



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

■ 中国合格评定国家认可委员会 编 ■

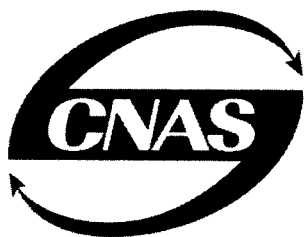
主 审 宋桂兰

主 编 杨 铭



中国计量出版社

CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE



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

中国合格评定国家认可委员会 编

主审 宋桂兰

主编 杨 铭

 中国计量出版社

图书在版编目(CIP)数据

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 / 中国合格评定国家认可委员会编. —北京:中国计量出版社,2010.6

ISBN 978-7-5026-3051-5

I. ①C… II. ①中… III. ①石油化学品—物理化学性质—检测—不确定度—评估
IV. ①TE626

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 092205 号

内 容 提 要

本书是依据中国合格评定国家认可委员会(CNAS)的指南文件(CNAS—GL28:2010)编写而成,旨在为石油石化领域实验室进行理化检测测量不确定度评估和石油石化专业认可评审员针对理化检测测量不确定度评估进行评审提供指导,提高我国石油石化领域理化检测的有效性、一致性以及检测结果的准确性。

本书介绍了测量不确定度的术语、定义、分类、影响因素的主要来源、评估的基本程序、表示和报告,并重点阐述了石油石化领域理化检测不确定度评估方法,以及石油产品馏程、运动粘度、闪点、凝点、航空燃料冰点、原油和液体石油产品密度测量不确定度的具体评估实例。

本书可供石油石化行业从事理化检测、计量、标准化、质量监督、实验室认可和计量认证的有关管理和技术人员使用,还可作为实验室认可评审员的必备文件资料。

中国计量出版社 出版

地 址 北京和平里西街甲 2 号(邮编 100013)

电 话 (010)64275360

网 址 <http://www.zgjl.com.cn>

发 行 新华书店北京发行所

印 刷 北京密东印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 6.75

字 数 104 千字

版 次 2010 年 6 月第 1 版 2010 年 6 月第 1 次印刷

印 数 1—2 000

定 价 50.00 元

如有印装质量问题,请与本社联系调换

版权所有 侵权必究

编 委 会

主 审 宋桂兰

主 编 杨 铭

编 委 (按姓氏笔画为序)

孙海容	李令中	李 婷	张书哲
张 宇	陈少红	陈效红	欧育豹
高 健	黄小怡	程仲芊	

序

进入 20 世纪 90 年代后,随着全球经济一体化趋势不断增加,在 WTO 的推动下,为减少和消除技术性贸易壁垒,各国的合格评定制度都按照国际标准开始逐步走向统一,并按照“一个标准、一次检测、全球承认”的目标,开始建立各国合格评定机构认可的相互承认机制,因此以 ISO/IEC 17025 标准为核心的实验室认可体系和国际互认体系便得到了快速的发展。

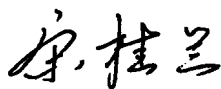
认可作为一种确保相关方对合格评定的能力与结果建立信心的评价方式,对促进全球国际贸易、保障质量安全和推动社会发展等诸多方面发挥着重要作用。20 世纪 90 年代初我国依据国际标准、导则和指南等文件,以及法律法规的相关规定,建立了既遵循国际规则,又符合中国国情的具有中国特色认可体系。2002 年以来,在党中央国务院的高度关注下,在国家质量监督检验检疫总局和国家认证认可监督管理委员会的正确领导下,我国的认可工作得到快速发展,取得了长足进步,认可体系实现统一,认可领域不断拓展,认可数量持续增长,认可职能纵深发展,认可作用逐步得以发挥,认可结果的采信范围和利用广度逐步扩大,国际影响日益提高。经过 10 多年的发展,我国认可工作从无到有,由分散到集中,目前已经有 4100 多家实验室获得了认可,经过认可的实验室的检测数据和结果得到了世界上 50 多个国家和地区、60 多个经济体的承认。实践证明,在我国政治经济社会体制下,认可在提升产品质量安全水平、促进社会可持续发展等方面起到了积极作用。

自 1999 年 JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》和 GB/T 27025—2008《检测和校准实验室能力的通用要求》发布实施以来,以不确定度理论取代传统的误差理论对测量结果进行分析评价,已成为认可实验室的共识与必然要求。但是,针对千差万别的不同专业领域,如何在实践中正确评估和报告不确定度,以及如何正确应用不确定度理论,成为近年来国际实验室界和认可机构急需解决的技术问题。虽然有许多国际组织发布了具有指导意义的技术性指南文件,但对于各个专业领域的应用来说仍不能完全满足需要。因此,作为国家认可

机构,我们有必要为广大实验室提供更为具体、操作性强的技术指南文件。

本书针对石油石化理化领域检测的专业特点,在理论上通过实例的形式,对测量不确定度评估方法作了系统、全面的描述和示范,具有很强的实用性和指导作用,相信对广大石油石化领域实验室的测量不确定度评估工作会带来助益。

中国合格评定国家认可委员会副秘书长



2010年6月

前 言

随着科学技术的不断进步和全球经济的飞速发展,人们对于生活质量的要求在不断提高,对于产品质量和实验室检测结果可靠性的要求也越来越高,在许多情况下除了要获得检测结果外,还特别需要知道检测结果的测量不确定度。《测量不确定度评估和报告通用要求》(CNAS—GL07:2006)明确指出,检测实验室应有能力对每一项有数值要求的测量结果进行测量不确定度评估。由国际不确定度工作组于 1993 年制定、1995 年修订,并由 ISO, IEC, BIPM, OIML, IFCC, IUPAC, IUPAP 等七个国际组织批准和发布的《测量不确定度表示指南》(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)(简称指南 GUM)大力推动了测量不确定度在世界范围内的应用。我国 1999 年原则上等同采用 GUM,制定并批准发布了 JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》计量技术规范,使我国测量不确定度的应用得到了空前发展。但应指出,评定指南 GUM 或 JJF 1059—1999 虽然有广泛的实用性和兼容性,然而实践表明,不同专业不同项目/参数测量不确定度的评估有共同之处,也有各自不同的特点。实践中往往会发生理解规范容易,而实际评估困难的现象。解决办法是针对不同的检测项目/参数,应采用不同的测量不确定度评估方法。

由于石油石化理化检测专业的复杂性,导致在进行测量不确定度评估时产生较大困难,实验室认可评审员在对石油石化实验室测量不确定度评估进行评审时也由此会产生较大困难。因此,石油石化领域实验室和石油石化专业实验室认可评审员,都渴望得到能对石油石化领域理化检测测量不确定度评估具有较强指导作用的文件和相关资料。此次,由中国合格评定国家认可委员会(CNAS)实验室技术委员会石油石化专业委员会牵头,组织长期从事石油石化理化检测工作以及相应测量不确定度评估工作的相关专家,编写了《石油石化领域理化检测测量不确定度评估指南及实例》(CNAS—GL28:2010),该文件是 CNAS 的认可指南性文件。本书旨在为石油石化领域实验室进行理化检测测量不确定度评估和石油石化专业认可评审员针对理化检测测量不确定度评估进行

评审提供指导,提高我国石油石化领域理化检测的有效性、一致性以及检测结果的准确性。

在本书的编写过程中,得到韩永志、戴润生、李慎安、肖明耀、张明霞、吕京、陈延青、史光华等同志的大力支持,对此表示衷心感谢。由于知识、认识 and 经验的局限性,书中如有不当之处,敬请广大读者提出指正。

编 者

2010 年 6 月

目 录

1	目的和适用范围	(1)
2	引用文件	(1)
3	术语和定义	(1)
4	石油石化理化检测中常见的测量不确定度主要来源	(13)
5	测量不确定度评估的基本程序	(15)
6	测量不确定度的表示与报告	(25)
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	(27)
附录 B	石油产品馏程测量不确定度的评估实例	(40)
附录 C	石油产品运动粘度测量不确定度的评估实例	(55)
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	(64)
附录 E	石油产品闪点测量不确定度的评估实例	(74)
附录 F	航空燃料冰点测量不确定度的评估实例	(83)
附录 G	石油产品凝点测量不确定度的评估实例	(90)

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《通用计量术语及定义》；

JJF 1059《测量不确定度评定与表示》；

JJF 1135《化学分析测量不确定度评定》；

CNAS—GL05《测量不确定度要求的实施指南》；

CNAS—GL06《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的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 ~ GB 3102—1993 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”按其本质是不确定的。

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于规定的条件。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,在相同地点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)

在改变了的测量条件下,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:

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

式中 $\bar{x}$ ——1 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。

“1 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 ——第 i 次测量的结果;

$\bar{x}$ —— n 次测量结果的算术平均值;

s ——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”按其本质是不确定的。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的特性。

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及可比性。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,其一种或多种特性值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,它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)。