

# 梅特勒软化点法测量不确定度评定

柳改娟

(赛迈科先进材料(宁夏)有限公司 宁夏银川 750000)

**摘要:** 软化点是反映煤沥青耐热性能的重要指标,梅特勒软化点法仪器简单、操作简便,适用于煤沥青软化点的准确测量,然而目前梅特勒法对于煤沥青软化点测试的相关文献中,尚未有对测量结果影响因素的系统分析。因此,通过梅特勒法测试煤沥青软化点综合分析不确定度来源,进行不确定度评定。结果表明:梅特勒法测试煤沥青软化点为 $(122.3 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ ,  $k=2$ 。通过不确定度评定,分析最大不确定度分量来源于测试仪器设备,因此,为后续基于梅特勒法测试软化点,需要提高仪器设备的维护保养和校准核查,来降低测量不确定度、提高测量结果准确性提供了技术依据。

**关键词:** 煤沥青,梅特勒法,软化点,不确定度评定

## 引言

测量不确定度是衡量测量结果精度和可靠性的重要指标,它表述的是被测量值的分散性,反映的是整个测量过程的系统效应。测量不确定度越大,表示测量能力越差,其使用价值越低;反之,表示测量能力越强,其使用价值越高。在报告测量结果时,必须给出相应的不确定度,便于使用它的人评定其可靠性,同时增强测量结果之间的可比性。

软化点是表述煤沥青性能和质量指标的一个重要技术参数,可以很好的反映沥青的高温稳定性。煤沥青是分子量大小不同的一系列碳氢化合物的混合物,由于它不是单质,因此没有固定的熔点,组成沥青的各种分子各有它的熔点,熔点随分子量的增大而增高,当加热时,随着温度的升高试样中一部分低分子量的组分开始溶解,当溶解的分子数量达到一定时,试样就开始变软,并逐步具有一定的流动性,当它达到规定的流动性温度时,这个温度就称为该试样的软化点。

测定煤沥青软化点的方法有环球法、梅特勒软化点法和水银法等,同种沥青使用不同的测定方法,其值不同。对煤沥青软化点测量过程进行不确定度评定可以分析出不确定度的主要来源,提高测量结果的可靠性,为煤沥青产品的应用和选择提供科学的技术依据。本文以煤沥青梅特勒软化点法为例。

## 一、概述

- 1.1 目的: 评定沥青软化点(梅特勒法)测量结果不确定度。
- 1.2 测量环境: 环境温度:  $(15-35)^\circ\text{C}$ , 相对湿度: 20%~80%。
- 1.3 测量对象: 煤沥青
- 1.4 依据标准
- 1.4.1 ASTM D3104-14a Standard Test Method for Softening Point of

Pitches(Mettler Softening Point Method)沥青软化点的试验方法(梅特勒法)

1.4.2 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》

1.5 使用的仪器设备: 梅特勒软化点仪: DP70

1.6 测量程序

按照标准要求,煤沥青试样前处理粒径为 35-60 目(0.25mm-0.5mm),试样于  $50^\circ\text{C}$  烘箱中烘干游离水,使用样品制备工具制备好样品,放入样品杯,用梅特勒软化点仪进行测试,设置程序升温加热样品,加热炉预设温度应低于预设软化点  $20^\circ\text{C}-30^\circ\text{C}$ ,温度达到预设软化点后升温速率以  $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$  开始加热,直至试验结束,仪器自动读出软化点。

1.7 不确定度评定结果的应用

符合上述条件或十分接近上述条件的同类测量结果,一般可以参照本例的评定方法。

## 二、测量不确定度来源分析

从测量过程看出,测定软化点的不确定度主要来源于以下 3 个方面:

2.1 测量结果重复性带来的不确定度分量 ( $u_A$ )

A 类不确定度包含试样制备、加热程序参数设定、试验人员水平技术等系统误差。

2.2 梅特勒软化点仪设备和分辨力引入的不确定度分量 ( $u_B$ )

B 类不确定度包含测量仪器本身精度、分辨力或无法准确校准等设备误差因素。

2.3 测量结果数据修约引起的不确定度,数据修约不确定度分量可以忽略不计。

组合以上类似因素的影响,将各输入量的重复性归入到输出量  $a$  的重复性中考虑,从而不必分别求取各输入量重复性引起的不确定度。

### 三、不确定度传播率

梅特勒软化点法引起的不确定度传播率公式可写为:

$$u = \sqrt{[C_A u(A)]^2 + [C_B u(B)]^2} = \sqrt{u(A)^2 + u(B)^2}$$

式中, 灵敏系数  $C_A=1$ ,  $C_B=1$ 。

### 四、不确定度的评定

#### 4.1 重复性方法评定的标准不确定度 ( $u_A$ )

测定软化点重复性引入的标准不确定度  $u_A$ , 依据 ASTM D3104-14a 沥青软化点的试验方法, 分别对此试样进行 10 次测量, 测量结果见表 1。

表 1 煤沥青梅特勒软化点重复性测试数据

测试次数 (i)	测试值 1 (°C)	测试值 2 (°C)	平均值 (°C)
1	122.2	122.2	122.2
2	122.4	122.0	122.2
3	122.1	122.3	122.2
4	122.6	122.3	122.4
5	122.3	122.4	122.4
6	122.1	122.1	122.1
7	122.3	122.7	122.5
8	122.6	122.2	122.4
9	122.8	122.3	122.6
10	122.0	122.4	122.2
平均值	-		122.3

应用贝塞尔公式计算单次测量实验标准差:

$$s_a = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{10} (A_i - \bar{A})^2} = \sqrt{\frac{0.24}{10-1}} = 0.1633^\circ\text{C}$$

则由重复性引起的标准不确定度分量为:

$$u_A = \frac{s_a}{\sqrt{n}} = \frac{0.1633^\circ\text{C}}{\sqrt{10}} = 0.0516^\circ\text{C}$$

#### 4.2 B 类方法进行评定不确定度 ( $u_B$ )

梅特勒软化点仪有两个不确定度来源: 仪器设备 ( $u_{B1}$ ) 以及分辨率 ( $u_{B2}$ )。

4.2.1 仪器设备 ( $u_{B1}$ ): 由软化点仪校准证书可知, 仪器测量结果的扩展不确定度  $U=1^\circ\text{C}$ ,  $k=2$ , 则由软化点仪引入的标准不确定度为:

$$u_{B1} = \frac{U}{k} = \frac{1^\circ\text{C}}{2} = 0.5^\circ\text{C}$$

4.2.2 分辨率 ( $u_{B2}$ ): 软化点仪分辨率为  $0.1^\circ\text{C}$ , 服从均匀分布, 包含因子  $k=\sqrt{3}$ , 区间半宽  $a=0.05^\circ\text{C}$ , 分辨率转化为标准不确定度:

$$u_{B2} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0.05^\circ\text{C}}{\sqrt{3}} = 0.0289^\circ\text{C}$$

由于  $u_{B1}$  和  $u_{B2}$  互不相关, 采用方和根合成, 则梅特勒软化点仪引入的标准不确定度为:

$$u_B = \sqrt{u_{B1}^2 + u_{B2}^2} = \sqrt{0.5^2 + 0.0289^2} = 0.5008^\circ\text{C}$$

### 五、合成标准不确定度

表 2 各不确定度分量

类别	来源	标准不确定度 (°C)	合成标准不确定度 ( $u_x$ )
A 类	测量重复性 ( $u_A$ )	0.0516	0.0516°C
B 类	测试仪器 ( $u_{B1}$ )	0.5000	0.5008°C
	分辨率 ( $u_{B2}$ )	0.0289	

上述分量各不相关, 代入合成标准不确定度:

$$u = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = \sqrt{0.0516^2 + 0.5008^2} = 0.5035^\circ\text{C}$$

### 六、扩展不确定度

取置信水平为 95%, 包含因子  $k=2$ , 梅特勒软化点的扩展不确定度为:

$$U = k \times u = 2 \times 0.5^\circ\text{C} = 1.0^\circ\text{C}$$

### 七、测量值不确定度报告

梅特勒软化点的测量结果值为:  $(122.3 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ ,  $k=2$ 。

### 八、不确定度应用

采用 DP70 型梅特勒软化点仪测试煤沥青软化点, 对其测量结果不确定度进行评估, 综合分析各分量对不确定度结果的影响, 梅特勒软化点仪测试引入的标准不确定度分量对总不确定度的贡献最大, 为更好的提高测试结果的准确性, 应对实验条件和仪器设备进行充分控制, 降低仪器及方法本身对结果带来的影响。

为提高梅特勒软化点仪测量准确性, 需要确认温度的准确性, 仪器温度除却计量校准, 还应定期监控, 使用标准参考物质并与其标称值和允许偏差进行比对, 如糖精和苯甲酸等经过认证温度的标准物质, 同时考虑炉体温度修正因子的影响。此外, 良好的操作可以提高结果稳定性, 做好软化点仪炉体维护和清洁工作也是确保测量结果稳定性的因素。