不确定度的自由度；

（3）若被测量接近某种已知的非正态分布，如矩形分布、三角分布等，由分布的概率密度函数及所规定的包含概率可以计算出包含因子k_p。

包含因子	矩形分布	三角分布
k_{95}	1.65	1.90
k_{99}	1.71	2.20

4.6.2 扩展不确定度计算

$U=k\times u_c(y)$，$k=2$；或 $U_P=k\times u_c(y)$，$k=t_p(v_{eff})$。

式中：U或U_p为扩展不确定度；k或k_p为包含因子，$u_c(y)$为合成标准不确定度。

被测量的最终测量结果可表示为：$Y=y\pm U$或$Y=y\pm U_p$。

4.7 测量结果的完整表示

当给出完整的测量结果时，应给出其测量不确定度，一般是给出其测量结果的扩展不确定度U和包含因子k；在没有给出包含因子时，默认k=2。

不确定度也可以用相对形式来表示。

需要时，可以给出其测量结果的标准不确定度。

最终报告的测试结果y可能是单一测量值，也可能是测量观测列的最佳估计值，或是平行测试结果的平均值。

扩展不确定度的表示方式如下：

(1) 被测量Y的定义，$Y=(y\pm U_{95})$(单位），$v_{eff}=n$(n为正整数）。

(2) 被测量Y的定义，$Y=y$(单位），U=××（单位），$k=2$。

(3) 被测量Y的定义，$Y=y$(单位），U_{95}=××（单位），$v_{eff}=n$(n为正整数）。

(4) 被测量Y的定义，$Y=y$(单位），U_{95rel}=××。

结果及其不确定度的数值表示中不可给出过多的位数。通常不确定度最多保留两位有效数字，测量结果的位数与不确定度位数相同。

注：不确定度值一定是与被测量值一同给出（报告）的，是某一被测量的测量不

确定度。

4.8 测量不确定度报告

按照GUM的要求，不确定度报告应包括测量模型、计算值、测量模型中与各个量相关联的测量不确定度、协方差、所用的概率密度分布函数的类型、自由度、测量不确定度评定类型和包含因子。根据纺织品专业程序要求的特殊性，本指南给出以下测量不确定度报告模型，以便指导纺织品专业的不确定度评估工作。

4.8.1 测量方法：例如：按GB/T 7573-2009《纺织品 水萃取液pH值的测定》方法测定pH值。建议简述测量过程（主要控制点）。

4.8.2 主要不确定度来源：可以叙述，也可以用图表的方式表达，不确定度来源比较复杂时，建议用鱼骨图的方式描述，详见实例。

4.8.3 建立数学模型：比如：$Y_k = y + \Delta y$

4.8.4 不确定度分量列表

以pH值测量结果不确定度分量列表为例。

pH值测量结果不确定度分量列表

分量类别		来源	评定方法/分布	$u(y)$	
$u(\bar{y}_i, \text{rand})$		随机效应	A类	$\frac{s(y_i)}{\sqrt{2}}$	
$u(\Delta y)$	$u(y, V_{\text{PME}})$	100ml瓶口分配器或量筒	B类/三角分布	0.0049（忽略不计）	0.0161
	$u(m_{\text{PME}})$	天平校准	B类/均匀分布	0.0082（忽略不计）	
	$u(y, \text{pH}_{\text{标液}})$	标准溶液	B类/均匀分布	0.0115	
	$u(y, \text{pH}_{\text{校准}})$	pH仪校准	B类/均匀分布	0.0101	
$u(\bar{y}_i, \text{ord})$		数值修约	B类/均匀分布	0.029	

4.8.5 本次不确定度试验结果如下：

平行试验观测数据一览表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
观测值	6.8	7.0	6.9	6.7	6.7	6.9	6.9	6.8	6.9	6.8
序号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
观测值	6.8	6.9	6.8	6.8	6.9	6.8	6.9	6.8	7.0	6.9

则标准偏差：

$$s(y_i)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(Y_i-\bar{y}_n)^2}{(n-1)}}=0.0827$$

4.8.6 标准不确定度的合成：$u_c(\bar{y}_i)=\sqrt{u^2(\bar{y}_i,rand)+u^2(\Delta y)+u^2(\bar{y}_i,ord)}$ =0.065

4.8.7 扩展不确定度

扩展因子 *k*=2 时，其扩展不确定度为：

$$U=2\times u_c(y)=2\times 0.065=0.12\approx 0.1$$

4.8.8 结果的表示

实验室在统计状态下按GB/T 7573方法要求使用合格的天平和精度为0.01的pH计进行**测**量，如果实验室使用第一、第二个观测值的平均值作为测试结果报告值，则测量结果：

$$\bar{y}=\frac{Y_1+Y_2}{2}=\frac{6.8+7.0}{2}=6.9$$ pH 值测试结果为： pH=6.9，U=0.1，*k*=2。

5 纺织品检测测量不确定度的评估实例

纺织品实验室在评定测试结果不确定度时，建议根据实验室的实际情况和积累的研究或质控数据选择适当的评定方法。

引用实验室内质量控制数据评定不确定度值可以体现个体实验室的测试能力，也比较简单可靠。

5.1 引用方法研究数据

公认方法中如果给出精密度R、r，或平行试验结果允差Δ，相对允差ε时，应首先采用方法精密度R来评定方法的不确定度，再考虑R未包括的不确定度来源。其次采用r、Δ、ε评定方法重复性标准差，再逐一评定其他不确定度分量。实验室内开发研究的方法同样适用。需要强调的是运用R和r值评定的测量不确定度值不能代表实验室最佳测量水平。

应用方法标准给出了*R*、*r*值评定测试结果不确定度，参见附录A《纺织品 水萃取液pH值测定结果不确定度评定实例》。

应用方法置信界限数据评定测试结果不确定度参见附录B《电容法测定羊毛纤维平均长度不确定度的评定实例》

5.2 引用能力验证结果统计数据

虽然一、二次单个质量水平的能力验证结果（以下称水平测试）不足以得出方法不确定度，但水平测试方法本身就是系统方法研究的重要手段，当水平测试的实验室数量（至少8个）和样品质量水平（至少4个）达到要求时，即可统计出方法精密度。能力验证结果统计数据是复现性限，可以做为能力验证结果的不确定度，但不能做为某个具体实验室实际检测结果的不确定度。该方法的具体应用请参见附录C.8 应用说

明。

引用水平测试结果统计数据评定不确定度参见附录C《二组分纤维混纺产品定量化学分析结果不确定度评估实例》。

5.3 引用匹配的有证标准物质不确定度数据

对测量程序属于经验测试方法，测量程序中又包括的制样方法的，建议优先采用有证标准物质与被测样品在重复性条件下同时进行测量，引用有证标准物质不确定度数据对测量结果的不确定度进行评价。

对有证标准物质的测量/测试通常用于方法确认或重新确认，有效的达到了对整个测量/测试程序用可溯源的标准物质进行校准。因为这一程序提供了许多潜在的不确定度来源的组合效果的信息，所以它为不确定度评估提供了较为理想的数据。

详见附录D《HVI1000测量棉纤维的上半部平均长度结果不确定度评定实例》。

注1：当标准物质只大致代表测试样品时，应考虑其他因素。例如：某特性值均质的差别，标准物质通常比测试样品更均质。

5.4 引用实验室内质量控制数据

有些项目没有匹配的标准物质，此时，实验室应使用特性稳定的样品进行的质量核查，核查结果表明实验室质量控制有效，则与方法精密度相关的不确定度引用实验室核查数据的不确定度是切实可行的。

5.4.1 期间精密度数据

实验室对常用标准方法应有计划的组织比对测试。对测试路径、测试样品、测试控制条件、测试人员作出规定，并组织实施，以获得评定方法不确定度的期间精密度估计值，通过分析得到方法不确定度评定模型或计算模型。

参见附录 E《移动式密度镜法测定机织物密度不确定度评定实例》

5.4.2 质量核查数据

质量保证数据必须是在标准所规定的质量控制条件得以严格控制的前提下获取的，以确保测试结果的重现性。在质量保证核查中，如果使用了标准物质和其他稳定的物质，质量保证数据提供了一个中间精度的估计值。

实验室尽可能在一段较长的时间范围内，研究和评估某一方法标准的测试精度，评估时应选择方法所允许的所有可以变化的因素其自然变化影响的结果。可以通过以下来源得到：

（1）一定时间内几次典型样品分析的结果的标准偏差，应尽可能的由不同的分析人员操作和使用不同的设备。

（2）对于多个样品中的每一个进行重复性和室内复现性分析所得的标准偏差。

参见附录 F《机织物尺寸变化率不确定度评定实例》。

（3）方法精密度常常与测试样品的质量水平相关，如果得到的期间精密度与测

试样品的质量水平有相关的趋势，应分析其相关的显著性，显著相关的应给出相对标准差。

参见附录 G《纺织品中游离甲醛含量检测结果不确定度评估实例》

5.5 逐一分量的分析

除了以上评定不确定度的方法以外，有的测试结果很有必要单独考虑一些不确定度的来源。有时，只需考虑很少量的来源，另一些情况下，特别是方法表现数据不足时，应分别研究每个来源。单独的不确定度分量评估的方法有：

—— 设计多因素正交分析实验方案，为每一个变量提供单独的试验标准差；

—— 引用现有数据，例如测量/测试的先验数据、校准证书信息和货商提供的信息等；

—— 通过理论原则建立测量结果与影响量的测量模型；

—— 依据对测量程序和假设模型的深刻理解和分析以及实践经验对每一个影响测量结果的因素进行分析和判断，估计其分布和大小。

详见附录 H《合成短纤维强度和伸长率测量结果不确定度评定实例》；

详见附录 I《条样法测定机织物断裂强力不确定度评估实例》；

详见附录 J《纺织品中禁用偶氮染料检测不确定度评定实例》

5.6 批量物质特性评定

方法程序（检验规程）包括抽取批样、制样、测试三部分，检验是从抽取批样开始的，测试结果将用于评价全批质量特性的，测试结果的不确定度的评定内容必须包括取样（抽取批样和制备实验室样品）的不确定度。适用项目包括：任何满足上述条件的测试项目。代表性的项目：化学纤维长丝的常规测试项目，棉纱线、毛条的常规测试项目等。抽取批样不确定度分量可以按标准给出的抽样允差评定。

附录 A：（资料性附录）

引用方法重复性（r）评定测试结果不确定度评估实例

纺织品氯化钾水溶液萃取 pH 值测定结果不确定度评定

A.1 概述

本例以应用 GB/T 7573-2009《纺织品 水萃取液 pH 值的测定》（氯化钾水溶液）标准为例，研究方法标准给出重复性 r 值时不确定度的评估。

每个实验室都应该组织实验活动，积累期间精密度，用于评定该实验室测试结果的不确定度。但在实验室没有组织相关的试验活动，又需要给出测量不确定度时，可以用方法给出的复现性限评定测量结果不确定度，前提是实验室能够严格按测试标准的规定得出符合标准精密度要求的测试结果，但评定结果不能代表实验室的最佳测量

水平。

A.2 测试原理及测试过程

A.2.1 测试原理

pH 值所表征的就是水溶液中氢离子的浓度，是以氢离子浓度的负对数值（pH=-lg[H+]）来表示的。pH 计的主体是由指示电极和参比电极组成的精密的电位计。在室温下，带有玻璃指示电极的 pH 计测定纺织品萃取液的氢离子浓度的变化，氢离子浓度的变化导致指示电极和参比电极之间电动势能（电极间电位差）的变化，电动势能变化与溶液的 pH 值变化有特定的函数关系，pH 计通过测定电位差经函数关系（$pH=(E-E_0)/K$，K 为电极常数）转换为 pH 示值。

A.2.2 测定过程及控制

实验室按 GB/T 7573-2009 标准规定,从待测样品中抽取足够的试样，剪成约为 5mm×5mm 的碎片，称取质量为（2±0.05）g 的 3 个平行试样，分别放入三角烧瓶中，用量筒或瓶口分配器加入 100 mL 氯化钾溶液，摇动烧瓶以使试样润湿，然后在振荡器上振荡 2 h±5min。再在室温（10～30）℃下，用带有玻璃电极的 pH 计测定 3 份纺织品氯化钾水溶液萃取液，以第 2、3 份水萃取液测得的 pH 值的平均值作为测量值。测试流程详见图 A.1。

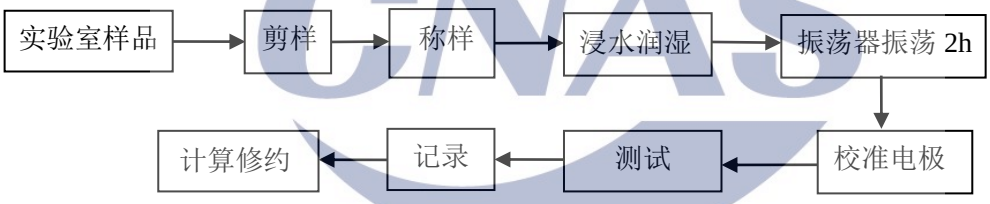


图 A.1 纺织品 水萃取液 pH 值测试流程示意图

A.3 建立测量模型

$$Y_{k(pH)} = y_{(pH)} + \Delta y_{(pH)}$$

式中：

$Y_{k(pH)}$——被测量 $y_{(pH)}$ 某次测得值；

$y_{(pH)}$——被测量最佳估计值，用 N 次测量的算术平均值表示，(N 应充分大)；

$\Delta y_{(pH)}$——修约值（测量统计状态下输出量的系统效应偏差）；

被测量最佳估计值的不确定度分量由测量过程的随机效应导致不确定度分量和测量统计状态下输出量的系统效应修正分量组成，各分量彼此独立，且灵敏系数为 1；按 GB/T 7573-2009 标准规定：以被测量 Y 的 2 次测量值的平均值为测量结果，本例按测量程序报告结果应进行修约，修约产生了不确定度分量；当某一观测列结果为：Y_{i2}, Y_{i3}，计算结果为 $\overline{y}_i = \frac{Y_{i2} + Y_{i3}}{2}$，其修约

后报告结果的合成标准不确定度依据 JJF 1059.1-2012 公式（21）有：

$$u_c(\bar{y}_i)=\sqrt{u^2(\bar{y}_i,rand)+u^2(\Delta y)+u^2(\bar{y}_i,ord)}$$

A.4 标准不确定度评定

当应用标准给出的重复性限 r 值和重现性限 R 值评定测试结果不确定度时，评定步骤和方法都可以大大简化，甚至可以省去建立测量模型、分析不确定度来源等重要步骤，直接应用 r 值、R 值评定测试方法的主要不确定度分量。

A.4.1 由测量程序（方法）导致的标准不确定度分量的评定

测量程序的复现性限包括了实验室间协同试验所得的样品、人员、设备、环境的偏差，即测量过程的重复性以及测量仪器的系统偏差。GB/T 7573-2009 标准给出了使用氯化钾溶液作为萃取介质，两个平行结果重复性限 r=0.2，重现性限 R=1.1，依据 GB/T 6379.6-2009 《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 6 部分：准确度值的实际应用》4.1.2 得出标准差：

$$\sigma_r=\frac{0.2}{2\sqrt{2}}=\frac{0.2}{2.8}=0.07$$

(氯化钾作为萃取介质)

$$u_r=\sigma_r=0.07$$

测量重复性导致的标准不确定度分量为：

A.4.2 其他分量

由于本例采用由各个实验室提供的数据统计的方法重复性标准限 r 评估测试方法不确定度，各实验室在提供测量结果时都按标准的要求在检测前要用标准缓冲溶液（包含不同供应商，不同批次）调整仪器，并对测试结果进行了修约，所以标准缓冲溶液的不确定度分量和修约导致不确定度分量都包含在测量重复性限 r 导致的不确定度分量中了。

A.5 合成标准不确定度

在 GB/T 7573-2009 统计条件下使用氯化钾水溶液为介质获得的测量结果合成不确定度为：

$$u_c=u_r=0.07$$

A.6 扩展不确定度

包含因子 $k=2$ 时，其扩展不确定度为：$U=0.07\times2=0.14\approx0.2$

A.7 不确定度表示

实验室在统计状态下按 GB/T 7573-2009 方法要求使用合格的天平和精度为 0.01 的 pH 计进行测量，则测量结果：

$\bar{y}_i = \frac{Y_{i2} + Y_{i3}}{2}$，$U$=0.2(使用氯化钾介质)，$k$=2。

A.8 应用说明

只要测量方法给出了方法精密度 r、Δ（平行结果允差）、ε（相对允差），且测量时方法要求的控制条件得以满足，就可以参照本实例评定测量结果的不确定度。

应该注意的是：该结果只能说明实验室能到达标准规定的精密度要求。其测量结果的不确定度不超过该不确定度值，并不代表某次测量的实际结果。

可能未包括在方法精密度的不确定度来源有：

——取样：协同研究很少涉及取样。如果实验室内所使用的方法涉及到了取样，或被测量是一个小样品所代表的散装品特性，必须考虑取样的影响，即样品的代表性偏差。

——预处理：很多研究中，样品是均质的，分发前还可能需要进一步稳定。可能有必要调查特定的实验室内预处理程序的影响，即试样的均匀性。

——方法偏倚：方法偏倚通常在实验室间研究之前或之中进行，只要可能就通过比较参考方法或标准物质进行。当方法偏差自身所使用的参考数值的不确定度和与偏差检查有关的精度S_R比起来均较小时，不必额外考虑偏差不确定度的影响。否则，就必须考虑。

——测试条件变化：当实验室的测试条件偏离了方法要求，既达不到方法研究时所控制的测试条件时，测试条件变化所导致的不确定度分量必须考虑。

——样品基体的变化：样品的质量水平和干扰成分超出方法研究的范围（或未能覆盖在研究范围中）时，由此导致的不确定度需要考虑。

——可确定的每一个没有包括在协同研究数据中的不确定度来源都应根据标准不确定度的形式加以评估，并与复现性标准偏差S_R合成起来。

方法二：逐步分析法

纺织品水萃取液 pH 值测定结果不确定度评定

A-A.1～A-A.3 与方法一相同，在此略去。

A-A.4 不确定度主要来源及其分析

因为本方法是经验方法，测试结果是在规定的前处理条件下产生的，不同方法规定了不同的前处理条件，其结果不尽相同，如果使用该方法时控制得当，那么测试方法导致的不确定度为零。但因为 GB/T 7573 方法规定需要控制的诸多因素中，有的因素难以控制到规定的状态，比如试样大小，样品调试环境、测试环境的波动，样品浸液的时间以及样品的均匀性等导致了测试结果重复性不确定度分量(e)，同时，仪器的校准偏差、标准溶液的不确定度以及本方法采用了 0.1 进制的修约方法等导致的结果 B 类不确定度分量共同构成了纺织品水萃取液 pH 值测定结果不确

定度，主要来源详见图 2。

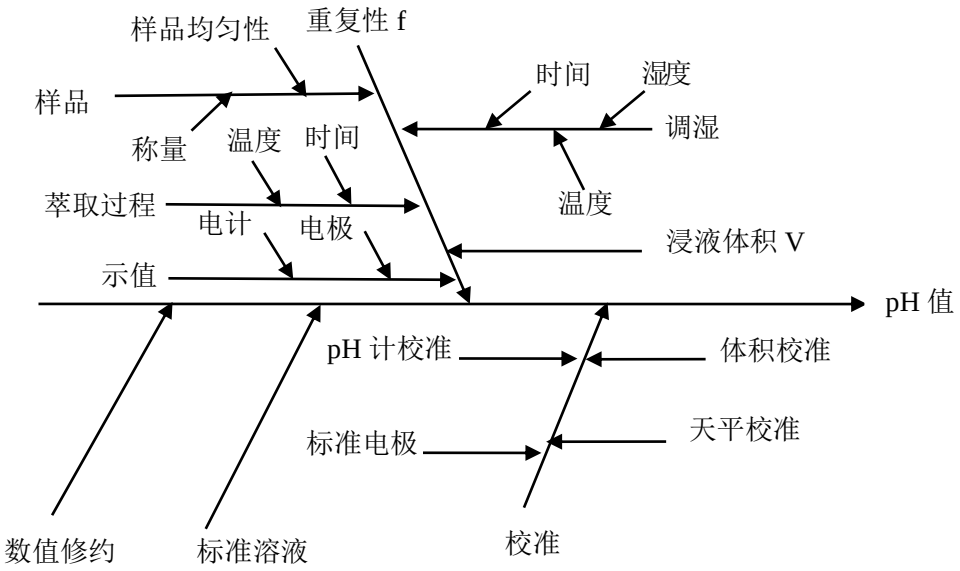


图 2 纺织品水萃取测试结果不确定度来源分析图

A-A.5 评定并计算各分量标准不确定度

A-A.5.1 测量程序的随机效应导致的测量结果不确定度分量$\left[u\left(\bar{y}_i,\mathrm{rand}\right)\right]$

随机效应由样本本身的随机因素和测量过程的随机因素两部分，这些随机因素综合在一起影响 pH 值测试结果，所以实验室在计算随机效应导致的不确定度分量时，应设计重现性实验方案：该方案应对同一样本在不同日期由相同（或不同）上岗检验员使用同一台（或同一型号的）pH 计在 A.2.2 测定条件下进行重现性测试。如果实验室没有设计重现性实验方案，需应用 10 次以上的平行试验结果估算随机效应导致的不确定度分类量，该分量忽略了不同室温以及不同的上岗人员导致的测量结果偏差。

对被测量 y_i 都按 GB/T 7573-2009 标准在复现性条件下进行了 3 次独立观测（每次采用 2 个有效观测值（Y_{i2},Y_{i3}），其平均值为 $\bar{y}_i$，有 m 组这样的被测量，则得到$\left(m\times 2\right)$个观测数据阵。该系列的观测值包括了各种随机因素（样品均匀性、调湿环境、测试环境、萃取过程、浸液体积、示值重复性等）导致的测量不确定度分量。则测量过程的合并样本标准差按 JJF 1059.1-2012 公式（12）计算：

$$s_p\left(y_i\right)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}\left(Y_{ij}-\bar{y}_i\right)^2}{m(n-1)}} \quad \cdots\cdots (2)$$

对被测量 y_i 按 GB/T 7573-2009 标准规定的重复性条件下进行 10 次及以上（有效）独立观测，Y_1，$Y_2\cdots\cdots Y_n$，则：

$$s\left(y_i\right)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(Y_i-\bar{y}_n\right)^2}{(n-1)}} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：$\bar{y}_i = \dfrac{\sum_{i=1}^{n} Y_i}{n}$

$s_p(y_i)$、$s(y_i)$表示在统计状态下该样本任何一次测量结果的实验标准差。

实验室以独立观测列（n=2）的算术平均作为测量结果的，则该结果的不确定度：

$$u(\bar{y}_i, \text{rand}) = \frac{s_p(y_i)}{\sqrt{2}} \approx \frac{s(y_i)}{\sqrt{2}} \quad \text{.....（4）}$$

A-A.5.2 系统效应导致的不确定度分量$\left[u(\Delta y)\right]$

A-A.5.2.1 标准溶液不确定度导致的测量结果不确定度分量$u(y, \text{pH}_{\text{标液}})$

查标准溶液（pH=9.21，pH=7.00，pH＝4.01）证书给出的 pH 值最大允许偏差均为 MPE≤±0.02，按均匀分布计算，则标准溶液导致的不确定度分量为：

$$u(y,\ \text{pH}_{\text{标液}}) = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 0.0115$$

A-A.5.2.2 天平校准导致的称量结果不确定度分量$u(m_{\text{PME}})$

使用合格的分辨率为0.01g的电子天平，其校准规程给出的最大允许偏差为 MPE≤±0.01g，满足标准要求。样品净重的称量分两次完成，一次为称量盒质量，一次为样品与称量盒的毛重。使用天平的最大允许偏差计算由于天平线性导致称量样品质量的不确定度分量按均匀分布计算，则：

$$u(m_{\text{PME}}) = \sqrt{2\times\left(\frac{m_{\text{PME}}}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{2\times\left(\frac{0.01\text{g}}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.00816g$$

按标准 GB/T 7573 规定,试样质量为（2±0.05）g，允差为±0.05g，则测量重复性标准不确定度为：$u(m, \text{rep}) = \dfrac{0.05\text{g}}{\sqrt{3}} = 0.017\text{g}$（已包含在随机效应导致的不确定度分量 u(y，rand)中。）

由于天平校准导致的称量不确定度分量 $u(m_{\text{PME}})$相对于称量重复性不确定度分量 $u(m,\text{rep})$非常小，因此，由于天平校准导致的称量不确定度分量忽略不计。

A-A.5.2.3 瓶口分配器或 100mL 量筒校准导致的测量值不确定度分量$u(y, V_{\text{PME}})$

瓶口分配器或 100mL 量筒校准的不确定度按 JJG196《常用玻璃量器检定规程》的最大容量允差为 MPE≤1mL ,按三角分布计算 ,则其不确定度分量为:

$$u(V_{\text{PME}}) = \frac{V_{\text{PME}}}{\sqrt{6}} = \frac{1\text{mL}}{\sqrt{6}} = 0.408\text{mL}$$

实验室设计了萃取体积与测量观测值关系实验方案,用1ml标准液按表1配制溶液后进行测量,观测结果详见表 1:

表 A.1 萃取体积与测量观测值对应表

V,mL	97	98	99	100	101	102	平均值
PH	9.29	9.28	9.28	9.30	9.29	9.29	9.288

$$\frac{\partial pH}{\partial V}=\frac{\Delta pH}{\Delta V}=\frac{(9.30-9.288)}{1\text{mL}}=0.012/\text{mL}$$

则由瓶口分配器或 100mL 量筒校准偏差导致的测量观测值的不确定度分量为:

$$u\left(y,V_{\text{jud}}\right)=\frac{\partial pH}{\partial V}=0.012/\text{mL}\times 0.408\text{mL}=0.0049$$

与 A.5.2.2 同理可以忽略不计。

A-A.5.2.4 pH 测量仪器校准（示值分辨率）导致的测量不确定度分量$u\left(y,\ pH_{\text{仪校准}}\right)$

根据 JJG 119《实验室 pH 计》检定规程检定，校准证书给出的 0.01 级别的 pH 测量仪器示值最大允许偏差为 0.02，其扩展不确定度：$U_{95}\left(pH_{\text{仪校准}}\right)=0.02,t_{95}\left(80\right)=1.98$ [3]

则其标准合成不确定度为：$u_c\left(y,pH_{\text{仪校准}}\right)=\frac{0.02}{1.98}=0.0101$

系统效应导致的测量结果标准不确定度分量为：

$$\begin{aligned}u\left(\Delta y\right)&=\sqrt{u^2\left(y,\text{pH}_{\text{标液}}\right)+u^2\left(y,\ \text{pH}_{\text{仪校准}}\right)}\\&=\sqrt{0.0115^2+0.0101^2}\\&=0.0153\end{aligned}$$

A-A.5.3 结果修约规定导致的报告的结果的不确定度分量$\left[u\left(\bar{y}_i,\text{ord}\right)\right]$

按 GB/T7573-2009 标准第 8 条规定：以第二、三份水萃取液的 pH 值为最终结果，精确到 0.1，计算平均值$\bar{y}_i$，修约导致的不确定度按 JJF1059.1-2012 5.9 规定:

$$u\left(\bar{y}_i,\text{ord}\right)=0.29\times 0.1=0.029$$

A-A.6 不确定度分量列表

pH 值测量结果不确定度分量列表详见表 2。

表 A.2 pH 值测量结果不确定度分量列表

分量类别		来源	评定方法/分布	$u\left(y\right)$	
$u\left(\bar{y}_i,\text{rand}\right)$		随机效应	A 类	$\frac{s_p\left(y_i\right)}{\sqrt{2}}$ 或 $\frac{s\left(y_i\right)}{\sqrt{2}}$	
$u\left(\Delta y\right)$	$u\left(y,V_{\text{PME}}\right)$	100ml 瓶口分配器或量筒	B 类/三角分布	0.0049 忽略不计	0.0153
	$u\left(m_{\text{PME}}\right)$	天平校准	B 类/均匀分布	0.0082 忽略不计	
	$u\left(y,\text{pH}_{\text{标液}}\right)$	标准溶液	B 类/均匀分布	0.0115	
	$u\left(y,\text{pH}_{\text{校准}}\right)$	pH 仪校准	B 类/均匀分布	0.0101	
$u\left(\bar{y}_i,\text{ord}\right)$		数据修约	B 类/均匀分布	0.029	

A-A.7.标准不确定度的合成

本例随机效应导致的标准不确定度分量、系统效应导致的各标准不确定度分量以及计算平均值后修约导致的不确定度分量均来自不同测量系统，各分量彼此独立，因此合成标准不确定度为：

$$u_c(y)=\sqrt{u^2(\bar{y}_i,\text{rand})+u^2(\Delta y)+u_{rel}^2(\bar{y}_i,\text{ord})}$$

$$=\sqrt{\left(\frac{s_p(y_i)}{\sqrt{2}}\right)^2+0.015^2+0.029^2}$$

$$=\sqrt{0.0011+\left(\frac{s_p(y_i)}{\sqrt{2}}\right)^2}\approx\sqrt{0.0011+\left(\frac{s(y_i)}{\sqrt{2}}\right)^2}$$

A-A.8. 扩展不确定度

扩展因子 k=2 时，其扩展不确定度为：

$$U=k\times u_c(y)=2\times=\sqrt{0.0011+\left(\frac{s_p(y_i)}{\sqrt{2}}\right)^2}$$

$$\text{或}\approx 2\times\sqrt{0.0011+\left(\frac{s(y_i)}{\sqrt{2}}\right)^2}$$

A-A.9. 测量结果表示

实验室在统计状态下按 GB/T 7573 方法要求使用合格的天平和精度为 0.01 的 pH 计进行测量，测量结果：$\bar{y}_i=\frac{Y_{i2}+Y_{i3}}{2}$，

$$U=2\times=\sqrt{0.0011+\left(\frac{s_p(y_i)}{\sqrt{2}}\right)^2}$$

$$\text{或}\approx\sqrt{0.0011+\left(\frac{s(y_i)}{\sqrt{2}}\right)^2}$$

；k=2。

A-A.10 实验室应用实例 A

在重复性条件下获得如下 20 次有效平行试验观测值，详见表 A.3。

表 A.3 平行试验观测数据一览表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
观测值	6.8	7.0	6.9	6.7	6.7	6.9	6.9	6.8	6.9	6.8
序号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
观测值	6.8	6.9	6.8	6.8	6.9	6.8	6.9	6.8	7.0	6.9

则标准偏差：

$$s(y_i)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(Y_i-\bar{y}_n)^2}{(n-1)}}=0.0827$$

如果实验室使用第一、第二个观测值的平均值作为测试结果报告值，则测量结果

$$\bar{y}=\frac{Y_1+Y_2}{2}=\frac{6.8+7.0}{2}=6.9$$

其标准不确定度为：

$$u_c(y)=\sqrt{0.0011+\left(\frac{s(y_i)}{\sqrt{2}}\right)^2}=\sqrt{0.0011+\left(\frac{0.0827}{\sqrt{2}}\right)^2}=0.065$$

通常情况下，包涵因子 k 取 2，则扩展不确定度：

$$U=2\times u_c(y)=2\times 0.065=0.12\approx 0.1$$

结果报告：

实验室按 GB/T 7573-2009 标准规定，在重复性条件下进行了 20 次平行测试计算其标准差，以前两次有效测试数据的平均值为 pH 值报告结果： 6.9±0.1，k=2。

参考文献

[1] GB/T 6379.6-2009 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 6 部分：准确度值的实际应用

[2] CNAS-GL06 化学分析中不确定度的评定指南

附录 B：（资料性附录）

引用方法置信界限数据评定测试结果不确定度评估实例

电容法测定羊毛纤维平均长度不确定度评定

B.1 概述

本例将应用方法标准给出的重复性限评定测试结果随机效应导致不确定度分量，再应用实验室内部设计的方案评定并计算系统效应导致的测定结果不确定度分量。

B.1.1 测定原理

由羊毛条制备成一个一端平齐，与原样品根数分布一致的纤维试样（即试样中各长度组内的纤维根数比例与原样品中相同）。将试样夹在载样器的薄膜之间，载样器匀速通过测试电容器，电容增量与纤维质量增量成正比，电容量经计算机模量转换计算出各种长度分布参数[1] 。

B.1.2 测定过程及控制

实验室样品经拼合制成 20g/m 的条子一根，在标准大气[（20±2）℃，（65±4）%rh]条件下调湿至平衡；将拼合的条子对折放入取样器（本例使用的取样器型号为 YG082A），启动自动取样器，拔取 50mm~100mm 的纤维应予舍弃；重新拔取试样，每个试样重应在 0.5g~2.5g 范围内，将取样器上的试样移至经空载校准过的电容测长

器（YG081A）上测量，计算机模量转算得出各项测试指标，保存并打印测试结果；一般取 3 份符合上机要求的测试试样上机测试；计算各次测试结果的算术平均值，并修约至 0.1mm。测试过程详见图 B.1。

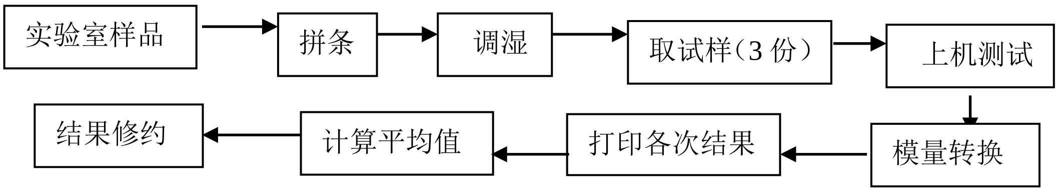


图 B. 1　电容法测定羊毛参数分布流程图

B.2 建立测量模型

在此，我们仅以重量加权平均长度指标为评定对象。

$$\bar{\bar{B}} = \frac{\bar{B}_1 + \bar{B}_2 + \bar{B}_3}{3} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

$$\bar{B}_n = f(l_i) = \frac{\sum_{l_i=\max}^{0} w_i \times l_i}{\sum_{l_i=\max}^{0} w_i} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

式中：

$\bar{\bar{B}}$— n 个样品毛纤维重量加权平均长度的最佳估计值，mm；

$\bar{B}_n$—第 n（n＝1，2，3）个测试样品毛纤维重量加权平均长度，mm；

w_i—对应于 l_i 处的纤维重量频数；

l_i—第 i 组的纤维长度，mm。

B.3 不确定度分量的主要来源及其分析

不确定度主要来源详见图 B.2。

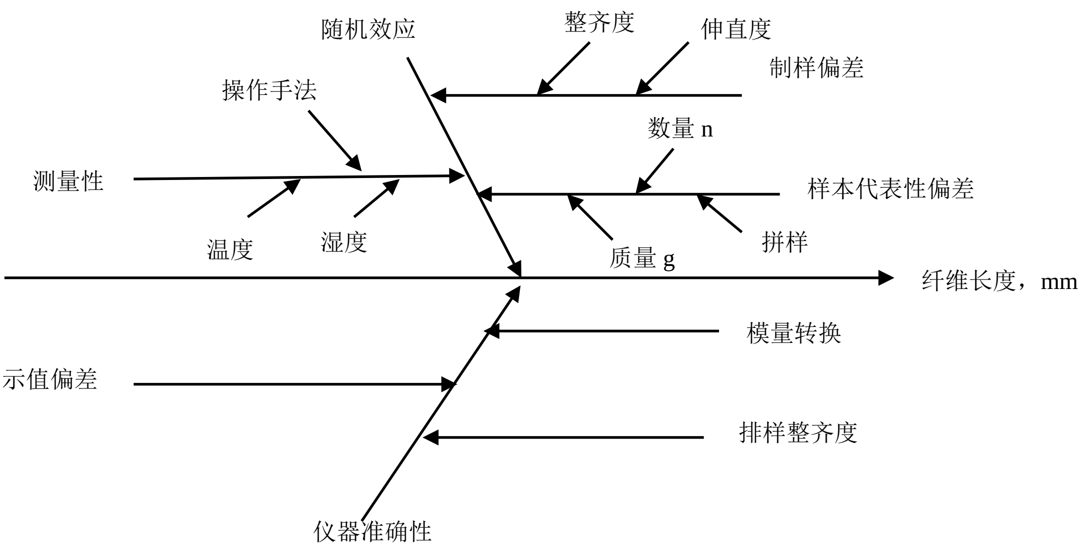


图 B.2 电容法测定羊毛长度不确定度来源图

B.4 评定并计算各分量的标准不确定度

B.4.1 样本的代表性与测量重复性不确定度的评定

GB/T 13782-1992 附录 D 给出了毛条试验用样品抽取方法按包含区间临界值 *CI*（*confidence interval*）决定试验次数 *n*，包含概率水平为 *P*=95%， 包含因子 *k*≈2，详见表 B.1。

表 B.1 *n* 个试样（自动排样）包含概率区间 CI 值表

n	1	2	3	4	5	6	7	8
B 长度 *CI*%	2.27	1.92	1.57	1.36	1.22	1.11	1.03	0.96

CI %为包含区间的（相对）临界值。B—巴氏长度（重量加权平均长度）

按照本标准 11 精密度要求规定： *CI* %在 2%以内选定试验个数，由于羊毛长度自然分布为偏右 *t* 型分布，n 取 2 时平行试验结果经常超出方法精密度的要求，一般 *n* 取 3 可满足本标准精密度的要求。

当 *n*＝3 时，测量随机效应导致的 *B* 长度包含区间的（相对）临界值查表 1 CI %：＝1.57% 相对标准偏差：

$$u_{rel}\left(L_{rep}\right)=\frac{CI\%}{k}=\frac{0.0157}{2}=0.078\text{。}$$

本例假设 *B*=100mm，则：测量随机效应导致的标准偏差：

$$u\left(L_{rep}\right)=u_{rel}\times B\quad mm=0.0078\times 100mm=0.78mm$$

B.4.2 试样状态不理想导致的不确定度分量的评定

B.4.2.1 YG082A 型羊毛取样机产品说明书 2.2 排样技术要求规定：纤维束整齐端处长度方向的不整齐度不大于 1mm，由此产生的标准不确定度按 *B* 类矩形分布考虑，$k=\sqrt{3}$，半宽区间为 0.5mm，则：

$$u\left(L_{brush}\right)=\frac{0.5mm}{\sqrt{3}}=0.29$$

B.4.2.2 仪器生产厂对排样机所排试样再转移到 YG801A 测长仪时试样中纤维因为纤维伸直程度不良产生的长度偏差作过专题研究，结论：纤维伸直程度不良产生的长度偏为 1%。该偏差已在模量转换时被修正。修正值的不确定度通常忽略不计。

B.4.3 YG801A 示值偏差导致的纤维长度不确定度的评定

查 YG801A 校准证书，证书给出的 YG801A 示值偏差（电容增量转换偏差）：

$$u\left(L_{\Delta}\right)=0.22mm$$

由于 B 氏长度已经是（6 次以上）加权平均值，可认为仪器的示值偏差已经包含在标准给出的临界值 *CI* 中，在此不予重复计算。

B.5 不确定度分量列表

表 B. 2 不确定度分量表

分量类别	主要分量来源	评定方法/分布	输入量值，mm	u	u_{rel}	注
u（L*rep*）	样本与测试重复性	B 类/正态分布	100	0.78mm	0.0078	
u(L*brush*）	试样平齐程度	B 类/矩形	100	0.29 mm	0.0029	

B.6 合成标准不确定度

表 B.2 分 B 长度的不确定度 u（L*rep*）与样品转移导致的不确定的分量 u(L*brush*）不相关，因此：

$$u_c(B)=\sqrt{(0.0078\times Bmm)^2+(0.0029\times Bmm)^2}=0.0083\times Bmm$$

B.7 扩展不确定度

在没有特殊要求的情况下，包含因子 k 取 2，扩展不确定度：

$U=2\times u_c(B)=2\times 0.0083\times Bmm=0.0166\times B\ mm$

表 B.3 是以 10mm 为隔距 70mm～150mm 长度范围内 B－u_c(B)对应表，在日常检验中可以应用该表方便的估算出测试结果的不确定度。

表 B. 3 B－u_c(B)对应表 单位：mm

B	70	80	90	100	110	120	130	140	150
$u_c(B)$	0.58	0.66	0.75	0.83	0.91	1.00	1.08	1.16	1.25
U，$k=2$	1.16	1.33	1.49	1.66	1.83	1.99	2.16	2.32	2.49

B.8 应用说明

本例给出的是电容法测定毛条中纤维重量加权平均长度的不确定度评定模式，亦可作为毛条和散纤维手工制条后测定根数加权平均长度的不确定度评定模型。

本例评定模式适用于方法重复性条件下测试结果不确定度的评定。如果实验室内部进行重现性测试结果比对时，还必须考虑环境变化和实验室内部人员之间操作的差异导致的测定结果的偏差。

附录 C：（资料性附录）

应用能力验证测试数据评定测试结果不确定度评估实例

二组分纤维混纺产品定量化学分析结果不确定度评定

C.1 概述

本例给出了依据水平测试结果评定混纺织物定量化学分析结果不确定度的模型。按 ISO/IEC 导则 43 组织的水平测试，其过程具有统一操作步骤、统一条件、实验室测试水平基本一致、测试样本来自同一均匀总体的特点。通过 4 个及以上质量水平的测试，即可统计出方法重复性限 r（既室内允差)和重现性限 R(既室间允差)不确定度。这是方法不确定度研究中最简便有效的方法。能力验证结果统计数据是复现性限，可以做为能力验证结果的不确定度，但不能做为某个具体实验室实际检测结果的不确定度。该方法的具体应用请参见附录 C.8 应用说明。

本例以棉/涤二组分水平测试结果为例，研究应用统计分析方法对单一质量水平测试结果进行不确定度的评定；进一步查证和收集测试数据，统计分析得出方法不确定度。

C.1.1 测试原理

测试原理：混纺均匀的织物其二组分的混纺比是确定的。混纺产品的组分经定性鉴定后，选择适当的试剂溶解去除一种组分，将不溶的纤维烘干、称重，从而计算出各组分纤维的百分含量。

C.1.2 测试过程及控制条件

本例是应用 GB/T2910.11-2009《纺织品　定量化学分析 第 11 部分：纤维素纤维与聚酯纤维的混合物（硫酸法）》，用质量分数为 75％的硫酸溶液从已知干重的棉/涤纺织物中将棉纤维溶解，剩余涤纶纤维经烘干、称重，从而计算出涤纶和棉纤维的百分含量。

具体测试步骤：

①从实验室样品中任意取（剪裁）出约 1g 的试验试样 2 份；

②将各个试验试样连同 2＃（或 3＃）过滤器一同在（105±3）℃的烘箱中烘至恒重（连续两次称重的相对差值小于 0.5％，约 4h）；

③冷却 30min，称重，精确至 0.0002g；

④将试验试样分别放入 500mL 的三角烧瓶中；按 1：200 的试样溶液比（即 1g 试样加入 200ml 溶液）加入质量分数为 75％的硫酸溶液；

⑤将烧瓶在控温水溶锅中保持（50±5）℃，1h，每隔 10min 摇动一次；

⑥将每个试验试样的剩余纤维用已称好干重的干锅真空抽吸排液，再加少量硫酸冲洗瓶子，真空抽吸排液；重复一次；

⑦冷水连续冲洗若干次，用稀氨水洗两次剩余纤维，再充分洗涤至中性；

⑧剩余样品连同干锅一同烘干，冷却，称重，精确至 0.0002g；

⑨计算，修约（至小数点后 1 位）。分析过程如图 C.1 所示。

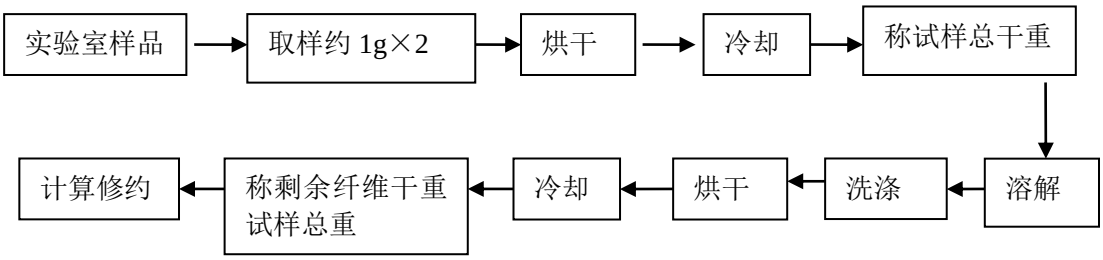


图 C.1 涤纶/棉二组分化学分析过程示意图

C.2 建立测量模型

$$p_A = \frac{100 \times m_1 \times d}{m_0} \quad \text{……（1）} \qquad p_B = 100 - P_A \quad \text{……（2）}$$

公式（1）（2）

p_A p_B——分别为 A（涤纶）B（棉花）纤维净干含量百分率，%；

m_0—试样净干重，g；

m_1—不溶解纤维（涤纶）试样净干重，g；

d—不溶解纤维（涤纶）的重量损失修正系数，本例涤纶纤维的修正系数$d=1.00$；

C.3 不确定度的来源

水平测试结果不确定度来自 3 个部分，分析如下：

C3.1 测试过程随机效应导致的不确定度分量；

C3.2 天平校准所用砝码质量溯源不确定度（通常可省略）；

C3.3 其他没有包括在水平测试程序中的不确定度分量。

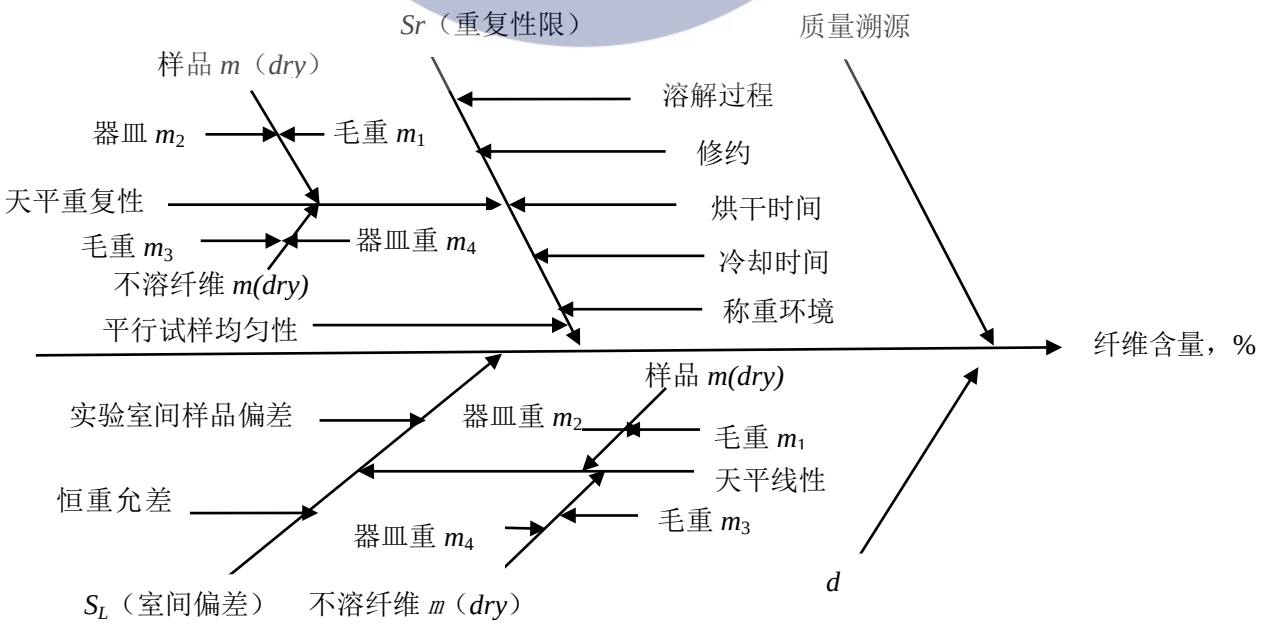


图 C.2 二组分成份分析不确定度来源示意图

C.4 不确定度分量评定

C.4.1 能力验证组织及结果精密度分析

C.4.1.1 能力验证的组织

将试验材料分成至少十个实验室样品，从每一个实验室样品中取平行试样 1 份，由能力验证提供者进行样本均匀性测试；测试结果经单因素方差分析，如果 F≤Fcrit[7]，证明大样本纤维组分含量充分均匀。随即可将各实验室样品连同制定好的严格的方法步骤（本文引用水平测试步骤较 GB/T2910.11-2009 标准省略了样品预处理）及报告格式发送至各参试实验室，各实验室按要求测试，并将测试结果报告给力验证提供者。力验证提供者负责水平测试结果汇总、分析及评定实验室的测试水平。

C.4.1.2 能力验证结果分析

表 C.1 是 CIQ 注册实验室中南和华东大区 1999 年纺织品水平测试报告。对剔除高度异常值后的实验室测试结果进行统计分析，详见表 C.1。

表 C.1 棉/涤纶二组份水平测试结果涤纶纤维含量分析表 单位，%

Lab No	测量结果 %		$\bar{p}_i$ %	$\bar{p}_i^2$	S_i	S_i^2
	p_{1i}	p_{2i}				
1	63.80	63.90	63.85	4076.82	0.07	0.01
2	64.30	64.35	64.33	4137.71	0.04	0.00
3	63.50	63.70	63.60	4044.96	0.14	0.02
4	64.15	64.06	64.11	4109.45	0.06	0.00
5	64.10	64.10	64.10	4108.81	0.00	0.00
6	63.87	63.78	63.83	4073.63	0.06	0.00
7	64.10	63.90	64.00	4096.00	0.14	0.02
8	64.20	63.70	63.95	4089.60	0.35	0.13
9	63.83	63.63	63.73	4061.51	0.14	0.02
11	64.50	64.28	64.39	4146.07	0.16	0.02
12	63.80	64.10	63.95	4089.60	0.21	0.05
13	64.10	64.50	64.30	4134.49	0.28	0.08
14	64.67	64.57	64.62	4175.74	0.07	0.01
15	64.30	64.50	64.40	4147.36	0.14	0.02
16	63.90	63.90	63.90	4083.21	0.00	0.00
17	64.10	64.30	64.20	4121.64	0.14	0.02
18	64.20	64.20	64.20	4121.64	0.00	0.00
19	63.99	64.05	64.02	4098.56	0.04	0.00
20	63.82	64.34	64.08	4106.25	0.37	0.14
21	64.10	64.30	64.20	4121.64	0.14	0.02
22	63.90	64.10	64.00	4096.00	0.14	0.02
23	64.16	64.23	64.20	4121.00	0.05	0.00
24	64.00	64.10	64.05	4102.40	0.07	0.01

25	64.10	64.10	64.10	4108.81	0.00	0.00
26	64.10	64.40	64.25	4128.06	0.21	0.05
27	64.93	64.80	64.87	4207.47	0.09	0.01
28	64.30	64.10	64.20	4121.64	0.14	0.02
29	63.90	63.90	63.90	4083.21	0.00	0.00
31	63.95	64.04	64.00	4095.36	0.06	0.00
32	63.73	63.81	63.77	4066.61	0.06	0.00
33	64.10	64.20	64.15	4115.22	0.07	0.01
34	64.80	64.60	64.70	4186.09	0.14	0.02
35	63.80	63.90	63.85	4076.82	0.07	0.01
	T_1=2051.92		T_2=131576.6		T_3=0.6837	
N=32	Sr^2 =0.0213		S_L^2=0.07546		S_R^2=0.10	
	p=64.12		r=0.413025		R=0.880307	

表 C.1 中：

N—剔除部分高度异常值后的实验室数目;

m—测试结果总平均值。

$$\bar{p}_i = \frac{p_1 + p_2}{2} \qquad s_i = \sqrt{\frac{\sum\left(P_{ij} - \bar{P}_i\right)^2}{N-1}} \qquad T_1 = \sum \bar{p}_i \qquad T_2 = \sum \bar{p}_i^{\,2} \qquad T_3 = \sum s_i^2$$

$$S_r^2 = \frac{T_3}{N} \qquad S_L^2 = \frac{PT_2 - T_1^2}{N(N-1)} - \frac{S_r^2}{3} \qquad S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$$

s_r^2 实质上是所有的随机效应导致的标准方差，而 s_L^2 是系统效应导致的标准方差，s_R^2 是实验室之间复现性标准方差，包括了随机效应标准方差和系统效应标准方差，详见不确定度来源示意图 C.2。

C.4.2 方法标准偏差导致的不确定度

按表 C.1 中数据计算得：

重复性标准差：$u_r = \sqrt{S_r^2} = 0.146$ % ；

系统性标准差：$u_L = \sqrt{S_L^2} = 0.267$ % ；

能力验证结果合成标准偏差：$u_c = \sqrt{S_r^2 + S_L^2} = 0.304$ %

C.4.3 重量损失修正系数 *d* 值的不确定度评定

d 值是在方法研究时，通过一系列的试验，计算出每二组分纤维混合织物中一种纤维经某一种试剂处理前后质量的损失率的平均值，所以 *d* 值本身具有不确定度。查相关的研究课题[4]得出：*d* 值的平均实验标准差为：$\bar{s} = 0.006$ %，k=1，则：$u(d) = \bar{s} = 0.006$‘ 与重复性标准差相比，不足其 1/10，可忽略不计。

C.4.4 检定天平时所用标准砝码的不确定度导致的质量溯源不确定度分量 $u(\Delta m)$ 的评

定

在示意图 C.2 中我们可以看出称量过程的重复性不确定度分量已包括在 Sr 中，天平的线性导致的称量结果的不确定度分量包括在 S_L 中，而各个实验室所用的符合要求的天平，检定时所用标准砝码的不确定度不包括在称量程序和实验室间的系统影响因素之内，它恒定传播给测量结果，所以质量溯源导致的不确定度分量在此应予以考虑。根据 JJG 539-1997 数字指示称 3.7 条的规定：检定用标准砝码的误差，应不大于相应称量最大允许误差的 1/3。使用满足 GB/T 2910.1-2009 标准要求的精度为 0.0002g 的合格天平，称量范围在 1g～40g 时，其最大允许误差为 0.0003g，那么相应的标准砝码的最大允许误差应为：0.0001g，即 $\Delta m \le \pm 0.0001g$，半宽区间：a=0.0001g，按矩形分布考虑：$k=\sqrt{3}$，则：$u(\Delta m)=\dfrac{0.0001\mathbf{g}}{\sqrt{3}}=0.000058\mathbf{g}$

相对所称量的样品质量，其相对不确定度分量分别为：

$$u_{\mathrm{rel}}(\Delta m)=\frac{0.000058\mathrm{g}}{1\mathrm{g}}=0.000058$$

与重复性标准差相比，不足其 1/10，可忽略不计。

C.5 合成标准不确定度

合成标准不确定度：$u_c=\sqrt{S_r^2+S_L^2}=0.3043\%$

C.6 扩展不确定度

按惯例 k 取 2：则：$U=k\times u_c=2\times 0.3043\%=0.61\%$

C.7 结果报告

实验室应用 GB/T2910.11-2009《纺织品　定量化学分析 第 11 部分：纤维素纤维与聚酯纤维的混合物（硫酸法）》，对纺织品水平测试样品棉/涤纶混纺织物进行测试 结果：

$P_{棉}$=35.9% ，$P_{涤纶}$=64.1% ，$U(p)=0.39\%$，　$k=2$

C.8 应用说明

C.8.1 平行测试结果扩展不确定度（$2\times u_r$）可以评定在重复性条件下对平行测试结果间的差异是否合理。如果平行测试结果的差值大于重复性扩展不确定度，认为测量过程可能失控。

C8.2 水平测试结果扩展不确定度 U 可以评定实验室间或实验室内复现性测试结果间的差异是否合理。如果平行测试结果的差值大于重复性扩展不确定度，认为测量过程可能失控。

C.8.3 实验室在没有日常积累数据但需要出具不确定度结果时，如果实验室参加了能力验证，并取得满意的结果的情况下，可利用能力验证结果评定的重复性标准差 u_r 评估该实验室的不确定度。需要注意的是该不确定度不是该实验室的最佳测量水平的不确定度，而是代表实验室能够正确的应用该标准，不确定度不大于该值。

参考资料

[1] ISO/IEC 导则 43，实验室之间比对的水平测试

[2] 中南大区 2001-2002 年度 ZN101 纺织品水平测试技术报告

[3] GB/T 6379.5-2006 测试方法的准确度（正确度与精密度）第 5 部分 确定标准测量方法精密度的可代替方法

附录 D：（资料性附录）

应用匹配的标准物质评定测试项目不确定度评估实例

HVI1000 测量棉纤维的上半部平均长度结果不确定度评定

本例以应用 GB/T 20392-2006 HVI 棉纤维物理性能试验方法标准为例，研究应用有证标准物质校准设备后的测量结果不确定度的评估方法。将被测量的棉纤维重要指标与实物标准重要指标相比较，在二者匹配（同种规格的同类型纤维认为其匹配）的情况下，用实物标准物质的证书给出的标准差代替其相关标准差。

D.1 测试原理和过程

D.1.1 测试原理

棉纤维沿其长度方向被梳夹随机夹持，排列在梳夹上，构成棉须。光学系统对棉须从稍部到根部进行扫描，根据透过棉须光通量的变化，获得精确的照影仪曲线，计算出各项长度指标。

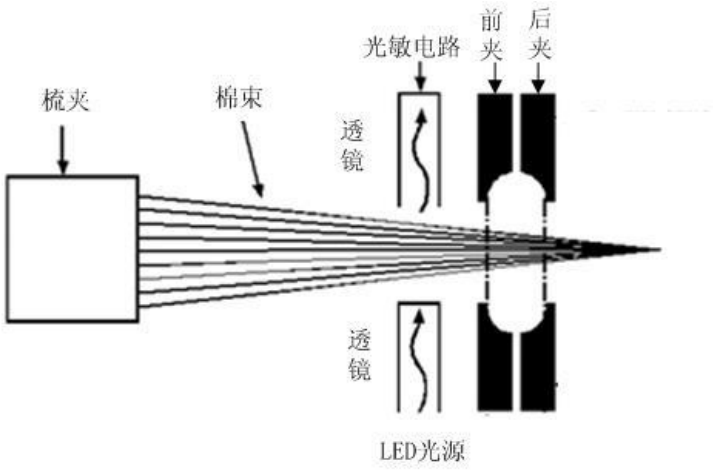


图 D.1 HVI 长度强度测试原理

D.1.2 测试过程

按照 GB/T 20392-2006《HVI 棉纤维物理性能试验方法》的要求,把细绒棉待测样品放在温度为(20±2)℃,湿度(65±3)%的恒定温湿度环境条件下平衡 24h。

从显示屏显示的菜单中选定长强校准程序，选择两个已具有上半部平均长度、长度整齐度标定值的校准棉样，按照仪器提示的指令进行校准。然后进入测试程序，对每个样品做一组试样的测定以验证校准情况，使校准棉样的实测值符合要求。待验证通过后，从待测已调湿的样品中取出试验试样，将样品放在取样器上，按下测试按钮，样品自动进行测试，显示屏显示测定值及相关信息，同时显示下一道测试的指令，再进行同一样品下一试验试样的测试。

D.2 测量模型

$$l = \sum_{i=1}^{3} L_i + \Delta l$$

式中：L——被测量上半部平均长度之值，mm；

L_i——上半部平均长度的测定值（仪器输出值），mm；

Δl ——仪器响应量偏差，mm。

D.3 不确定度来源

HVI 棉纤维长度测量不确定度来源：

D.3.1 测量过程的随机效应导致的不确定度分量：包括：样品均匀性，预调湿、调湿、称样、制样、人员上机操作、仪器测量的重复性；

D.3.2 测量过程的系统效应导致的不确定度分量：包括 HVI 系统校准；

D.3.3 标准样品不确定的分量;

D.3.4 结果修约导致的不确定度分量。

D.4 不确定度分量评定

D.4.1 随机效应导致的测量结果不确定度分量

合格上岗人员对两种美国农业部 HVI 长度标准棉样（编号为 31388，上半部平均长度标准值为 28.42mm；编号为 33813，上半部平均长度标准值为 35.15mm）按 GB/T20392-2006 要求对设备进行测试（至少测试 3 次）；待测样品在相同的统计条件下，重复测试 8 次，数据见表 D.1。

表 D.1 标准样品与待测样品试验数据一览表

单位：mm

次数 i	1	2	3	4	5	6	7	8	S	平均值
标样 1 测量结果	28.44	28.76	28.58	28.19	28.53	28.35	28.34	28.09	0.216	28.41
标样 2 测量结果	35.48	34.91	35.31	35.41	34.95	35.05	35.14	35.18	0.208	35.18
待测样品	31.32	32.41	31.54	31.89	32.29	31.68	32.30	31.65	0.405	31.88

测量结果										

应用贝塞尔公式计算上述数据的实验标准偏差：$s(L_i)=\sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{n}\left(L_i-\bar{L}\right)^2}{n-1}}=0.40\text{mm}$；

一般应用 GB/T 20392-2006 需报告 3 次测得结果的平均值，报告平均值为：

$$l=\frac{L_1+L_2+L_3}{3}=\frac{31.32\text{mm}+32.41\text{mm}+31.54\text{mm}}{3}=31.76\text{mm}$$

则随机效应导致的测量结果（平均值）不确定度分量为：$u_1=s(l)=\dfrac{0.40\text{mm}}{\sqrt{3}}=0.23\text{mm}$

D.4.2 系统效应导致的测量结果不确定度分量

本次测量全过程附带了有证标准样品：美国农业部 HVI 长度标准棉样编号为 31388，上半部平均长度标准值为 28.42 mm；编号为 33813，上半部平均长度标准值为 35.15mm，其测量平均值结果以及每一个测量观测值，与标准值的差异均小于验证允差±0.38mm，说明测量过程受控，实验室在不苛求最佳测量水平不确定度值的前提下，本次样品测量的系统效应不确定度的分量可以用标准样品最大允差替代，按均匀分布考虑：$u_2=u(\Delta l)=\dfrac{0.38mm}{\sqrt{3}}=0.22mm$

D.4.3 标准样品不确定的分量

由于标准样品的证书中未给出不确定度，但标准样品的不确定度远小于测量系统的不确定度，故标准样品的不确定度可忽略不计。

D.4.3 结果修约导致的不确定度分量

GB/T 20392-2006 规定的修约间隔为 0.1mm，其半宽区间为 0.05，按均匀分布。上半部平均长度修约导致的不确定度分量为：

$$u_3=\frac{0.05\text{mm}}{\sqrt{3}}=0.03\text{mm}$$

该量小于 u_1 的四分之，可忽略不计。

D.5 合成标准不确定度

本例待测样品与标准样品匹配，依据 NAS-GL06《化学分析中不确定度的评估指南》7.7.4 所述“所得到的偏差如果不显著，与此偏差相关的不确定度就是有证标准物质数值的标准不确定度和与偏差有关的标准偏差的简单合成。”，上述，u_1,u_2,u_3 相互独立，因此，本例测量样品的测量不确定度为：

$$u_r(l)=\sqrt{u_1^2+u_2^2}=\sqrt{(0.23\text{mm})^2+(0.22\text{mm})^2}\approx 0.32\text{mm}$$

D.6 扩展不确定度

在没有特殊要求的情况下，包含因子取 $k=2$，扩展不确定度为：

$U=2\times0.32\text{mm}=0.64\text{mm}$

D.7 结果报告

应用 GB/T 20392-2006 对棉纤维进行长度测量，结果上半部平均长度：l=31.76mm，U=0.64mm，k=2。

D.8 应用说明

对于那些人为影响较大的测量方法，使用匹配标准物质监控测量过程是十分必要的。与测量程序有关的不确定度采用标准物质的给定偏差非常简便，省去诸多系统因素导致的不确定度分量的评定。

在实验室有相应的标准物质的情况下，特别是人为因素影响较大的测试程序，推荐使用本方法来评定不确定度。

附录 E：（资料性附录）

应用实验室期间精密度数据评定测试结果不确定度评估实例

移动式密度镜法测定机织物密度不确定度评定

E.1 概述

本文通过介绍实验室内部积累的期间精密度数据，评定测试结果不确定度方案的设计、数据处理和相关因素的分析，得出评定测定方法不确定度的简便模型。

E.1.1 测定原理

使用移动式织物密度镜，机织物在无折皱和无张力条件下，测定织物经向或纬向一定长度内的纱线根数，折算至 10cm 长度内的纱线根数。

E.1.2 测定过程及控制

使用 Y511B 移动式密度镜，按照 GB/T 4668-1995 标准第 10 条规定：将在标准大气条件下调湿至平衡的织物摊平，在经向或纬向选取 5 处（避免重复测量同一根纱线），测量各处单位长度内的纱线根数；计算平均值；折算成 10cm 长度内的纱线根数并修约到 0.1 根/10cm。

测量过程详见图 E.1。

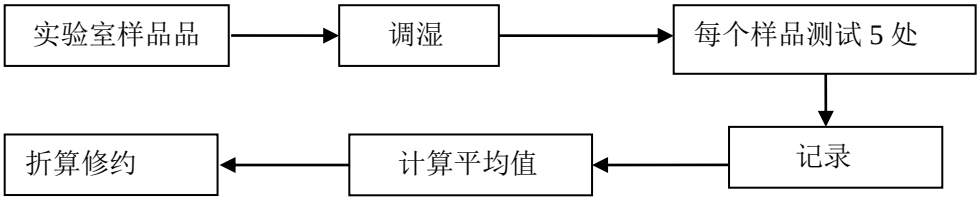


图 E. 1 移动式密度镜法测定机织物密度流程示意图

E.2 建立测量模型

$$y = 10 \times \frac{x}{L} \quad \text{……（1）}$$

y— 机织物密度最佳估计值，根/10cm ；

x— L cm 长度内纱线根数，根/Lcm ；

L— 按标准规定选择的测量长度，2cm,3cm,5cm；

10 —标准规定的折算长度，cm。

测量模型显示各输入量为非线性关系，且各输入量不相关，因此，可以适用 JJF1059.1-2012 规范中公式（30）计算相对合成标准不确定度，而无需计算偏导数。

E.3 不确定度主要来源及其分析

不确定度的主要来源详见图 E.2。

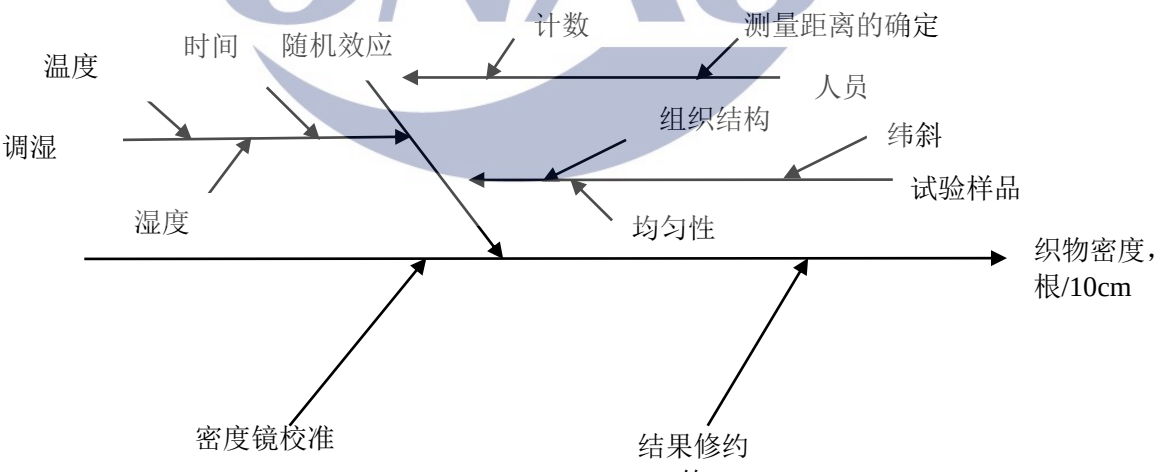


图 E.2 机织物密度测量结果不确定度来源示意图

E.4 标准不确定度分量的评定

E.4.1 随机效应导致的不确定度分量

导致随机效应的因素可分为：样本本身的随机因素，测量过程的随机因素两部分，这些随机因素综合在一起影响密度的测试结果。实验室设计了期间精密度研究方案：对同一实验室样品在不同日期，不同人员在统计状态（E.1.2 测定条件）下进行重复

性测试，测试结果详见表 E.1。

表 E. 1 不同质量水平的机织物密度测定结果原始数据及统计结果一览表

质量水平 i 及品名	人员 j	1	2	3	4	5	$\bar{x}_i$	$s(x_{jk})$
测量结果 x_{jk}，根/2cm								
质量水平 1 灯心绒棉布	1#	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.4	0.611
	2#	77.0	76.0	76.0	78.0	76.0		
	3#	77.0	77.0	76.0	76.0	76.5		
质量水平 2 斜纹棉布	1#	104.0	104.0	103.5	103.0	103.0	103.4	0.623
	2#	104.0	103.0	103.0	103.0	102.0		
	3#	104.0	104.0	103.0	104.0	104.0		
质量水平 3 斜纹棉布	1#	109.0	107.0	108.0	109.0	108.5	108.4	0.581
	2#	108.0	108.0	108.0	108.0	109.0		
	3#	109.0	108.0	108.5	108.5	109.0		
测试结果 x_{jk}，根/3cm								
质量水平 4 斜纹棉布	1#	80.0	79.0	79.5	79.0	79.0	78.8	0.556
	2#	78.5	79.0	78.0	78.0	78.0		
	3#	79.0	79.0	79.0	79.0	78.5		
质量水平 5 平纹棉布	1#	86.0	86.0	86.0	87.0	87.0	86.2	0.523
	2#	85.0	86.0	86.0	86.0	86.0		
	3#	86.0	86.0	87.0	86.0	86.5		
测试结果 x_{jk}，根/5cm								
质量水平 6 灯心绒棉布	1#	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.2	0.617
	2#	79.0	79.5	78.0	80.0	78.5		
	3#	80.0	79.0	79.0	79.0	80.5		
质量水平 7 斜纹棉布	1#	118.0	116.0	116.0	117.0	116.0	116.4	0.604
	2#	117.0	116.0	116.0	116.0	116.0		
	3#	116.5	117.0	116.5	116.0	116.0		

表 E.1 中：

x_{jk} — 人员 j 第 k 个测试结果，根/Lcm；

$\bar{x}_i$ — 第 i 水平的最佳估计值；$\bar{x}_i = \dfrac{\sum_{j=1}^{m}\sum_{k=1}^{n} x_{jk}}{m \times n}$，根/Lcm；

m — 测试序列数（本例是以参与测试的人员数排序的，m=3）；

n — 每一测试序列的重复测试次数（本例 n=5）；

$s\left(x_{jk}\right)$ — 第 j 检验员第 k 次测量值的合并样本标准差：

$s\left(x_{jk}\right)=\sqrt{\dfrac{\sum_{j=1}^{m}\sum_{k=1}^{n}(x_{jk}-\bar{x}_i)^2}{m(n-1)}}$，根/Lcm；

对表 1 中的$\bar{x}_i$与$s\left(x_{jk}\right)$进行相关性分析，相关系数：r = -0.336，该结果表明：机织物密度测量水平$\bar{x}_i$与测量结果的精密度$s\left(x_{jk}\right)$无关，$s\left(x_{jk}\right)$趋于一个恒定的值。

我们从保障客户利益的角度出发，取$s\left(x_{jk}\right)$中的一个最大值作为该方法随机效应导致的不确定度分量，则：

$u(x)=s\left(x_{jk}\right)$=0.62 根/Lcm，L 为测量长度，一般为 2cm 或 3cm 或 5cm。

本文以表 E.2 观测数据为例，评定其不确定度。

表 E. 2　3×5 的测试结果一览表

单位：根/5cm

次数 试样 j	密度x_{jk}					平均$\bar{x}$
	1	2	3	4	5	
1#	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0
2#	79.0	79.5	78.0	80.0	78.5	79.0
3#	80.0	79.0	79.0	79.0	80.5	79.5

表 E.2 中：

第 j 次测试结果：$\bar{x}_j=\dfrac{\sum_{i=1}^{n}X_i}{n}$，根/5cm；

根据实验室期间精密度研究结果：

$s\left(x_{jk}\right)=\sqrt{\dfrac{\sum_{j=1}^{m}\sum_{k=1}^{n}(x_{jk}-\bar{x}_i)^2}{m(n-1)}}$=0.62 根/5cm ；

如果以 2#测试的结果（5 次测量结果的平均值）做为实验室报告结果，则：

$$u\left(\bar{x}\right)=\frac{0.62\text{根}/5\text{cm}}{\sqrt{5}}=0.29\text{根}/5\text{cm}$$

$$u_{rel}\left(\bar{x}\right)=\frac{u\left(\bar{x}\right)}{\bar{x}}=\frac{0.29\text{根}/5\text{cm}}{79.0\text{根}/5\text{cm}}=0.0037$$

E.4.2 密度镜校准不确定度导致的测量结果不确定度分量的评定

表 E.1 测试结果使用的 Y511B 移动式织物密度镜校准证书给出：标称值为 50mm，校准值为 0，U_{95}=0.05mm。证书中没有给出校准值不确定度的有效自由度，但给出了概率 P=95%，按 JJF 1059.1-2012 4.3.3.4 规定，查正态分布得：$k_P=1.96$

密度镜长度校准结果相对合成标准不确定度：$u_{rel}(L)=\dfrac{0.05\text{mm}}{1.96\times 50\text{mm}}=0.00051$。

小于期间精密度相对标准偏差的四分之一，可忽略不计。

E4.3 计算结果修约导致的不确定度的评定

按 GB/T 4668-1995 标准 11 条规定，报告应为计算结果的平均值，计算结果至 0.1 根/10cm，计算平均值修约导致的不确定度按 JJF1059.1-2012 标准 4.3.3.4 规定：

$u(\text{修约})=0.29\times0.1$ 根/10cm=0.029 根/10cm

本例的测量计算结果： $y=10\text{cm}\times\dfrac{79.0\text{根}/5\text{cm}}{5\text{cm}}=158.0\text{根}/10\text{cm}$

$u_{rel}(\text{修约})=\dfrac{0.029\text{根}/10\text{cm}}{158.0\text{根}/10\text{cm}}=0.00018$

小于期间精密度相对标准偏差的十分之一，小到可以忽略不计。

E.5 合成标准不确定度

本例测量结果的相对合成不确定度：

$u_{crel}(y)=\sqrt{u_{rel}^2(\bar{x})}=0.00$

$u_c(y)=y\times u_{crel}=158$根/10cm×0.003根/10cm

E.6 扩展不确定度

在没有特殊要求的情况下，k 取 2 ，则：

$U=k\times u_c(y)=2\times0.58\text{根}/10\text{cm}\approx1.2\text{根}/10\text{cm}$。

E.7 报告

该实验室对个试验样品按照 GB/T 4668-1995 标准 C 法（移动式密度镜法）进行（3×5）测试，计算标准偏差，以第 2 次测试结果的最佳估计值为：158 根/10cm，U=1.2 根/10cm；k=2。

E.8 应用说明

E8.1 该例给出了移动式密度镜测量机织物密度结果不确定度评定模式。通过本例推导出该方法不确定度主要来源于测试精密度，并与测量间隔和测量重复次数负相关。其合成不确定度主要来源于测试的精密度。如果报告为 m×n 次测量平均值的折算结果：

$y=10\times\dfrac{\bar{x}}{L}$，根/10cm

则：$U=2\times y\times\sqrt{u_{rel}^2(\bar{x})}=2\times y\times\sqrt{\left(\frac{0.62}{\bar{x}\times\sqrt{m\times n}}\right)^2}$，根/10cm

该结果的应用请参见表 E.3。

表 E. 3 日常测试中不同质量水平的折算结果的不确定度列表

质量水平	测量长度 L（cm）	测试值 $\bar{x}$，根/Lcm	报告值 y，根/10cm	$\bar{x}$ 为 5 次测定结果平均值 U（k=2）根/10cm
1	2	80.0	400.0	2.8

2	2	100.0.	500.0	2.8
3	3	75.0	250.0	1.9
4	3	99.0	330.0	1.9
5	5	76.0	152.0	1.1
6	5	110.0	220.0	1.1

从表 E.3 中总结出：该实验室在日常测试时，测量系统处于统计状态下，按 GB/T 4668-1995 标准获得的单个样本测试结果的报告值的扩展不确定度与测量距离密切相关，可按下列情况给出。

①测量距离为 5cm 时，U=1.1；k=2。

②测量距离为 3cm 时，U=1.9；k=2。

③测量距离为 2cm 时，U=2.8；k=2。

E8.2 上述评定结果是对同一试验样品（同匹织物）而言，不同试验样品平均结果的不确定度还必须考虑样品间的均匀性。对与工艺控制适当的连续生产的纺织品匹与匹之间其密度的最大允许偏差为 2%，即：PME=2%，按均匀分布考虑，$u_{rel}(sample)=\frac{0.02}{\sqrt{3}}=0.012$。

E8.3 本文的计算方法是先将测量结果计算算术平均值，再按公式（1）折算出被测量 y 。GB/T 4668 标准要求的计算方法是先将测量结果逐一按公式（1）折算 Y，再计算 Y 的最佳估计值 y 。这仅是两种不同的计算方法（JJF 1059.1-2012 标准 4.2.9 条），其计算结果相同，由计算方法引起的不确定度误差可忽略不计。

附录 F：（资料性附录）

引用实验室质量核查数据评定测量结果不确定度评估实例
机织物尺寸变化率不确定度评定

F.1 概述

质量核查是实验室重要的技术活动。实验室按照 ISO/IEC 17025：2017 导则的要求，必须对测试质量进行程序方面和技术方面的多方位控制，其中质量核查是最有效的技术性质量控制手段。

F.1.1 测试原理

在规定的条件下，测量织物或服装在洗涤前后的尺寸变化，称为尺寸变化率。

F.1.2 测量步骤

①试样在洗涤和干燥前，放置在（20±2）℃，（65±4）％ rh 条件下调湿至平衡（至少 4h）；

②使用标称值为 500mm 的打印尺在试样的经、纬向各打印三次（即做三对洗前长度 X_0=500mm 的标记）；

③GB/T 8629-2017 标准程序 2 洗涤，试样在 60℃烘箱中烘干后，再次放置在（20±2）℃，（65±4）％ rh 条件下调湿至平衡；

④按使用钢直尺测量每对标记间的长度 X_1，计算每对标记处尺寸变化率（或直接读取专用钢直尺上的尺寸变化率），再计算经、纬向三处尺寸变化率的算术平均值。

F.1.3 核查方法

实验室选定一批质量稳定的样品作为实验室内部“标样”（本文选定 10 米标准贴衬棉织物）将“标样”制成不少于 20 份试验样品，在日常检测样品时加入“标样”，加入的次数掌握在每周 1—2 次。20 份“标样”做完后进行统计分析，以 20 份“标样”的算术平均值作为中线，以±2S（S 为合并样本标准差）为警戒线，以±3S 为合格界限。如果标准样品的测试结果在警戒线以内，表明测试条件控制的较理想，测试结果有效；如果“标样”的测试结果在 2S—3S 范围内，应引起测试人员警戒。

F.2 建立测量模型

$$Y=\frac{X_1-X_0}{X_0}\times 100=\frac{\Delta X}{X_0}\times 100 \quad \text{……（1）}$$

Y—尺寸变化率，%；

X_0—洗水前尺寸，mm（打印尺标称值为 500mm）；

X_1—洗水干燥后尺寸，mm。

在此我们将（X_1-X_0）作为一个分量 ΔX 评定，那么，输出量 Y 输入量 ΔX 与 X_0 变为完全的非线性关系，适用 JJF 1059.1-2012 规范中公式（29）计算合成标准不确定度。

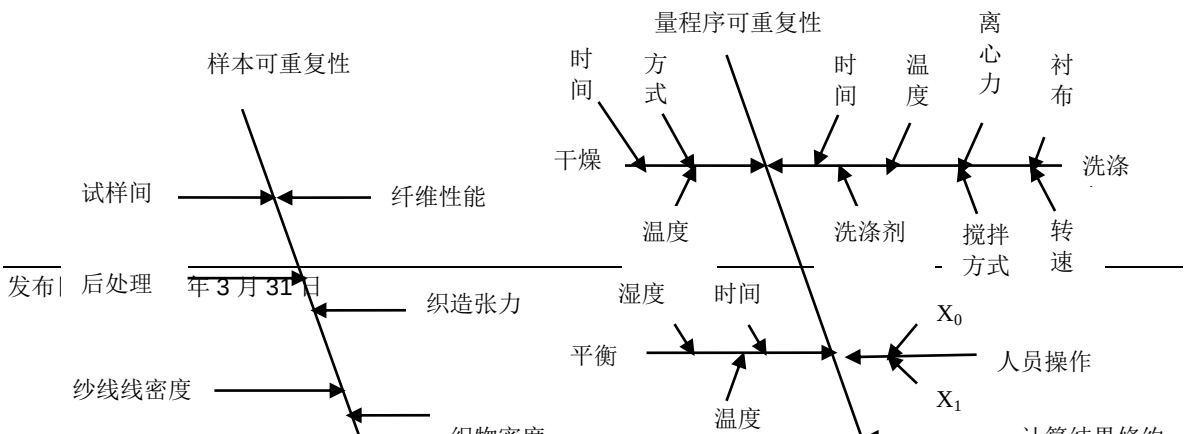
F.3 不确定度主要来源及其分析

F.3.1 随机效应导致的不确定度分量

F.3.2 钢直尺和打印尺校准不确定度导致被测量 y 的不确定度分量

钢直尺和打印尺校准不确定度贯穿于测量过程，对 ΔX 、 X_0 都有影响。

上述分析详见示意图 F.1。



发布| 年 3 月 31 日

图 F.1 机织物尺寸变化率测量结果不确定度来源示意图

F.4 标准不确定度分量的评定

F.4.1 随机效应导致标准不确定度分量的评定

在此，我们收集实验室进行该项目的质量核查活动的数据，该质量核查是在 6 个月的时间内，由不同检验员对同一匹“标样”，进行 20 个试验试样的复现性测量，结果详见表 F.1。

表 F.1 机织物尺寸变化率质量核查结果及其分析

核查次数i	每处尺寸变化率Y_{ij}，%			y_i，%	$s(Y_{ij})$，%	$[s_i(Y_{ij}),\%]^2$
	1	2	3			
1	5.8	5.6	5.6	5.7	0.1183	0.0140
2	5.4	5.4	5.8	5.5	0.2367	0.0560
3	5.8	5.4	5.6	5.6	0.2367	0.0560
4	5.4	5.4	5.6	5.5	0.1183	0.0140
5	5.6	5.8	5.4	5.6	0.2367	0.0560
6	6.0	6.2	6.4	6.2	0.2367	0.0560
7	6.2	6.4	6.4	6.3	0.1183	0.0140
8	6.2	6.2	5.8	6.1	0.2367	0.0560
9	6.0	6.4	6.6	6.3	0.3550	0.1260
10	5.6	5.8	6.0	5.8	0.2367	0.0560
11	5.4	5.8	5.8	5.7	0.2367	0.0560
12	5.6	5.8	6.2	5.9	0.3550	0.1260
13	5.8	6.0	6.2	6.0	0.2367	0.0560
14	5.8	6.4	6.4	6.2	0.3550	0.1260
15	6.4	5.8	6.0	6.1	0.3550	0.1260
16	5.8	6.0	6.2	6.0	0.2367	0.0560
17	6.2	5.6	5.4	5.7	0.4734	0.2241
18	6.2	5.8	5.8	5.9	0.2367	0.0560

19	5.4	5.6	5.8	5.6	0. 2367	0. 0560
20	6.0	5.8	5.8	5.9	0. 1183	0. 0140
∑20				117.6		1.4005

表 F.1 中：

$$y_i = \frac{\sum_{j=1}^{3} Y_{ij}}{3} \qquad s(Y_{ij}) = \frac{R}{C} \qquad C = 1.69$$

对表 F.1 统计结果的计算：

$$\bar{y}_i = \frac{\sum y_i}{20} = \frac{117.6\%}{20} \approx 5.9\% \quad s_p(Y_{ij}) = \sqrt{\frac{\sum s_i^2(Y_{ij})}{m}} = \sqrt{\frac{1.4005(\%)^2}{20}} \approx 0.27\%$$

$\bar{y}_i$—核查结果的平均值，%；

s_p—合并样本标准差，%；

$s_i(Y_{ij})$—每次核查的实验标准差，%；

m—核查次数，$m = 20$ ；

R—极差；

C—极差系数，n=2 时，C=1.13。

该测量过程对被测量 Y 进行 3 次重复观测，以 3 处尺寸变化率的算术平均值 y_i 作为测量结果，则该结果的不确定度：

$$u(y_i) = \frac{s_p(Y_{ij})}{\sqrt{3}} = \frac{0.27\%}{\sqrt{3}} = 0.16\% \qquad u_{rel}(y_i) = \frac{0.16\%}{5.9\%} = 0.027$$

F.4.2 钢直尺和打印尺示值不确定度导致的不确定度分量的评定

F.4.2.1 钢直尺示值不确定度导致的 X_1 不确定度评定

查钢直尺检定证书：标称值 L=500mm 的合格钢直尺全长示值误差小于 ±0.15 mm，按矩形分布考虑，钢直尺长度示值偏差导致测量 X_1 的标准不确定度：

$$u(X_1) = u(L_{500}) = \frac{0.15\text{mm}}{\sqrt{3}} = 0.087\text{mm}$$

F.4.2.2 打印尺校准不确定度导致 X_0 的不确定度评定

查打印尺检定证书：校准值 L=500 mm 的合格打印尺，校准误差小于 ±0.15 mm，按矩形分布考虑，打印尺校准不确定度导致 X_0 标准不确定度为：$u(X_0) = u(L_{500}) = \frac{0.15\text{mm}}{\sqrt{3}} = 0.087\text{mm}$

相对定度：$u_{rel}(X_0) = \frac{u(X_0)}{X_0} = \frac{0.087\text{mm}}{500\text{mm}} = 0.00017$ 该值与 $u_{rel}(y_i)$ 相比小到可忽略不计。

F .4.2.3 钢直尺和打印尺示值不确定度导致 ΔX 标准不确定度的评定

我们确知：$\Delta X = X_1 - X_0$ X_1 与 X_0 来自不同测量工具，相互独立，所以：

由于两尺的校准导致 ΔX 的标准不确定度分量：

$u(\Delta X)=\sqrt{u^2(X_1)+u^2(X_0)}=\sqrt{(0.087\text{mm})^2+(0.087\text{mm})^2}=0.12\text{mm}$

$X_0=500\text{mm},\qquad y=5.8\%,\qquad \Delta X=y\times X_0=5.8\%\times 500\text{mm}=29.0\text{mm}$

则， ΔX 的相对不确定度为： $u_{rel}(\Delta X)=\dfrac{u(\Delta X)}{\Delta X}=\dfrac{0.12\text{mm}}{29\text{mm}}=0.0041$

该值与 $u_{rel}(y_i)$ 相比小到可忽略不计。

F.5 相对合成标准不确定度

$u_{crel}(y_i)=\sqrt{[u_{rel}(y_i)]^2}=0.027$

从该结果可以看出：合成不确定度主要来源于核查结果的重复性，因此判定：合成标准不确定度属于 t 分布，有效自由度为： $\nu_{eff}=20-1=19$ 。

F.6 扩展不确定度

当 p=95%时，查 JJF1059.1-2012 附录 B 得：

$k_p(\nu_{eff})=k_{95}(19)=2.09\qquad U(y_i)=k_p(\nu_{eff})\times u_{crel}(y_i)\times \bar{y}_i=2.09\times 0.024\times$ 5% 0%

以最后一次核查数据作为报告结果，则：

尺寸变化率为：5.9%，U=0.3%， $k_{95}(19)=2.09$ 。

F.7 报告及说明

该实验室在尺寸变化率测试设备（包括缩水率机、钢直尺、打印尺）合格期限内，对日常测量结果进行了标准物质的核查，20 次核查结果的统计显示：中心值 5.9%， $u(y_i)=0.14\%$ 20 次核查结果 y_i 落在 $\pm 3u(y_i)$（5.5%~6.3%）范围内，说明该实验室在质量核查的期限内达到了对整个测量程序的有效控制。任何一次核查结果的扩展不确定度为： $U_{95}=0.3\%, \nu_{eff}=19$ 。

附录 G：（资料性附录）

纺织品中游离甲醛含量检测结果不确定度评定实例

前言

本例将对实验室积累的在统计状态下取得的日常测试数据进行统计分析，目的在于评估本室使用 GB/T 2912.1-2009 方法标准获得的测试结果的不确定度。

虽然本例使用的测试程序 GB/T 2912.1-2009《纺织品 甲醛的测定第一部分：(水萃取法)》附录 C 给出了“方法精确性参考资料”，但资料仅给出了 4 个点的精确度，不具有连续性。因而评定甲醛含量的测定结果的不确定度具有重要的现实意义。

G.1 测定原理及过程控制

经过精确称量的试样(1g±0.01g)两份，分别放置于 250mL 三角烧瓶中，加 100mL 三级水在 40℃水浴中萃取 60min，织物中的游离甲醛被水萃取出来，萃取液经乙酰丙酮显色，显色液用分光光度计比色测定其甲醛浓度。按公式（1）折算成织物甲醛含量，检测过程详见下图 G.1。

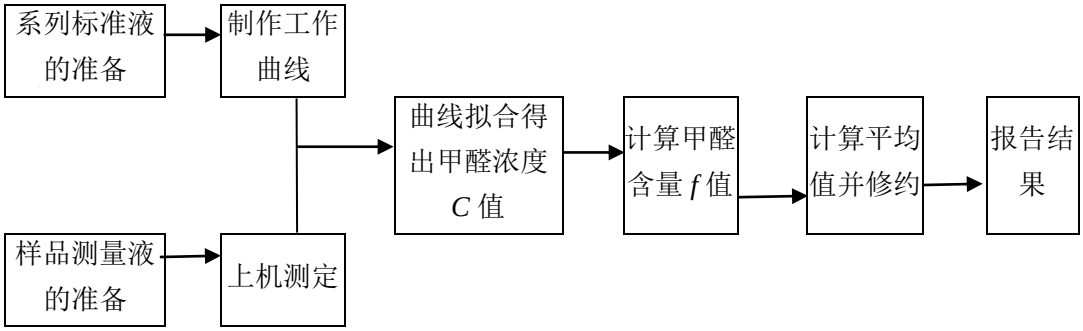


图 G.1 纺织品甲醛含量测定过程示意图

G.2 建立测量模型

$$F_i = \frac{\bar{C}_i \times V}{m} \quad \cdots\cdots (1)$$

F_i — 第 i（i=1，2，3）个试样甲醛含量测定结果，mg/kg。

$\bar{C}_i$ — 第 i（i=1，2，3）个试样读自工作曲线上的萃取液中的甲醛浓度的平均值，mg/L。

m— 试样的质量，g。

V— 试样萃取液的体积，mL。

从测量模型中我们确知、F_i，$\bar{C}_i$，V 与 m 是非线性关系，因而可以应用 JJF1059.1-2012 标准中公式(30)计算相对合成不确定度，而无需计算各标准不确定度的分量的灵敏系数。

因甲醛含量的测试结果仅用于合格判定，其不确定度一般不用于传播，所以不必计算其自由度。

G.3 测定结果不确定度主要来源及其分析

G.3.1 测定过程随机效应导致的不确定度 $u(F_i, rand)$，该分量包括样品均匀性，称量重复性，量液重复性，样品前处理过程重复性，测试仪示值重复性等。

根据上述测量模型，可以从三个方面分析系统效应导致的测量结果的不确定度：

G.3.2 系统效应导致的不确定度：根据上述测量模型，可以从以下四个方面分析。

1）试样萃取液的体积 V，此数据系用 100mL 容量瓶量取,故其不确定度由容量瓶的示值不确定度决定。

2）试样的质量 m，此数据由天平的线性不确定度决定。

3）读自工作曲线上的萃取液中的甲醛浓度 $\bar{C}_i$ (系列标准甲醛溶液的准备,试样测定液的准备,工作曲线的拟合)。

4）数字修约产生的不确定度。

上述分析详见图 G.2。

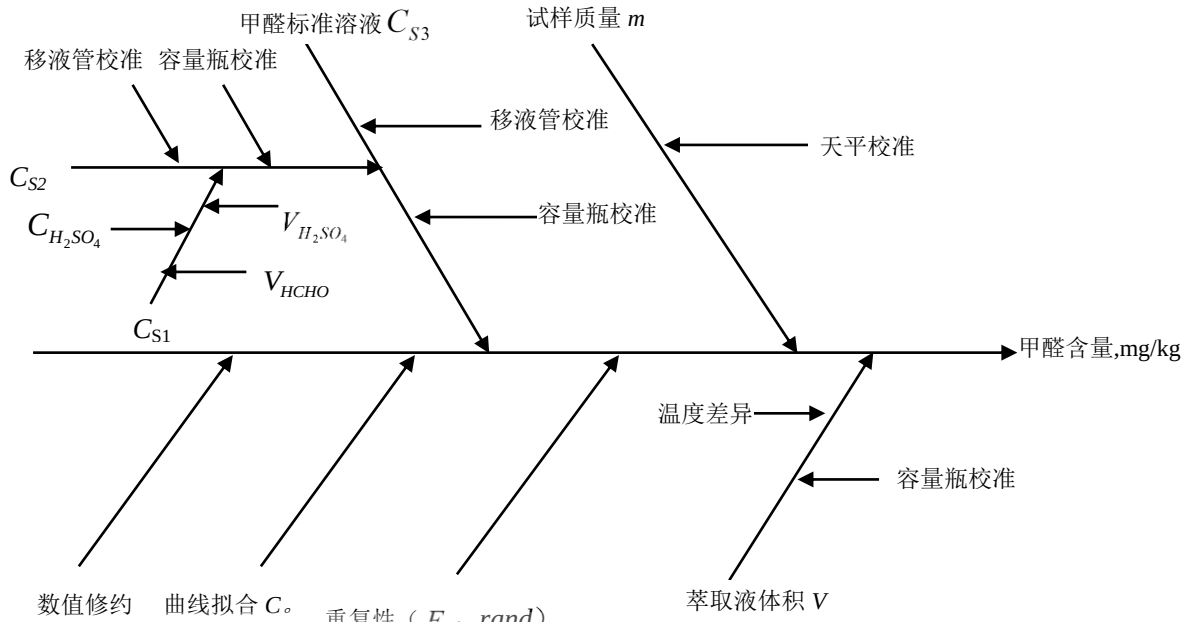


图 G.2 测定纺织品甲醛含量不确定度来源示意图

G.4 标准不确定度分量的评定

G.4.1 试样萃取液的体积相对标准不确定度 $u_{rel}(V)$ 分量的评定

试样萃取液的体积系用 100mL 容量瓶量取。故其不确定度由容量瓶的示值不确定度决定。要考虑容量瓶的量取重复性、容量允差、校准温度差异三个因素引入的不确定度。

量取重复性的不确定度可从实验室两年来的校准数据统计其标准偏差得到，在此处，100mL 容量瓶的重复性包含在测量结果（f）重复性中，这里不再重复评定。

根据 JJG196-2006《常用玻璃量器检定规程》规定，100mL A 级容量瓶的容量允差为±0.10mL，玻璃量具的计量是采用称量差值换算成纯水体积所得，按三角分布,$k=\sqrt{6}$ 则容量瓶的校准标准不确定度 $u_{spel}(V_{100mL})=\dfrac{0.10\text{mL}}{\sqrt{6}}=0.041\text{mL}$

$u_T(V_{100mL})$ 的计算：校准时温度为 20℃，假设实验室所处区域年平均温度 26℃，温差为 6℃，由水的膨胀系数 2.1×10^{-4}/℃得到 100mL 容量瓶的温差引起的标准不确定度按矩形分布 $k=\sqrt{3}$ 计算：

$$u_T(V_{100\text{mL}})=\frac{100\text{mL}\times2.1\times10^{-4}/^0C\times6^0C}{\sqrt{3}}=0.073\text{mL}$$

$$u\ (V_{100mL})=\sqrt{u_{spel}^2(V_{100mL})+u_T^2(V_{100mL})}=\sqrt{(0.041\text{mL})^2+(0.073\text{mL})^2}=0.084\text{mL}$$

$$u_{rel}(V)=u_{rel}(V_{100mL})=\frac{u(V_{100mL})}{100mL}=0.00084$$

玻璃量具的不确定度计算均可采用上述方法，为方便以后的描述，将与本文相关的量具列表 G.1 如下：

表 G.1 相关玻璃量具的不确定度计算

体积，V	量取重复性 u_{rep} (mL)	仪器校准允差 $u_{spel}=\frac{MPE}{\sqrt{6}}$ (mL)	温差 $u_T=\frac{V\times 2.1\times10^{-4}\times 6}{\sqrt{3}}$ (mL)	合成标准不确定度 u (mL)	相对不确定度 u_{rel}
1mL 分度吸管	0.0045	$\frac{\pm 0.015}{\sqrt{6}}=0.0061$	$\frac{1\times 2.1\times10^{-4}\times 6}{\sqrt{3}}=0.00073$	0.0076	0.0076
5mL 单标移液管	0.0073	$\frac{\pm 0.015}{\sqrt{6}}=0.0061$	$\frac{5\times 2.1\times10^{-4}\times 6}{\sqrt{3}}=0.0036$	0.010	0.002
10mL 单标移液管	0.0050	$\frac{\pm 0.02}{\sqrt{6}}=0.0082$	$\frac{10\times 2.1\times10^{-4}\times 6}{\sqrt{3}}=0.0073$	0.012	0.0012
15mL 单标移液管	0.020	$\frac{\pm 0.025}{\sqrt{6}}=0.0102$	$\frac{15\times 2.1\times10^{-4}\times 6}{\sqrt{3}}=0.0109$	0.025	0.0017
50mL 单标移液管	0.040	$\frac{\pm 0.05}{\sqrt{6}}=0.020$	$\frac{50\times 2.1\times10^{-4}\times 6}{\sqrt{3}}=0.036$	0.057	0.0011
100mL 容量瓶	0.054	$\frac{\pm 0.10}{\sqrt{6}}=0.041$	$\frac{100\times 2.1\times10^{-4}\times 6}{\sqrt{3}}=0.073$	0.10 不包含重复性为 0.084	0.0010 /0.00084
250mL 容量瓶	0.15	$\frac{\pm 0.15}{\sqrt{6}}=0.061$	$\frac{250\times 2.1\times10^{-4}\times 6}{\sqrt{3}}=0.18$	0.24	0.00097
500mL 容量瓶	0.28	$\frac{\pm 0.25}{\sqrt{6}}=0.10$	$\frac{500\times 2.1\times10^{-4}\times 6}{\sqrt{3}}=0.36$	0.47	0.00093

G.4.2 称量试样质量的相对标准不确定度 $u_{rel}(m)$ 分量的评定

称量样品的重复性通过一系列传播包含在测定结果 *C* 值的重复性中，这里只考虑天平的线性导致的样品质量(*m*)的不确定度。按 GB/T2912.1-2009 要求，样品称重精确至 0.01g，称量时采用精度为 0.001g 的电子天平称量,其 MPE≤±0.001g，称量两次，一次是空盘置零，另一次是毛重，则称量导致的标准不确定度按两次矩形分布计算：

$$u(m)=\sqrt{2}\times\frac{0.001g}{\sqrt{3}}=0.00082g$$

$$u_{rel}(m)=\frac{0.00082g}{1g}=0.00082$$

G.4.3 配制甲醛标准系列溶液相对标准不确定度 $u_{rel}(C_{s3})$ 分量的评定

甲醛标准系列溶液的配制过程：取用“国家环境保护总局标准样品研究所”提供的浓度为100mg/L 的有证甲醛标准溶液(S1)15 mL，用三级水定容至 100 mL，作为标准溶液 S2，其甲醛浓度为 15mg /L。再按以下方案用三级水稀释 S2，得到 5 种系列校正溶液 S3：

1mL S2至100mL， 包含0.15μg 甲醛/mL≡15mg甲醛/kg织物。
1mL S2至50mL， 包含0.30μg 甲醛/mL≡30mg甲醛/kg织物。
5mL S2至100mL， 包含0.75μg 甲醛/mL≡75mg甲醛/kg织物。
5mL S2至50mL， 包含1.50μg 甲醛/mL≡150mg甲醛/kg织物。
15mL S2至100mL，包含2.25μg 甲醛/mL≡225mg甲醛/kg织物。
20mL S2至100mL，包含3.00μg 甲醛/mL≡300mg甲醛/kg织物。

以上稀释过程的不确定度来源于有证标准甲醛溶液S1、15mL单标移液管、100mL容量瓶，以及配制S3所用的1mL,5mL,15mL,20mL的移液管和100mL、50mL容量瓶，因 $C_{S3}=\frac{V_{S2}\times C_{S2}}{V_{S3}}$，针对不同的$V_{S2}$,有不同的不确定度，这里将最大相对不确定度的0.30μg /mL甲醛校正溶液的不确定度做为系列校正溶液的不确定度分量，则：

$$u_{rel}(C_{s3})=\sqrt{u_{rel}^2(C_{\mathrm{HCHO}})+u_{rel}^2(V_{15\mathrm{mL}})+u_{rel}^2(V_{100\mathrm{mL}})+u_{rel}^2(V_{1\mathrm{mL}})+u_{rel}^2(V_{50\mathrm{mL}})}$$

有证标准甲醛溶液的证书标明其相对扩展不确定度为 3%，k=2，即相对标准不确定度为 0.015，100mL 容量瓶相对不确定度为 0.0010（见表 G1），该分量不足甲醛标准溶液的不确定度分量的十分之一，可忽略不计;50mL 容量瓶相对不确定度为 0.0011（同上，可忽略不计）;15mL 单标移液管为 0.0017（同上，可忽略不计）;1mL 分度吸管的相对不确定度为 0.0076;则$u_{rel}(C_{S3})$：

$$u_{rel}(C_{s3})=\sqrt{0.015^2+0.0076^2}=0.017$$

如果实验室是采用甲醛原液配制并标定标准溶液的，其系列校正溶液的不确定度分量的评定见附录 G-A。

G.4.4 拟合工作曲线的相对标准不确定度$u_{rel}(C_0)$分量的评定

测量样品萃取液三次，从校准曲线上拟合的浓度为C_0，其与拟合工作曲线$A=B_0+B_1C$有关的不确定度$u(C_0)$的计算按 CNAS—GL06《化学分析中不确定度的评估指南》E3.5 公式进行：

$$u(C_0)=\frac{S_R}{B_1}\sqrt{\frac{1}{P}+\frac{1}{n}+\frac{(C_0-\overline{C})^2}{S_{XX}}} \quad \text{.....(2)}$$

式中：S_R 为残差标准偏差 $S_R=\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n}[A_j-(B_0+B_1C_j)]^2}{n-2}}$ ；

$$S_{XX}=\sum_{j}^{n}(C_j-\bar{C})^2$$

B_1—— 直线斜率；

B_0—— 截距；

n — 校准的数据点总数；

P— 测试 C_0 的次数，本例为 3。

收集实验室近两年来的标准工作曲线数据，分析发现拟合曲线的相对不确定度 $u_{rel}(C_0)$ 与其相关系数成正比关系，因日常检测中都是采用相关系数 r≥0.999 以上的工作曲线，在此以相关系数为 r =0.999824 的某一拟合直线的数据为例：

$s_R=0.00363\,\text{mg/L}$， $S_{XX}=5.21$， $\bar{C}=1.238\,\text{mg/L}$，

$B_1=0.1196$ ， $n=4\times3=12$， $p=3$。

将上述数据带入公式（2）得：

$$u(C_0)=\frac{S_R}{B_1}\sqrt{\frac{1}{P}+\frac{1}{n}+\frac{(C_0-\bar{C})^2}{S_{XX}}}=\frac{0.00363}{0.1196}\sqrt{\frac{1}{3}+\frac{1}{12}+\frac{(C_0-1.238)^2}{5.21}}$$

$$=0.0304\times\sqrt{0.417+\frac{(C_0-1.238)^2}{5.21}}$$

$$u_{rel}(C_0)=\frac{0.0304\times\sqrt{0.417+\frac{(C_0-1.238)^2}{5.21}}}{C_0}$$

G.4.5 测量过程随机效应导致的相对不确定度分量 $u_{rel}(F_i,rand)$

按 GB/T 2912.1《纺织品 甲醛的测定 第一部分：水萃取法》规定以 2 个平行试样的测试结果平均值作为报告的测试结果。测试时应对第 i 个试样在重复性条件下独立观测 3 次，获得观测数据：C_{i1},C_{i2},C_{i3}，该观测列的算术平均值（数学期望值）：

$$\bar{C}_i=\frac{C_{i1}+C_{i2}+C_{i3}}{3}$$

每一个 $\bar{C}_i$ 对应一个 F_i，详见公式（1），实验室为了获得测量过程随机效应导致的 F_i 的不确定度分量，应设计对同一样品，在重现性测试条件下按标准要求完成 m 次完整测试，获得 m 组 F_{i1},F_{i2} 数据，则测量结果：

$$\bar{F}_i=\frac{F_{i1}+F_{i2}}{2}=f_i \quad\quad (3)$$

该数据阵（组）中任何一个观测值的（合并样本）实验标准偏差为：

$$s_p\left(F_{ij}\right)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{2}(F_{ij}-\bar{F}_i)^2}{m(2-1)}} \qquad (4)$$

以第 i 组独立观测列的平均值作为测量结果，则测量结果随机效应导致的不确定度分量为：

$$u\left(f_i,rand\right)=s_p(\bar{F}_i)=\frac{s_p\left(F_{ij}\right)}{\sqrt{2}} \qquad (5)$$

被测量重复性不确定度分量按公式（5）计算，相对标准不确定度分量：

$$u_{rel}\left(f_i,rand\right)=\frac{u\left(f_i,rand\right)}{f_i} \qquad (6)$$

G.4.6 测量结果数字修约导致的相对不确定度分量 $u_{rel}(f_i,round)$

按 GB/T2912.1《纺织品甲醛的测定第一部分：水萃取法》要求，结果修约至整数。因此测量结果数字修约产生的标准不确定度为 1 mg/kg×0.29=0.29 mg/kg，相对不确定度分量为 $\frac{0.29}{f_i}$

G.5 甲醛含量的相对不确定度 $u_{rel}(f_i)$ 的合成

上述各不确定度分量的计算结果列成表 G.2。

表 G.2 甲醛含量测定结果不确定度分量列表

<table>
<tr><th colspan="3">分量及考虑因素</th><th>来源</th><th>不确定度</th><th>量值</th><th colspan="2">相对不确定度及合成</th></tr>
<tr><td rowspan="2">$u_{rel}(V)$</td><td colspan="2">$u_{spel}(V_{100mL})$</td><td>容量瓶校准</td><td>0.041mL</td><td rowspan="2">100mL</td><td colspan="2" rowspan="2">0.00084 (可忽略)</td></tr>
<tr><td colspan="2">$u_T(V_{100mL})$</td><td>容量瓶温差</td><td>0.073 mL</td></tr>
<tr><td colspan="3">$u_{rel}(m)$</td><td>天平称量</td><td>0.00082g</td><td>1g</td><td colspan="2">0.00082 (可忽略)</td></tr>
<tr><td rowspan="5">$u_{rel}(C_{S3})$</td><td colspan="2">$u(V_{1mL})$</td><td>1mL 移液管</td><td>0.008 mL</td><td>1mL</td><td>0.0076</td><td rowspan="5">0.017</td></tr>
<tr><td colspan="2">$u(V_{50mL})$</td><td>50mL 容量瓶</td><td>0.084 mL</td><td>50mL</td><td>0.0011 (可忽略)</td></tr>
<tr><td rowspan="3">$u(C_{S2})$</td><td>$u(V_{15mL})$</td><td>15mL 移液管</td><td>0.025 mL</td><td>15mL</td><td>0.0017 (可忽略)</td></tr>
<tr><td>$u(V_{100mL})$</td><td>100mL 容量瓶</td><td>0.084 mL</td><td>100mL</td><td>0.00084 (可忽略)</td></tr>
<tr><td>$u(C_{S1})$</td><td>标准甲醛浓度</td><td>----</td><td>---</td><td>0.015</td></tr>
<tr><td colspan="3">$u_{rel}(C_0)$</td><td>拟合曲线
（r≥0.999）</td><td>---</td><td>C_0</td><td colspan="2">$u_{rel}(C_0)=\frac{0.0304\sqrt{0.625+\frac{(C_0-1.238)^2}{5.21}}}{C_0}$</td></tr>
</table>

$u_{rel}(f_i,rand)$	随机效应	---	f_i	$\frac{u(f_i,rand)}{f_i}$
$u_{rel}(f_i,round)$	数字修约	0.29 mg/kg	f_i	$\frac{0.29}{f_i}$

将表 G.2 中所列甲醛含量测试结果不确定度分量按 JJF 1059.1-2012 标准中公式(30)计算相对合成标准不确定度如下：

$$u_{crel}(f_i)=\sqrt{u_{rel}^2(C_{S3})+u_{rel}^2(f_i,rand)+u_{rel}^2(C_0)+u_{rel}^2(f_i,round)}$$

$$=\sqrt{0.017^2+\left[\frac{u(f_i,rand)}{f_i}\right]^2+\left[\frac{0.0304\sqrt{0.417+\frac{(C_0-1.238)^2}{5.21}}}{C_0}\right]^2+\left[\frac{0.29}{f_i}\right]^2}$$

……（7）

G.6 扩展不确定度

按 GB/T 2912.1-2009 标准使用分光光度计测定纺织品中游离甲醛含量的方法扩展不确定度计算如下：

$$U(f_i)=k\times f_i\times\sqrt{u_{rel}^2(C_{S3})+u_{rel}^2(f_i,rand)+u_{rel}^2(C_0)+u_{rel}^2(f_i,round)}$$

$$=k\times f_i\times\sqrt{0.017^2+\left[\frac{u(f_i,rand)}{f_i}\right]^2+\left[\frac{0.0304\sqrt{0.417+\frac{(C_0-1.238)^2}{5.21}}}{C_0}\right]^2+\left[\frac{0.29}{f_i}\right]^2}$$

…（8）

公式（8）中 k 为扩展因子，一般扩展因子 k 取 2。

G.7 报告

该实验室应用 GB/T 2912.1-2009 标准在统计状态下测试，2 个平行试样的算术平均值作为测量结果，则平均值为： $f_i=\frac{F_{i1}+F_{i2}}{2}$

其扩展不确定度为：

$$U(f_i)=k\times f_i\times\sqrt{0.017^2+\left[\frac{u(f_i,rand)}{f_i}\right]^2+\left[\frac{0.0304\sqrt{0.417+\frac{(C_0-1.238)^2}{5.21}}}{C_0}\right]^2+\left[\frac{0.29}{f_i}\right]^2}$$

G.8 应用举例

某纺织品实验室选择了以下 4 个质量水平的样品，在不同的时间（3 个月）

由不同的上岗人员按 GB/T2912.1-2009 标准进行 2 个平行试样的测试，每个试样上机进行测定 3 次，每个质量水平的样品不少于 20 次的复现性实验，实验数据进行统计分析，结果见表 G.3。

表 G.3 某纺织品实验室甲醛含量测量过程随机误差数据分析

质量水平，i	质量水平 f_i（mg/kg）	实验标准偏差 $s(f_i)$（mg/kg）	相关性分析	线性回归
1	30.3	2.284	r=0.9984	$s(f_i)=0.0266f_i+1.394$
2	139.6	5.044		
3	360.0	10.664	说明 $s(f_i)$	残差 $B_R=0.364$ 该值小于检出限 f=20mg/kg 时的 S（f）的 1/4,因此可以忽略不计。
4	397.3	12.294	与 f_i 相关	

表 G.3 中应用公式（3）计算质量水平 f_i，应用公式（4）、公式（5）计算 $s(f_i)$，分析结果：实验室应用 GB/T 2912.1-2009 标准测量纺织品中甲醛含量随机效应导致的不确定度分量为：

$$u(f_i,rand)=s(f_i)=0.0266f_i+1.394$$

$$u_{rel}(f_i,rand)=\frac{0.0266f_i+1.394}{f_i}$$

则合成相对标准不确定度：

$$u_{crel}(f_i)=\sqrt{0.017^2+(\frac{0.0266f_i+1.394}{f_i})^2+\left[\frac{0.0304\sqrt{0.417+\frac{(C_0-1.238)^2}{5.21}}}{C_0}\right]^2+\left[\frac{0.29}{f_i}\right]^2}$$

……(9)

本列以各国标准较为敏感的合格判定值为例，应用公式(7)、（8）、（9）计算不确定度结果详见表 G.4。

表 G.4 甲醛测量结果不确定度估算

C_0（μg/mL）	f_i（mg/kg）	$u_{crel}(f_i)$	$U(f_i)$（mg/kg） k=2	$U(f_i)$（mg/kg） k=3
0.20	20	0.1555	6.22	9.33
0.75	75	0.0557	8.36	12.54
1.00	100	0.0483	9.66	14.49
1.20	120	0.0450	10.79	16.19
3.00	300	0.0370	22.21	33.31
5.00	500	0.0356	35.60	53.41

G.9 说明

G.9.1 分析扩展不确定度$U(f)$与测量结果 f_i 的相关性详见表 G.5，分析结果显示$U(f)$与测量结果 f_i 成线性相关，用图 G.3 直观的表示了这种线性关系。

表 G.5 扩展不确定度$U(f_i)$与测量结果 f 的相关性分析表

i	f_i	$U(f_i)$	相关性分析
1	20	6.19	r=0.9983 说明 f_i 与$U(f_i)$ 密切正相关
2	75	8.36	
3	100	9.66	
4	120	10.79	
5	300	22.21	
6	500	35.60	

线性回归方程：$U(f_i)$=0.0627 f_i +3.8……（10）

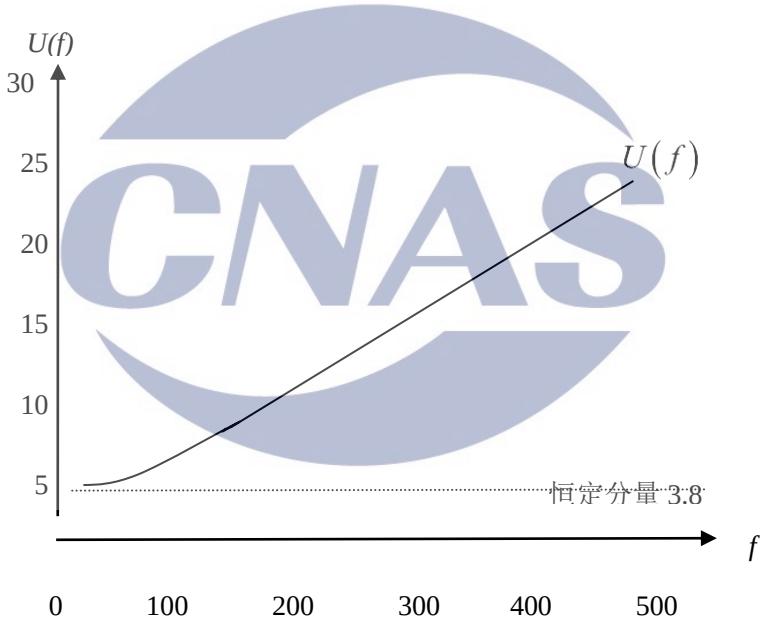


图 G.3 纺织品甲醛含量测量结果与其不确定度关系示意图

注：图 G.3 恒定分量是由仪器的检出限 0.5μg/mL(即 f_i= 5mg/kg)确定的，检测限以下相对标准不确定度为 100%，检出限以上扩展不确定度$U(f_i)$由 0.0627 f_i 计算量和恒定的(3.8 mg/kg)分量组成。

G.9.2 日常检测所使用工作曲线应确保线性相关系数为 0.9998 以上，在统计控制状态下，其结果相对标准不确定度将不大于公式(7)的计算结果。

G.9.3 本纺织品实验室在统计状态下应用 GB/T 2912.1-2009 报告结果可参照表 G.4 给出相应的不确定度结果或按公式(10)计算。

G.9.4 其它纺织品实验室可参照本例第 G.4.5 条计算出自己实验室的随机效应导致的不确定度分量，代入公式(8)，公式（9）计算出测量结果的合成相对标准不确定度以及扩展不确定度。如果实验室没有积累各质量水平重现性数据，仅凭一组测量结果评定随机效应导致的不确定度分量是覆盖不了重现性要素的，评定结果将会偏小。

参考文献

[1] GB/T 2912.1-2009　纺织品 甲醛的测定

[2] CNAS-GL06《化学分析中不确定度的评估指南》2006.06

[3] Greg,O'Dnnell,Uncertainty of Measurement of the Analysis of Glutaraldehyde in Air by DNPH Filter. Technical supervisor Lab serviles unit, workcover NEW

附录 G-A

采用甲醛原液配制的系列标准校正溶液的不确定度分量的评定

G-A.1 配制甲醛标准溶液不确定度分量的评定

G-A.1.1 甲醛标准原液 S1 浓度标定过程产生的相对不确定度分量 $u_{rel}(C_{S1})$

甲醛原液的标定采用 GB/T 2912.1-2009 附录 A 的方法，过程是用移液管取 10mL 甲醛原液与过量的亚硫酸钠 50mL 反应，用 0.01mol/L 的硫酸标准溶液进行反滴定至蓝色消失，滴定终点 pH 值=9.5（本室使用 pH 计校正 pH 值代替百里酚酞指示剂），记下硫酸标准溶液的体积。计算公式为：

$$C_{S1}=\frac{V_{H_2SO_4}\times 0.6\times 1000}{V_{HCHO}}\times\frac{C_{H_2SO_4}}{0.01} \quad \text{.....(4)}$$

(其中 0.6 是浓度为 0.01mol/L 的 H_2SO_4 浓度对应的 HCHO 折算参数，与 HCHO 及 H_2SO_4 分子量有关，在此不考虑其不确定度的影响。)

在上述标定过程引进的不确定度分量包括：

a. 硫酸标准溶液浓度标定的相对不确定度分量 $u_{rel}(C_{H_2SO_4})$；

b. 硫酸标准溶液用量的相对不确定度分量 $u_{rel}(V_{H_2SO_4})$：包括滴定管系统误差造成的不确定度及 pH 计系统误差造成的不确定度；

c. 10mL 移液管移取甲醛原液造成的体积相对不确定度分量 $u_{rel}(V_{HCHO})$。

G-A.1.2 $u_{rel}(C_{H_2SO_4})$ 的计算

硫酸标准溶液的配制和计算依据标准 GB/T 601-2016《化学试剂 滴定分析用标准溶液的制备》过程简述如下：准确称取纯度为 99.95%的基准 Na_2CO_3　0.015g 溶解于 50mL 二级水中，用标准硫酸溶液滴定至终点(用溴甲酚绿-甲基红混合液作指示剂)，记录所用标准硫酸用量.其测量模型为：

$$C_{H_2SO_4}=\frac{m_{Na_2CO_3}\times P_{Na_2CO_3}}{(V_{H_2SO_4}-V_0)\times M_{Na_2CO_3}} \quad \text{.....(5)}$$

其不确定度取决于三个因素：一是标定用基准无水碳酸钠的纯度引起的相对不确定度 $u_{rel}(P_{Na_2CO_3})$ (在此忽略来自碳酸钠分子量的不确定度)，二是称量碳酸钠的质量引起的相对标准不确定度 $u_{rel}(m_{Na_2CO_3})$，三是滴定时消耗硫酸体积引起的相对不确定度 $u_{rel}(V_{H_2SO_4})$.

G-A.1.2.1 基准无水碳酸钠的纯度引起的相对不确定度 $u_{rel}(p_{Na_2CO3})$ 的计算：根据基准碳酸钠证书,其商业允差为：±0.05%,按矩形分布其纯度标准偏差为：

$$u(P_{Na_2CO_3})=\frac{0.0005}{\sqrt{3}}=0.00029$$

G-A.1.2.2 称量碳酸钠的质量引起的标准不确定度 $u(m_{Na_2CO_3})$ 的计算：某实验室采用精度为 0.0001g 的 AE240 电子天平称量碳酸钠的质量，采用总重减净重的减量法，称量两次，根据天平检定证书给出的 *MPE*=0.0001g，则两次称量导致的标准不确定度：

$$u(m_{Na_2CO_3})=\sqrt{2}\times\frac{0.0001\text{g}}{\sqrt{3}}=0.000082\text{g}$$

G-A.1.2.3 $u_{rel}(V_{H_2SO_4})$ 的计算：标定硫酸浓度时所用硫酸标准溶液体积测定有四个不确定度来源:滴定体积的重复性带来的不确定度 u_{rep}；滴定管校准带来的不确定度 u_{spel}；滴定时温度与校准时温度不同引来的不确定度 u_T。此外，以指示剂判定滴定终点存在系统误差导致的不确定度 u_{Ind}。

——u_{rep} 的计算：根据 GB/T 601-1988，硫酸体积按通过两人各做四次平行测定计算平均值得来,收集实验室两年来的原始数据,统计分析其标准偏差为 $s=0.1\text{mL}$，$u_{rep}=s=0.1\text{mL}$。

——u_{spel} 的计算：实验室所用滴定管为 50mL A 级，最小分度值 0.1mL，根据 JJG 196-1990 规定，容量允差±0.05mL，我们确知滴定管计量是采用称量差值换算在纯水体积法，按三角分布 $k=\sqrt{6}$，其标准不确定度：

$$u_{spel}=\frac{0.05\text{mL}}{\sqrt{6}}=0.020\text{mL}$$

——u_T 的计算：校准时温度为 20℃，本室所处北回归线，年平均温度 26℃，假设温差为 6℃，由水的膨胀系数(0.01mol/L 的硫酸很稀，以水的膨胀系数计算)2.1×10^{-4}/℃得到 25mL 硫酸因校准和测试时温差的造成的不确定度：

$$u_T=\frac{25\text{mL}\times2.1\times10^{-4}/^0C\times6^0\text{C}}{\sqrt{3}}=0.018\text{mL}$$

——u_{Ind} 的计算：用溴甲酚绿-甲基红混合指示液代替 pH 值判断滴定终定存在误差，研究显示肉眼判断的标准不确定度大约为 0.03mL。

$$u(V_{H_2SO_4})=\sqrt{u_{rep}^2+u_{spel}^2+u_T^2+u_{Ind}^2}=\sqrt{(0.1\text{mL})^2+(0.020\text{mL})^2+(0.018\text{mL})^2+(0.03\text{mL})^2}$$
$$=0.11\text{mL}$$

G-A.1.2.4 $u_{rel}(C_{H_2SO_4})$ 的合成计算

表 G-A.1 硫酸标准溶液浓度的不确定度分量列表

分量类别	来源	评定方法/分布	量值 x	标准不确定度 $u(x)$	相对标准不确定 $u(x)/x$
$P(Na_2CO_3)$	碳酸钠纯度	B 类/矩形分布	100%	0.00029	0.00029
$m(Na_2CO_3)$	碳酸钠质量	B 类/三角分布	0.015g	0.000082g	0.0054
$V(H_2SO_4)$	硫酸体积	A 类	25mL	0.11mL	0.0044

公式(5)显示输出量 $C_{H_2SO_4}$ 与以上各分量是非线性关系，所以：

$$u_{rel}^2(C_{H_2SO_4}) = u_{rel}^2(P_{Na_2CO_3}) + u_{rel}^2(m_{Na_2CO_3}) + u_{rel}^2(V_{H_2SO_4})$$
$$= 0.00029^2 + 0.0054^2 + 0.0044^2 = 0.0070^2$$

G-A.1.3 $u_{rel}(V_{H_2SO_4})$ 的计算

标定 *S1* 原液浓度所用的标准硫酸溶液的体积不确定度 $u_{rel}(V_{H_2SO_4})$ 来源和计算与 G-A.1.2.3 相同：滴定 *S1* 所用硫酸体积的重复性带来的不确定度 u_{rep} =0.1mL；滴定管校准带来的不确定度 u_{spel} =0.020mL；滴定时温度与校准时温度不同引来的不确定度 u_T =0.018mL。此外，实验室用 pH 计判定滴定终点，pH 计系统误差导致的不确定度 u_{pH}。查 pH 电计示值误差为 0.01,,根据两年的实验数据,每 0.01 的 pH 值变化引起 0.06mL 硫酸体积的变化，即 $\frac{\partial V_{H_2SO_4}}{\partial pH} = \frac{0.06\text{mL}}{0.01} = 6\text{mL}$，按矩形分布,$u_{pH} = 6\text{mL} \times \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.035\text{mL}$。

$$u(V_{H_2SO_4}) = \sqrt{u_{rep}^2 + u_{spel}^2 + u_T^2 + u_{pH}^2}$$
$$= \sqrt{(0.1\text{mL})^2 + (0.020\text{mL})^2 + (0.018\text{mL})^2 + (0.035\text{mL})^2} = 0.11\text{mL}$$

标定 10mL S1 原液所用 0.01mol/L 的硫酸标准溶液约为 25mL，所以：

$$u_{rel}(V_{H_2SO_4}) = \frac{u(V_{H_2SO_4})}{V_{H_2SO_4}} = \frac{0.11\text{mL}}{25\text{mL}} = 0.0044$$

G-A.1.4 $u_{rel}(V_{HCHO})$ 的计算

甲醛原液的体积系用 10mL 单标移液管量取，故其不确定度由单标移液管的示值不确定度决定，从表 G.1 查得 $u_{rel}(V_{HCHO}) = u_{rel}(V_{10mL}) = 0.0012$

$u_{rel}(C_{S1})$ 的合成： 依公式(2) C_{S1} 与 $V_{H_2SO_4}$、V_{HCHO}、$C_{H_2SO_4}$ 是非线性关系，因此

$$u_{rel}^2(C_{S1}) = u_{rel}^2(V_{H_2SO_4}) + u_{rel}^2(V_{HCHO}) + u_{rel}^2(C_{H_2SO_4}) = 0.0044^2 + 0.0012^2 + 0.0070^2 = 0.0084^2$$

G-A.2 S2 的相对标准不确定度 $u_{rel}(C_{S2})$

配制 S2 的操作：用移液管取 10mL *S1* 原液于 250mL 容量瓶中，加水至刻度。此过程的

不确定度包括 10mL 单标移液管的不确定度$u_{rel}(V_{10\text{mL}})$及 250mL 容量瓶的不确定度$u_{rel}(V_{10\text{mL}})$。

G-A.2.1 $u_{rel}(V_{10\text{mL}})$的计算见表 1：$u_{rel}(V_{10\text{mL}})=0.0012$

G-A.2.2 $u_{rel}(V_{250\text{mL}})$的计算见表 1：$u_{rel}(V_{250\text{mL}})=0.00097$

G-A.2.3 $u_{rel}(C_{S2})$的计算：$u_{rel}(V_{10mL})$与$u_{rel}(V_{250mL})$来自不同步骤，相互独立，所以

$$u_{rel}^2(C_{S2})=u_{rel}^2(V_{10\text{mL}})+u_{rel}^2(V_{250\text{mL}})+u_{rel}^2(C_{S1})=0.00097^2+0.0012^2+0.0084^2=0.0085^2$$

G-A.3 系列甲醛标准溶液的相对不确定度分量$u_{rel}(C_{S3})$的计算

系列校正溶液的配制是分别用移液管取V_{S2}为 1mL,2mL,5mL,10mL,25mL,50mL 的 *S2* 甲醛标准液稀释在V_{S3}为 500mL 的容量瓶中，校正溶液浓度$C_{S3}=\dfrac{V_{S2}\times C_{S2}}{V_{S3}}$，针对不同的$V_{S2}$，有不同的不确定度，这里将 V_{S2}=1mL 的不确定度作为系列校正溶液的不确定度，相应玻璃量具的不确定度见表 G.1，则

$$u_{rel}(C_{S3})=\sqrt{u_{rel}^2(V_{1mL})+u_{rel}^2(V_{500mL})+u_{rel}^2(C_{s2})}=\sqrt{0.0076^2+0.00093^2+0.0085^2}=0.011$$

附录 H：（资料性附录）

逐个不确定度分量分析评估实例

合成短纤维强度和伸长率测量结果不确定度评定

H.1 概述

强度和伸长率是合成短纤维的物理性能的重要指标之一。由于纤维内质量的不均匀性和实验过程各种不确定因素的存在，个体差异明显，测量结果数据离散较大。其不确定度的评定模型具有比其它物理性能项目不确定度模型更为广泛的应用价值。

H.1.1 测试原理

单根纤维试样以规定名义隔距长度和拉伸速度在等速伸长型强伸仪上拉伸直到断裂，得出断裂强力和断裂伸长值。由断裂强力和线密度计算出断裂强度。

H.1.2 测试及过程控制

①实验室样品按 CB/T14337-2008 标准规定：在温度小于 50℃，相对湿度 5%~25%；条件下预调湿后，在（20±2）℃、相对湿度（65±4）%条件下调湿

至平衡；

②调试设置 CRE（等速伸长）单纤维强伸仪参数；

③从调湿至平衡的样品中随机取出约 500 根纤维，均匀铺放于绒板上待测；

④用镊子随机从中取出一根纤维，用上述规定的张力钳夹持纤维的另一端，将纤维移至强力仪夹持器内，以确保纤维沿着轴向伸长，拉伸至断裂，自动记录断裂强力、强度和伸长率；

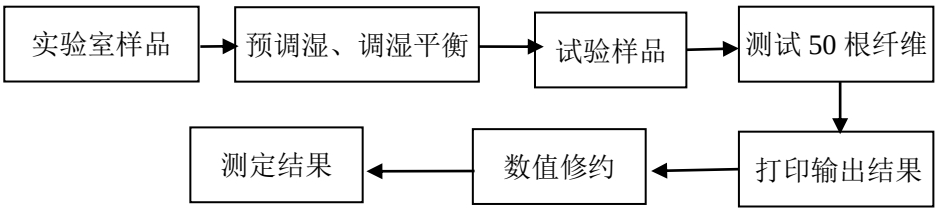


图 H.1 涤纶短纤维强力和伸长率测试

⑤重复拉伸 50 根纤维；计算平均值；再按 GB 8170 修约。详见图 H.1。

H.2 建立测量模型

$$\sigma = \frac{f}{d} \quad \text{……（1）}$$

$$E = \frac{l_1 - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{……（2）}$$

σ—被测量抗拉伸强度，cN/dtex；

f—抗拉伸断裂强力，cN；

d—纤维实测线密度（期望值），dtex；

E—断裂伸长率，%；

l_0—纤维夹持长度，mm；

l_1—纤维伸长至断裂时的长度，mm；

Δl—纤维拉伸至断裂时伸长的长度，mm。

从公式（1）、（2）可以看出σ与 f 、d ， E 与Δl 、l_0 都非线性关系，适用 JJF1059.1-2012 规范中的公式（29）计算相对合成标准不确定度，不必计算偏导数。

H.3 测定结果不确定度来源分析

强度与伸长不确定度来源示意图详见图 H.2。

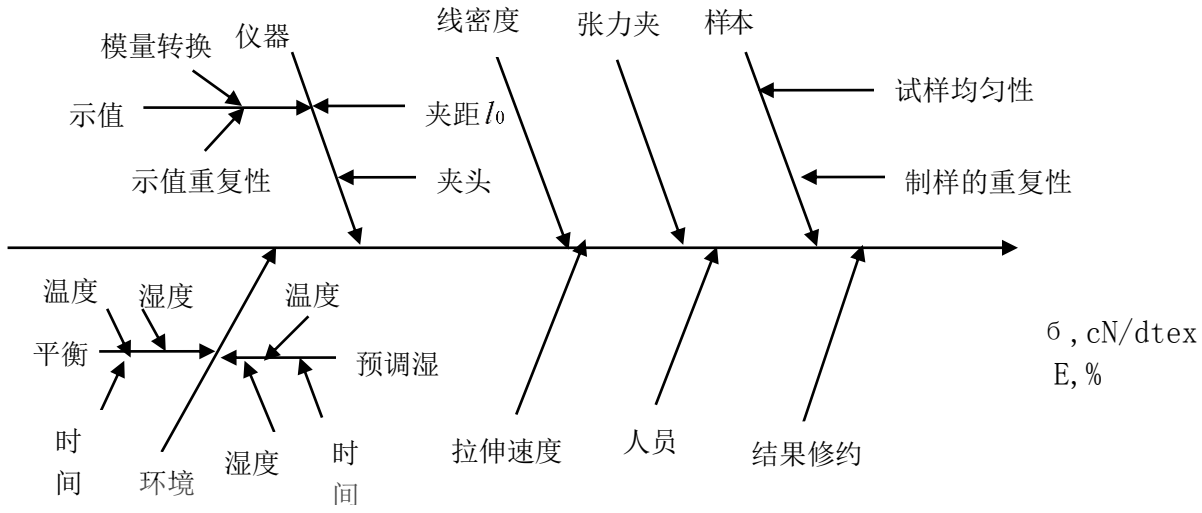


图 H.2 短纤维强度和伸长率不确定度来源示意图

H.4 不确定度分量的评定

H.4.1 随机导致的不确定度分量的评定

们以实测线密度为 1.47dtex 的实验样品在重复性条件下，使用 QX－1 纤维强伸仪，按 GB/T 14337-2008 标准操作观测的一组数据为例，评定涤纶短纤强度和伸长率测试结果不确定度。

测量纤维根数：n ＝50，夹持距离：$l_0 = 20\text{mm}$，下降速度：$v_0 = 20\text{mm/min}$，

该测试仪自动计算并给出的测量结果：

$\bar{f} = 8.39cN$　　$\bar{\sigma} = 5.71\text{cN/dtex}$　　$cv_f = 13.70\%$　　$\bar{E} = 15.6\%$　　$cv_E = 4.95\%$

则随机效应导致的测量结果相对标准不确定度分量：

$$u_{rel}\left(\bar{f}_{rand}\right) = \frac{cv_f}{\sqrt{n}} = \frac{13.70\%}{\sqrt{50}} = 0.019$$

$$u_{rel}\left(\bar{E}_{rend}\right) = \frac{cv_E}{\sqrt{n}} = \frac{4.95\%}{\sqrt{50}} = 0.007$$

该相对实验标准差包括了测量程序中的制样、环境、人员、拉伸速度、夹头质量、示值重复性因素导致的相对标准差。

H.4.2 系统效应导致的不确定度分量评定

H.4.2.1 示值 MPE 导致的不确定度分量的评定

仪器的最大示值误差（MPE）是由于仪器模量转变过程的失真导致的。查校准证书 XQ－1 为一级合格，即在合格校准期限内该仪器伸长 $\text{MPE} \le \pm 0.05\text{mm}$，

其半宽区间为：0.05mm；负荷 MPE≤±1%，半宽区间为：1%，按矩形分布考虑，由于仪器示值 MPE 导致的断裂强力相对不确定度：

$$u_{rel}(f_{MPE})=\frac{1\%}{\sqrt{3}}=0.0058$$

由于仪器伸长示值 MPE 导致的伸长值l_1的不确定度分量：

$$u(l_{1MPE})=\frac{0.05\text{mm}}{\sqrt{3}}=0.029\text{mm}$$

H.4.2.2 标定初始夹距l_0导致的不确定度分量的评定

夹距l_0对负荷有影响。我们根据实验室多年的实践经验得知：在夹距确定不变的条件下，由于l_0的不确定度导致的强力不确定度可忽略不计。

根据测量模型公式（2）夹距l_0是计算伸长率的一个因子，所以，l_0的不确定度将传播到伸长率结果中。夹距l_0的不确定度评定如下：

该实验室使用校准合格的千分游标卡尺来标定l_0。该尺示值 MPE≤±0.02mm，其半宽区间为：0.02mm，矩形分布考虑，由于千分游标卡尺示值 MPE 导致l_0的不确定度分量：

$$u(l_{0尺})=\frac{0.02\text{mm}}{\sqrt{3}}=0.012\text{mm}$$

确定l_0时由于测量重复性导致的l_0不确定度分量由观测列重复性标准差确定：20.048mm 20.028mm 20.048mm 20.020mm 20.028mm；平均值：$\bar{l}_0=20.034\text{mm}$ 极差R＝0.028mm 查 JJF1059.1－2012 规范表 1，自由度n＝5，极差系数C＝2.33

$$u(l_{0rand})=\frac{R}{C}=\frac{0.028\text{mm}}{2.33}=0.012\text{mm}$$

夹距l_0的不确定度：

$$u(l_0)=\sqrt{u^2(l_{0尺})+u^2(l_{0rand})}=\sqrt{(0.012\text{mm})^2+(0.012\text{mm})^2}=0.017\text{mm}$$

H.4.2.3 由于仪器系统状态导致的强力不确定度分量的评定

CRE 型强伸仪系统状态对测量结果不确定度的贡献由 5 部分构成：示值的

重复性、示值的偏差、夹距、夹头质量和拉伸速度（包括设置的初始速度，仪器运行的平稳性）。

当初始速度按照标准要求设定时，由于设定值导致的不确定度应为零。我们对夹距与拉伸断裂负荷作过相关性研究，结果证明：夹距l_0对断裂负荷有影响，但在夹距确定不变的条件下，由于l_0的不确定度导致的强力不确定度可忽略不计。在夹头质量没有出现严重老化的前提下（其他运行条件不变，断在夹口的纤维超过 10%时，认为夹头质量已老化），由于夹头质量导致的不确定度份量可忽略不计。示值的重复性和拉伸速度的平稳性包括在测量的随机效应中，在此不再重复评定，则：

$$u_{rel}(f_{SYS})=u_{rel}(f_{PME})=0.0058$$

H.4.2.4 由于仪器系统状态导致的伸长率不确定度分量的评定

依据公式(2)直接导致伸长率 E 不确定度的分量有两个：Δl与l_0($\Delta l=l_1-l_0$)。

4.2.3 同理，示值的重复性、和拉伸速度的平稳性包括在测量的随机效应中。在夹头质量没有出现严重老化的前提下由于夹头质量导致的不确定度份量可忽略不计。

系统对l_1的贡献需另行评定的只有示值偏差，所以：$u(l_1)=u(l_{1PME})$，而l_1与l_0（使用长度校准块确定）是不同测量程序的测量结果，即l_1与l_0相互独立，则：

$$u(\Delta l)=\sqrt{\left[\frac{\partial \Delta l}{\partial l_1}\times u(l_1)\right]^2+\left[\frac{\partial \Delta l}{\partial l_0}\times u(l_0)\right]^2}=\sqrt{[1\times 0.029\text{mm}]^2+[-1\times 0.017\text{mm}]^2}=0.034\text{mm}$$

实践经验证明：Δl与l_0负相关$r(l_0,\Delta l)=-1$，依据 JJF1059.1-2012 规范中公式（23）：

$$u^2(E_{sys})=\left[\frac{\partial E}{\partial l_0}\times u(l_0)\right]^2+\left[\frac{\partial E}{\partial \Delta l}\times u(\Delta l)\right]^2+2\times\frac{\partial E}{\partial l_0}\times\frac{\partial E}{\partial \Delta l}\times u(l_0)\times u(\Delta l)\times r(l_0,\Delta l)$$

夹距标定值$\bar{l}_0=20.034\text{mm}$时,$\Delta l=\bar{E}\times\bar{l}_0=15.6\%\times 20.034\text{mm}=3.13\text{mm}$则：

$$u\left(E_{sys}\right)=\sqrt{\left(-0.0078\%\mathrm{mm}^{-1}\times 0.017\mathrm{mm}\right)^2+\left(0.050\%\mathrm{mm}^{-1}\times 0.034\mathrm{mm}\right)^2+2\times 0.0078\%\mathrm{mm}^{-1}\times 0.050\%\mathrm{mm}^{-1}\times 0.017\mathrm{mm}\times 0.034\mathrm{mm}\times(-1)}$$

$$=\sqrt{1.76\times 10^{-8}\%^2+2.89\times 10^{-6}\%^2-4.50\times 10^{-7}\%^2}$$

$$=0.0017\%$$

$$\frac{\partial E}{\partial l_0}=-\frac{\Delta l}{l_0^2}=-0.0078\%\mathrm{mm}^{-1}\quad \frac{\partial \mathrm{E}}{\partial \Delta \mathrm{l}}=\frac{1}{\mathrm{l}_0}=0.050\%\mathrm{mm}^{-1}$$

系统效应导致伸长率的相对标准不确定度：

$$u_{rel}\left(E_{sys}\right)=\frac{u\left(E_{sys}\right)}{\bar{E}}=\frac{0.0017\%}{15.6\%}=1.1\times 10^{-4}$$

H.4.3 线密度 *d* 标准不确定度分量的评定

按照 GB/T14337-2008 标准的要求计算强度σ所使用的是同一试验样品实测线密度，本释例使用 XD－1 纤维细度仪测量 n=50 根纤维计算得最佳估算值 $d=1.47\mathrm{dtex}$,$u_{crel}\left(d\right)=0.021$;（详见《检测结果不确定度实例》一书第 4 章等 2 篇）。

H.4.4 张力夹导致的测量不确定度分量

我们针对张力夹对断裂强力和伸长率的影响设计了实验方案：对标准短纤（证书给定真值为 K4）选择了 0.1cN、0.15cN、0.20cN、0.25cN4 个质量水平的张力夹在重复性条件下测得 4 组各 10 个数据其观测值及其计算结果见表 H.1。

表 H. 1　预加张力与强力、伸长关系的观测值及其分析

预加张力 N，cN	平均强力 $\bar{f}$，cN	平均伸长率 $\bar{E}$，%
0.10	9.04	16.3
0.15	8.34	15.1
0.20	8.80	14.8
0.25	8.34	15.5

从表 H.1 中我们可以总结出：预加张力对强力的影响没有趋向性，而对伸长率的影响是有规律的，在预加张力从标准要求的范围增加至一定的极限值时，随着预加张力的增大伸长率逐渐减小，但当预加张力增加到一定值（纤维完全伸直）时，伸长率不再受其影响。

用 Excel 统计工具对预加张力与对应平均值进行相关性分析，结果预加张力与强力的相关系数γ＝-0.6068，由此可得出：预加张力对强力的影响不显著，按 GB/T 14337-2008 标准要求预加的张力夹由于其质量偏差导致测量强力的不确定度可忽略不计。

对线密度为 1.472dtex 的涤纶短纤施加的预加张力在 0.10 cN~0.20 cN 的范围时，预加张力与伸长率的相关系数γ＝-0.9449，即：负强相关。应用 Excel 统计工具对表 H.1 中的第 1 列和第 3 列进行直线拟合，拟合结果：E=17.65-15N，则：

$$c_{E/N}=\frac{\partial E}{\partial N}=-15\%\mathrm{cN}^{-1}$$

查预加张力校准规定：系列预加张力夹的 MPE≤±0.5%，其半宽区间为：0.5%，矩形分布，k=$\sqrt{3}$。使用合格的预加张力夹，由于张力夹质量偏差导致测量伸长率结果不确定度：

$$u_N(E)=\sqrt{[c_{E/N}\times u(N)]^2}=\sqrt{\left[-15\%\times\frac{0.005\times 0.1cN}{\sqrt{3}}\right]^2}=0.0044\%$$

$$u_{Nrel}(E)=\frac{u_N(E)}{E}=\frac{0.0044\%}{15.6\%}=0.00028$$

H.4.5 数值修约导致报告结果的不确定度分量的评定

依据 GB/T 14347-2008 标准 8.1.3.5 的规定：断裂强力、断裂强度、变异系数均计算小数点后三位，按 GB 8170 修约至小数点后两位。断裂伸长率计算小数点后两位，按 GB 8170 修约至小数点后一位。则：报告结果强度和伸长率的修约间隔分别为：$\delta(\sigma)=0.01\mathrm{cN/dtex}$，　$\delta(E)=0.1\%$　由于数值修约导致的结果不确定度按 JJF1059.1-2012 规范 4.3.3.4 条的说明，则：

$$u_\delta(\sigma)=0.29\times\delta(\sigma)=0.29\times 0.01\mathrm{cN/dtex}=0.0029\mathrm{cN/dtex}$$

$$u_\delta(E)=0.29\times\delta(E)=0.29\times 0.1\%=0.029\%$$

其相对标准不确定度：$u_{\delta rel}(\sigma)=\frac{u_\delta(\sigma)}{\sigma}=\frac{0.0029\mathrm{cN/dtex}}{5.71\mathrm{cN/dtex}}=0.00051$

$$u_{\delta rel}(E)=\frac{u_{\delta}(E)}{E}=\frac{0.029\%}{15.6\%}=0.0019$$

H.5 标准不确定度分量列表

表 H.2 标准不确定度分量一览表

分量类别		来源	评定方法/分布	量值	u_{rel}	备注
$u(\bar{f}_{rand})$		测量重复性	A 类	8.39cN	0.019	
$u(\bar{E}_{rand})$				15.6%	0.007	
$u(f_{SYS})$		仪器示值 MPE	B 类/矩形分布	-----	0.0058	
$u(E_{SYS})$	$u(l_0)$	校准 l_0	B 类/矩形分布	0.017 mm	0.0001	可忽略不计
		测量 l_0 重复性	A 类			
	$u(\Delta l)$	示值 MPE $u(l_0)$	B 类/矩形分布 B 类/K=1	0.034mm		
$u(d)$		纤维实测线密度	B 类/K=2	0.035 dtex	0.021	
$u_N(E)$		预加张力质量偏差	B 类/矩形分布	0.0044%	0.00028	可忽略不计
$u_{\delta}(\sigma)$		计算结果修约	B 类/矩形分布	0.0029 cN/dtex	0.00035	可忽略不计
$u_{\delta}(E)$		计算结果修约	B 类/矩形分布	0.029%	0.0019	可忽略不计

H.6 合成相对标准不确定度

依据对公式（1）、（2）的分析以及对表 H.2 的分析，则有：

$$u_{rel}(\bar{\sigma})=\sqrt{[u_{rel}(\bar{f}_{rand})]^2+[u_{rel}(f_{sys})]^2+[u_{rel}(d)]^2}=\sqrt{0.019^2+0.0058^2+0.021^2}=0.029$$

$$u_{rel}(\bar{E})=\sqrt{[u_{rel}(\bar{E}_{rand})]^2}=\sqrt{0.007^2}=0.007$$

H.7 扩展相对不确定度

按国际贯例 $k=2$，则：

$$U(\bar{\sigma})=k\times\bar{\sigma}\times u_{rel}(\bar{\sigma})=2\times5.71\text{cN/dtex}\times0.029\approx0.33\text{cN/dtex}$$

$$U(\bar{E})=k\times\bar{E}\times u_{rel}(\bar{E})=2\times15.6\%\times0.007\approx0.2\%$$

报告：某实验室按 GB/T 14337-2008 标准在重复性条件下，对实验样品进行 50 次独立的相同精密度的测试，结果：

平均强度：$\bar{\sigma}=5.71$cN/detx，U＝0.33cN/detx，k＝2；平均伸长率：$\bar{E}=15.6\%$ U＝0.2%　k＝2 。

H.8 应用说明：

H.8.1 本例给出的不确定度是测量的不确定度，如果以此结果来评定批量货物的性能时，还必须考虑由批量样品的代表性和试验样品的均匀性导致的不确定度分量。

H.8.2 逐一分量分析的方法普遍适用，但对评定人员专业素质要求较高，实验室需要对每一个检测结果评估不确定用该方法难度很大。但有一些项目其不确定度的主要来源是样本的均匀性，譬如纺织品 pH 值、织物强力等项目，若支队某一单个测量结果评估其不确定度，逐一分量分析的方法比较合适。

附录 I：（资料性附录）

条样法测定机织物断裂强力不确定度评定实例

I.1 概述

本例主要研究机织物抗拉强力破坏性测试结果不确定度的评定。机织物强力的测定方法有别于其它力学性能的测试。常规的力学性能测试是以“强度”为结果，强度是有严格定义的可比较的物理量。而机织物强力测试是经验方法，方法中规定了试样宽度和其它测试条件以及输入量的条件，输出量是“强力”。该例只有一个被定义的输入量，是一个很特殊的“力学”范例。

I.1.1 测试原理：

规定尺寸的试样以恒定速率被拉伸，直至断脱，记录断裂峰值。

I.1.2 测定过程及控制

实验室样品按 GB/T 6529 标准规定条件下预调湿和调湿；按 GB/T 3923.1-2013 标准附录 B 剪取试验试样，并拆除边缘纤维，至测试试样宽度为 50mm；调试 CRE(等速伸长)强力仪，对于断裂伸长率小于或等于 75％的织物，隔距长度设置为（200±1）mm，拉伸速度为 100mm/min；夹持试样尽量使夹口线与拉力线垂直；拉伸到断裂，记录拉力峰值；重复上述过程直至经纬向各拉断 5 条正常断裂的试样，计算平均值，修约。详见图 I.1。

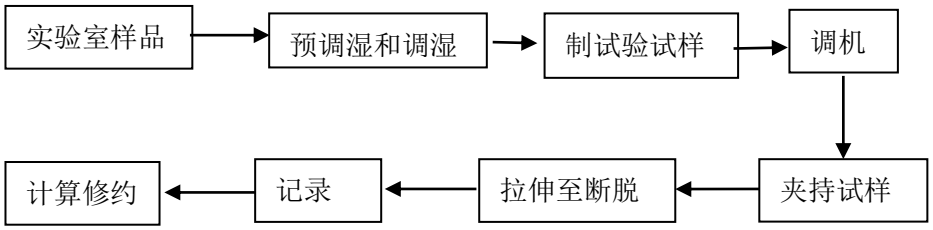


图 I.1 检验流程示意图

I.2 建立测量模型：

$Y = \bar{y} + \Delta y$

Y ——被测量某次测得值；

y ——被测量最佳估计值，用 N 次测量的算术平均值表示，(N 应充分大)；

Δy ——修正值（测量统计状态下输出量的系统效应偏倚和结果的数字修约已引入的不确定度分量）；

I.3 不确定度主要来源及其分析

I.3.1 随机效应导致的不确定度分量

——试验条件的偏离，比如试样宽度偏离，试样夹持状态不理想等

——样品的代表性；

I.3.2 系统效应导致的不确定度分量

I.3.3 数值修约

详见图 I.2

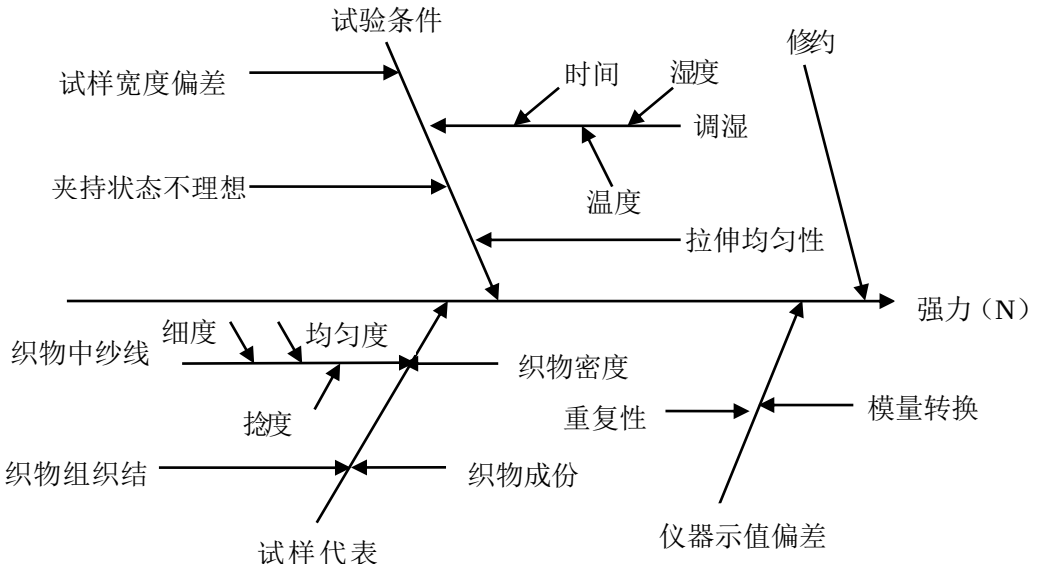


图 I.2 机织物拉伸强力不确定度来源分析图

I.3.1 随机效应导致的不确定度$[u(\bar{y})]$

I.3.1.1 试样的代表性：以下因素的分散性均构成试样间强力测试结果的差异：

——纱线的细度，均匀度，捻度；

——织物的密度，成份，组织结构。

因为织物的强力测定是破坏性的，其样本量受经济因素的限制，方法只能规定适当的样本量，因此试样的代表性所导致的不确定度将是该例的主要不确定度来源。

I.3.1.2 偏离方法要求的因素导致的不确定度：

——试样宽度：标准要求试样宽为 50mm，而在实际操作中织物中的纱线是以根为单位的，试样宽度只能以单根纱线直径的整数倍增大或减小，因此当试样宽度多于或少于不足一根纱线直径时，就导致了试样宽度不准，而试样宽度与强力成正比。

——调湿偏差:某些织物如麻织物、粘胶织物，强力与湿度密切相关，由于调湿时间或湿度的波动将导致强力值的波动。

——拉伸速度均匀性：拉伸速度不均匀将导致强力仪模量转换失真；

——态不理想：按 GB/T 3923.1-2013 标准的要求，夹口线应与拉伸线垂直，但在实际操作时难以控制到理想状态，由此导致了按投影分布的测量不确定度分量。

I.3.2 仪器示值的准确性导致的不确定度$[u(\Delta y)]$

这主要是由于仪器跟踪应力的灵敏度和模量转换(包括数字修约)的准确性导致自动显示终端的示值误差。

I.4 评定并计算各分量标准不确定度

图 I.2 所示，机织物拉伸强力的不确定度来源有 4 部分，其中仪器示值偏差是系统效应导致的不确定度，而试样的代表性和试验条件变化因素导致的不确定度同属随机效应，数字修约导致的不确定度分量，共同构成强力测量结果的不确定度。

I.4.1 随机效应导致的不确定度

导致随机效应的因素可分为：样本本身的随机因素，测量过程的随机因素两部分，这些随机因素综合在一起影响强力的测试结果，而强力测试属于破坏性不可复核测试，因此不能对本文 I.1.2 规定的控制条件进行一一控制分析，尤其是样本本身的随机因素不在测试程序控制范围内。因此，实验室设计实验方案：对同一样本在不同日期，不同人员在统计状态（I.1.2 测定条件）下进行重复性测试，测试结果详见表 I.1。

表 I.1 重复性测试结果原始数据一览表

单位：N

测试次数	试验结果 y_{ij}				
1	987	916	940	999	946
2	981	903	907	892	925
3	944	923	974	925	958
4	964	909	1000	936	958

该系列的结果包括了各种随机因素所产生的测量不确定度，对该系列测试结果进行组内分散性与组间分散性的方差分析，详见表 I.2。

表 I.2 测试结果差异源方差分析表

方差分析：单因素方差分析						
差异源	SS	Df	MS	F	P-value	F_{crit}
组间	3876.15	3	1292.05	1.27591	0.316314	3.238867
组内	16202.4	16	1012.65			
总计	20078.55	19				

表 I.2 中 $F<F_{crit}$，说明组间差异不明显，即强力测试结果的分散性主要来源于样本本身，与测试条件因素变化关系不显著。任何新样品重复性测试结果的不确定度都需要系列观测值计算重复性标准差，而没有经验值可套用。这种情况采用实验标准差作为结果的重复性标准差较为简便和妥当。

本例以 3 个样品在 1.2 条件下各测 5 个试样的结果为例，评定其实验标准差，详见表 I.3。

表 I.3　3×5 的测试结果一览表

单位 N

次数 / 试样	断裂强力 y_{ij}					平均
	1	2	3	4	5	
1#	762	754	740	737	729	744
2#	769	792	762	764	825	782
3#	790	744	761	788	779	772
总平均						766

式中：

$$\bar{y}=\frac{\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}y_{ij}}{m\times n}$$

实验标准差：$s\left(y_{ij}\right)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}(y_{ij}-\bar{y})^2}{m(n-1)}}=25.3\text{N}$

本例以第 2 个检验员测试结果作为报告测试结果，其最佳估计值 y=782N 时，其标准差，即随机效应所产生的标准不确定度：

$$u\left(\bar{y}\right)=s\left(\bar{y}\right)=\frac{s\left(y_{ij}\right)}{\sqrt{n}}=\frac{25.3\text{N}}{\sqrt{5}}=11.31\text{N}$$

I.4.2 系统效应导致的不确定度

INSTRON 校准校准规范规定：示值大于 18N 时，示值相对误差极限为 ±0.5%，可认为示值出现在 ±0.5%范围内的任何处都是等概率的，而落于该范围外的概率基本为零。即是矩形分布，$k=\sqrt{3}$ 实验室只要使用合格的 INSTRON 拉力试验机，最大示值误差导致的相对不确定度：$u_{rel}\left(\text{示值}\right)=\frac{0.005}{\sqrt{3}}=0.00289$，最佳估计值 y=770N 的校准不确定度：

$u_{(\text{示值})}=0.00289\times 770\text{N}=2.22\text{N}$ 。

I.4.3 计算结果修约导致的不确定度的评定

按 GB/T 3923.1-2013 标准 11 规定，报告应为断裂强力的平均值；按标准 10.1 规定，计算结果大于 100N 且小于 1000N 时修约到 10N。

本例平均值：$\bar{y}=782\text{N}\approx 780\text{N}$,计算平均值修约值的半宽区间 $a=5\text{N}$,按均匀分布就算修约导致的不确定度:

$$u_{(修约)}=\frac{5N}{\sqrt{3}}=2.89N$$

I.5 合成不确定度

随机效应导致的标准不确定度，仪器示值导致的标准不确定度，以及计算平均值后修约导致的不确定度均来自测量不同系统或步骤，各分量彼此独立互不相关，因此：

$$U_C=\sqrt{u^2(\bar{y})+u^2_{(示值)}+u^2_{(修约)}}=\sqrt{(11.31N)^2+(2.22N)^2+(2.89N)^2}=11.88N$$

I.6 扩展不确定度

按国际惯例，k 取 2 $U=k\times u_c=2\times 11.88N=23.76N\approx 30N$

(依据 JJF 1059.1-2012 5.3.8.2,本例修约取进位的方法)

本例报告强力平均值扩展不确定度: $y=780N, U=30N; k=2$。

I.7 应用说明

I.7.1 用于合格判定：服饰用纺织品对强力的要求大于 200N，一般织物均能满足要求。而玻璃纱等用于辅料的织物，强力指标供求双方会另行约定。如果报告结果属于图 I.3 情况之一，建议报告如表 I.5。

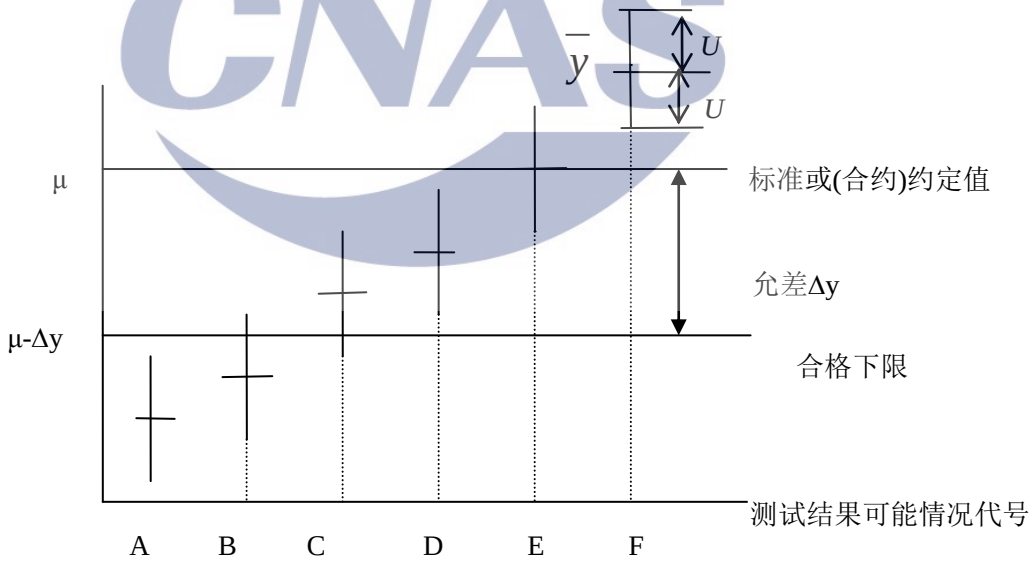


图 I. 3 测试结果可能的情况图示

表 I.5 对合格判定部分处理的建议

情 况	结 论
A	该结果不符合要求。
D E F	该结果符合合约要求。

B C	测结果测试结果 $y=\bar{y}$，扩展不确定度为 U，k=2 或 3， 测试结果接近合格临界值，在不确定度范围内，不能判定其是否合格，建议增加样本量重新测试。

参考文献：

[1] EURACHEM/CITAC GUIDE。

[2] GB/T 3923.1-2013《纺织品 织物拉伸性能 第一部分：断裂强力和断裂伸长率的测定 条样法》。

附录 J（资料性附录）

纺织品中禁用偶氮染料检测不确定度评定实例

前言

自 1996 年 4 月德国正式实施禁用偶氮染料法律以来，禁用偶氮染料检测已成为世界各国生态纺织品检测的重要指标。我国强制性国家标准 GB 18401-2010《国家纺织产品基本安全技术规范》，规定相关纺织产品禁止使用可分解某些芳香胺的偶氮染料。因此该项测试是纺织品质量监督的重要项目，正确评估 GB/T 17592-2011《纺织品 禁用偶氮染料的测定》方法标准的测定不确定度具有一定的现实意义。

J.1 测定原理及过程控制

参照 GB/T 17592-2011，将剪碎后的样品在柠檬酸缓冲溶液中用保险粉溶液进行还原，还原产生的芳香胺经硅藻土柱吸附用无水乙醚溶剂提取，提取液经浓缩、氮吹近干，用甲醇定容，GC/MS 定性，HPLC-DAD 准确定量分析。图 J.1 为测试的具体流程图。

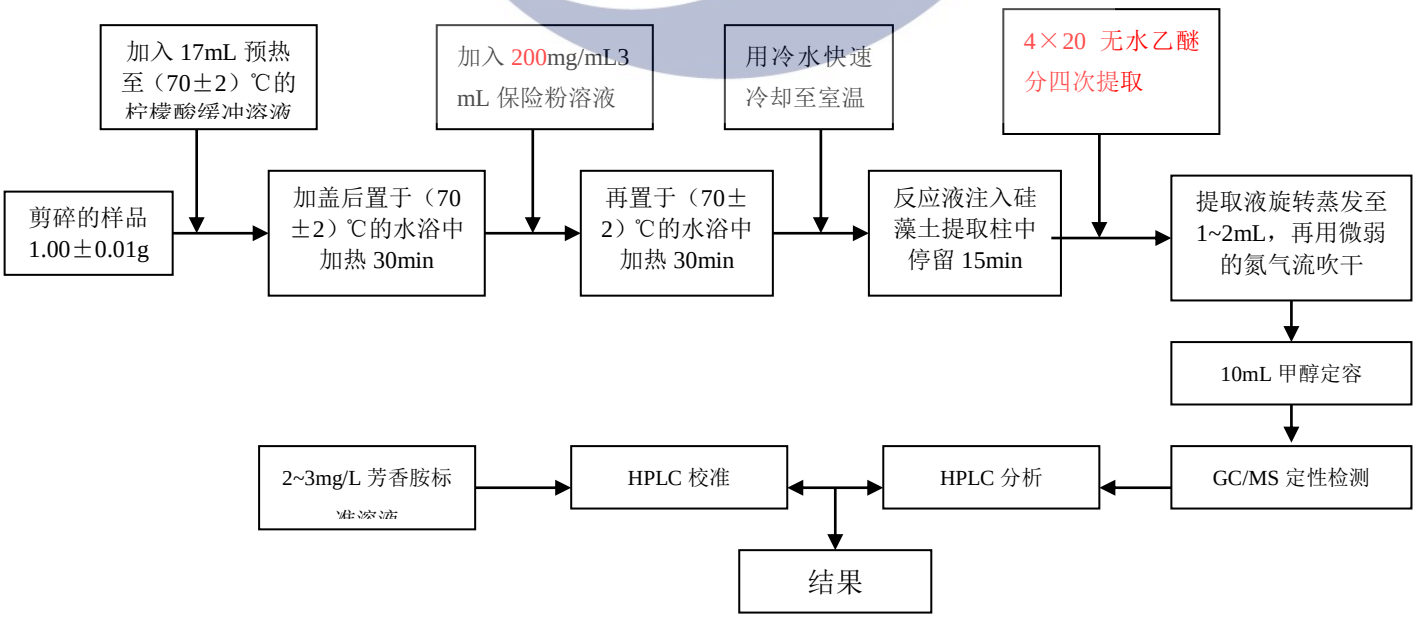


图 J.1 纺织品中禁用偶氮染料检测流程图

J.2 建立测量模型

纺织品中检出禁用芳香胺的量为：

$$W = \frac{C \times V}{m}$$

式中： W—试样中芳香胺的检出值，mg/kg;
C—分析液中芳香胺的检出浓度，mg/L;
V—样品定容体积, mL。

按照 GB/T 17592 要求，采用外标法单点校正，用 HPLC-DAD 定量分析。分析液中芳香胺的检出浓度值为：

$$C = C_0 \times \frac{A}{A_0}$$

式中：C_0—校正用的标准溶液中芳香胺的浓度，mg/L;
A_0—校正用的标准溶液中芳香胺的检出峰面积；
A— 分析液中芳香胺的检出峰面积。

$$C = C_0 \times \frac{A \times V}{A_0 \times m} \times f$$

式中：f-稀释因子（稀释倍数）

从测量模型可知，测量量与各分量是非线性关系，因为可以用 JJF 1059.1-2012 标准中的公式（30）计算相对合成不确定度，而无需计算各标准不确定度的分量的灵敏系数。因该测试结果仅用于合格判定，其不确定度一般不用于传播，所以不必计算其自由度。

J.3 测定结果主要不确定度来源及其分析

J.3.1 样品质量引入的不确定度

来源于三个方面：测量的重复性、读数的分辨率、以及天平校准的不确定度。

J.3.2 定容体积引入的不确定度

来源于三个方面：容量瓶容积的不确定度、稀释溶液时将体积增加到容量刻度时的不确定度、实验温度与容量瓶校准时温度不一致所引入的不确定度。

J.3.3 标准溶液引入的不确定度

来源于标准储备液浓度的不确定度和稀释成标准溶液时产生的不确定度，后者包括标准储备液稀释时所用的移液管和容量瓶所引入的不确定度。

$$C_0 = S \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中： S—标准储备液中芳香胺的浓度，mg/L;
V_1—标准储备液稀释时所用的移液管的容积，mL;
V_2—标准储备液稀释时所用的容量瓶的容积，mL;

J.3.4 HPLC-DAD 定量的误差引入的不确定度

来源于 HPLC-DAD 定量的误差引入的不确定度。样品溶液和标准溶液用同一仪器在同一条件下分析所引入的不确定度相等。

J.3.5 测试过程随机效应导致的不确定度

水浴温度、恒温时间并非一个精确值，而是一个控制范围，这些因素在控制范围内的变化是随机的，因而对不确定的影响也是随机的。硅藻土萃取、旋转蒸发浓缩、氮吹浓缩、微

量注射器的进样体积等操作过程中芳香胺的损失是随机的，且这些影响量和操作过程很难一一加以评估，可用实际样品重复测试的随机效应导致的不确定度，来代替这些影响量和操作过程带来的不确定度总和。此外，测试过程随机因素导致的不确定度，还包括样品的均匀性和代表性、天平的重复性、体积刻度的重复性、进样的重复性以及色谱峰形积分的重复性。

J.3.6 不需考虑的不确定度分量

由于采用 GB/T17592 给出的经验方法来检测，故不考虑该方法本身的误差，只需考虑与实验操作有关的不确定度分量。在样品前处理过程中，柠檬酸缓冲溶液是反应介质，溶液浓度、体积上的微小差别对测量结果的应用可以忽略不计。在还原反应中，还原剂浓度、体积、水浴温度和恒温时间的微小变化所产生的不确定度可以忽略不计。

J.4 标准不确定度分量的评定

主要仪器及试剂

BP410 型电子天平：感量 0.01g，分度值 0.01g，最大允许误差±0.01g。（校准证书给出）

Agilent1100HPLC-DAD 高效液相色谱仪，定量允差≤3.0%。(仪器技术指标)

容量瓶：10ml，校准结果符合 A 级(允差±0.020 ml)。

吸量管：1ml，校准结果符合 A 级(允差±0.007 ml)。

容量瓶：50ml，校准结果符合 A 级(允差±0.050 ml)。

容量瓶：25ml，校准结果符合 A 级(允差±0.030 ml)。

芳香胺标准储备液：100mg/kg, 不确定度为 2%（K=2）。（校准证书给出）

样品测试结果

有一个红色染色棉布阳性样品检出 4-氨基联苯和联苯胺等两种致癌芳香胺，另一个黄黑条印花棉布阳性样品检出邻甲苯胺。红色染色棉布按 GB/T 17592-2011 进行 8 次平行测定，黄黑条印花棉布由于样品量不足而知做了 4 次平行测定，检测结果见表 J.1。

表 J.1 两个阳性样品中检出三种致癌芳香胺的检测结果

样品	检出芳香胺		检出值（mg/kg）											
	名称	CAS NO.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	标准偏差
红色染色棉布	4-氨基联苯 (4-Aminodiphenyl)	92-67-1	20.6	23.9	24.6	25.4	22.0	21.1	21.5	23.7	24.5	24.2	23.2	1.69
	联苯胺 (Benzidine)	92-87-5	352	319	414	407	397	336	345	423	340	390	373	37.6
黄黑条印花棉布	邻甲苯胺（o-Toluidine）	95-53-4	340	365	398	438	---	---	---	---	---	---	385	23.8 *

由于黄黑条印花棉布检测次数较少（n=4），检测平均值的试验标准差不是采取贝塞尔公式（$s(x_i)=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}$）算得，而是采用级差法计算：

n=4 时，查级差系数表，得级差系数 C=2.06,自由度 $\nu=2.7$

$$u(\bar{x})=\frac{1}{\sqrt{n}}\cdot\frac{x_{max}-x_{min}}{C}=\frac{1}{\sqrt{4}}\cdot\frac{438-340}{2.06}=23.8$$

J.4.1 称量样品质量引入的不确定度

（1）GB/T 17592 要求称样准确至 0.01g。天平的校准证书给出的最大允许误差为±0.01g，按平均分布。考虑天平称量时分两次完成，一次是空盘，另一次是毛重，天平校准的不确定为：

$$u(m_{rel}) = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.01g}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.0082g$$

（2）所用天平为数显式，其分辨率为 0.01。由于分辨率较大，重复测试的不确定度可忽略。按平均分布，则：

$$u(m_{dif}) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.0058g$$

（3）样品质量 m 的不确定度合成为：

$$u(m) = \sqrt{u^2(m_{rel}) + u^2(m_{dif})} = \sqrt{0.0082^2 + 0.0058^2} = 0.010g$$

则样品质量 m 的相对不确定度合成为：

$$\frac{u(m)}{m} = \frac{0.010g}{1.00g} = 0.010$$

J.4.2 定容体积引入的不确定度

（1）按 GB12806-2011《实验室玻璃仪器单标线容量瓶》规定，20℃时 10mL 容量瓶（A 级）的允差为±0.020mL，按矩形分布估计。则 10mL 容量瓶体积引入的不确定度为：

$$u(V_{10rel}) = \frac{0.020mL}{\sqrt{3}} = 0.012mL$$

（2）10 次随机重复移液并称量，得出标准偏差为 0.020mL,作为定容时的标准不确定度，即：

$$u(V_{10rep}) = 0.020mL$$

（3）容量瓶校准温度为 20℃，实验室温度为（20±5）℃，温度变化为平均分布。甲醇的膨胀系数为 $1.19\times10^{-3}℃^{-1}$ 远大于玻璃容器容积的膨胀系数，因此可以忽略温度对容器容积的影响。假定满足矩形分布，于是温度对体积的测量影响为：

$$u(V_{10temp}) = \frac{1.19\times10^{-3}\times5\times10mL}{\sqrt{3}} = 0.034mL$$

（4）定容体积 V_{10} 引入的不确定度为：

$$u(V_{10}) = \sqrt{u^2(V_{10rel}) + u^2(V_{10rep}) + u^2(V_{10temp})} = \sqrt{0.012^2 + 0.020^2 + 0.034^2}$$
$$= 0.041mL$$

则相对不确定度为：

$$\frac{u(V_{10})}{V_{10}} = \frac{0.041mL}{10mL} = 0.004$$

J.4.3 标准溶液引入的不确定度

芳香胺标准储备液购自德国 Dr.Ehrenstorfer 公司生产，各芳香胺质量浓度校准值为

100mg/L，按 1:50 比例用甲醇稀释至实际使用的工作标准溶液浓度 2mg/L。即：

$$C_0 = S \times \frac{V_1}{V_{50}}$$

式中：S—标准储备液浓度，100mg/L;

V_1—吸量管体积，1mL;

V_{50}—容量瓶体积，50mJ.

J.4.4 标准储备液带来的不确定度

产品出具的 Gravimetric Certificate 证书给出，，相对扩展不确定为 2.0%（K=2），则标准储备液的相对不确定度为：

$$\frac{u(S)}{S} = \frac{0.02}{2} = 0.01$$

J.4.5 吸量管带来的不确定度

（1）按 GB12808-2015《实验室玻璃仪器单标线吸量管》规定，20℃时 1mL 吸量管（A 级）流出的容量允差值为±0.007mL，按矩形分布估计。则 1mL 吸量管引入的不确定度为：

$$u(V_{1rel}) = \frac{0.007mL}{\sqrt{3}} = 0.004mL$$

（2）10 次随机重复移液并称量，得出标准偏差为 0.012mL,作为吸量时的标准不确定度，即：

$$u(V_{1rep}) = 0.012mL$$

（3）吸量管校准温度为 20℃，实验室温度为（20±5）℃，温度变化为平均分布。甲醇的膨胀系数为 $1.19\times10^{-3}℃^{-1}$ 远大于玻璃容器容积的膨胀系数，因此可以忽略温度对容器容积的影响。假定满足矩形分布，于是温度对体积的测量影响为：

$$u(V_{1temp}) = \frac{1.19\times10^{-3}\times5\times1mL}{\sqrt{3}} = 0.003mL$$

（4）定容体积 V_1 引入的不确定度为：

$$u(V_1) = \sqrt{u^2(V_{1rel}) + u^2(V_{1rep}) + u^2(V_{1temp})} = \sqrt{0.004^2 + 0.012^2 + 0.003^2}$$
$$= 0.013mL$$

则相对不确定度为：

$$\frac{u(V_1)}{V_1} = \frac{0.013mL}{1mL} = 0.013$$

J. 4. 6 容量瓶带来的不确定度

（1）按 GB12806-2011《实验室玻璃仪器单标线容量瓶》规定，20℃时 50mL 容量瓶（A 级）的允差为±0.050mL，按矩形分布估计。则 50mL 容量瓶体积引入的不确定度为：

$$u(V_{50rel}) = \frac{0.050mL}{\sqrt{3}} = 0.029mL$$

（2）10 次随机重复移液并称量，得出标准偏差为 0.073mL,作为定容时的标准不确定度，即：

$$u(V_{50rep}) = 0.073mL$$

（3）容量瓶校准温度为 20℃，实验室温度为（20±5）℃，温度变化为平均分布。甲醇的膨胀系数为 1.19×10^{-3}℃$^{-1}$远大于玻璃容器容积的膨胀系数，因此可以忽略温度对容器容积的影响。假定满足矩形分布，于是温度对体积的测量影响为：

$$u(V_{50temp}) = \frac{1.19\times10^{-3}\times5\times50mL}{\sqrt{3}} = 0.172mL$$

（4）定容体积 V_{50} 引入的不确定度为：

$$u(V_{50}) = \sqrt{u^2(V_{50rel}) + u^2(V_{50rep}) + u^2(V_{50temp})} = \sqrt{0.029^2 + 0.073^2 + 0.172^2}$$
$$= 0.189mL$$

则相对不确定度为：

$$\frac{u(V_{50})}{V_{50}} = \frac{0.189mL}{50mL} = 0.004$$

J.4.7 标准溶液带入的相对不确定度

$$\frac{u(C_0)}{C_0} = \sqrt{(\frac{u(S)}{S})^2 + (\frac{u(V_1)}{V_1})^2 + (\frac{u(V_{50})}{V_{50}})^2} = \sqrt{0.010^2 + 0.013^2 + 0.004^2} = 0.017$$

J.4.8 仪器定量分析引入的不确定度

查 Agilent1100 技术指标得到 HPLC-DAD 定量的允差为 3.0%，取矩形分布，则相对不确定度为：

$$u_{rel}(qua) = \frac{3.0\%}{\sqrt{3}} = 0.0173$$

仪器定量过程中，采用外标法单点峰面积校正方法，则；

$$\sqrt{(\frac{u(A)}{A})^2 + (\frac{u(A_0)}{A_0})^2} = \sqrt{2\times(\sqrt{u_{rel}(qua)})^2} = \sqrt{2}\times0.0173 = 0.024$$

J.4.9 测试过程随机效应导致的不确定度

由表 J.1，可计算得到检出芳香胺的由随机效应导致的不确定度。

4-氨基联苯：$\frac{u(\overline{W}_{Rep})}{\overline{W}} = \frac{1.69mg/kg}{23.2mg/kg} = 0.073$

联苯胺：$\frac{u(\overline{W}_{Rep})}{\overline{W}} = \frac{37.6mg/kg}{373mg/kg} = 0.1010$

邻甲苯胺：$\frac{u(\overline{W}_{Rep})}{\overline{W}} = \frac{23.8mg/kg}{385mg/kg} = 0.0618$

J.5 合成不确定度

由于检出的联苯胺和邻甲苯胺浓度都较高，远大于校正标准溶液的浓度。按图 J.1 最终定容的样品溶液需进一步用甲醇按 1:25 稀释，才能用于准确定量分析。参照 J.4.5 和 J.4.6，可计算得到 1mL 吸量管和 25mL 容量瓶带来的相对不确定值分别为 0.013 和 0.004。因此，对于联苯胺和邻甲苯胺检测，由样品溶液稀释带来的相对不确定度为：

$$u(V_{dilut}) = \sqrt{0.013^2 + 0.004^2} = 0.014$$

J.5.1 评定不确定度分量

表 J.2 给出了本测试条件下，各不确定分量值。

表 J.2 不确定度分量汇总表

分量	来源	评定方法分布	u_{rel}
u(m)	天平	B 类/矩形分布	0.010
u(V)	容量瓶	B 类/矩形分布	0.004
$u(C_0)$	标准溶液	B 类/矩形分布	0.017
u(qua)	HPLC-DAD 定量	B 类/矩形分布	0.024
$u(W_{Rep})$	测试过程随机效应	A 类	0.073/0.101/0.062
$u(V_{dilut})$	样品溶液稀释	B 类/矩形分布	0.014

J.5.2 合成不确定度

4-氨基联苯检测的合成不确定度

$$u_{crel}(\overline{W}) = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_0)}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{u(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u(A_0)}{A_0}\right)^2 + \left(\frac{u(\overline{W}_{Rep})}{\overline{W}_{Rep}}\right)^2}$$
$$= \sqrt{0.010^2 + 0.004^2 + 0.017^2 + 2\times 0.017^2 + 0.073^2}$$
$$= 0.082$$

$$u_c(\overline{W}) = \overline{W} \times u_{cel}(\overline{W}) = 23.2mg/kg \times 0.082 = 1.90mg/kg$$

联苯胺检测的合成不确定度

$$u_{crel}(\overline{W}) = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_0)}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{u(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u(A_0)}{A_0}\right)^2 + \left(\frac{u(\overline{W}_{Rep})}{\overline{W}_{Rep}}\right)^2 + (u(V_{dilut}))^2}$$
$$= \sqrt{0.010^2 + 0.004^2 + 0.017^2 + 2\times 0.017^2 + 0.1010^2 + 0.014^2}$$
$$= 0.112$$

$$u_c(\overline{W}) = \overline{W} \times u_{cel}(\overline{W}) = 373mg/kg \times 0.112 = 41.7mg/kg$$

邻甲苯胺检测的合成不确定度

$$u_{crel}(\overline{W}) = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_0)}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{u(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{u(A_0)}{A_0}\right)^2 + \left(\frac{u(\overline{W}_{Rep})}{\overline{W}_{Rep}}\right)^2 + (u(V_{dilut}))^2}$$
$$= \sqrt{0.010^2 + 0.004^2 + 0.017^2 + 2\times 0.017^2 + 0.062^2 + 0.014^2}$$
$$= 0.071$$

$$u_c(\overline{W}) = \overline{W} \times u_{cel}(\overline{W}) = 385mg/kg \times 0.071 = 27.3mg/kg$$

J.6 扩展不确定度

对于红色染色棉布的 10 次平行检测，在没有特殊要求的情况下，按照国际惯例，取扩展因子 k=2,则扩展不确定度为：

4-氨基联苯：$U = ku_c(\overline{W}) = 2 \times 1.90 mg/kg = 3.80 mg/kg$

联苯胺：$U = ku_c(\overline{W}) = 2 \times 41.7 mg/kg = 83.4 mg/kg$

对于黄黑条印花棉布，由于随机效应不确定采用级差法评定，得到的不确定度的自由度降低，不确定度评定的可靠性性也有所降低，而且随机效应导致的不确定度值也较大。为了增加评定的可靠度，取扩展因子 k=3 则扩展不确定度为：

邻甲苯胺：$U = ku_c(\overline{W}) = 3 \times 27.3 mg/kg = 81.9 mg/kg$

J.7 结果及讨论

红色染色棉布检出芳香胺的含量为：4-氨基联苯（23.2±3. 8）mg/kg, 联苯胺(373±83)mg/kg，k=2。黄黑条印花棉布检出邻甲苯胺的含量为（385±82）mg/kg, k=3。

从表 J.2 可看出，在本次实验条件下，$u(W_{rep})$对不确定度总量贡献最大，对三种检出的芳香胺，由过程随机效应导致的不确定均占总不确定的 85%以上，这可能是由于 GB/T 17592-2011 规定的检测过程繁琐（保险粉还原、硅藻土吸附、液液分配、蒸发浓缩，氮吹）造成芳香胺损失较大，也可能是因为芳香胺性质不稳定、容易挥发造成的。因此，GB/T 17592-2011 对大部分芳香胺的回收率仅规定为 60%，有的甚至低至 20%。

参考文献

1. 倪育才，适用测量不确定度评定[M]，中国计量出版社，2004 年 5 月第 1 版。
2. 中华人民共和国计量行业标准，测量不确定度评定与表示[S], JJF 1059.1-2012。
3. 曹锡忠，纺织品中甲醛含量测定的不确定度评估[J]，纺织标准与质量，2003 年第 1 期。
4. 国际标准化组织标准，测试和校准实验室能力通用要求[S]，ISO/IEC 17025：2017。
5. 中华人民共和国国家标准，纺织品 禁用偶氮染料测定[S]，GB/T 17592-2011。