



柴油凝点测量过程不确定度评价

依据 GB/T 510-2018《石油产品凝点测定法》，对柴油样品进行了凝点测定，并对测量结果进行了不确定度评定。

1 试验方法

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)°C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°C 又能使液面移动时，就取液面不动的温度作为试样的凝点。

2 建立数学模型

$$T = T_0 + \Delta T$$

式中：T 为凝点温度，°C；T₀ 为温度计视值，°C；ΔT 为温度计修正值，°C。

3 不确定度的来源

不确定度来源主要有以下几个方面：

- (1) 重复性测量引入的不确定度 U₁，采用 A 类评定方法；
- (2) 温度计引入的不确定度 U₂，采用 B 类评定方法；
- (3) 数值修约引入的不确定度 U₃，采用 B 类评定方法；
- (4) 人员和环境引入的不确定度 U₄，采用 B 类评定方法。

4 不确定度的确定

4.1 重复性测量引入的不确定度 U_1

通常，试样体积、温度计位置、降温速率和温度计读数均会影响试验结果，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进行量化合并为总试验的一个重复性分量。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 1。

表 1 10 次平行测定凝点结果及平均值(°C)

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
测定结果	-12	-12	-12	-12	-11	-12	-12	-11	-12	-12	-11.8

采用贝塞尔公式计算，求出单次测量的标准偏差：

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.42^\circ\text{C}$$

平均值的标准偏差为：

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = 0.17^\circ\text{C}$$

重复性测量引起的 A 类标准不确定度为：

$$U_1 = S_{\bar{x}} = 0.17^\circ\text{C}$$

4.2 温度计引入的不确定度 U_2

测量试验中所用的温度计的规格为-30°C~60°C，最小分度为 1°C。刻度允许误差为 0.5°C，按照均匀分布计算，由温度计引入的不确定度为：

$$U_2 = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.29^\circ\text{C}$$

4.3 数值修约引入的不确定度 U_3

凝点测定过程中温度最小分度为 1°C ，区间半宽为 0.5°C ，测定结果需要修约为整数，按照均匀分布计算，由数值修约引入的不确定度为：

$$U_3 = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.29^{\circ}\text{C}$$

4.4 人员和环境引入的不确定度 U_4

分析人员经过培训，考核合格；环境条件满足测量要求，并严格控制，因此，人员和环境引入的不确定度可以忽略不计。

4.5 合成标准不确定度的计算

由上述各相对标准不确定度合成凝点的相对标准不确定度为 $U_{u(T)}$ ：

$$U_{u(T)} = \sqrt{U_1^2 + U_2^2 + U_3^2} = \sqrt{0.17^2 + 0.29^2 + 0.29^2} = 0.43$$

4.6 扩展不确定度的计算

将合成标准不确定度乘以包含因子 $K=2$ ，得到扩展不确定度 U

$$U = k \times U_{u(T)} = 2 \times 0.43 = 0.86^{\circ}\text{C}$$

4.7 凝点不确定度结果

凝点测定结果为： $T = -11.8^{\circ}\text{C} \pm 0.9^{\circ}\text{C}$ ($k=2$)