



CNAS-GL016

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

## 前言

本文件根据 JJF 1059.1-2012，对 CNAS-GL28: 2010《石油石化领域理化检测测量不确定度评估指南及实例》进行了修订。本文件编号为 CNAS-GL016，旨在为石油石化理化检测实验室进行不确定度评定提供指导，并不增加对 CNAS-CL01《实验室能力认可准则》的要求。

本文件代替：CNAS-GL28:2010。

相对于 CNAS-GL28:2010，本文件主要修订内容如下：

——本版本为全面修订，术语和定义内容简化，直接参考 JJF 1001 和 JJF 1059.1-2012 中术语和定义；增加了石油石化领域测量不确定度评定的 2 种常用方法介绍，即 GUM 法和 top-down 法；改进了测量不确定度 GUM 法评估的基本流程。

——增加了附录 A 易混淆名词和术语，便于实验室更好地理解不确定度相关定义。

——修改 CNAS-GL28:2010 中附录 A，详见附录 B。

——增加了附录 C 常用小容量玻璃仪器的允差，便于实验室评估相关分量时参考使用。

——修改 CNAS-GL28:2010 中实例附录 E 即：闪点不确定度的评定，详见附录 D2。

——删除 CNAS-GL28:2010 中的 5 个实例：附录 B、附录 C、附录 D、附录 F、附录 G。

——增加了典型物理项目测量不确定度的评估实例，包括燃料油运动粘度、柱状岩心液测渗透率，详见附录 D1、附录 D3。

——增加了典型化学项目测量不确定度的评估实例，包括柴油酸度、柴油中硫含量、汽油中锰含量、驱油用聚丙烯酰胺水解度，详见附录 D4、附录 D5、附录 D6 和附录 D7。其中附录 D6 采用了 top-down 方法评估不确定度。

## 目 录

前言 .....	1
1 目的和适用范围 .....	3
2 规范性引用文件 .....	3
3 术语和定义 .....	3
4 测量不确定度评定的 GUM 法 .....	3
5 自上而下 (top-down) 的测量不确定度评定方法 .....	12
6 不确定度的报告与表示 .....	12
附录 A 易混淆名词和术语 .....	15
附录 B 石油石化理化检测中主要测量不确定度分量的评估实例 .....	18
附录 C 常用小容量玻璃仪器的允差 .....	29
附录 D 实例 .....	31
附录 D1 燃料油运动粘度测量不确定度的评估 .....	31
附录 D2 发动机油闪点测量不确定度的评估 .....	35
附录 D3 柱状岩心液测渗透率测量不确定度的评估 .....	39
附录 D4 车用柴油酸度测量不确定度的评估 .....	43
附录 D5 紫外荧光法测定柴油中硫含量的测量不确定度评估 .....	49
附录 D6 用 Top-down 方法评估汽油中锰含量的测量不确定度 .....	56
附录 D7 驱油用聚丙烯酰胺水解度测量不确定度的评估 .....	60

# 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

本文件是为石油石化领域理化检测实验室提供测量不确定度的评估指南和实例。本指南描述了石油石化领域理化检测中测量结果不确定度评估的术语和定义、测量不确定度评定的 GUM 法、自上而下（top-down）的测量不确定度评定方法、不确定度的报告与表示。本指南适用于石油石化领域理化检测实验室检测中测量结果不确定度的评估。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过引用而成为本文件的条款。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。

GB/T 27411 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示

JJF 1001 通用计量术语及定义

JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

ISO/IEC GUIDE 98-3:2008 测量的不确定性第 3 部分：测量不确定性的表达指南

## 3 术语和定义

JJF 1001 和 JJF 1059.1-2012 界定的术语和定义适用于本文件。部分常用的易混淆名词和术语见附录 A。

## 4 测量不确定度评定的 GUM 法

### 4.1 测量不确定度 GUM 法的介绍

JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》是根据十多年来我国实施 JJF 1059-1999 的经验及最新国际标准 ISO/IEC GUIDE 98-3:2008《Uncertainty of

measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement》

（简称 GUM）制定，这种方法可称之为 Bottom-up 方法，即从下而上或自底向上的方法。

## 4.2 测量不确定度 GUM 法评估的基本流程

### 4.2.1 评估测量不确定度的基本流程

用 GUM 法评估测量不确定度的一般流程如下：

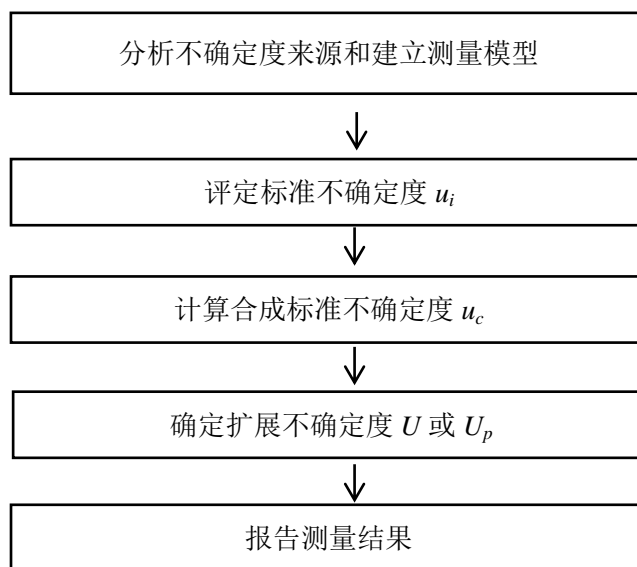


图 1 用 GUM 法评定测量不确定度的一般流程

### 4.2.2 测量不确定度的来源分析

测量不确定度的来源分析尤为重要，这是因为将检测过程中引入不确定度的来源分析清楚，是顺利、准确、可靠地进行评定的基础。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、测量仪器、测量环境、测量人员和测量方法。特别要注意对测量结果影响较大的不确定度来源，应避免重复和遗漏。

在实际测量中，根据石油石化检测的特点产生不确定度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。例如样品不均匀、不稳定及制样过程引入的不确定度。

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。如容量器具及其所盛溶液由于温度的变化而引起体积的变化。

d) 标准物质的参考值、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、滴定终点的变动；标准物质和工作曲线基体与样品组成不匹配；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彻底程度不一致；实验设备、环境对测量的污染变动等。

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。如电光分析天平、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偏差。

### 4.3 标准不确定度的 A 类评定

A 类评定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偏差来表示，对  $Y$  进行  $n$  次独立测量，单次测量结果标准不确定度  $u(x_i)$  就等于实验标准偏差  $s$ ：

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

要注意的是：

(1) 最终测量结果由同一个实验室得出，则多次测量必须在重复性测量条件下进行。重复性的条件指：

—相同的测量程序；

- 相同的测量人员；
- 在相同条件下使用相同的测量设备；
- 相同的地点；
- 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。一般要求测量次数不小于 10。

(3) 报出测量结果时，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。当修正值或修正因子的不确定度可以忽略时，是否修正，与其分散性无关。

**b) 预评估标准偏差法**在日常开展的同一类检测中，如果测量系统稳定，测量重复性无明显变化，则可用该系统以与测量被检测样品相同的测量程序、操作者、操作条件和地点，预先对一典型样品进行  $n$  次测量（一般  $n$  不小于 10），由贝塞尔公式计算单次测得值的标准偏差  $s(x_i)$ ，以此作为测量不确定度的 A 类评估。在某个样品实际测量时可以只测量  $n'$  次，并以  $n'$  次独立测量的算术平均值作为估计值，该估计值的标准偏差即标准不确定度的 A 类分量为：

$$s(\bar{x}) = s(x_i) / \sqrt{n'}$$

此时的自由度为  $n - 1$ ，而不是  $n' - 1$ 。

**c) 合并样本的标准偏差的评定**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偏差，而必须计算其合并样本的标准差。一般可适用于：①精密度试验中，不同实验室的重复测量结果合并计算；②期间核查中不同时期获得的核查样品重复测量结果合并计算。每一组测量列的标准偏差  $s_j$ ，合并样本的标准偏差  $s_p$  为：

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

算式中：

$i$ ——每组测量的次数， $i=1, 2, \dots, n$ ；

$j$ ——组数,  $j=1, 2, \dots, m$ ;

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, 各测量列标准偏差  $s_j$  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。

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

若对每组被测量已分别算出了其测量重复性标准偏差  $s_j$ , 则合并样本的标准偏差  $s_p$  为:

$$s_p = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m s_j^2}$$

**d) 极差法** 一般在测量次数较小时采用该方法评定获得标准偏差。对  $X$  进行  $n$  次独立测量, 用测量结果的极差统计单次测量的标准偏差为:

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

式中  $s$  —— 单次测量标准偏差;

$X_{\max}$  —— 测量结果中的最大值;

$X_{\min}$  —— 测量结果中的最小值;

$d_n$  —— 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

**e) 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, 即: 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 B 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。



## 4.4 标准不确定度的 B 类评定

### 4.4.1 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。但是这不是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。

B 类不确定度分量对应的物理量宜写入数学模型，否则宜归于 A 类不确定度分量评估。

B 类不确定度评估时主要分量的分类说明可参见附录 B。

### 4.4.2 B 类不确定度评估中的包含因子

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 B 类不确定度评定的计算公式如下：

$$u(x_i) = a/k_p$$

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的概率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 95.45% 时，包含因子  $k_p$  为 2。

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
$k_p$	0.675	1	1.645	1.960	2	2.576	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，包含因子  $k_p$  取  $\sqrt{3}$ ， $u(x_i) = a/\sqrt{3}$ 。一般评定设备、仪器、数显仪表的最大允差，数显测量仪器的示值量化，检测结果数据修约所引起的不确定度分量时，按均匀分布处理。例如，数字式天平称量误差和读数偏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，包含因子  $k_p$  取  $\sqrt{6}$ ， $u(x_i) = a/\sqrt{6}$ 。在化学分析中，评定容量瓶、量杯、滴定管、移液管等最大允差所引起的不确定度分量时，可按三角分布，也可按均匀分布处理。值得注意的是，B 类分量评定时应优先使用校准证书给出的本次校准的数据。当没有校准数据时，可参考使用附录 C 中容量器皿的允差，利用公式  $u(x_i) = a/\sqrt{6}$  或  $\sqrt{3}$  算出容量器皿的体积误差引入的不确定度。

除上述几种分布外，还有梯形分布、反正弦分布、两点分布等。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，包含因子取  $\sqrt{3}$ 。

#### 4.5 合成标准不确定度的计算

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。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  $|c_j|$ ，即成为合成标准不确定度  $u_c(y)$  的一个分量  $u_i(y)$ 。

注：当函数为非线性函数或各输入量相关时，参考 JJF1059.1-2012 条款 4.4.1。

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  $u(x_i)$  改变而改变的，或者说它描述被测量的估计值是如何随输入量估计值改变而改变的。

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，当输入量  $x_1, x_2, \dots, x_n$  为彼此独立的条件下，合成标准不确定度可采用以下两个计算规则：

(1) 对于线性函数关系式，只涉及到和/或差的数学模型

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n$$

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：

$$u_c(y) = a_1u(x_1) + a_2u(x_2) + \dots + a_nu(x_n)$$

所谓两分量正相关是指一个分量增大，另一个亦增大，反之亦然。例如，25 mL 移液管体积的标准不确定度  $u(25\text{mL})=0.021$  mL，如用同一支 25 mL 移液管移取 50 mL 溶液，所移取体积的标准不确定度用代数和计算， $u(50\text{mL})=0.021+0.021=0.042$  mL。而如果采用两支不同的 25 mL 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， $u(50\text{mL}) = \sqrt{0.021^2 + 0.021^2} = 0.030$  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。

(2) 对只涉及积或商的数学模型，如  $y = x_1x_2x_3\cdots$  或  $y = x_1/x_2x_3\cdots$ ，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  $u_{rel}(y)$  可用下式表示：

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

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

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

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。

## 4.6 扩展不确定度的评估

### 4.6.1 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:

$$U = ku_c(y)$$

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  $Y$  的可能值以较高的包含概率落在  $[y - U, y + U]$  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。

### 4.6.2 包含因子的选择

包含因子  $k$  值的选择应考虑被测量  $Y$  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  $\nu_{eff}$ 。

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

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

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  $\nu_{eff}$ , 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  $\nu_{eff}$  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  $\nu_{eff}$ , 而直接取

置信水平 95%， $k=2$ 。

#### 4.7 测量不确定度评估中注意的几个问题

a) 关注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度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。通常相对原子量、物质的摩尔质量、数值修约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，其对测量结果的影响反映在测量重复性中，不再作分量评估。即进行分量评估的输入量宜写在数学模型中。

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。

### 5 自上而下（top-down）的测量不确定度评定方法

自上而下（top-down）的方法，是在控制不确定度来源或程序的前提下，评定测量不确定度，即运用统计学原理直接评定特定测量系统之受控结果的测量不确定度。典型方法是依据特定方案（正确度评估和校准方案）的试验数据、质量控制数据或方法验证试验数据进行评定。GB/T 27411 中提供了精密度法、控制图法、线性拟合法和经验模型法四种自上而下的测量不确定度评估方法，实验室可酌情参考使用。

## 6 不确定度的报告与表示

当给出完整的测量结果时，一般应报告其测量不确定度及有关信息。报告应尽可能多地提供有关不确定评估的信息，以便使用方能正确地利用测量结果。

### 6.1 测量不确定度报告

测量不确定度报告一般应包含如下信息：

- a) 不确定度来源；
- b) 被测量的测量模型；
- c) 每个输入量的估计值、标准不确定度及其评定的方法、过程，必要时列出表格；
- d) 灵敏度系数；
- e) 输出量的不确定度分量  $u_i(y) = |c_i|u(x_i)$ ，必要时给出各分量的自由度；
- f) 对所有相关的输入量给出协方差或相关系数；
- g) 合成标准不确定度  $u_c$  及计算过程；
- h) 扩展不确定度及其确定方法，应给出包含因子（某些情况下不需要给出置信水平）；
- i) 修正值和常数的来源及其不确定度（通常会在不确定度分量中报告，不建议单独报告）；
- j) 报告测量结果，包括被测量的估计值和测量不确定度。

### 6.2 报告测量结果的合成标准不确定度

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

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：

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

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

当使用合成标准不确定度时，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。

### 6.3 报告测量结果的扩展不确定度

报告测量结果的扩展不确定度时，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, 盐酸标准溶液浓度为  $c(\text{HCl})$ , 被测量的平均值为 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, 建议报告为:

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

或采用相对扩展不确定度, 报告为:

$$c(\text{HCl}) = 0.05046 \text{ mol/L}, U_{rel} = 0.32\%, k=2。$$

#### 6.4 结果的数值表示

测量结果及其不确定度的数值表示中不可给出过多的位数。通常不确定度有效数字取两位即可, 测量结果的位数与不确定度位数相同。

## 附录 A 易混淆名词和术语

### A.1 系统测量误差和随机测量误差

**系统测量误差**, 简称**系统误差**, 是指在重复测量中保持不变或按可预知的方式变化的测量误差的分量。系统测量误差的参考量值是真值, 或是测量不确定度可忽略不计的测量标准的测得值, 或是约定量值。系统测量误差等于测量误差减随机测量误差。[JJF 1001, 5.4]

**随机测量误差**, 简称**随机误差**, 是指在重复测量中按不可预见方式变化的测量误差的分量。随机测量误差的参考量值是对同一被测量由无穷多次重复测量得到的平均值。随机误差等于测量误差减系统测量误差。[JJF 1001, 5.6]

### A.2 测量准确度、测量正确度和测量精密度

**测量准确度**, 简称**准确度**, 是指被测量的测得值与其真值间的一致程度。概念“测量准确度”不是一个量, 不给出有数字的量值。当测量提供较小的测量误差时就说该测量是较准确的。[JJF 1001, 5.8]

**测量正确度**, 简称**正确度**, 无穷多次重复测量所得量值的平均值与一个参考量值间的一致程度。测量正确度不是一个量, 不能用数值表示。测量正确度与系统测量误差有关, 与随机测量误差无关。[JJF 1001, 5.9]

**测量精密度**, 简称**精密度**, 是指在规定条件下, 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。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。[JJF 1001, 5.10]

### A.3 实验标准偏差和平均值的标准偏差 [JJF 1001, 5.17]

**实验标准偏差**, 简称**实验标准差**, 是指对同一被测量作  $n$  次测量, 表征测量结果分散性的量。用符号  $s$  表示。 $n$  次测量中某单个测得值  $x_k$  的实验标准偏差  $s$  可按贝塞尔公式计算:

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

式中:  $x_i$  为第  $i$  次测量的测得值;

$n$  为测量次数;

$\bar{x}$  为  $n$  次测量所得一组测得值的算术平均值。

**平均值的标准偏差**,  $n$  次测量的算术平均值的实验标准偏差为:



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

#### A.4 测量误差与测量不确定度

**测量误差**，简称**误差**，是指测得的量值减去参考量值。[JJF 1001，5.3]

**测量不确定度**，简称**不确定度**，根据所用到的信息，表征赋予被测量值分散性的非负参数[JJF 1001，5.18]

测量误差与测量不确定度的主要区别列于表 A.1。

表 A.1 测量不确定度与测量误差的主要区别

	测量误差	测量不确定度
定义	表明测量结果偏离参考量值，是一个确定的值	表明被测量之值的分散性，是一个区间
分类	按出现于测量结果中的规律分为随机误差和系统误差	按是否用统计学方法求得，分为 A 类评定和 B 类评定，在评定时一般不区分其性质。若需要区分，应表述为“由随机（或系统）效应引入的不确定度分量”
可操作性	由于参考量值未知，往往无法得到测量误差的值	通过对实验、资料、经验等信息进行评定，可定量确定
数值符号	非正即负，不用正负号表示	无符号，恒为正值
合成方法	各误差分量的代数和	当各分量不相关时，用方和根法合成，否则应考虑加入相关项
结果修正	已知系统误差的估计值时，可对测量结果进行修正。 修正值等于负的系统误差	测量不确定度为一个区间，因此无法用不确定度对结果进行修正；对已修正结果进行不确定度评定时，应考虑修正不完善引入的不确定度分量
结果说明	误差客观存在，属于给定的测量结果，相同的测量结果具有相同的误差	在相同条件下进行测量时，合理赋予被测量的任何值均具有相同的测量不确定度，即测量不确定度仅与测量过程有关
实验标准偏差	来源于给定的测量结果。 它不表示被测量估计值的随机误差	来源于合理赋予的被测量之值，表示同一观测列中，任一个估计值的标准不确定度
自由度	不存在	可作为不确定度评定可靠程度的指标
包含概率	不存在	当了解分布时，可按包含概率给出包含区间

## 附录 B 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偏差，均会作为分量贡献于测量不确定度，以下对检测中这些不确定度分量的评估作一概述。

### B.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。

#### B.1.1 体积校准

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 50 mL A 级容量瓶，其标准不确定度  $u_1 = 0.05 / \sqrt{6} = 0.021$  mL。

#### B.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， $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，有机液体， $1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ）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  $20^\circ\text{C}$  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（ $20^\circ\text{C}$ ）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  $24^\circ\text{C}$  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  $24^\circ\text{C}$  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 50 mL 溶液的体积变化为  $50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 = \pm 0.032$  mL，按均匀（矩形）分布统计，

其标准不确定度  $u_2=0.032/\sqrt{3}=0.018$  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。

注意，如果在检测过程中不对每次检测进行温度校正，温度变化的影响其实已包含在对检测结果不确定度的 A 类评定之中，无需单独计算温度变化的不确定度（参见 4.7d）；如果在检测过程中对每次检测都进行温度校正，温度变化导致的不确定度分量可按温度校正数学模型直接合成到检测结果，检测结果也是经过温度校正后的结果，此时检测结果的标准偏差要小于前者。

### B.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 50 mL 容量瓶重复测量十次，计算的标准偏差为 0.020 mL，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。

合成上述 3 种不确定度分量，由此对 50 mL 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

$$u(V) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} = \sqrt{0.021^2 + 0.018^2 + 0.020^2} = 0.034 \text{ mL}$$

$$u_{rel}(V) = 0.034/50 = 6.8 \times 10^{-4}$$

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 1.00 mg/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 500 mL 容量瓶中，再用 20mL 移液管将溶液稀释于 200 mL 容量瓶中。在统计时要分别对 25 mL、20 mL 移液管，500 mL、200 mL 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。

## B.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。

### B.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  $\pm 0.10$  mg，按均匀分布，标准不确定度为  $0.10/\sqrt{3}=0.058$  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  $\sqrt{0.058^2 \times 2} = 0.082 \text{ mg}$ 。

### B.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 0.050 mg。

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。

### B.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。

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，如果还给出了定值的数据组数（ $N$ ），标准值的标准不确定度可表示为：

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

有些标准物质的不确定度采用相对标准不确定度（RSD）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  $5.8 \times 10^{-5}$ 。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  $99.987 \times 10^{-2}$ ，相对标准不确定度为  $1 \times 10^{-4}$ 。按 95% 的概率， $k=2$ ，其标准不确定度  $u=5 \times 10^{-5}$ 。注意，使用时应按 99.987% 而不是 100% 计算重铬酸钾的量。

检测中有时用多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。

#### B.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-GL006《化学分析中不确定度的评估指南》附录 A5 和附录 E.4，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：

$$A_j = c_i B_1 + B_0 + e_i$$

$A_j$ ：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

$e_i$ ：残差

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  $S$ :

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

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 ( $n$  次测试)

$i$ : 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、X-射线荧光光谱法和大部分色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  $u(c_0)$  的效果更明显。

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  $4.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $8.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $12.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  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 B. 1、B. 2:

表 B. 1 磷含量标准溶液各浓度下发射强度测量值

浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	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 B. 2 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 mg·L <sup>-1</sup>	
磷工作曲线各校准点浓度的平均值 $\bar{c}$	10.236 mg·L <sup>-1</sup>	
工作曲线浓度差的平方和 $S_{xx}$	232.9 (mg·L <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	

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 B. 3 使用最小二乘法回归及不确定度的电子表格计算。在表中要注意：

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 B. 3 使用最小二乘法回归及不确定度的电子表格计算

序号	选用 EXCEL 统计函数或公式	A	B	C	D
		标准溶液浓度	发射强度	工作曲线浓度差 ( $A_i - 10.236$ )	工作曲线浓度差的平方 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。

## B.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,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为:

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

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 6379.6-2009《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》和 JJF 1059.1-2012,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:

$$s_r = r/2.8$$

$s_r$  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,人为因素多,按此计算不确定度的可靠性较差,引用时要注意。

## B.6 原子量、常数等引起的不确定度

每个元素的标准不确定度可按 IUPAC 给出的数值以矩形分布求得。将所给的数值除以  $\sqrt{3}$  可得到其标准不确定度。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 B.4 所示。

表 B.4 K、Cr、O 的相对原子量的不确定度

元素	相对原子量	不确定度	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

$K_2Cr_2O_7$  的摩尔质量为 294.1846 g/mol，单个原子的不确定度分量并非独立的。因此计算原子分量的不确定度时将原子量的标准不确定度乘以原子数。

$K_2Cr_2O_7$  的标准不确定度为：

$$u(K_2Cr_2O_7) = \sqrt{(2 \times 0.000058)^2 + (2 \times 0.00035)^2 + (7 \times 0.00018)^2} = 0.0015 \text{ (g/mol)}$$

$$u_{rel}(K_2Cr_2O_7) = 0.0015/294.1846 = 5.0 \times 10^{-6}$$

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。

## B.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  $k$ ，干扰系数的校正值  $k$  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。

## B.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 50 mm 的试验样品，该游标卡尺

的示值误差是 $\pm 0.020$  mm,按均匀分布,它的标准不确定度 $u(d)_1=0.020/\sqrt{3}=0.012$  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 $u(d)_2=0.011$  mm。

由此,  $u(d)=\sqrt{0.012^2+0.011^2}=0.016$  mm

对 50 mm 直径的测量,  $u_{rel}(d)=0.016/50=3.2\times 10^{-4}$

## B.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 $\delta_x$ ,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。

## B.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 $\delta_x$ ,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 C 常用小容量玻璃仪器的允差

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。表摘录了现行标准 GB/T 12805-2011《实验室玻璃仪器 滴定管》、GB/T 12806-2011《实验室玻璃仪器 单标线容量瓶》、GB/T 12807-1991《实验室玻璃仪器 分度吸量管》、GB/T 12808-2015《实验室玻璃仪器 单标线吸量管》中常用容量器皿的允差（ $\Delta$ ），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。

表列允差可认为是误差的极限。

表 C.1 容量瓶、单标线移液管、滴定管的允差（ $\Delta$ ） 单位：mL

容积	容量瓶		单标线移液管		滴定管	
	A	B	A	B	A	B
1	$\pm 0.010$	$\pm 0.020$	$\pm 0.007$	$\pm 0.015$	$\pm 0.010$	$\pm 0.020$
2	$\pm 0.010$	$\pm 0.030$	$\pm 0.010$	$\pm 0.020$	$\pm 0.010$	$\pm 0.020$
3	/	/	$\pm 0.015$	$\pm 0.030$	/	/
5	$\pm 0.020$	$\pm 0.040$	$\pm 0.015$	$\pm 0.030$	$\pm 0.010$	$\pm 0.020$
10	$\pm 0.020$	$\pm 0.040$	$\pm 0.020$	$\pm 0.040$	$\pm 0.025$	$\pm 0.050$
15	/	/	$\pm 0.025$	$\pm 0.050$	/	/
20	$\pm 0.03$	$\pm 0.06$	$\pm 0.030$	$\pm 0.060$	/	/
25	$\pm 0.03$	$\pm 0.06$	$\pm 0.030$	$\pm 0.060$	$\pm 0.04$	$\pm 0.08$
50	$\pm 0.05$	$\pm 0.10$	$\pm 0.050$	$\pm 0.100$	$\pm 0.05$	$\pm 0.10$
100	$\pm 0.10$	$\pm 0.20$	$\pm 0.080$	$\pm 0.160$	$\pm 0.1$	$\pm 0.20$
200,250	$\pm 0.15$	$\pm 0.30$	/	/	/	/
500	$\pm 0.25$	$\pm 0.50$	/	/	/	/
1000	$\pm 0.40$	$\pm 0.80$	/	/	/	/
2000	$\pm 0.60$	$\pm 1.20$	/	/	/	/

表 C.2 分度移液管的允差（ $\Delta$ ） 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	/	$\pm 0.003$	/	/	/	$\pm 0.004$
0.2	/	$\pm 0.005$	/	/	/	$\pm 0.006$
0.25	/	$\pm 0.005$	/	/	/	$\pm 0.008$

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 C.3 量筒的容量允差 单位：mL

标称容量	量入式	量出式
5	±0.05	±0.05
10	±0.10	±0.10
25	±0.25	±0.25
50	±0.25	±0.25
100	±0.50	±0.50
250	±0.10	±0.10
500	±2.5	±2.5
1000	±5	±5
2000	±10	±10

## 附录 D 实例

### 附录 D1 燃料油运动粘度测量不确定度的评估

#### D1.1 目的

依据国家标准GB/T 265-1988《石油产品运动粘度测定法》，以燃料油样品进行100℃的运动粘度测定为例，评估测定结果的不确定度。

#### D1.2 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，每个样品至少测量四次。取不少于三次的流动时间所得的算数平均值作为试样的平均流动时间。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。

测定流程如下：

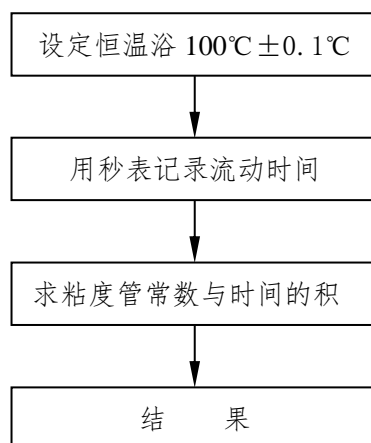


图 D1.1 100℃运动粘度的测定

#### D1.3 数学模型

评定石油产品运动粘度测定不确定度的数学模型如下：

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

式中：

$v$ —待测样品的运动粘度，单位为  $\text{mm}^2/\text{s}$

$c$ —毛细管粘度计常数，单位为  $\text{mm}^2/\text{s}^2$

$\bar{t}$ —所测量的试样平均流动时间，单位为  $\text{s}$

#### D1.4 不确定度来源的识别

按照方法要求，A类不确定度发生在毛细管粘度计安装垂直性、恒温浴的浴温波



动、开启或停止秒表的及时性、试样的均匀性、毛细管位置等一些随机性因素。B类不确定度发生在毛细管粘度计校准、记录时间的秒表校准等方面。图D1.2的因果关系图详细标明了运动粘度测定不确定度的有关来源。

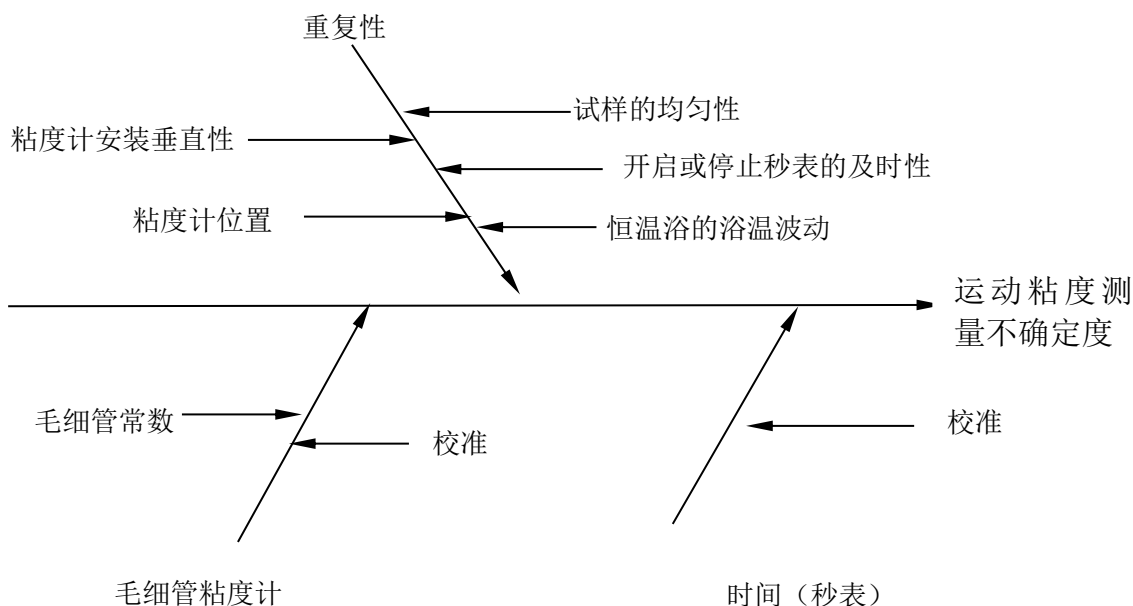


图 D1.2 运动粘度测定的因果关系图

## D1.5 标准不确定度的评估

### D1.5.1 标准不确定度的A类评估

开启或停止秒表的及时性；毛细管粘度计安装是否垂直、恒温浴的浴温波动、试样的均匀性及粘度计安装位置等，对粘度结果都会产生影响。由这些因素引入的不确定度可用A类评估得出。

表D1.1运动粘度重复性测量数据

序号	$t_1$ (s)	$t_2$ (s)	$t_3$ (s)	$t_4$ (s)	$\bar{t}$ (s)	$\nu$ (mm <sup>2</sup> /s)
1	271.2	271.3	272.9	273.0	272.1	18.91
2	271.7	272.3	273.0	274.3 (舍)	272.3	18.92
3	270.8	271.3	272.2	272.4	271.7	18.88
4	272.7	272.4	273.0	272.7	272.7	18.95
5	271.7	270.5	271.8	272.7	271.7	18.88
6	271.2 (舍)	271.8	273.6	273.9	273.1	18.98
7	271.1	271.2	271.9	272.8	271.8	18.89
8	272.4	272.6	273.3	274.0	273.1	18.98
9	272.0	272.8	273.0	273.4	272.8	18.96
10	271.3	271.8	271.5	273.0	271.9	18.90
平均值	/	/	/	/	<b>272.3</b>	<b>18.92</b>

以测定某燃料油为例，取10份样品、每个样品至少测定四次，用秒表记录流动时间。其中各次流动时间与其算术平均值的差数不应超过算术平均值的 $\pm 0.5\%$ 。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。在相同条件下连续进行10次重复测量样品运动粘度，结果数据见表1。

根据表D1.1数据可求出10次实验结果的平均值， $\bar{t}$ 为272.3s， $\bar{v}$ 为18.92mm<sup>2</sup>/s，用贝塞尔公式求得单次测量结果的实验标准差为：

$$S(v) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (v_i - \bar{v})^2} = 0.03986 \text{ mm}^2/\text{s}$$

本报告的运动粘度实际测量为2次测量平均值，因此样品重复测量引入的标准不确定度为：

$$u_A(v) = \frac{S(v)}{\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (v_i - \bar{v})^2}}{\sqrt{n}} = 0.027549 \text{ mm}^2/\text{s}$$

## D1.5.2 标准不确定度的B类评估

### D1.5.2.1 毛细管粘度计带来的不确定度分量

所选用的毛细管粘度计相对扩展不确定度为 $U = 0.5\%$ ， $k=2$ 。毛细管粘度计仪器常数 $c$ 为0.06950 mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>，其相对标准不确定度 $u_{rel}(c)$

$$u_{rel}(c) = \frac{U}{k} = 0.0025$$

### D1.5.2.2 时间（秒表）校准带来的不确定度分量

实验所用记录时间的秒表，分辨力为0.1s，最大允许误差为 $\pm 0.2\text{s}$ 。

整个测量过程使用同一只秒表计时，由于误差导致的不确定度项是完全相关的，计时平均值的不确定度即为单次测量的不确定度。

秒表的最大允许误差服从均匀分布，包含因子 $k = \sqrt{3}$ ，区间半宽度 $\alpha = 0.2\text{s}$ ，因此，

$$u_{rel}(t) = \frac{\alpha}{k \times \bar{t}} = \frac{0.2}{\sqrt{3} \times 272.3} = 0.0004241$$

### D1.5.2.3 合成B类标准不确定度

由于各分量互不相关，将以上合成得：

$$u_B = 18.92 \times \sqrt{u_{rel}(c)^2 + u_{rel}(t)^2} = 0.04798 \text{ mm}^2/\text{s}$$

## D1.6 合成标准不确定度的计算

A类和B类标准不确定度无关，则合成标准不确定度 $u_v$

$$u(v) = \sqrt{u_A(v)^2 + u_B^2} = 0.055326 \text{ mm}^2/\text{s}$$

#### D1.7 扩展不确定度的计算

取包含因子 $k = 2$ 。

计算扩展不确定度为：

$$U = 2 \times 0.055326 \text{ mm}^2/\text{s} = 0.11 \text{ mm}^2/\text{s}$$

#### D1.8 报告结果

本次报告结果为第一次和第二次的平均值，即  $18.92 \text{ mm}^2/\text{s}$

$$v = (18.92 \pm 0.11) \text{ mm}^2/\text{s}$$

（包含因子 $k = 2$ ）

## 附录 D2 发动机油闪点测量不确定度的评估

### D2.1 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》，以发动机油样品进行闪点测定为例，评估闪点测量结果的不确定度。

### D2.2 测量步骤

闪点的具体测定步骤如下：

- 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  $56^{\circ}\text{C}$  以下。
- 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  $3.2\text{mm}\sim 4.8\text{mm}$ 。
- 5) 以  $14^{\circ}\text{C min}^{-1}\sim 17^{\circ}\text{C min}^{-1}$  的升温速率加热试样，在到预期闪点  $56^{\circ}\text{C}$  时，减慢加热速率，在试样到达预期闪点  $23^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  时，升温速率减为  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}\sim 6^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 。
- 6) 在预期闪点前至少  $23^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  时，开始用试验火焰扫划。温度每升高  $2^{\circ}\text{C}$  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。

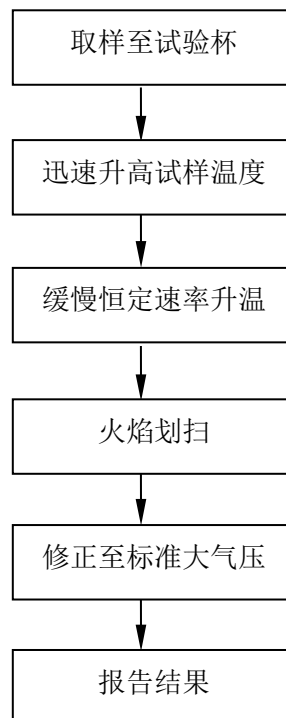


图 D2.1 闪点测量实验步骤

### D2.3 数学模型

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 $^{\circ}\text{C}$ 为单位，且结果修约至整数，闪点（ $^{\circ}\text{C}$ ）可溯源至 SI 国际单位制。

用式（1）将观察闪点修正到标准大气压（101.3kPa）， $T_c$   $^{\circ}\text{C}$ 。

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

式中：

$T_0$ —观察闪点， $^{\circ}\text{C}$ ；

$\Delta T$ —温度计修正值， $^{\circ}\text{C}$ ；

$p$ —环境大气压，kPa。

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

## D2.4 不确定度来源识别

图 D2.2 的因果关系图标明了不确定度的有关来源。

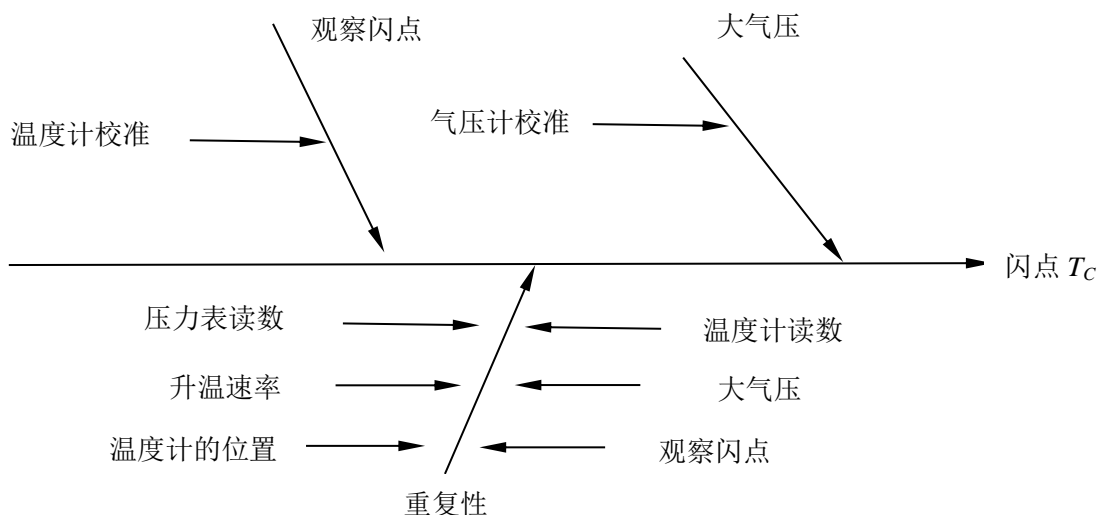


图 D2.2 闪点测定的因果关系

## D2.5 标准不确定度的评估

### D2.5.1 标准不确定度的 A 类评估

#### D2.5.1.1 方法重复性带来的不确定度 $u_A$

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。

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 D2.1，测量时初次试火温度在  $216^{\circ}\text{C}$ ~ $224^{\circ}\text{C}$  设定。利用贝塞尔公式计算，将测量结果带入公式，即可得出测定结果重复性带来的不确定度。

表 D2.1 闪点测定的数据

参数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
初次试火 (°C)	216	218	220	222	224	216	218	220	222	224
观察闪点 (°C)	241.3	244.7	242.7	248.3	243.7	240.7	245.3	246.7	242.3	240.7
温度计修正值 (°C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
大气压 (kPa)	100.5	100.4	100.4	100.5	100.6	100.6	100.5	100.5	100.4	100.5
闪点 (°C)	241.5	244.9	242.9	248.5	243.9	240.9	245.5	246.9	242.5	240.9

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 243.8°C，用贝塞尔公式求得单次测量结果的实验标准差为：

$$s(T_c) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (T_{ci} - \bar{T}_c)^2} = 2.59^\circ\text{C}$$

本例报告的闪点实际测量为 2 次测量平均值 243.2°C，因此计算观测列平均值标准偏差为：

$$s(\bar{T}_c) = \frac{s(T_c)}{\sqrt{n}} = \frac{2.59}{\sqrt{2}} = 1.83^\circ\text{C}$$

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：

$$u_A = s(\bar{T}_c) = 1.83^\circ\text{C}$$

## D2.5.2 标准不确定度的 B 类评估

### D2.5.2.1 温度计校准引入的不确定分量 $u(T_0)$ 的评估

温度计校准证书给出温度计修正值引入的不确定较小，忽略不计。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  $u(T_0)$ 。

$$u(T_0) = \frac{1.0}{\sqrt{3}} = 0.58^\circ\text{C}$$

### D2.5.2.2 压力表校准引入的不确定分量 $u(p)$ 的评估

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% 的包含概率， $k = 1.984$ ，计算出环境大气压的校准不确定度  $u(p)$ 。

$$u(p) = \frac{0.021}{1.984} = 0.011\text{kPa}$$

## D2.6 计算合成标准不确定度

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

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 $u_c(T_c)$ :

$$u_c(T_c) = \sqrt{u_A^2 + \left[\frac{\partial T_c}{\partial p} \times u(p)\right]^2 + \left[\frac{\partial T_c}{\partial T_0} \times u(T_0)\right]^2}$$

$$u_c(T_c) = \sqrt{1.83^2 + (-0.25 \times 0.011)^2 + (1 \times 0.58)^2} = 1.9^\circ\text{C}$$

将各分量的标准不确定度列于表 D2.2 中，将各分量标准不确定度更直观的表现出来。

表 D2.2 各分量标准不确定度

项 目	标准不确定度
A 类评估-重复性 $[u_A]$	1.83 $^\circ\text{C}$
温度计引入的不确定度 $[u(T_0)]$	0.58 $^\circ\text{C}$
压力表引入的不确定度 $[u(p)]$	0.011 kPa
合成标准不确定度 $[u_c(T_c)]$	1.9 $^\circ\text{C}$

## D2.7 扩展不确定度的计算

本例中，取包含因子 $k = 2$ 。

计算扩展不确定度为：

$$U = k \times u_c(T_c) = 2 \times 1.9 = 4^\circ\text{C}$$

## D2.8 报告结果

取两次结果的平均值报告，结果修约到整数位，即：

$$\text{闪点 } T_c = 243 \pm 4^\circ\text{C}$$

(包含因子 $k = 2$ )

## 附录 D3 柱状岩心液测渗透率测量不确定度的评估

### D3.1 目的

依据 GB/T 29172-2012《岩心分析方法》、SY/T 5358-2010《储层敏感性流动实验评价方法》，使用液测渗透率仪，以柱状岩心进行岩石液测渗透率测定为例，评估液测渗透率测定结果的不确定度。

### D3.2 测量步骤

首先测定岩心的长度和直径，长度和直径至少要测量 5 个不同位置，取平均值，然后将岩心放入岩心夹持器，加载围压后在岩心入口施加一定压力，使实验液体（煤油）在岩心中流动，压力流量稳定后测量岩心出口端煤油流量，岩心出口端压力为大气压力，记录相应实验数据，计算岩石液测渗透率。

### D3.3 数学模型

$$K_l = \frac{100Q\mu L}{PA}$$

式中：

$K_l$ —液测渗透率， $10^{-3} \mu\text{m}^2$ ；

$A$ —岩样截面积， $\text{cm}^2$ ；

$L$ —岩样长度， $\text{cm}$ ；

$P$ —岩心入口表压， $\text{MPa}$ ；

$\mu$ —煤油的粘度， $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ；

$Q$ —出口端煤油的流量， $\text{cm}^3/\text{s}$ 。

100—换算倍数

### D3.4 不确定度来源的识别

在整个测定过程中，不确定度来源主要有以下几个方面：①重复性测定产生的不确定度；②流量测量产生的不确定度；③压力测量产生的不确定度；④长度和直径测量产生的不确定度；⑤粘度测量产生的不确定度。

重复性测定产生的不确定度为 A 类不确定度，其它均为 B 类不确定度。

### D3.5 标准不确定度的评估

#### D3.5.1 标准不确定度的A类评估

为获得重复性测量的不确定度分量，对同一样品进行 10 次独立的测试。测试数据见下表：



表 D3.1 样品测试结果

重复测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
岩心长度 (平均值), cm	4.813	4.814	4.826	4.818	4.822	4.827	4.816	4.816	4.820	4.826
岩心直径 (平均值), cm	2.552	2.550	2.551	2.552	2.552	2.550	2.552	2.553	2.552	2.554
入口压力, MPa	0.2020	0.2020	0.2020	0.2020	0.2020	0.2020	0.2020	0.2020	0.2020	0.2020
粘度 (实验温度 20℃), mPa·s	2.500	2.500	2.500	2.500	2.500	2.500	2.500	2.500	2.500	2.500
煤油体积, cm <sup>3</sup>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
时间, s	126.12	125.22	125.26	126.26	126.99	126.56	125.38	125.42	125.19	125.99
渗透率, 10 <sup>-3</sup> μm <sup>2</sup>	18.5	18.6	18.7	18.5	18.4	18.5	18.6	18.6	18.6	18.5
平均值, 10 <sup>-3</sup> μm <sup>2</sup>	18.6									

重复性测定的平均值计算:  $\bar{K}_l = 18.6 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$

测量的标准差按贝塞尔公式计算  $s(K_l)$  为:

$$s(K_l) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (K_{li} - \bar{K}_l)^2}{n-1}} = 0.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$$

样品在实际测量中以单次测量报告结果, 因此重复性测定的不确定度  $u(K_l)$  为:

$$u(K_l) = s(K_l) = 0.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$$

本样品测量报告结果为  $K_l = 18.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ , 由测量重复性引起的相对标准不确定度为  $u_{rel}(K_l)$

$$u_{rel}(K_l) = \frac{u(K_l)}{K_l} = \frac{0.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2}{18.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2} = 5.435 \times 10^{-3}$$

### D3.5.2 标准不确定度的B类评估

#### D3.5.2.1 流量测量产生的不确定度

流量测量产生的不确定度主要跟以下几个方面相关:

① 10mL 量筒的最大允许误差为  $\pm 0.1 \text{cm}^3$ , 测量煤油体积为  $2.0 \text{cm}^3$ , 取均匀分布, 包含因子  $k$  为  $\sqrt{3}$ , 则

$$u_{rel}(V) = \frac{0.1 \text{cm}^3}{\sqrt{3} \times 2.0 \text{cm}^3} = 2.887 \times 10^{-2}$$

体积测量中温度变化的影响已包含在 A 类不确定度的评定中, 不再重复评定。

② 记录时间的电子秒表最大允许误差为 0.02s, 测量时间为 126.99s, 取均匀分布, 包含因子  $k$  为  $\sqrt{3}$ , 则

$$u_{rel}(t) = \frac{0.02\text{s}}{\sqrt{3} \times 126.99\text{s}} = 9.093 \times 10^{-5}$$

流量  $Q=V/t$

因此，流量测量产生的相对不确定度计算如下：

$$u_{rel}(Q) = \sqrt{u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(t)} = 2.888 \times 10^{-2}$$

#### D3.5.2.2 压力测量产生的不确定度

压力表检定证书给出最大允许误差为 $\pm 0.000625\text{MPa}$ ，测量压力为  $0.2020\text{MPa}$ ，均匀分布， $k$  为 $\sqrt{3}$ ，则

$$u_{rel}(P) = \frac{0.000625\text{MPa}}{\sqrt{3} \times 0.2020\text{MPa}} = 1.79 \times 10^{-3}$$

#### D3.5.2.3 长度和直径测量产生的不确定度

游标卡尺的检定证书给出最大允许误差为 $\pm 0.001\text{cm}$ ，均匀分布， $k$  为 $\sqrt{3}$ ，则

$$u(l) = \frac{0.001\text{cm}}{\sqrt{3}} = 5.78 \times 10^{-4}\text{cm}$$

按照标准规定，长度和直径至少要测量 5 个不同位置，取平均值，由此产生的不确定度已包含在 A 类不确定度的评定中，不再重复评定。

测量岩石长度为  $4.822\text{cm}$ ，则测量岩石长度引入的相对不确定度为：

$$u_{rel}(L) = \frac{5.78 \times 10^{-4}\text{cm}}{4.822\text{cm}} = 1.199 \times 10^{-4}$$

测量岩石直径为  $2.552\text{cm}$ ，则测量岩石直径引入的相对不确定度为：

$$u_{rel}(D) = \frac{5.78 \times 10^{-4}\text{cm}}{2.552\text{cm}} = 2.265 \times 10^{-4}$$

则测量岩石截面积引入的相对不确定度为：

$$u_{rel}(A) = 2 \times u_{rel}(D) = 4.53 \times 10^{-4}$$

#### D3.5.2.4 粘度测量产生的不确定度

按照标准要求，整个渗透率测量过程温度应保持不变，实际温度的微小波动造成粘度波动进而导致的不确定度已包含在 A 类不确定度的评定中，不再重复评定。

### D3.6 计算合成标准不确定度

#### D3.6.1 合成相对不确定度

$$\begin{aligned} u_{crel}(K_l) &= \sqrt{u_{rel}^2(K_l) + u_{rel}^2(Q) + u_{rel}^2(P) + U_{rel}^2(L) + u_{rel}^2(A)} \\ &= \sqrt{0.005435^2 + 0.02888^2 + 0.00179^2 + 0.0001199^2 + 0.000453^2} \\ &= 2.95 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

#### D3.6.2 扩展不确定度的计算

相对扩展不确定度  $U_{rel} = k \times u_{crel}(K_l)$ ，取  $k=2$

$$U_{rel} = 2 \times u_{crel}(K_l) = 5.9 \times 10^{-2}$$

### D3.7 报告结果

岩石液测渗透率可表示为： $K_l = 18.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ， $U_{rel} = 5.9 \times 10^{-2}$ ， $k = 2$

注：1. 选用样品无速敏和应力敏感性，可进行重复性测量。

2. 所有结果的修约均采用只进不舍的原则。

## 附录 D4 车用柴油酸度测量不确定度的评估

### D4.1 目的

依据国家标准 GB/T 258-2016《轻质石油产品酸度测定法》，以滴定法进行轻质石油产品，如汽油、石脑油、煤油、柴油及喷气燃料等酸度的测定，评估轻质石油产品酸度测定结果的不确定度。

### D4.2 测量步骤

用乙醇将轻质石油产品中的酸性物质回流抽出，在有颜色指示剂条件下，用氢氧化钾乙醇标准滴定溶液滴定。酸度，即中和 100 mL 轻质石油产品所需氢氧化钾的毫克数，以 mg/100 mL 为单位表示。

测定流程如下：

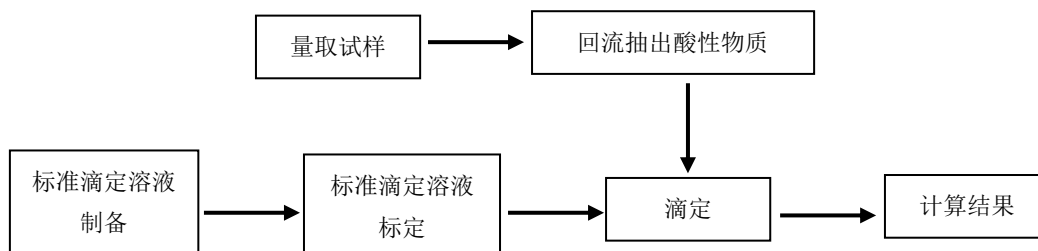


图 D4.1 轻质石油产品酸度测定流程

### D4.3 数学模型

评定轻质石油产品酸度测定不确定度的数学模型如下（记为数学模型 1）：

$$X = \frac{M \times c \times V}{V_1} \times k$$

式中：

M——56.1，氢氧化钾的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

c——氢氧化钾乙醇标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V——滴定时消耗氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V<sub>1</sub>——试样的体积，单位为毫升（mL）；

k——100，酸度换算成 100 mL 的常数；

X——酸度，单位为 mg/100mL。

### D4.4 不确定度来源识别

A 类不确定度发生在温度变化、试样（标样）均匀性、颜色变化折点辨别等一些随机性因素。B 类不确定度发生在标准滴定溶液读数、滴定管、吸量管、天平称量校

准等方面。图 D4.2 的因果关系图详细标明了酸度测定不确定度的有关来源。

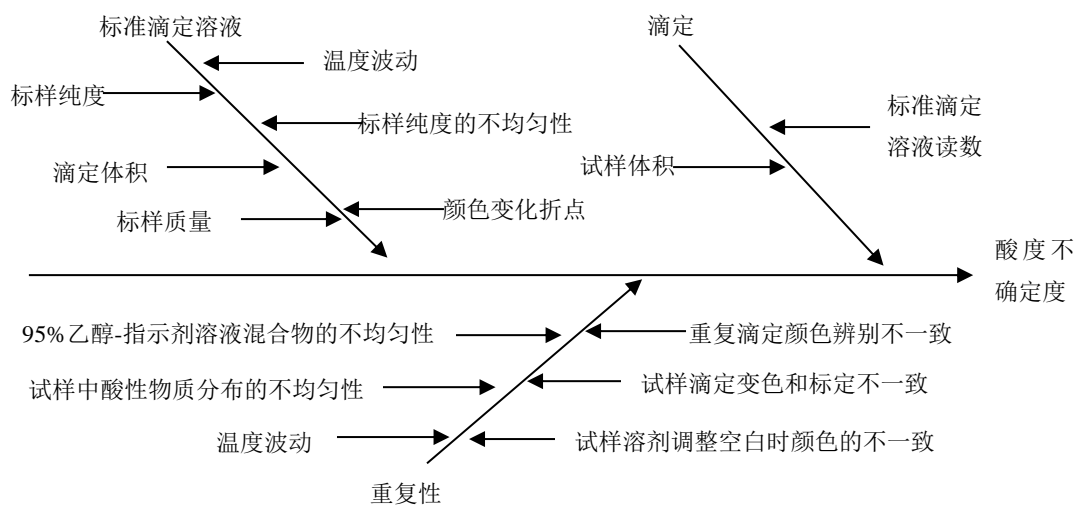


图 D4.2 酸度测定的因果关系图

## D4.5 标准不确定度的评估

### D4.5.1 标准不确定度的 A 类评估

通常，被测试样中酸性物质分布的不均匀性，加之滴定过程中温度会发生波动以及每次滴定指示剂颜色辨别不可能完全一致、试样溶剂调整空白时颜色的不一致、每次滴定使用的 95%乙醇-指示剂溶液混合物不可能完全相同等，由这些因素引入的不确定度可用 A 类评估得出，即可由样品整体中抽取多份试样分别测量进行统计分析得出。

以测定一车用柴油为例(柴油试样量为 20.0 mL)，用吸量管移取柴油试样量为 20.0 mL，在相同条件下连续进行 10 次重复测量样品酸度，结果数据见表 D4.1 所示：

表 D4.1 酸度重复性测量数据

序号	V (mL)	X (mg/100mL)
1	0.236	3.635
2	0.241	3.712
3	0.234	3.604
4	0.238	3.666
5	0.238	3.666
6	0.236	3.635
7	0.246	3.789
8	0.237	3.650
9	0.242	3.727
10	0.245	3.774
平均值	0.239 ( $\bar{V}$ )	3.69 ( $\bar{X}$ )

根据上表数据可求出 10 次实验结果的平均值， $\bar{V}$  为 0.239 mL， $\bar{X}$  为 3.69 mg/100mL，

用贝塞尔公式求得单次测量结果的实验标准差为：

$$S(X) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = 0.0621 \text{ (mg/100mL)}$$

报告的酸度实际测量为 2 次测量平均值，因此样品重复测量引入的标准不确定度为：

$$u_A(\bar{X}) = \frac{S(X)}{\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}{\sqrt{n}} = 0.043911 \text{ (mg/100mL)}$$

#### D4.5.2 标准不确定度的 B 类评估

##### D4.5.2.1 试样量取带来的不确定度分量 $u_{rel}(V_1)$

试样量取所用吸量管带来的不确定度：使用 20 mL A 级单标线吸量管，按照国家标准 GB/T 12808-2015《实验室玻璃仪器单标线吸量管》，20 mL 单标线吸量管容量允差为 $\pm 0.030$  mL，取均匀分布，包含因子 $k = \sqrt{3}$ ，因此：

$$u_{rel}(V_1) = \frac{0.030}{\sqrt{3} \times 20} = 0.000866$$

##### D4.5.2.2 标准滴定溶液消耗体积带来的不确定度分量 $u_{rel}(V)$

标准滴定溶液量取所用微量滴定管带来的不确定度：分析实际使用 2 mL A 级微量滴定管，按照国家标准 GB/T 12805-2011《实验室玻璃仪器 滴定管》，2 mL 微量滴定管容量允差为 $\pm 0.010$  mL，取均匀分布，包含因子 $k = \sqrt{3}$ ，因此每次读数 V 的不确定度为：

$$u(v) = \frac{0.010}{\sqrt{3}} = 0.00577 \text{ (mL)}$$

标准溶液消耗体积有初读和末读两次读数，因此，标准溶液消耗体积的相对不确定度为：

$$u_{rel}(V) = \frac{\sqrt{2} \times 0.00577}{0.239} = 0.0341$$

##### D4.5.2.3 标准滴定溶液浓度带来的相对不确定度分量 $u_{rel}(c)$

按照 GB/T 258-2016 第 8.1 条规定，0.05 mol/L 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液浓度的配制和标定按 SH/T 0079 中 4.6 进行，具体过程如下。

配制：称取 3 g 氢氧化钾，溶于 100 mL 水中，再用 900 mL 精制乙醇稀释，摇匀。保存在棕色具塞玻璃瓶中，静置 24 h 后取上层清液标定。

标定：称取约 0.3g 经 105~110℃ 烘至恒重的基准苯二甲酸氢钾，精确至 0.0002 g，溶于 80 mL 无二氧化碳的水中，加入 2~3 滴酚酞-乙醇指示液（10 g/L），用配制好的氢氧化钾溶液滴定至溶液呈粉红色，同时做空白试验。

数学模型（记为数学模型 2）：

$$c(\text{KOH}) = \frac{P \times m}{(V_1 - V_0) \times B}$$

式中：

$m$ ——苯二甲酸氢钾的质量，单位为 g；

$P$ ——苯二甲酸氢钾的纯度，单位为 %；

$V_1$ ——氢氧化钾-乙醇溶液的用量，单位为 mL；

$V_0$ ——空白试验时，氢氧化钾-乙醇溶液的用量，单位为 mL；

$B$ ——0.2042，与 1.00 mL 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液 [ $c(\text{KOH})=1.000 \text{ mol/L}$ ] 相当的以克表示的苯二甲酸氢钾的质量，单位为 g/mmol。

a) 重复标定引入的不确定度  $u_{rel}(rep, c)$

标准滴定溶液标定过程中，温度波动、指示剂颜色辨别不一致以及苯二甲酸氢钾纯度的不均匀性等因素均会引入不确定度，以 A 类不确定度评估。

为获得标准滴定溶液重复性测量的不确定度分量，对同一标准滴定溶液进行 10 次独立的标定，标准溶液重复性测定结果见表 D4.2。

表 D4.2 标准滴定溶液重复性测量数据

	$m$ (g)	$V_1$ (mL)	$C$ (mol/L)
1	0.3015	26.996	0.054958
2	0.2983	26.898	0.054573
3	0.2999	26.891	0.054881
4	0.2889	25.624	0.055495
5	0.2801	25.015	0.055121
6	0.2785	25.016	0.054804
7	0.2831	25.369	0.054930
8	0.2868	26.035	0.054218
9	0.2862	25.569	0.055095
10	0.2901	25.965	0.054990
平均值	0.2893 ( $\bar{m}$ )	25.938 ( $\bar{v}_1$ )	0.05491 ( $\bar{c}$ )

根据上表数据可求出 10 次实验结果的平均值， $\bar{m}$  为 0.2893g， $\bar{c}$  为 0.05491mol/L，用贝塞尔公式求得单次测量结果的实验标准差为：

$$S(c) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} = 0.000339 \text{ (mol/L)}$$

重复测量引入的相对不确定度为：

$$u_{rel}(rep, c) = \frac{S(c')}{\sqrt{n} \times \bar{c}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}}{\sqrt{n} \times \bar{c}} = 0.00195$$

b) 称取苯二甲酸氢钾基准物质引入的相对不确定度  $u_{rel}(m)$

称取苯二甲酸氢钾所使用电子天平的检定证书显示，称量范围为 0~200g，分辨力为 0.1mg，在 0~50g 范围内的最大允许误差为  $\pm 0.5$  mg。

天平的最大允许误差服从均匀分布，取因子  $k = \sqrt{3}$ ，区间半宽度  $a = 0.5$ mg，因此：

$$u_{rel}(m) = \frac{a}{km} = \frac{0.0005}{\sqrt{3} \times 0.2893} = 0.000998$$

c) 苯二甲酸氢钾基准物质纯度引入的相对不确定度  $u_{rel}(P)$

苯二甲酸氢钾的纯度 P 为 99.95%~100.05%，假设为均匀分布，包含因子  $k = \sqrt{3}$ ，其相对标准不确定度  $u_{rel}(P)$ ：

$$u_{rel}(P) = \frac{0.0005}{\sqrt{3} \times 1.0} = 0.000289$$

d) 滴定体积引入的相对不确定度  $u_{rel}(V_1 - V_0)$

实际使用 50 mL 酸式滴定管，分度为 0.1 mL，按照国家标准 GB/T 12805-2011《实验室玻璃仪器 滴定管》，50 mL 的 A 级滴定管的最大允许误差为  $\pm 0.05$  mL，服从矩形分布，包含因子  $k = \sqrt{3}$ ，每个体积都是初读和末读的差，则体积  $V_0$  的标准不确定度为：

$$u(V_0) = \sqrt{2} \times \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.0408(\text{mL})$$

体积  $V_1$  的标准不确定度与  $V_0$  相同。用方和根法计算出  $(V_1 - V_0)$  标准不确定度为：

$$u(V_1 - V_0) = \sqrt{u(V_1)^2 + u(V_0)^2} = 0.0577(\text{mL})$$

故相对标准不确定度为：

$$u_{rel}(V_1 - V_0) = \frac{0.0577}{25.938} = 0.00222$$

b)、c)、d)三个分量各不相关，合成得：

$$u'_{rel,B} = \sqrt{[u_{rel}(m)]^2 + [u_{rel}(P)]^2 + [u_{rel}(V_1 - V_0)]^2} = 0.00245$$

综上，标准滴定溶液浓度带来的相对不确定度分量：

$$u_{rel}(c) = \sqrt{[u_{rel}(rep, c)]^2 + [u'_{rel,B}]^2} = 0.00313$$

#### D4.5.2.4 合成 B 类标准不确定度

由于各分量均不相关，将以上合成得：

$$u_B = 3.69 \times \sqrt{u_{rel}(V_1)^2 + u_{rel}(V)^2 + u_{rel}(c)^2} = 0.140 \text{ (mg/100mL)}$$



## D4.6 计算合成标准不确定度

### D4.6.1 合成标准不确定度

A 类和 B 类标准不确定度无关，则合成标准不确定度 $u(\bar{X})$

$$u(\bar{X}) = \sqrt{u_A(X)^2 + u_B^2} = 0.1467 \text{ (mg/100mL)}$$

### D4.6.2 扩展不确定度的计算

本例中，取包含因子 $k = 2$ 。计算扩展不确定度为：

$$U = k \times u(\bar{X}) = 0.29 \text{ (mg/100mL)}$$

## D4.7 报告结果

对标准溶液进行 10 次标定，对本批车用柴油进行 2 次重复检测，酸度为 3.69 mg/100mL，扩展不确定度为 0.29mg/100mL。

$$X=3.69 \pm 0.29 \text{ (mg/100mL)}$$

(包含因子 $k = 2$ )

## 附录 D5 紫外荧光法测定柴油中硫含量的测量不确定度评估

### D5.1 目的

依据 SH/T 0689-2000《轻质烃及发动机燃料和其他油品的总硫含量测定法（紫外荧光法）》，以柴油样品进行硫含量测定为例，评估柴油中硫含量检测结果的不确定度。

### D5.2 测量步骤

按 SH/T 0689-2000 检测，试样进入高温燃烧管，遇氧气氧化成  $\text{SO}_2$ ，经除水后被紫外光照射，二氧化硫吸收紫外光能量变为激发态的二氧化硫( $\text{SO}_2^*$ )，激发态二氧化硫返回到稳定态的二氧化硫时会发射荧光，荧光由光电倍增管检测，由所得信号积分值计算出试样的硫含量。

积分前自动调零，首先测量标准系列溶液，每个标准溶液测量 3 次，均参与制作工作曲线，之后测量样品。每个样品测量 3 次，以信号积分值平均值计算硫含量，此为 1 次测量，按此再次测量，以两次测量的平均值为样品测量结果。空白溶液作为 0 含量参与工作曲线制备，汽油样品不需预处理，直接测量。标准溶液和样品均以定体积进样，进样量  $10\mu\text{L}$ 。

密度按 SH/T 0604-2000 测得。

样品中硫含量结果为  $5.0\text{ mg/L}$ ， $6.0\text{ mg/kg}$ ，详见表 D5.1。

表 D5.1 硫含量检测结果

	积分值				结果 $C'$ mg/L	密度 kg/L	结果 C mg/kg
	1	2	3	平均			
1	6223.19	6280.12	6569.35	6357.55	5.10	0.8405	6.07
2	6211.79	6486.76	6271.04	6323.20	5.00	0.8404	5.95
平均					5.0	0.8404	6.0

### D5.3 不确定度来源识别

测量过程中样品的不均匀性、温度波动带来的进样体积变动、注射器进样定位读数的不确定性、燃烧管温度波动、氧气氩气流量的波动、紫外灯发射能量的不稳定性因素等均会导致测量结果的不确定度，这些来源通过 A 类不确定度评估。本案例中的 A 类不确定度通过期间精密度进行计算。

制作标准曲线时，标准溶液的不确定度以及和上述样品测量过程同样的影响因素均会导致计算结果的不确定度，这些来源通过最小二乘法拟合计算，并作为 B 类分量传递给最终结果。

注射器的允许偏差作为 B 类分量传递给最终结果。

密度的不确定度单独评定，作为 B 类分量传递给最终结果。

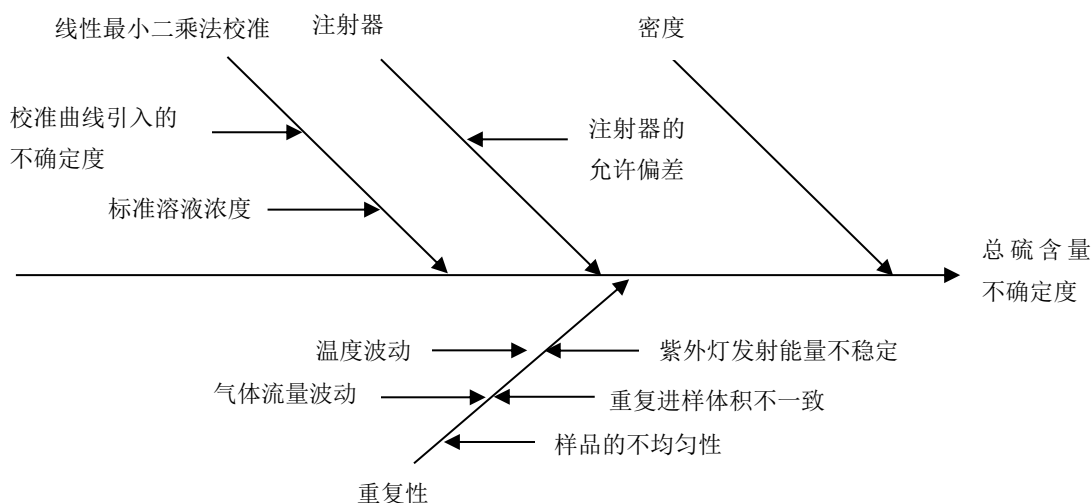


图 D5.2 总硫含量测定的因果关系图

### D5.4 测量模型

$$C = 1000 \times \frac{G}{V \times D} \dots\dots\dots \text{式 (1)}$$

$$C' = 1000 \times \frac{G}{V} \dots\dots\dots \text{式 (2)}$$

$G$ ——从标准曲线上读取的样品中硫的质量， $\mu\text{g}$ ；

$V$ ——注射入仪器的样品体积， $\mu\text{L}$ ；

$D$ ——样品密度， $\text{kg/L}$ ；

$C'$ ——样品中硫的含量， $\text{mg/L}$ ；

$C$ ——样品中硫的含量， $\text{mg/kg}$ ；

1000——转换因子，由  $\mu\text{g/mg}$  转换为  $\mu\text{g/g}$  时的系数。

需要时注意的是，采取定体积注射测量时，仪器可以直接给出  $C'$ ，无需按上式(2)计算。但在评估不确定度时，应将其测量过程用到的参数全部列出来。

### D5.5 不确定度分量的计算

#### D5.5.1 重复性测量引入的不确定度分量

2019 年 1 月至 9 月，实验室持续监测一个 QC 样品，共取得 64 个数据，根据 RB/T 141-2018，计算期间精密度作为 A 类分量，计算过程见表 D5.2。

表 D5.2 不确定度的 A 类评定

序号 <i>i</i>	硫含量 S (mg/kg)			$A_s^{2*}$			$A_{MR}^{2*}$		
	$x_i$	$MR_i$	$x_i$ 排序	$w_i$	$p_i$	$A_i$	$w_i$	$p_i$	$A_i$
1	6.766		6.631	-1.98	0.0236	-12.7290	-2.33	0.0099	-16.2836

2	6.753	0.014	6.658	-1.63	0.0513	-20.7841	-1.92	0.0277	-25.4593
3	6.739	0.014	6.671	-1.46	0.0728	-30.8153	-1.71	0.0437	-37.3790
4	6.793	0.054	6.685	-1.28	0.1004	-38.1626	-1.50	0.0665	-45.7863
5	6.753	0.041	6.685	-1.28	0.1004	-49.0662	-1.50	0.0665	-58.8681
6	6.739	0.014	6.698	-1.10	0.1351	-52.7274	-1.29	0.0977	-62.4864
7	6.793	0.054	6.698	-1.10	0.1351	-62.3142	-1.29	0.0977	-73.8475
8	6.780	0.014	6.698	-1.10	0.1351	-57.9750	-1.29	0.0977	-67.1049
9	6.658	0.122	6.712	-0.93	0.1772	-61.0955	-1.09	0.1384	-70.1330
10	6.753	0.095	6.712	-0.93	0.1772	-63.3672	-1.09	0.1384	-72.1012
11	6.807	0.054	6.712	-0.93	0.1772	-70.0374	-1.09	0.1384	-79.6908
12	6.671	0.136	6.712	-0.93	0.1772	-76.7076	-1.09	0.1384	-87.2804
13	6.712	0.041	6.725	-0.75	0.2267	-71.3544	-0.88	0.1893	-79.6255
14	6.739	0.027	6.725	-0.75	0.2267	-71.3685	-0.88	0.1893	-78.8884
15	6.780	0.041	6.725	-0.75	0.2267	-76.6550	-0.88	0.1893	-84.7320
16	6.739	0.041	6.725	-0.75	0.2267	-81.9416	-0.88	0.1893	-90.5756
17	6.685	0.054	6.725	-0.75	0.2267	-87.2281	-0.88	0.1893	-96.4192
18	6.712	0.027	6.739	-0.57	0.2832	-78.1373	-0.67	0.2504	-84.3771
19	6.712	0.000	6.739	-0.57	0.2832	-82.6023	-0.67	0.2504	-89.1986
20	6.753	0.041	6.739	-0.57	0.2832	-87.0673	-0.67	0.2504	-94.0202
21	6.725	0.027	6.739	-0.57	0.2832	-91.5323	-0.67	0.2504	-98.8417
22	6.685	0.041	6.739	-0.57	0.2832	-95.9972	-0.67	0.2504	-103.6633
23	6.753	0.068	6.753	-0.40	0.3457	-91.4872	-0.47	0.3205	-97.3643
24	6.725	0.027	6.753	-0.40	0.3457	-95.5533	-0.47	0.3205	-101.6916
25	6.753	0.027	6.753	-0.40	0.3457	-99.6194	-0.47	0.3205	-106.0189
26	6.698	0.054	6.753	-0.40	0.3457	-95.1950	-0.47	0.3205	-100.0960
27	6.631	0.068	6.753	-0.40	0.3457	-98.9281	-0.47	0.3205	-104.0214
28	6.807	0.176	6.753	-0.40	0.3457	-102.6613	-0.47	0.3205	-107.9467
29	6.780	0.027	6.766	-0.22	0.4127	-96.2927	-0.26	0.3978	-99.5613
30	6.698	0.081	6.766	-0.22	0.4127	-99.6714	-0.26	0.3978	-103.0547
31	6.861	0.163	6.766	-0.22	0.4127	-94.1558	-0.26	0.3978	-96.0391
32	6.766	0.095	6.780	-0.04	0.4824	-87.4146	-0.05	0.4793	-87.4441
33	6.807	0.041	6.780	-0.04	0.4824	-90.1896	-0.05	0.4793	-90.2201
34	6.725	0.081	6.780	-0.04	0.4824	-84.5023	-0.05	0.4793	-83.2503
35	6.807	0.081	6.793	0.13	0.5526	-77.6474	0.16	0.5617	-74.7905
36	6.793	0.014	6.793	0.13	0.5526	-79.8981	0.16	0.5617	-76.9583
37	6.807	0.014	6.793	0.13	0.5526	-74.2589	0.16	0.5617	-70.3124
38	6.929	0.122	6.793	0.13	0.5526	-76.2934	0.16	0.5617	-72.2387
39	6.739	0.190	6.793	0.13	0.5526	-78.3279	0.16	0.5617	-74.1651
40	6.834	0.095	6.807	0.31	0.6212	-71.1173	0.36	0.6415	-65.5983
41	6.820	0.014	6.807	0.31	0.6212	-72.9178	0.36	0.6415	-67.2590
42	7.064	0.244	6.807	0.31	0.6212	-74.7182	0.36	0.6415	-68.9197
43	6.820	0.244	6.807	0.31	0.6212	-68.7632	0.36	0.6415	-62.2246
44	6.915	0.095	6.807	0.31	0.6212	-70.3812	0.36	0.6415	-63.6887

45	6.820	0.095	6.807	0.31	0.6212	-71.9991	0.36	0.6415	-65.1528
46	6.847	0.027	6.807	0.31	0.6212	-73.6171	0.36	0.6415	-66.6169
47	6.847	0.000	6.807	0.31	0.6212	-75.2350	0.36	0.6415	-68.0810
48	6.725	0.122	6.820	0.49	0.6862	-60.1937	0.57	0.7156	-51.7279
49	6.807	0.081	6.820	0.49	0.6862	-61.4610	0.57	0.7156	-52.8169
50	6.807	0.000	6.820	0.49	0.6862	-62.7282	0.57	0.7156	-53.9059
51	6.793	0.014	6.820	0.49	0.6862	-63.9954	0.57	0.7156	-54.9949
52	6.861	0.068	6.834	0.66	0.7459	-56.6756	0.78	0.7814	-47.0200
53	6.915	0.054	6.847	0.84	0.7990	-44.0367	0.98	0.8375	-34.2600
54	6.902	0.014	6.847	0.84	0.7990	-44.8755	0.98	0.8375	-34.9125
55	6.712	0.190	6.847	0.84	0.7990	-45.7143	0.98	0.8375	-35.5651
56	6.793	0.081	6.861	1.01	0.8448	-40.3628	1.19	0.8832	-30.3124
57	6.820	0.027	6.861	1.01	0.8448	-35.4548	1.19	0.8832	-25.6453
58	6.807	0.014	6.902	1.54	0.9387	-23.9674	1.81	0.9651	-15.9085
59	6.902	0.095	6.902	1.54	0.9387	-24.3842	1.81	0.9651	-16.1852
60	6.766	0.136	6.915	1.72	0.9573	-17.7881	2.02	0.9783	-10.8032
61	6.847	0.081	6.915	1.72	0.9573	-18.0871	2.02	0.9783	-10.9848
62	6.725	0.122	6.929	1.90	0.9711	-12.9044	2.23	0.9870	-7.1015
63	6.942	0.217	6.942	2.07	0.9809	-8.9975	2.43	0.9925	-4.4412
64	6.698	0.244	7.064	3.66	0.9999	-3.0469	4.30	1.0000	-1.2623
平均值	6.783	0.074							
$s$	0.077	0.065		$A_s^{2*}$		0.7779		$A_{MR}^{2*}$	0.9699

表 D5.2 中:

序号*i*为升序排列的序号,  $A_s^{2*}$ 为正态性检验指标, 计算过程如下:

$$w_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s_{R'}}$$

$p_i$ 可通过 RB/T 141-2018 《化学检测领域测量不确定度评定利用质量控制和方法确认数据评定不确定度》附表 A 按  $w_i$  查询, 也可通过标准正态概率密度函数 NORM.S.DIST 计算 (本文通过函数计算, 不同版本 EXCEL 可能有不同的函数表达方式)。

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

$$A_s^{2*} = \left\{ -\frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} - n \right\} \left[ 1 + \frac{0.75}{n} + \frac{2.25}{n^2} \right]$$

$A_{MR}^{2*}$ 为独立性检验指标, 将  $s_{R'}$  换成  $s_{MR}$  按同样方式计算。

$$s_{R'} = 0.077 \text{ mg/kg}$$

$$s_{MR} = \frac{\overline{MR}}{1.128} = 0.065 \text{ mg/kg}$$

$A_s^{2*} = 0.7779$ ,  $A_{MR}^{2*} = 0.9699$ , 均小于 1, 表明测得的硫含量数据具有正态分布和独立

性。

$$u_A(x) = s(x) = s_{R'} = 0.077 \text{ mg/kg}$$

在实际测量时，在重复性条件下仅对被测样品进行了 2 次测量 ( $n' = 2$ )，具体结果见表 D5.1。取 2 次测量的平均值作为被测量的估计值，则由重复性引入测量结果的标准不确定度分量，用期间精密度进行 A 类评定时，

$$u_A = \frac{s(x)}{\sqrt{n'}} = \frac{0.077}{\sqrt{2}} = 0.054 \text{ mg/kg}$$

### D5.5.2 线性最小二乘法校准引入的不确定度分量

校准溶液的配制选用不同的容量瓶和分度吸管，线性良好，故最小二乘法校准引入的不确定度只要考虑校准曲线引入的不确定度  $u_A(c)$ ，其中建立校准曲线用标准溶液浓度的不确定度也是引起校准曲线变动的来源之一。

最小二乘法回归校准曲线，通过信号积分值 (Y 轴) 计算浓度 (X 轴)。

测量七个校准标准溶液，每个点各测量三次，结果见表 D5.3。

表 D5.3 校准结果

浓度 (mg/L)	信号积分值 (重复测试)		
	1	2	3
0.0	497.38	264.13	258.53
2.0	2948.66	3118.13	2838.66
4.0	5208.76	5261.96	4806.85
6.0	7296.90	6918.03	7449.03
8.0	10194.44	9638.20	10318.27
10.0	12424.95	12725.20	12187.07
15.0	17947.63	17559.66	18077.74

校准曲线为:  $A_i = B_1 C_i + B_0$

其中:  $A_i$ ——第  $i$  次测量所得硫含量积分信号值;

$C_i$ ——对应于第  $i$  次测量所得硫标样浓度，单位为毫克每升 (mg/L);

$C_0$ ——样品中硫含量浓度，单位为毫克每升 (mg/L);

$B_1$ ——斜率;

$B_0$ ——截距。

线性最小二乘法拟合结果见表 D5.4:

表 D5.4 线性最小二乘法拟合结果

	值	标准偏差
$B_1$	1172.328	13.846
$B_0$	460.760	110.394

线性最小二乘法拟合曲线的相关系数  $r$  为 0.9987, 残余标准偏差为  $S$  为 299.255mg/L。

$$\text{工作曲线浓度差的平方和 } S_{xx}: S_{xx} = \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{c})^2 = 467.143(\text{mg/L})^2$$

测量样品中硫含量两次得到浓度  $c_0$  为 5.0 mg/L,

则由标准曲线变动性引起的标准不确定度分量  $u_A(c)$  为:

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

$$= \frac{299.255}{1172.328} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{21} + \frac{(5.0-6.4)^2}{467.143}} = 0.158\text{mg/L}$$

式中:  $A_i$ ——第  $i$  次测量所得硫含量积分信号值;

$C_i$ ——对应于第  $i$  次测量所得硫标样浓度, 单位为毫克每升 (mg/L);

$C_0$ ——样品中硫含量浓度, 单位为毫克每升 (mg/L);

$B_1$ ——斜率;

$B_0$ ——截距;

$i$ ——下标, 指第几个工作曲线溶液;

$n$ ——工作曲线的校准点测量次数, 此例中工作曲线有 7 个校准点, 每点测量 3 次, 则  $n=21$ ;

$\bar{c}$ ——不同工作曲线溶液浓度的平均值;

$P$ ——被测样品的测量次数, 此例中样品重复测量 3 次,  $P=3$ 。

$$u_{rel}(c) = u(c)/c = \frac{0.158}{5.0} = 0.0316$$

### D5.5.3 进样体积引入的相对标准不确定度分量

测试中所用微量注射器体积 20  $\mu\text{L}$ , 进样量  $V=10 \mu\text{L}$ , 根据校准证书, 扩展不确定度  $U=0.30\mu\text{L}$ ,  $k=2$ , 则进样体积引入的相对标准不确定度为

$$u_{rel}(V_{inj}) = \frac{U}{kV} = \frac{0.30}{2 \times 10} = 0.0150$$

### D5.5.4 密度引入的相对标准不确定度分量

样品的密度采用方法 SH/T 0604-2000《原油和石油产品密度测定法 (U 形振动管法)》进行测量, 由于仪器校准、温度控制、粘度校正等均有仪器自动完成, 实验室无法调取数据进行逐样评估不确定度, 因此密度的不确定度采用标准方法的重复性数

据估算。

SH/T 0604-2000 规定的重复性限为 0.0002kg/L，密度为两次测量的平均值，标准不确定度为

$$u(D) = 0.0002/2.8/\sqrt{2} = 0.000051\text{kg/L}$$

密度引入的相对标准不确定度为：

$$u_{rel}(D)=0.000051/0.8404=0.000061$$

#### D5.5.5 合成 B 类标准不确定度

由于各分量均不相关，将以上 B 类不确定度合成得：

$$u_B = 6.0 \times \sqrt{u_{rel}^2(c) + u_{rel}^2(V_{inj}) + u_{rel}^2(D)} = 0.210 \text{ mg/kg}$$

#### D5.6 计算合成标准不确定度

##### D5.6.1 合成标准不确定度

A 类和 B 类标准不确定度无关，则合成标准不确定度 $u(X)$

$$u(X) = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = \sqrt{0.054^2 + 0.210^2} = 0.22\text{mg/kg}$$

##### D5.6.2 扩展不确定度的计算

本例中，取包含因子  $k = 2$ 。计算扩展不确定度为：

$$U = k \times u(X) = 0.44\text{mg/kg}$$

#### D5.7 报告结果

$$w_s = (6.0 \pm 0.4) \text{ mg/kg}$$

(包含因子  $k = 2$ )



## 附录 D6 用 Top-down 方法评估汽油中锰含量的测量不确定度

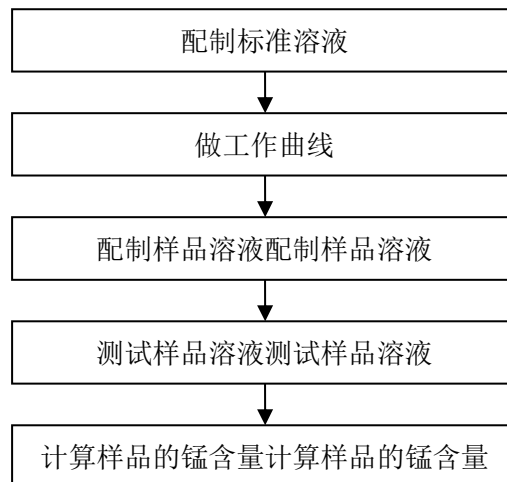
### D6.1 目的

依据 NB/SH/T 0711-2019《汽油中锰含量测定法原子吸收光谱法》，以原子吸收光谱法测定汽油的锰含量为例，参考 RB/T 141-2018《化学检测领域测量不确定度评定利用质量控制和方法确认数据评定不确定度》，利用 Top-down 方法评估锰含量测定结果的不确定度。

### D6.2 测量步骤

汽油试样经碘-甲苯溶液处理，用氯化甲基三辛基铵-MIBK 溶液稀释后，用原子吸收光谱仪在 279.5nm 处测定试样的吸光度，通过标准曲线计算出样品中的锰含量。

测定流程图如下：



### D6.3 测试数据的正态性检验

测试数据来源于本实验室的质控数据，质量控制（QC）样品是一个日常样品，样品进行了 18 次测试，测试时样品为盲样发放，用时 1 个月。原始测试数据见表 D6.1。

表 D6.1 QC 样品锰含量测量数据单位：mg/L

序号	测量值	序号	测量值	序号	测量值
1	6.9	7	5.5	13	6.2
2	7.6	8	6.2	14	6.7
3	5.2	9	7.6	15	6.0
4	6.6	10	5.2	16	6.0
5	6.2	11	5.4	17	6.0
6	6.9	12	6.4	18	6.2

首先，采用式（1）对数据进行安德森-达林（Anderson-Darling，简称 AD）检验（文中的公式请参阅标准 RB/T 141-2018）。

$$A^{2*} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n (2i-1) [\ln(p_i) + \ln(1-p_{n+1-i})]}{n} - n \left[ 1 + \frac{0.75}{n} + \frac{2.25}{n^2} \right] \right\} \dots\dots\dots (1)$$

式中，

$i$ ——将结果按照升序排列后，结果的序号；

$p_i$ ——第  $i$  个正态概率值；

$n$ ——样品个数。

AD 检验结果见表 D6.2， $A^{2*}_{(s)}=0.310$ ， $A^{2*}_{(MR)}=0.320$ ，均小于 1，表明测得的锰含量数据具有正态分布和独立性。

表 D6.2 QC 样品的 AD 检验数据单位：mg/L

序号	检测数据			基于 S 计算结果			基于 $S_{MR}$ 计算结果		
	$I(i)$	$ MR_i $	$I(i)$ 排序	$w(i)$	$p(i)$	$A(i)$	$w_{(MR)}(i)$	$p(i)$	$A(i)$
1	6.9	/	4.9	-1.7	0.0463	-6.389	-1.5	0.0646	-5.686
2	7.6	0.7	5.2	-1.3	0.0977	-16.930	-1.2	0.1213	-15.167
3	5.2	2.4	5.2	-1.3	0.0977	-20.053	-1.2	0.1213	-18.356
4	6.6	1.4	5.4	-1.0	0.1498	-25.081	-0.9	0.1746	-23.148
5	6.2	0.4	5.5	-0.9	0.1818	-27.396	-0.8	0.2061	-25.582
6	6.9	0.7	6.0	-0.3	0.3956	-23.236	-0.2	0.4056	-22.346
7	5.5	1.4	6.0	-0.3	0.3956	-23.930	-0.2	0.4056	-23.303
8	6.2	0.7	6.2	0.0	0.4971	-20.795	0.0	0.4974	-20.795
9	7.6	1.4	6.2	0.0	0.4971	-23.568	0.0	0.4974	-23.567
10	5.2	2.4	6.2	0.0	0.4971	-26.340	0.0	0.4974	-26.340
11	5.4	0.2	6.2	0.0	0.4971	-29.113	0.0	0.4974	-29.113
12	6.4	1.0	6.4	0.3	0.5989	-23.374	0.2	0.5894	-24.124
13	6.2	0.2	6.6	0.5	0.6943	-21.711	0.5	0.6767	-22.769
14	6.7	0.5	6.7	0.6	0.7379	-13.624	0.6	0.7172	-15.206
15	6.0	0.7	6.9	0.9	0.8144	-10.657	0.8	0.7902	-12.393
16	6.0	1.1	6.9	0.9	0.8144	-9.549	0.8	0.7902	-11.308
17	6.0	1.1	7.6	1.8	0.9637	-4.610	1.6	0.9474	-6.048
18	6.2	0.2	7.6	1.8	0.9637	-2.953	1.6	0.9474	-4.227
平均值	6.27	0.97	/	/	/	/	/	/	/
标准偏差	0.708	0.675	/	$A^{2*}_{(s)}=0.310$			$A^{2*}_{(MR)}=0.320$		

## D6.4 标准不确定度的评估

### D6.4.1 期间精密度的不确定度分量的计算

QC 样品是日常样品，基体与日常分析样品非常相似，其分析过程涵盖了日常测定时的全部分析过程，故根据 RB/T 141-2018，期间精密度不确定度分量可以按照式 2 计算（RB/T 141-2018 中式 4）：

$$u_{(R')} = S_{(R')} \dots\dots\dots(2)$$

由表 D6.2 知，测定结果的标准偏差  $s_{(R')} = 0.708\text{mg/L}$ ，

故  $u_{(R')} = S_{(R')} = 0.708 \text{ mg/L}$ 。

### D6.4.2 偏倚的不确定度分量的计算

核查样品（简称 CS 样品）是用锰储备标准溶液（264.20mg/L）通过两级稀释配制而成，浓度为 6.0mg/L，对其进行了 8 次测定，结果见表 D6.3。

表 D6.3 CS 样品的测量数据单位：mg/L

序号	测量值	平均值	标准偏差
1	5.9	6.14	0.311
2	6.0		
3	5.6		
4	6.6		
5	6.2		
6	6.4		
7	6.1		
8	6.3		

由于是稳定的 CS 样品，因此根据 RB/T 141-2018，偏倚的不确定度分量可采用式 3 计算（RB/T 141-2018 中式 7）：

$$u_b = \sqrt{b^2 + \frac{s_b^2}{m} + u_{c,ref}^2} \dots\dots\dots(3)$$

式中，

$b$ ——CS 样品平均值与参考值的差值，mg/L；

$s_b$ ——CS 样品结果的标准偏差，mg/L；

$u_{c,ref}$ ——CS 样品的标准不确定度，mg/L。

#### D6.4.2.1 $u_{c,ref}$ 不确定度分量的计算

CS 样品的不确定度主要来自稀释过程带来的不确定度和锰储备标准溶液赋值的不确定度。一般认为，稀释过程带来的不确定度可以忽略，则  $u_{c,ref}$  主要来自锰储备标准溶液赋值的不确定度。

锰储备标准溶液的证书给出的不确定度为 2.0%，则其标准不确定度为 1.0%，故 CS 样品的不确定度为  $1.0\% \times 6.0 = 0.060 \text{ mg/L}$ 。

#### D6.4.2.2 $u_b$ 计算

从表 D6.3 可知，CS 样品的测量平均值为 6.14mg/L，标准偏差为 0.311mg/L，则：

$$u_b = \sqrt{(6.14 - 6.0)^2 + \frac{0.311^2}{8} + 0.060^2} = 0.188 \text{ mg/L}$$

### D6.5 计算合成标准不确定度

#### D6.5.1 合成标准不确定度

根据 RB/T 141-2018，合成标准不确定度为：

$$u_c = \sqrt{u_R'^2 + u_b^2} = \sqrt{0.708^2 + 0.188^2} = 0.732 \text{ mg/L}$$

#### D6.5.2 扩展不确定度的计算

本例中，取包含因子  $k = 2$ ，计算扩展不确定度为：

$$U = 2 \times 0.732 = 1.464 \approx 1.5 \text{ mg/L}。$$

### D6.6 报告结果

当锰含量在 6.3mg/L 左右时，测量结果表示为

$$X = (6.3 \pm 1.5) \text{ mg/L}$$

（包含因子  $k = 2$ ）

## 附录 D7 驱油用聚丙烯酰胺水解度测量不确定度的评估

### D7.1 目的

依据 GB/T 12005.6-1989《部分水解聚丙烯酰胺水解度测定方法》，以驱油用聚丙烯酰胺进行水解度测定为例，评估水解度测定结果的不确定度。

### D7.2 测量步骤

D7.2.1 实验条件：温度 20℃、湿度 37%。

#### D7.2.2 方法提要

部分水解聚丙烯酰胺是强碱弱酸盐，它与盐酸反应形成大分子弱酸，体系的 pH 值由弱碱性转变成弱酸性。用盐酸标准溶液滴定，选用甲基橙-靛蓝二磺酸钠为指示剂。用消耗盐酸标准溶液的体积计算试样的水解度。

D7.2.3 部分水解聚丙烯酰胺水解度测定方法包括以下步骤：

a) 用称量瓶采用减量法称取(0.028~0.032) g 试样，精确至±0.0001 g，三个试样为一组。

b) 将盛 100 mL 蒸馏水的锥形瓶放在电磁搅拌器上，打开电源，调节搅拌磁子转速使液面旋涡深度达 1cm 左右将试样缓慢加入锥形瓶中。

c) 待试样完全溶解后，可直接进行水解度的测定。

d) 用两支液滴体积比为 1:1 的滴管向试样溶液中加入甲基橙和靛蓝二磺酸钠指示剂各一滴，试样溶液呈黄绿色。

e) 用盐酸标准溶液滴定试样溶液，溶液由黄绿色变成浅灰色即为滴定终点。记下消耗盐酸标准溶液的毫升数。

f) 计算水解度

具体步骤如图 D7.1 所示。

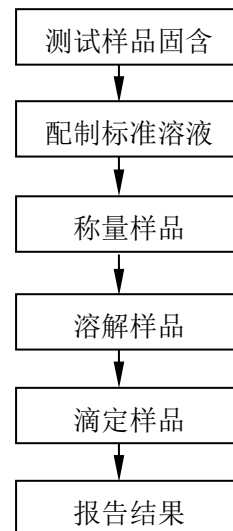


图 D7.1 水解度测量

### D7.3 数学模型

依据部分水解聚丙烯酰胺水解度测定方法建立水解度数学模型：

$$HD = \frac{c \cdot V \times 71 \times 100}{1000 \times m \cdot s - 23 \times c \cdot V} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

*HD*—水解度，%；

*c*—盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

*V*—试样溶液消耗的盐酸标准溶液的体积，mL；

*m*—试样的质量，g；

*s*—试样的固含量，%；

23—丙烯酸钠与丙烯酰胺链节质量的差值；

71—与 1.00mL 盐酸标准溶液 [*c*(HCl)=1.000mol/L] 相当的丙烯酰胺链节的质量。

### D7.4 不确定度来源的识别

图 D7.2 列出了各个不确定度分量的来源。

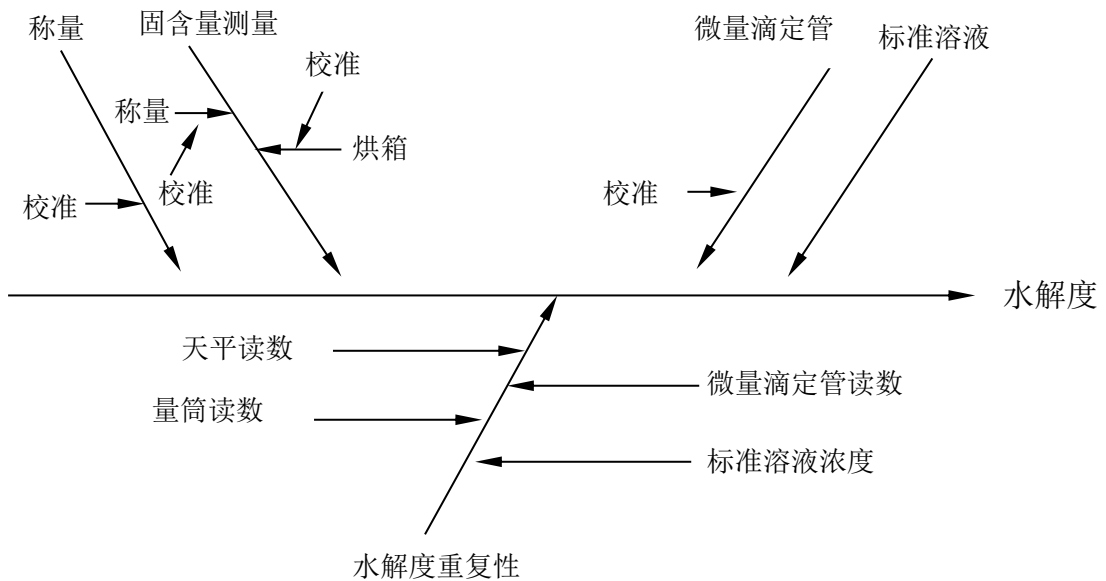


图 D7.2 水解度测量不确定度因果图

### D7.5 不确定度的评估

#### D7.5.1 不确定度的 A 类评估

《部分水解聚丙烯酰胺水解度测定方法》系国家标准方法。本例以某一驱油用聚丙烯酰胺样品为例，在相同条件下连续进行重复实验 10 次测量样品水解度，结果数据见表 D7.1 所示：

表 D7.1 驱油用聚丙烯酰胺水解度重复性测量数据

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{x}$	$s(HD_i)$	$s(\overline{HD})$
HD, %	21.23	21.15	21.23	21.14	21.30	21.37	21.07	21.53	21.30	21.22	21.25	0.131	0.0414
m, mg	28.2	28.7	28.6	29.5	28.9	29.6	28.8	29.4	28.9	29.8	29.04		
V, mL	0.71	0.72	0.72	0.74	0.73	0.75	0.72	0.75	0.73	0.75	0.732		
$V_1$	100.0										100.0		
c, mol/L	0.1000										0.1000		
s	0.900										0.90		

根据上表数据可求出 10 次实验结果的平均值为 21.25%，用贝塞尔公式求得单次测量结果的实验标准差为：

$$s(HD_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (HD_i - \overline{HD})^2} = 0.131\%$$

本例报告的水解度值为 10 次测量平均值，因此计算观测列平均值标准偏差为：

$$s(\overline{HD}) = \frac{s(HD_i)}{\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (HD_i - \overline{HD})^2}}{\sqrt{n}} = 0.0436\%$$

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：

$$u_A = s(\overline{HD}) = 0.0436\%$$

## D7.5.2 标准不确定度的 B 类评估

### D7.5.2.1 试样称量引入不确定度分量 $u(m)$ 的评估

实验选用感量 0.0001g 的天平。该天平检定证书上给出最大允差  $U_1 = \pm 0.5 \text{ mg}$ ，按均匀分布， $k = \sqrt{3}$ 。天平的校准不确定度为：

$$u(m_1) = \frac{0.50}{\sqrt{3}} = 0.2886 \text{ mg}$$

称量驱油用聚丙烯酰胺时，分两次称量，一次为称量称量瓶，另一次为毛重。综上所述，计算称量引入的标准不确定度为：

$$u(m) = \sqrt{u(m_1)^2 \times 2} = \sqrt{0.2886^2 \times 2} = 0.4081 \text{ mg} = 0.0004081 \text{ g}$$

### D7.5.2.2 体积测量引入的标准不确定度分量 $u(V)$ 的评估

体积测量引入的标准不确定度分量为微量滴定管。

#### a) 微量滴定管校准引入的不确定分量 $u(V)$ 的评估

实验所用微量滴定管测量范围 (0~1) mL，分度值 0.02 mL。1 mL 微量滴定管最

大允差为±0.007mL，取均匀分布，包含因子 $k = \sqrt{3}$ 。微量滴定管的校准不确定度为：

$$u(V) = \frac{0.007}{\sqrt{3}} = 0.00404 \text{ mL}$$

实验温度为 20℃，跟检定温度一致，因此不考虑温度对滴定管的影响。

b) 体积读数引入的不确定度分量评估

本例中，微量滴定管读数时，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。

### D7.5.2.3 固含量测量引入的标准不确定度分量 $u(s_{\text{固}})$ 的评估

固含量测试过程：取(0.6–0.8)g 试样，放于 105℃，真空度 5300Pa 的真空烘箱内，加热干燥 5h 后，取出冷却，称量，准确至 0.0001g。

计算公式：

$$s_{\text{固}} = \frac{m}{m_0} \dots\dots\dots(2)$$

式中： $s_{\text{固}}$ —试样固含量； $m$ —干燥后试样质量，g； $m_0$ —干燥前试样质量。

a) 固含量 A 类不确定度

固含量测量所引入的不确定度主要有天平校准所引入的不确定度，以及重复测量引入的不确定度。

表 D7.2 驱油用聚丙烯酰胺固含量重复性测量数据

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{x}$	$s(s_i)$	$s(\bar{s})$
$s_{\text{固}}$	0.901	0.891	0.892	0.928	0.885	0.913	0.904	0.885	0.902	0.901	0.900	0.0139	0.0049
$m_0, \text{g}$	0.7215	0.7254	0.6985	0.7541	0.6958	0.7214	0.7365	0.7541	0.8021	0.7541	0.7364		
$m, \text{g}$	0.6501	0.6463	0.6231	0.6998	0.6158	0.6586	0.6658	0.6674	0.7235	0.6794	0.6629		

固含量实验重复性测量引入的标准不确定度为 A 类不确定度：

$$s(s_{\text{固}}) = \frac{s(s_{\text{固}})}{\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (s_{\text{固}i} - \bar{s}_{\text{固}})^2}}{\sqrt{n}} = 0.0049$$

实验重复性测量引入的不确定度为：

$$u_A(s_{\text{固}}) = s(s_{\text{固}}) = 0.0049$$

$$u_{rel,A}(s_{\text{固}}) = \frac{u_A(s_{\text{固}})}{s_{\text{固}}} = \frac{0.0049}{0.900} = 0.00544$$

b) 称量引入不确定度分量



实验选用感量 0.0001g 的天平。该天平检定证书上给出法定允差  $U_1 = \pm 0.5 \text{ mg}$ ，按均匀分布， $k = \sqrt{3}$ 。天平的校准不确定度为：

$$u(m_2) = \frac{0.50}{\sqrt{3}} = 0.2886 \text{ mg}$$

固含量测量时，需要分别称量干燥前试样质量以及干燥后试样质量，每次分两次称量，一次为称量称量瓶，另一次为毛重。综上所述，计算称量引入的标准不确定度为：

$$u(m') = \sqrt{u(m_2)^2} \times 2 = \sqrt{0.2886^2 \times 2} = 0.4081 \text{ mg} = 0.0004081 \text{ g}$$

$$u_{rel,前}(m') = \frac{u(m')}{\bar{m}_0} = \frac{0.0004081}{0.7364} = 0.000554$$

$$u_{rel,后}(m') = \frac{u(m')}{\bar{m}} = \frac{0.0004081}{0.6629} = 0.000616$$

则固含量测量引入的不确定度分量：

$$u(s_{固}) = 0.900 \times \sqrt{u_{rel,A}(s_{固})^2 + u_{rel,前}(m')^2 + u_{rel,后}(m')^2}$$

$$= 0.900 \times \sqrt{0.00544^2 + 0.000554^2 + 0.000616^2} = 0.00503$$

#### D7.5.2.4 标准溶液引入的标准不确定度分量的评估

标准溶液配制按 GB/T 601-2016 《化学试剂 标准滴定溶液的制备》要求执行。盐酸标准溶液计算公式为：

$$c_{HCl} = \frac{m \cdot p \times 1000}{(V_1 - V_2)M} \dots\dots\dots(3)$$

式中：m-无水碳酸钠的质量，g；p-无水碳酸钠的纯度，计算时按 100%计； $V_1$ -盐酸标准溶液的体积，mL； $V_2$ -空白试验盐酸溶液体积数值，mL；M-无水碳酸钠的摩尔质量，g/mol [ $M(1/2\text{NaCO}_3) = 52.994$ ]，M 引入的不确定度可忽略。

a) 标准溶液 A 类不确定度

表 D7.3 标准溶液浓度重复性测量数据

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{x}$	$s(c_i)$	$s(\bar{c})$
$V_1$	37.70	37.80	37.75	37.70	37.75	37.85	37.80	37.80	37.80	37.75	37.77	/	/
$V_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	/	/
m	0.2001	0.2001	0.2001	0.2001	0.2001	0.2005	0.2004	0.2003	0.2003	0.2000	0.2002	/	/
c	0.1002	0.0999	0.1000	0.1002	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.000192	0.000061

用贝塞尔公式求得单次测量结果的实验标准差为：

$$s(\bar{c}) = \frac{s(c)}{\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}}{\sqrt{n}} = 0.000061 \text{ mol/L}$$

实验重复性测量引入的不确定度为： $u_A(c) = s(\bar{c}) = 0.000061 \text{ mol} / \text{L}$

b) 称量无水碳酸钠引入不确定度分量

实验选用感量 0.0001g 的天平。该天平检定证书上给出 (0-50)g 范围内最大允差  $U_1 = \pm 0.5 \text{ mg}$ ，按均匀分布， $k = \sqrt{3}$ 。天平的校准不确定度为：

$$u(m_3) = \frac{0.50}{\sqrt{3}} = 0.2886 \text{ mg}$$

称量无水碳酸钠时，分两次称量，一次为称量称量瓶，另一次为毛重。综上所述，计算天平引入的标准不确定度为：

$$u(m'') = \sqrt{u(m_3)^2 \times 2} = \sqrt{0.2886^2 \times 2} = 0.4081 \text{ mg} = 0.0004081 \text{ g}$$

$$u_{\text{rel}}(m'') = \frac{u(m'')}{\bar{m}} = \frac{0.0004081}{0.2002} = 0.002038$$

c) 无水碳酸钠基准物质纯度引入的不确定度

无水碳酸钠基准物质纯为 99.95%-100.05%，假设为均匀分布，包含因子  $k = \sqrt{3}$ ，其不确定度  $\mu_p$ ：

$$u(p) = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.000289$$

$$u_{\text{rel}}(p) = 0.000289$$

d) 滴定体积引入的不确定度  $\mu_{(v_1-v_0)}$

标准滴定溶液量取所用滴定管带来的不确定度：分析实际使用 50 mL A 级滴定管，按照国家标准《实验室玻璃仪器 滴定管》(GB/T 12805-2011)，50 mL 滴定管允差为  $\pm 0.050 \text{ mL}$ ，取均匀分布，包含因子  $k = \sqrt{3}$ ，

$$u(V_0) = \sqrt{2} \times \frac{0.050}{\sqrt{3}} = 0.0408 \text{ mL}$$

体积  $V_1$  的标准不确定度与  $V_0$  相同。

$$u(V_1 - V_0) = \sqrt{u(V_0)^2 + u(V_1)^2} = 0.0577 \text{ mL}$$

实验温度为 20℃，跟检定温度一致，因此不考虑温度对滴定管的影响。

$$u_{\text{rel}}(V_1 - V_0) = \frac{u(V_1 - V_0)}{V_1 - V_0} = \frac{0.0577}{37.77} = 0.001528$$

b)、c)、d) 三个分量各不相关，合成得：

$$\begin{aligned}
 u_{rel,B}(c) &= \sqrt{u_{rel}(m'')^2 + u_{rel}(p)^2 + u_{rel}(V_1 - V_0)^2} \\
 &= \sqrt{0.002038^2 + 0.000289^2 + 0.001528^2} = 0.00256 \\
 u_B(c) &= 0.1000 \times u_{B,rel}(c) = 0.000256 \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

则标准溶液引入的不确定度为:

$$u(c) = \sqrt{u_B(c)^2 + u_A(c)^2} = \sqrt{0.000256^2 + 0.000061^2} = 0.000263 \text{ mol/L}$$

### D7.5.2.5 灵敏系数计算

不考虑各个分量相关性,对数学模型两边求导,可得到各分量不确定度灵敏系数。

$$\begin{aligned}
 HD &= \frac{c \cdot V \times 71 \times 100}{1000 \times m \cdot s - 23 \times c \cdot V} \longrightarrow \\
 \frac{\partial HD}{\partial c} &= \frac{V \times 71 \times 100}{1000 \times m \cdot s - 23 \times c \cdot V} - \frac{c \cdot V \times 71 \times 100 \times (-23V)}{(1000 \times m \cdot s - 23 \times c \cdot V)^2} = 227.17 \\
 \frac{\partial HD}{\partial V} &= \frac{c \times 71 \times 100}{1000 \times m \cdot s - 23 \times c \cdot V} - \frac{c \cdot V \times 71 \times 100 \times (-23c)}{(1000 \times m \cdot s - 23 \times c \cdot V)^2} = 31.03 \\
 \frac{\partial HD}{\partial m} &= \frac{-c \cdot V \times 71 \times 100 \times 1000s}{(1000 \times m \cdot s - 23 \times c \cdot V)^2} = -782.45 \\
 \frac{\partial HD}{\partial s} &= \frac{-c \cdot V \times 71 \times 100 \times 1000m}{(1000 \times m \cdot s - 23 \times c \cdot V)^2} = -25.26
 \end{aligned}$$

则 B 类不确定度为:

$$u_B = \sqrt{\left(\frac{\partial HD}{\partial m}\right)^2 u(m)^2 + \left(\frac{\partial HD}{\partial V}\right)^2 u(V)^2 + \left(\frac{\partial HD}{\partial s}\right)^2 u(s_{\text{固}})^2 + \left(\frac{\partial HD}{\partial c}\right)^2 u(c)^2} = 0.371\%$$

## D7.6 计算合成标准不确定度

### D7.6.1 合成不确定度

由不确定度合成公式计算合成标准不确定度为:

$$u(HD) = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = \sqrt{0.0436^2 + 0.371^2} = 0.374\%$$

### D7.6.2 扩展不确定度的计算

本例中,取  $k=2$ , 计算扩展不确定度为:

$$U = k \times u(HD) = 2 \times 0.374\% \approx 0.75\%$$

## D7.7 报告结果

$$\begin{aligned}
 HD &= 21.25\% \pm 0.75\% \\
 &\text{(包含因子 } k=2 \text{)}
 \end{aligned}$$