

粘度国家基准装置测量结果的不确定度

徐学林 吕仲兰

(国家标准物质研究中心,北京 100013)

摘要 分析粘度国家基准装置测量结果不确定度的来源并进行评定。影响粘度国家基准装置测量不确定度的主要因素有温度、时间、表面张力、空气浮力以及动能修正等。根据2002年粘度国家基准量值复测的结果,以及改造后新基准装置和辅助设备的状态,计算得粘度国家基准装置测量结果的扩展不确定度为0.038%~0.4%。

关键词 粘度 基准 不确定度

过去人们习惯用误差来描述测量结果的准确程度。误差是与被测量真值相关联的概念。按照“国际通用计量学基本术语”^[1]中的定义,误差等于测量结果减去被测量的真值,反映测量结果与被测量真值之间的一致程度。在实际测量过程中,真值是无法得到的,这就决定了误差只是定性的概念,无法量化,从而给报告测量结果和实验室间的交流带来困难。

测量不确定度是表征合理地赋予被测量之值的分散性、与测量结果相联系的参数,由多个分量组成。1993年,国际计量局(BIPM)、国际标准化组织(ISO)、国际电工委员会(IEC)等七个国际组织联合制定了“测量不确定度表示指南”,使得测量不确定度的评定与表示更加规范化,测量不确定度的概念也越来越得到广泛的认可和应用,笔者根据JJF 1059-1999^[2]的要求,对粘度国家基准装置测量结果的不确定度进行了分析与评定。

1 粘度测量原理

粘度是表征流体粘性程度的物理量,一般有两种表示形式,即动力粘度(η)与运动粘度(ν)。粘度国家基准采用重力型毛细管法直接测量流体的运动粘度,其测量依据是Hagen-Poiseuile定律^[3],动力粘度和运动粘度分别按式(1)和式(2)计算:

$$\eta = \frac{\pi R^4 P}{8 Q L} = \frac{\pi R^4 P}{8 V L} t \quad (1)$$

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi R^4 g h}{8 Q L} = \frac{\pi R^4 g h}{8 V L} \quad (2)$$

式中: η —流体的动力粘度, MPa·s;

R —毛细管半径, mm;

P —压差, MPa;

Q —流量, cm³/s;

L —毛细管长度, mm;

t —流体的流动时间, s;

V —在时间 t 内流体流过毛细管的体积, cm³;

ν —流体的运动粘度, mm²/s;

ρ —流体的密度, g/cm³;

g —重力加速度, 9.8 m/s²;

h —液柱高度, mm。

令 $C = \frac{\pi R^4 g h}{8 V L}$ (C 为粘度计常数, 单位为 mm²/s²), 则:

$$\nu = C t \text{ 或 } C = \frac{\nu}{t} \quad (3)$$

粘度国家基准是以20℃时粘度为1.0038 mm²/s的纯水为起始标准物质,用“阶升法”建立的,建立步骤如下。

用新鲜蒸馏水标定出第1组基准粘度计(内径为0.35 mm)的常数,然后,用该组粘度计测定比水的粘度稍大些的2#标准液(石油产品混合物)的粘度,再用2#标准液标定第2组基准粘度计(内径为0.35 mm)的常数,用第2组粘度计再测定比2#标准液粘度稍大些的5#标准液,再用5#标准液标定出第3组基准粘度计(内径为0.55 mm)的常数。依此类推,借助一系列标准粘度液标定出第1~9组基准毛细管粘度计的常数。

2 粘度国家基准装置测量结果不确定度的来源

表征A类标准不确定度分量的估计方差_A²是由一系列重复观测值计算得到的,即等于统计方差估计值s²。标准不确定度_A为u²的正平方根值,故_A=s。B类标准不确定度分量的方差估计值_B²则是根据有关信息来评定的,即通过一个假定的概率密度函数得到的,此函数基于事件发生的可信程度,即概率或先验概率。

2.1 A 类不确定度

在重复性条件下独立测量 6 次流体在毛细管中的流动时间 t_k , 根据公式(2)、(3)计算 v_k 或 C_k , v 和 C 测量结果的标准不确定度可表示为:

$$u(\bar{v}) = s(\bar{v}) = s(v_k) / \sqrt{n} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (v_k - \bar{v})^2}{n(n-1)}} \quad (4)$$

$$u(\bar{C}) = s(\bar{C}) = s(C_k) / \sqrt{n} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (C_k - \bar{C})^2}{n(n-1)}} \quad (5)$$

为便于计算, 常使用相对标准不确定度:

$$u_A(\bar{v}) = \frac{u(\bar{v})}{\bar{v}}, u_A(\bar{C}) = \frac{u(\bar{C})}{\bar{C}}$$

根据 2002 年粘度国家基准量值复测的结果, 计算得 A 类相对标准不确定度为 0.004% ~ 0.07%。

2.2 B 类不确定度

2.2.1 测温设备引起的不确定度

温度变化是引起粘度变化的最主要因素, 常温常压下, 温度变化 1°C 时, 液体的粘度变化达百分之几至百分之十几。测温设备的稳定性越好, 测量不确定度越小, 标准液随温度的变化越小。粘度国家基准采用一等标准铂电阻温度计配合自动测温电桥, 测温不确定度小于 0.003°C, 由此引起的粘度测量结果的不确定度为 0.008% ~ 0.013%。

2.2.2 计时设备修正值引起的不确定度

电子秒表的最小分度为 0.01 s, 最大日走时误差为 0.53 s, 最大相对误差为 0.0006%, 由此引起的粘度不确定度可以忽略。

2.2.3 计时球中流体的残留量引起的不确定度

对于毛细管粘度计, 在流动时间 t 内, 计时球中的流体不可能全部流出, 设残留在球壁上的流体量为 ΔV , 则 Hagen-Poiseuile 公式应修正为:

$$v = \frac{\pi R^4 g h t}{8(V - \Delta V)L} = C t (1 + \frac{\Delta V}{V}) \quad (6)$$

对于相对测量, 则:

$$v = C t (1 + \frac{\Delta V - \Delta V_s}{V}) = C t (1 + \varepsilon_v) \quad (7)$$

式中: ΔV —— 标准液的残留量, cm^3 ;

ε_v —— 残留修正值。

检定仪器常数时, ΔV 与测油粘度时的 ΔV 可以

互相抵消一部分。根据原基准残留量和聚异丁烯研究报告得出的残留误差, 对于 Ø6.9 组(标准液为硅油, 被测液为聚异丁烯), 残留误差为 0.6%, 使用时加以修正, 其测量不确定度为 0.1%。

2.2.4 空气浮力引起的不确定度

粘度计中液柱受空气浮力作用, 使驱使流动的压力减小, 即 $P = (\rho - \rho_a)gh$, 则:

$$v = C t (1 - \frac{\rho_a}{\rho}) \quad (8)$$

对于相对测量:

$$v = C t [1 - \frac{\rho_a}{\rho} - \frac{\rho_a}{\rho_s}] = C t (1 - \varepsilon_a) \quad (9)$$

式中: ρ —— 被测液体的密度, g/cm^3 ;

ρ_a —— 空气密度, g/cm^3 ;

ρ_s —— 标准液密度, g/cm^3 ;

ε_a —— 空气浮力修正项。

当标准液与被测液为同一种物质时, 此项误差可以忽略不计。对第 1 组、第 6 组、第 9 组粘度国家基准, 标准液分别为水、矿物油、硅油, 被测液分别为矿物油、硅油、聚异丁烯, 根据公式计算可知, 除 ε_a 分别为 0.03%、0.01%、0.06% 外, 其余各组均可以忽略不计。

2.2.5 标准液稳定性引起的不确定度

石油产品粘度 - 时间的变化率每 6 个月为 0.2%, 硅油粘度 - 时间的变化率每 12 个月为 0.2%。基准毛细管粘度计测定常数和基准毛细管粘度计测定标准粘度液粘度几乎同时进行, 因此, 该项误差可以忽略不计。

2.2.6 重力加速度引起的不确定度

当粘度计的检定和使用地点不同时, 重力加速度 g 不同, 应加以修正, 而我国基准量值测定和使用在同一地点进行, 因此该项误差亦可以忽略不计。

2.2.7 动能修正引起的不确定度

Hagen-Poiseuile 公式是建立在外力完全用于克服内摩擦力的假设基础上的, 但实际上, 一部分外力必须用来作功以转变为管内流体的动能。动能修正项与毛细管长度 L 、被测液体积 V 以及时间 t 有关。粘度国家基准装置经过专门的动能修正, 通过加长毛细管长度使流动时间足够长, 可以消除动能的影响。

2.2.8 表面张力引起的不确定度

液体在毛细管中流动时, 由于表面张力的作用, 引起压差高度 h 发生改变, 即 $P = \rho g(h - \Delta h) = \rho g h$

$(1 - \frac{\Delta h}{h})$, 经修正的 Hagen – Poiseuile 公式则为:

$$\nu = \frac{\pi R^4 g h}{8 V L} t \left(1 - \frac{\Delta h}{h}\right) = Ct \left[1 - \frac{2\sigma}{\rho g h} \left(\frac{1}{R_u} - \frac{1}{R_d}\right)\right] \quad (10)$$

对相对测量:

$$\nu = Ct \left\{1 - \frac{2}{gh} \left[\frac{\sigma_s}{\rho_s} - \frac{\sigma}{\rho}\right] \times \left[\frac{1}{R_u} - \frac{1}{R_d}\right]\right\} \quad (11)$$

或: $\nu = Ct(1 - \varepsilon_\sigma)$ (12)

式中: R_u, R_d ——毛细管上、下端的半径, mm;

ε_σ ——表面张力修正项。

基准粘度计在设计加工时考虑了表面张力的影响, 并对影响程度作了专门研究, 估计出表面张力的影响量为 0.03%。

2.3 不确定度计算

综上所述, 粘度国家基准装置测量不确定度的各个分量为:

A 类不确定度: $u_A = 0.004\% \sim 0.07\%$ 。

B 类不确定度包括以下几个分量:

(1) 测温设备引入的不确定度 $u_1 = 0.008\% \sim 0.013\%$;

(2) 计时设备修正值引入的不确定度 $u_2 = 0.0006\%$, 可忽略不计;

(3) 表面张力引入的不确定度 $u_3 = 0.03\%$, 为均匀分布, $k = \sqrt{3}$;

(4) 残留量测量误差不确定度 $u_4 = 0.03\% \sim 0.1\%$, 为均匀分布, $k = \sqrt{3}$;

(5) 空气浮力根据实际应用而修正, 在此不计。

以上各分量彼此无关, 因此合成不确定度为:

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2}$$

不同组别粘度国家基准装置测量结果不确定度的计算结果分别见表 1、表 2。

表 1 粘度国家基准装置测量结果的不确定度(粘度计常数测定)

组别	毛细管内径/mm	A类不确定度/%	B类不确定度/%			u_c	$U(k=2)$
			温度	表面张力	累积		
1	0.35	0.004	0.01	0.03	0.032	0.019	0.038
2	0.45	0.012	0.01	0.03	0.034	0.023	0.046
3	0.55	0.02	0.01	0.03	0.036	0.029	0.058
4	0.95	0.03	0.013	0.03	0.042	0.039	0.078
5	1.75	0.04	0.02	0.03	0.054	0.052	0.11
6	2.75	0.05	0.013	0.03	0.070	0.065	0.13
7	3.90	0.05	0.013	0.03	0.090	0.073	0.15
8	5.10	0.06	0.013	0.03	0.18	0.12	0.24
9	6.90	0.07	0.013	0.03	0.26	0.18	0.36

表 2 粘度国家基准装置测量结果的不确定度(标准液粘度测定)

组别	毛细管内径/mm	A类不确定度/%	B类不确定度/%			u_c	$U(k=2)$
			温度	残留误差	累积		
1	0.35	0.007	0	0	0.032	0.020	0.040
2	0.45	0.015	0	0	0.034	0.025	0.050
3	0.55	0.03	0.004	0.01	0.038	0.038	0.076
4	0.95	0.033	0.005	0.02	0.048	0.045	0.090
5	1.75	0.04	0.01	0.03	0.064	0.055	0.11
6	2.75	0.05	0.01	0.04	0.084	0.070	0.14
7	3.90	0.05	0.01	0.06	0.14	0.10	0.20
8	5.10	0.06	0.01	0.08	0.22	0.15	0.30
9	6.90	0.07	0.02	0.10	0.30	0.20	0.40

3 结语

经 A 类、B 类不确定度分析得粘度国家基准装置测量结果的扩展不确定度 $U = 0.038\% \sim 0.40\% (k=2)$ 。

参 考 文 献

- 国家质量技术局计量司. 通用计量述评及定义解释. 北京: 中国计量出版社, 2001.
- JJF 1059 – 1999 测量不确定度评定与表示.
- 陈惠钊. 粘度测量. 北京: 中国计量出版社, 1994.

MEASUREMENT UNCERTAINTY OF NATIONAL PRIMARY VISCOSITY EQUIPMENT

Xu Xuelin, Lü Zhonglan

(National Research Center for Certified Reference Materials, Beijing 100013, China)

ABSTRACT The sources of the measurement uncertainty of the national primary viscosity equipments were analysed and evaluated. The main factors affecting the measurement uncertainty of the national primary viscosity are temperature, time, surface tension, air buoyancy and dynamic energy. The expanded uncertainty was 0.038% ~ 0.40% according to the re-measurement results of national primary viscosity equipments in 2002 and the conditions of newly modified primary equipments.

KEYWORDS viscosity, primary standard, uncertainty

新型酸碱通用滴定器研制成功

西南石油学院化工系陈集等人研制了一种新型的酸碱通用滴定器。这种通用滴定器能迅速准确地加液调零, 灵活

自如地控制滴定过程, 具有较高的精密度和准确度, 克服了老式滴定管漏液、沾污、堵塞、终点液滴难以控制、加液调零较麻烦、酸碱不通用、液面清晰度较差等缺点。 (赵)