

三氟化氮气体检测仪校准规范

校准结果的不确定度评定

2025 年 9 月

《熏蒸气体检测仪校准规范》

示值误差校准结果的不确定度评定

1 概述

1.1 环境条件：符合本校准规范的环境条件

1.2 测量标准：三氟化氮气体标准物质：相对扩展不确定度为 $U_{rel}=3\%$ ($k=2$)

1.3 被校仪器：三氟化氮气体检测仪， 测量范围：（0~25） $\mu\text{mol/mol}$ 。
测量范围：（0~100） $\mu\text{mol/mol}$ 。
测量范围：（0~1000） $\mu\text{mol/mol}$ 。

2 测量模型

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (1)$$

式中：

Δc ——示值误差， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$\bar{c}$ ——3 次示值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

c_s ——气体标准物质的浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

3 不确定度来源

3.1 三氟化氮气体标准物质定值引入的不确定度。

3.2 测量重复性引入的不确定度，包括：环境条件、人员操作、流量控制、取样系统吸附和被校仪器的变动性等各种随机因素。

4 标准不确定度评定

4.1 三氟化氮气体标准物质的定值引入的标准不确定度 $u(c_s)$

采用的三氟化氮气体标准物质（或稀释后），相对扩展不确定度为 3%，包含因子 $k=2$ 。则三氟化氮气体标准物质定值引入的标准不确定度为：

$$u(c_s) = (C_s \times 3\%) / 2 \quad (2)$$

各校准点 $u(c_s)$ 见表 1。

表 1 标准物质引入的标准不确定度 $\mu\text{mol/mol}$

测量范围	校准点	$u(c_s)$
0~25	5.0	0.08
	10.0	0.15
	16.0	0.24
0~100	20.0	0.40
	50.0	0.75
	80.0	1.20
0~1000	200	4.00
	500	7.50
	800	12.0

分别对量程为(0~25) $\mu\text{mol/mol}$ 、(0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 和(0~1000) $\mu\text{mol/mol}$ 的三氟化氮气体检测仪，依次通入浓度约为满量程 20%、50%、80%左右的三氟化氮气体标准物质，重复测量 10 次，具体测量结果见表 2。

表 2 各校准点测量结果 $\mu\text{mol/mol}$

测量范围	气体标准物质浓度值	仪器示值									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0~25	5.0	4.3	4.1	4.2	3.6	4.5	4.8	3.8	4.2	4.4	4.5
	10.0	8.7	8.2	8.8	8.4	8.2	8.8	8.6	8.4	9.5	8.6
	16.0	15.4	14.7	15.2	15.4	14.5	14.4	14.7	14.4	15.3	14.8
0~100	20.0	19.1	19.5	18.7	19.1	18.7	18.6	19.1	18.4	18.9	18.5
	50.0	49.1	48.2	48.6	48.3	49.2	49.2	48.3	48.3	49.3	49.0
	80.0	78.2	77.8	78.4	78.1	77.4	78.3	78.6	79.2	78.7	79.1
0~1000	200	197	196	198	195	197	195	196	198	196	195
	500	495	497	493	494	497	492	495	496	497	493
	800	795	794	796	789	784	791	792	790	784	786

4.2 测量重复性引入的不确定度 $u(\bar{c})$

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，故各校准点分别按（3）计算实验标准偏差 s ，各校准点相应的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 按（4）计算。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{10 - 1}} \tag{3}$$

$$u(\bar{c}) = s / \sqrt{3} \tag{4}$$

各校准点的实验标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的计算结果见表 3。

表 3 各校准点的实验标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的计算结果 $\mu\text{mol/mol}$

测量范围	气体标准物质浓度值	仪器示值平均值 $\bar{c}$	s	$u(\bar{c})$
0~25	5.0	4.3	0.14	0.08
	10.0	8.7	0.07	0.04
	16.0	14.8	0.42	0.24
0~100	20.0	18.7	0.42	0.24
	50.0	48.8	0.07	0.04
	80.0	78.5	0.64	0.37
0~1000	200	196	1.41	0.81
	500	494	1.41	0.81
	800	794	6.36	3.67

4.3 被检仪器分辨力引起的不确定度分量 $u_2(\bar{c})$

（0 ~ 25） $\mu\text{mol/mol}$ 的三氟化氮气体检测仪分辨力为 0.01 mol/mol ($\mu\text{mol/mol}$)，均匀分布，取 $k = \sqrt{3}$ ，得到

$$u_2(\bar{c}) = 0.01 \times \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0.003 \text{ mol/mol} \quad (\mu\text{mol/mol})$$

（0~100） $\mu\text{mol/mol}$ 的三氟化氮气体检测仪的分辨力为 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ ，均匀

分布，取 $k = \sqrt{3}$ ，得到

$$u_2(\bar{c}) = 0.1 \times \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0.03 \mu\text{mol/mol}$$

(0~1000) $\mu\text{mol/mol}$ 的三氟化氮气体检测仪的分辨力为 $1 \mu\text{mol/mol}$ ，均匀分布，取 $k = \sqrt{3}$ ，得到

$$u_2(\bar{c}) = 0.1 \times \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0.3 \mu\text{mol/mol}$$

由于被检仪器分辨力引起的不确定度小于测量重复性引起的不确定度，简化计算中可以忽略被检仪器分辨力引起的不确定度。

5 合成标准不确定度

5.1 合成标准不确定度公式

合成标准不确定度按公式（5）计算：

方差：

$$u^2(\Delta c) = c^2(\bar{c})u^2(\bar{c}) + c^2(c_s)u^2(c_s) \quad (5)$$

$$\text{灵敏系数: } c(\bar{c}) = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = 1 \quad c(c_s) = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -1$$

则：

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_s)} \quad (6)$$

5.2 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则各校准点示值误差的扩展不确定度按式（7）计算

$$U = k \times u_c(\Delta c) \quad (7)$$

6 标准不确定度分量一览表

表 4 标准不确定度一览表 $\mu\text{mol/mol}$

测量范围	气体标准物质浓度值	不确定度来源		合成标准不确定度 $u(\Delta c)$	扩展不确定度 $U(k=2)$
		测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$	三氟化氮气体标准物质定值引入的不确定度 $u(c_s)$		
0~25	5.0	0.08	0.08	0.11	0.2
	10.0	0.04	0.15	0.16	0.3
	16.0	0.24	0.24	0.34	0.7
0~100	20.0	0.24	0.40	0.47	0.9
	50.0	0.04	0.75	0.75	1.5
	80.0	0.37	1.20	1.26	2.5
0~1000	200	0.81	4.00	4.08	8.2
	500	0.81	7.50	7.54	15.1
	800	3.67	12.0	12.55	25.1

5 合成标准不确定度

5.1 合成标准不确定度公式

合成标准不确定度按公式（5）计算：

方差：

$$u^2(\Delta c) = c^2(\bar{c})u^2(\bar{c}) + c^2(c_s)u^2(c_s) \tag{5}$$

灵敏系数： $c(\bar{c}) = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = 1$ $c(c_s) = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -1$

则：

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_s)} \tag{6}$$

5.2 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则各校准点示值误差的扩展不确定度按式（D.7）计算

$$U = k \times u_c(\Delta c) \tag{7}$$

6 标准不确定度分量一览表

表 4 标准不确定度一览表

测量范围	气体标准物质浓度值	不确定度来源		合成标准不确定的度 $u(\Delta c)$	扩展不确定度 U ($k=2$)	相对扩展不确定度 $U_r(k=2)$
		测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$	气体标准物质定值引入的不确定度 $u(c_s)$			
0~25	5.0	0.08	0.08	0.11	0.2	4.0%
	10.0	0.04	0.15	0.16	0.3	3.0%
	16.0	0.24	0.24	0.34	0.7	2.9%
0~100	20.0	0.24	0.40	0.47	0.9	3.3%
	50.0	0.04	0.75	0.75	1.5	3.2%
	80.0	0.37	1.20	1.26	2.5	3.2%
0~1000	200	0.81	3.00	3.08	6.2	3.1%
	500	0.81	7.50	7.54	15.1	3.0%
	800	3.67	12.0	12.55	25.1	3.1%

三氟化氮气体检测仪测量结果的相对扩展不确定度 $U_r(k=2)$ 约为 3.3%，结果见表 4。扩展不确定度 $\approx 1/3$ 最大示值误差。
