

# 热导式气体分析仪不确定度评定

规范起草小组

2024 年 09 月

# 热导式气体分析仪示值误差的测量不确定度评定示例

## 1 测量条件及测量方法

- 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：氮中氢气体标准物质，相对扩展不确定度 2%， $k=2$ 。
- 1.3 被校检测仪：以热导式氢分析仪，最大允许误差为 $\pm 5\%FS$ ，测量范围 $(0\sim 100) \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ 为例。
- 1.4 测量方法：按照分析仪使用说明书中的要求，分析仪预热稳定后，分别通入零点气体和测量上限 $(90\sim 100)\%$ 的气体标准物质，调整分析仪的零点和量程。然后依次通入浓度约为量程 20%、50%、测量上限 $(90\sim 100)\%$ 的气体标准物质，待分析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，再通入上述标准气体。每点重复测量 3 次，3 次测量的算术平均值与标准气体浓度值的差值为该分析仪的示值误差。

## 2 测量模型

示值误差测量模型：

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

式中：

$\Delta x$  ——示值误差，mol/mol；

$\bar{x}$  ——3 次测量的算术平均值，mol/mol；

$x_s$  ——气体标准浓度值，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  $u(x_s)$

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

度为:

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

各校准点标准气体的定值引入的标准不确定度  $u(x_s)$  计算结果见表 1。

表 1 各校准点标准气体定值引入的标准不确定度  $u(x_s)$

测量范围 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	标准气体浓度值 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$u(x_s)$ $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$
(0~100)	20.1	0.201
	50.0	0.500
	90.01	0.900

#### 4.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{x})$

对于测量范围为 (0~100)  $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$  的分析仪, 依次通入浓度约为 20  $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$ 、50  $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$ 、测量上限 (90~100) % 的氢气标准气体, 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 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	气体标准物质 浓度值 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	示值 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(0~100)	20.1	19.98	19.97	19.96	19.99	19.98	19.97	20.00	19.98	19.96	19.97
	50.0	47.47	47.52	47.62	47.47	47.56	47.54	47.58	47.61	47.68	47.64
	90.01	89.99	89.98	89.99	89.89	89.86	89.96	89.88	89.98	89.96	89.86

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。

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

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

注: 实际校准时, 每个校准点重复测量 3 次, 取 3 次测量的算术平均值作为检测仪示值, 故  $n=3$ 。

各校准点的实验标准偏差  $s$  与标准不确定度  $u(\bar{x})$  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  $u(\bar{x})$

测量范围 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	标准气体浓度值 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	平均值 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$s$ $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$u(\bar{x})$ $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$
(0~100)	20.1	19.976	0.012649	0.0073029
	50.0	47.569	0.070467	0.040684
	90.01	89.935	0.055428	0.032002

## 5 合成标准不确定度

### 5.1 标准不确定度分量汇总表

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 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	不确定度来源	标准气体浓度值 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	标准不确定度 分量	标准不确定度值 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$
(0~100)	标准气体定值引入 的标准不确定度	20.1	$u(x_s)$	0.201
		50.0		0.500
		90.01		0.900
	测量重复性引入的 标准不确定度	20.1	$u(\bar{x})$	0.007
		50.0		0.041
		90.01		0.032

### 5.2 合成标准不确定度

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：

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

则：

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

测量范围 (0~100)  $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$ ：

校准点 20.1  $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$ ：  $u_c = 0.2011 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$

校准点 50.0  $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$ ：  $u_c = 0.5017 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$

校准点 90.01  $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$ ：  $u_c = 0.9006 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$

## 6 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(6)计算：

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

测量范围  $(0 \sim 100) \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ ：

校准点  $20.1 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ ：  $U=0.41 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ ，  $k=2$

校准点  $50.0 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ ：  $U=1.1 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ ，  $k=2$

校准点  $90.01 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ ：  $U=1.9 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ ，  $k=2$

## 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，热导式氢分析仪的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均接近 1/3，符合要求。

(1) 热导式氢分析仪最大允许误差为  $\pm 5\% \text{FS}$ ，气体标准物质不确定度为 2%时。

测量范围  $(0 \sim 100) \times 10^{-2} \text{mol/mol}$

校准点	$U$	MPEV	$U/\text{MPEV}$
$20.1 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$0.41 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$5 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	1/12.1
$50.0 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$1.1 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$5 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	1/4.5
$90.01 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$1.9 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$5 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	1/2.6

同理可得：

(2) 热导式氢分析仪最大允许误差为  $\pm 3\% \text{FS}$ ，动态气体校准仪（流量）的最大允许误差为 1%时。

测量范围  $(0 \sim 10) \times 10^{-2} \text{mol/mol}$

校准点	$U$	MPEV	$U/\text{MPEV}$
$2.50 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$0.030 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$0.3 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	1/10
$5.03 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$0.058 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$0.3 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	1/5.2
$10.0 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$0.12 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$0.3 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$	1/2.5

(3) 热导式氢分析仪最大允许误差为±2%FS，气体标准物质不确定度为 1%时。

测量范围(0~10) × 10<sup>-2</sup>mol/mol

校准点	<i>U</i>	MPEV	<i>U</i> /MPEV
2.50×10 <sup>-2</sup> mol/mol	0.0254×10 <sup>-2</sup> mol/mol	0.2×10 <sup>-2</sup> mol/mol	1/7.8
5.03×10 <sup>-2</sup> mol/mol	0.0508×10 <sup>-2</sup> mol/mol	0.2×10 <sup>-2</sup> mol/mol	1/3.9
10.0×10 <sup>-2</sup> mol/mol	0.10×10 <sup>-2</sup> mol/mol	0.2×10 <sup>-2</sup> mol/mol	1/2