

氯乙烯气体检测报警仪示值误差检测结果不确定度分析的研究

王涛

河北省计量监督检测研究院

[摘要] 氯乙烯作为一种重要的化工原料用途广泛, 国家职业卫生标准GBZ2.1-2007《工业场所有害因素接触限制 第1部分: 化学有害因素》中明确说明了氯乙烯被国际癌症研究中心(IARC)分类为: G1—确认人类致癌物, 对各种作业场所人员有很大危害。

[关键词] 氯乙烯; 化工原料; 分析研究

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6261.2021.08.1791

一、方法概述

氯乙烯气体检测报警仪原理主要包括电化学原理、光离子化(PID)原理和半导体原理等, 仪器主要由传感器、电子电路、报警单元、显示单元等部分组成。采样方式有吸入式和扩散式, 使用方式分为固定式和便携式。

二、检定方法: 按照JJF1125-2016《氯乙烯气体检测报警仪》对仪器进行检定

三、量程为(0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 氯乙烯气体检测报警仪示值误差检测结果不确定度分析

(一) 概述

1. 校准方法: 按照JJG1125-2016《氯乙烯气体检测报警仪检定规程》对仪器进行校准。2. 环境条件: 温度为25℃, 相对湿度为45%。3. 测量标准: 氯乙烯气体标准物质: 标准值分别为80.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、50.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、20.0 $\mu\text{mol/mol}$, 不确定度为2.0%, 包含因子 $k=2$ 。4. 被测对象: 固定式氯乙烯气体检测报警仪, 量程: (0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 。

(二) 测量模型

示值误差测量模型:

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (7)$$

其中: ΔC ——示值误差, %;

\bar{C} ——3次测量的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$;

C_s ——标准气体浓度值, $\mu\text{mol/mol}$ 。

(三) 不确定度来源

影响示值测量不确定度的因素有: 一氯乙烯气体标准物质的定值不确定度; 一环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引入的不确定度。

(四) 输入量的标准不确定度评定

1. 氯乙烯气体标准物质的定值不确定度引起的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_s)$ 的评定所采用的氯乙烯气体标准物质, 其定值相对扩展不确定度为2%, 包含因子 $k=2$ 。

$$\text{则 } u_{\text{rel}}(C_s) = \frac{2\%}{2} = 1.0\%$$

2. 输入量 \bar{C} 的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{C})$

输入量 \bar{C} 的不确定度来源主要是由环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引入的不确定度, 可采用A类评定。

对量程为(0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器进行校准, 按其满量程20%、50%、80%各检定点, 分别通入相应浓度标准气体, 每一检定点重复测量6次, 分别得到每个检定点测量列, 并按下列公式(8)计算各检定点相对标准偏差, 按照检定规程实际校准中每个检定点重复测量三次, 取算术平均值作为仪器示值, 故相应各检定点的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{C})$ 可按式(9)计算。

各检定点的具体测量数据及不确定度评定结果列于表1。

$$s_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (C_i - \bar{C})^2}{6-1}} \times 100\% \quad (8)$$

表1 各检定点A类评定结果

检定点	1	2	3	4	5	6	平均值	s_r	$u_{\text{rel}}(\bar{C})$	
20%FS	20.0	20.6	20.5	20.2	20.1	20.0	19.7	20.2	1.6%	0.92%
50%FS	50.0	50.8	51.2	51.3	50.9	50.4	50.6	50.9	0.7%	0.40%
80%FS	80.2	80.8	80.6	80.3	80.1	80.9	80.2	80.5	0.4%	0.23%

表2 标准不确定度一览表

标准不确定度分量符合	不确定度来源	标准不确定度值
$u_{rel}(C_s)$	氯乙烯气体标准物质	1.0%
$u_{rel}(\bar{C})$	环境条件、人员操作和被检定仪器等各种随机因素引入的不确定度	0.92%
		0.40%
		0.23%

表3 误差测量结果

	河北省计量院 y_{lab}	北京市计量所 y_2	唐山市计量所 y_3
示值误差	0.6 $\mu\text{mol/mol}$	0.6 $\mu\text{mol/mol}$	0.7 $\mu\text{mol/mol}$

$$u_{rel}(\bar{C}) = \frac{s_r}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

3. 标准不确定度汇总。标准不确定度汇总于表2。

4. 合成标准不确定度

由测量模型：

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% = \left(\frac{\bar{C}}{C_s} - 1\right) \times 100\%$$

且相对不确定度分量 $u_{rel}(\bar{C})$ 与 $u_{rel}(C_s)$ 间互不相

关，得到 $u_{rel} \approx \sqrt{u_{rel}^2(C_s) + u_{rel}^2(\bar{C})}$ (10)

各检定点的相对合成标准不确定度 u_{crel} 按式 (10) 计算结果如下：

检定点20.0 $\mu\text{mol/mol}$ ： $u_{crel} = \sqrt{(0.92\%)^2 + (1.0\%)^2} = 1.36\%$

检定点50.0 $\mu\text{mol/mol}$ ： $u_{crel} = \sqrt{(0.40\%)^2 + (1.0\%)^2} = 1.08\%$

检定点80.2 $\mu\text{mol/mol}$ ： $u_{crel} = \sqrt{(0.23\%)^2 + (1.0\%)^2} = 1.03\%$

5. 扩展不确定度为

取包含因子 $k = 2$ ，则氯乙烯气体检测报警仪相对扩展不

确定度按式 (11) 计算：

$$U_{rel} = k \cdot u_{crel}(\Delta C) \quad (11)$$

检定点20.0 $\mu\text{mol/mol}$ ： $U_{rel} = 2 \times u_{crel} = 2.7\%$ ($k=2$)

检定点50.0 $\mu\text{mol/mol}$ ： $U_{rel} = 2 \times u_{crel} = 2.2\%$ ($k=2$)

检定点80.2 $\mu\text{mol/mol}$ ： $U_{rel} = 2 \times u_{crel} = 2.1\%$ ($k=2$)

在校准过程中，示值误差是以 20%测量范围上限值，50%测量范围上限值和80%测量范围上限值，三点示值误差取绝对值最大的作为该仪器的示值误差，此点的示值误差测量结果

不确定度为该仪器的示值误差测量结果不确定度。

四、测量不确定度的验证

依据JJF1033-2001《计量标准考核规范》的方法进行验证。

分别选一台量程为(0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 氯乙烯检测报警器，采用三套同等级检定装置分别进行检定，示值误差测量结果如下：

$$\bar{y} = 0.03 \times 10^{-6} \quad U_{rel} = 2.5\% \quad k=2 \quad |y_{lab} - \bar{y}| = 0.07 \mu\text{mol/mol}$$

$$\sqrt{\frac{n-1}{n}} U_{rel} = 1.9 \times 10^{-6}$$

满足： $|y_{lab} - \bar{y}| \leq \sqrt{\frac{n-1}{n}} U_{lab}$ 要求

检定结果得到验证，检定或校准结果的不确定度评定合理。

检定装置标准器及配套设备齐全，扩展不确定度及其他各项指标通过评定和验证，均符合JJG1125-2016《氯乙烯气体检测报警仪检定规程》要求，装置稳定可靠，环境条件合格，检定人员持证上岗，技术资料齐全，规章制度完善，符合开展氯乙烯气体检测报警仪检定要求，可以开展计量检测。

参考文献

[1] JJF1001-2011《通用计量术语及定义》。
 [2] JJF1059-2012《测量不确定度评定与表示》。
 [3] JJF1125-2016《氯乙烯气体检测报警仪》。
 [4] JJF1033-2001《计量标准考核规范》。