

氧化锆分析仪测定氮气中氧含量的 不确定度评价

李 丽, 王 静

北京航天试验技术研究所, 北京

收稿日期: 2023年2月22日; 录用日期: 2023年3月14日; 发布日期: 2023年3月21日

摘 要

本文对用氧化锆浓差电池法测定氮气中氧含量过程中不确定度的来源进行了全面分析, 找出了影响不确定度的因素, 对不确定度进行了评估, 给出了该分析项目的测量不确定度, 如实反映了测量的置信度和准确度。本文结合实际工作, 初步探讨了氧化锆氧分析仪测定氮气中氧含量的不确定度评价的方法, 对此类计量器具的计量特性具有借鉴意义。

关键词

氮气, 氧含量, 测定, 不确定度

Evaluation of Uncertainty in the Determination of Oxygen Content in Nitrogen by Zirconia Analyzer

Li Li, Jing Wang

Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing

Received: Feb. 22nd, 2023; accepted: Mar. 14th, 2023; published: Mar. 21st, 2023

Abstract

In this paper, the sources of uncertainty in the determination of oxygen content in nitrogen by zirconia concentration cell method are comprehensively analyzed, the factors affecting the uncertainty are found, the uncertainty is evaluated, and the measurement uncertainty of the analysis item is given, which faithfully reflects the confidence and accuracy of the measurement. Based on practical work,

this paper preliminarily discusses the uncertainty evaluation method of zirconia oxygen analyzer for determining oxygen content in nitrogen, which has reference significance for the measurement characteristics of such measuring instruments.

Keywords

Nitrogen, Oxygen Content, Determination, Uncertainty

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氮气及液氮在航天领域的用途很广泛,可用于火箭燃料增压剂、发射台置换气和安全保护气、宇航员操纵气、空间模拟室、飞机燃料管路的清洗气、火箭推进剂贮箱、发动机系统的吹出气、氮气消防、航天发射场及液体火箭发动机地面试验中对容器管道预冷等。根据 GJB 3403A-2019《氮气及液氮规范》[1]中的要求,氮气或液氮(完全汽化后)中氧含量采用化学吸附法、电化学法、气相色谱法及其他可行的等效方法进行测定,电化学法按 GB/T 6285 执行,规定氮气中氧含量不大于 0.5% 为合格。电化学法采用化学电池作为测定氮气中微量氧的传感器,将待测气体以适当的形式通入化学电池,根据气体中的氧在化学电池中的化学特性,通过测量与氧含量有确定函数关系的化学电池的电位等物理量,实现对待测气体中氧含量的分析测定。

2. 试验依据

测定不确定度是表征合理地赋予被测量元素值的分散性与测量结果相联系的参数,给出测量结果的同时,必须给出其测量不确定度。测量不确定度表明了测量结果的质量。测量不确定度亦需要用两个数来表示:一个是测量不确定度的大小,即置信区间;另一个是置信概率,表明测量结果落在该区间有多大把握。计算测量不确定度,首先必须识别测量中的不确定度来源,然后必须估计出每个来源的不确定度大小,最后将各个不确定度合成给出总不确定度。JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》[2]给出了一些明确的规则。

3. 试验条件

测量设备:氧化锆氧分析仪。

型号规格:ZO-2000 型。

准确度等级/测量不确定度/最大允差:±0.1 ppm。

环境条件:温度 21.3℃,环境相对湿度 33.5 % RH。

氮气体标准物质:氮中氧标准浓度 499.0 μmol/mol。

测量过程为适用钢瓶氮气中氧气体标准物质,以及钢瓶配套用的减压器,经过管路将气体标准物质通入氧化锆分析仪,待仪器稳定后记录示值[3]。

4. 测量模型

本实验室配备了一台氧化锆氧分析仪。ZO-2000 型氧化锆氧分析仪是一种以微电脑为数据处理控制

核心、以氧化锆固体电解质氧传感器为检测元件的小型智能化仪器。主要用于测定“氮-氧、氩-氧”及其他惰性混合气体中的氧气体积比的单组份气体成分的定量分析。氧化锆电池法采用的传感器是有氧化锆固体电解质及其内外两侧的 Pt 电极(参比电极和测量电极)构成的化学电池,其核心构件是氧化锆固体电解质它在高温下(650℃以上)是氧离子的良好导体。当电池的内外两侧氧气含量不同时,两电极间即产生电动势构成氧浓度电池,电动势与氧浓度关系符合能斯特方程。

$$\Delta e = \bar{A} - A_s$$

式中: Δe ——氧化锆氧分析器的示值误差;

\bar{A} ——氧化锆氧分析器示值的算术平均值;

A_s ——标准气体的浓度值。

5. 标准不确定度来源分析

氧化锆浓差电池法分析的标准不确定包括 A 类评定和 B 类评定[4]。A 类评定指用统计方法的不确定度估价, B 类评定指根据任何其他信息的不确定度估计。氧化锆浓差电池法分析的标准不确定度来源包括: (1) 氧化锆氧分析仪引入的标准不确定度; (2) 测定的环境条件引入的标准不确定度; (3) 人员操作误差引入的标准不确定度; (4) 氧化锆氧分析仪示值重复性引入的标准不确定度。

检测人员经过相关专业培训并考核合格,因此人员操作(3)误差引入的标准不确定度可忽略不计。

6. 标准不确定度分评定

6.1. 氧化锆氧分析仪引入的标准不确定度 $u_r(f)$

氧化锆分析仪的不确定度来源包括上级标准气体物质的影响、氧化锆氧分析仪的影响。

6.1.1. 上级标准气体物质引入的标准不确定度 $u_r(W)$

在仪器检定过程中,采用国家一级气体标准物质对氧化锆分析仪进行量值传递与溯源,由计量校准证书可知,氮中氧气体标准物质不确定度 $U = 2.0\%$, $k = 2$,由此引入的相对标准不确定度:

$$u_r(W) = 2.0\% / 2 = 1.0\%$$

6.1.2. 氧化锆氧分析仪示值误差引入的标准不确定度 $u_r(y_1)$

由计量校准证书可知,氧化锆氧分析仪测量范围为 0~1000 $\mu\text{mol/mol}$,示值误差限为 $\pm 3 \mu\text{mol/mol}$,由此引入的相对标准不确定度为:

$$u_r(y_1) = 3/1000 = 0.03\%$$

6.1.3. 氧化锆氧分析仪零点漂移引入的标准不确定度 $u_r(y_2)$

氧化锆氧分析仪零点的漂移会影响测量的准确性,测量时零点应保持在同一位置,由计量校准证书可知,氧化锆氧分析仪测量范围为 0~1000 $\mu\text{mol/mol}$,零点漂移限为 $\pm 1 \mu\text{mol/mol}$,由此引入的相对标准不确定度为:

$$u_r(y_2) = 1/1000 = 0.01\%$$

6.1.4. 氧化锆氧分析仪量程漂移引入的标准不确定度 $u_r(y_3)$

氧化锆氧分析仪量程的漂移会影响测量的准确性,测量时量程应保持在同一量程,由计量校准证书可知,氧化锆氧分析仪测量范围为 0~1000 $\mu\text{mol/mol}$,量程漂移限为 $\pm 1 \mu\text{mol/mol}$,由此引入的相对标准不确定度为:

$$u_r(y_3) = 1/1000 = 0.01\%$$

以上四个不确定度分量互不相关, 其合成标准不确定度采用方根方法合成得到:

$$u_r(f) = \sqrt{u_r(W)^2 + u_r(y_1)^2 + u_r(y_2)^2 + u_r(y_3)^2} = 1.0\%$$

属于 B 类标准不确定度分量。

6.2. 环境温湿度引入的标准不确定度 $u_r(E)$

环境温度、环境湿度对仪器引起的误差, 体现在仪器的重复性测量误差。

6.2.1. 温度引入的不确定度分量 $u_r(T)$

根据规范的要求, 温度引入的不确定度分量可用 B 类方法评定, 由温湿度的校准证书可知, 在 15.0℃~30.0℃ 温度范围内, 温度参数扩展不确定度 $U = 0.4\%$, $k = 2$, 则 $u_r(T) = (U/k)/k = 0.2\%$ 。

6.2.2. 湿度引入的不确定度分量 $u_r(H)$

根据规范的要求, 湿度引入的不确定度分量可用 B 类方法评定, 由温湿度的校准证书可知, 在 40.0% RH~80.0% RH 湿度范围内, 湿度参数扩展不确定度 $U = 2.0\% \text{ RH}$, $k = 2$; $u_r(H) = (U/k)/k = 2.0\%/2 = 1.0\%$ 。

以上两个不确定度分量互不相关, 其合成标准不确定度采用方根方法合成得到:

$$u_r(E) = u_r(H) = U = 1.02\%$$

6.3. 氧化锆氧分析示值重复性引入的标准不确定度 $u_r(R)$

在仪器正常工作条件下, 选择氮中氧 499.0 $\mu\text{mol/mol}$ 标准浓度的氮气通入仪器, 待示值稳定后读取其显示值, 连续测量 10 次, 得到测量列为 508 $\mu\text{mol/mol}$ 、508 $\mu\text{mol/mol}$ 、510 $\mu\text{mol/mol}$ 、508 $\mu\text{mol/mol}$ 、506 $\mu\text{mol/mol}$ 、508 $\mu\text{mol/mol}$ 、508 $\mu\text{mol/mol}$ 、508 $\mu\text{mol/mol}$ 、510 $\mu\text{mol/mol}$ 、508 $\mu\text{mol/mol}$ 。

$$\text{单次标准偏差 } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100\% = 0.22\%$$

氧化锆氧分析仪示值不确定度主要为进样的重复性, 所以示值重复性引入的不确定度 $u_r(R) = s/$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} = 0.07\% \text{。属于 A 类标准不确定度分量。}$$

6.4. 合成标准不确定度 u_c

$$u_c = \frac{1}{\bar{x}} = \sqrt{1.00\%^2 + 1.02\%^2 + 0.07\%^2} = 1.43\%$$

6.5. 扩展不确定度 U

取置信因子 $k = 2$, 则扩展不确定度为:

$$U = ku_c = 2.86\% (k = 2)$$

7. 结束语

本文通过对使用氧化锆氧分析仪测定氮气中氧含量过程中不确定度的来源进行分析和评价[5]。评价

发现,氧化锆氧分析仪在测定氮气中氧含量时,不确定度来源包括:1)氧化锆氧分析仪引入的标准不确定度,包括上级标准气体物质引入的标准不确定度、氧化锆氧分析仪示值误差引入的标准不确定度、氧化锆氧分析仪零点漂移引入的标准不确定度、氧化锆氧分析仪量程漂移引入的标准不确定度;2)测定的环境条件引入的标准不确定度,包括温度引入的不确定度、湿度引入的不确定度;3)氧化锆氧分析仪示值重复性引入的标准不确定度。最终得到合成标准不确定度为1.43%,扩展不确定度为2.86%。本文结合实际工作,初步探讨了氧化锆氧分析仪测定氮气中氧含量的不确定度评价的方法,对此类计量器具的计量特性具有借鉴意义[6]。

参考文献

- [1] 朱晓彤,何田田,杨昌乐,等. GJB 3403A-2019 氮气及液氮规范[S]. 北京: 国家军用标准出版发行部, 2019.
- [2] 叶德培,赵峰,施昌彦,等. JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- [3] 李岩,郭恺. 氧氮分析仪测定钢中氧、氮含量的不确定度评定研究[J]. 现代工业经济和信息化, 2015, 5(17): 44-45.
- [4] 尹强,张桂军,周阳. 氮气发生器生成氮气中氧含量的分析[J]. 广东化工, 2013, 40(13): 185-186.
- [5] 李春瑛,张宝成. 氧化锆氧分析器计量检定不确定度的评定[J]. 分析与测试, 2003, 21(3): 27-29+36.
- [6] 王志鹏,常子栋,田郁郁. 二氧化硫气体分析仪示值误差的测量不确定度评定[J]. 资源节约与环保, 2016(6): 55.