

# 挥发性有机化合物光离子化检测仪示值误差测量结果不确定度评定

章蕊 麻宁洁 龙翔 张培群

云南省计量测试技术研究院 云南 昆明 650228

**摘要:** 本文依据JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》和JJF 1172-2007《挥发性有机化合物光离子化检测仪校准规范》，对挥发性有机化合物光离子化检测仪示值误差的测量结果进行不确定度评定。通过建立数学模型，系统分析标准气体浓度、仪器重复性等因素引入的不确定度分量，计算合成标准不确定度与扩展不确定度。本研究为提升VOC检测数据的可靠性提供计量学依据。

**关键词:** 挥发性有机化合物光离子化检测仪；VOC；示值误差；不确定度评定；计量学

## 1 引言

### 1.1 研究背景

挥发性有机化合物（VOCs）是大气污染关键组分，光离子化检测仪（PID）因其可以检测到非常低浓度的VOCs，其灵敏度通常在ppb级别，响应速度快，定性和可靠性高，可以长时间稳定运行等特性，广泛应用于环境监测、工业安全等领域。示值误差作为核心计量特性，其测量结果的可靠性直接影响数据有效性。

### 1.2 研究意义

通过系统评定挥发性有机化合物光离子化检测仪示值误差的不确定度，可：

- 量化测量结果的可靠性。
- 提升测量结果的可信度和可比性。
- 为仪器选型、校准周期制定提供依据。

## 2 测量原理与实验设计

### 2.1 挥发性有机化合物光离子化检测仪的工作原理

光离子化(PID)是使用一只10.6eV (或11.7eV)光子能量的紫外灯作为光源，这种高能量的紫外辐射可使空气中几乎所有的有机物和部分无机物电离，但仍保持空气中的基本成份N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O以及CO、CH<sub>4</sub>不被电离(这些物质的电离电位远高于10.6eV或11.7eV)，被测物质进入离子化室后，经紫外灯照射，原来稳定的分子结构被电离，产生带正电的离子与带负电的电子，在正负电场的作用下，形成微弱电流，检测电流的大小，就可以知道该物质在空气中的含量。

仪器主要由采样系统、光离子化部分和显示部分组成。

除非确切知道所检测的是何种气体，一般仪器显示的检测浓度表示所检测到的所有挥发性有机化合物含量

的总和，以VOC表示。

### 2.2 示值误差定义

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{R} \times 100\%$$

式中：ΔC—示值误差；

$\bar{C}$ —显示值的算术平均值；

$C_s$ —标准气体浓度值；

R—仪器满量程值。

### 2.3 实验方案

测量依据：JJF1172—2007《挥发性有机化合物光离子化检测仪校准规范》

环境条件：温度（0~40）℃；相对湿度：≤85%；无影响仪器正常工作的电磁场和干扰气体。

标准物质：空气中异丁烯标准气体， $U_{rel} = 2.0\%$ ， $k = 3$ 。

挥发性有机化合物光离子化检测仪(以下称仪器)的示值误差校准是通过输入标准气体与被校仪器的显示值的比较来确定被测仪器的示值误差。以下为对一台量程为（0~2000）μmol/mol的仪器示值误差校准结果的不确定度评定。

评定结果的使用：在符合上述条件下的测量结果，一般可直接用本不确定度的评定结果。

### 2.4 测量模型

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{R} \times 100\%$$

式中：ΔC—示值误差；

$\bar{C}$ —显示值的算术平均值；

$C_s$ —标准气体浓度值；

R—仪器满量程值。

3 标准不确定度评定

3.1 标准不确定度 $u(\bar{C})$ 的评定

输出量 $u(\bar{C})$ 的不确定度主要来源是仪器测量的不重复性,可以通过连续测量得到测量列,采用A类评定方法进行评定。

表1 仪器各浓度点测量列值

标准气浓度值( $C_0$ )/ $\mu\text{mol/mol}$	示值1/ $\mu\text{mol/mol}$	示值2/ $\mu\text{mol/mol}$	示值3/ $\mu\text{mol/mol}$	示值4/ $\mu\text{mol/mol}$	示值5/ $\mu\text{mol/mol}$	示值6/ $\mu\text{mol/mol}$
401	403	405	404	400	403	407
1000	1019	1026	1032	1021	1027	1037
1600	1677	1674	1662	1657	1671	1674

由表1,根据公式2,公式3计算得各点算数平均值及单次试验标准差,

$$\bar{C} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i \quad (2)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中: $C_i$ —仪器测量值;

$\bar{C}$ —测量值的算术平均值。

具体数据见表2

表2 测量列平均值及单次实验标准差计量结果

标准气浓度值( $C_0$ )	测量列平均值( $\bar{C}$ )	单次实验标准差( $s$ )
401 $\mu\text{mol/mol}$	403.7 $\mu\text{mol/mol}$	2.3 $\mu\text{mol/mol}$
1000 $\mu\text{mol/mol}$	1027.0 $\mu\text{mol/mol}$	6.7 $\mu\text{mol/mol}$
1600 $\mu\text{mol/mol}$	1669.1 $\mu\text{mol/mol}$	7.9 $\mu\text{mol/mol}$

由于实际测量情况,在重复性条件下连续测量3次,以该3次测量算术平均值为测量结果,则可得到:

$$u(\bar{C}) = s/\bar{C}$$

表3

标准气体浓度值( $C_0$ )	$u(\bar{C})$
401 $\mu\text{mol/mol}$	1.3 $\mu\text{mol/mol}$
1000 $\mu\text{mol/mol}$	3.9 $\mu\text{mol/mol}$
1600 $\mu\text{mol/mol}$	4.6 $\mu\text{mol/mol}$

3.2 标准不确定度 $u(C_s)$ 的评定。

输入量 $C_s$ 的不确定度来源于标准气体浓度值的不确定度。为了使评价结果可靠,这里分别取实验用的401 $\mu\text{mol/mol}$ ,1000 $\mu\text{mol/mol}$ ,1600 $\mu\text{mol/mol}$ 的空气中异丁烯标准气体的不确定度来评定。

上述实验中所采用的标准气体均为不确定度为 $U_{\text{rel}}=2.0\%$ , $k=3$ 。则可得到:

空气中异丁烯标准气体物质引入的不确定度分量:

$$u(C_{s401}) = \frac{2\%}{3} \times 401 \mu\text{mol/mol} = 2.68 \mu\text{mol/mol}$$

选择一台量程为(0~2000) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器进行试验。用浓度值为401 $\mu\text{mol/mol}$ 、1000 $\mu\text{mol/mol}$ 、1600 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体在相同的条件下对仪器进行连续测量,得到测量列,如表1所示。

$$u(C_{s1000}) = \frac{2\%}{3} \times 1000 \mu\text{mol/mol} = 6.67 \mu\text{mol/mol}$$

$$u(C_{s1600}) = \frac{2\%}{3} \times 1600 \mu\text{mol/mol} = 10.67 \mu\text{mol/mol}$$

3.3 合成标准不确定度的评定

3.3.1 灵敏系数

$$\text{数学模型: } \Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{R} \times 100\%$$

$$\text{灵敏系数: } C_1 = \partial \Delta C / \partial \bar{C} = \frac{1}{R} \times 100\%$$

$$C_2 = \partial \Delta C / \partial C_s = \frac{1}{R} \times 100\%$$

3.3.2 标准不确定度汇总表

输入量的标准不确定度汇总于表3.

表4 一氧化碳输入量的标准不确定度汇总

标准不确定度	不确定度来源	标准不确定度
$u_1(\bar{C}_{401})$	仪器的测量重复性引入的标准不确定度	1.3 $\mu\text{mol/mol}$
$u_1(\bar{C}_{1000})$		3.9 $\mu\text{mol/mol}$
$u_1(\bar{C}_{1600})$		4.6 $\mu\text{mol/mol}$
$u(C_{s401})$	标准气体引入的标准不确定度	2.7 $\mu\text{mol/mol}$
$u(C_{s1000})$		6.7 $\mu\text{mol/mol}$
$u(C_{s1600})$		10.7 $\mu\text{mol/mol}$

3.3.3 合成标准不确定度的计算

输入量 $\bar{C}$ 与 $C_s$ 彼此独立不相关,所以合成标准不确定度可按式得到:

$$\begin{aligned} u_c(\Delta C) &= \left[ \left( \partial \Delta C / \partial \bar{C} \right) u(\bar{C}) \right]^2 + \left[ \left( \partial \Delta C / \partial C_s \right) u(C_s) \right]^2 \\ &= C_1^2 u(\bar{C})^2 + C_2^2 u(C_s)^2 \\ &= \frac{1}{R^2} u^2 + \frac{1}{R^2} u^2 (C_s) \\ u_c(\Delta C) &= \frac{1}{R} \sqrt{u^2(\bar{C}) + u^2(C_s)} \end{aligned}$$

计算得到合成标准不确定度:

$$u(\Delta C)_{401} = \frac{1}{2000} \sqrt{1.3^2 + 2.7^2} = 0.001498 = 0.15\%$$

$$u(\Delta C)_{1000} = \frac{1}{2000} \sqrt{3.9^2 + 6.7^2} = 0.003876 = 0.39\%$$

$$u(\Delta C)_{1600} = \frac{1}{2000} \sqrt{4.6^2 + 10.7^2} = 0.005823 = 0.59\%$$

#### 4 扩展不确定度的评定

取包含因子  $k = 2$ , 挥发性有机化合物光离子化检测仪的相对扩展不确定度  $U_{\text{rel}}$  为:

$$401 \mu\text{mol/mol} : U_{\text{rel}} = 0.15\% \times 2 = 0.30\%$$

$$1000 \mu\text{mol/mol} : U_{\text{rel}} = 0.39\% \times 2 = 0.78\%$$

$$1600 \mu\text{mol/mol} : U_{\text{rel}} = 0.59\% \times 2 = 1.18\%$$

#### 5 测量不确定度的报告与表示

该台挥发性有机化合物光离子化检测仪的相对扩展不确定度:

$$401 \mu\text{mol/mol} : U_{\text{rel}} = 0.3\%, k = 2$$

$$1000 \mu\text{mol/mol} : U_{\text{rel}} = 0.8\%, k = 2$$

$$1600 \mu\text{mol/mol} : U_{\text{rel}} = 1.2\%, k = 2$$

#### 6 结论

- (1) 标准气体不确定度是主导因素
- (2) 重复性分量反映仪器稳定性, 需定期校准

#### 参考文献

- [1] JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》
- [2] JJG 1172-2007《挥发性有机化合物光离子化检测仪校准规范》
- [3] 滕飞, 慕心, 陶成. 挥发性有机化合物光离子化检测仪测量结果不确定度分析与评定[J]. 轻工标准与质量, 2017, (06): 53-54
- [4] 国家标物中心. GBW(E) 081668 空气中异丁烯标准气体证书