

稀有气体分析仪的校准方法研究及其不确定度评定示例

黄梓宸, 谢昭群, 郭威, 许俊斌, 黄彦捷

广东省计量科学研究院, 广东 广州

收稿日期: 2022年5月3日; 录用日期: 2022年6月6日; 发布日期: 2022年6月13日

摘要

稀有气体分析仪是一类用于分析特定环境下稀有气体浓度的仪器。基于稀有气体分析仪的原理及应用, 提出了校准过程中应满足的试验条件及主要技术指标, 开发了示值误差、重复性、响应时间和报警功能的校准方法, 并选取典型样品进行了试验论证, 对测量过程的不确定度进行了分析。结果表明所提出的指标及校准方法切实可行。

关键词

稀有气体分析仪, 校准, 不确定度

Calibration Research of Noble Gas Analyser and Its Uncertainty Evaluation Example

Zichen Huang, Zhaoqun Xie, Wei Guo, Junbin Xu, Yanjie Huang

Guangdong Provincial Institute of Metrology, Guangzhou Guangdong

Received: May 3rd, 2022; accepted: Jun. 6th, 2022; published: Jun. 13th, 2022

Abstract

Noble gas analyser is a type of instrument used to analyze the concentration of noble gas in specific environment. The requirements for experimental condition and technical indicators are made based on the principle and application. Also, calibration methods for items including error of indication, repeatability, response time and alarm function are proposed, typical sample is selected for experimental demonstration, and the uncertainty of the measurement process is analyzed. The results show that the proposed index and calibration method are feasible.

Keywords

Noble Gas Analyser, Calibration, Uncertainty

Copyright © 2022 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

稀有气体是指元素周期表上所有 0 族元素对应的气体单质, 由于化学性质稳定, 其经常用来作为各领域的保护气体, 例如活泼金属焊接、半导体晶体管制作等。同时, 由于其通电发光的性质, 稀有气体也被应用于光学领域[1]。

在使用稀有气体时, 其浓度往往是很重要的一个因素, 浓度的变化可能导致气体的化学、光学性质发生显著变化; 另一方面, 虽然稀有气体对人体无毒, 但其属于窒息性气体, 大量吸入会使人窒息而危害生命安全, 因此在密闭空间存放稀有气体时, 需要实时监控环境内的泄漏情况。当前稀有气体浓度主要通过稀有气体分析仪进行监控。

稀有气体分析仪主要由传感器(主要为热导原理)、电子部件和显示单元组成, 采样方式分为泵吸式、正压输送式和扩散式[2] [3]。其主要原理为, 利用混合气的热导率与纯载气的差异性, 使传感器中的敏感元件(如钨丝等)传导的热量发生变化, 进而使温度改变, 电阻也随之改变, 电桥输出端产生不平衡电位作为信号输出, 并转化为浓度(摩尔浓度)的形式显示出来, 从而实现对所分析环境中稀有气体浓度的定量检测[4]。

越来越多国内外制造的稀有气体分析仪被安装和使用, 而我国目前针对稀有气体分析仪还没有对应的计量检定规程和校准规范。为了保障稀有气体分析仪测定结果准确可比, 量值可溯源, 参考了现有类似仪器的国家检定规程[4] [5], 本文提出了该类仪器的校准条件及各项的校准方法, 并选取常见型号稀有气体分析仪进行试验论证, 对其测量过程的不确定度进行了评定及分析, 可以为稀有气体分析仪的校准工作提供指导。

2. 校准条件

本部分充分考虑了现有类似仪器的国家检定规程[4] [5], 对稀有气体分析仪校准过程中的环境、设备等条件做出了规定。

2.1. 环境条件

校准的环境温度范围为(10~30)℃, 波动不得大于±2℃; 湿度范围为(0~85)%RH。同时为防止干扰, 校准必须在有良好的通风条件下进行。

2.2. 设备条件

校准使用的标准气体应为有证标准物质, 纯度不低于 99.99%; 零点气体使用高纯氮气, 纯度不应低于 99.99%。

校准过程中所使用的气体稀释装置的流量示值误差应不超过±1%; 所使用的流量计测量范围不应低于(0.1~1) L/min, 准确度级别不低于 4 级; 电子秒表的计时误差不超过±0.1 s/d。

为保证数据的可靠性, 上述所用到的设备都需要经过计量检定或校准, 且处于有效期内。

3. 校准项目及方法

本部分在参考了现有类似仪器的国家检定规程[4] [5]后, 结合稀有气体分析仪的仪器特性, 提出了各校准项目及试验方法。

3.1. 校准项目

校准项目主要包括示值误差、重复性、响应时间及报警功能, 其中报警功能仅适用于具有报警功能的仪器。各项目计量技术要求见表 1。

Table 1. Technical requirements for noble gas analyser

表 1. 稀有气体分析仪技术要求

校准项目	技术要求
示值误差	±5%FS
重复性	2%
响应时间	180 s (扩散式) 90 s (正压输送式)
报警功能	具有报警功能的仪器, 应可以设定报警上(下)限值, 检测到浓度高于报警下限值(或低于报警上限值)时, 应能发出报警信号

3.2. 示值误差

仪器经预热稳定后, 用零点气和量程上限值浓度的标准气体, 分别对仪器进行零点校准及量程校准。然后, 在依次通入浓度分别为量程上限值 15%、50%、85%左右的标准气体, 并记录通入后的实际读数, 每点重复测量 3 次, 按公式(1)计算仪器各校准点的示值误差, 取绝对值最大的作为仪器的示值误差:

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

式中:

Δ ——示值误差, %FS;

\bar{A} ——各校准点仪器读数值的算术平均值, %mol/mol;

A_s ——标准气体的浓度值, %mol/mol;

R ——仪器的满量程浓度值, %mol/mol。

3.3. 重复性

仪器经预热稳定后, 用零点气和量程上限值浓度的标准气体, 分别对仪器进行零点校准及量程校准。然后再通入浓度为量程上限值 50%左右的标准气体, 待读数稳定后, 记录测量值, 重复测量 6 次, 分别记录每次的读数 A_i 。重复性以相对标准偏差表示。按公式(2)计算仪器的重复性:

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

式中:

\bar{A} ——各校准点仪器读数值的算术平均值, %mol/mol;

A_i ——6 次仪器读数值的算术平均值, %mol/mol。

3.4. 响应时间

仪器经预热稳定后,用零点气和量程上限值浓度的标准气体,分别对仪器进行零点校准及量程校准。然后通入浓度为量程 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起到仪器显示前面记录稳定值的 90%时的时间,即为仪器的响应时间。重复测量 3 次,取算术平均值为仪器的响应时间。

3.5. 报警功能

当仪器具备报警功能时,应进行此项检查。仪器处于正常工作状态下时,检查仪器的报警设定值;通入高于报警设定值的气体标准物质(对于低限报警的仪器,应通入低于报警设定值浓度的气体标准物质),使仪器出现报警动作,观察仪器声光报警功能是否正常。

4. 试验论证

为了验证前述实验条件及项目方法,本部分选取了一台氦气分析仪(型号 XP-3140,正压输送式,测量范围 0%~100%)作为分析对象。

4.1. 试验条件

试验于广东省计量科学研究院光学理化室气体实验室进行,环境温度为 23℃,波动不大于±2℃;湿度范围为(55~65)%RH;实验室配有通风橱,通风条件良好。

试验所用设备包括高纯氦气气体标准物质(标准物质号 GBW(E)062441,量值为 99.999% ± 0.001%)、高纯氮气气体标准物质(标准物质号 GBW(E)062439,量值为 99.999% ± 0.001%)、气体稀释混合装置(型号 SONIMIX 7100,最大允许误差为±1%)、电子秒表(型号 SW8-3030,最大允许误差为±0.5 s/d)、流量控制器(型号 LK-01,测量范围 0~2 L,最大允许误差为±4%)。

4.2. 试验方法

按照本文前述项目及方法进行试验。

4.3. 试验结果

各项目试验结果见下表 2。

Table 2. Calibration results for each item

表 2. 各项目校准结果

校准项目	校准结果	
示值误差	20.0%mol/mol	+0.2%FS
	50.0%mol/mol	+0.3%FS
	80.0%mol/mol	-0.1%FS
重复性	0.2%	
响应时间	21 s	
报警功能	报警设定值 25%mol/mol, 声光报警功能正常	

可见上述校准结果均满足前述技术要求,表明本文所提出技术要求符合实际。

4.4. 不确定度分析

以示值误差项目为例，本部分将对测量过程的不确定度进行分析评定。

4.4.1. 标准不确定度评定

通过对测量模型分析并结合实际情况可得，测量过程中的不确定度主要来源于标准气体量值的不确定性^[6]及测量重复性^[7] ^[8]。

1) 由标准气体引入的标准不确定度 $u(A_s)$

由于所使用气体标准物质为高纯氮气，其引入的不确定度可以忽略，故仅考虑气体稀释装置所引入的不确定度。由于气体稀释装置最大允许误差为 $\pm 1\%$ ，用 B 类标准不确定度评定，假设为均匀分布($k = \sqrt{3}$)，半宽 $a = 1\%$ ，则可得 $u'(A_s) = 0.58\%$ 。

Table 3. Standard uncertainty introduced by of standard gas at each concentration point

表 3. 各浓度点标准气体的标准不确定度

校准点标准值 %mol/mol	$u'(A_s)$ %	$u'(A_s)$ %mol/mol
20.0	0.58	0.12
50.0	0.58	0.29
80.0	0.58	0.46

2) 测量重复性引入的标准不确定度 $u(A)$

用 A 类标准不确定度评定。将各浓度点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，使用贝塞尔公式计算标准偏差 s ，计算结果见表 4:

Table 4. Measured value and standard deviation of each concentration point

表 4. 各浓度点测量值及标准偏差

标准气体浓度值 %mol/mol	20.0	50.0	80.0
实测值 %mol/mol	20.1	50.2	79.9
	20.2	50.3	80.0
	20.2	50.3	79.8
	20.1	50.5	79.9
	20.0	50.2	80.1
	20.1	50.2	79.7
	20.3	50.3	80.0
	20.2	50.4	80.1
	20.2	50.5	80.1
	20.1	50.2	79.9
标准偏差 s %mol/mol	0.085	0.12	0.14

实际稀有气体浓度测量中，测量重复次数为 3 次，故有：

$$u(A) = \frac{s}{\sqrt{3}} \times 100\% \quad (3)$$

则由被测仪器重复性引入的标准不确定度如表 5：

Table 5. Standard uncertainty introduced by repeatability of each concentration point

表 5. 各浓度点重复性引入的标准不确定度

校准点标准值 %mol/mol	s % mol/mol	$u(A)$ %mol/mol
20.0	0.085	0.049
50.0	0.12	0.069
80.0	0.14	0.081

4.4.2. 合成标准不确定度

主要标准不确定度汇总见表 6。

Table 6. Summary of standard uncertainty

表 6. 标准不确定度汇总

校准点标准值 %mol/mol	不确定度分量	
	$u(A_s)$ % mol/mol	$u(A)$ %mol/mol
20.0	0.12	0.049
50.0	0.29	0.069
80.0	0.46	0.081

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按公式 5 计算。

$$u_c(y) = \sqrt{u(A_s)^2 + u(A)^2} \quad (4)$$

因主要分量为正态分布，因此 $P = 95\%$ 时，可取包含因子 $k = 2$ ，则各计算结果见表 7：

Table 7. Calculation results of standard uncertainty

表 7. 不确定度计算结果

校准点标准值 %mol/mol	不确定度分量		
	$u_c(y)$ % mol/mol	$U(k=2)$ %mol/mol	$U(k=2)$ %FS
20.0	0.13	0.26	0.3
50.0	0.30	0.60	0.6
80.0	0.47	0.94	1.0

4.4.3. 不确定度与符合性判定关系

前文所提出的稀有气体分析仪示值误差项目的技术要求为 $\pm 5\%FS$ ，取上述评定结果中最大值计算 $U = 1.0\%FS$ ，则不确定度与技术指标关系为 $U:MPE = 1:5$ ，可知不确定度的评定结果是合理的。

5. 结论

本文从稀有气体分析仪的原理及应用出发,在充分考虑了现有类似仪器检定规程的基础上,首次对稀有气体分析仪校准的条件及技术指标做出了要求,提出了示值误差、重复性、响应时间等项目的详细校准方法,并通过实际试验对所提出的特性参数及校准方法进行了论证,给出了典型不确定度分析示例。结果表明,本文所提出的特性符合实际,校准方法科学合理,可以为稀有气体分析仪的校准工作提供良好的借鉴,进而保证其量值的准确性。

基金项目

本文感谢广东省市场监管局科技项目 2020HBZ01 的支持。

参考文献

- [1] 梁爱琴,杨曼丽,姚文红.稀有气体及其化合物的发现和应用[J].化学教学,2007(2):47-49
- [2] 谢昭群,张猛,贾钠钧,等.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.
- [3] 郭威,黄彦捷,花秀兵.碳平衡法汽车燃料消耗量检测仪校准方法开发[J].仪器与设备,2021,9(2):29-34.
- [4] 上海市技术监督局.JJG663-90.热导式氢分析器[S].上海.国家技术监督局,1990.
- [5] 全国环境化学计量技术委员会.JJG635-2011.一氧化碳、二氧化碳红外气体分析器检定规程[S].北京:国家质量监督检验检疫总局,2011.
- [6] 陈明华.测量仪器准确度、最大允许误差和不确定度辨析[J].中国计量,2003(6):67-68.
- [7] 全国法制计量技术委员会.JJF1059.1-2012.测量不确定度评定与表示[S].北京:国家质量监督检验检疫总局,2012.
- [8] 全国法制计量技术委员会.JJF1094-2002.测量仪器特性评定[S].北京:国家质量监督检验检疫总局,2002.