一氧化氮、二氧化氮气体检测报警器校准结果的测量不确定度评定

1 概述

1.1 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

1.2 测量标准：一氧化氮、二氧化氮标准气体，相对扩展不确定度*U*rel=3%，*k*=2。

1.3 被校仪器：一氧化氮、二氧化氮气体检测报警器，测量范围：（0～20）µmol/mol及（0～100）µmol/mol，分辨力0.1µmol/mol。

1.4 测量方法：按照仪器使用说明书中的要求，分别通入零点气体和浓度约为满量程50%的气体标准物质，调整仪器的零点和示值。依次通入浓度约为满量程20%、50%、80%的气体标准物质，记录稳定后的示值，然后通入零点气体待示值回零后，再通入上述气体标准物质。每点重复测量3次，3次示值的算术平均值与气体标准物质浓度值的差值为该仪器的示值误差。

2 测量模型

（C.1）

式中：

示值误差，μmol/mol；



3次示值的算术平均值，μmol/mol；

气体标准物质浓度值，μmol/mol。



3 测量不确定度来源

3.1 气体标准物质的定值引入的不确定度。

3.2 环境条件、人员操作、流量控制、取样系统吸附和被校仪器等各种随机因素,体现在测量重复性引入的不确定度中。

4 标准不确定度评定

4.1 气体标准物质的定值引入的标准不确定度

直接采用有证气体标准物质，其定值相对扩展不确定度最大不超过3%，包含因子*k*=2。则气体标准物质的定值引入的标准不确定度为：

（C.2）

各校准点气体标准物质相应的标准不确定度*u*(*x*s)计算结果见表1。

**表1各校准点气体标准物质的标准不确定度*u*(*x*s)**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测量范围  µmol/mol | 气体标准物质浓度值  µmol/mol | *u*(*x*s)  µmol/mol |
| （0～20） | 4.03 | 0.06 |
| 10.04 | 0.15 |
| 16.06 | 0.24 |
| 测量范围  µmol/mol | 气体标准物质浓度值  µmol/mol | *u*(*x*s)  µmol/mol |
| （0～100） | 20.23 | 0.30 |
| 50.40 | 0.76 |
| 80.03 | 1.20 |

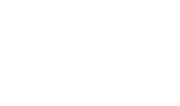
4.2 测量重复性引入的标准不确定度

对于测量范围为(0～20)µmol/mol的仪器依次通入浓度约为4.03 µmol/mol、10.04 µmol/mol、16.06 µmol/mol的气体标准物质，重复测量10次。对于测量范围为(0～100)µmol/mol的仪器依次通入浓度约为20.23 µmol/mol、50.40 µmol/mol、80.03 µmol/mol的气体标准物质，重复测量10次。各校准点测量结果见表2

表2 各校准点测量结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测量范围µmol/mol | 标准值  µmol/mol | 示值µmol/mol | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| (0～20) | 4.03 | 4.4 | 4.4 | 4.4 | 4.3 | 4.5 | 4.3 | 4.5 | 4.4 | 4.3 | 4.4 |
| 10.04 | 10.3 | 10.5 | 10.4 | 10.3 | 10.3 | 10.3 | 10.2 | 10.1 | 10.3 | 10.2 |
| 16.06 | 16.1 | 16.1 | 16.1 | 16.7 | 16.2 | 16.2 | 16.1 | 16.0 | 16.1 | 16.2 |
| 测量范围µmol/mol | 标准值µmol/mol | 示值µmol/mol | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| (0～100) | 20.23 | 21.7 | 21.0 | 21.1 | 21.5 | 21.5 | 21.5 | 21.7 | 21.8 | 21.2 | 21.0 |
| 50.40 | 48.5 | 48.6 | 48.7 | 49.1 | 49.1 | 48.2 | 48.3 | 47.6 | 48.1 | 48.3 |
| 80.03 | 79.6 | 79.5 | 79.6 | 79.9 | 79.2 | 78.4 | 78.8 | 79.1 | 79.8 | 78.1 |

各校准点分别按式(3)计算实验标准偏差*s*，各校准点相应的标准不确定度可按式(C.4)计算

 (C.3)

 (C.4)

注：本规范规定, 每个校准点重复测量3次，取3次示值的算术平均值作为仪器示值，故n=3。

各校准点的标准偏差与标准不确定度的计算结果见表3

表3 各校准点的标准偏差*s*与标准不确定度

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测量范围  µmol/mol | 气体标准物质浓度值  µmol/mol | 平均值  µmol/mol | µmol/mol | µmol/mol |
| （0～20） | 4.03 | 4.4 | 0.07 | 0.04 |
| 10.04 | 10.3 | 0.11 | 0.06 |
| 16.06 | 16.2 | 0.19 | 0.11 |
| 测量范围  µmol/mol | 气体标准物质浓度值  µmol/mol | 平均值  µmol/mol | µmol/mol | µmol/mol |
| （0～100） | 20.23 | 21.4 | 0.30 | 0.17 |
| 50.40 | 48.4 | 0.46 | 0.26 |
| 80.03 | 79.2 | 0.60 | 0.35 |

4.3 分辨力引入的标准不确定度

由于仪器分辨力为0.1×10－6，按照均匀分布

µmol/mol

该不确定度分量小于校准点的标准不确定度0.04µmol/mol，因此由仪器分辨力引入的不确定度可忽略。

5 合成标准不确定度

5.1标准不确定度汇总表

各标准不确定度分量汇总见表4。

表4 标准不确定度分量汇总表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测量范围µmol/mol | 标准不确定度 | 气体标准物质浓度值µmol/mol | 不确定度来源 | 标准不确定度值  µmol/mol |
| （0～20） |  | 4.03 | 气体标准物质定值引入的标准不确定度 | 0.06 |
| 10.04 | 0.15 |
| 16.06 | 0.24 |
|  | 4.03 | 测量重复性引入的标准不确定度 | 0.04 |
| 10.04 | 0.06 |
| 16.06 | 0.11 |
| 测量范围µmol/mol | 标准不确定度  µmol/mol | 气体标准物质浓度值µmol/mol | 不确定度来源 | 标准不确定度值  µmol/mol |
| （0～100） |  | 20.23 | 气体标准物质定值引入的标准不确定度 | 0.30 |
| 50.40 | 0.76 |
| 80.03 | 1.20 |
|  | 20.23 | 测量重复性引入的标准不确定度 | 0.16 |
| 50.40 | 0.26 |
| 80.03 | 0.35 |

5.2 合成标准不确定度的计算

各输入量彼此独立不相关，则合成标准不确定度按式（C.5）计算

（C.5）

灵敏系数： 

则： （C.6）

按式（C.6）计算，则合成标准不确定度为

测量范围(0～20)µmol/mol：

校准点4.03 µmol/mol：  = 0.07 µmol/mol

校准点10.04 µmol/mol： = 0.16 µmol/mol

校准点16.06 µmol/mol： = 0.26 µmol/mol

测量范围(0～100)µmol/mol：

校准点20.23 µmol/mol：= 0.32 µmol/mol 

校准点50.40 µmol/mol：= 0.80 µmol/mol

校准点80.03 µmol/mol： = 1.25 µmol/mol

6 扩展不确定度

取包含因子*k*=2，则各点校准结果的扩展不确定度按式(C.7)计算：

*U* (C.7)

测量范围(0～20) µmol/mol：

校准点4.03 µmol/mol：*U* = 0.14 µmol/mol, *k*=2

校准点10.04 µmol/mol：*U* = 0.32 µmol/mol, *k*=2

校准点16.06 µmol/mol：*U* = 0.52 µmol/mol, *k*=2

测量范围(0～100) µmol/mol：

校准点20.23 µmol/mol：*U* = 0.64 µmol/mol, *k*=2

校准点50.40 µmol/mol：*U* = 1.60 µmol/mol, *k*=2

校准点80.03 µmol/mol：*U* = 2.50 µmol/mol, *k*=2

在此范围内，其相对扩展不确定度

校准点20.23µmol/mol：*U*rel=3.2%，*k*=2

校准点50.40µmol/mol：*U*rel=3.2%，*k*=2

校准点80.03µmol/mol：*U*rel=3.2%，*k*=2

|  |
| --- |
| **7 校准结果的验证** |
| 当报警器的测量范围为(0～20) μmol/mol时，示值误差应不超过±2.0μmol/mol，其绝对值为2.0μmol/mol，而此范围内的校准结果的扩展不确定度最大*U*=0.52μmol/mol。0.52μmol/mol / 2.0μmol/mol=0.26小于1/3，满足验证要求。  当报警器的测量范围为(0～100) μmol/mol时，最大允许误差为±10%，该范围内的校准结果的相对扩展不确定度。3.2%/ 10% =0.32，亦小于1/3，满足要求。 |