

Calibration of the Halogen Leak Detector

Zhaoqun Xie, Meng Zhang, Najun Jia, Zichen Huang, Junbin Xu, Yanjie Huang*, Jinyan Zhou

Guangdong Provincial Key Laboratory of Modern Geometric and Mechanical Metrology Technology, Guangdong Provincial Institute of Metrology, Guangzhou Guangdong

Email: *yjhuang@scm.com.cn

Received: Feb. 24th, 2019; accepted: Mar. 13th, 2019; published: Mar. 21st, 2019

Abstract

Based on the principle and application of the ethylene oxide detector, this paper puts forward the measurement calibration method of the ethylene oxide detector, and discusses the measurement characteristics, calibration conditions, calibration items and calibration methods. The calibration items including appearance inspection, indication error, repeatability and response time are discussed in detail. The calibration method and result evaluation of the ethylene oxide detector described in this paper will provide a good guidance for calibration of related instruments, and ensure the accuracy and comparability of future measurement results and traceability of quantities.

Keywords

Epoxyethane, Detector, Uncertainty, Indication Error

环氧乙烷检测仪的校准方法研究

谢昭群, 张 猛, 贾钠钧, 黄梓宸, 许俊斌, 黄彦捷*, 周瑾艳

广东省计量科学研究院, 广东省现代几何与力学计量技术重点实验室, 广东 广州

Email: *yjhuang@scm.com.cn

收稿日期: 2019年2月24日; 录用日期: 2019年3月13日; 发布日期: 2019年3月21日

摘 要

本文依据环氧乙烷检测仪的原理和应用, 提出了环氧乙烷检测仪的计量校准方法, 对计量特性、校准条件、校准项目和校准方法进行探讨。并对校准项目包括外观检查、示值误差、重复性、响应时间进行了详细的论述。本文描述的环氧乙烷检测仪的校准方法及结果评价将为相关仪器的校准提供一个良好的指导, 从而保证未来的测量结果准确可比, 量值可溯源。

*通讯作者。

文章引用: 谢昭群, 张猛, 贾钠钧, 黄梓宸, 许俊斌, 黄彦捷, 周瑾艳. 环氧乙烷检测仪的校准方法研究[J]. 仪器与设备, 2019, 7(1): 53-57. DOI: 10.12677/iae.2019.71008

关键词

环氧乙烷, 检测仪, 测量不确定度, 示值误差

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

环氧乙烷是一种有毒的致癌物质, 分子式为 C_2H_4O , 是一种最简单的环醚, 属于杂环类化合物, 是重要的石化产品。环氧乙烷在低温下为无色透明液体, 在常温下为无色带有醚刺激性气味的气体, 气体的蒸汽压高, $30^\circ C$ 时可达 141 kPa, 这种高蒸汽压决定了环氧乙烷熏蒸消毒时穿透力较强。环氧乙烷有杀菌作用, 对金属不腐蚀, 无残留气味, 可作为材料的气体杀菌剂。环氧乙烷的危害: 对人及动物的毒性高于四氯化碳和氯仿, 和氨气相似。对眼、呼吸道有腐蚀性, 可导致呕吐、恶心、腹泻、头痛、中枢抑制、呼吸困难、肺水肿等, 还可出现肝、肾损害和溶血现象。皮肤过度接触环氧乙烷液体或溶液, 产生灼烧感, 出现水疱、皮炎等, 若经皮吸收可能出现系统反应。环氧乙烷属烷基化剂吸入过多有致癌的可能。

目前, 针对环氧乙烷成熟的检测方法有气相色谱法、比色分析法、电化学分析法等[1][2][3][4]。其中环氧乙烷检测仪主要由电化学传感器以及电子部件和显示单元组成。采样方式分为泵吸式和扩散式, 当环境中的环氧乙烷扩散或抽吸到达传感器时, 传感器将环氧乙烷的浓度大小转换为一定大小的电信号, 再通过显示单元将浓度值显示出来, 是一种成熟的环氧乙烷测定仪器。近年来, 随着安全意识的增强和对环保的重视, 越来越多的环氧乙烷检测仪运用于工业生产和环境监测领域。然而, 我国目前对环氧乙烷检测仪未有相关的计量检定规程和校准规范, 所以研究环氧乙烷检测仪的校准方法, 对于环氧乙烷浓度的量值溯源和量值传递很有必要。

由于环氧乙烷属于有毒有害气体, 对人体、环境危害大, 并且同一氧化碳的检测原理类似。因此本文参考了 JJG 915-2008《一氧化碳检测报警器》国家计量检定规程[5]及 GB 12358-2006《作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求》部分技术要求[6], 采用比较法研究并编写了环氧乙烷检测仪的校准方法。即在规定的条件下, 由提供约定真值的测量标准对被评定的测量仪器进行一定次数的测量或比较, 有的情况下则是被评定仪器对给定的测量标准进行一定次数的测量。仪器的示值误差是通过氮中环氧乙烷气体标准物质对一定的浓度值输出的环氧乙烷检测仪进行测量, 由测定的表示值的平均值和已知的标准值之差得出。环氧乙烷检测仪的校准方法及结果评价将为相关仪器的校准提供一个良好的指导, 从而保证未来的测量结果准确可比, 量值可溯源。

2. 计量特性

根据仪器的原理和应用, 环氧乙烷检测仪的计量特性包括以下几个部分[7][8]:

2.1. 测量范围

(0~1000) $\mu\text{mol/mol}$ 。

2.2. 示值误差

测量范围为(0~50) $\mu\text{mol/mol}$, 示值误差: $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$; 测量范围为(50~1000) $\mu\text{mol/mol}$, 示值误差: $\pm 10\%$ 。

2.3. 重复性

相对标准偏差不大于 2%。

2.4. 相应时间

扩散式仪器不大于 60 s，泵吸式仪器不大于 30 s。

3. 校准条件

3.1. 校准环境

- 1) 环境温度：(0~40)℃；
- 2) 相对湿度：≤70% RH；
- 3) 大气压力：(70.0~106.0) kPa，必须在有良好的通风条件下进行。

3.2. 校准用设备

- 1) 气体标准物质，氮中环氧乙烷气体标准物质或空气中环氧乙烷气体标准物质(以下简称标准气体)，其扩展不确定度应不大于 3% ($k=2$)；
- 2) 零点气：高纯氮气或干净空气；
- 3) 流量计：(0~1) L/min，准确度级别不低于 4 级；
- 4) 秒表：准确度为 0.1 秒。

4. 校准项目和校准方法

4.1. 外观检查

仪器不能有外观缺陷，按键开关、调节旋钮等个部件工作正常。

4.2. 示值误差

仪器经预热稳定后用零点气和浓度为测量范围上限值 80%左右的标准气体，校准仪器的零点和示值后，在测量范围内依次通入浓度分别为量程上限值的 20%，50%左右的标准气体，并记录通入后的实际读数。重复上述步骤 3 次，按式(1)或式(2)计算仪器各校准点的示值误差：

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

$$\Delta_e = \bar{A} - A_s \quad (2)$$

式中： \bar{A} ——读数的平均值； A_s ——标准值； Δ_e ——示值误差。

当仪器测量范围 > 50 $\mu\text{mol/mol}$ ，用公式(1)计算，取绝对值最大的 Δ_e 作为仪器的示值误差。当仪器测量范围 ≤ 50 $\mu\text{mol/mol}$ ，用公式(2)计算，取绝对值最大的 Δ_e 作为仪器的示值误差。

4.3. 重复性

仪器经预热稳定后用零点校准气校准仪器零点后，再通入浓度为量程 50%左右的标准气体，待读数稳定后，记录测量值。重复上述测量步骤 6 次，分别记录读数 A_i 。重复性以相对标准偏差 S 表示。按式(3)计算仪器的重复性：

$$S = \frac{1}{\bar{A}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (A_i - \bar{A})^2}{5}} \quad (3)$$

式中： A_i ——仪器显示值； \bar{A} ——6 次测量示值的算术平均值； S ——仪器的重复性。

4.4. 响应时间

仪器经预热稳定后,用零点校准气校准仪器零点后,通入浓度为量程 50%左右的标准气体,读取稳定数值后,撤去标准气体,使仪器显示为零。再通入上述浓度的标准气体,同时用秒表记录从通入标准气体瞬时起到仪器显示稳定值的 90%时的时间,即为仪器的响应时间。重复上述步骤 3 次,取算术平均值为仪器的响应时间。

另外还需要检查报警功能和报警设定值,包括仪器开机后声或光报警应显示正常;仪器的报警设定值应合理;如果仪器设定了两个以上的报警设定值,则主要检查仪器的下限报警设定值。

5. 环氧乙烷检测仪测量结果的测量不确定度的评定

参考所采用的校准方法,依据测量不确定度评定与表示,对环氧乙烷检测仪测量结果的不确定度进行评定[9]。

5.1. 数学模型

示值误差测量模型见公式(1)(2),则不确定度为:

$$u_c^2(\Delta) = c_1^2 u^2(\bar{A}) + c_2^2 u^2(A_s) = u^2(\bar{A}) + u^2(A_s) \quad (4)$$

其中灵敏系数 $c_1 = \frac{\partial \Delta}{\partial \bar{A}} = 1$, $c_2 = \frac{\partial \Delta}{\partial A_s} = -1$ 。 \bar{A} 为读数的平均值; A_s 为标准值。

5.2. 不确定度的来源

影响示值测量不确定度的因素有:气体标准物质引入的不确定度;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。

5.3. 分量标准不确定度分析

1) 由气体标准物质引入的标准不确定度 $u(A_s)$ 用 B 类标准不确定度评定,由标准物质证书可知,标准气体的相对扩展不确定度 $U_{95} = 2\%$,包含因子 $k = 2$,所以 $u(A_s) = 50 \mu\text{mol/mol} \times 2\%/2 = 0.5 \mu\text{mol/mol}$ 。

2) 被测仪器重复性引入的标准不确定度 $u(A_1)$ 用 A 类标准不确定度评定。将 $50 \mu\text{mol/mol}$ 标准气体通入被测仪器,待示值稳定后,重复测量 10 次,分别读取测量值,其标准偏差 $s \approx 1.1 \mu\text{mol/mol}$,而实际校准测量中,重复次数 3 次,故 $u(A_1) = 1.1 \mu\text{mol/mol} / \sqrt{3} = 0.6 \mu\text{mol/mol}$ 。

3) 被测仪器读数(分辨力)引入的标准不确定度 $u(A_2)$ 用 B 类标准不确定度评定。被测仪器的分度值为 $1 \mu\text{mol/mol}$,半宽度 $0.5 \mu\text{mol/mol}$,按均匀分布得: $u(A_2) = 0.5 \mu\text{mol/mol} / \sqrt{3} = 0.03 \mu\text{mol/mol}$ 。

5.4. 合成标准不确定度

主要标准不确定度汇总表,见表 1。

以上各项标准不确定度分量是互不相关的,所以合成标准不确定度为:

$$u_c(\Delta A) = \sqrt{u^2(A_s) + u^2(A_1) + u^2(A_2)} \approx 0.84 \mu\text{mol/mol} \quad (5)$$

5.5. 扩展标准不确定度计算

因主要分量 A_s 为正态分布,因此 $P = 95\%$ 时,可取包含因子 $k = 2$,则:

$$U = k u_c(\Delta A) = 1.7 \mu\text{mol/mol} \quad (6)$$

Table 1. Summary of combined standard uncertainty
表 1. 合成标准不确定度汇总表

不确定度来源(x_i)	$a_i/\%$	k_i	$u(x_i)$
标准器的不确定度 A_1	1 $\mu\text{mol/mol}$	2	0.5 $\mu\text{mol/mol}$
被校准仪器的示值重复性 A_2	1.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\sqrt{3}$	0.6 $\mu\text{mol/mol}$
被校准仪器的分辨力 A_3	0.5 $\mu\text{mol/mol}$	$\sqrt{3}$	0.3 $\mu\text{mol/mol}$

6. 结论

本文从环氧乙烷检测仪的原理和应用出发,提出了环氧乙烷检测仪的测量标定,并对其测量特性、校准条件、校准项目和校准方法进行了讨论,并给出了不确定评定的实例。特别是详细讨论了外观检查、示值误差、重复性、响应时间等校准项目,保证了测量结果的准确可比。

致 谢

感谢广东省质量技术监督局科技项目(2018ZJ02)对本研究的资金支持。

参考文献

- [1] 刘晓勇,戎伟丰,阮小林,等. 溶剂解吸-气相色谱法测定工作场所空气中环氧乙烷[J]. 中国卫生检验杂志, 2016(4): 469-471.
- [2] 郭春梅. 环氧乙烷检测报警仪校准方法的研究[J]. 计量技术, 2015(1): 57-59.
- [3] 郑涤新,刘星,耿媛媛. 顶空气相色谱法测定医疗器械成品库空气中的环氧乙烷[J]. 分析仪器, 2011, 2011(1): 29-31.
- [4] 张敬轩,李挥,蔡立鹏,等. 顶空进样-气相色谱-质谱法检测清洁类化妆品中环氧乙烷和环氧丙烷残留量[J]. 分析化学, 2013, 41(8): 1293-1294.
- [5] 蔡建华,王晓艳,陈岚,等. JJG915-2008 一样换弹检测报警器检定规程[S]. 北京: 中国质检出版社, 2009.
- [6] 杨铸,姜传胜,朱刚,等. GB 12358-2006 作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [7] 叶德培,施昌彦,金华彰,等. JJF 1001-2011 通用计量术语及定义[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- [8] 施昌彦,叶德培,陈明华,等. JJF 1094-2002 测量仪器特性评定[S]. 北京: 中国质检出版社, 2003.
- [9] 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: 中国标准出版社, 2013.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-6980, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
 期刊邮箱: iae@hanspub.org