

# 环境气体标准样品量值的计算及不确定度分析

刘涛, 樊强, 田文, 郭建, 范洁, 蒋辉  
(环境保护部标准样品研究所, 北京 100029)

**摘要:**依据《气体分析 校准气体混合物的制备 重量法》(ISO 6142 - 2001) 和《气体分析 气体标准样品组成的测定和校验 比较法》(ISO 6143 - 2001), 阐述了环境气体标准样品不同定值方法的量值计算及不确定度来源, 并比较了同一气体标准样品采用不同定值方法得到的不同量值结果及不确定度。

**关键词:**环境气体; 标准样品; 不确定度分析

**中图分类号:** X830.5 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006 - 2009 (2009) 03 - 0058 - 04

## Determination and Evaluation of Uncertainty on Environmental Gas Reference Materials

LIU Tao, FAN Qiang, TIAN Wen, GUO Jian, FAN Jie, JIANG Hui

(Ministry of Environmental Protection, Institute of Reference Materials, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The calculation and uncertainty were described to compare results of an identical environmental gas reference material detected by different quantitative analytical methods according to ISO 6142 "Gas analysis-Preparation of calibration gas mixture-Gravimetric method" and ISO 6143 "Gas analysis-Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixture".

**Key words:** Environmental gas; Reference materials; Uncertainty analysis

气体标准样品作为一种计量工具在环境保护、石油化工、科学研究等领域发挥着重要作用<sup>[1]</sup>, 它被广泛应用于各领域产品质量的监测, 在线及实验室用仪器、仪表的校准, 气体产品中相关分量值的准确定值与评价<sup>[2-3]</sup>。因此, 建立和完善气体标准样品量值的不确定度评价体系, 有利于提高气体标准样品定值的准确性和可靠性, 对完善和健全气体分量值溯源体系具有十分重要的作用<sup>[4]</sup>。

目前, 确定气体标准样品量值通常采用两种方法, 一种是通过制备实验<sup>[5]</sup>, 根据不同的制备原理进行气体标准样品量值的计算和不确定度分析; 另一种是通过分析实验对未知气体标准样品定值及不确定度分析<sup>[6-7]</sup>。由于方法的不同, 必然导致标准样品的量值和不确定度存在差异, 现以氮气中  $50 \times 10^{-6}$  SO<sub>2</sub> 气体标准样品为例, 通过两种不同的定值方法对标准样品的不确定度进行分析<sup>[8]</sup>。

### 1.1 重量法定值不确定度分析

重量法定值的不确定度分量组成见图 1。

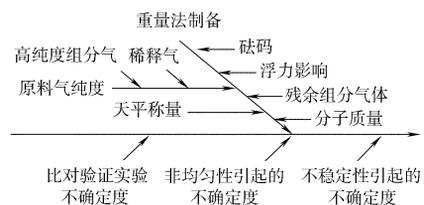


图 1 气体标准样品重量法定值不确定度组成

### 1.2 实验分析定值不确定度分析

气体标准样品实验分析定值不确定度的组成见图 2。

收稿日期: 2009 - 01 - 09; 修订日期: 2009 - 03 - 25

作者简介: 刘涛 (1979—), 男, 江西南昌人, 工程师, 硕士, 从事标准样品的研制, 环境分析与监测研究。

## 1 不确定度来源分析

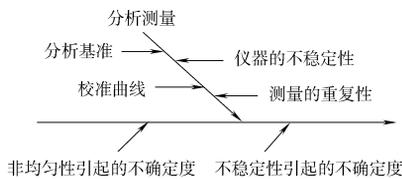


图 2 气体标准样品实验分析定值不确定度组成

## 2 重量法特性量值的计算和不确定度分析

### 2.1 重量法特性量值的计算

重量法制备的气体标准样品各组分的摩尔比可以按公式 (1) 计算:

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^p \left( \frac{x_{iA} \times n_A}{n} \right)}{\sum_{A=1}^p \left( \frac{m_A}{M} \right)} \quad (1)$$

式中:  $x_i$  为混合气体中  $i$  组分的摩尔比;  $P$  为原气的种类;  $n$  为混合气体中组分的个数;  $m_{iA}$  为重量法原气  $A$  的质量;  $M_i$  为混合气体中  $i$  组分的分子质量;  $x_{iA}$  为原气  $A$  中  $i$  组分的摩尔比。

### 2.2 重量法制备过程中的不确定度分析

#### 2.2.1 原气纯度不确定度的分析

##### 2.2.1.1 高纯 SO<sub>2</sub> 纯度的不确定度

称量法的准确性主要取决于气体标准样品配制中原气纯度,并且原气中的杂质对标准样品最终不确定度产生重要影响。这类不确定度主要来源于原气中杂质的含量和杂质分析的准确性。标准气体配制所用的 SO<sub>2</sub> 原气由日本高千穗公司提供,气体纯度为 99.99%。可以推断出原气中的杂质最多为  $100 \times 10^{-6}$ 。

##### 2.2.1.2 高纯氮气中 SO<sub>2</sub> 杂质分析

$$a = \frac{3.48488p - (8.0837 + 737.4 \times 10^{-3}t + 975.25 \times 10^{-6}t^2) \times h}{(273.15 + t) \times 10^3} \quad (3)$$

式中:  $a$  为空气体积质量,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $p$  为压强, Pa;  $t$  为温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $h$  为相对湿度, %。

空气浮力变化引起的不确定度可以通过公式 (4) 计算:

$$u_b^2 = \frac{2}{a} (dV_m^2 + dV_R^2) + (V_m - V_R)^2 d_a^2 \quad (4)$$

由于采用相同体积的配衡瓶称量,因此气瓶的浮力变化引起的不确定度可以忽略不计,只考虑砝码的浮力变化引起的称量不确定度。

##### 2.2.5 残余组分气体的不确定度

用于填充 SO<sub>2</sub> 气体的气瓶一般均需采用同一

采用气相色谱/火焰光度法对高纯氮气检测分析,未检出 SO<sub>2</sub> 杂质。气相色谱/火焰光度法检测氮气中 SO<sub>2</sub> 的方法检测限为  $0.05 \times 10^{-6}$ ,据此可认为高纯氮气中 SO<sub>2</sub> 的杂质应  $< 0.05 \times 10^{-6}$ 。

### 2.2.2 天平称量的不确定度

基准气体气瓶在称量过程中,由于天平的灵敏度、漂移、零点的校正、气瓶在盘中摆放位置、气瓶装卸及温度恒定时气瓶表面的吸附现象等均会对气瓶称量带来误差。通过 5 次重复称量一个经过处理和充装气体的气瓶,获得大型精密天平称量组分质量的估计标准不确定度为  $s_p = 5 \text{ mg}$ ,标准不确定度为  $u = s_p / \sqrt{n} = 2.3 \text{ mg}$ 。

### 2.2.3 砝码值的不确定度

气体标准样品制备采用替代法称量,使用了 1 g ~ 1 kg 砝码,这些砝码均通过中国计量科学研究院的检定,为一等砝码。在检定结果中已经给出了折算质量的实际质量值和质量的允许误差。天平中链条标尺的称量通过校准,误差为 2 mg。

### 2.2.4 浮力影响的不确定度

由于大型精密天平的称量在大气环境下进行,气瓶和砝码在称量过程中可能会因空气浮力变化引起组分气体称量质量的不确定度。影响空气浮力的 3 个主要参数分别是环境温度、大气压力和空气的相对湿度。称量时空气对气瓶和砝码的浮力可以通过公式 (2) 计算:

$$m_B = a(V_m - V_R) \quad (2)$$

式中:  $m_B$  为浮力;  $V_m$  为样品瓶和砝码的体积;  $V_R$  为配衡瓶和砝码的体积;  $a$  空气体积质量。当环境温度处于  $0 \sim 27$  时,空气体积质量可以通过公式 (3) 计算:

质量浓度的氮气中 SO<sub>2</sub> 气体进行气瓶内表面钝化预处理,并在临配制前将钝化气体放空后抽负压至 0.01 kPa,因此,实际上用于基准气体制备的样品气瓶并不是真正意义上的“空瓶”,仍残余少量 SO<sub>2</sub> 和氮气,其质量可使用公式 (5) 计算:

$$m = \frac{x \times p \times V \times M}{R \times T \times Z_f} \quad (5)$$

式中:  $m$  为气体质量;  $x$  为高纯氮气中 SO<sub>2</sub> 的摩尔分数;  $p$  为最后充装气体的压强;  $M$  为 SO<sub>2</sub> 分子质量;  $R$  为气体常数,  $8.31451 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $T$  为

充装气体的温度;  $Z_f$  为压缩因子。

### 2.2.6 相对分子质量的不确定度

组分气体的相对分子质量和不确定度可根据 IUPAC 公布的元素原子质量计算和估计, 见表 1。

表 1 SO<sub>2</sub> 和氮气的相对分子质量和不确定度

组分	相对分子质量	标准不确定度
SO <sub>2</sub>	64.063 8	0.000 50
N <sub>2</sub>	28.013 48	0.000 10

根据 ISO 6142 - 2001, 组分气体的分子质量不确定度可以忽略不计。

### 2.2.7 称量配制过程的不确定度计算

重量法配制 SO<sub>2</sub> 基准气体的不确定度根据公式 (6) 计算:

$$u^2(x_i) = \left[ \frac{\partial x_i}{\partial M} \right]^2 \times u^2(M_i) + \left[ \frac{\partial x_i}{\partial m_A} \right]^2 \times u^2(m_A) + \left[ \frac{\partial x_i}{\partial x_{iA}} \right]^2 \times u^2(x_{iA}) \quad (6)$$

式中:  $u(M_i)$  为分子质量不确定度;  $n(m_A)$  为称量过程中的不确定度;  $u(x_{iA})$  为纯度分析的不确定度。

根据公式 (1) 可以计算得到重量法配制的 SO<sub>2</sub> 气体标准样品摩尔比为  $48.57 \times 10^{-6}$ , 通过方程 (6) 可以得到称量的不确定度为  $0.27 \times 10^{-6}$ , 相对不确定度为 0.43%。

### 2.3 比对验证实验的不确定度分析

根据 ISO 6142 - 2001, 采用重量法配制的  $48.57 \times 10^{-6}$  氮气中 SO<sub>2</sub> 气体标准样品与荷兰计量院研制的 SO<sub>2</sub> 基准气体进行了比对实验, 比对验证实验引起的相对不确定度分量为 0.16%。

## 3 分析方法的不确定度分析

采用紫外荧光法 SO<sub>2</sub> 分析仪对配制的 SO<sub>2</sub> 气体标准样品定值检测。根据分析测量的数学模型, 分析测量的不确定度主要来源于在仪器校准过程中引起的不确定度, 仪器校准所使用的校准气体及在分析过程中实验重复引起的不确定度 3 个方面。

### 3.1 仪器校准的不确定度

在样品分析之前, 应使用零气和校准气体对 SO<sub>2</sub> 分析仪器校准。因此, 在校准过程中, 不确定度主要来源于零气和校准气体校准仪器后漂移两个方面。

#### 3.1.1 零点响应值的漂移

在实验过程中, 气体样品分析测定之前仪器都要通过零点校准。在分析过程中, 零点的响应值会产生漂移。随机记录了以高纯氮气为零气, 氮气中  $50 \times 10^{-6}$  SO<sub>2</sub> 气体 6 次独立分析测量的零点响应值的漂移, 最大零点响应值漂移为  $0.03 \times 10^{-6}$ , 该统计符合矩形分布, 因此, 零点响应值漂移的不确定度分量为  $0.03/\sqrt{3} = 0.017 \times 10^{-6}$ 。

#### 3.1.2 校准响应值的漂移

在分析样品的过程中, 气体样品分析测定之前仪器都要通过基准气校准。在分析过程中, 基准校准的响应值必然会产生漂移。选择了氮气中  $50 \times 10^{-6}$  SO<sub>2</sub> 气体作为校准气体, 6 次独立分析测量的响应值漂移, 最大校准响应值漂移为  $0.2 \times 10^{-6}$ , 该统计值符合矩形分布, 因此, 校准响应值漂移的不确定度分量为  $0.2/\sqrt{3} = 0.12 \times 10^{-6}$ 。

#### 3.2 校准气体的不确定度传递

对  $50 \times 10^{-6}$  的 SO<sub>2</sub> 标准气体样品分析测定, 选用了 ISO 6142 - 2001 重量法制备的氮气中 SO<sub>2</sub> 校准气体, 校准气体引起不确定度分量为  $0.27 \times 10^{-6}$ 。

#### 3.3 重复性

在分析过程中, 由于大气的温度、压力、进样时气体的流量及仪器状态都会对分析产生影响, 给分析结果带来一定的不确定度, 通过独立重复测量对这些因素进行考察。独立 6 次重复测定氮气中  $50 \times 10^{-6}$  SO<sub>2</sub> 气体标准样品, 记录响应值, 6 次测定的平均标准偏差作为此项的标准不确定度, 该不确定度分量为  $0.11 \times 10^{-6}$ 。

#### 3.4 分析方法的不确定度

依据不确定度传播公式, 氮气中  $50 \times 10^{-6}$  SO<sub>2</sub> 气体标准样品分析方法的不确定度见表 2。

表 2 氮气中  $50 \times 10^{-6}$  SO<sub>2</sub> 气体标准样品分析方法的不确定度

不确定度来源	不确定度分量	合成不确定度	相对不确定度
	$u_i/10^{-6}$	$u(C_s)/\%$	$\%$
零气响应值的漂移	0.017	0.32	0.64
校准气体响应值的漂移	0.12		
校准气体的不确定度传递	0.27		
重复性	0.11		

#### 4 非均匀性引起的不确定度

气体标准样品在气瓶内的均匀性通过减压试验评估。将充填有 10 MPa 以上的 SO<sub>2</sub> 基准气体, 通过减压阀在 10 MPa、8 MPa、6 MPa、4 MPa、2 MPa、1 MPa 的状态放气, 每个压强点对瓶中剩余气体的特性量值重复检测 2 次, 采用方差分析 F 检验法对特性量值在气瓶中均匀性检验。不均匀性不确定度根据均匀性检验的数据估计。

对氮气中 50 × 10<sup>-6</sup> SO<sub>2</sub> 标准气体均匀性检验研究发现, 由非均匀性引起的最大不确定度为 6.58 × 10<sup>-8</sup>, 最大相对不确定度为 0.13%。

#### 5 不稳定性引起的不确定度

不稳定性不确定度为基准气体在贮存过程中不能稳定存在引起特性量值可能的变化, 可通过长时间的稳定性检验结果进行估计。假定气体标准样品的贮存时间为 12 个月, 对氮气中 50 × 10<sup>-6</sup> SO<sub>2</sub> 标准气体稳定性检验, 不稳定性引起的最大不确定度为 0.144 × 10<sup>-6</sup>, 最大相对不确定度为 0.28%。

#### 6 气体标准样品不确定的计算

同一瓶 50 × 10<sup>-6</sup> 的 SO<sub>2</sub> 标准气体样品采用重量法和紫外荧光分析法定值及不确定度分析结果见表 3。

表 3 50 × 10<sup>-6</sup> 的 SO<sub>2</sub> 标准气体样品不同定值方法的比较及不确定度分析

定值方法	气体标准样品的量值	不确定度来源	相对不确定度	合成不确定度	扩展不确定度
			/%	/%	/%
重量法	48.57 × 10 <sup>-6</sup>	称量配制过程	0.27	0.44	0.88
		比对过程中	0.16		
		非均匀性引起	0.13		
		不稳定性引起	0.28		
紫外荧光分析法	48.7 × 10 <sup>-6</sup>	分析方法	0.64	0.71	1.5
		非均匀性引起	0.13		
		不稳定性引起	0.28		

#### 7 结论

介绍了气体标准样品两种不同的定值方法, 并且详细分析两种定值方法的不确定度。分析结果表明, 同一标准样品采用不同的定值方法不仅在量值上有一定的差异, 其给出的不确定也是不同的。因此, 在分析检测的过程中, 一定要注意使用的有证气体标准样品的定值方法及不确定度的大小, 以保证分析测量结果数据的可靠性和正确性。

#### [参考文献]

[1] 全浩, 韩永志. 标准物质及其应用技术 [M]. 2 版. 北京: 中国标准出版社, 2003: 122 - 123.  
 [2] 王静. 空气自动监测系统的标准传递方法 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(2): 39 - 41.  
 [3] 袁力. 环境标准样品在实验室质量管理中的应用 [J]. 现代测

量与实验室管理, 2007, 15(1): 34 - 35.  
 [4] 陈守建. 测量不确定度及其估算 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(5): 38 - 43.  
 [5] The International Organization for Standardization ISO 6142 - 2001 Gas analysis-Preparation of calibration gas mixture - Gravitometric method [S]. Switzerland: ISO copyright office, 2001.  
 [6] The International Organization for Standardization ISO 6143 - 2001 Gas analysis-Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixture [S]. Switzerland: ISO copyright office, 2001.  
 [7] 柯瑞华. 化学成分测量不确定度的评定 [J]. 冶金分析, 2004, 24(1): 63 - 68.  
 [8] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 15000.3 - 2008/ISO Guide 35: 2006 标准样品工作导则 (3) 标准样品定值的一般原则和统计方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.