

电化学氧测定仪检定结果的不确定度评定

中国计量科学研究院

河北省计量监督检测研究院

一 概述：（简述工作原理、测量标准、测量过程等）

电化学氧测定仪（以下简称仪器）主要用于石油化工、冶金工业、环境监测、医疗卫生、航空航天、电子工业、新材料制造领域中生产和应用的气体及环境空气中氧含量的测量。该类仪器为电化学原理，包括：原电池法、燃料电池法、库仑电量法等以电化学原理为检测单元的气体氧分析器。

该仪器通常由电化学氧传感器（液体或固体电解质）、气路单元和电子显示单元组成。依据气体采样方式分为泵吸入式、正压输送式、扩散式三种类型。

检定方法及检定过程为：使用钢瓶装氮中氧气体标准物质以及钢瓶配套使用的压力表、调节阀、流量控制装置，经过管路将气体标准物质通入电化学氧测定仪中，观测仪器显示值与氧气体标准物质标称值之间的差值，而完成对各项技术参数的检定。

二 评定依据：

- 1 《化学分析中不确定度的评估指南》
- 2 JJF 1001-2023 《通用计量名词术语及定义》
- 3 JJF 1059-2012 《测量不确定度评定与表示》
- 4 JJG 365-XXXX 《电化学氧分析器》（修订版）

三 评定步骤：

1 检定过程中测量误差的数学模型

$$\Delta A = \frac{\bar{A} - A_s}{R} \times 100\% \quad (1)$$

式中： ΔA —示值误差；

\bar{A} —仪器示值的平均值；

A_s —气体标准物质的氧含量；

R —被检仪器的量程。

2 电化学氧测定仪计量标准的不确定度来源

检定过程中不确定度来源为：氮中氧气体标准物质的不确定度、仪器的分辨力以及对测量结果有影响的仪器测量重复性所产生不确定度分量的合成。

3 标准不确定度的评定

3.1 氮中氧气体标准物质的标准不确定度分量

检定过程中，由于采用氮中氧气体标准物质对氧测定仪进行量值传递与溯源。其定值不确定度（相对扩展不确定度） $\leq 1.0\%$ ，取包含因子 $K = 2$ （B类不确定度），则由气体标准物质引入的标准不确定度分量为：

$$u_1 = \frac{U_1}{2A} \quad (1)$$

注： U_1 为氮中氧气体标准物质的相对扩展不确定度； A 为氮中氧气体标准物质的浓度值。

3.2 测量的重复性引入的标准不确定度分量

检定过程中，环境温度变化、大气压力变化、气体标准物质的流量变化以及仪器供电电源不稳定性等可能因素，对测量结果的影响，均通过测量结果的重复性反映出来。规程规定：在重复条件下，独立测量 6 次获得的相对标准不确定度（相对标准偏差），用贝赛尔公式计算，采用 A 类不确定度方法进行评定，此标准不确定度分量计为 u_2 。

根据公式（2）、（3）计算各点单次测量结果的实验标准偏差和测量列平均值的实验标准偏差为：

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (2)$$

$$u_2 = s(x) = \frac{RSD}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

3.3 被检仪器的分辨力引入的标准不确定度分量

仪器分辨力（D）是指指示或显示装置对其最小示值差的辨别能力。量化误差以等概率出现在半宽为分辨力一半的区间，由分辨力引入的标准不确定度分量为：

表 3 被检仪器的分辨力引入的标准不确定度分量

仪器量程	标准气体 浓度值 /%mol/mol	仪器示值 平均值 /%mol/mol	u_3 /%mol/mol
(0-25)%mol/mol	20.91	20.9	0.0289
	12.01	12.1	0.0289
	4.80	4.5	0.0289

YT-10 型壁挂式氧气体检测报警仪不确定度分量见表 4。

表 4 不确定度分量列表

标准不确定度 u	不确定度来源	标准不确定度量值/%mol/mol		
		20.91	12.01	4.80
u_1	气体标准物质的不确定度	0.00105	0.0301	0.0120
u_2	仪器的测量重复性	0	0.0167	0.0167
u_3	被检仪器的分辨力	0.0289*	0.0289*	0.0289*

注：*为 u_2 、 u_3 值大者，参与不确定度合成计算。

根据公式（5）计算得出每个浓度点合成标准不确定度及相对扩展合成标准不确定度的结果如下表 5。

表 5 合成标准不确定度及相对扩展合成标准不确定度列表

仪器量程	标准气体 浓度值 /%mol/mol	仪器示值 平均值 /%mol/mol	合成标准 不确定度 /%mol/mol	相对扩展合成 标准不确定度 %
(0-25)% mol/mol	20.91	20.9	0.0290	0.28
	12.01	12.1	0.0418	0.69
	4.80	4.5	0.0305	1.4

2 量程 (0-100)% 的仪器

实验中选择 maxtec 公司, maxO₂+ 型氧气分析仪进行不确定度分量的评定。

表 6 氮中氧气体标准物质的标准不确定度分量

浓度点/%mol/mol	20.91	45.6	80.0
$U_{rel}/\%$	0.01	0.5	0.5
k	2	2	2
$u_1/\%$ mol/mol	0.00105	0.114	0.200

表 7 测量的重复性引入的标准不确定度分量

仪器量程	标准气体 浓度值 /%mol/mol	仪器示值 /%mol/mol						实验标 准偏差 /%mol/mol
		1	2	3	4	5	6	u_2
(0-100) %mol/mol	20.91	21.2	21.2	21.2	21.1	21.2	21.1	0.0211
	45.6	45.7	45.7	45.6	45.7	45.6	45.7	0.0211
	80.0	79.8	79.7	79.8	79.8	79.7	79.7	0.0224

表 8 被检仪器的分辨力引入的标准不确定度分量

仪器量程	标准气体 浓度值 /%mol/mol	仪器示值 平均值 /%mol/mol	u_3 /%mol/mol
(0-100)% %mol/mol	20.91	21.2	0.0289
	45.6	45.7	0.0289
	80.0	79.8	0.0289

maxO₂+ 型氧气分析仪不确定度分量见表 9。

表 9 不确定度分量列表

标准不确定度 u	不确定度来源	标准不确定度量值/%mol/mol		
		20.91	45.6	80.0
u_1	气体标准物质的不确定度	0.00105	0.114	0.200
u_2	仪器的测量重复性	0.0211	0.0211	0.0224
u_3	被检仪器的分辨力	0.0289*	0.0289*	0.0289*

注：*为 u_1 、 u_2 值大者，参与不确定度合成计算。

根据公式（5）计算得出每个浓度点合成标准不确定度及相对扩展合成标准不确定度的结果如下表 5。

表 10 合成标准不确定度及相对扩展合成标准不确定度列表

仪器量程	标准气体 浓度值 /%mol/mol	仪器示值 平均值 /%mol/mol	合成标准 不确定度 /%mol/mol	相对扩展合成 标准不确定度 %
(0-100)% %mol/mol	20.91	21.2	0.0290	0.28
	45.6	45.7	0.118	0.52
	80.0	79.8	0.203	0.51