



CNAS-GL28

石油石化领域理化检测测量不确定度
评估指南及实例

**Guidance and illustration on Uncertainty
Estimation in Physical and Chemical Testing in the
Field of Petroleum and Petrochemicals**

中国合格评定国家认可委员会

目 录

1 目的和适用范围.....	2
2 引用文件.....	2
3 术语和定义.....	2
4 石油石化理化检测中常见的测量不确定度主要来源.....	12
5 测量不确定度评估的基本程序.....	13
6 测量不确定度的表示与报告.....	21
附录 A 石油石化理化检测中主要测量不确定度分量的评估实例.....	23
附录 B 石油产品馏程测量不确定度的评估实例.....	33
附录 C 石油产品运动粘度测量不确定度的评估实例.....	47
附录 D 原油和液体石油产品密度测量不确定度的评估实例.....	56
附录 E 石油产品闪点测量不确定度的评估实例.....	64
附录 F 航空燃料冰点测量不确定度的评估实例.....	73
附录 G 石油产品凝点测量不确定度的评估实例.....	80

石油石化领域理化检测测量不确定度评估指南及实例

1 目的和适用范围

1.1 目的

本文件是为石油石化领域理化测量实验室提供测量不确定度的评估指南和实例。

1.2 适用范围

本指南描述了石油石化领域检验中测量结果不确定度评估的术语和定义、不确定度产生的主要来源、不确定度评估的基本程序、合成不确定度和扩展不确定度的报告与表示。

本指南适用于石油石化领域检测实验室检测中测量结果不确定度的评估。

2 引用文件

下列文件中的条款通过引用而成为本文件的条款。本文件中的引用不注明日期，提请各相关方注意引用以下文件的最新版本（包括这些文件的修订案）。

JJF 1001 中华人民共和国国家计量技术规范《通用计量术语及定义》

JJF 1059 中华人民共和国国家计量技术规范《测量不确定度评定与表示》

JJF 1135 中华人民共和国国家计量技术规范《化学分析测量不确定度评定》

CNAS-GL05 中国合格评定国家认可委员会《测量不确定度要求的实施指南》

CNAS-GL06 中国合格评定国家认可委员会《化学分析中不确定度的评估指南》

3 术语和定义

3.1 有关量、测量的基本术语及其含义

下列术语和定义适用于本部分，这些术语与测量不确定度的概念及评估紧密相关的定义均引自国内或国际有关文件。

3.1.1 量 (JJF 1001-1998, 3.1)

现象、物体或物质可定性区别和定量确定的属性。

术语“量”可指一般意义的量或特定量。一般意义的量如长度、时间、质量、温度、电阻、物质的量浓度等；特定量如某根棒的长度，某根导线的电阻，某份酒样中乙醇的浓度等。

可相互比较并按大小排序的量称为同种量。若干同种量合在一起称之为同类量，

如功、热、能；厚度、周长、波长。

“量”包括定性描述的量 and 定量描述的量。定性描述的量如车用汽油中水溶性酸或碱的试验结果为有、无；定量描述的量包括以量值描述的和以计数描述的量。以量值描述的量包括数值和测量单位，如 1.50 kg、200.3 mV 等；以计数描述的量包括数字、量词和名称，如 3 个项目、8 项合同、2 个缺陷、5 个菌落、10 架飞机等。

以定性描述的和以计数描述的量是非连续量，不需要评估测量不确定度；以量值描述的量是连续量，应评估测量不确定度。

3.1.2 单位 (JJF 1001-1998, 3.7)

为定量表示同种量的大小而约定定义和采用的特定量。

测量单位具有约定赋予的名称和符号。国际单位制 (SI) 规定了国际单位制单位的名称和符号，GB 3100~3102-1993《量和单位》规定了国家法定计量单位的名称和符号，如 m、kg、s、A、K、mol、cd 分别是国际单位制基本单位和国家法定计量单位米、千克、秒、安[培]、开[尔文]、摩[尔]和坎[德拉]的符号。

3.1.3 量值 (JJF 1001-1998, 3.18)

一般由一个数乘以测量单位所表示的特定量的大小。

量值用于表示某特定量的大小或测量结果，如某根棒的长度为 534 cm 或 5.34 m、某活动延续的时间为 10.2 s、某物质的质量为 15.6 kg。

3.1.4 数值 (JJF 1001-1998, 3.21)

在量值表示中与单位相乘的数。

如某根棒的长度 534 cm 或 5.34 m 中的 534 或 5.34、某活动延续的时间 10.2 s 中的 10.2。

因此，表示某特定量的大小或测量结果时，没有单位的数值是没有意义的。

3.1.5 真值 (JJF 1001-1998, 3.19)

与给定的特定量的定义一致的值。

与“特定量的定义一致”应理解为只有通过完善的无限多次的测量才能达到的境界；因此，“真值”是一个通过完善的无限多次的测量才能获得的值。实际上，进行的测量仅是有限多次。因此，“真值”按其本性是不确定的。

与给定的特定量的定义一致的值不一定只有一个。

GUM 用“被测量之值”代替“真值”，在不致于引起混淆时推荐这一用法。

3.1.6 约定真值 (JJF 1001-1998, 3.20)

对于给定目的具有适当不确定度的、赋予特定量的值，有时该值是约定采用的。

“约定真值”有时称为指定值、最佳估计值、约定值或参考值。常用某量的多次测量结果来确定约定真值。最常用的约定真值包括观测列(测量列)的算术平均值、中位值、众数等。

例如：在给定地点，由参考标准复现而赋予该量的值可作为约定真值；常数委员会 (CODATA) 1986 年推荐的阿伏加德罗常数值 $6.022\ 136\ 7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 就是该值的约

定真值。

3.1.7 测量 (JJF 1001-1998, 4.1)

以确定量值为目的的一组操作。

测量程序规定测量的一组操作,操作可以是手动或自动进行的。测量有时也称计量。

3.1.8 被测量 (JJF 1001-1998, 4.7)

作为测量对象的特定量。

对被测量的详细描述,可要求包括对其他有关量(如时间、温度和压力)作出说明。

化学分析中,许多情况下,被测量是某被分析物的浓度,如质量分数、体积分数等;某些情况下,被测量是物理化学量,如颜色、黏度、密度、馏程等。

3.1.9 测量结果 (JJF 1001-1998, 5.1)

由测量所得到的赋予被测量的值。

测量结果仅仅是在测量条件下被测量之值的估计,而非真值。给出“测量结果”时,应说明它是示值、未修正测量结果或已修正的测量结果,是单次测量所得还是多次测量所得。经误差修正后的测量结果又称最佳估计值。

3.1.10 测量准确度 (JJF 1001-1998, 5.5)

测量结果与被测量的真值之间的一致程度。

由于被测量的真值一般不能获得,所以准确度只是一个定性的概念。所谓“定性”意味着可以用准确度的高低、准确度的等级或准确度符合某一标准等定性地表示测量的质量,但不能说出准确度的具体数值。

准确度反映测量结果可能存在的系统偏差,精密度反映测量结果的分散性。

3.1.11 测量精密度 (CNAS-GL06, 附录 B, B.2)

在规定条件所获得的独立测量结果之间相互一致的程度。

精密度只取决于被测量的随机误差的分布,而与真值或规定值无关。

通常用标准偏差表示精密度,数值大的标准偏差反映了小的精密度。

“独立测量结果”意味着所获得的测量结果不受以前任何同样或类似物体的测量结果所影响。定量测量精密度关键取决与规定的条件。重复性和复现性条件就是一组规定的极端条件。

准确度与精密度的关系如同射击手的弹着点与靶心的关系。如弹着点比较集中、但距离靶心较远,则精密度较好、而准确度较差;如弹着点比较分散、但总体围绕靶心,则精密度较差、而准确度较好。

3.1.12 重复性 (JJF 1001-1998, 5.6)

在相同测量条件下,对同一被测量进行连续多次测量所得结果之间的一致性。

相同测量条件(亦称重复性条件)包括:相同的测量程序、相同的观测者、在相同的条件下使用相同的测量仪器、相同地点、在短时间内的重复测量。重复观测中的

变化，是由于所有影响结果的影响量不能完全保持恒定而引起的。

重复性可以用测量结果的分散性来定量地表示，通常用在重复性条件下重复观测结果的实验标准差 s_r 来表示。

重复性限是指在重复性条件下，两次测量结果之间的绝对差值不超过大小为 r 的概率（一般为 95%）， r 称为重复性限。

3.1.13 复现性（JJF 1059-1999，2.9）

在不同测量条件下，同一被测量的测量结果之间的一致性。

不同测量条件（亦称复现性条件）包括：测量原理、测量方法、观测者、测量仪器、参考测量标准、地点、使用条件、时间等。

复现性可以用测量结果的分散性来定量地表示，通常用在复现性条件下的重复观测结果的实验标准差 s_r 来表示。复现性又称“再现性”。

报告复现性时，测量结果通常理解为已得到修正后的结果。

复现性限是指在复现性条件下，两次测量结果之间的绝对差值不超过 R 的概率为一指定值（一般为 95%）， R 称为复现性限。

3.1.14 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：

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

\bar{x} ：一个样品 n 个结果的算术平均值。

3.1.15 偏差（JJF 1001-1998，5.17）

一个值减去其参考值。

“一个值”可理解为测量结果，“参考值”可理解为约定真值。

3.1.16 实验标准[偏]差（JJF 1001-1998，5.8）

对同一被测量作 n 次测量，表征测量结果分散性的量 s 可按下式算出：

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

式中： x_i 为第 i 次测量的结果；

\bar{x} 为 n 次测量结果的算术平均值。

s 为单次测量结果的实验标准偏差。

上式称“贝塞尔公式”。

3.1.17 平均值的标准偏差（CNAS-GL06，附录 B, B.24）

对同一被测量作 n 次测量，其平均值的标准偏差由下式给出：

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

3.1.18 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。RSD 也称变异系数。通常也用百分比表示：

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}}$$

3.1.19 误差 (JJF 1001-1998, 5.16)

测量结果减去被测量的真值。

“真值”按其本性是不确定的。因此“误差”是一个定性概念，所谓定量表示的“误差”，实际上是测量结果减去被测量的约定真值获得的，是误差的最佳估计。

由于真值不可知，在实际工作中使用约定真值，从而所得到的误差往往是个近似值。按误差的性质，可分为随机误差和系统误差。误差之值只取一个符号，非正即负。

3.1.20 随机误差 (JJF 1001-1998, 5.19)

测量结果与在重复性条件下对同一被测量进行无限多次测量所得结果的平均值之差。

随机误差等于误差减去系统误差；因为测量只能进行有限次数，故可能确定的只是随机误差的估计值。

3.1.21 系统误差 (JJF 1001-1998, 5.20)

在重复性条件下，对同一被测量进行无限多次测量所得结果的平均值与被测量的真值之差。一般情况下，某量有限多次测量结果平均值与该量约定真值之差是其系统误差的最佳估计。

系统误差与随机误差的关系如同射击手的弹着点与靶心的关系。如弹着点比较集中、但距离靶心较远，则随机误差较小、而系统误差较大；如弹着点比较分散、但总体围绕靶心，则随机误差较大、而系统误差较小。

3.1.22 允差

技术标准、技术规范对测试方法、计量器具所规定的允许的误差极限。

检测方法的允差表示在一定的测量条件和置信水平下，用该检测方法测量结果所允许的误差限。

测量仪器、容量器皿的允差表示仪器、器皿的特性，通常在其技术规范、规程中规定其误差的极限值，或称其允许误差限。在实际应用时要注意的，某一测量仪器、器皿的实际误差与其允差，测量结果的误差与测量方法的允差的概念不同。测量仪器、器皿及测量方法的允差不是其不确定度，它只是在一定概率水平不确定度表达的特例，但可作为测量不确定度评估的依据。

3.1.23 修正值 (JJF 1001-1998, 5.21)

用代数法与未修正测量结果相加，以补偿其系统误差的值。

修正值等于负的系统误差。例如用高一等级的测量标准来校正测量仪器、器皿，给出一个修正值。需指出的是，修正值不统计在不确定度中，但其本身有不确定度，修正可以使系统误差减小，使测量结果更接近于真值，但同时又引入修正值的不确定

度，因而补偿是不完全的。有时为补偿系统误差，而与未修正结果相乘的因子称为修正因子。

3.1.24 溯源性 (JJF 1001-1998, 8.10)

通过一条具有规定不确定度的不间断的比较链，使测量结果或测量标准的值能够与规定的参考标准，通常是与国家测量标准或国际测量标准联系起来特性。

溯源性是所有测量领域中的一个重要的概念。溯源性与不确定度紧密相关，没有溯源性就没有测量不确定度。

溯源性包括测量结果对测量设备的溯源性和测量设备对测量标准的溯源性。测量设备对测量标准的溯源性是测量结果溯源性的基础和前提。

化学测量结果溯源性包括测量结果对测量设备的溯源性和化学量对有证标准物质的溯源性。化学量应溯源到国际单位制单位(SI)或相应的有证标准物质或测量程序规定的纯物质或纯试剂。

不间断的比较链又称溯源链，是指测量结果溯源到测量设备，测量设备溯源到企事业单位的参考标准，再逐级溯源到县、市、省级测量标准，直至溯源到国家测量标准。

溯源性提供了将所有有关的测量结果放在同一测量尺度上比较的方法。不确定度表征溯源链链环的“强度”和从事同类测量的实验室间期望的一致性和可比性。测量不确定度源自实验室间的一致性或可比性，其值在一定程度上受到相关的每个实验室的溯源链带来的不确定度的限制。

3.1.25 有证参考物质、有证标准物质（标准样品）(JJF 1001-1998, 8.14)

附有证书的参考物质，其一种或多种特性用建立了溯源性的程序确定，使之可溯源到准确复现的表示该特性值的测量单位，每一种出证的特性值都附有给定置信水平的不确定度。

目前我国以 GBW、GSB 等词头的标准物质、标准样品，在给出特性值的同时给出量值的不确定度（常用标准差表示）。

3.1.26 校准 (JJF 1001-1998, 8.11) 与检定 (JJF 1001-1998, 9.12)

校准是指“在规定条件下，为确定测量仪器或测量系统所指示的量值，或实物量具或参考物质所代表的量值，与对应的由标准所复现的量值之间关系的一组操作”。校准结果既可给出被测量的示值，又可确定示值的修正值，可以记录在校准证书或校准报告中；校准也可确定其他计量特性，如影响量的作用。

检定的定义是“查明和确认计量器具是否符合法定要求的程序，它包括检查、加标记和（或）出具检定证书”。

定义中的法定要求包括计量要求（主要指确定计量器具的误差以及其他计量特性，如准确度等级、稳定性、分辨力等）、技术要求（指为了满足计量要求所必须具备的性能，如结构、安装方面的要求，读数的可见性等）和行政管理要求（指是否符合各种法令、法规的要求，如标识、铭牌、证书及有效期、检定记录等）等方面。

由此,校准主要是确定计量器具示值的修正值,确保被校准计量器具的量值准确并进行量值溯源、有时也可以对测量仪器的主要影响量进行校准。校准不具法制性,是企业和实验室自愿的溯源行为。检定是对其计量性能和技术要求进行全面的评定,并按有关法规做出合格与否的结论,具有法制性。

可见校准所包含的内容要比检定少得多,他仅包含计量要求中与量值准确性有关的计量特性的要求。

校准和检定的区别体现在:1、法制性不同(自愿和法制);2、依据不同(校准依据:校准规程、也可参照检定规程执行、也可以经校准方和用户商定自行确定校准的方法;检定依据:检定规程);3、结论不同(校准通常出具校准证书或校准报告,在校准证书或报告中一般不需要给出合格与否的结论,但也可以指出计量器具的某一性能是否符合预期的(例如检定规程)要求;检定必须给出合格与否的结论。检定合格的发给检定证书,不合格的发给不合格通知书);4、有效期不同(校准证书一般不给出有效期,也可以建议一个有效期。但如果校准的对象是需要进行计量标准考核的计量标准器或主要配套设备,根据 JJF 1033-2008《计量标准考核规范》的规定,在没有计量检定规程的情况下也可以依据国家计量校准规范或有效的校准方法进行校准,但同时应给出合理的复校时间间隔。而检定证书上要求给出有效期)。

3.2 有关测量不确定度的定义、术语及其他

3.2.1 测量不确定度(JJF 1001-1998, 5.9)

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。

被测量的真值是客观存在的,但是不确定的,通常用约定真值表示被测量的测量结果;真值按某种统计分布以一定的置信概率(如 95%)分布在一定的置信区间内;置信区间的半宽度就是被测量结果的不确定度。

不确定度恒为正值,由多个分量组成。定义中的“分散性”与表示精密度的分散性不同,后者只是在重复性条件下测量数据的分散性,而定义中的“分散性”是指包括了各种误差因素在测试过程中所产生的分散性。

例如,测量结果的分散性通常用其标准差 s 来表示,但检测过程中使用的容量器皿、天平等量具的示值与其真值的不一致所造成的分散性,由于工作曲线测量的变动性造成数据的分散性,用标准物质来校正检测仪器或计算测量结果时其标准值本身的不确定度(标准值的分散性)等均未包括在重复测量的标准差内。在物理测量中,常用的千分尺、游标卡尺、试验机本身存在的误差亦未统计在测量结果的分散性中。

上述实例中的误差因素造成测量结果的分散性不能用测量误差或其测量的重复性和再现性来表示。因此,测量不确定度讨论的被测量之值的分散性是广义上的包括各种误差因素的分散性,而测量数据的重复性(精密度)只是在一定条件下测量数据的分散性(用 A 类不确定度评估)。

有些物理试验是不可重复的,有些成分分析样品量有限,只能作一次试验。一次测量所得结果是否有分散性?按重复性概念,一次测量结果不好统计其分散性,但在

测量不确定度评估中可通过所用仪器、量具校准的标准不确定度，其示值误差，环境温度变化的不确定度及利用以前积累的统计数据或方法的重复性限等参数来评估测量结果的分散性。

因此，在计量学中引入测量不确定度概念，通过对未在重复测量中表示的各种不确定度因素进行分析，并将这些因素对数据分散性的贡献(一般用 B 类不确定度评估)统计出来，与测量数据的重复性进一步合成为总不确定度，最后与测量结果一起表达。

定义中的“合理地”是指测量是在统计控制状态下进行，其测量结果或有关参数可以用统计方法进行估计。

定义中的“相联系的”是指不确定度和测量结果来自于同一测量对象和过程。表示在给定条件下测量结果可能出现的区间。要说明的是，测量不确定度和测量结果的量值之间没有必然的联系，它们均按各自的方法统计。例如，对某一个被测量采用不同的方法测量，可能得到相同的结果，但其不确定度未必相同，有时可能相差颇大。

因此，不确定度是建立在误差理论基础上的一个新的概念，它表示由于测量误差的存在而对被测量值不能肯定的程度，是定量说明测量结果质量的一个参数。一个完整的测量结果，不仅要表示其量值的大小，还需给出测量不确定度，表示了被测量真值在一定概率水平所处的范围(所指的测量结果应该是已修正了的最佳估计值)。测量不确定度愈小，其测量结果的可信度愈大，测量的质量就愈高，测量数据的使用价值愈高。

从测量不确定度的词义上理解，意味着测量结果可信性、有效性的怀疑程度或不肯定程度，是定量说明测量结果质量的一个参数。

3.2.2 标准不确定度 (JJF 1001-1998, 5.10)

以标准偏差表示的测量不确定度。

标准不确定度的量纲与相应输入量或被测量的量纲相同。

3.2.3 相对标准不确定度

标准不确定度除以测量结果的绝对值。

相对标准不确定度无量纲。

3.2.4 A 类不确定度评估

用对观测列进行统计分析的方法，来评估标准不确定度。

A 类不确定度评估仅适用于对由实验室获得的观测列进行统计分析来评估标准不确定度。

A 类不确定度评估又称不确定度的 A 类评估。

3.2.5 B 类不确定度评估

用不同于对观测列进行统计分析的方法，来评估标准不确定度。

B 类不确定度评估又称不确定度的 B 类评估。

“A”、“B”类之分仅指评估方式不同而已，并不意味两类分量有实质上的差别，它们都基于概率分布，都可用方差或标准差表示。“随机”误差和“系统”误差是以

误差的性质而分。“A”、“B”类不确定度与“随机”误差和“系统”误差之间不存在简单的对应关系。对一个事物，往往既包含随机影响，又包含了系统影响，在不同情况下，它们可互相转化。例如，制造厂生产一批容量器皿，其体积误差既有正，又有负，带有随机性。但对用户用一个器皿进行测量，其误差不是正，就是负，是系统性的。又如，一些仪器、计量器具的证书、资料提供的不确定度、允差等参数通常是一系列观测数据统计出来的标准差，按说是一种 A 类不确定度评估，但在随后的测量不确定度评估时，通常作为 B 类不确定度引用。

3.2.6 合成标准不确定度 (JJF 1001-1998, 5.13)

当测量结果是由若干个其他量的值求得时，按其他各量的方差或（和）协方差算得的标准不确定度。

它是测量结果标准差的估计值。

3.2.7 扩展不确定度 (JJF 1001-1998, 5.14)

确定测量结果区间的量，合理赋予被测量之值分布的大部分可望含于此区间。

检测中用它表示一定置信水平下被测量值的分布区间。扩展不确定度又称展伸不确定度或范围不确定度。

3.2.8 包含因子 (JJF 1001-1998, 5.15)

为求得扩展不确定度，对合成标准不确定度所乘之数字因子。

3.2.9 自由度 (JJF 1059-1999, 2.18)

在方差计算中，和的项数减去对和的限制数。

自由度反映相应实验标准差的可靠程度。

在重复性条件下，对被测量作 n 次独立测量所得样本方差中和的项为残差个数 n ，限制数为 1，自由度 $\nu = n - 1$ 。

当测量所得 n 组数据用 t 个未知数按最小二乘法确定经验模型时，自由度 $\nu = n - t$ 。

自由度反映实验标准偏差的可信程度，用于在评估扩展不确定度 U_p 时求得包含因子 k_p 。

合成标准不确定度 $u_c(y)$ 的自由度称为有效自由度 ν_{eff} 。

3.2.10 置信概率 (JJF 1059-1999, 2.19)

与置信区间或统计包含区间有关的概率 $(1 - \alpha)$ 。

置信概率的量符号为 p ， $p = 1 - \alpha$ 。置信概率又称置信水平、置信系数、置信水准。

置信概率经常用百分数表示。

3.2.11 最佳测量能力 (BMC) (JJF 1001-1998, 9.27)

实验室在其认可范围内，当对接近理想的测量标准（用于定义、实现、保存或复现某量的单位或其一个值或多个值）进行常规的校准时，可以达到的最小测量不确定度；或当对接近理想的测量仪器（用于测量某量）进行常规的校准时，可以达到的最小测量不确定度。

最佳测量能力主要应用于国际实验室认可合作组织/区域认可机构 (ILAC/RAB) 框架内的实验室认可活动。

最佳测量能力 (BMC) 有时称为校准测量能力 (CMC): 通常提供给用户的最高校准测量水平, 它用包含因子 $k=2$ 的扩展不确定度表示。

3.2.12 准确度与不确定度

测量准确度表示测量结果与被测量真值之间的一致程度。由于真值的不可知, 它也只能是个定性概念而绝不能把它定量地表达为一个量值, 但可以说准确度高或低; 不确定度则是被测量值分散性的一个量度, 它不仅包括系统影响也包括随机影响, 以一个定量的数据确定了被测量的取值范围, 即所有量值可能出现的范围。它是以测量结果为中心, 而并非是相对真值而言。因此是个可以量化的属性。对于测量仪器来说, 要表达其准确度, 只能用等别或级别, 如准确度为 0.1 级, 准确度为 3 等。而决不能有诸如准确度为 $\pm 10\text{mA}$, 相对准确度为 $\pm 2 \times 10^{-5}$ 等类表达方式。

3.2.13 测量误差与测量不确定度

测量误差与测量不确定度是两个不同的概念, 不应混淆和误用。测量误差表示测量结果偏离真值的程度, 它客观存在但人们无法准确得到。测量不确定度是合理表示测量结果分散性的参数, 由人们对测量过程的分析和评估得到的, 因而与人们的认识程度有关。例如, 测量结果可能非常接近真值 (误差很小), 但由于认识不足, 人们赋予的不确定度落在一个较大的区间内。也可能实际上测量误差很大, 但由于分析估计不足, 给出的不确定度偏小。

误差按其性质分为随机误差和系统误差, 而按不确定度来源也可大致分为随机效应导致的不确定度和系统效应导致的不确定度, 按不确定度评估方法又可分为 A 类不确定度评估和 B 类不确定度评估, 但它们之间不存在简单的对应关系。在以下的叙述和实例中将进一步说明。

测量误差与测量不确定度的主要区别列于表 1。

表 1 测量误差与测量不确定度

	测量误差	测量不确定度
定义	测量误差：测量结果减去被测量的真值。 表明测量结果偏离真值，是一个差值。	测量不确定度：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。 由随机效应和系统效应引起测量结果的分散性，是一个区间值。
量值	客观存在，不以人的认识程度而改变。	与人们对被测量、影响因素、及测量过程的认识有关，在给定条件下可以计算，评估。
评估方法	由于真值未知，不能准确评估。当用约定真值代替真值时，可得到估计值。	在给定条件下，根据实验、资料、经验等信息进行定量评估；分为 A 类评估和 B 类评估。
表达符号	非正即负，不用正负号（±）表示。	正值，当用方差求得时取正平方根值。
分量	按出现于测量结果中的规律，分为随机误差和系统误差。	A 类不确定度评估和 B 类不确定度评估，或“由随机效应引入的不确定度分量”和“由系统效应引入的不确定度分量”，两类只是评估方式不同而已，并无本质差别。
分量的合成	各误差分量的代数和。	当各分量彼此独立时为方和根，必要时加入协方差。
自由度	不存在。	存在，可作为不确定度评估是否可靠的指标。
置信水平（置信水准）	不存在。	有，特别是 B 类不确定度和扩展不确定度的评估，可按置信水平给出置信区间。
与测量结果的分布关系	无关。	有关。
应用	已知系统误差的估计值时可对测量结果进行修正，得被测量的最佳估计。	不能对测量结果修正，与测量结果一起表示在一定概率水平被测量值的范围。

4 石油石化理化检测中常见的测量不确定度主要来源

为正确理解和评估测量不确定度，必须对检测中产生不确定度的因素有足够的了解和认识。在 GUM《测量不确定度表示指南》和 JJF 1059 中列出了可能导致不确定度的若干因素。从影响测量结果的因素考虑，测量结果的不确定度一般来源于：被测对象、测量设备、测量环境、测量人员和测量方法。根据石油石化检测的特点，产生不确定的因素大致可归纳为：

a) 取样、制样、样品储存及样品本身引起的不确定度。例如，取样未按规定的要求而不具代表性，制备的样品均匀性不好，样品在制备时受污染，在保存条件下发生化学反应（氧化、吸水和吸收二氧化碳等）。

b) 检测过程中使用的天平、砝码、容量器皿、千分尺、游标卡尺等计量器具本身存在的误差引起的不确定度。即使对其量值进行了校准，还存在校准的不确定度（但要小得多）。

c) 测量条件变化引入的不确定度。如容量器具及所盛溶液由于温度的变化而引起体积的变化，标准物质和工作曲线基体与样品组成不匹配等。

d) 标准物质的标准值、基准物质的纯度等引入的不确定度。

e) 测量方法、测量过程等带来的不确定度。例如，测量环境、测量条件控制不当而导致沉淀、蒸馏的回收率、滴定终点的变动；基体不一致引起的空白、背景和干扰的影响；样品难分解而导致分解不完全；实验设备、环境对测量的污染等。

f) 工作曲线的线性及其变动性、测量结果的修约引入的不确定度。

g) 模拟式仪器读数存在的人为偏差。如滴定管、移液管、分光光度计刻度重复读数的不一致。

h) 数字式仪表由于指示装置的分辨力引入的指示偏差。如输入信号在一个已知区间内变动，却给出同一示值。

i) 引用的常数、参数、经验系数等的不确定度。如原子量、理想气体常数等。

j) 测量过程中的随机因素，及随机因素与上述各因素间的交互作用，表现为在表面上看来完全相同的条件下，重复测量量值的变化。

这些产生不确定度的因素不一定是独立的，例如，第 j 项可能与前面各项存在一定相关性。一定条件下，某些因素可能是不确定度的主要贡献者，而另一些可能贡献极微，可以忽略不计。

检测过程中，可能还有一些尚未认识到的系统效应，目前还不太可能在不确定度评估中予以考虑，但它可能导致测量结果的误差。

测量不确定度一般来源于事物的随机性和模糊性，随机性归因于条件的不充分，模糊性归因于事物本身概念的不明确。因而测量不确定度通常由许多分量组成，其中一部分分量符合统计规律性，可按统计方法进行评估；而另一部分分量不具有统计规律，可采用其它方法进行评估。所有这些分量影响了测量的分散性。

在某一测量条件下，某些因素的影响包括在 A 类不确定度中，而另一些因素的影响需用 B 类不确定度来统计。随着测量条件的变化，主要因素与次要因素、A 类不确定度与 B 类不确定度之间可以互相转化。

5 测量不确定度评估的基本程序

测量不确定度的评估与测量紧密相关，测量的目标是决定被测量的值，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数学模型；建立数学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；最后出具不确定度报告。图 1 是评估测量不确定度的基本流程，一般有如下 5 个步骤：

a) 测量方法概述。

b) 建立数学模型。

c) 测量不确定度来源的识别。

d) 标准不确定度的评估 (A 类不确定度评估、B 类不确定度评估、合成标准不确定度的评估、扩展不确定度的评估)。

e) 测量不确定度的表示与报告。

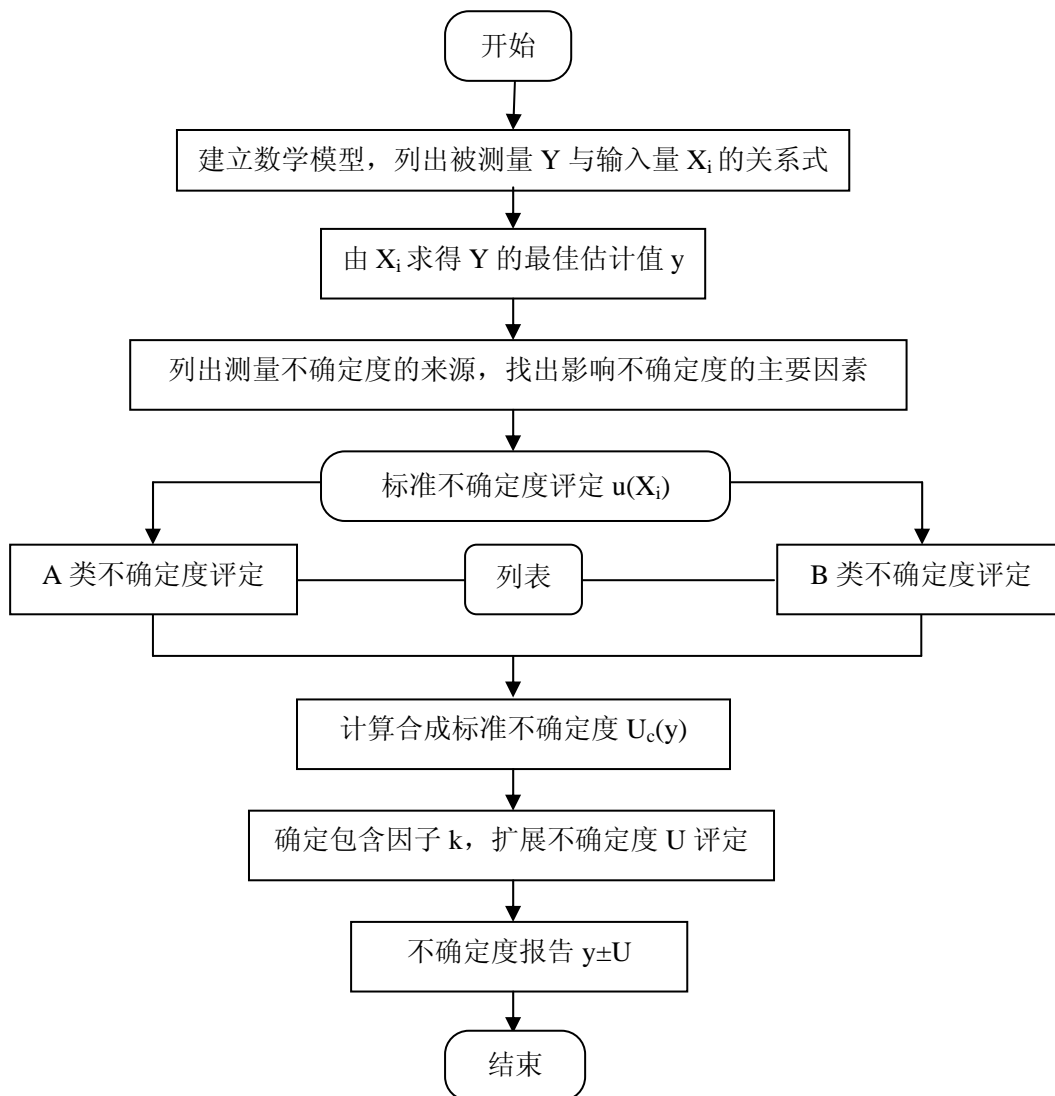


图 1 评估测量不确定度的基本流程

5.1 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，包括方法名称(方法代码/编号)、样品量、样品分解和处理、测量原理、测量所使用的计量器具和仪器设备、测量的校准物、测量条件、样品的测量参数、测量程序以及数据处理程序等，这些信息和参数与测量不确定度评估密切相关。测量方法描述的信息和列出的测量参数应满足不确定度评估的需要，使检测者对测量不确定度的来源和评估有正确、清晰的理解。

5.2 建立数学模型

建立数学模型的目的是要建立满足测量准确度要求的数学模型，就是说根据测量

方法（测量标准），建立输出量（被测量 y ）与输入量（ x_i ）之间的函数关系式 $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ，即列出被测量 y 的计算方程式，明确 y 与各输入量（ x_i ）的定量关系。

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，有些因素对测量结果的影响可能很小，在计算公式中可能已被省略，但对于测量不确定度来说可能是必须考虑的。因此数学模型和计算公式经常是有差别的。

测量结果是由各输入量的最佳估计值代入数学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。

5.3 测量不确定度来源的识别

根据测量方法和测量条件对测量不确定度的来源进行分析并找出主要的影响因素。不确定度的影响量不仅与各输入量（ x_i ）直接有关，还要考虑影响输入量有关的间接因素，并初步判断其为主要因素还是次要因素。

5.4 标准不确定度的评估

输出量（被测量 y ）的不确定度取决于各输入量（ x_i ）估计值的不确定度，为此要对足以影响不确定度量值的主要影响因素分别进行不确定度的 A 类评估和 B 类不确定度评估，并列表汇总。将各不确定度分量列表汇总后，可清晰比较出各分量的大小和对评估的影响程度。所列表项应包括各分量名称、量值、标准不确定度和相对标准不确定度，合成标准不确定度和相对合成标准不确定度等，表列数值应注明相应的量纲；最后得到扩展不确定度。

A 类不确定度用统计方法评估其标准不确定度，B 类不确定度用其它方法评估其标准不确定度。标准不确定度和相对标准不确定度通常分别用符号 $u(x_i)$ 和 $u_{rel}(x_i)$ 表示。

在不确定度评估中，需剔除测量结果中的异常值，异常值的剔除应通过对数据的适当检验来进行。

对于石油石化检测实验室，一般情况下，允许的测量不确定度的评估条件为：第一、可以不给自由度；第二、标准不确定度合成时可以不考虑相关性；第三、取置信水平 95%，包含因子取 2。

5.4.1 A 类不确定度评估

A 类不确定度评估通常有以下几种方法。

a) 贝塞尔法 以贝塞尔公式计算的标准差来表示，对 Y 进行 n 次独立测量，单次测量结果标准不确定度 $u(x_i)$ 就等于实验标准差 s ：

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

要注意的是：

1) 多次测量必须在重复测量条件下进行。重复性的条件指:

- a 相同的测量程序;
- b 相同的测量人员;
- c 在相同条件下使用相同的测量设备;
- d 相同的地点;
- e 短时间内重复测量, 所谓短时间, 一般理解为其它条件能充分保证的时间。

2) 从理论上说, 测量次数越多, 通过它们所得出的实验标准偏差越可靠。但当测量次数越大, 重复性条件就越难以保证, 测量所用的时间也就越长。因此, 必须根据测量的精度要求, 测量的水平, 测量的实际用途选取适当的测量次数。在 JJF 1033-2008《计量标准考核规范》中规定在进行计量标准的重复性测量中, 要求测量次数不小于 10。

3) 以算术平均值作为测量结果时, 通常为未修正的结果, 如有修正值或修正因子, 应对其进行适当修正才能作为最终测量结果。但是否修正, 与其分散性无关。

若在实际测量中, 采用其 n 次测量结果的平均值作为测量结果的最佳估计值, 即 n 次测量的测量列平均值 \bar{x} , 其标准不确定度为 $u(\bar{x}) = s/\sqrt{n}$ 。

当测量结果是其中 m 个测量平均值时, 其标准不确定度为 $u(\bar{x}_m) = s/\sqrt{m}$ 。

显然, n 次测量的测量列平均值 \bar{x} 比任何一个单次测量结果 x_i 更可靠, 其平均值标准偏差比单次测量结果的标准偏差小。

测量不确定度的 A 类评估一般是采取对用以日常开展检测和校准的测试系统和具有代表性的样品预先评估的。如果测量系统稳定, 又在 B 类评估中考虑了仪器的漂移和环境条件的影响, 完全可以采用预先评估的结果: 如提供用户的测量结果是单次测量获得的, A 类分量可用预先评估获得的单次测量结果的实验标准差 s ; 如提供用户的是两次或三次或 n 次测得值的平均值, 则 A 类分量可用 $u(\bar{x}) = s/\sqrt{n}$ 获得。

b) 合并样本的标准差 在规范化的常规测量中, 若在重复性条件下对被测量作 n 次独立测量, 并且有 m 组这样的测量结果, 由于各组之间的测量条件可能会稍有不同, 因此不能直接用贝塞尔公式对总共 $m \times n$ 次测量计算实验标准差, 而必须计算其合并样本的标准差。每一组测量列的标准差 s_j , 合并样本的标准差 s_p 为:

$$s_p = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m s_j^2} = \sqrt{\frac{1}{m(n-1)} \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}$$

其自由度为 $m(n-1)$, n 为每组测量中重复测量的次数。需注意的是, 各测量列标准差 s_j 不应有显著性差异, 统计上可用柯克伦 (Cochran) 法检验 s_j^2 的一致性, 即用于检验各方差估计中是否有离群方差。

合并样本的标准差也称为组合实验标准差。注意的是上述公式计算得到的合并样本的标准差 s_p 仍是单次测量结果的实验标准差。

根据 GB/T 6379《测量方法与结果的准确度 (正确度与精密度)》系列标准 (与

ISO 5725 系列标准对应), 在测试方法精密度的共同试验和统计中, 往往在多个实验室在重复性条件和再现性条件下按标准测试方法进行重复测量, 统计合并样本的标准差, 计算测试方法的实验室内的重复性标准差 s_r 。由于测量重复性是由多个试验人员在多个实验室中得到的众多测量结果统计而来, 有较高的可靠性和代表性, 在随后的测量中, 只要该测量在受控条件下进行, 可直接引用其测量重复性标准差 s_r 来计算标准不确定度。

c) 极差法 用测量结果的极差统计单次测量的标准差:

$$s = (X_{\max} - X_{\min})/d_n$$

式中 s ——单次测量标准差;

X_{\max} ——测量结果列中的最大值;

X_{\min} ——测量结果列中的最小值;

d_n ——极差系数 (见表 2)

表 2 极差系数 d_n 表

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
d_n	1.13	1.69	2.06	2.33	2.53	2.70	2.85	2.97	3.08	3.47	3.73

一般在测量次数较小时采用该方法。

d) 最小二乘法 最小二乘原理是一数学原理, 它给出了数据处理的一条法则——在最小二乘意义下所获得的最佳结果 (或最可信赖值) 应使残余误差的平方和最小。作为数据处理手段, 最小二乘法在诸如实验曲线拟合, 组合测量的数据处理等方面已获得了广泛的应用, 也同样适用于标准差、不确定度的计算。当被测量的估计值是由实验数据通过最小二乘法拟合的直线或曲线得到时, 则任意预期的估计值, 或拟合曲线参数的标准不确定度均可以利用已知的统计程序计算得到。附录 A 中的工作曲线变动性的不确定度分量就是采用此方法得到的。

5.4.2 B 类不确定度评估

a) B 类不确定度分量

当输入量 x_i 不是通过重复观测, 例如容量器皿的误差、标准物质特性量值的不确定度等, 不能用统计方法评估, 这时它的标准不确定度可以通过 x_i 的可能变化的有关信息或资料的数据来评估。

B 类评估的信息一般包括:

以前的测量或评估的数据;

对有关技术资料 and 测量仪器特性的了解和经验;

制造商提供的技术文件;

校准、检定证书提供的数据、准确度的等级或级别, 包括暂时使用的极限允差;

手册或资料给出的参考数据及其不确定度;

指定检测方法的国家标准或类似文件给出的重复性限 r 或再现性限 R 。

这类方法评估的标准不确定度称为 B 类标准不确定度。若要恰当地使用有关 B 类标准不确定度评估的信息，需要有一定的经验和基础知识。

原则上，所有的不确定度分量都可以用评估 A 类不确定度的方法进行评估，因为这些信息中的数据基本上都是经过大量的试验用统计方法获得的。但是这并非每个实验室都能做到的，因为要花费大量的精力，因此也没有必要都这样做。要认识到 B 类标准不确定度评估，可以与 A 类评估一样可靠。特别是当 A 类评估中独立测量次数较少时，获得的 A 类标准不确定度未必比 B 类标准不确定度评估更可靠。

附录 A 中给出了 检验中 B 类不确定度评估时主要分量的分类说明。

b) B 类不确定度评估中的包含因子 k_p

B 类分量评估中如何将有关输入量 x_i 可能变化的数据、信息转换成标准不确定度，就会涉及到这些数据、分布和置信水平。

设 x_i 误差范围或不确定度区间为 $[-a, +a]$ ， a 为区间半宽，则 $u(x_i) = a/k_p$ ，式中包含因子 k_p 是根据输入量 x_i 在 $x_i \pm a$ 区间内的分布来确定的。

在石油石化检测中常见的输入量概率密度分布类型有以下几种：

1) 正态分布（高斯分布）：当 x_i 受到多个独立量的影响，且影响程度相近，或 x_i 本身就是重复性条件下几个观测值的算术平均值，则可视为正态分布。正态分布的置信水平 p 与包含因子 k_p 的关系如表 3 所示。测量数据的分布通常服从正态分布，当置信水平 95% 时，包含因子 k_p 为 1.96。

表 3 正态分布的置信水平 p 与包含因子 k_p 的关系

$p, \%$	50	68.27	90	95	95.45	99	99.73
k_p	0.67	1	1.64	1.96	2	2.58	3

2) 均匀分布（矩形分布）：当 x_i 在 $x_i \pm a$ 区间内，各处出现的概率相等，而在区间外不出现，则 x_i 服从均匀分布，概率 100% 时， k_p 取 $\sqrt{3}$ ， $u(x_i) = a/\sqrt{3}$ 。例如，天平称量误差等可认为服从均匀分布。

3) 三角分布：当 x_i 在 $x_i \pm a$ 区间内， x_i 在中间附近出现的概率大于在区间边界的概率，则 x_i 可认为服从三角分布，概率 100% 时， k_p 取 $\sqrt{6}$ ， $u(x_i) = a/\sqrt{6}$ 。例如，容量器皿的体积误差通常认为服从三角分布。

除上述几种分布外，还有梯形分布、反正弦分布等。

当输入量 x_i 在 $[-a, +a]$ 区间内的分布难以确定时，通常认为服从均匀分布，取包含因子 $\sqrt{3}$ 。如果有关校准报告、检定证书给出了 x 的扩展不确定度 $U(x)$ 和包含因子 k ，则可直接引用 k 值计算。

5.4.3 合成标准不确定度的评估

当各输入量 x_i 是彼此独立或不相关时，被测量 Y 的估计值 y 的标准不确定度 $u(y)$ 与输入量的标准不确定度 $u(x_1)$ ， $u(x_2)$ ， \dots ， $u(x_n)$ 的关系为：

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n c_i^2 u^2(x_i) = \sum_{i=1}^n u_i^2(y)$$

$$\text{式中: } c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad u_i(y) = |c_i| u(x_i)$$

该关系式称为不确定度传播律。它适用于线性和非线的函数关系。式中偏导数 c_i 称之为 x_i 的灵敏系数。当 x_i 的标准不确定度 $u(x_i)$ 乘以 $|c_i|$ ，即成为合成标准不确定度 $u_c(y)$ 的一个分量 $u_i(y)$ 。

灵敏系数描述了对应于该输入量 x_i 的不确定度分量 $u_i(y)$ 是如何随输入量 x_i 标准不确定度 $u(x_i)$ 而改变的，或者说它描述被测量的估计值是如何随输入量估计值而改变的。

当无法得到灵敏系数的可靠数学表达式时，灵敏系数也可以通过实验得到：在保持其余各输入量不变的条件下将所考虑的输入量变化一个“小量”，并同时测量被测量的变化，后者与前者的比值即为灵敏系数。

在不确定度评估中，在输入量 x_1, x_2, \dots, x_n 为彼此独立的条件下，按 CNAS-GL06:2006 《化学分析中不确定度的评估指南》和 JJF 1059-1999 《测量不确定度评定与表示》，合成标准不确定度可采用以下两个计算规则：

a) 对于线性函数关系式，只涉及到和/或差的数学模型

$$y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n$$

输入量的偏导十分简单，即其系数，因此，

$$u_c(y) = \sqrt{a_1^2 u^2(x_1) + a_2^2 u^2(x_2) + \dots + a_n^2 u^2(x_n)}$$

当 a_i 为 +1 或 -1，合成标准不确定度 $u_c(y)$ 为各分量的方和根：

$$u_c(y) = \sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2) + \dots + u^2(x_n)}$$

当各不确定度分量完全正相关时，合成标准不确定度 $u_c(y)$ 是各分量的线性和：

$$u_c(y) = a_1 u(x_1) + a_2 u(x_2) + \dots + a_n u(x_n)$$

所谓两分量正相关是指两分量有正线性关系，一个分量增大，另一个亦增大，反之亦然。例如，25mL 移液管体积的标准不确定度 $u(25\text{mL})=0.021\text{mL}$ ，如用同一支 25mL 移液管移取 50mL 溶液，所移取体积的标准不确定度用代数和计算， $u(50\text{mL})=0.021+0.021=0.042\text{mL}$ 。而如果采用二支不同的 25mL 移液管，移取溶液的影响互相独立，其体积的标准不确定度用方和根计算， $u(50\text{mL})=\sqrt{0.021^2+0.021^2}=0.030\text{mL}$ 。

不相关指分量之间相互独立，或不可能相互影响。应当说，检测中各不确定度分量大多是相互独立的，可直接用方和根计算合成不确定度。

b) 对只涉及积或商的数学模型，如 $y = x_1 x_2 x_3 \dots$ 或 $y = x_1 / x_2 x_3 \dots$ ，可分别以各分量的相对不确定度合成，相对合成标准不确定度 $u_{crel}(y)$ 可用下式表示：

$$u_{crel}(y) = \frac{u_c(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u(x_n)}{x_n}\right)^2}$$

$$= \sqrt{u_{rel}^2(x_1) + u_{rel}^2(x_2) + \dots + u_{rel}^2(x_n)}$$

即输出量 y 的相对合成标准不确定度 $u_{crel}(y)$ 等于各输入量 x_i 相对标准不确定度分量的方和根。

c) 对有幂函数项计算式, 如圆柱体体积 V 与半径 r 和高 h 的函数关系为 $V = \pi r^2 h$, V 的相对合成标准不确定度 $u_{crel}(V) = \sqrt{2^2 u_{rel}^2(r) + u_{rel}^2(h)}$, π 的不确定度可以取适当的有效位数而忽略不计。

d) 当数学模型中既有加减又有乘除时, 可按上述原则先计算加减项, 再计算乘除项。

检测中采用相对标准不确定度计算与用偏导的灵敏系数 (c_i) 法计算是一致的。用相对标准不确定度计算, 可根据各分量的大小, 更直观估计其在合成不确定度中所占的比重, 计算更为简便。

5.4.4 扩展不确定度的评估

a) 扩展不确定度的表示

扩展不确定度 U 是由合成标准不确定度 $u_c(y)$ 乘以包含因子 k 得到的:

$$U = k u_c(y)。$$

被测量 Y 的测量结果可表示为 $Y = y \pm U$, y 是被测量 Y 的最佳估计值, 被测量 Y 的可能值以较高的置信水平落在 $[y - U, y + U]$ 范围内, 即 $y - U \leq Y \leq y + U$ 。要注意的是 U 本身只能是正值, 当与 y 一起表达时, 表明 Y 的分布范围, 前面的 \pm 符号是 Y 表达式的符号, 而非 U 本身的符号。

b) 包含因子的选择

要给出扩展不确定度 U 首要的是合理选择包含因子 k , k 值的选择应考虑 Y 可能值的基本分布、所需要的置信水平和合成标准不确定度的有效自由度。

合成不确定度的有效自由度 ν_{eff} 可由韦尔奇-萨特思韦特 (Welch-Satterthwaite) 公式计算:

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}} \quad \text{或} \quad \nu_{eff} = \frac{[u_{crel}(y)]^4}{\sum_{i=1}^n \frac{[p_i u_{rel}(x_i)]^4}{\nu}}$$

当 $u_c^2(y)$ 是由两个或多个估计方差合成, 变量 $(y - Y) / u_c(y)$ 可近似为 t 分布, 根据有效自由度 ν_{eff} , 由 t 分布临界值表求包含因子 k_p (p 为置信水平)。

检测中输出量的分布受多种互相独立的因素影响, 基本上是正态或近似正态分布, 置信水准 p 通常取 95% 或 99%。当 ν_{eff} 充分大时, 可近似认为 $k_{95} = 2$ 、 $k_{99} = 3$, 从而分别得 $U_{95} = 2u_c(y)$ 、 $U_{99} = 3u_c(y)$ 。

检测实验室测量结果的不确定度评估中一般可不计算有效自由度 ν_{eff} , 而直接取

置信水平 95%， $k=2$ 。

5.4.5 测量不确定度评估中注意的几个问题

a) 抓住影响测量不确定度主要分量的评估，避免漏项。通常测量重复性分量、标准物质不确定度分量、工作曲线变动性分量等在合成标准不确定度中所占比重较大，须逐一评估。对某些不可能进行多次的测定，无重复性数据，应尽可能采用方法精密参数或以前在该条件下的测试数据进行评估。

b) 忽略次要不确定度分量的影响。有些分量量值较小（属微小不确定度），对合成不确定度的贡献不大。例如，一个分量为 1.0，另一个分量 0.33，二者的合成不确定度为 1.05，相差 5%，即分量 0.33 在合成标准不确定度中的贡献可忽略。通常试样称量、相对原子量、物质的摩尔质量等分量相对于测量重复性、工作曲线变动性分量要小得多，一般可忽略。

c) 不确定度评估中避免重复评估。如当已评估了测量重复性分量，不必再评估诸如样品称量、体积测量、仪器读数的重复性分量。

d) 不应将一些非输入量的测量条件当作输入量评估。例如，重量法中高温炉灼烧温度的变动性，测定碳、硫时氧气纯度的变动性，光度分析中波长的精度等，它们不是输入量，其对测量结果的影响反映在测量重复性中，不应将其作为分量进行评估。

e) 合成标准不确定度和扩展不确定度通常取一位或两位有效数字。计算过程中为避免修约产生的误差可多保留一位有效数字。修约时可采用末位后面的数都进位而不舍去，也可采用一般修约规则。测量结果和扩展不确定度的数位一致。

6 测量不确定度的表示与报告

当给出完整的测量结果时，一般应报告其测量不确定度。在实际工作中，正式报告测量结果及其不确定度时，应包括哪些信息，取决于测量目的。

6.1 通常的测量不确定度报告一般应包含如下信息：

- a) 阐明根据实验观测值和输入量到测量结果及其不确定度的方法；
- b) 列出全部不确定度分量，并给出它们是如何评估的；
- c) 数据的分析方法；
- d) 给出分析中使用的全部修正因子和常数及其来源。
- e) 给出被测量的估计值及测量不确定度适宜的报告表示。

6.2 重要的测量不确定度报告一般应包括如下信息：

- a) 被测量 Y 的明确定义；
- b) 输出量与输入量之间的函数关系及灵敏度系数；
- c) 给出每个输入量的估计值、标准不确定度，并列出表格；
- d) 给出所有相关输入量的协方差或相关系数及得到的方法。

- e) 给出被测量的估计值、合成标准不确定度或扩展不确定度及计算过程；
- f) 对扩展不确定度应给出包含因子、置信水平；
- g) 修正值和常数的来源及其不确定度；
- h) 用 $Y = y \pm U$ 表示测量结果并有适当的单位。

6.3 报告日常检测结果的测量不确定度

报告日常检测结果时，一般情况下，仅给出被测量的估计值、标准不确定度、扩展不确定度的数值和 k 值就足够了。

6.4 报告测量不确定度的表达形式

报告被测量的测量不确定度时，可以报告其测量结果的标准不确定度；也可以报告其测量结果的扩展不确定度；报告测量结果应尽可能多地提供有关不确定评估的信息；不确定度也可以用相对形式来报告。

6.4.1 报告测量结果的标准不确定度

报告测量结果的标准不确定度时，推荐采用：测量结果（单位），加上标准不确定度（单位）。

例如：盐酸标准溶液浓度 $c_{(\text{HCl})}$ 的平均值为 0.05046 mol/L，其合成标准不确定度 $u_c(\text{HCl})$ 为 0.00008 mol/L，可表示为：

$$\text{盐酸标准溶液浓度 } c_{(\text{HCl})} = 0.05046 \text{ mol/L}$$

$$\text{标准不确定度 } u_c(\text{HCl}) = 0.00008 \text{ mol/L}$$

当使用标准不确定度时，建议不使用 \pm 符号。因为该符号通常与高置信水平的区间有关。

6.4.2 报告测量结果的扩展不确定度

在检验中一般使用扩展不确定度 $U = k u_c(y)$ 表示结果的测量不确定度。完整的测量结果应含有两个基本量，一是被测量的最佳估计值 y ，一般由数据测量列的算术平均值给出，另一个是描述该测量结果分散性的测量不确定度。推荐采用：测量结果 \pm 扩展标准不确定度（单位），包含因子 k 为 2，对应的置信水平 p 近似为 95%。

例如，多次测量盐酸标准溶液浓度的平均值为 0.05046 mol/L，其合成标准不确定度 $u_c(\text{HCl})$ 为 0.00008 mol/L，取包含因子 $k=2$ ，扩展不确定度 $U=2 \times 0.00008 = 0.00016$ mol/L，则测量结果可表示为：

$$c(\text{HCl}) = (0.05046 \pm 0.00016) \text{ mol/L}, k=2, p=95\%$$

$$\text{或采用相对扩展不确定度, } c(\text{HCl}) = 0.05046 (1 \pm 3.2 \times 10^{-3}) \text{ mol/L}, k=2.$$

6.5 结果的数值表示

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。

附录 A

石油石化理化检测中主要测量不确定度分量的评估实例

检测中，溶液体积的测量、物质的称量、标准物质的使用和量值的传递、工作曲线的绘制、测量参数的引用、检测方法、相对原子量、仪器读数的分辨力、数字的修约等均存在一定的误差，均会作为分量贡献于测量不确定度。结合 CNAS-GL06: 2006 《化学分析中不确定度的评估指南》附录 G，下面就检测中这些不确定度分量的评估作一概述。

A.1 溶液体积测量不确定度分量

溶液体积测量主要存在三个不确定度因素：容量器皿体积校准、温度和测量重复性。

A.1.1 体积校准

容量瓶、移液管、滴定管、量筒等容量器皿，其产品的真实容积并不完全与标称容积一致，其误差可能正，亦可能负。表 A.1 和表 A.2 摘录了现行标准 GB/T 12805~12808-91 中常用容量器皿的允差 (Δ)，表示按标准生产的容量器皿的最大误差不超过规定的允差。

表 A.1 容量瓶、单标线移液管、滴定管的允差 (Δ) 单位: mL

容积	容量瓶		单标线移液管		滴定管	
	A	B	A	B	A	B
1	/	/	± 0.007	± 0.015	± 0.01	± 0.02
2	/	/	± 0.010	± 0.020	± 0.01	± 0.02
3, 5	± 0.02	± 0.04	± 0.015	± 0.030	± 0.01	± 0.02
10	± 0.02	± 0.04	± 0.020	± 0.040	± 0.025	± 0.05
15	/	/	± 0.025	± 0.050	/	/
20	/	/	± 0.030	± 0.060	/	/
25	± 0.03	± 0.06	± 0.030	± 0.060	± 0.05	± 0.1
50	± 0.05	± 0.10	± 0.050	± 0.100	± 0.05	± 0.1
100	± 0.10	± 0.20	± 0.080	± 0.160	± 0.1	± 0.2
200, 250	± 0.15	± 0.30	/	/	/	/
500	± 0.25	± 0.50	/	/	/	/
1000	± 0.40	± 0.80	/	/	/	/
2000	± 0.60	± 1.20	/	/	/	/

表 A.2 分度移液管的允差 (Δ)

单位: mL

容积	不完全流出式		完全流出式		等待 15s	吹出式
	A	B	A	B		
0.1	/	± 0.003	/	/	/	± 0.004
0.2	/	± 0.005	/	/	/	± 0.006
0.25	/	± 0.005	/	/	/	± 0.008
0.5	/	± 0.010	/	/	± 0.005	± 0.010
1	± 0.008	± 0.015	± 0.008	± 0.015	± 0.008	± 0.015
2	± 0.012	± 0.025	± 0.012	± 0.025	± 0.012	± 0.025
5	± 0.025	± 0.050	± 0.025	± 0.050	± 0.025	± 0.050
10	± 0.050	± 0.100	± 0.050	± 0.100	± 0.050	± 0.100
25	± 0.100	± 0.200	± 0.100	± 0.200	± 0.100	/
50	± 0.100	± 0.200	± 0.100	± 0.200	± 0.100	/

注: 滴定管和分度移液管指零至任意一检测点和任意两检测点间的允差。

表列允差可认为是误差的极限。在有效的生产过程中, 产品实际容积接近于标称值的概率大于边界值, 其容积误差可认为呈三角形分布, 取 $k = \sqrt{6}$, 标准不确定度 $u = \Delta / \sqrt{6}$ 。如 50mL A 级容量瓶, 其标准不确定度 $u_1 = 0.05 / \sqrt{6} = 0.021\text{mL}$ 。其它容量器皿的计算按此类推。

A.1.2 温度的影响

由于液体和容量器皿受温度变化致使其体积膨胀或收缩, 而产生溶液体积变化的不确定度。液体体积的膨胀系数 (水, $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 显著大于容量器皿的体积膨胀系数 (硼硅酸盐玻璃, $1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), 在统计时一般只考虑前者, 忽略温度对器皿本身体积的影响。容量器皿出厂时已在 20°C 校正, 例如 1L 容量瓶, 表示其刻度以下的容积正好是 1000mL (在规定的允差内), 温度在一定范围内变动, 可忽略其影响, 其容积还是 1000mL。

温度的变动应该指实验室使用溶液时温度与溶液配制 (或标定) 时温度间的变动。而不是溶液温度与器皿出厂时校正温度 (20°C) 的比较。如何评估温度对溶液体积变化的不确定度, 关键的是要明确溶液配制或标定时温度与使用时的温度是否有变动。

当溶液配制温度与使用温度相同 (包括溶液的配制、移取、标定、滴定或测量等), 则不存在温度对液体体积变化的影响。例如在 24°C 用 1L 容量瓶配制某标准溶液, 并在该温度用于滴定分析, 不需要评估温度因素的体积校正的不确定度分量。

当溶液配制温度与使用温度不同, 需考虑温差引起的溶液体积变化的不确定度分量。例如在 24°C 配制的标准溶液, 使用时温度在 $21^\circ\text{C} \sim 27^\circ\text{C}$ 内变化, 温差 $\pm 3^\circ\text{C}$, 对 50mL 溶液的体积变化为 $50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 = \pm 0.032\text{mL}$, 按均匀 (矩形) 分布统计, 其标准不确定度 $u_2 = 0.032 / \sqrt{3} = 0.018\text{mL}$ 。

一般市售标准溶液在标准状态（20℃）下配制，如使用时温度有变化，其温差应与配制时的 20℃ 比较，按水的膨胀系数计算其体积变化的标准不确定度。

A. 1.3 体积测量的重复性

每次将溶液稀释到刻度，其实际体积总不可能完全一致，存在一定的偏差。体积测量的重复性标准差可通过重复充满溶液、称量，计算其重复测量的体积并统计其标准差。如对 50mL 容量瓶重复测量十次，计算的标准差为 0.020mL，可直接用作标准不确定度（ u_3 ）计算。注意，当测量结果已评估了重复性不确定度，则其体积测量的重复性已包括在其中，不再评估。

由此，对 50mL A 级容量瓶，将溶液稀释至刻度，溶液稀释与使用其间温度有 $\pm 3^\circ\text{C}$ 的波动，溶液体积的标准不确定度

$$u(V) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} = \sqrt{0.021^2 + 0.018^2 + 0.020^2} = 0.034\text{mL}, \quad u_{rel}(V) = 0.034/50 = 6.8 \times 10^{-4}.$$

溶液体积变动性是湿法分析中最常见的不确定度评估项目。例如，用 1.00mg/mL 的某储备溶液稀释成 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的溶液，需稀释两次。先用 25mL 移液管移取储备溶液稀释于 500mL 容量瓶中，再用 20mL 移液管将溶液稀释于 200mL 容量瓶中。在统计时要分别对 25mL、20mL 移液管，500mL、200mL 容量瓶的不确定度分量和储备溶液浓度的不确定度分量进行评估，然后计算 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 溶液标准不确定度。

A. 2 称量引起的不确定度分量

称量的不确定度来自两个方面：天平校准产生的不确定度和称量的重复性。

A. 2.1 天平校准产生的不确定度

一般由天平的计量证书给出。例如，证书标明在 0g~20g 范围内称量产生的不确定度为 $\pm 0.10\text{mg}$ ，按均匀分布，标准不确定度为 $0.10/\sqrt{3} = 0.058\text{mg}$ 。通常称取物质时经二次独立称量（一次是毛重，一次是空盘），计算得天平校准的标准不确定度为 $\sqrt{0.058^2 \times 2} = 0.082\text{mg}$ 。

A. 2.2 称量的重复性

称量的重复性实际上包括天平本身（仪器）的重复性和读数的重复性（电子天平为显示值的重复性）。称量重复性用标准差来表示，可通过多次测量进行统计计算，也可引用经验的数值。对万分之一的分析天平，其标准不确定度约为 0.050mg。

由此，称量引起的不确定度 $u(m) = \sqrt{0.082^2 + 0.050^2} = 0.096\text{mg}$ 。

严格而言，由于砝码与称量物在空气中产生的浮力不同亦引起称量的不确定度，但其量值很小，可忽略其影响。

A. 3 标准物质及纯物质引入的不确定度分量

检测中通常用标准物质或标准溶液来校准仪器或绘制工作曲线并计算被测量的量值，标准物质的标准值和标准溶液浓度的不确定度必然要传递给被测量值。

标准物质的标准值并不是其真值，只是通过实验室间共同试验或采用绝对方法测定的接近真值的最佳估计值，标准值本身存在不确定度。

一般标准物质证书中，在给出标准值 X 、单次测量的标准差 (s_x) 的同时表示了定值的数据组数 (N)。因此，标准值的标准不确定度可表示为：

$$u(X) = \frac{s_x}{\sqrt{N}}$$

标准物质的不确定度多用此方式表示，也有些标准物质直接用相对不确定度表示。

标准溶液通常由纯物质（或基准试剂）配制，在纯物质的产品说明书上往往给出物质的纯度，例如某物质的纯度是 $99.99\% \pm 0.01\%$ ，按均匀分布计算其标准不确定度为 $0.01\% / \sqrt{3} = 0.0058\%$ ，相对标准不确定度为 5.8×10^{-5} 。某些基准物质的证书上给出了物质的纯度及其不确定度，如 GBW 06105 重铬酸钾标准物质质量分数为 99.987×10^{-2} ，相对不确定度为 1×10^{-4} ，按 95% 的概率， $k=2$ ，其标准不确定度 $u=5 \times 10^{-5}$ 。

检测中有时同时用数个标准物质绘制工作曲线或标定标准溶液，则数个标准值的不确定度将同时影响（或传递）被测量不确定度。此时，可计算数个标准物质特性量值的相对标准不确定度的均方根，近似作为标准物质的相对标准不确定度。设第 i 个标准物质特性量值的相对标准不确定度为 $u_{rel}(C_{Bi})$ ，则 n 个标准物质的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(C_B) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n u_{rel}^2(C_{Bi})}{n}}$$

有证标准物质都给出了定值的标准差和测量数据组数，可方便计算其标准不确定度，使用者可查阅标准物质证书或有关标准物质手册。

标准溶液通常由纯物质配制，计算标准溶液不确定度时，除考虑纯物质的标准不确定度外，还要计算称量、容量器皿及相应操作等引入的不确定度。对市售的标准溶液，可引用其给出的不确定度值，并换算为标准不确定度。

A.4 工作曲线变动性的不确定度分量

检测中多数方法的被测物质浓度是通过工作曲线计算来的。工作曲线线性关系好坏直接影响检测结果的可靠性。工作曲线线性的影响应作为不确定度分量统计到检测结果的不确定度中去。

影响工作曲线线性的因素是多方面的，测量方法（包括显色反应平衡常数、显色条件控制、方法的线性范围、基体和离子干扰等），测量仪器（如光度计分光性能、吸收皿厚度差异、光强稳定性等）和容量器皿的变动性、操作随机误差等都会对工作

曲线的线性造成影响。

根据 CNAS-GL06: 2006 《化学分析中不确定度的评估指南》附录 A5 和附录 E3, 设在分析条件下测量系列标准溶液的光谱强度 (或吸光度等), 用最小二乘法回归得到工作曲线方程 (一次一元线性方程) 为 :

$$A_j = C_i \cdot B_1 + B_0$$

A_j : 第 i 个工作曲线或样品的第 j 次光谱强度 (或吸光度等)

C_i : 第 i 个工作曲线或样品的浓度

B_1 : 斜率

B_0 : 截距

则由工作曲线变动性引起浓度 c 的标准不确定度分量 $u(c_0)$ 为:

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

残差标准偏差 S :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot C_j)]^2}{n-2}}$$

工作曲线浓度差的平方和 S_{xx} :

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{c})^2$$

工作曲线浓度的平均值 \bar{c} :

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

其中:

C_0 : 被测量的浓度

\bar{c} : 不同工作曲线溶液浓度的平均值 (n 次)

i : 下标, 指第几个工作曲线溶液

j : 下标, 指获得工作曲线的测量次数

n —工作曲线的校准点测量次数, 如工作曲线有 5 个校准点, 每点测量 3 次, 则 $n=15$;

P —被测样品的测量次数, 如某样品重复测量 2 次, $P=2$ 。

注: 本指南以一元一次线性方程为例进行其测量结果不确定度的评估。适用于分光光度法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、大部分火花源发射光谱法及 X-射线荧光光谱法的工作曲线变动性的不确定度分量评估。

显然, 工作曲线的变动性越小 (相关性越好), 测量所得浓度的不确定度越小。

从 $u(c_0)$ 的计算式可知, 增加样品测量次数 P 和标准溶液测量次数 n , 设计工作曲线使样品溶液浓度位于工作曲线的中间, 都可以减小 $u(c_0)$ 的值。另外统计还表明: 增加样品测量次数 P 对减小 $u(c_0)$ 的值的更明显。

例如: 使用工作曲线计算汽油机油中磷含量的浓度。配制五个标准溶液, 其浓度分别为 4.40、8.07、10.35、12.21 和 16.15 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。使用线性最小二乘法拟合工作曲线方程。

五个标准溶液分别被测量三次、被测样品被测量两次。结果如下表 A.3、A.4:

表 A.3 磷含量标准溶液各浓度下发射强度测量值

浓度/($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	1	2	3
4.40	419	417	420
8.07	713	751	731
10.35	958	960	952
12.21	1097	1117	1096
16.15	1448	1454	1443

表 A.4 测量汽油机油中的磷含量线性最小二乘法拟合及统计结果

	值	标准偏差
工作曲线的线性方程	$A= 87.90C+ 31.96$	
斜率 B_1	87.90	0.8315
截距 B_0	31.96	9.1211
残差标准偏差 S		12.69
相关系数 r	0.9988	
被测样品的测量次数 P	2	
工作曲线校准点测量次数 n	15	
汽油机油中磷的浓度 C_0	6.70 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	
磷工作曲线各校准点浓度的平均值 \bar{c}	10.236 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	
工作曲线浓度差的平方和 S_{xx}	232.9 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) ²	

由工作曲线变动性引起浓度 c 的标准不确定度 $u(c_0)$ 的计算结果:

$$\begin{aligned}
 u(c_0) &= \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \\
 &= \frac{12.69}{87.90} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(6.70 - 10.236)^2}{232.9}} \\
 &\Rightarrow u(c_0) = 0.12 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}
 \end{aligned}$$

由此引起的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(c_0) = 0.12/6.70 = 0.018$ 。

上述用最小二乘法回归得到工作曲线方程及不确定度计算结果可方便通过 EXCEL 电子表格实现。具体结果见：表 A. 5 使用最小二乘法回归及不确定度的电子表格计算。在表 2 中要注意：

a) 如果标准不确定度取 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，则相对标准不确定度结果为 0.018；

b) 返回的回归参数的定义 (B24:斜率;C24:截距;B25:斜率标准差;C25:截距标准差;B26:相关系数;C26:发射强度的标准差; B27:F 统计或 F 观察值;C27:自由度; B28:回归平方和;C28:残差平方和)；

c) LINEST 函数: LINEST (known_y' s, known_x' s, const, stats) 使用最小二乘法对已知数据进行最佳直线拟合，并返回描述此直线的数组。因为此函数返回数值数组，所以必须以数组公式的形式输入。即：把光标放在工作表的单元格（如 B24）上，在 EXCEL 编辑栏中点击 fx ，选择 LINEST 函数，按函数要求输入相应的参数，得到单个结果值 87.90。然后选择以公式单元格开始的区域（如 B24:C28），按 F2，再按 Ctrl+Shift+Enter，则返回回归参数。

表 A. 5 使用最小二乘法回归及不确定度的电子表格计算

序号		A	B	C	D
		标准溶液浓度	发射强度	工作曲线浓度差	工作曲线浓度差的平方
	选用 EXCEL 统计函数或公式			$(A_i - 10.236)$	$\text{POWER}(C_i, 2)$
1		4.40	419	-5.836	34.06
2		4.40	417	-5.836	34.06
3		4.40	420	-5.836	34.06
4		8.07	713	-2.166	4.692
5		8.07	751	-2.166	4.692
6		8.07	731	-2.166	4.692
7		10.35	958	0.114	0.013
8		10.35	960	0.114	0.013
9		10.35	952	0.114	0.013
10		12.21	1097	1.974	3.897
11		12.21	1117	1.974	3.897
12		12.21	1096	1.974	3.897
13		16.15	1448	5.914	34.98
14		16.15	1454	5.914	34.98
15		16.15	1443	5.914	34.98
16		统计结果:			
17		被测样品的测量次数 P	2		
18		汽油机油中磷的浓度 C_0	6.70		
19	COUNT (B1:B15)	工作曲线校准点测量次数 n	15		
20	AVERAGE (A1:A15)	磷工作曲线各校准点浓度的平均值	10.236		

21	SUM(D1:D15)	浓度差平方和			232.9
22	1/B17+1/B19+(B18-B20)*(B18-B20)/D21	根式内数据计算	0.62035		
23	SQRT(B25)	根式计算结果	0.78762		
24	LINEST(B1:B15, A1:A15, TRUE, TRUE)	LINEST 返回的回归参数值	87.90	31.96	
25			0.8316	9.1211	
26			0.9988	12.69	
27			11173.3	13.0	
28			1799633	2093.9	
29	C26/B24*B23	标准不确定度	0.114		
30	B29/B18	相对标准不确定度	0.017		

原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法和分光光度法测定时通常要用到不同的容量器皿。绘制工作曲线时需用移液管（或滴定管，通常用的是一支移液管或滴定管）加入不同体积量的标准溶液，这时移液管（或滴定管）体积的变动性亦影响测量值的不确定度，应计算其体积变动性引起的不确定度分量。绘制工作曲线需用数个容量瓶，容量瓶的体积和读数的变动性可认为已随机化（即有正亦有负），其变动性已体现在工作曲线的变动性中，可不再评估。在试样测定时，如果只测定一次，应考虑测定试样所用容量瓶体积和读数变动性引起的不确定度分量。而如果重复测定数次，数次测量使用的是不同的容量瓶，其容量瓶的变动性和读数的变动性亦认为已随机化，可不再评估。通常，工作曲线所用容量器皿的不确定度分量并不大，与工作曲线本身的变动性分量相比可以忽略。

作为工作曲线的特例，用一个标准物质校正仪器（如用红外吸收法测定碳和硫），这时校正产生的测量变动性同样应作为不确定度分量进行统计。滴定分析中用标准溶液、标准物质求滴定度，分光光度分析中用标准物质换算等方法中，也要计算由于校正的变动性产生的不确定度分量。

A.5 测量重复性不确定度分量

测量重复性评估属于 A 类不确定度评估，由此要求对同一个样品在重复性条件下进行多次测量。设某试样重复测量 n 次，标准差为 s ，则测量重复性的标准不确定度

$$u(s) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{即 } n \text{ 次测量平均值的标准差})。$$

在单次测量时，没有重复性的测量数据，但不等于不存在重复性的不确定度。这时可采用经验的或以前的数据进行统计。在合适情况下亦可引用测试方法的重复性限来评估重复性不确定度。

根据 GB/T 6379 和 JJF 1059-1999，在规定实验方法的国家标准或类似技术文件中，按规定的测量条件，当明确指出两次测量结果之差的重复性限 r 时或复现性限 R 时，则测试方法的重复性限 r 与实验室内标准差 s_r 有如下关系： $r = 2 \times \sqrt{2} \times s_r = 2.83s_r$ ， $s_r = r/2.83$ 。 s_r 是在精密度共同试验时各实验室重复测量标准差的均方根（合

并样本标准差), 代表了各实验室所能达到测量精度的平均水平。在无法计算测量结果的标准差时, 可从方法的重复性限 r 来估计其 A 类不确定度。

在多次测量时, 评估的重复性标准不确定度中已经包括了诸如体积测量 (或稀释)、称量等重复测量不确定度因素, 因此, 在 B 类不确定度评估时这些重复测量不确定度分量不再进行统计。有些分析方法列出的是实验室内 (或实验室间) 允差, 可认为相当于重复性限 r (或再现性限 R)。但是多数检测方法的允差不完全建立在实验的基础上, 人为因数多, 按此计算不确定度的可靠性较差, 引用时要注意。

A.6 原子量、常数等引起的不确定度

IUPAC 发布各元素的相对原子量, 其最后一位数字是不确定的, 并在括号内表示其不确定度。根据相对原子量的不确定度可计算相应物质摩尔质量的不确定度。按照均匀分布, 取 $k=\sqrt{3}$, 其标准不确定度为 $u/\sqrt{3}$ 。例: 重铬酸钾分子中铬的标准不确定度为 $0.0006/\sqrt{3}=0.00035$ 。重铬酸钾分子中钾、铬和氧的相对原子量和标准不确定度如表 A.6 所示。

表 A.6 K、Cr、O 的相对原子量的不确定度

元素	相对原子量	标准不确定度
K	39.0983 (0.0001)	0.000058
Cr	51.9961 (0.0006)	0.00035
O	15.9994 (0.0003)	0.00018

重铬酸钾分子中同一元素间相对原子量是正相关, 钾原子的标准不确定度为 $0.000058 \times 2=0.000116$, 铬原子为 $0.00035 \times 2=0.0007$, 氧原子为 $0.00018 \times 7=0.00126$ 。

$K_2Cr_2O_7$ 的摩尔质量为 294.1846 g/mol, 各元素不相关, 其标准不确定度为:

$$u(K_2Cr_2O_7) = \sqrt{0.000116^2 + 0.0007^2 + 0.00126^2} = 0.0015 \text{ (g/mol)}$$

$$u_{rel}(K_2Cr_2O_7) = 0.0015/294.2 = 5.0 \times 10^{-6}$$

物质相对原子量和摩尔质量不确定度分量与其它因素相比很小, 一般忽略不计。

A.7 检测中某些校正系数的不确定度分量

某些检测方法的数学模型中涉及一些校正系数的量值, 例如, 燃烧气体容量法测定碳量方法中温度、压力校正系数 f 值, 返滴定法中两种标准滴定溶液浓度的比值 k , 干扰系数的校正系数 k 等。如果校正系数的变动性足以影响到测量值, 应评估其不确定度分量。

校正系数不确定度分量的计算犹如测量不确定度评估一样, 首先要找出影响校正系数的因素, 然而再定量评估。如何正确评估要根据方法中各影响量间关系进行具体分析。例如, 燃烧气体容量法测定碳量的校正系数 f 值受温度计、压力计的误差及其

测量变动性的影响, 此时可根据校正系数表, 按内插法求温度、压力对 f 值的影响率, 再由温度、压力的变动性计算校正系数 f 的不确定度分量; 两种标准滴定溶液浓度的比值 k 的不确定度分量与标准滴定溶液浓度的变动性和互相标定时引入的不确定度分量等有关。

A. 8 长度测量不确定度分量

在某些检测中, 涉及直径、长度的测量, 例如试验中需测量样品直径。直径 (或长度) 通常用游标卡尺或千分尺测量, 其不确定度由游标卡尺或千分尺本身的误差和测量重复性分量组成。例如, 用游标卡尺测量直径为 50mm 的试验样品, 该游标卡尺的示值误差是 $\pm 0.020\text{mm}$, 按均匀分布, 它的标准不确定度 $u(d)_1 = 0.020/\sqrt{3} = 0.012\text{mm}$ 。直径测量的重复性可通过多次测量计算其标准不确定度, 经测定 $u(d)_2 = 0.011\text{mm}$ 。由此, $u(d) = \sqrt{0.012^2 + 0.011^2} = 0.016\text{mm}$, 对 50mm 直径的测量, $u_{rel}(d) = 0.016/50 = 3.2 \times 10^{-4}$ 。

A. 9 仪器的显示或读数引起的不确定度分量

由于仪器显示和人为读数分辨力不够, 输入信号在一个已知区间内变动, 往往显示或读出同一数值。设数字式显示或读数分辨力为 δ_x , 它的变化区间为 $\pm 0.5\delta_x$, 按均匀分布计算, 则产生的标准不确定度 $u(x) = 0.5\delta_x/\sqrt{3} = 0.29\delta_x$ 。例如, 显示或读数分辨力为 0.01, $u(x) = 0.0029$, 分辨力为 0.05, $u(x) = 0.015$ 。

如果重复测量所得若干结果的末位数存在明显的差异, 由此计算的重复性标准不确定度中, 已包含了分辨力效应的分散性, 这时读数分辨力的不确定度分量可忽略不计。而末位数无明显出入, 甚至相同, 这时应将 $0.29\delta_x$ 作为一个分量计算到合成不确定度中。

A. 10 数字修约引起的不确定度

量值数字修约时, 如修约间隔为 δ_x , 则产生的不确定度 $u(x) = 0.5\delta_x/\sqrt{3} = 0.29\delta_x$ 。修约间隔为 0.1, $u(x) = 0.029$, 间隔为 0.01, $u(x) = 0.0029$, 依此类推。如果其分量与其它分量比较不可忽略时, 应计算修约引起的不确定度分量。计算时应避免对数字的过分修约。

附录 B

石油产品馏程测量不确定度的评估实例

B.1 概要

B.1.1 目的

依据GB/T 6536-1997《石油产品蒸馏测定法》，以汽油样品进行蒸馏测定为例，评估其结果的测量不确定度。

B.1.2 测量步骤

馏程的测量方法是将石油产品保存在一定温度下，待测量开始前，取100 mL试样在适合其性质的条件下进行蒸馏。从初馏点到蒸馏结束的整个馏程中，系统地观察并记录回收量筒中冷凝液达到规定体积(回收体积)以及该体积相应的试样温度。将观察温度(t)经温度、大气压力修正后作为馏出温度(T，即回收温度)；根据这些数据计算和报告蒸发温度 $T_{蒸}$ 。汽油馏程的测量条件应按GB/T 6536《石油产品蒸馏测定法》方法中的第一组或第二组测量条件规定进行测量。根据仪器的不同，馏程测量分手动和自动两种。

该步骤的各个阶段见下述流程图B.1。

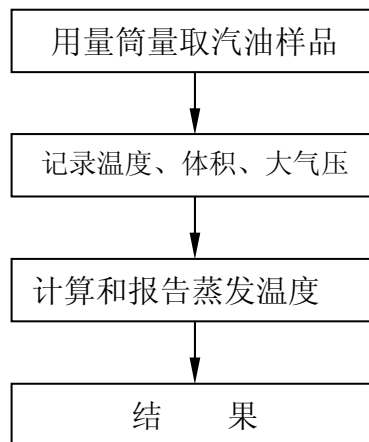


图 B.1 汽油馏程的测定

B.1.3 被测量

B.1.3.1 实际的回收温度 T 与温度计补正值 Δt 及大气压力修正值 C 之间的函数关系：

$$T = t + \Delta t + C$$

$$C = 0.0009(101.3 - P)(273 + t)$$

$$\text{整理后：} T = 1.0912 \times t - 0.2457 \times P - 0.0009 \times P \times t + \Delta t + 24.89$$

B.1.3.2 蒸发温度 $T_{蒸}$ 与回收温度 T 之间的函数关系：

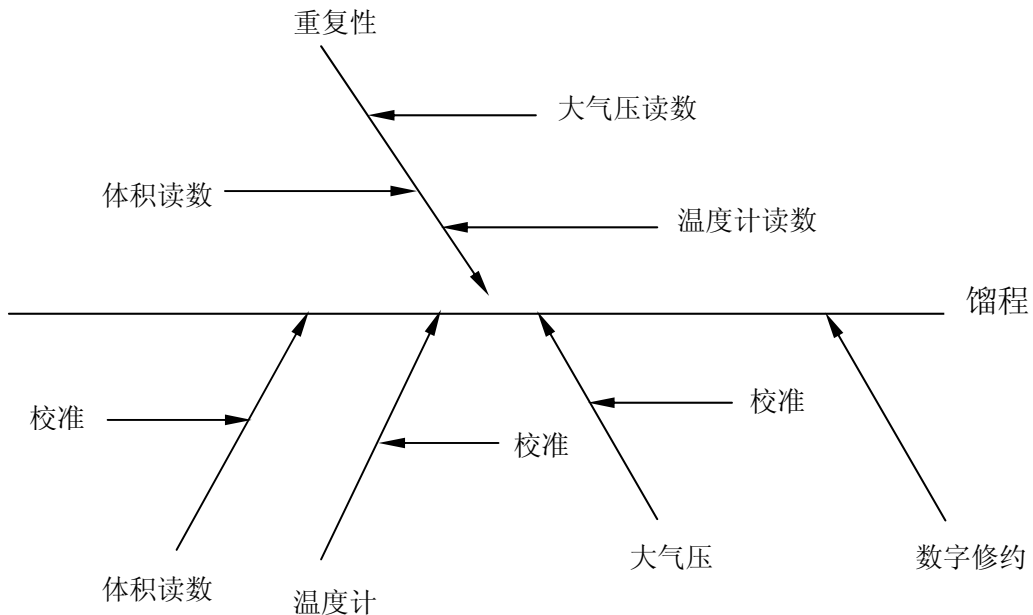
$$T_{蒸} = T_L + (T_H - T_L) \times (R - R_L) / (R_H - R_L)$$

其中：

- t: 观察到的回收温度 $^{\circ}\text{C}$
 R: 对应于规定的蒸发百分数的回收百分数%
 $T_{\text{蒸}}$: 蒸发温度 $^{\circ}\text{C}$
 T: 实际的回收温度 $^{\circ}\text{C}$
 Δt : 温度计补正值 $^{\circ}\text{C}$
 C: 大气压修正值 $^{\circ}\text{C}$
 P: 试验时的大气压 kPa
 TL: 在 RL 时的回收温度 $^{\circ}\text{C}$
 TH: 在 RH 时的回收温度 $^{\circ}\text{C}$
 RL: 邻近并低于 R 的回收百分数%
 RH: 邻近并高于 R 的回收百分数%

B.1.4 不确定度来源的识别

有关的不确定度来源见下面的因果图B. 2。



图B. 2 馏程测量因果图

B.1.5 不确定度分量的量化

数值及其不确定度见表B.1~表B.2。

表B.1 汽油馏程回收温度 T 测量不确定度的评估结果

序号	项目	回收温度 T , °C	A 类带来标准不确定度 $u(r)$, °C	体积变化带来标准不确定度 u_1 , °C	温度变化带来标准不确定度 u_2 , °C	大气压力带来标准不确定度 u_3 , °C	回收温度 T 合成标准不确定度, °C	回收温度扩展标准不确定度, °C, $K=2$
1	10%回收温度 T , °C	48.0	0.33	0.599	0.666	0.0347	1.0	2.0
2	50%回收温度 T , °C	90.0	0.37	0.932	0.666	0.0393	1.2	2.4
3	90%回收温度 T , °C	165.0	0.63	1.166	0.666	0.0474	1.5	3.0
4	终馏点, °C	189.0	0.52	0.100	0.666	0.0500	0.9	1.8
5	残留量, mL	1.2	0.05	0.071	0	0	0.1	0.2

表B.2 汽油馏程蒸发温度 $T_{\text{蒸}}$ 测量不确定度的评估结果

序号	项目	蒸发温度, $T_{\text{蒸}}$, °C	TH 带来标准不确定度 °C	TL 带来标准不确定度 °C	R 带来标准不确定度 °C	蒸发温度合成标准不确定度, °C	蒸发温度扩展标准不确定度, °C, $K=2$
1	10%蒸发温度, °C	47.0	0.8	0.2	0.6	1.0	2.0
2	50%蒸发温度, °C	88.5	1.1	0.1	1.0	1.5	3.0
3	90%蒸发温度, °C	163.0	1.3	0.1	1.3	1.9	3.8

B.2 详细讨论

B.2.1 介绍

馏程的手动测量方法是将石油产品保存在一定温度下,待测量开始前,取100 mL试样在适合其性质的条件下进行蒸馏。从初馏点到蒸馏结束的整个馏程中,系统地观察并记录回收量筒中冷凝液达到规定体积(回收体积)以及该体积相应的试样温度。将观察温度(t)经温度、大气压力修正后作为馏出温度(T ,即回收温度);根据这些数据计算和报告蒸发温度 $T_{\text{蒸}}$ 。汽油馏程的测量条件应按GB/T 6536《石油产品蒸馏测定法》方法中的第一组或第二组测量条件规定进行测量。

B.2.2 步骤1: 技术规定

步骤1描述了测量的具体步骤,包括列出测定步骤、被测量的数学计算公式及其所依据的参数。

汽油馏程的测定包括以下步骤:

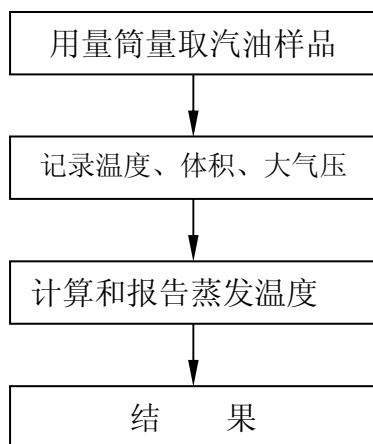


图 B.3 汽油馏程的测定

各步骤是:

- a) 用量筒准确量取汽油样品, 尽可能全部倒入蒸馏瓶中。按照方法要求准备试验。
- b) 蒸馏开始时要按规定控制加热速度, 使用的是电子秒表。从初馏点到蒸馏结束的整个馏程中, 观察并记录量筒中冷凝液体积以及该体积相应的试样温度。
- c) 汽油馏程的实际的回收温度 T 、蒸发温度 $T_{\text{蒸}}$ 正等通过以下得到:

计算:

实际的回收温度 T 与温度计补正值 Δt 及大气压力修正值 C 之间的函数关系:

$$T = t + \Delta t + C$$

$$C = 0.0009(101.3 - P)(273 + t)$$

$$\text{整理后: } T = 1.0912 \times t - 0.2457 \times P - 0.0009 \times P \times t + \Delta t + 24.89$$

蒸发温度 $T_{\text{蒸}}$ 与回收温度 T 之间的函数关系:

$$T_{\text{蒸}} = TL + (TH - TL) \times (R - RL) / (RH - RL)$$

其中:

- t : 观察到的回收温度 $^{\circ}\text{C}$
- R : 对应于规定的蒸发百分数的回收百分数%
- $T_{\text{蒸}}$: 蒸发温度 $^{\circ}\text{C}$
- T : 实际的回收温度 $^{\circ}\text{C}$
- Δt : 温度计补正值 $^{\circ}\text{C}$
- C : 大气压修正值 $^{\circ}\text{C}$
- P : 试验时的大气压 kPa
- TL : 在 RL 时的回收温度 $^{\circ}\text{C}$
- TH : 在 RH 时的回收温度 $^{\circ}\text{C}$
- RL : 邻近并低于 R 的回收百分数%
- RH : 邻近并高于 R 的回收百分数%

B.2.3 步骤2: 不确定度来源的确定和分析

第二步的目的是列出所有影响被测量数值的各个参数的不确定度来源。

重复性测量

加热速度、温度计读数、馏程装置条件等变化均会影响馏出温度的试验结果，这些因素可以通过重复性试验进行统计评定，作为重复性标准不确定度分量。

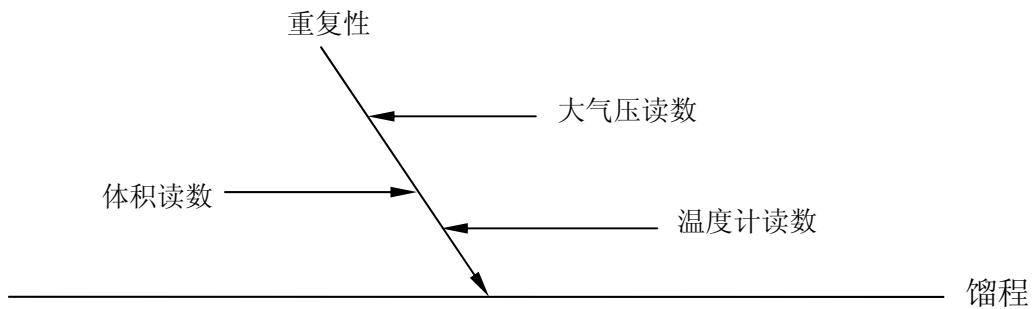
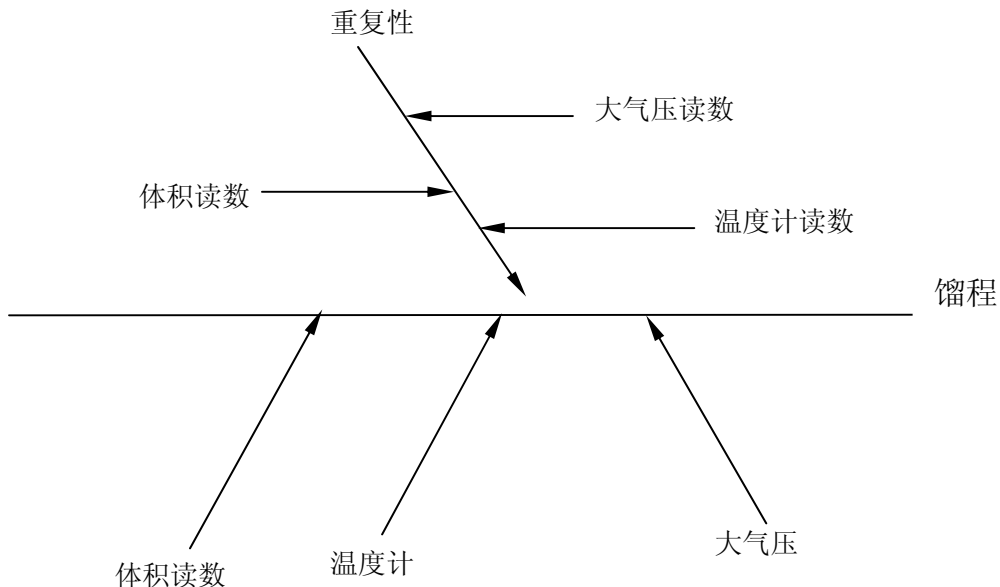


图 B. 4 建立因果图的第一步

体积

试验所用量筒有100 mL和5mL：测量时使用100 mL的量筒，分度是1 mL，容量允差±1 mL，读数读准至0.5 mL；量取残留百分数使用5 mL的量筒，分度是0.1 mL，容量允差±0.1 mL，读数读准至0.1 mL。体积的变化作为标准不确定度分量。



图B. 5 增加影响因素后的因果图

温度

汽油馏程采用温度计的测量范围是0℃~300℃，最小分度是1℃，刻度允许误差是0.5℃，温度计读数读准至0.5℃。温度计的变化作为标准不确定度分量。样品汽油测量范围在50℃~190℃。

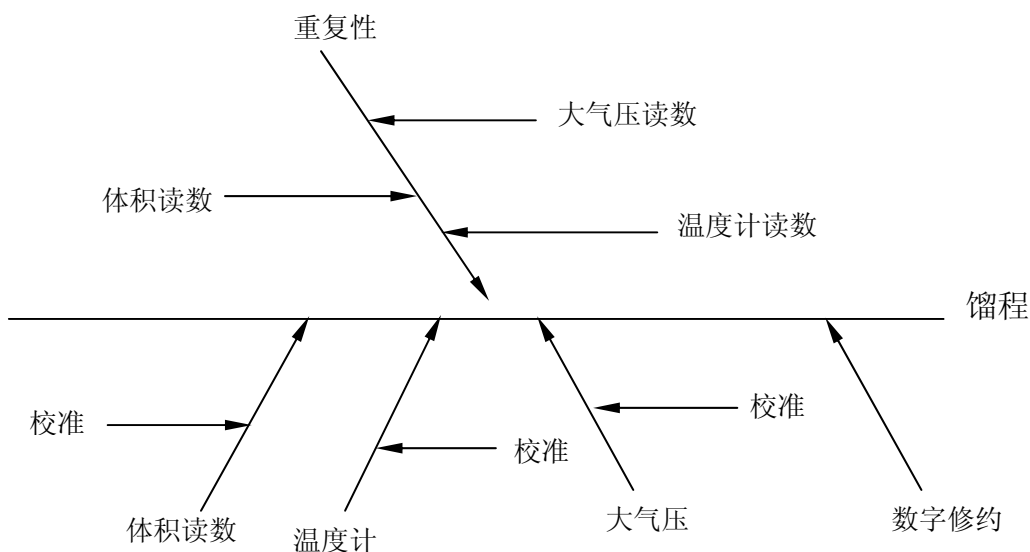
大气压

试验时所用测量大气压力的DYM3空盒气压表，80.0~106.0 kPa，最小分度值为1 hPa（分度0.1 kPa），读数精确到0.1 kPa，最大允许误差±0.2 kPa。

数字修约

按照方法要求（手工），温度精确到 0.5°C 、体积精确到 0.5 mL （ 100 mL ）或精确到 0.1 mL （ 5 mL ）。温度和体积的数字修约会带来相应的不确定度。

不同的因素及其影响见图B.6的因果图。



图B.6 最终因果图

B.2.4 步骤3：不确定度分量的定量

在步骤3中，每一个已识别的潜在来源的不确定度的大小，或者使用以前的实验结果直接测量、评估，或者从理论分析导出。

A 类评估 — 对观测列进行统计分析所作的评估：

重复性测量

在重复性条件下，对同一试样从取样开始重复测量10次，测量结果见表B.3。

表B.3 汽油馏程测量结果数据（观察到的结果，未修正）

项目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
10%回收温度 t , $^{\circ}\text{C}$	49.0	49.0	48.0	48.0	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5
50%回收温度 t , $^{\circ}\text{C}$	90.5	90.5	90.0	89.5	91.0	91.0	90.0	90.5	89.5	90.0	90.5
90%回收温度 t , $^{\circ}\text{C}$	166.5	166.5	165.5	165.0	166.5	166.0	165.0	165.5	165.0	165.5	165.5
终馏点, $^{\circ}\text{C}$	190.0	190.0	189.0	188.5	190.0	190.0	190.0	190.0	189.0	189.0	189.5
5%回收温度 t , $^{\circ}\text{C}$	44.5	44.5	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0
40%回收温度 t , $^{\circ}\text{C}$	76.0	76.0	75.5	75.5	76.5	76.5	76.0	76.5	75.0	75.5	76.0
80%回收温度 t , $^{\circ}\text{C}$	147.0	146.5	146.5	146.0	147.5	147.0	146.5	146.5	146.0	146.0	146.5
总馏出量, mL	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0
残留量, mL	1.3	1.3	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

表B. 4 汽油馏程测量结果平均值、标准差、不确定度(结果已修正)

项目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	$u_{(r)}$	相对不 确定度
10%回收温度 T, °C	48.5	48.5	47.5	47.5	48.0	48.0	48.0	48.0	48.0	48.0	48.0	0.33	0.00694
50%回收温度 T, °C	90.0	90.0	90.0	89.5	90.5	90.5	90.0	90.5	89.5	90.0	90.0	0.37	0.00410
90%回收温度 T, °C	166.0	166.0	165.0	164.5	166.0	165.5	164.5	165.0	164.5	165.0	165.0	0.63	0.00383
终馏点, °C	189.5	189.5	188.5	188.0	189.0	189.0	189.0	189.5	188.5	188.5	189.0	0.52	0.00273
残留量, mL	1.3	1.3	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.05	0.04164
总馏出量, mL	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	98.0	98.0	98.0	98.0	97.5	0.26	0.00264
10%回收温度 TL, °C	44.0	44.0	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	43.5	0.21	0.00484
50%回收温度 TL, °C	75.5	75.5	75.0	75.0	76.0	76.0	76.0	76.5	75.0	75.5	75.5	0.52	0.00683
90%回收温度 TL, °C	146.5	146.0	146.0	145.5	147.0	146.5	146.0	146.0	145.5	145.5	146.0	0.50	0.00340
10%R	8.8	8.8	8.8	8.8	8.7	8.7	9.2	9.2	9.2	9.2	9.0	0.23	0.02540
50%R	48.8	48.8	48.8	48.8	48.7	48.7	49.2	49.2	49.2	49.2	49.0	0.23	0.00464
90%R	88.8	88.8	88.8	88.8	88.7	88.7	89.2	89.2	89.2	89.2	89.0	0.23	0.00255

R: 对应于规定的蒸发百分数的回收百分数%

采用贝塞尔公式计算, 将测量结果代入公式:

$$s(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

可以计算馏出温度、残留量等具体项目的单次测量的实验标准差 $s(x_i)$ 。

在规范化常规测量时只是由一次测量就直接给出测量结果, 为方便起见, 假设某次测量结果恰与上述的平均值一致, 则该测量结果的标准不确定度 $u(r)$ 就是实验标准差 $s(x_i)$ 、相对不确定度评估结果见表 B. 4。

B 类评估 — 当输入量的估计量不是由重复观测得到时, 其标准偏差可用对估计量的有关信息或资料来评估。

体积

体积的变化引入的标准不确定度分量 u_1 :

考察在规定回收百分数的条件下体积变化 $\pm 1\text{mL}$ 时的体积与温度的变化情况, 体积的变化与温度变化关系如下:

表 B. 5 体积的变化与温度变化关系

项目	回收温度, °C	体积变化 $\pm 1\text{ mL}$ 时温度的变化, °C
10%回收温度 T, °C	48.0	1.8
50%回收温度 T, °C	90.0	2.8
90%回收温度 T, °C	165.0	3.5
终馏点	189.0	0.1
10%回收温度 TL (即 5%T), °C	43.5	2.4
50%回收温度 TL (即 40%T), °C	75.5	2.2
90%回收温度 TL (即 80%T), °C	146.0	3.7

测量时使用 100 mL 的量筒, 分度是 1 mL, 容量允差 $\pm 1\text{ mL}$, 读数精确至 0.5 mL。考虑为均匀分布。不同规格量筒对不确定度贡献不同:

A、100 mL 的量筒 u_1 :

校准及刻度变化引入的不确定度 $u_1(100-A)^2 = (1 \times 1/3^{1/2})^2 + (0.5 \times 1/3^{1/2})^2 = 0.417 (\text{mL})^2$, $u_1(100-A) = 0.65\text{ mL}$

100 mL 体积修约的标准不确定度分量 $u_1(100-B) = 0.29 \times 0.5 = 0.145\text{mL}$

最后 $u_1^2 = 0.65^2 + 0.145^2 = 0.444 (\text{mL})^2$,

$u_1 = 0.666\text{ mL}$

量取残留百分数使用 5 mL 的量筒, 分度是 0.1 mL, 容量允差 $\pm 0.1\text{ mL}$, 读数读准至 0.1 mL。考虑为均匀分布, 5 mL 的量筒:

$u_1(5-A)^2 = (0.1 \times 1/3^{1/2})^2 + (0.05 \times 1/3^{1/2})^2 = 0.00417\text{ mL}^2$, $u_1(5-A) = 0.065\text{ mL}$

5 mL 体积修约的标准不确定度分量 $u_1 (5-B) = 0.29 \times 0.1 = 0.029 \text{ mL}$

最后 $u_1^2 = 0.065^2 + 0.029^2 = 0.0051$,

$$u_1 = 0.071 \text{ mL}$$

通过体积变化与温度变化关系, 可将量筒引入的不确定度转换为标准不确定度分量 U_1 。如 10% 回收温度 T 标准不确定度分量 $U_1 = 0.666 \text{ mL} \times (1.8^\circ\text{C} / \text{mL}) / 2 = 0.599^\circ\text{C}$ 。

温度

温度计的变化作为标准不确定度分量 u_2 :

样品汽油测量范围在 $50^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$, 汽油馏程采用温度计的测量范围是 $0^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$, 最小分度是 1°C , 刻度允许误差是 $\pm 1.0^\circ\text{C}$, 温度计读数读准至 0.5°C 。

考虑为均匀分布:

$$U_2 (1)^2 = (1 \times 1/3^{1/2})^2 + (0.5 \times 1/3^{1/2})^2 = 0.417 \text{ } ^\circ\text{C}^2, \quad u_2 (1) = 0.65 \text{ } ^\circ\text{C}$$

温度修约的标准不确定度分量 $U_2 (2) = 0.29 \times 0.5 = 0.145^\circ\text{C}$

最后 $U_2^2 = 0.65^2 + 0.145^2 = 0.444$, $u_1 = 0.666 \text{ } ^\circ\text{C}$

大气压

空盒气压表的修正作为标准不确定度分量 u_3 :

试验时所用测量大气压力的 DYM3 空盒气压表, $80.0 \text{ kPa} \sim 106.0 \text{ kPa}$, 最小分度值为 1 hPa (分度 0.1 kPa), 读数精确到 0.1 kPa 。

所测得的大气压力的标准不确定度来自两个方面:

第一, 读数时气压计的示值变动性。根据本试验室的实际工作经验, 本地大气压力一般在 100.0 kPa 到 103.0 kPa 之间。经过本试验室试验统计, 在此范围内气压计的示值变动性标准偏差为 0.01 kPa 。

第二, 根据气压计的检定证书, 其最大允许误差为 $\pm 0.2 \text{ kPa}$, 认为是均匀分布, 其标准偏差为 $0.2 \times 1/3^{1/2} = 0.12 \text{ kPa}$ 。

根据以上两个方面用所测量的大气压力的标准不确定度

$$U_3 (p)^2 = (0.01 \times 1/3^{1/2})^2 + (0.2 \times 1/3^{1/2})^2 = 0.01337 (\text{kPa})^2, \quad u_3 (p) = 0.12 \text{ kPa}$$

根据: $T = 1.0912 \times t - 0.2457 \times P - 0.0009 \times P \times t + \Delta t + 24.89$, 对数学模型中的压力变量求偏导, 求得其灵敏系数 (也称传播系数) c :

$$c = \frac{\partial T}{\partial P} = -0.0009(273 + t)$$

$$(u_3)^2 = c^2 \times (0.12)^2$$

由大气压力的标准不确定度乘以灵敏系数得到回收温度 T 的标准不确定度。如 10% 回收温度 T 标准不确定度分量 $U_3 = 0.0009 \times 0.12 \times (273 + 48.5) = 0.0347^\circ\text{C}$ 。

按照上述评估原则, 不确定度的各个分量结果见表 B.6。

表 B. 6 汽油馏程回收温度 T 测量不确定度的评估结果

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
序号	项目	未修正回收温度 t, °C	回收温度 T, °C	体积变化 ±1 mL 时温度的变化, °C	A 类带来标准不确定度 u(r), °C	体积变化带来标准不确定度 u ₁ , °C	温度变化带来标准不确定度 u ₂ , °C	大气压力带来标准不确定度 u ₃ , °C	回收温度 T 合成标准不确定度平方, °C	回收温度 T 合成标准不确定度, °C	回收温度扩展标准不确定度, °C, K=2
1	10%T	48.5	48.0	1.8	0.33	0.599	0.666	0.0347	0.91294	1.0	2.0
2	50%T	90.5	90.0	2.8	0.37	0.932	0.666	0.0393	1.45137	1.2	2.4
3	90%T	165.5	165.0	3.5	0.63	1.166	0.666	0.0474	2.20109	1.5	3.0
4	终馏点	189.5	189.0	0.1	0.52	0.100	0.666	0.0500	0.72645	0.9	1.8
5	10%TL (即 5%T)	44.0	43.5	2.4	0.21	0.799	0.666	0.0342	1.12755	1.1	2.2
6	50%TL (即 40%T)	76.0	75.5	2.2	0.52	0.733	0.666	0.0377	1.25208	1.1	2.2
7	90%TL (即 80%T)	146.5	146.0	3.7	0.5	1.232	0.666	0.0453	2.21368	1.5	3.0
8	10%R, mL		9		0.23	0.666	0	0	0.49646	0.7	1.4
9	50%R, mL		49		0.23	0.666	0	0	0.49646	0.7	1.4
10	90%R, mL		89		0.23	0.666	0	0	0.49646	0.7	1.4
11	残留量, mL		1.2		0.05	0.071	0	0	0.00754	0.1	0.2

表 B. 6 汽油馏程回收温度测量不确定度的评估结果可以通过电子表格的形式方便得到:

将相关的值输入到 A 到 E 列, F 到 I 列为标准不确定度的各个分量。其中 E 列/ 2×0.666 的结果放到 G 列、 $0.0009 \times 0.12 \times (273 + C)$ 的结果放到 I 列;

F 到 I 列的平方和结果放到 J 列; J 列的平方根结果放到 K 列, 即得到合成标准不确定度; K 列 2 倍的结果放到 L 列, 即得到扩展不确定度。

B. 2.5 步骤4: 合成标准不确定度的计算

汽油馏程的回收温度 T 与温度计补正值 Δt 及大气压力修正值 C 之间的函数关系:

$$T = t + \Delta t + C$$

$$C = 0.0009(101.3 - P)(273 + t)$$

$$\text{整理后: } T = 1.0912 \times t - 0.2457 \times P - 0.0009 \times P \times t + \Delta t + 24.89$$

蒸发温度 $T_{\text{蒸}}$ 与回收温度 T 之间的函数关系:

$$T_{\text{蒸}} = TL + (TH - TL) \times (R - RL) / (RH - RL)$$

其中:

t : 观察到的回收温度 $^{\circ}\text{C}$

R : 对应于规定的蒸发百分数的回收百分数%

$T_{\text{蒸}}$: 蒸发温度 $^{\circ}\text{C}$

T : 实际的回收温度 $^{\circ}\text{C}$

Δt : 温度计补正值 $^{\circ}\text{C}$

C : 大气压修正值 $^{\circ}\text{C}$

P : 试验时的大气压 kPa

TL : 在 RL 时的回收温度 $^{\circ}\text{C}$

TH : 在 RH 时的回收温度 $^{\circ}\text{C}$

RL : 邻近并低于 R 的回收百分数%

RH : 邻近并高于 R 的回收百分数%

10%T 回收温度的合成标准不确定度 u_c 合成如下:

$$u_c = \sqrt{0.33^2 + 0.599^2 + 0.666^2 + 0.0347^2} = 0.96$$

保留小数点后一位, u_c 取 1.0。

按照上述评估原则, 合成标准不确定度的各个分量合成结果见表 1.2.2。

由于蒸发温度 $T_{\text{蒸}}$ 与 R 、 TL 、 TH 等三个变量有函数关系, 所以 $T_{\text{蒸}}$ 合成标准不确定度是 R 、 TL 、 TH 标准不确定度的平方和的均方根。

对数学模型 $T_{\text{蒸}} = TL + (TH - TL) \times (R - RL) / (RH - RL)$ 分别求 R 、 TL 、 TH 变量的偏导, 求得其灵敏系数 (也称传播系数) C_R 、 C_{TL} 、 C_{TH} :

$$c_R = (TH-TL) / (RH-RL)$$

$$c_{TL} = 1 - (R-RL) / (RH-RL)$$

$$c_{TH} = (R-RL) / (RH-RL)$$

表B. 7 汽油馏程蒸发温度 $T_{\text{蒸}}$ 测量不确定度的评估结果

A	B	C	D	E	F	G	H	I
序号	项目	回收温度 T , °C	灵敏系数公式	灵敏系数 计算结果	蒸发温度 $T_{\text{蒸}}$, °C	T 标准不确定度, °C (取小数点后两位)	蒸发温度标准不 确定度分量, °C	蒸发温度扩展 不确定度, °C
1	10%T	48.0	$(R-RL)/(RH-RL)$	0.800		0.96	0.8	
2	10%TL(即 5%T)	43.5	$1-(R-RL)/(RH-RL)$	0.200		1.06	0.2	
3	10%R	9.0	$(TH-TL)/(RH-RL)$	0.900		0.70	0.6	
4	10%蒸发温度				47.0			
5	10%蒸发温度 不确定度						1.0	2.0
6	50%T	90.0	$(R-RL)/(RH-RL)$	0.900		1.20	1.1	
7	50%TL (即 40%T)	75.5	$1-(R-RL)/(RH-RL)$	0.100		1.12	0.1	
8	50%R	49.0	$(TH-TL)/(RH-RL)$	1.450		0.70	1.0	
9	50%蒸发温度				88.5			
10	50%蒸发温度 不确定度						1.5	3.0
11	90%T	165.0	$(R-RL)/(RH-RL)$	0.900		1.48	1.3	
12	90%TL (即 80%T)	146.0	$1-(R-RL)/(RH-RL)$	0.100		1.49	0.1	
13	90%R	89.0	$(TH-TL)/(RH-RL)$	1.900		0.70	1.3	
14	90%蒸发温度				163.0			
15	90%蒸发温度 不确定度						1.9	3.8

表 B.7 汽油馏程蒸发温度测量不确定度的评估结果可以通过电子表格的形式方便得到。以 10%蒸发温度不确定度为例：

$$E1=(R-RL)/(RH-RL)=(C3-5)/(10-5)=(9-5)/5=0.8$$

$$E3=(TH-TL)/(RH-RL)=(C1-C2)/(10-5)=(48.0-43.5)/5=0.9$$

$$H1=E1 \times G1=0.8 \times 0.96=0.8 \text{ (取小数点后一位)}$$

$$F4=TL+(TH-TL) \times (R-RL)/(RH-RL)=43.5+(48.0-43.5) \times (9-5)/(10-5)=47.0$$

$$\text{合成标准不确定度 } H5=(H1^2+H2^2+H3^2)^{1/2}=(0.8^2+0.2^2+0.6^2)^{1/2}=1.0$$

$$\text{扩展不确定度 } I5=2 \times H5=2.0$$

B.2.6 步骤5：扩展不确定度的计算

将合成标准不确定度乘以包含因子 2 得到扩展不确定度 $U(\nu)$ 。

按照上述评估原则，扩展不确定度结果见表B.6、B.7

B.2.7 报告结果

10%回收温度：(48.0±2.0) °C *

50%回收温度：(90.0±2.4) °C *

90%回收温度：(165.0±3.0) °C *

终馏点：(189.0±1.8) °C *

残留量：(1.2±0.2) mL *

10%蒸发温度：(47.0±2.0) °C *

50%蒸发温度：(88.5±3.0) °C *

90%蒸发温度：(163.0±3.8) °C *

*报告的不确定度是扩展不确定度，包含因子是 2，对应的置信水平为是 95%。

附录 C

石油产品运动粘度测量不确定度的评估实例

C.1 概要

C.1.1 目的

依据GB/T 265-1988《石油产品运动粘度测定法》，以内燃机油样品进行运动粘度测定为例，评估测定结果的不确定度。

C.1.2 测量步骤

在100℃的恒温浴中(温度用温度计指示)，用秒表测量一定体积的样品在重力作用下流过一个已标定的玻璃毛细管粘度计的时间，在重复性条件下，每组至少测量四次。毛细管粘度计常数与所测量的试样平均流动时间的乘积为该温度下所测量样品的运动粘度。

该步骤的各个阶段见下述流程图C.1。

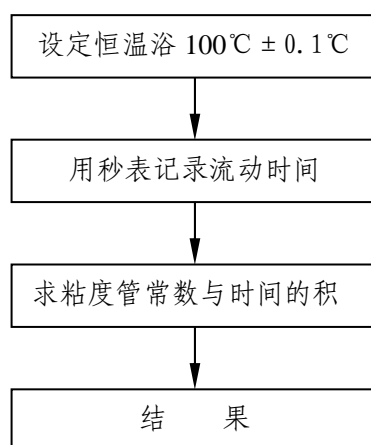


图 C.1 100℃运动粘度的测定

C.1.3 被测量:

$$v = c \times \bar{t}$$

其中:

v —待测样品的运动粘度, mm^2/s

c —毛细管粘度计常数, mm^2/s^2

\bar{t} —所测量的试样平均流动时间, s

C.1.4 不确定度来源的识别

有关的不确定度来源见下面的因果图C. 2。

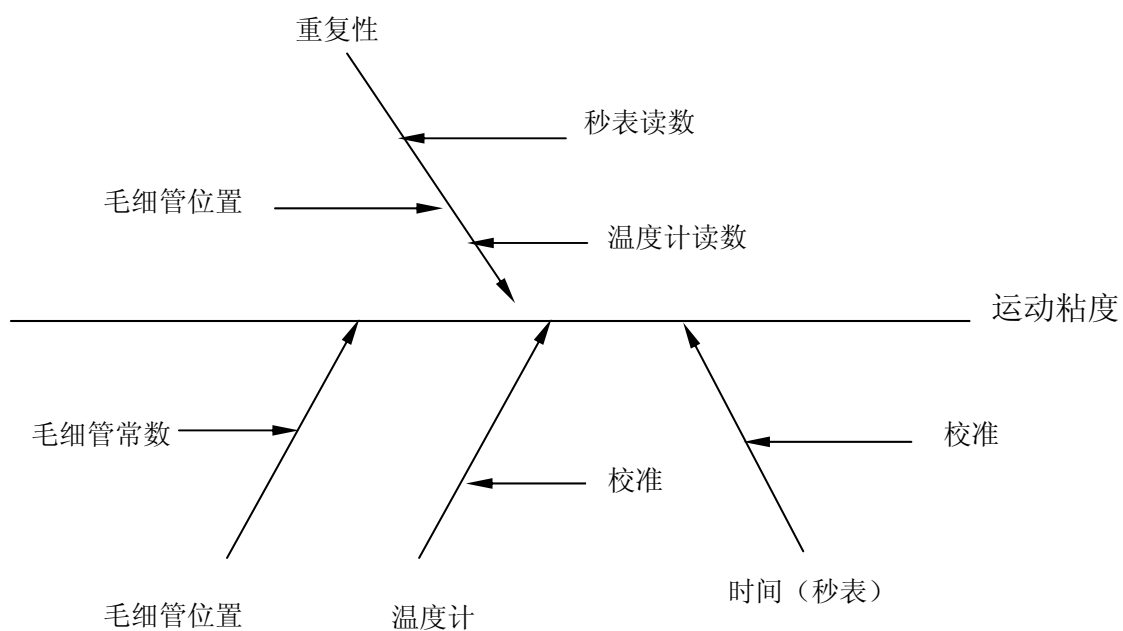


图 C.2 运动粘度测量因果图

C.1.5 不确定度分量的量化

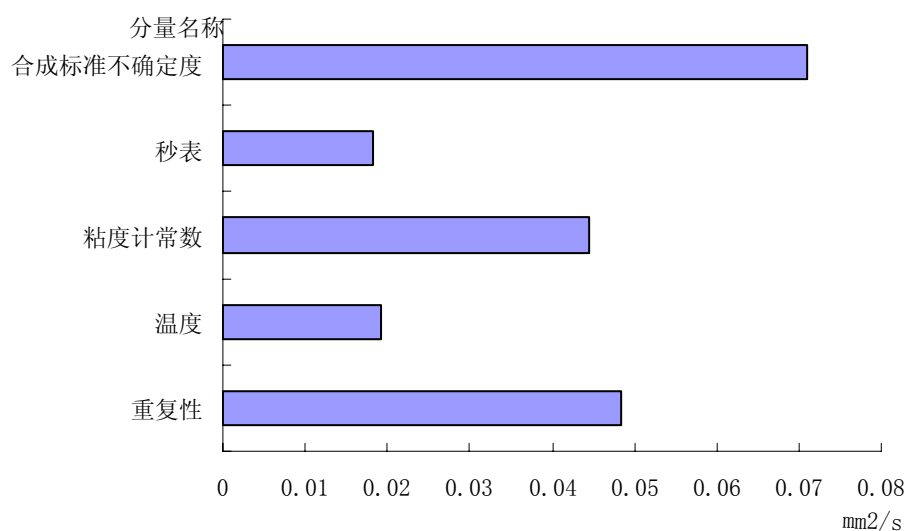
数值及其不确定度见表C. 1。

100℃时车用内燃机油运动粘度的合成标准不确定度为0.071mm²/s。

对合成标准不确定度的不同分量的大小在图C. 3中以图表形式列出。

表C.1 数值和不确定度

项 目	数 值	标准不确定度	相对标准不确定度
A类评估-重复性[u(r)]	14.18 mm ² /s	0.04832 mm ² /s	0.003408
温度(u ₁)	14.18 mm ² /s	0.0191 mm ² /s	0.00134
粘度计常数(u ₂)	0.06329 mm ² /s ²	0.000199 mm ² /s ²	0.00315
秒表(u ₃)	224.0 s	0.2887s	0.00129
100℃运动粘度的合成标准不确定度[u(y, x) (mm ² /s)]	14.18 mm ² /s	0.071 mm ² /s	0.005



图C.3 100℃运动黏度的不确定度分量

图 C.3 中不确定度分量 $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ 的数值取自表 C.1。

C.2 详细讨论

C.2.1 介绍

在100℃的恒温浴中(温度用温度计指示),用秒表测量一定体积的样品在重力作用下流过一个标定好的玻璃毛细管粘度计的时间,在重复性条件下,每组至少测量四次。毛细管粘度计常数与所测量的试样平均流动时间的乘积为该温度下所测量样品的运动粘度。要求恒温浴 $100 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、选择合适的毛细管粘度计常数(毛细管内径为1.0)使得所测量的流动时间大于200s。

C.2.2 步骤1: 技术规定

步骤1描述了测量的具体步骤,包括列出测定步骤、被测量的数学计算公式及其所依据的参数。

100℃运动粘度的测定包括以下步骤:

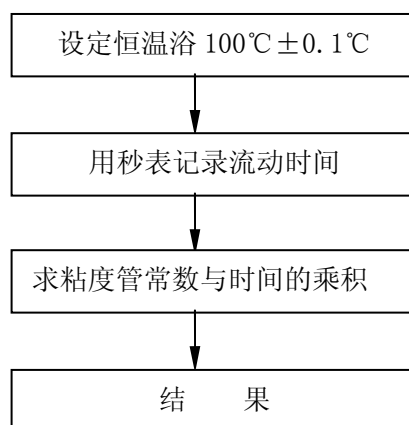


图 C.4 100℃运动粘度的测定

a) 步骤:

1) 把装好试样的粘度计浸在恒温浴内, 将粘度计调整成为垂直状态, 利用铅垂线从两个相互垂直的方向去检查毛细管的垂直情况。

试验的温度必须保持恒定到 $100^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的温度, 规定所用的玻璃水银温度计分格为 0.1°C 。

2) 根据试样的情况, 选择合适的毛细管粘度计常数 (毛细管内径为1.0) 使得所测量的流动时间大于200s。用秒表记录流动时间, 每组应重复测定至少四次。其中各次流动时间与其算术平均值的差数应符合: 在温度 100°C 测定粘度时, 此差数不应超过算术平均值的 $\pm 0.5\%$ 。然后取不少于三次的流动时间所得的算术平均值, 作为试样的平均流动时间。

规定所用的秒表分格为0.1s。

3) 100°C 温度下所测量样品的运动粘度等于毛细管粘度计常数与所测量的试样平均流动时间的乘积。

b) 计算:

依据GB/T 265-1988《石油产品运动粘度测定法》, 被测量是 100°C 温度下样品的运动粘度, 取决于毛细管粘度计常数、所测量的试样平均流动时间。该结果由下列公式给出:

$$v = c \times \bar{t}$$

其中:

v —待测样品的运动粘度, mm^2/s

c —毛细管粘度计常数, mm^2/s^2

\bar{t} —所测量的试样平均流动时间, s

报告:

粘度测定结果的数值, 取四位有效数字, 取重复测定两个结果的算术平均值, 作为试样的运动粘度。

C. 2. 3 步骤2: 不确定度来源的确定和分析

第二步的目的是列出所有影响被测量数值的各个参数的不确定度来源。

重复性测量

按照方法要求, 在测量运动粘度的过程中, 由于恒温浴温控系统精密度的限制, 恒温浴中的温度会有所变化; 在使用秒表测定流动时间时, 开启或停止秒表的及时性也会影响到所测量的流动时间; 毛细管粘度计校准、安装是否竖直、盛装样品是否符合规定要求, 对粘度结果都会产生影响。这些因素所引起的变动性, 可以通过重复测定进行统计, 作为重复性标准不确定度分量。

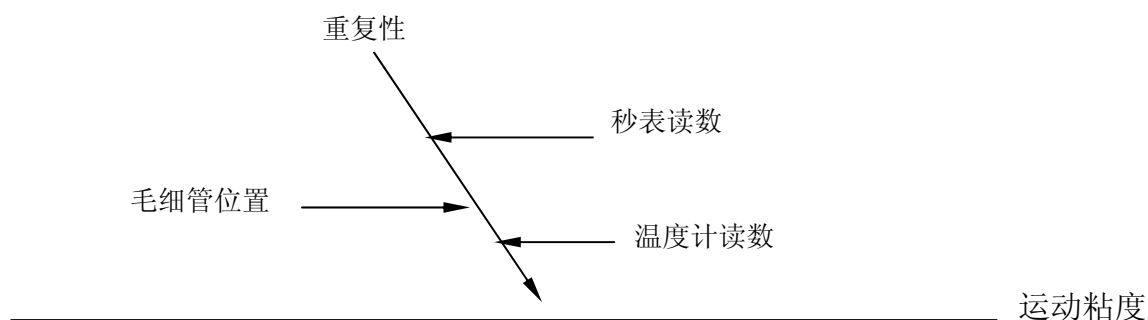


图 C.5 建立因果图的第一步

温度

测量运动粘度时所用的温度计W209(688)，测量范围为： $+98 \sim +102^{\circ}\text{C}$ ，分度值为 0.1°C 。检定温度点 100°C 时的修正值为 -0.12°C ，检定环境温度为 20°C 。温度计允许的变化区间所引起的运动粘度变化作为标准不确定度分量。

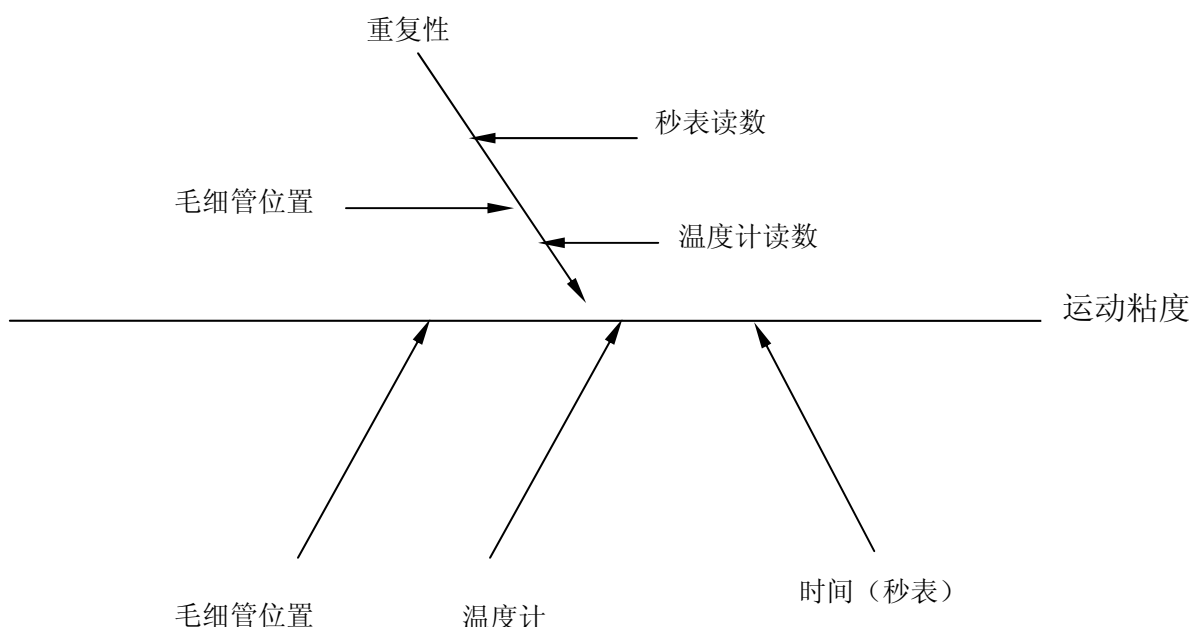


图 C.6 增加影响因素后的因果图

毛细管粘度计

所选用的毛细管粘度计号分别为1120、27、967，其毛细管粘度计常数分别为 0.06329 、 0.06126 、 $0.06007\text{mm}^2/\text{s}^2$ ，检定结果其相对扩展不确定度均为 0.63% 、 $k=2$ 。

时间(秒表)

用记录时间的电子秒表，检定结果：标准值 1min 时测量值为 $0\text{min } 59.93\text{s}$ 、标准值 29min 时测量值 $28\text{min } 59.91\text{s}$ ，误差取最大值 -0.09s 。当测量时间大于或等于 29min 时分辨力为 1s 。

不同的因素及其影响见图C.7的因果图。

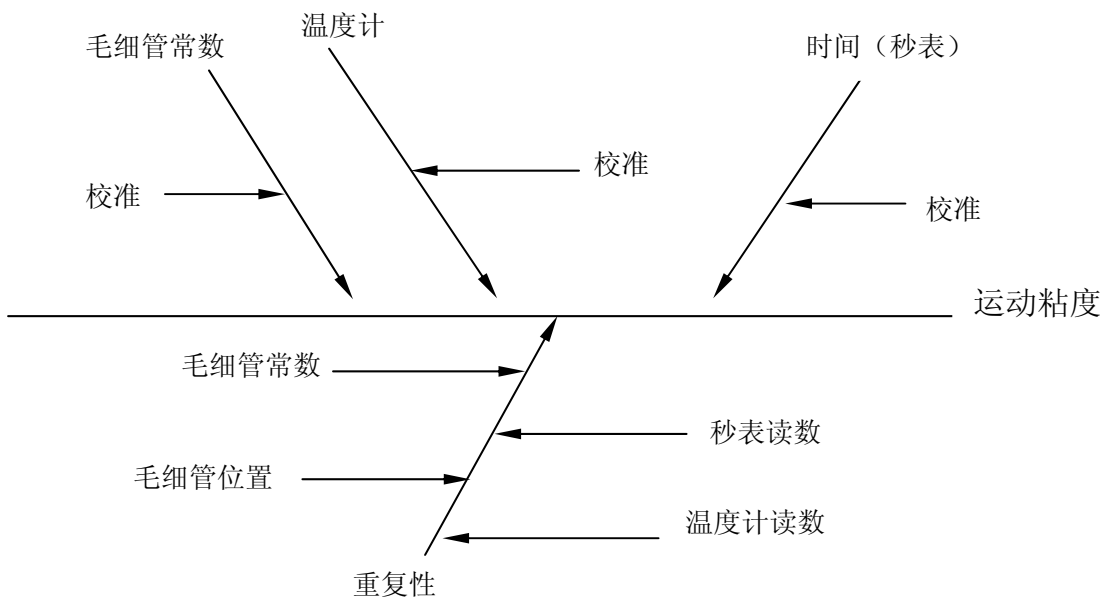


图 C.7 最终因果图

C. 2. 4 步骤3: 不确定度分量的定量

在步骤3中，每一个已识别的潜在来源的不确定度的大小，或者使用以前的实验结果直接测量、评估，或者从理论分析导出。

A 类评估 — 对观测列进行统计分析所作的评估：

重复性测量

在重复性条件下，对同一试样从取样开始独立重复测量10次，测量结果见表C. 2。

表C. 2 100℃温度下的运动粘度测量数据及平均值、标准差 mm²/s

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	$s(x_i)$
ν	14.22	14.24	14.23	14.24	14.13	14.14	14.14	14.14	14.14	14.15	14.18	0.04832

采用贝塞尔公式计算，将测量结果代入公式：

$$s(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

， 求出100℃温度下的运动粘度平均值为14.18 mm²/s、

单次测量的实验标准差 $s(x_i) = 0.04832 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。

在规范化常规测量时只是由一次测量就直接给出测量结果，假设某次的测量结果为14.18 mm²/s，则该测量结果的标准不确定度u (r) 就是实验标准差 $s(x_i) = 0.04832$ 、相对标准不确定度为0.003408。

B 类评估 — 当输入量的估计量不是由重复观测得到时，其标准偏差可用对估计量的有关信息或资料来评估。

温度

测量运动粘度时所用的温度计控温精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，根据本实验室的实验结果：温度从 99°C 变化到 101°C 时运动粘度由 $14.60\text{ mm}^2/\text{s}$ 变化到 $13.94\text{ mm}^2/\text{s}$ ，运动粘度变化率为 $0.33\text{ (mm}^2/\text{s)}/^{\circ}\text{C}$ 或 $0.033\text{ (mm}^2/\text{s)}/0.1^{\circ}\text{C}$ 。

假设测量运动粘度时温度波动在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 、是均匀分布，则温度变化带来的标准不确定度 u_1 的值为 0.033 值除以 $\sqrt{3}$ ：

$$u_1 = \frac{0.033}{\sqrt{3}} = 0.0191\text{ mm}^2/\text{s}$$

相对标准不确定度为 $u_1/14.18=0.00134$

毛细管粘度计

所选用的毛细管粘度计相对扩展不确定度均为 0.63% ， $k=2$ ，则相对标准不确定度为 0.00315 。毛细管粘度计仪器常数 c 选 $0.06329\text{ mm}^2/\text{s}^2$ 时其标准不确定度 u_2 的值= $0.06329 \times 0.0063/2$ ，结果为 $0.000199\text{ mm}^2/\text{s}^2$ 。

时间（秒表）

用记录时间的电子秒表，检定结果：修正值取最大值 -0.09s ，当测量时间大于或等于 29min 时分辨率为 1s 。假设流动时间为 224s 、最大允许误差为 1s 、矩形分布。标准不确定度 u_3 的值为 0.5 值除以 $\sqrt{3}$ ：

$$u_3 = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.2887\text{ s}$$

相对标准不确定度为 $u_3/224=0.00129$

C.2.5 步骤4：合成标准不确定度的计算

运动粘度 ν 等于：

$$\nu = c \times \bar{t} [\text{mm}^2/\text{s}]$$

中间值及其标准不确定度和相对标准不确定度汇总在表 1。

使用这些数值，得知运动粘度结果为 $14.18\text{ mm}^2/\text{s}$ 。

对于这个乘法表达式，与每一个分量有关的不确定度合成如下：

$$\begin{aligned} \frac{u_c(\nu)}{\nu} &= \sqrt{\left(\frac{u(r)}{14.18}\right)^2 + \left(\frac{u_1}{14.18}\right)^2 + \left(\frac{u_2}{0.06329}\right)^2 + \left(\frac{u_3}{224.0}\right)^2} \\ &= \sqrt{0.003408^2 + 0.00134^2 + 0.00315^2 + 0.00129^2} \\ &= 0.005 \end{aligned}$$

$$u_c(\nu) = \nu \times 0.005 = 14.18\text{ mm}^2/\text{s} \times 0.005 = 0.071\text{ mm}^2/\text{s}$$

使用电子表格方法导出合成标准不确定度 $u_c(\nu)$ 更好，因为即使复杂的表达式也能用它。已填好的电子表格见表 3。

不同参数的分量大小见图 C.8。A 类评估-重复性的不确定度分量、粘度计常数的不确定度分量是较大的。

C.2.6 步骤5：扩展不确定度的计算

将合成标准不确定度乘以包含因子 2 得到扩展不确定度 $U(v)$ 。

$$U(v) = 2 \times 0.071 \text{mm}^2/\text{s} = 0.15 \text{mm}^2/\text{s}$$

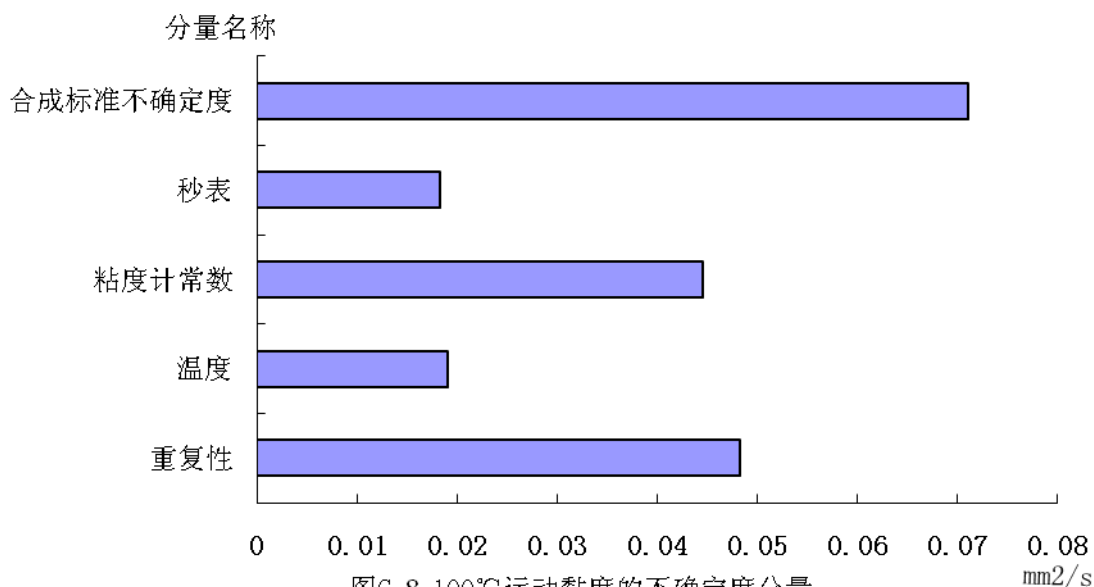


图 C.8 中不确定度分量 $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ 的数值取自表 C.1

表C.3 不确定度的电子表格计算

	A	B	C	D	E	F
1			重复性	温度	粘度计常数	秒表
2		数值	14.18	14.18	0.06329	224
3		不确定度	0.04832	0.0191	0.000199	0.2887
4						
5	重复性	14.18	14.22832	14.18	14.18	14.18
6	温度	14.18	14.18	14.1991	14.18	14.18
7	粘度计常数	0.06329	0.06329	0.06329	0.063489	0.06329
8	秒表	224	224	224	224	224.2887
9						
10	$c(v)$	14.17696	14.22528	14.19606	14.22154	14.19523
11	$u(y, x_i)$		0.04832	0.01910	0.04458	0.01827
12	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	0.00502	0.00233	0.00036	0.00199	0.00033
13						
14	$u(c(v))$	0.071				

将参数的值输入到第二行的 C2 至 F2。其标准不确定度在下面一行 (C3-F3)。电

子表格将 C2 至 F2 值复制到第二列的 B5 到 B8。使用这些值后得出的结果 ($c(v)$) 见 B10。C5 为 C2 的值加上其在 C3 的不确定度。使用 C5-C8 数值得出的计算结果见 C10。D、E 和 F 列按照类似的步骤。第 11 行 (C11-E11) 的值是行 (C10-E10) 减去 B10 之值的差。第 11 行 (C11-E11) 值的平方放在第 12 行 (C12-E12)，其平方和的结果值在 B12。B14 给出合成标准不确定度，也就是 B14 的平方根。

C.2.7 报告结果

运动粘度 ν : $(14.18 \pm 0.15) \text{ mm}^2/\text{s}$ *

*报告的不确定度是扩展不确定度，包含因子是 2，对应的置信水平是 95%。

附录 D

原油和液体石油产品密度测量不确定度的评估实例

D.1 概要

D.1.1 目的

依据 GB/T 1884-2000 《原油和液体石油产品密度实验室测定法（密度计法）》，以柴油样品进行密度测定为例，评估密度测定结果的不确定度。

D.1.2 测量步骤

使样品处于规定温度，将其倒入温度大致相同的密度计量筒中，将合适的密度计放入已调好温度的样品中，使其静止。当温度达到平衡后，读取密度计刻度读数和样品温度。用石油计量表将测得的密度换算成 20℃ 的标准密度，具体步骤如图 D.1 所示。

D.1.3 被测量

$$\rho_{20} = \rho_t + \gamma (t-20) \dots\dots\dots (D.1)$$

式中： ρ_t — t ℃ 下的视密度， $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ；

ρ_{20} —20℃ 时的标准密度， $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ；

γ —石油密度温度系数， $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{℃}^{-1}$ ；

注： $\gamma = \frac{\rho_{20} - \rho_t}{t - 20}$

t —实验测量温度，℃。

D.1.4 不确定度来源的识别

图 D.2 列出了各个不确定度分量的来源。

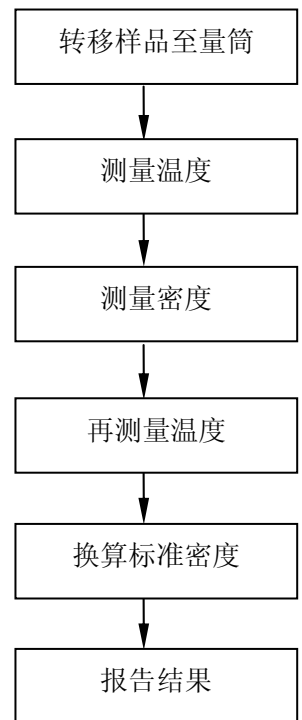


图 D.1 密度测量实验步骤

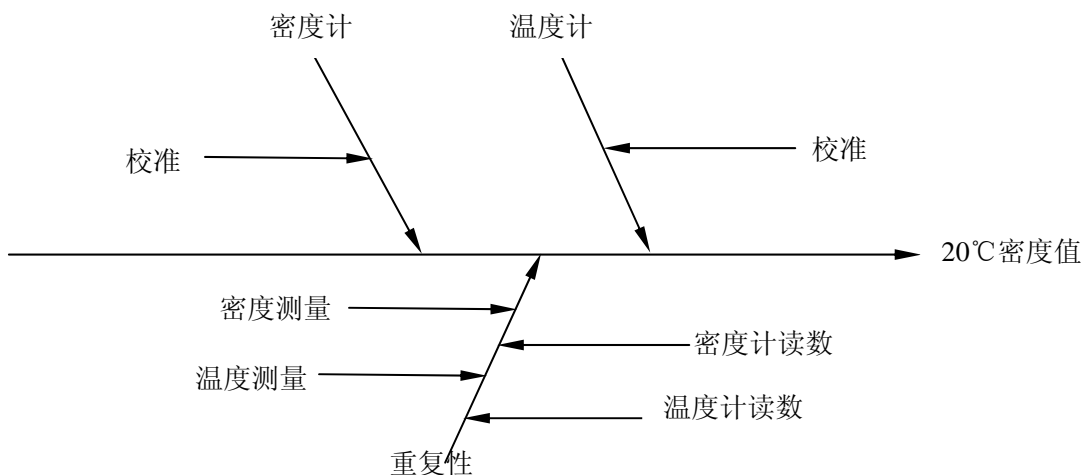


图 D.2 密度测量不确定度因果图

D.1.5 不确定分量的量化

表 D.1 列出了各个不确定度分量。由各分量计算得到合成标准不确定度为 0.2 kg/m^3 。使用直方图表示各不确定度分量和合成不确定度的大小关系，如图 D.3 所示。

表 D.1 密度测量实验分析的不确定度

项 目	标准不确定度	合成标准不确定度
密度计校准引入不确定度 $[u_{(\rho_i)}]$	$0.10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$0.10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
温度计校准引入不确定度 $[u_{(t)}]$	0.015°C	0.015°C
重复性不确定度 $[u_{(rep)}]$	$0.12 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$0.12 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
合成不确定度 (u_c)	$0.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	
扩展不确定度 (U)	$0.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	

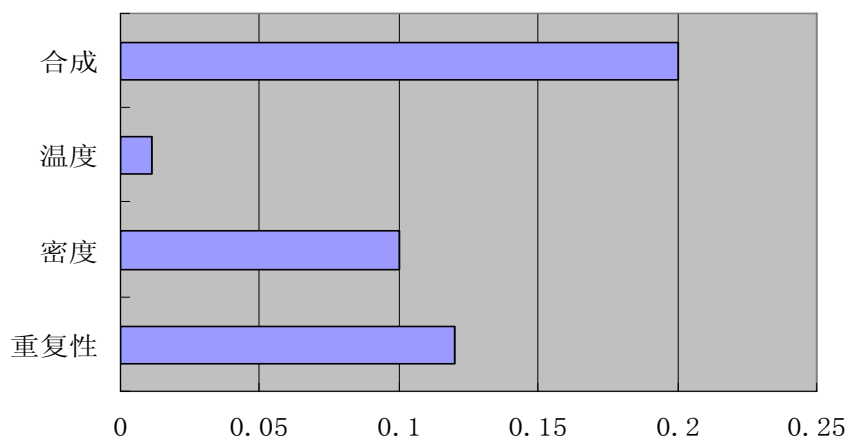


图 D.3 20°C 的标准密度的不确定度分量直方图

D.2 详细讨论

D.2.1 介绍

本例探讨了 GB/T 1884-2000《原油和液体石油产品密度实验室测定法（密度计法）》的不确定度评估方法。测量目的是将测量实验室密度换算成 20°C 的标准密度。方法认为 GB/T 1885-1998《石油计量表》的密度换算方法是行业内认可并统一的换算方法，由此引入的不确定度分量可忽略不计。

D.2.2 步骤 1：技术规定

该步骤描述了密度测量的具体操作过程，包括所列出的测量步骤，被测量的数学计算公式及其所依据的参数。

D.2.2.1 实验步骤

原油和液体石油产品密度实验室测定法（密度计法）包括以下步骤：

- a) 在实验温度下, 将样品转移到密度计量筒中, 并按照操作规程处理样品。
- b) 用适合的温度计或搅拌棒使量筒中样品的密度和温度达到均匀。记录温度接近到 0.1℃。取出温度计或搅拌棒。
- c) 将适合的密度计放入液体中, 达到平衡位置时放开, 让密度计自由漂浮, 要注意避免弄湿液面以上的干管。把密度计按到平衡点以下 1mm 或 2mm, 并让它回到平衡位置, 观察弯月面形状, 如果弯月面形状改变, 应清洗密度计干管, 重复此项操作。
- d) 对于不透明黏稠液体, 要等待密度计慢慢沉入液体中。对于透明低黏稠液体, 将密度计压入液体中约两个刻度再放开。由于干管上多余的液体会影响读数, 在密度计干管液面以上部分应尽量减少残留液。
- e) 在放开时, 要轻轻地转动一下密度计, 使它能在离开量筒壁的地方静止下来自由漂浮。要有充分的时间让密度计静止, 并让所有的气泡升到表面, 读数前要除去所有的气泡。
- f) 当密度计离开量筒壁自由静止时, 按规定读取密度计刻度值, 读到最接近刻度间隔的 1/5。
- g) 记录密度计读数后, 小心取出密度计, 并用温度计垂直搅拌样品, 记录温度值接近到 0.1℃。如果该温度与开始实验温度相差大于 0.5℃, 应重新读数, 直至温度变化稳定在 ±0.5℃ 以内。如果不能得到稳定的温度, 把密度计量筒及其内容物放在恒温浴内, 再重新进行测量。
- h) 对 g) 中观察到的温度计读数作有关修正后, 记录接近到 0.1℃。
- i) 对 f) 中观察到的密度计读数作有关修正后, 记录到 0.1kg/m³。
- j) 将所得到的密度测量值, 根据 GB/T 1885-1998 《石油计量表》, 转换成 20℃ 时的标准密度。

D. 2. 2. 2 计算

被测量是原油和液体石油产品在 20℃ 时的密度值。将温度 t ℃ 的测量密度换算成 20℃ 的标准密度, 该方法的数学模型如下:

$$\rho_{20} = \rho_t + \gamma (t-20) \dots\dots\dots (D. 1)$$

式中: ρ_t — t ℃ 下的视密度, kg·m⁻³;

ρ_{20} —20℃ 下的标准密度, kg·m⁻³;

γ —石油密度温度系数, kg·m⁻³·℃⁻¹;

注: $\gamma = \frac{\rho_{20} - \rho_t}{t - 20}$

t —实验测量温度, ℃。

D. 2. 3 步骤 2: 不确定度来源的确定和分析

本步骤目的是确定各主要不确定度来源, 了解其对被测量及其不确定度的影响。

本步骤是分析测定的不确定度评估中最困难的，因为一方面有些不确定度来源可能被忽略，另一方面有些不确定度来源可能会被重新计算。绘制因果图是防止这类问题发生的一个可行方法。制作因果图的第一步就是要先画出被测量计算公式中的两个参数量。

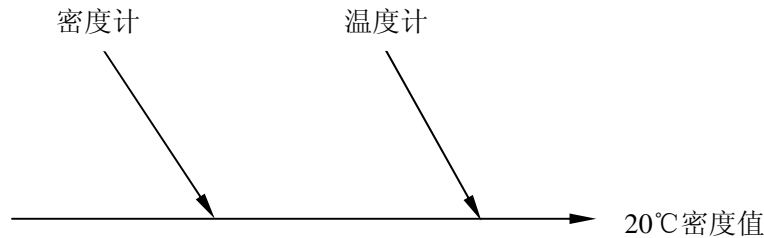


图 D.4 建立因果图的第一步

然后，分析测量方法测定中的每一步骤，再沿主要影响因素将其他影响量添加在图中。对每一个分支干均进行同样的分析，直到影响因素变得微不足道为止，将所有不可忽略的影响均标注在每一个支干上。

D.2.3.1 密度测量引入不确定度来源分析

密度测量所引入的不确定度主要有密度计校准不确定度、读数视差所引入的不确定度，以及重复测量引入的不确定度。对于同一样品，选用同一密度计进行多次测量，由密度计本身的灵敏性所带来的不确定度可以忽略不计。所有有关密度计的不确定度来源均标注在图 D.5 上。

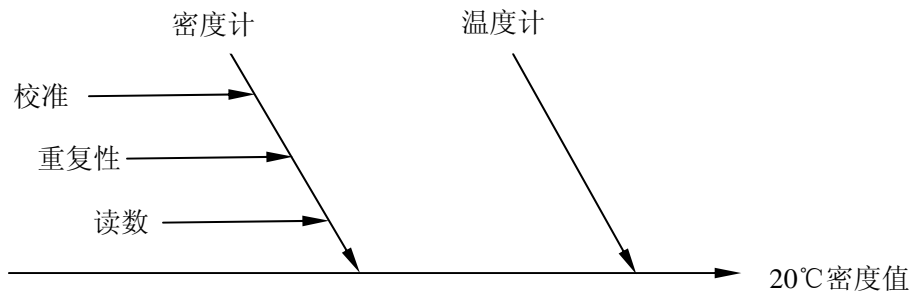


图 D.5 增加密度计不确定度来源因果图

D.2.3.2 温度测量引入的不确定度来源分析

温度测量所引入的不确定度来源主要有温度计校准带来的不确定度、读数视差带来的不确定度、以及重复性实验所带来的不确定度。实验选用同一温度计进行多次测量，由温度计本身灵敏性带来的不确定度可以忽略不计。所有有关温度测量的不确定度来源均标注在图 D.6 上。

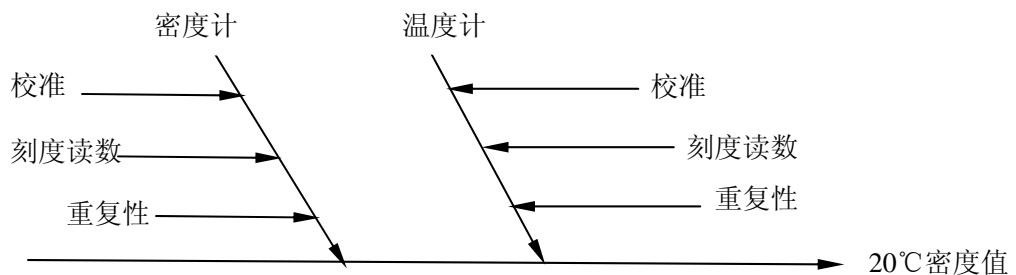


图 D.6 增加温度计不确定度来源因果图

D.2.3.3 重复测量引入的不确定度来源

本例中，实验环境温度变化、温度计和密度计的读数偏差均会影响测量结果。这些影响因素可以通过多次的重复测量进行统计评估，作为重复性标准不确定度分量。最终将因果图修订为以下形式，见图 D.7。

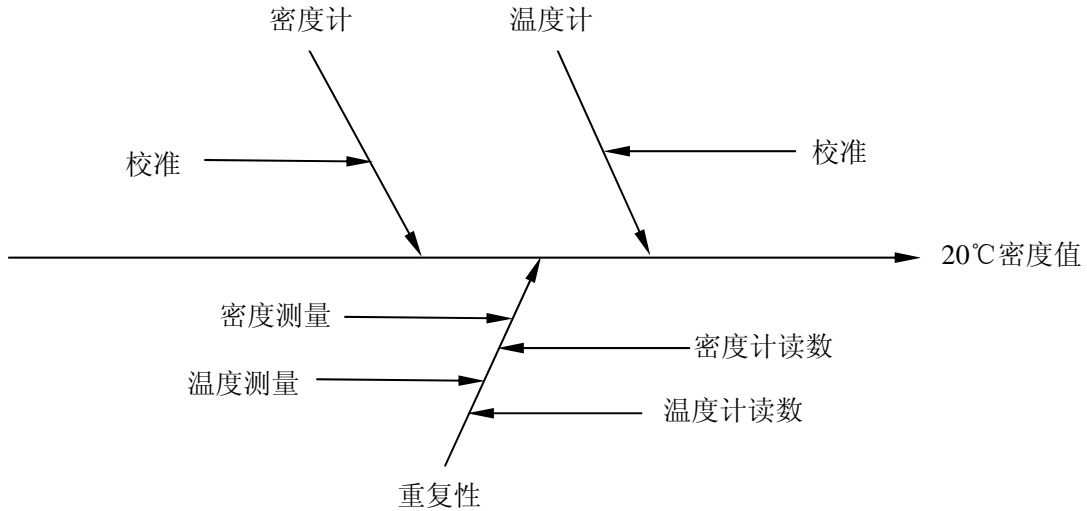


图 D.7 最终因果图

D.2.4 步骤3: 不确定度分量的定量

本步骤目的是将步骤2分析的各个不确定度分量进行量化，并转化为标准不确定度。其中，每一个已识别的潜在来源的不确定度分量的大小，或者采用直接测量数据评估，或者从理论分析导出。

A类评估 — 对观测列进行统计分析所进行的评估

D.2.4.1 密度测量重复性实验引入的标准不确定度分量 $u_{(rep)}$ 的评估

《原油和液体石油产品密度实验室测定法（密度计法）》系国家标准方法。本例以某一柴油样品为例，在相同条件下连续进行10次重复测量样品密度，并转换成20℃下的标准密度，结果数据见表D.2所示：

表 D.2 柴油密度重复性测量数据

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	\bar{x}	$s(x_i)$	$s(\bar{x})$
ρ_t (kg/m ³)	819.5	819.5	819.3	819.3	819.0	819.0	818.5	818.5	818.5	818.0	818.9	0.51	0.16
t (°C)	17.9	17.9	18.0	18.0	18.1	18.1	18.2	18.2	18.2	18.5	18.1		
ρ_{20} (kg/m ³)	818.0	818.0	817.9	817.9	817.7	817.7	817.3	817.3	817.3	816.9	817.6	0.378	0.12

注：测量结果要加入密度计的修正值，该值是从计量部门获得。本例中所选用的800 kg·m⁻³~820kg·m⁻³密度计在820 kg·m⁻³点的修正值为0 kg·m⁻³。

根据上表数据可求出 10 次实验结果的平均值为 $817.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，用贝塞尔公式求得单次测量结果的实验标准差为：

$$s(\rho_{20i}) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\rho_{20i} - \overline{\rho_{20}})^2} = 0.378 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

本例报告的密度值为 10 次测量平均值，因此计算观测列平均值标准偏差为：

$$s(\overline{\rho_{20}}) = \frac{s(\rho_{20i})}{\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\rho_{20i} - \overline{\rho_{20}})^2}}{\sqrt{n}} = 0.12 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

实验重复性测量引入的标准不确定度为 A 类不确定度，表示如下：

$$u_{(rep)} = s(\overline{\rho_{20}}) = 0.12 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

B 类评估 — 通过以前的观测数据、有关信息或资料等进行的不确定评估

D. 2. 4. 2 密度测量引入的标准不确定度分量 $u_{(\rho)}$ 的评估

a) 密度计校准引入不确定度分量 $u_{(\rho)}$ 的评估

实验选用 $800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \sim 850 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，分度值为 $0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 SY-05 型密度计。该密度计校准证书上给出扩展不确定度 $U_p = 0.20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，正态分布情况下置信概率为 95%， $k = 2$ 。密度计的校准不确定度为：

$$u_{(\rho)} = \frac{U_p}{k} = \frac{0.20}{2} = 0.10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

b) 密度计读数引入不确定度分量的评估

读数时，由于观测者的位置和观测者个人习惯不同，可能对同一状态下的显示值会有所不同，这种差异将产生不确定度影响。本标准要求读到最接近刻度间隔的 1/5。由读数引入偏差可通过评估重复测量进行评估，在此不再单独评估。

c) 密度计测量引入的合成标准不确定度评估

综上所述，计算密度计引入的合成标准不确定度为：

$$u_{(\rho)} = \sqrt{u_{(\rho)}^2} = \sqrt{0.10^2} = 0.10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

D. 2. 4. 3 温度测量引入的标准不确定度分量 $u_{(t)}$ 的评估

a) 温度计校准引入的不确定分量 $u_{(t)}$ 的评估

以测量柴油密度为例，实验所用温度计测量范围 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ ，分度值 0.1°C 。校准证书中给出扩展不确定度 $U_p = 0.03^\circ\text{C}$ ，正态分布情况下置信概率为 95%， $k = 2$ 。温度计的校准不确定度为：

$$u_{(t)} = \frac{U_p}{k} = \frac{0.03}{2} = 0.015^\circ\text{C}$$

b) 温度计读数引入的不确定度分量评估

本例中，实验选用温度计范围 0~50℃，分度值 0.1℃。读数时，由于观测者的位置和观测者个人习惯不同，可能对同一状态下的显示值会有所不同，这种差异将产生不确定度影响。但这种影响可以通过重复测量引入的不确定分量加以评估，在此不再单独评估。

c) 温度测量中引入的合成标准不确定度评估

温度测量引入的标准合成不确定度主要由温度计校准引入的不确定度分量所贡献，表示为：

$$u_{(t)} = \sqrt{u_{(t)}^2} = 0.015 \text{ } ^\circ\text{C}$$

D. 2.5 步骤 4：计算合成标准不确定度

对公式 (1) 中的两变量 ρ_t 和 t 求偏导数，得到 $\frac{\partial f}{\partial \rho_t} = 1$ 和 $\frac{\partial f}{\partial t} = \gamma$ ，即为两变量的

灵敏系数。已知公式 (1) 中的各变量均不相关，由不确定度合成公式计算合成标准不确定度为：

$$\begin{aligned} u_{c(\rho_{20})} &= \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial \rho_t} \right)^2 u^2(\rho_t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)^2 u^2(t) + u^2(\text{rep})} \\ &= \sqrt{u^2(\rho_t) + \gamma^2 u^2(t) + u^2(\text{rep})} = \sqrt{0.10^2 + 0.011^2 + 0.12^2} = 0.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

通过上述计算得到各不确定度分量和合成不确定度的量值，见表 D. 3。将各分量和合成不确定度值用直方图形式表示，如图 D. 8 所示。

表 D. 3 密度测量不确定度分量汇总表

项 目	标准不确定度	合成标准不确定度
密度计校准引入不确定度 $[u_{(\rho_t)}]$	0.10 kg·m ⁻³	0.10 kg·m ⁻³
温度计校准引入不确定度 $[u_{(t)}]$	0.015℃	0.015℃
重复性不确定度 $[u_{(\text{rep})}]$	0.12 kg·m ⁻³	0.12 kg·m ⁻³
合成不确定度 (u_c)	0.2 kg·m ⁻³	
扩展不确定度 (U)	0.4 kg·m ⁻³	

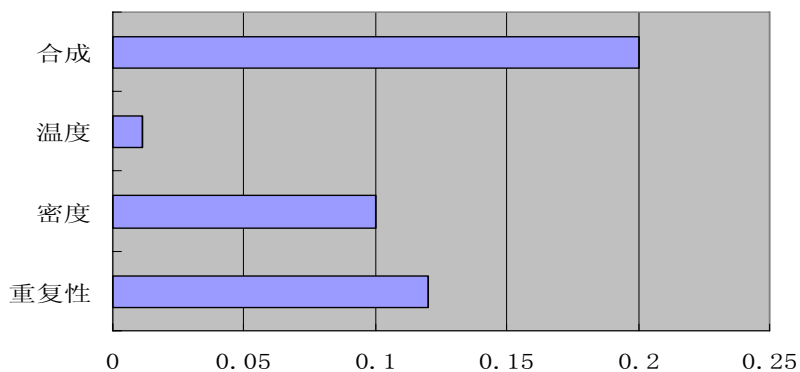


图 D.8 20°C 的标准密度的不确定度分量

观察重复测量引入的不确定度分量最大，密度计引入的不确定度分量次之，温度计引入的不确定度分量最小，小于最大分量值的三分之一，可以忽略不计。

D.2.6 步骤 5: 扩展不确定度的计算

本例中，不确定度分量较多而且其大小也比较接近，一般情况下估计为正态分布，取 $k=2$ ，有 95% 的置信概率的区间。计算扩展不确定度为：

$$U = k \times U_c = 2 \times 0.2 = 0.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

D.2.7 报告结果

$$\rho_{20} = (817.6 \pm 0.4) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

(包含因子 $k=2$ ，置信概率 95%)

附录 E

石油产品闪点测量不确定度的评估实例

E.1 概要

E.1.1 目的

依据 GB/T 3536-2008 《石油产品 闪点和燃点的测定克利夫兰开口杯法》，以馏分油样品进行闪点测定为例，评估闪点测量结果的不确定度。

该方法适用于除燃料油（燃料油通常按照 GB/T 261 进行测定）以外的、开口杯闪点高于 79℃ 的石油产品。

E.1.2 测量步骤

将试样装入试样杯至规定的刻度线。先迅速升高试样的温度，当接近闪点时再缓慢地以恒定的速率升温。在规定的温度间隔，用一个小的试验火焰扫过试验杯，使试验火焰引起试样液面上部分蒸气闪火的最低温度即为闪点。具体的测定步骤见流程图 E.1。

E.1.3 被测量

用式 (1) 将观察闪点修正到标准大气压 (101.3kPa)， T_c , °C。

$$T_c = T_0 + \Delta T + 0.25 \times (101.3 - p) \dots (E)$$

式中：

T_0 —观察闪点，°C；

ΔT —温度计修正值，°C；

p —环境大气压，kPa。

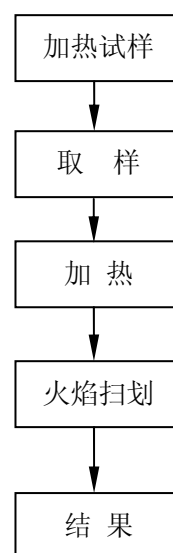


图 E.1 闪点测定流程

注：本公式精确地修正仅限在大气压为 98.0 kPa ~ 104.7 kPa 之间。

E. 1. 4 不确定度来源识别

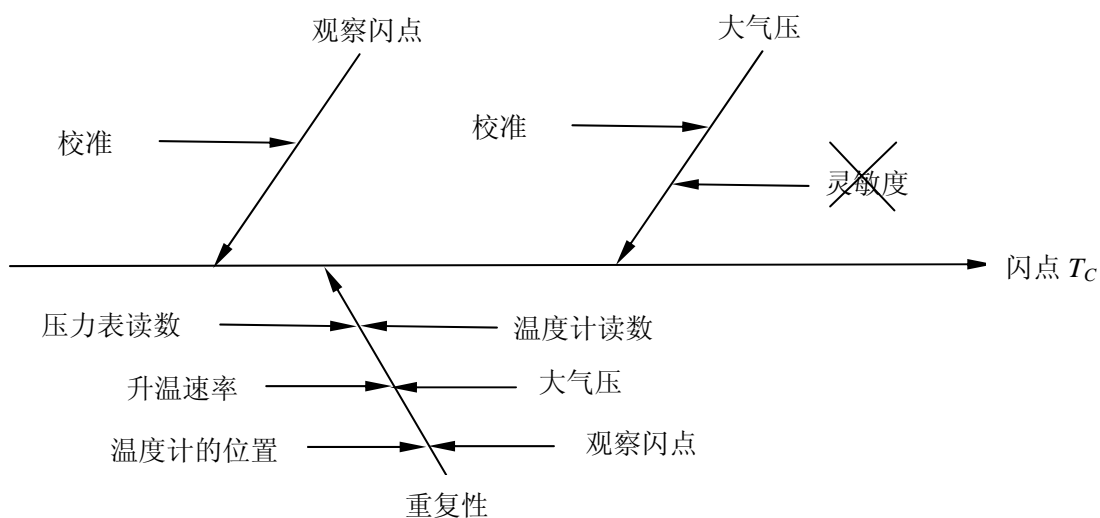


图 E. 2 闪点测定的因果关系图

图 E. 2 的因果关系图标明了不确定度的有关来源。

E. 1. 5 不确定度分量的量化

数值及其不确定度分量见表 E. 1。

对合成标准不确定度不同分量的大小在图 E. 3 中以图表形式列出。

表 E. 1 闪点测定的不确定度

项 目	标准不确定度
重复测定产生的不确定度 $[u_{(rep)}]$	0.37°C
温度计示值引入的不确定度 $[u_{(T_0)}]$	0.58°C
压力表示值引入的不确定度 $[u_{(p)}]$	0.011 kPa
合成标准不确定度 $[u_{c(T_C)}]$	0.69°C
扩展不确定度 (U)	2°C

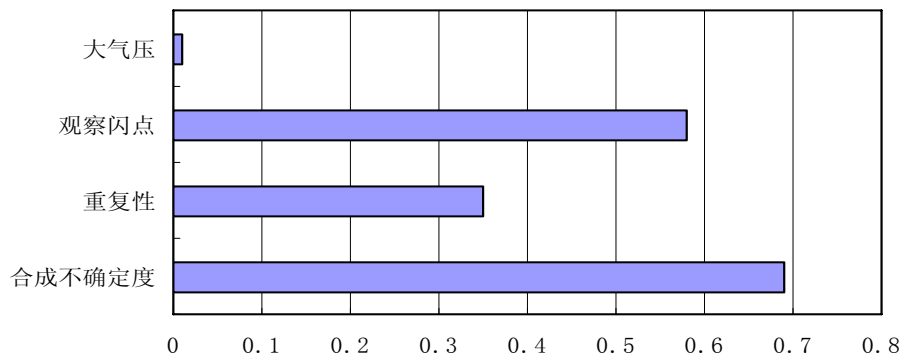


图 E.3 标准大气压下闪点的不确定度分量 (单位: °C)

E.2 详细讨论

E.2.1 介绍

本例探讨测定石油产品闪点的试验方法。石油产品闪点由克里夫兰杯法测定。观察闪点由试验火焰在液面上扫划时，液面上的任何一点出现闪火时的温度决定。报告结果修正到标准大气压下，以 °C 为单位，且结果修约至整数，闪点 (°C) 可溯源至 SI 国际单位制。

E.2.2 步骤 1: 技术规定

a) 步骤

石油产品闪点的测定包括以下步骤：

- 1) 准备试样和试样杯。将试样杯冷却到至少低于试样预期闪点 56°C 以下；将室温下为固体或半固体的试样在低于试样预期闪点 56°C 以下加热。
- 2) 观察气压计。记录试验期间仪器附近环境大气压。
- 3) 将室温或已升过温的试样装入试验杯，并确保试样液面处于正确位置。
- 4) 点燃试验火焰，并调节火焰直径到 3.2mm~4.8mm。
- 5) 以 14°C·min⁻¹~17°C·min⁻¹ 的升温速率加热试样，在到预期闪点 56°C 时，减慢加热速率，在试样到达预期闪点 23°C ± 5°C 时，升温速率减为 5°C·min⁻¹~6°C·min⁻¹。
- 6) 在预期闪点前至少 23°C ± 5°C 时，开始用试验火焰扫划。温度每升高 2°C 扫划一次。试验火焰每次通过试验杯所需时间约为 1 秒。
- 7) 当在试样液面上的任何一点出现闪火时，立即记录温度计的温度读数，作为观察闪点。

b) 计算

标准大气压下的闪点 T_c 主要由观察闪点和标准大气压决定，用式 (1) 将观察闪点修正到标准大气压 (101.3kPa)， T_c ，°C。

$$T_c = T_0 + \Delta T + 0.25 \times (101.3 - p) \dots (E)$$

式中：

T_0 —观察闪点， $^{\circ}\text{C}$ ；

ΔT —温度计的修正值， $^{\circ}\text{C}$ ；

p —环境大气压， kPa 。

注：本公式精确地修正仅限在大气压为 $98.0 \text{ kPa} \sim 104.7 \text{ kPa}$ 之间。

E. 2.3 步骤 2： 不确定度来源的确定和分析

本步骤的目的是确定各主要不确定度分量来源。了解其对被测量及其不确定度的影响。本步骤是分析测定的不确定度评估中最困难的，因为一方面有些不确定度来源可能被忽略，另一方面有些不确定度来源可能会被重复计算。绘制因果图是防止这类问题发生的一个可行的方法。绘制因果图的第一步就是先画出被测量计算公式中的 2 个参数。（图 E. 4）

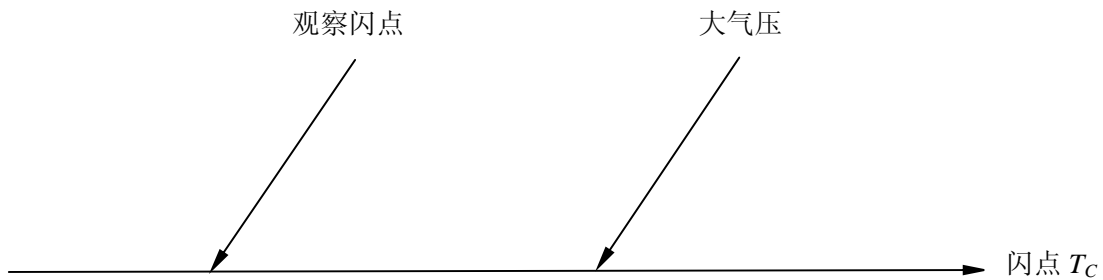


图 E. 4 建立因果图的第一步

然后分析测定方法的每一步骤，再沿主要影响因素将其他进一步的影响量添加在图中。对每一个分支干均进行同样的分析，直到影响因素变得微不足道为止，将所有不可忽略的影响因素均标注在每一个支干上。

a) 考虑到分析过程（2.2）的每一步，进一步将影响因素添加到该图上，直到所有重要贡献因素均予充分考虑。

在测量过程中，温度计悬挂位置的随机变化；升温速率的随机变化均对测定结果有影响，因此在因果图中加了两个分支。见图 E. 5

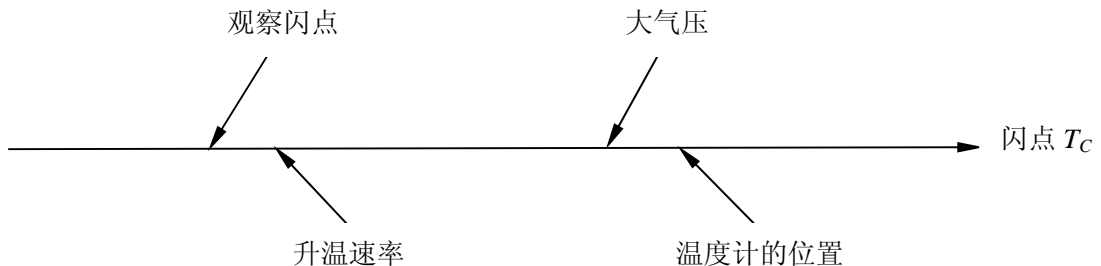


图 E. 5 增加影响因素后的因果图

b) 环境大气压 p

试验中测量环境大气压的压力表量程为 80.0kPa~106.0kPa，最小分度为 0.1kPa。观察闪点 T_0 是在环境大气压的条件下得到的实验结果，标准中规定应将观察闪点 T_0 修正到标准大气压下， T_c ， $^{\circ}\text{C}$ 。因此在修正过程中环境大气压会带来标准不确定度。每一次读取压力表的数据时，都会有随机变化和压力表校准带来的不确定度。压力表本身有两个可能的不确定度来源，灵敏度和读数。因为压力表的压力读数范围很小，因此灵敏度带来的不确定度可忽略不计。所有不确定度来源均标注在因果图上（见图 E.6）。

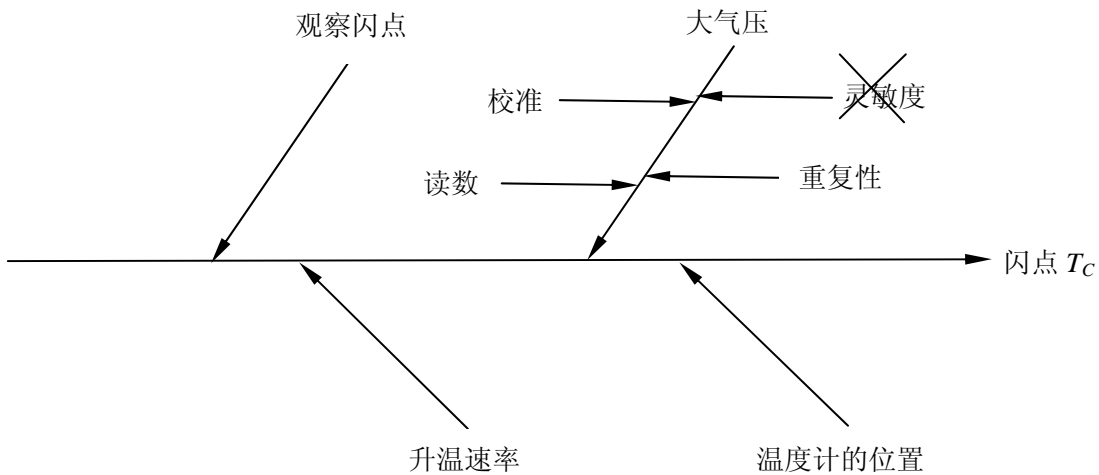


图 E.6 增加环境大气压不确定度的因果图

c) 观察闪点 T_0

试验中所用温度计的规格为 $-6^{\circ}\text{C} \sim +400^{\circ}\text{C}$ ，最小分度为 2.0°C 。观察闪点 T_0 是试验过程中得到的试验结果，它是从温度计读数得到的，根据读数的规则，在最小分度间有 1mm 的间距时，数据可估读到最小分度值的 $1/5 \sim 1/3$ ，因此试验中规定读数估读到最小刻度的 $1/3$ 。每一次读取温度时都会有随机变化和温度计校准带来的不确定度。所有温度计带来的不确定来源均标注在因果图上（见图 E.7）。

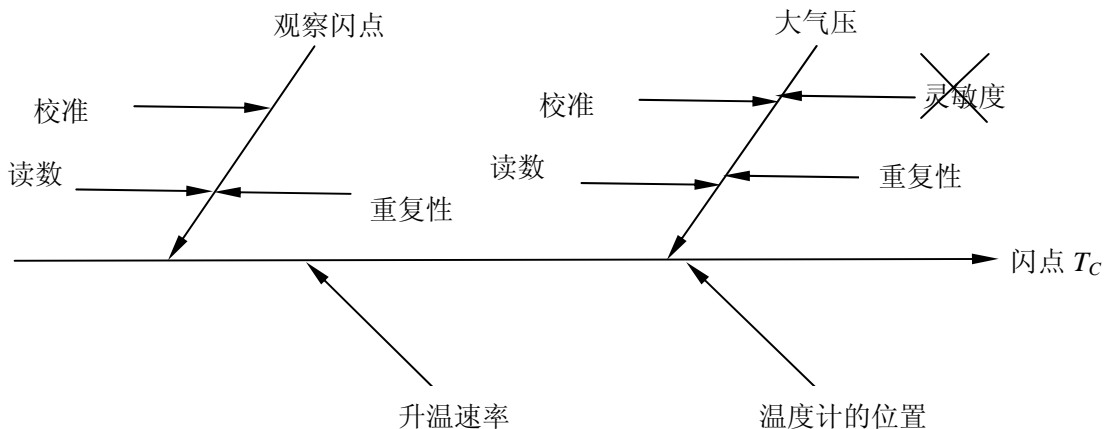


图 E.7 增加观察闪点不确定度的因果图

E.2.4 步骤 3: 不确定度分量的定量

步骤 2 确定的各不确定来源在步骤 3 中进行量化,并转化为标准不确定度。通常,各类实验都至少包含了环境大气压和观察温度的重复性。因此将各重复性分量合并为总试验的一个分量,并且利用方法确认的数值将其量化是合理的,由此导致对因果图的修订,见图 E. 8。

a) 方法重复性带来的不确定度 $u_{(rep)}$

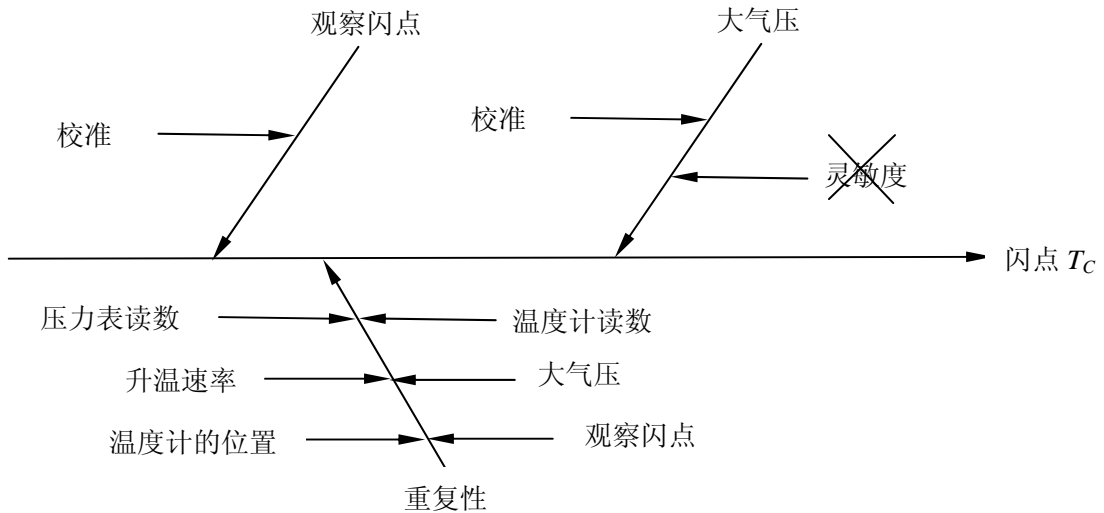


图 E. 8 闪点测定的因果关系图

在重复性条件下,对同一样品从取样开始重复测定 10 次,测量结果见表 E. 2。利用贝塞尔公式计算,将测量结果带入公式,即可算出测定结果重复性带来的不确定度 $u_{(rep)}$ 。

表 E. 2 样品闪点测定的数据及平均值、标准不确定度

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	$u_{(rep)}$
观察闪点 (°C)	241.3	244.7	242.7	243.3	243.7	244.7	245.3	244.7	244.7	243.3	243.8	
大气压 (kPa)	100.5	100.4	100.4	100.5	100.6	100.6	100.5	100.5	100.4	100.5	100.5	
闪点 (°C)	242	245	243	244	244	245	246	245	245	244	244	0.37

该分量的评估属于不确定度的 A 类评估。根据上表数据可求出 10 次实验结果的平均值为 244°C,用贝塞尔公式求得单次测量结果的实验标准差为:

$$s_{(T_c)} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (T_{ci} - \bar{T}_c)^2} = 1.1595 \text{ } ^\circ\text{C}$$

本例报告的闪点为 10 次测量平均值,因此计算观测列平均值标准偏差为:

$$s(\bar{T}_c) = \frac{s(T_c)}{\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (T_{ci} - \bar{T}_c)^2}}{\sqrt{n}} = 0.37 \text{ } ^\circ\text{C}$$

实验重复性测量引入的标准不确定度为 A 类不确定度，表示如下：

$$u_{(rep)} = s(\bar{T}_c) = 0.37 \text{ } ^\circ\text{C}$$

b) 观察温度 T_0 带来的不确定度 $u_{(T_0)}$

1) 观察温度 T_0 的重复性：如前所述，该重复性已通过试验合成重复性考虑了。

2) 校准：温度计校准证书给出温度的最大允差为 1.0°C ，属于均匀分布，观察温度 T_0 校准不确定度 $u_{(T_{01})}$ 。

$$u_{(T_{01})} = \frac{1.0}{\sqrt{3}} = 0.58^\circ\text{C}$$

3) 温度计读数引入的不确定度分量 $u_{(T_{02})}$

在读取温度计显示值时，根据经验一般估读到最小分度的 $1/3$ 。由读数引入偏差可通过评估重复测量进行评估，在此不再单独评估。

4) 测量中温度计引入的合成标准不确定度 $u_{(T_0)}$

合成上述不确定度分量：

$$u_{(T_0)} = \sqrt{u_{(T_{01})}^2} = \sqrt{0.58^2} = 0.58 \text{ } ^\circ\text{C}$$

c) 环境大气压带来的不确定度分量 $u_{(p)}$

1) 环境大气压的重复性：如前所述，该重复性已通过试验合成重复性考虑了。

2) 校准：压力表校准证书给出压力的扩展不确定度为 0.021kPa ，自由度为 100 ，在 95% 的置信区间， $k=1.984$ ，计算出环境大气压的校准不确定度 $u_{(p1)}$ 。

$$u_{(p1)} = \frac{0.021}{1.984} = 0.011 \text{ kPa}$$

3) 压力表读数引入的不确定度分量 $u_{(p2)}$

在读取压力表指示值时，一般估读到最小分度的 $1/2$ 。由读数引入偏差可通过评估重复测量进行评估，在此不再单独评估。

4) 测量中环境大气压引入的合成标准不确定度 $u_{(p)}$

合成上述不确定度分量：

$$u_{(p)} = \sqrt{u_{(p1)}^2} = \sqrt{0.011^2} = 0.011 \text{ kPa}$$

E. 2.5 步骤 4: 合成标准不确定度的计算

由式 (1) 将观察闪点修正到标准大气压 (101.3kPa), T_c °C。

$$T_c = T_0 + \Delta T + 0.25 \times (101.3 - p) \dots (1)$$

根据式 (1) 求出 T_0 和 p 的偏导数即为 T_0 和 p 不确定度的灵敏度系数。

$$\frac{\partial T_c}{\partial T_0} = 1 \quad \frac{\partial T_c}{\partial p} = -0.25$$

合成标准不确定度为 $u_{c(T_c)}$:

$$\begin{aligned} u_{c(T_c)} &= \sqrt{u_{(rep)}^2 + \left(\frac{\partial T_c}{\partial p} \times u_{(p)} \right)^2 + \left(\frac{\partial T_c}{\partial T_0} \times u_{|T_0|} \right)^2} \\ &= \sqrt{0.37^2 + (-0.25 \times 0.011)^2 + (1 \times 0.58)^2} \\ &= 0.69 \text{ °C} \end{aligned}$$

将各分量的标准不确定度列于表 E. 3 中, 通过表 E. 3 绘制各分量标准不确定度的直方图 (见图 E. 9), 将各分量标准不确定度更直观的表现出来。

表 E. 3 各分量标准不确定度

项 目	标准不确定度
A 类评估-重复性 $[u_{(rep)}]$	0.37
温度计示值引入的不确定度 $[u_{(T_0)}]$	0.58°C
压力表示值引入的不确定度 $[u_{(p)}]$	0.011 kPa
合成标准不确定度 $[u_{c(T_c)}]$	0.69°C
扩展不确定度 (U)	2°C

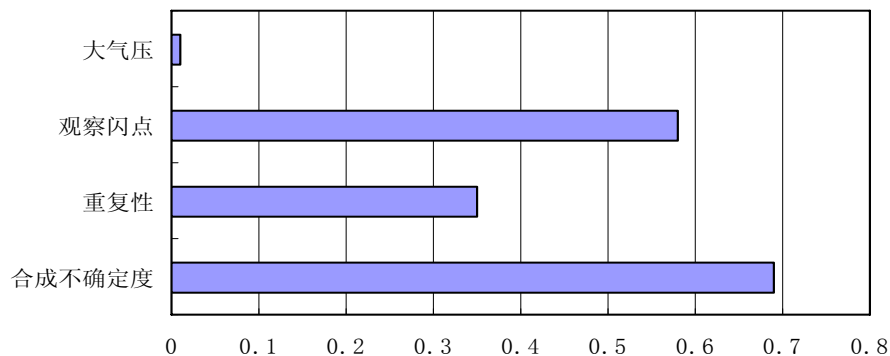


图 E.9 标准大气压下闪点的不确定度分量

观察温度的不确定度分量是最大的，重复性的不确定度分量次之，大气压的不确定度分量最小，可以忽略不计。

E.2.6 步骤 5: 扩展不确定度的计算

将合成不确定度乘以包含因子 $k = 2$ 即位扩展不确定度为：

$$U = k \times u_{c(T_c)} = 2 \times 0.69 = 1.38 \approx 2^\circ\text{C}$$

E.2.7 报告结果

闪点 T_c : $(244 \pm 2)^\circ\text{C}$

报告的不确定度是扩展不确定度，包含因子为 2，置信概率 95%。

附录 F

航空燃料冰点测量不确定度的评估实例

F.1 概要

F.1.1 目的

依据 GB/T 2430-2008 《航空燃料冰点测定法》，以航空燃料样品进行冰点测定为例，评估冰点测定结果的不确定度。

F.1.2 测量步骤

取25毫升试样倒入洁净干燥的双壁玻璃试管中，装好搅拌器、温度计和防潮管，将双壁试管放入有冷却介质的保温瓶中，不断搅拌试样使其温度下降，直至试样中开始呈现为肉眼能看见的晶体，然后从冷却剂中取出双壁玻璃试管，使试样慢慢地升温，并连续不断地搅拌试样，直至烃类结晶完全消失时的温度即为冰点。具体的测定步骤见流程图F.1。

F.1.3 被测量

$$T = T_0 + \Delta T$$

式中：

T —冰点温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

T_0 —温度计示值， $^{\circ}\text{C}$ ；

ΔT — T_0 的修正值， $^{\circ}\text{C}$ 。

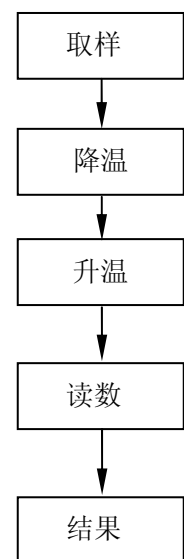


图 F.1 冰点测定流程

F.1.4 不确定度来源识别

图 F.2 的因果关系图标明了不确定度的有关来源。

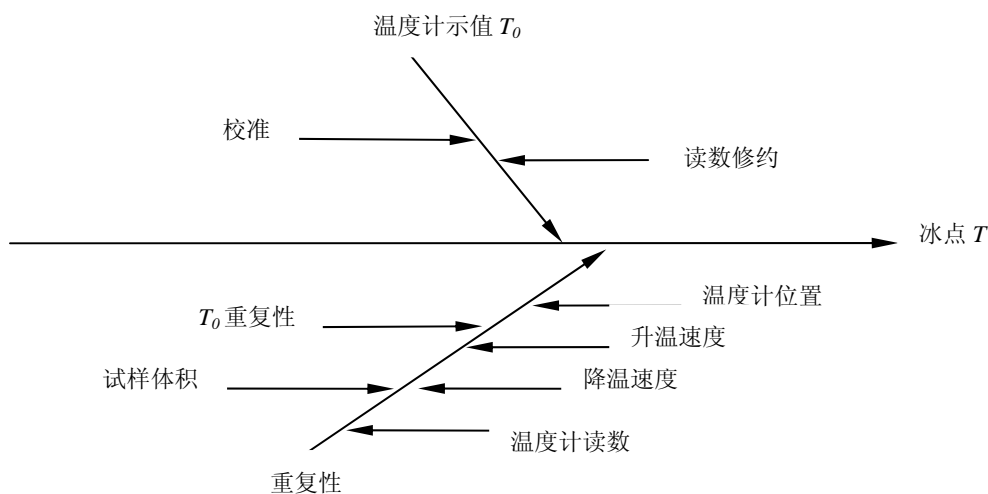


图 F.2 冰点测量的因果图

F.1.5 不确定度分量的量化

表 F.1 列出了各不确定度分量

表 F.1 冰点测量的不确定度

项 目	标准不确定度	合成标准不确定度
温度计示值不确定度 (u_{T_0})	0.15℃	0.15℃
重复性不确定度 (u_{rep})	0.12℃	0.12℃
合成标准不确定度 ($u_{c(T)}$)	0.2℃	
扩展不确定度(U)	0.4℃	

图 F.3 为由表 F.1 得到的各不确定度分量直方图。

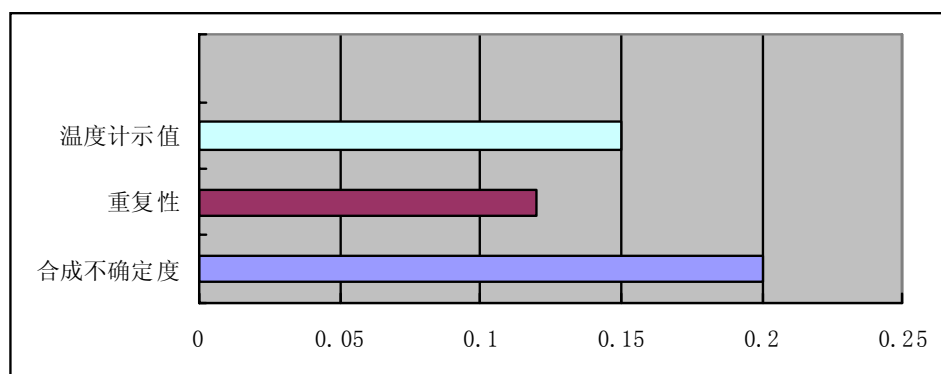


图 F.3 不确定度分量直方图

F.2 详细讨论

F.2.1 介绍

本例探讨测量航空燃料冰点的试验方法。测量方法是：将试样装在洁净干燥的双壁玻璃试管中，装好搅拌器、温度计及防潮管，将双壁玻璃试管放入有冷却介质的保温瓶中，不断搅拌试样使其温度下降，直至试样中开始呈现为肉眼能看见的晶体，然后从冷却剂中取出双壁试管，使试样慢慢地升温，并连续不断地搅拌试样，直至烃类结晶完全消失时温度即为冰点。报告结果（℃）可溯源至 SI 国际单位制。

F.2.2 步骤 1：技术规定

a) 步骤

航空燃料冰点的测量包括以下步骤：

- 1) 量取 25mL±1mL 试样倒入清洁、干燥的双壁玻璃试管中。用带有搅拌器、温度计和防潮管的软木塞紧紧塞住双壁试管，调节温度计位置，使感温泡不要触壁，并于双壁玻璃试管的中心，温度计感温泡距双壁玻璃试管底部 10mm~15mm。
- 2) 夹紧双壁玻璃试管，使其尽可能深的浸入盛有冷却介质的真空保温瓶内。试样液面应在冷却剂液面下 15mm~20mm 处。在整个试验期间使致冷装置中冷却剂液面高于试

样液面。

3) 除观察时，整个试验期间要连续不断地搅拌试样，以 1 (次/s) ~1.5 (次/s) 的速度上下移动搅拌器，并注意搅拌器的铜圈向下时不要触及双壁玻璃试管底部，向上时要保持在试样液面之下。在进行某些步骤操作时允许瞬间停止搅拌，不断观察试样，以便发现烃类结晶。由于有水存在的缘故，当温度降至接近-10℃时，会出现云状物，继续降温时云状物不增加，可以不必考虑此类云状物。当试样中开始出现为肉眼所能看见的晶体时，记录烃类结晶出现的温度。从冷却剂中取出双壁玻璃试管，允许试样在室温下继续升温，同时仍以 1 (次/s) ~1.5 (次/s) 的速度进行搅拌，继续观察试样，直到烃类结晶消失，记录烃类晶体完全消失时的温度。

b) 计算

$$T = T_0 + \Delta T$$

式中：

T —冰点温度，℃；

T_0 —温度计示值，℃；

ΔT — T_0 的修正值，℃。

F. 2. 3 步骤 2：不确定度来源的确定和分析

本步骤的目的是确定各主要不确定度来源。了解其对被测量及其不确定度的影响。是不确定度评估中最困难的，因为一方面有些不确定度来源可能被忽略，另一方面有些不确定度来源可能会被重复计算。绘制因果图是防止这类问题发生的一个可行方法。

a) 绘制因果图的第一步就是先画出被测量计算公式中的参数。(见图 F. 4)

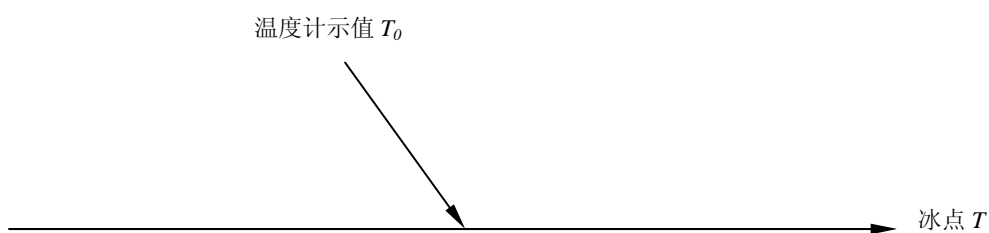


图 F. 4 建立因果图的第一步

然后分析测定方法的每一步骤，再沿主要影响因素将其他进一步的影响量添加在图中。对每一个分支干均进行同样的分析，直到影响因素变得微不足道为止，将所有不可忽略的影响因素均标注在每一个支干上。

b) 考虑到分析过程 (2.2) 中的每一步，进一步将影响因素添加到该图上，直到所有重要贡献因素均予充分考虑。

测定过程中，试管中取样体积的随机变化；温度计固定位置的随机变化；降温速率的随机变化和升温速率的随机变化均对测定结果有影响，因此在因果图中加上了四

个分支。（见图 F.5）

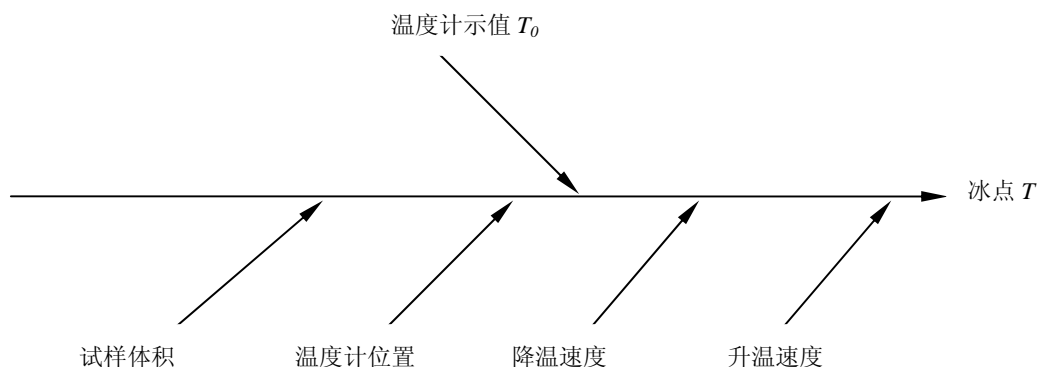


图 F.5 增加影响因素后的因果图

c) 温度计示值 T_0

测量试验中所用的温度计的规格为 $-80^{\circ}\text{C}\sim+20^{\circ}\text{C}$ ，最小分度为 0.5°C 。温度计示值 T_0 是试验过程中得到的试验结果，它是从温度计上读数得到的。因此温度计引入的不确定度包括：温度计校准带来的不确定度、温度计读数修约带来的不确定度和读取温度时一些随机变化带来的不确定度。所有温度计带来的不确定度来源均标注在因果图上（见图 F.6）。

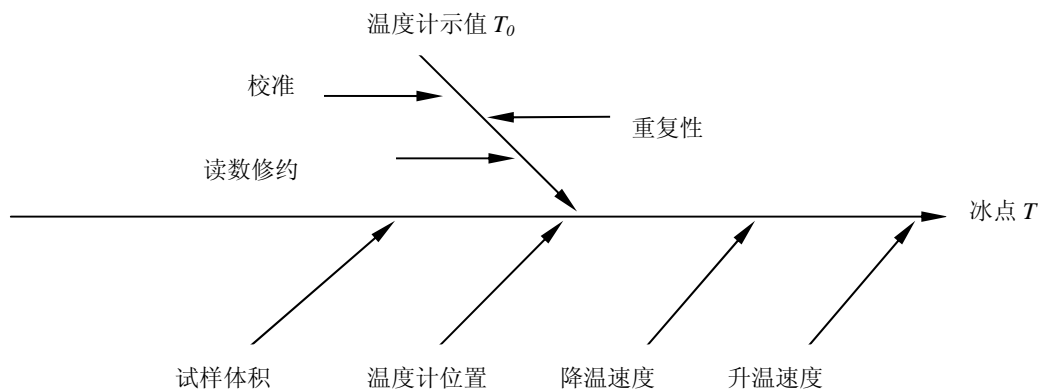


图 F.6 增加温度计示值不确定度的因果图

d) 通常，试样体积、温度计位置、观察温度计示值、降温速度和升温速度均会影响试验结果，这些因素可通过重复性试验进行统计评定。因此将各重复性分量合并为总试验的一个分量，并将其量化是合理的，由此导致对因果图的修订。（见图 F.7）。

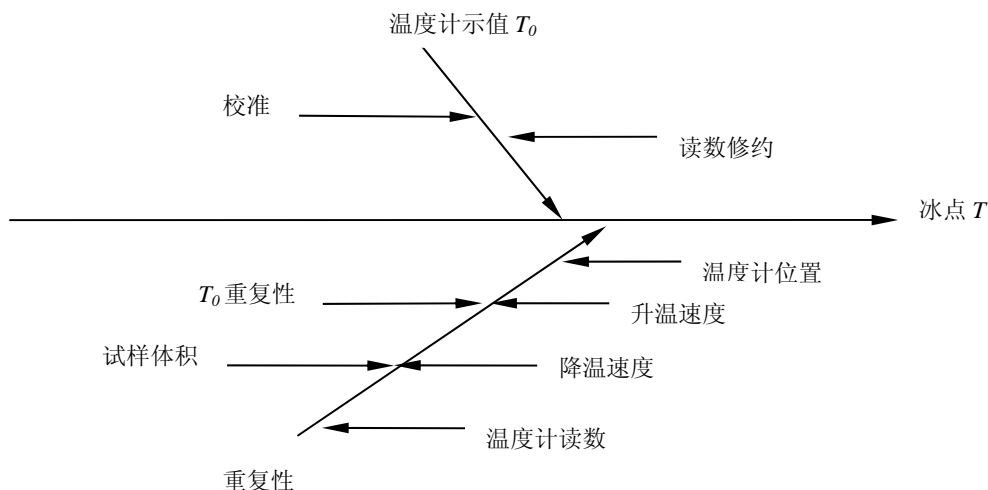


图 F.7 因果图（将重复性合并）

F.2.4 步骤 3：不确定度分量的定量

步骤 2 确定的各不确定度来源在步骤 3 中进行量化，并转化为标准不确定度。

a) 重复性测定产生的 A 类标准不确定度分量 u_{rep}

从取样开始，重复测定某航空燃料冰点，测得数值见表 F.2（这些测量值都已经过温度计修正）：

表 F.2 某航空燃料样品 10 次平行测试结果

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	\bar{x}
冰点 °C	-60.0	-59.5	-60.0	-59.5	-59.5	-59.5	-60.0	-60.0	-60.0	-60.5	-60.0

采用贝塞尔公式计算：

$$\begin{aligned}
 S &= \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2} \\
 &= \sqrt{\frac{1}{10-1} \sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x}_i)^2} \\
 &= 0.37^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

取重复测定 10 次测量值的算术平均值，作为试样的冰点。所以

$$u_{rep} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.37}{\sqrt{10}} = 0.12^\circ\text{C}$$

b) 温度计示值 T_0 带来的不确定度 u_{T_0}

1) 观察温度 T_0 的重复性及温度计读数引入的不确定度：如前所述，该重复性已合并为

总的试验的重复性，这里不再考虑。

2) 校准：温度计校准证书给出修正值有效数字是小数点后保留 2 位，由此可知温度计修正值的修约误差区间为 0.01°C ，区间半宽为 0.05°C ，按均匀分布计算，温度计校

准带来的不确定度 u_{T_1} 为：
$$u_{T_1} = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.003^{\circ}\text{C}$$

3) 温度计读数修约带来的标准不确定度：因方法要求冰点读数结果准确到 0.5°C ，由此可知读数修约误差区间为 0.5°C ，区间半宽为 0.25°C ，按均匀分布计算，温度计读

数修约所带来的标准不确定度 u_{T_2} 为：
$$u_{T_2} = \frac{0.25}{\sqrt{3}} = 0.145^{\circ}\text{C}$$

综合以上三点，温度计示值带来的标准不确定度 u_{T_0} 为：

$$u_{T_0} = \sqrt{u_{T_1}^2 + u_{T_2}^2} = \sqrt{0.003^2 + 0.145^2} = 0.15^{\circ}\text{C}$$

F.2.5 步骤 4：合成标准不确定度的计算

合成标准不确定度为：

$$\begin{aligned} u_{c(T)} &= \sqrt{u_{rep}^2 + u_{T_0}^2} \\ &= \sqrt{0.12^2 + 0.15^2} \\ &= 0.19 \approx 0.2 \quad ^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

表 F.3 列出了各不确定度分量

表 F.3 冰点测量的不确定度

项 目	标准不确定度	合成标准不确定度
温度计示值不确定度 (u_{T_0})	0.15 $^{\circ}\text{C}$	0.15 $^{\circ}\text{C}$
重复性不确定度 (u_{rep})	0.12 $^{\circ}\text{C}$	0.12 $^{\circ}\text{C}$
合成标准不确定度 ($u_{c(T)}$)	0.2 $^{\circ}\text{C}$	
扩展不确定度 (U)	0.4 $^{\circ}\text{C}$	

图 F.8 为由表 F.3 得到的各不确定度分量直方图

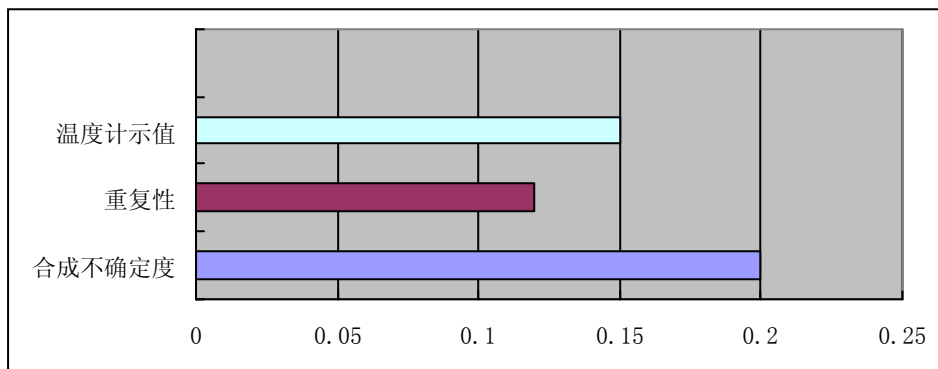


图 F.8 冰点测量的不确定度

F.2.6 步骤 5: 扩展不确定度的计算

将合成不确定度乘以包含因子 $k = 2$ 即为扩展不确定度为:

$$U = k \times u_{c(T)} = 2 \times 0.2 = 0.4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

F.2.7 报告结果

冰点测定结果为: $-60.0 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 0.4 \text{ } ^\circ\text{C}$

(包含因子 $K = 2$, 置信概率 95%)

附录 G

石油产品凝点测量不确定度的评估实例

G.1 概要

G.1.1 目的

依据 GB/T510-1983 (1991)《石油产品凝点测定法》，以柴油样品进行凝点测定为例，评估测定结果的不确定度。

G.1.2 测量步骤

将试样装入凝点试管至刻线处，安装好温度计，垂直放入水浴中，直至试样达到规定温度时取出，在室温下冷却至规定温度后，放入比预期凝点低（7~8）℃的冷浴中冷却，到达预期凝点时，将仪器倾斜 45 度保持 1 分钟，若某一温度使试样的液面停留不动而提高 2℃又能使液面移动时，就取液面不动的温度作为试样的凝点。具体测定步骤见流程图 G.1。

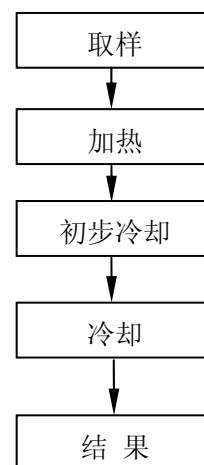


图 G.1 凝点测定流程

G.1.3 被测量

$$T = T_0 + \Delta T$$

式中：

T —凝点温度，℃；

T_0 —温度计示值，℃；

ΔT — T_0 的修正值，℃。

G.1.4 不确定度来源识别

图 G.2 的因果关系图标明了不确定度的有关来源。

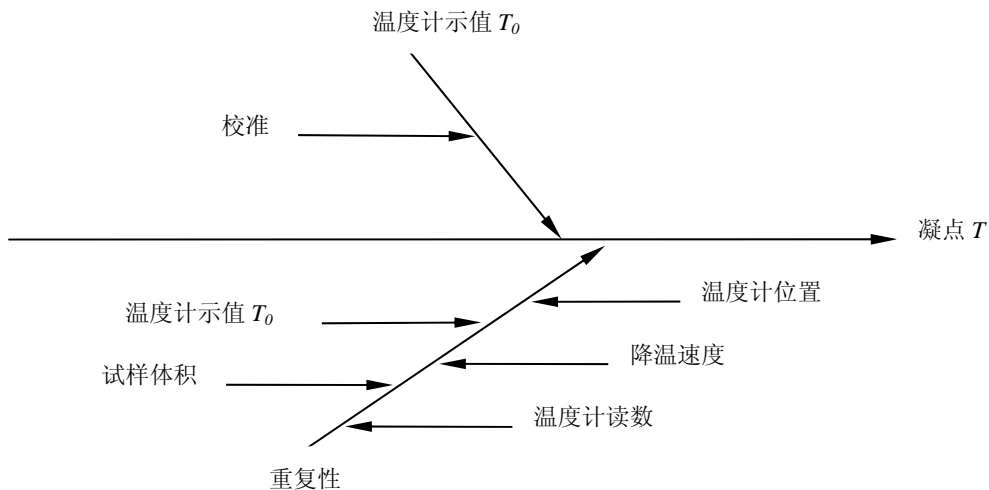


图 G.2 凝点不确定度来源因果图

G.1.5 不确定度分量的量化

表 G.1 列出了各不确定度分量，图 G.3 以直方图显示各参数的影响大小。

表 G.1 凝点测定的不确定度

项目	不确定度
重复测定产生的标准不确定度 u_{rep}	0.31℃
温度计示值引入的标准不确定度 u_{T_0}	0.10℃
合成标准不确定度 $u_{c(T)}$	0.4℃
扩展不确定度 U	0.8℃

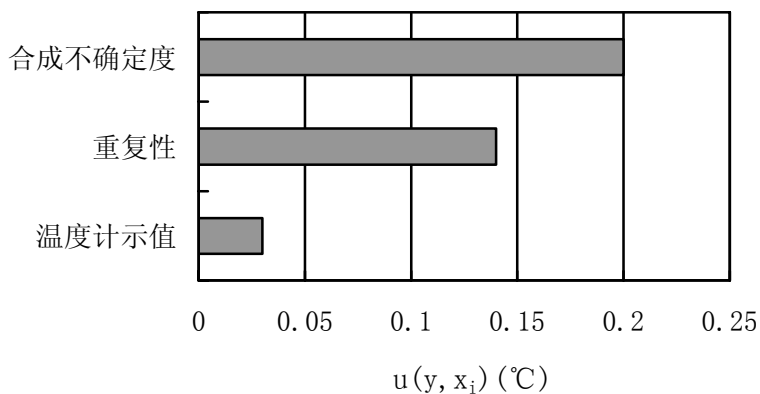


图 G.3 凝点测定的不确定度分量

G.2 详细讨论

G.2.1 介绍

石油产品凝点的测定方法是將试样裝在規定的試管中，并冷却到预期的温度时，將試管傾斜 45 度經過 1 分钟，观察液面是否移动。报告结果（℃）可溯源至 SI 国际单位制。

G.2.2 步骤 1：技术规定

a) 步骤

石油产品凝点的测定包括以下步骤：

- 1) 在干燥、清洁的试管中注入试样，使液面注满至环形标线处。用软木塞将温度计固定在试管中央，使水银球距管底 8 毫米~10 毫米。
- 2) 装有试样和温度计的试管，垂直地浸在 $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的水浴中，直至试样的温度达到 $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 为止。
- 3) 从水浴中取出装有试样和温度计的试管，擦干外壁，用软木塞将试管牢固地装在套管中，垂直地固定在支架的夹子上，并放在室温中静置，直至试管中的试样冷却到 $35^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 为止。然后将这套仪器浸在装好冷却剂的容器中。冷却剂的温度要比试样的预期凝点低 $7^{\circ}\text{C} \sim 8^{\circ}\text{C}$ 。当试样温度冷却到预期的凝点时，将浸在冷却剂中的仪器倾斜成为 45 度，并将这样的倾斜状态保持 1 分钟。此后，从冷却剂中小心取出仪器，迅速地用工业乙醇擦拭套管外壁，垂直放置仪器并透过套管观察试管里面的液面是否有过移动的迹象。
- 4) 当液面位置有移动时，从套管中取出试管，并将试管重新预热至试样达 $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ，然后用比上次试验温度低 4°C 或其他更低的温度重新进行测定，直至某试验温度能使液面位置停止移动为止。
- 5) 当液面的位置没有移动时，从套管中取出试管，并将试管重新预热至试样达 $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ，然后用比上次试验温度高 4°C 或其他更高的温度重新进行测定，直至某试验温度能使液面位置有了移动为止。
- 6) 找出凝点的温度范围（液面位置从移动到不移动或从不移动到移动的温度范围）之后，就采用比移动的温度低 2°C ，或采用比不移动的温度高 2°C ，重新进行试验。如此重复试验，直至确定某试验温度能使试样的液面停留不动而提高 2°C 又能使液面移动时，就取使液面不动的温度，作为试样的凝点。

b) 计算

$$T = T_0 + \Delta T$$

式中:

T —凝点温度, °C;

T_0 —温度计示值, °C;

ΔT — T_0 的修正值, °C。

G. 2.3 步骤 2: 不确定度来源的确定和分析

本步骤的目的是确定各主要不确定度来源。了解其对被测量及其不确定度的影响, 是不确定度评估中最困难的。因为一方面有些不确定度来源可能被忽略, 另一方面有些不确定度来源可能会被重复计算。绘制因果图是防止这类问题发生的一个可行的方法。

A) 绘制因果图的第一步就是先画出被测量计算公式中的参数。(见图 G. 4)

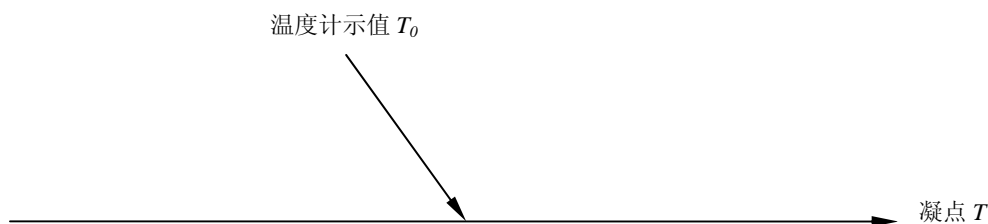


图 G. 4 建立因果图的第一步

b) 分析测定方法的每一步骤, 再沿主要影响因素将其他进一步的影响量添加在图中。对每一个分支干均进行同样的分析, 直到影响因素变得微不足道为止, 将所有不可忽略的影响因素均标注在每一个支干上。

考虑到分析过程 (2.2) 的每一步, 进一步将影响因素添加到该图上, 直到所有重要贡献因素均予充分考虑。

测定过程中, 试管中取样体积的随机变化; 温度计固定位置的随机变化; 降温速率的随机变化均对测定结果有影响, 因此在因果图中加上了三个分支。(见图 G. 5)

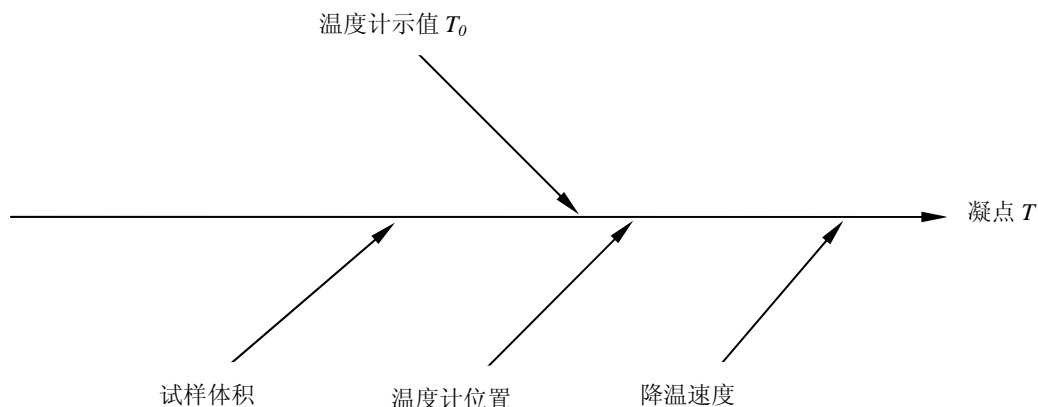


图 G.5 增加影响因素后的因果图

c) 温度计示值 T_0

测量试验中所用的温度计的规格为 $-30^{\circ}\text{C}\sim+60^{\circ}\text{C}$ ，最小分度为 1°C 。温度计示值 T_0 是试验过程中得到的试验结果，它是从温度计上读数得到的。因此温度计引入的不确定度包括：温度计校准带来的不确定度、温度计的刻度读数带来的不确定度和读取温度时一些随机变化带来的不确定度。所有温度计引入的不确定度来源均标注在因果图上（见图 G.6）。

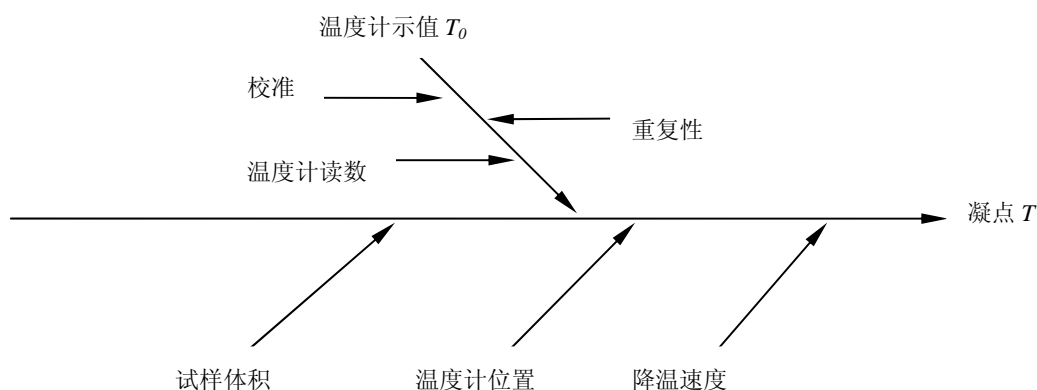


图 G.6 增加温度计示值不确定度的因果图

d) 通常，试样体积、温度计位置、降温速度和温度计读数及重复性均会影响试验结果，这些因素可通过重复性试验进行统计评估。因此将各重复性分量合并为总试验的一个分量，并将其量化是合理的，由此导致对因果图的修订。（见图 G.7）。

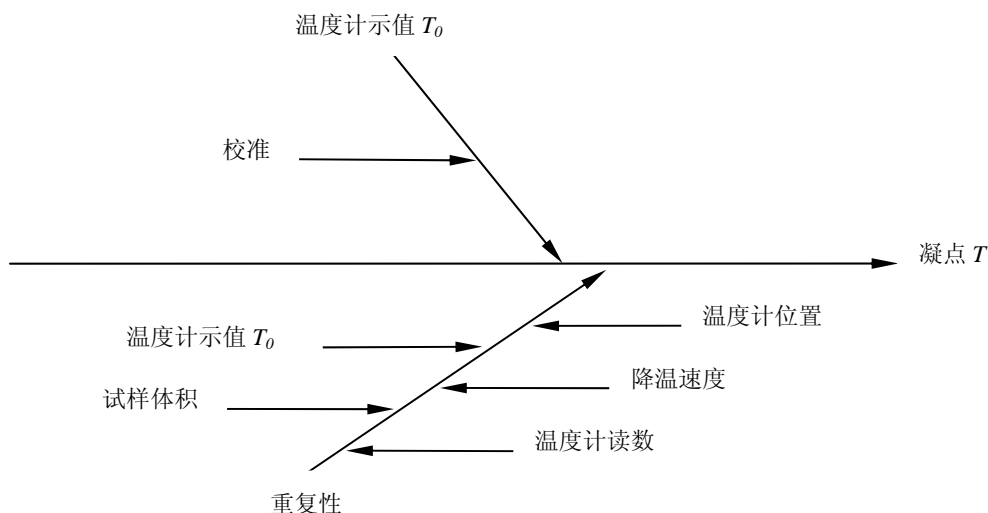


图 G.7 因果图（将重复性合并）

G.2.4 步骤 3：不确定度分量的定量

步骤 2 确定的各不确定度来源在步骤 3 中进行量化，并转化为标准不确定度。

a) 重复性测定产生的 A 类标准不确定度分量 u_{rep}

从取样开始，重复测定某柴油凝点，测得数值见表 G.2（这些结果都已经过温度计修正）：

表 G.2 某柴油样品 10 次平行测试结果

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值 \bar{x}
凝点 $^{\circ}\text{C}$	-11.5	-12.0	-11.0	-11.5	-11.5	-12.0	-11.0	-11.0	-11.0	-12.0	-11.4

采用贝塞尔公式计算单次测量结果的标准偏差：

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}$$

$$= 0.44^{\circ}\text{C}$$

平均值的标准偏差为：

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.44}{\sqrt{10}} = 0.14^{\circ}\text{C}$$

重复性测定产生的 A 类标准不确定度为：

$$u_{rep} = S_{\bar{x}} = 0.14^{\circ}\text{C}$$

b) 温度计示值 T_0 带来的不确定度 u_{T_0}

1) 观察温度 T_0 的重复性及温度计读数引入的不确定度：如前所述，该重复性已合并为

总试验的重复性，这里不再考虑。

2) 校准：测定所用温度计 -10°C 修正值为 -0.5°C ，由此可知温度计修正值的修约误差区间为 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ ，按均匀分布计算，温度计示值 T_0 校准引入的不确定度 u_{T_0} ：

$$u_{T_0} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.03^{\circ}\text{C}$$

G. 2. 5 步骤 4：合成标准不确定度的计算

合成标准不确定度为：

$$\begin{aligned} u_{c(T)} &= \sqrt{u_{rep}^2 + u_{T_0}^2} \\ &= \sqrt{0.14^2 + 0.03^2} \\ &= 0.14 \approx 0.2 \quad ^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

表 G. 3 凝点测定的不确定度

项目	不确定度
重复测定产生的标准不确定度 u_{rep}	0.14 $^{\circ}\text{C}$
温度计示值引入的标准不确定度 u_{T_0}	0.03 $^{\circ}\text{C}$
合成标准不确定度 $u_{c(T)}$	0.2 $^{\circ}\text{C}$

各参数的影响大小可以直观地用直方图表示，见图 G. 8：

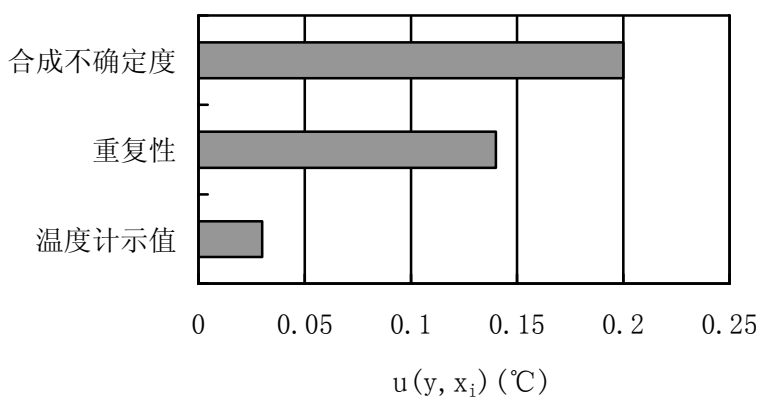


图 G. 8 凝点测定的不确定度分量

G.2.6 步骤 5: 扩展不确定度的计算

将合成不确定度乘以包含因子 $k = 2$ 即为扩展不确定度:

$$U = k \times u_{c(T)} = 2 \times 0.2 = 0.4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

G.2.7 报告结果

凝点测定结果 T 为: $-11.4^\circ\text{C} \pm 0.4^\circ\text{C}$

(包含因子 $K = 2$, 置信概率 95%)