

检知管法测定纺织品消臭性的不确定度评定

胡凌云

上海可泰检验有限公司, 上海

收稿日期: 2021年10月1日; 录用日期: 2021年10月26日; 发布日期: 2021年11月3日

摘要

目的: 建立纺织品消臭性试验的不确定度分析方法。方法: 以检知管法测定醋酸的减少率为例, 分析不确定度来源; 采用A类或B类方法评定各分量的不确定度; 根据测量模型和不确定度传播律, 求灵敏系数、相关系数, 计算合成不确定度和有效自由度, 确定包含因子、计算扩展不确定度。结果: 检知管法测定醋酸减少率的扩展不确定度为11%, 有效自由度为63。结论: 本文为消臭性检知管法的测量不确定度评估提供参考。

关键词

消臭性, 测量不确定度, 检知管法, 纺织品

The Uncertainty Evaluation of Detector Tube Method in Deodorant Property of Textile

Lingyun Hu

Shanghai QTEC Testing Laboratory Co., Ltd., Shanghai

Received: Oct. 1st, 2021; accepted: Oct. 26th, 2021; published: Nov. 3rd, 2021

Abstract

Objective: To establish an uncertainty analysis method for the determination of deodorant property of textile products. **Methods:** Taking the determination of the reduction rate of the concentration about the acetic acid using by the detector tube method as an example, the uncertainty source was analyzed, the uncertainty factors were evaluated by Type A or Type B, the sensitivity coefficient and the correlation coefficient can be gotten according to the measurement model and the uncertainty propagation law, the combined standard uncertainty and the effective degrees of freedom were calculated, the coverage factor was determined and the expanded uncertainty was reported. **Results:** The expanded uncertainty of the reduction rate about the acetic acid using the

detector tube method is 11%, and the effective degree of freedom is 63. Conclusion: This paper provides reference for the evaluation of the determination of deodorant property by the detector tube method.

Keywords

Deodorant Property, Measurement Uncertainty, Detector Tube, Textile

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

测量不确定度, 简称不确定度, 是根据所用到的信息, 表征赋予被测量值分散性的非负参数[1] [2]。检验检测机构应建立相应数学模型, 给出相应检验检测能力的评定测量不确定度案例[3]。

《GB/T 33610.2-2017 纺织品消臭性能的测定第 2 部分: 检知管法》[4], 是将臭味气体(本文以醋酸为例), 添加到采样袋中。试样与醋酸接触 2 小时, 用检知管分别测定含试样和不含试样的采样袋中醋酸浓度, 计算醋酸浓度减少率。

本文按照《JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示》, 对测量不确定度进行评定, 简称 GUM 法。首先分析不确定度来源和建立测量模型; 第二步采用 A 类或 B 类方法评定标准不确定度以及自由度; 第三步根据不确定度传播律, 计算合成不确定度; 第四步, 根据有效自由度计算扩展不确定度; 第五步报告测量结果。

关于纺织品消臭性能检测方法的介绍和研究有一些[5] [6], 除了检知管法, 还有气相色谱法[7]。遗憾的是相关实验方法不确定度的评定没有先例供参考。可以找到的是用气相色谱法检测农药残留量或者中药酞剂甲醇量的不确定度评定方法[8] [9]。

检知管法 GB 标准要求醋酸减少百分率取小数点后一位; ISO 标准[10]附录中的数据也是取小数点后一位; 但根据日本纤维认证基准[11]出具 SEK 标志结果时, 取整数即可。因此也需要通过评定不确定度, 来了解实验结果的可信度。

《JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示》较之前一版本[12]提供了不确定度评定步骤, 对于测量过程合并标准偏差的评定, 进行了更详细地介绍和举例, 非常方便学习和使用。本文的 A 类评定就是采用这个方法。

通常情况下, 计算扩展不确定度时包含因子 k 取 2, 不需要给出有效自由度。为了解本次不确定度评定的可靠程度, 本文计算和给出了有效自由度, 并用内插法计算得到包含因子。

2. 建立测量模型和分析不确定度来源

2.1. 试验原理

试样与醋酸气体接触 2 小时后, 用检知管分别测定含有试样的采样袋、和空白采样袋中醋酸气体的浓度, 计算醋酸气体浓度减少率(ORR)。

2.2. 试验仪器与试剂

- 1) 气体调制装置: GASTEC 株式会社, 型式: PD-1B。

- 2) 电子天平: 岛津 TX223L, Max 220 g, Min 0.02 g, e = 0.01 g, d = 0.001 g。
- 3) 检知管: 光明理化工业株式会社, No.216S 醋酸, 0.5~125 ppm, 检知限 0.2 ppm。
- 4) 吸气泵: 光明理化工业株式会社, 北川式气体采取器 AP-20。
- 5) 醋酸: 和光纯药工业株式会社, 纯度 99.7%。
- 6) 气体采样袋: 聚氟乙烯树脂制, 25 cm * 40 cm, 5 L。
- 7) 真空泵。
- 8) 封口机。

2.3. 试验步骤

- 1) 用纯度 99.7% 的醋酸试剂及纯度 99.99% 以上的干燥空气, 制备浓度为 $30 \text{ uL/L} \pm 3 \text{ uL/L}$ 的醋酸样气。
- 2) 在 3 个采样袋中各放置一份试样, 试样尺寸 $100 \text{ cm}^2 \pm 5 \text{ cm}^2$, 或质量 $1.0 \text{ g} \pm 0.05 \text{ g}$ 。
- 3) 用封口机密封采样袋。
- 4) 用真空泵抽出采样袋中的气体。
- 5) 用气体调制装置注入 3 L 醋酸气体至采样袋中。
- 6) 采样袋静置 2 小时, 醋酸气体与试样产生接触反应。
- 7) 用吸气泵从采样袋中抽出 100 mL 待测气体通过检知管。
- 8) 读取检知管变色位置的刻度值。该值即为采样袋中试样与气体接触后醋酸成分浓度。3 个含试样的醋酸浓度平均值记作 A 。
- 9) 空白试验: 不含试样, 按照 4~8 进行空白试验。3 个不含试样醋酸浓度的平均值记作 B 。

2.4. 建立测量模型

按照式(1)计算醋酸浓度减少率:

$$ORR = \frac{B-A}{B} \times 100\%$$

$$ORR = \left(1 - \frac{A}{B}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: ORR : 醋酸浓度减少率, %;

B : 空白试验时, 2 小时后醋酸浓度的平均值;

A : 含试样时, 2 小时后醋酸浓度的平均值。

2.5. 测量不确定度来源分析

- 1) 醋酸气体充气体积 V 是由气体调制装置的流量 Q 和充气时间 t_1 决定:

$$V = Q \times t_1 \quad (2)$$

试验中, 流量 $Q = 1.9 \text{ L/min}$, 充气时间 $t_1 = 1.58 \text{ min}$ (1 分 35 秒) 时, 充气体积为 3 L, 初始浓度为 30 uL/L 。因此初始浓度的不确定度, 由流量 Q 和充气时间 t_1 带来。

- 2) 检知管的检知限 0.2 uL/L , 带来测量仪器的不确定度。
- 3) 放置时间 2 h 的不确定度, 带来被测量醋酸浓度变化的不确定度。
- 4) 吸气泵使用前检查气密性。因为测量输出量 ORR 是与空白的比值, 所以抽出体积的不确定度可以忽略。
- 5) 在相同条件下, 被测量醋酸浓度(x)重复观测值的变化, 带来重复性不确定度。
- 6) 取样的代表性差异, 以及试样尺寸差异, 也可以用重复性不确定度来表征。

3. 评定标准不确定度

测量不确定度由以上分析的分量组成, 每个分量用其概率分布的标准偏差估计表征, 称标准不确定度。用标准不确定度表示的各分量用 u_i 表示。

对被测量醋酸浓度(x), 进行独立重复观测, 用 A 类评定方法得到试验标准偏差。

气体流量、充气时间、检知限、放置时间等, 根据有关信息估计的先验概率分布, 用 B 类评定方法得到标准偏差估计值。

3.1. 标准不确定度 A 类评定

1) 对被测量醋酸浓度(x)进行 3 次独立观测($m=3$), 每次 3 个平行样($n=3$, 自由度为 v_i), 则 A 类标准不确定度可以用合并实验标准偏差 s_p 表征。因为每次平行样次数相同, 所以每次的自由度也相等, 合并样本实验标准偏差 s_p 可按式(3)计算, 自由度按式(4)计算:

$$s(x) = s_p = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m s_j^2}{m}} \quad (3)$$

$$v = \sum_{j=1}^m v_j \quad (4)$$

式中:

$s(x)$: 实验标准偏差;

s_p : 合并样本标准偏差;

s_j : 第 j 次独立观测时的实验标准偏差;

m : 独立观测次数 ($j=1, 2, \dots, m$);

v : s_p 的自由度;

v_j : 每次平行试验的自由度。

2) 第 j 次独立观测时的实验标准偏差 $s_j(x_j)$, 可以用贝塞尔公式(5)计算:

$$s_j(x_j) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2} \quad (5)$$

式中:

n : 平行样的数量;

x_{ij} : 第 j 次独立观测时, 得到 n 个独立测得值 x_{ij} ($i=1, 2, \dots, n$);

\bar{x}_j : 第 j 次独立观测时, n 个独立测得值的算术平均值。

3) 在过程参数 s_p 已知的情况下, 由该测量过程对被测量醋酸浓度(x)在同一条件下进行 n 次独立重复观测, 以算术平均值(\bar{x})为测量结果, 则测量结果的 A 类标准不确定度按公式(6)计算:

$$u_A(x) = u(\bar{x}) = s_p / \sqrt{n} \quad (6)$$

4) 含试样采样袋 2 小时后醋酸浓度测量值的标准不确定度计算见表 1。

Table 1. The concentration A of acetic acid with sample

表 1. 含试样的醋酸浓度 A

第 1 次测量($j=1$)	平行样 1 ($i=1$)	平行样 2 ($i=2$)	平行样 3 ($i=3$)	最佳估计值(算术平均值)
醋酸浓度 A_{ij}	$A_{11} = 6.0 \text{ uL/L}$	$A_{21} = 6.5 \text{ uL/L}$	$A_{31} = 7.0 \text{ uL/L}$	$\bar{A}_1 = 6.5 \text{ uL/L}$

Continued

$A_{i1} - \bar{A}_1$	-0.5	0	0.5	$n = 3$
实验标准偏差 自由度	$s_1(A_1) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_{i1} - \bar{A}_1)^2} = 0.5 \text{ uL/L}$ $v_1 = n - 1 = 2$			
第 2 次测量($j = 2$)	平行样 1 ($i = 1$)	平行样 2 ($i = 2$)	平行样 3 ($i = 3$)	最佳估计值(算术平均值)
醋酸浓度 A_{i2}	$A_{12} = 6.0 \text{ uL/L}$	$A_{22} = 5.0 \text{ uL/L}$	$A_{32} = 5.5 \text{ uL/L}$	$\bar{A}_2 = 5.5 \text{ uL/L}$
$A_{i2} - \bar{A}_2$	0.5	-0.5	0	$n = 3$
实验标准偏差 自由度	$s_2(A_2) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_{i2} - \bar{A}_2)^2} = 0.5 \text{ uL/L}$ $v_2 = n - 1 = 2$			
第 3 次测量($j = 3$)	平行样 1 ($i = 1$)	平行样 2 ($i = 2$)	平行样 3 ($i = 3$)	最佳估计值(算术平均值)
醋酸浓度 A_{i3}	$A_{13} = 6.5 \text{ uL/L}$	$A_{23} = 6.0 \text{ uL/L}$	$A_{33} = 6.5 \text{ uL/L}$	$\bar{A}_3 = 6.3333 \text{ uL/L}$
$A_{i3} - \bar{A}_3$	0.1667	-0.3333	0.1667	$n = 3$
实验标准偏差 自由度	$s_3(A_3) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_{i3} - \bar{A}_3)^2} = 0.2887 \text{ uL/L}$ $v_3 = n - 1 = 2$			
合并样本标准偏差	$s(A) = s_p(A) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m s_j^2}{m}} = \sqrt{\frac{[s_1(A_1)]^2 + [s_2(A_2)]^2 + [s_3(A_3)]^2}{3}} = 0.4410 \text{ uL/L}$			
自由度	$v = \sum_{j=1}^m v_j = 6$			
测量结果 A 的 A 类 标准不确定度	$u_A(A) = u(\bar{A}) = s_p(A) / \sqrt{n} = 0.2546 \text{ uL/L}$			
A 的算术平均值	$\bar{A} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \bar{A}_j = \frac{1}{3} (6.5 + 5.5 + 6.33) = 6.11 \text{ uL/L}$			
A 的 A 类相对标准 不确定度	$u_{r,A}(A) = \frac{u_A(A)}{\bar{A}} = \frac{0.2546}{6.11} = 0.04167$			

5) 不含试样采样袋 2 小时后醋酸浓度测量值的标准不确定度计算见表 2。

Table 2. The concentration *B* of acetic acid without sample

表 2. 空白对照样的醋酸浓度 *B*

第 1 次测量($j = 1$)	平行样 1 ($i = 1$)	平行样 2 ($i = 2$)	平行样 3 ($i = 3$)	最佳估计值(算术平均值)
醋酸浓度 B_{i1}	$B_{11} = 25.0 \text{ uL/L}$	$B_{21} = 24.0 \text{ uL/L}$	$B_{31} = 23.0 \text{ uL/L}$	$\bar{B}_1 = 24.0 \text{ uL/L}$
$B_{i1} - \bar{B}_1$	1.0	0	-1.0	$n = 3$

Continued

实验标准偏差 自由度	$s_1(B_1) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (B_{i1} - \bar{B}_1)^2} = 1.0 \text{ uL/L}$ $v_1 = n - 1 = 2$			
第 2 次测量($j = 2$)	平行样 1 ($i = 1$)	平行样 2 ($i = 2$)	平行样 3 ($i = 3$)	最佳估计值(算术平均值)
醋酸浓度 B_{i2}	$B_{12} = 22.0 \text{ uL/L}$	$B_{22} = 22.0 \text{ uL/L}$	$B_{32} = 24.0 \text{ uL/L}$	$\bar{B}_2 = 22.67 \text{ uL/L}$
$B_{i2} - \bar{B}_2$	-0.67	-0.67	1.33	$n = 3$
实验标准偏差 自由度	$s_2(B_2) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (B_{i2} - \bar{B}_2)^2} = 1.1547 \text{ uL/L}$ $v_2 = n - 1 = 2$			
第 3 次测量($j = 3$)	平行样 1 ($i = 1$)	平行样 2 ($i = 2$)	平行样 3 ($i = 3$)	最佳估计值(算术平均值)
醋酸浓度 B_{i3}	$B_{13} = 25.0 \text{ uL/L}$	$B_{23} = 24.0 \text{ uL/L}$	$B_{33} = 23.5 \text{ uL/L}$	$\bar{B}_3 = 24.17 \text{ uL/L}$
$B_{i3} - \bar{B}_3$	0.83	-0.17	-0.67	$n = 3$
实验标准偏差 自由度	$s_3(B_3) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (B_{i3} - \bar{B}_3)^2} = 0.7638 \text{ uL/L}$ $v_3 = n - 1 = 2$			
合并样本标准偏差	$s(B) = s_p(B) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m s_j^2}{m}} = \sqrt{\frac{[s_1(B_1)]^2 + [s_2(B_2)]^2 + [s_3(B_3)]^2}{3}} = 0.9861 \text{ uL/L}$			
自由度	$v = \sum_{j=1}^m v_j = mv_j = 6$			
测量结果 B 的 A 类 标准不确定度	$u_A(B) = u(\bar{B}) = s_p(B) / \sqrt{n} = 0.5693 \text{ uL/L}$			
B 的算术平均值	$\bar{B} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m B_j = \frac{1}{3} (24.0 + 22.67 + 24.17) = 23.61 \text{ uL/L}$			
B 的 A 类相对标准 不确定度	$u_{r,A}(B) = \frac{u_A(B)}{\bar{B}} = \frac{0.5693}{23.61} = 0.02411$			

3.2. 标准不确定度 B 类评定

1) 根据有关信息或经验, 判断被测量的可能值区间 $[\bar{x} - a, \bar{x} + a]$, 假设被测量值的概率分布, 根据概率分布和要求的概率 p 确定置信因子 k , 则 B 类标准不确定度 u_B 可由公式(7)得到:

$$u_B = \frac{a}{k} \quad (7)$$

式中: a : 被测量可能值区间的半宽度。

k : 根据概率论获得的称“置信因子”; 当扩展不确定度倍乘因子时称“包含因子”。

2) 一般情况下, B 类评定的标准不确定度可以不给出自由度。如果为获得扩展不确定度(U_p), 而必须求得合成标准不确定度(u_c)的有效自由度时, 可按公式(8)近似计算 B 类评定标准不确定度的自由度 ν_i :

$$\nu_i \approx \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta[u(x_i)]}{u(x_i)} \right]^{-2} = \frac{1}{2} [u_r(x_i)]^{-2} \quad (8)$$

式中 $\Delta[u(x_i)]/u(x_i)$ 和 $u_r(x_i)$ 都是相对标准不确定度, 等于标准不确定度除以测得值的绝对值。

3) 气体流量、充气时间、检知限、放置时间等, 因其被测量值在区间外的可能几乎为零, 且落在该区间内任意值处的可能性相同, 均可假设为均匀分布。由表 3 查得置信因子 k , 用 B 类评定方法计算得到相对标准不确定度见表 4。

Table 3. The confidence factor k and Type B standard uncertainty $u_B(x)$ under the common nonnormal distribution

表 3. 常用非正态分布的置信因子 k 及 B 类标准不确定度 $u_B(x)$

分布类型	p (%)	k	$u_B(x)$
三角	100	$\sqrt{6}$	$a/\sqrt{6}$
梯形($\beta = 0.71$)	100	2	$a/2$
矩形(均匀)	100	$\sqrt{3}$	$a/\sqrt{3}$
反正弦	100	$\sqrt{2}$	$a/\sqrt{2}$
两点	100	1	a

Table 4. Type B evaluation of standard uncertainty

表 4. 标准不确定度 B 类评定

不确定度分量	气体流量 Q	充气时间 t_1	检知限 x	放置时间 t_2	
确定区间半宽度 a	0.02 L/min (流量计最小刻度 0.02 L/min)	0.008333 min (秒表分辨力 1 秒, 则 半宽度 0.5 秒, 即 0.008333 min)	0.2 uL/L (检知管生产厂提供的技术说明书)	1 min (可以在 1 min 内完成抽气)	
假设概率分布			均匀分布		
确定 k			$\sqrt{3}$ (根据表 3)		
计算 B 类标准不确定度 u_B	0.01155 L/min	0.004809 min	0.1155 uL/L (根据式(7))	0.5774 min	
实验测得值	1.9 L/min	1.58 min	$\bar{A} = 6.11$ uL/L	$\bar{B} = 23.61$ uL/L	120min
B 类相对标准不确定度 $\Delta[u(x_i)]/u(x_i)$	$\frac{0.01155}{1.9} = 0.006079$	$\frac{0.004809}{1.58} = 0.003044$	$\frac{0.1155}{6.11} = 0.01890$	$\frac{0.1155}{23.61} = 0.004892$	$\frac{0.5774}{120} = 0.004812$
自由度 ν_i	1.4×10^4	5.3×10^4	1.4×10^3	2.0×10^4	2.1×10^4

3.3. 合成标准不确定度的计算

1) 不确定度传播律

当被测量 Y 由 N 个其他量 x_1, x_2, \dots, x_N 通过线性测量函数 f 确定时, 被测量的估计值 y 为:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

被测量的估计值 y 的合成不确定度 $u_c(y)$ 按公式(9)计算:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} r(x_i, x_j) u(x_i) u(x_j)} \quad (9)$$

式中: y : 被测量 Y 的估计值, 又称输出量的估计值;

x_i : 输入量 X 的估计值, 又称第 i 个输入量的估计值;

$\frac{\partial f}{\partial x_i}$: 被测量 Y 与有关的输入量 X_i 之间的函数对于输入量 x_i 的偏导数, 称灵敏系数;

$u(x_i)$: 输入量 x_i 的标准不确定度;

$r(x_i, x_j)$: 输入量 x_i 与 x_j 的相关系数, $r(x_i, x_j) u(x_i) u(x_j) = u(x_i, x_j)$;

$u(x_i, x_j)$: 输入量 x_i 与 x_j 的协方差。

公式(9)被称为不确定度传播律, 是计算合成标准不确定度的通用公式[2]。

2) 根据不确定度传播律, 当被测量模型为 $Y = AX_1^{P_1} X_2^{P_2} \dots X_N^{P_N}$, 指数 P_i 是已知正数或负数并且其不确定度可忽略[1]; 如果各输入量不相关时, 合成标准不确定度 $u_c(y)$ 可用公式(10)计算, 有效自由度 v_{eff} 可用公式(11)计算[2]

$$\frac{u_c(y)}{|y|} = \sqrt{\sum_{i=1}^N [P_i u(x_i)/x_i]^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^N [P_i u_r(x_i)]^2} \quad (10)$$

$$v_{eff} = \frac{[u_c(y)/y]^4}{\sum_{i=1}^N \frac{[P_i u(x_i)/x_i]^4}{v_i}} \quad (11)$$

式中: $|y|$: 输出量 y 的绝对值;

$u_r(x_i)$: 不确定度分量 x_i 的相对标准不确定度。

3) 本试验的测量模型为式(1), 且各输入量不相关, 符合(2.3.2)的设定, 因此灵敏系数 $\frac{\partial f}{\partial x_i} = P_i$, 相

关系数 $r(x_i, x_j) = 0$, 可用式(10)计算合成标准不确定度, 用式(11)计算有效自由度:

$$\begin{aligned} \frac{u_c(ORR)}{|ORR|} &= \sqrt{[u_{r,A}(A)]^2 + [(-1) \times u_{r,A}(B)]^2 + [u_{r,B}(Q)]^2 + [u_{r,B}(t_1)]^2 + [u_{r,B}(A)]^2 + [u_{r,B}(B)]^2 + [u_{r,B}(t_2)]^2} \\ &= \sqrt{0.04167^2 + 0.02411^2 + 0.006079^2 + 0.003044^2 + 0.01890^2 + 0.004892^2 + 0.004812^2} \\ &= 0.07713 \end{aligned}$$

$$\text{又: } ORR = \left(1 - \frac{A}{B}\right) \times 100\% = \left(1 - \frac{6.11 \text{ uL/L}}{23.61 \text{ uL/L}}\right) \times 100\% = 74.12\%$$

所以: $u_c(ORR) = 0.07713 \times 74.12\% = 5.72\%$ 。

3) 有效自由度

$$\begin{aligned} v_{eff} &= \frac{[u_c(ORR)/ORR]^4}{\sum_{i=1}^N \frac{[P_i u(x_i)/x_i]^4}{v_i}} \\ &= \frac{0.07713^4}{\frac{0.04167^4}{6} + \frac{(-1) \times 0.02414^4}{6} + \frac{0.006079^4}{1.4 \times 10^4} + \frac{0.003044^4}{5.3 \times 10^4} + \frac{0.01890^4}{1.4 \times 10^3} + \frac{0.004892^4}{2.0 \times 10^4} + \frac{0.004812^4}{2.1 \times 10^4}} \\ &= 63 \end{aligned}$$

3.4. 扩展不确定度的确定

1) 根据有效自由度求 t 值

在设定包含区间时, 应考虑 p 的概率分布的方差和最佳估价值之间的区别。如果 p 的概率分布是正态分布, 则这一区别可通过 t 分布来考虑[1]。根据合成标准不确定度 $u_c(ORR)$ 的有效自由度 v_{eff} 和需要的包含概率 p , 查《 t 分布在不同概率 p 与自由度 v 时的 $t_p(v)$ 值(t 值)表》[2], 用内插法求得非整 v 的 $t_p(v)$ 值。

查得: $t_p(50) = 2.01$, $t_p(100) = 1.984$

对 $v = 63$, $p = 0.95$

$$\text{得: } t_{95}(63) = 1.984 + (2.01 - 1.984) \times \frac{\frac{1}{50} - \frac{1}{100}}{\frac{1}{50} - \frac{1}{100}} = 1.999$$

2) 确定包含因子

k_{95} 是包含概率为 95% 时的包含因子, 等于 $t_{95}(63)$:

$$k_{95} = 1.999$$

3) 扩展不确定度 U_{95} 为:

$$U_{95} = k_{95} \times u_c(ORR) = 1.999 \times 5.72\% = 11\%$$

有效自由度 v_{eff} 为 63。

3.5. 测量结果报告

1) 醋酸浓度减少率 $ORR = 74\% \pm 11\%$, 包含因子 $k_{95} = 1.999$, 有效自由度 $v_{eff} = 63$ 。

2) 比较各分量的相对不确定度可知, 不确定度的来源中, 试样重复性带来的不确定度贡献最大, 其次分别是空白试验重复性和检知管的检知限。

4. 讨论

- 1) 可能样品(纺织品)本身消臭效果的不均匀, 导致取样的代表性不够, 增大结果的不确定度。
- 2) 本次使用的检知管可以满足试验不确定度要求, 若更换型号和品牌, 需要进行适用性验证试验。

5. 结论

1) 经上述评定, 检知管法测定纺织品消臭性能的不确定度较大, 醋酸浓度减少率为 74% 时, 扩展不确定度为 11%。也就是说, 减少率取整数即可。但若进行实验室比对, 结果应该取小数点后一位。

2) 本文根据“非整有效自由度”用内插法计算得到包含概率 95% 时的包含因子为 1.999, 这与通常情况下, 取包含因子为“2”是高度一致的; 说明本次不确定度评定实验次数足够, 有效自由度足够大; 而且 t 分布非常接近正态分布。

参考文献

- [1] 张明霞, 林志国, 吉黎明, 施昌彦, 王阳, 安平, 王春艳, 贾小川, 陈凌峰, 陆渭林, 崔岩梅, 任冬梅, 刘浩峰. GB/T 27418-2017 测量不确定度评定和表示[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [2] 叶德培, 赵峰, 施昌彦, 原遵东, 沙定国, 周桃庚, 陈红. JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定和表示[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.

- [3] 黄涛, 李雨田, 李绍连, 刘春扬, 冯勇, 叶炎, 等. RB/T 214-2017 检验检测机构资质认定能力评价检验检测机构通用要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [4] 马林玉, 章辉, 徐梵妹, 任航, 井婷婷, 梁国斌, 刘亚琼, 李艳, 谢小保, 姜露, 李苏, 赵世显. GB/T 33610.2-2017 纺织品消臭性能的测定第 2 部分: 检知管法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [5] 李世宇, 徐云, 腾越. 消臭纺织品及消臭产品测试评价的现状[J]. 中国纤检, 2020(7): 123-124.
- [6] 李宇, 魏孟媛, 陆维民, 薛文良. 竹炭纺织品消臭性能及其检测方法的研究[J]. 国际纺织导报, 2014(2): 42-52.
- [7] 任航, 井婷婷, 章辉, 韩玉茹, 轩碧涵, 翟毅, 等. GB/T 33610.3-2019 纺织品消臭性能的测定. 第 3 部分: 气相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [8] 郭军霞, 成娟, 雷茜, 何智宏, 王永兰, 郭明玲, 卜金忠. 气相色谱法测定鲜枸杞中氧乐果农药残留量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(20): 7570-7572.
- [9] 陈恒冲, 马彬峡, 李思诗, 等. 气相色谱法测定中药酞剂甲醇量的测量不确定度评定[J]. 中国医药科学, 2020, 11(10-21): 59-62.
- [10] ISO/TC 38 Textiles (2014) ISO 17299-2:2014 Textiles-Determination of Deodorant Property-Part 2: Detector Tube Method. International Organization for Standardization, Switzerland.
- [11] 日本一般社团法人纤维评价技术协议会. JEC301-2019 SEK 标志纤维制品认证基准, 第 6 章-4: 18-20 [S], 2019.
- [12] 李慎安, 施昌彦, 刘凤. JJF 1059.1-1999 测量不确定度评定和表示[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.