

环氧丙烷气体检测仪校准结果的测量不确定度评定示例

1 测量条件和测量方法

- 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：环氧丙烷标准气体，相对扩展不确定度为 3%， $k=2$ 。
- 1.3 被校检测仪：环氧丙烷气体检测仪，以测量范围（0~20） $\mu\text{mol/mol}$ 为例。
- 1.4 测量方法：按照检测仪使用说明书中的要求，检测仪预热稳定后，分别通入零点气体和浓度约为量程 80% 的标准气体，调整检测仪的零点和示值。依次通入浓度约为量程 20%、50%、80% 的气体标准物质，待检测仪的读数稳定后记录示值。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标准气体浓度值的差值为该检测仪的示值误差。

2 测量模型

$$\Delta x = \bar{x} - x_s \quad (1)$$

式中：

Δx ——示值误差， $\mu\text{mol/mol}$ ；

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

x_s ——气体标准物质浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

3 测量不确定度来源

- 3.1 测量标准引入的不确定度。
- 3.2 测量重复性引入的不确定度。环境条件、人员操作、流量控制、取样系统吸附和被校检测仪等各种随机因素，体现在测量重复性中。

4 标准不确定度评定

4.1 测量标准即标准气体的定值引入的标准不确定度分量 $u(x_s)$

根据校准规范，标准气体的相对扩展不确定度不大于 3%，包含因子 $k=2$ 。则以标准气体的扩展不确定度等于 3% 为例，标准气体定值引入的标准不确定度分量为：

$$u(x_s) = \frac{x_s \times 3\%}{2} \quad (2)$$

各校准点气体标准物质相应的标准不确定度分量 $u(x_s)$ 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分量 $u(x_s)$

测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	$u(x_s)$ $\mu\text{mol/mol}$
(0~100)	4.0	0.06
	10.0	0.15
	16.0	0.24

4.2 测量重复性引入的标准不确定度分量 $u(\bar{x})$

对于测量范围为(0~20) $\mu\text{mol/mol}$ 的检测仪依次通入浓度约为 4.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、16.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的环氧丙烷标准气体，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 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	示值 $\mu\text{mol/mol}$									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(0~20)	4.0	3.9	3.9	3.8	3.9	3.9	3.9	3.9	3.8	3.8	3.7
	10.0	9.7	9.7	9.7	9.6	9.7	9.6	9.7	9.7	9.6	9.7
	16.0	16.0	15.9	16.0	16.1	16.2	16.0	16.0	16.0	16.0	15.8

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分量可按式(4)计算

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{10-1}} \quad (3)$$

$$u(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

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检测仪示值，故 $n=3$ 。

各校准点的标准偏差 s 与标准不确定度分量 $u(\bar{x})$ 的计算结果见表 3

表 3 各校准点的标准偏差 s 与标准不确定度分量 $u(\bar{x})$

测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	平均值 $\mu\text{mol/mol}$	s $\mu\text{mol/mol}$	$u(\bar{x})$ $\mu\text{mol/mol}$
(0~20)	4.0	3.85	0.07	0.041
	10.0	9.67	0.05	0.028
	16.0	16.0	0.11	0.064

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)	$u(x_s)$	4.0	环氧丙烷气体标准物质 定值引入的标准 不确定度	0.06
		10.0		0.15
		16.0		0.24
	$u(\bar{x})$	4.0	测量重复性引入的标准 不确定度	0.05
		10.0		0.03
		16.0		0.07

5.2 合成标准不确定度的计算

根据测量模型，各输入量的不确定度彼此不相关，则合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{x}) + c_2^2 u^2(x_s)}$$

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta x}{\partial \bar{x}} = 1, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta x}{\partial x} = -1$$

则：

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} \quad (5)$$

测量范围(0~20) μmol/mol：

校准点 4.0 μmol/mol： $u_c=0.08\mu\text{mol/mol}$

校准点 10.0 μmol/mol： $u_c=0.16\mu\text{mol/mol}$

校准点 16.0 μmol/mol： $u_c=0.25\mu\text{mol/mol}$

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(6)计算：

$$U = k \times u_c \quad (6)$$

测量范围(0~20) μmol/mol：

校准点 4.0 μmol/mol： $U = 0.16 \mu\text{mol/mol}, k=2$

校准点 10.0 μmol/mol： $U = 0.32 \mu\text{mol/mol}, k=2$

校准点 16.0 μmol/mol： $U = 0.50 \mu\text{mol/mol}, k=2$

7 校准结果的验证

根据 JJF 1094—2002《测量仪器特性评定》中对仪器示值误差符合性评定的基本要求，即要满足示值误差的测量不确定度与被测仪器最大允许误差的绝对值之比小于或等于 1: 3。

当环氧丙烷气体检测仪最大允许误差为 $\pm 2.0\mu\text{mol/mol}$ 或 $\pm 10\%$ 时，

测量范围(0~100) $\mu\text{mol/mol}$:

校准点	U	MPEV	U/MPEV
20.0 $\mu\text{mol/mol}$	0.42 $\mu\text{mol/mol}$	2.0 $\mu\text{mol/mol}$	1/4.8
50.0 $\mu\text{mol/mol}$	1.00 $\mu\text{mol/mol}$	5.0 $\mu\text{mol/mol}$	1/5.0
80.0 $\mu\text{mol/mol}$	1.62 $\mu\text{mol/mol}$	8.0 $\mu\text{mol/mol}$	1/4.9

按上述不确定度评定方法，得出其他校准点示值误差的测量不确定度，

测量范围(0~50) $\mu\text{mol/mol}$:

校准点	U	MPEV	U/MPEV
10.0 $\mu\text{mol/mol}$	0.34 $\mu\text{mol/mol}$	2.0 $\mu\text{mol/mol}$	1/5.9
25.0 $\mu\text{mol/mol}$	0.76 $\mu\text{mol/mol}$	2.5 $\mu\text{mol/mol}$	1/3.3
40.0 $\mu\text{mol/mol}$	1.2 $\mu\text{mol/mol}$	4.0 $\mu\text{mol/mol}$	1/3.3

测量范围(0~20) $\mu\text{mol/mol}$:

校准点	U	MPEV	U/MPEV
4.0 $\mu\text{mol/mol}$	0.16 $\mu\text{mol/mol}$	2.0 $\mu\text{mol/mol}$	1/12.5
10.0 $\mu\text{mol/mol}$	0.32 $\mu\text{mol/mol}$	2.0 $\mu\text{mol/mol}$	1/6.3
16.0 $\mu\text{mol/mol}$	0.50 $\mu\text{mol/mol}$	2.0 $\mu\text{mol/mol}$	1/4.0

可见，各校准点的 U/MPEV 结果基本小于 1/3，满足要求。