

# 基于标准物质的卤素漏率量值复现方法研究



黄梓宸<sup>1,2</sup>, 尹强<sup>1</sup>, 叶丽芳<sup>1</sup>, 贾相锐<sup>1</sup>, 陈玲<sup>1,2</sup>, 周军红<sup>1,2</sup>

1. 广东省计量科学研究院, 广州 510405

2. 国家碳计量中心(广东), 广州 510405

**【摘要】** 卤素检漏仪校准所使用的标准漏孔一直以来存在不确定度较大的问题。为了降低卤素漏率量值的不确定度, 提出了基于气体标准物质的漏率量值复现方法。经公式推导得到了在特定条件下气体浓度与漏率的转换关系, 并通过实验进行了验证。结果表明使用卤素检漏仪测量复现漏率与标准漏孔漏率的一致性良好(两组实验归一化偏差为 0.41 及 0.21)。分析了标准物质复现漏率的不确定度来源, 包括气体标准物质、吸入流量、温度、压力等, 计算并合成各分量, 最终得到基于气体标准物质的复现漏率相对扩展不确定度为 2.5% ( $k=2$ ), 证明使用气体标准物质进行漏率复现的不确定度水平显著低于常见标准漏孔, 同时还具有良好的可操作性。

**【关键词】** 计量学; 气体标准物质; 卤素标准漏孔; 漏率; 不确定度

**【中图分类号】** TB99

**【文献标识码】** A

**【文章编号】** 2096-9015(2025)02-0009-07

**DOI:** 10.12338/j.issn.2096-9015.2024.0264

**【引用本文】** 黄梓宸, 尹强, 叶丽芳, 等. 基于标准物质的卤素漏率量值复现方法研究 [J]. 计量科学与技术, 2025, 69(2): 9-15.

## Research on Method for Reproducing Halogen Leak Rate Based on Reference Materials

HUANG Zichen<sup>1,2</sup>, YIN Qiang<sup>1</sup>, YE Lifang<sup>1</sup>, JIA Xiangrui<sup>1</sup>, CHEN Ling<sup>1,2</sup>, ZHOU Junhong<sup>1,2</sup>

1. Guangdong Provincial Institute of Metrology, Guangzhou 510405, China

2. National Center for Carbon Metrology (Guangdong), Guangzhou 510405, China

**【Abstract】** Reference leaks used for calibration of halogen leak detectors have consistently presented high uncertainty issues. To reduce the uncertainty of halogen leak rate values, this study proposes a method for reproducing leak rates based on gas reference materials. Through formula derivation, the conversion relationship between gas concentration and leak rate under specific conditions was established and experimentally verified. Results demonstrated excellent consistency between the reproduced leak rate and the standard leak rate when measured by halogen leak detectors (with normalized deviations of 0.41 and 0.21 in two experiments). The uncertainty sources of the reproduced leak rate were analyzed, including contributions from the gas reference material, intake flow rate, temperature, pressure, molar mass, and gas constant. After calculation and synthesis of these components, the relative expanded uncertainty of the leak rate reproduction based on gas reference material was determined to be 2.5% ( $k=2$ ). This value is significantly lower than that of common reference leaks, and the method demonstrates good operability.

**【Key words】** metrology, gas reference material, halogen reference leak, leak rate, uncertainty

## 0 引言

卤素化合物指含氟或氯等卤族元素的化合物, 目前被广泛应用于制冷、电力及电器制造等领域<sup>[1-4]</sup>。

此类化合物通常具有很强的温室效应, 其全球变暖潜能值(GWP)可达几千甚至上万, 这意味着同等排放量下其产生的温室效应是二氧化碳的成千上万倍<sup>[5-6]</sup>; 此外卤素化合物也且会对环境造成严重影

收稿日期: 2024-08-28; 修回日期: 2024-11-12

基金项目: 广东省市场监督管理局科技项目(2024ZC07)。

作者简介: 黄梓宸(1991-), 广东省计量科学研究院工程师, 研究方向: 化学计量、碳计量、标准物质研究, 邮箱: hzc@scm.com.cn。

响,尤其是对臭氧层的破坏及水体的污染<sup>[7-9]</sup>。因此在空调等制冷设备制造中,卤素化合物通常被充装在密封压力容器内,而所泄漏出的卤素气体量是关系到产品质量的重要技术指标<sup>[10-11]</sup>,欧盟的2024/573号法规也将密封性确定为减少温室效应制冷剂气体排放的关键点<sup>[12]</sup>。此外,电力行业广泛使用六氟化硫作为绝缘和灭弧介质,如果发生泄漏,会导致设备绝缘性能显著下降,严重影响输配电安全<sup>[13-15]</sup>。因此,相关行业普遍使用卤素检漏仪来及早发现卤素气体的泄漏<sup>[16-17]</sup>。

检漏仪是用于实时探测气体泄漏的一类仪器设备,其工作原理主要有红外、电化学、质谱、超声等<sup>[17-19]</sup>。目前检漏仪的校准主要使用标准漏孔来实现,其测量结果以漏率的形式溯源至压力、体积与时间<sup>[20-22]</sup>。卤素标准漏孔通过控制内置气瓶中卤素气体的压力等参数来实现相对稳定的漏出速率,但随着时间推移,气体逐渐泄漏使得其内部气瓶压力下降,其所复现的漏率量值也会随之发生变化<sup>[23-25]</sup>;为了确保卤素检漏仪检测结果的准确可靠,市场监管总局在2022年发布了JJF 1964-2022《卤素检漏仪校准规范》<sup>[21]</sup>(以下简称规范),其中在第6.2.1“测量标准”中指出,应使用卤素标准漏孔来提供特定卤素气体的漏率标准值。规范对于标准漏孔的不确定度要求为不大于15%( $k=2$ )<sup>[21]</sup>。

目前国内所使用的标准漏孔的不确定度通常在10%( $k=2$ )左右,标准器不确定度水平偏大使得卤素检漏仪校准结果的可靠性相对较差<sup>[24,26]</sup>;另一方面,由于卤素检漏仪和标准漏孔的生产厂家众多,检漏仪吸枪和漏孔泄漏口的规格难以实现统一,不同厂家间也存在适配性问题,这进一步增加了校准过程的不确定性。从检测原理上来看,多数卤素检漏仪仍是通过检测空气中卤素化合物分子的浓度来实现漏率的测量,而气体分析类仪器通常使用气体标准物质进行溯源,其浓度的不确定度一般在2%左右<sup>[27-31]</sup>。使用气体标准物质替代标准漏孔来校准卤素检漏仪,可以大幅降低由计量标准器所引入的不确定度,从而提升校准结果的数据质量;同时,由于气体标准物质在使用时只需选择合适的配件即可满足大多数检漏仪的校准需求,在适配性方面有着显著优势。

本文基于漏率单位的定义,经公式推导得出气体浓度与漏率的转换关系,提出了使用气体标准物质来进行漏率复现的方法,然后通过实验对两种漏率量值的复现方式进行比对分析,并对使用气体标

准物质所复现漏率的不确定度进行了评估<sup>[32]</sup>。

## 1 公式推导

以常见漏率单位克每年(g/a)为例,代表1年时间内漏出的卤素气体总质量,按照质量流量的计算方法,将时间换算为分钟,则漏率计算公式可表示为:

$$Q_L = \frac{5.256 \times 10^5 m}{t} \quad (1)$$

式中, $Q_L$ 为卤素气体漏率(单位为g/a); $m$ 为卤素气体质量(单位为g); $t$ 为时间(单位为min)。

根据阿伏加德罗定律,同温同压下相同体积的任何理想气体含有相同的分子数,即相同的摩尔量,结合理想气体状态方程可以得出,气体的摩尔量 $n$ 等于同一状态下气体体积与摩尔体积的比值,则卤素气体质量 $m$ 的计算公式为:

$$m = nM = \frac{V_H}{V_m} \cdot M \quad (2)$$

式中, $n$ 为卤素气体摩尔量(单位为mol); $M$ 为卤素气体分子的摩尔质量(单位为g/mol); $V_H$ 为卤素气体的体积(单位为L); $V_m$ 为特定状态下的气体摩尔体积(单位为L/mol)。

卤素气体的体积 $V_H$ 可通过气体标准物质的浓度来计算:

$$V_H = CV_{\text{gas}} \quad (3)$$

式中, $C$ 为卤素气体标准物质的体积分数(单位为%); $V_{\text{gas}}$ 为气体标准物质的体积(单位为L)。

根据理想气体状态方程可以推导出特定状态下的气体摩尔体积 $V_m$ 计算公式为:

$$V_m = \frac{R(T + 273.15)}{P} \quad (4)$$

式中, $R$ 为气体常数,单位为J/(K·mol); $T$ 为特定状态下的摄氏温度(单位为℃); $P$ 为特定状态下的压力(单位为kPa)。

将式(2)、(3)、(4)代入式(1)可得:

$$Q_L = 5.256 \times 10^5 \frac{MP}{R(T + 273.15)} \cdot \frac{CV_{\text{gas}}}{t} \quad (5)$$

设某台卤素检漏仪在时间 $t$ 内吸入了体积为 $V_{\text{gas}}$ 的气体标准物质,则其吸入流量 $Q_1$ (单位为L/min)可表示为:

$$Q_1 = \frac{V_{\text{gas}}}{t} \quad (6)$$

将式(6)代入式(5)可得:

$$Q_L = 5.256 \times 10^5 \times \frac{MP}{R(T+273.15)} \cdot CQ_1 \quad (7)$$

从式(7)可得到,在已知的温度压力条件下,可以通过测量卤素气体检漏仪的吸入流量,进而使用特定浓度的卤素气体标准物质来复现指定卤素气体漏率的量值。

## 2 实验验证

### 2.1 实验环境

实验在气体分析仪校准实验室内进行,湿度范围(50±10)RH%,设备周围通风状态良好,没有热源、强电磁场等会对实验造成影响的外界干扰。

### 2.2 实验设备

卤素检漏仪(以下简称检漏仪),测量范围(0~50)g/a,分辨率0.1g/a;氮中1,1,1,2-四氟乙烷(R134a)气体标准物质,浓度 $200 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ ,不确定度 $U_{rel}=2\%(k=2)$ ;气体稀释装置,经稀释后气体浓度最大允许误差±1%;R134a标准漏孔(固定漏率型)两个,分别为漏孔1(漏率为3.57g/a)和漏孔2(漏率为10.76g/a),不确定度均为 $U_{rel}=5\%(k=2)$ ;电子皂膜流量计,测量范围(0~100)mL/min,最大允许误差±0.5%;浮子流量计,测量范围(0~2)L/min,最大允许误差±4.0%;数字式温度计,测量范围(-20~100)℃,最大允许误差±0.5℃;数字式气压计,测量范围(80~106)kPa,最大允许误差±0.1%FS。

### 2.3 实验过程

将检漏仪开机,按说明书要求完成仪器预热,确认检漏仪进入正常工作状态且运行稳定后,使用电子皂膜流量计测量检漏仪吸枪的吸入流量,连续测量10次并记录数值,数据见表1。

表1 检漏仪吸入流量测量结果  
Tab.1 Measurement results of leak detector intake flow rate

测量次数	测量结果 / (mL·min <sup>-1</sup> )	测量次数	测量结果 / (mL·min <sup>-1</sup> )
1	59.2	6	59.6
2	59.0	7	59.4
3	59.6	8	59.8
4	58.9	9	60.5
5	59.6	10	59.6

使用R134a标准漏孔对检漏仪进行标定,仪器显示标定成功后,将检漏仪吸枪放置于空气中,等待示值回零并稳定。使用检漏仪测量标准漏孔,稳定后记录检漏仪数值,随后移开检漏仪吸枪探头使其

示值回零,重复操作10次并记录数值。分别对不同漏率的两个标准漏孔进行上述实验。

漏孔实验结束后,进行标气复现漏率实验。按照图1所示使用聚四氟乙烯气管连接各装置。

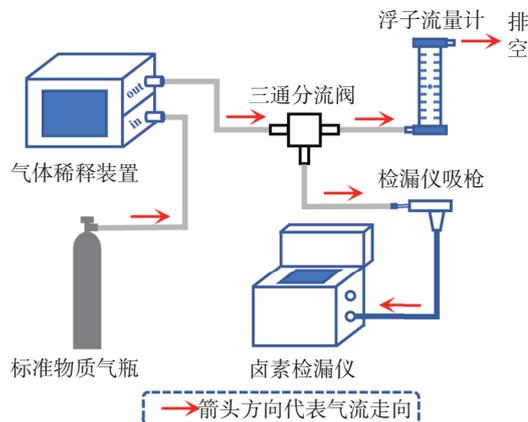


图1 装置连接示意图

Fig.1 Schematic diagram of device connection

检查数字式温度计及数字式气压计的数据记录功能,确保在实验过程中实验室环境的温度及大气压力的变化都被有效记录。

使用气体稀释装置输出指定浓度的R134a标准气体,调节气体流量使得浮子流量计出口流量约为1L/min,确保检漏仪吸枪不会吸入环境空气,等待检漏仪读数稳定后记录数值,然后关闭减压阀阀门,将检漏仪吸枪置于环境空气中,等待检漏仪示值回零。重复操作10次并记录数值。分别使用气体稀释装置输出两种浓度的气体标准物质进行上述实验,分别为标气1(浓度为 $30.0 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ )及标气2(浓度为 $85.0 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ )。

两组漏率测量结果如图2。

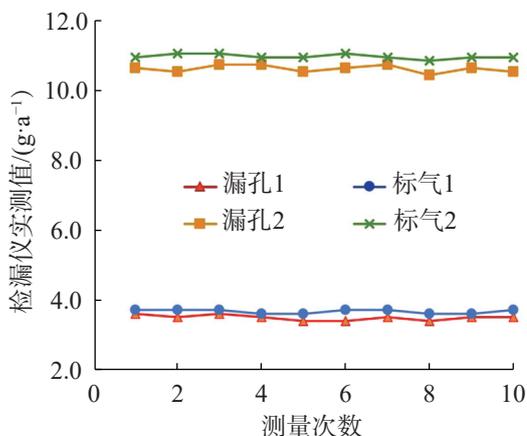


图2 漏率测量结果

Fig.2 Measurement results of leak rate

### 2.4 实验结果与验证

实验完成后,查看温度计和气压计所记录的数据,得到实验期间环境的温度平均值为 24.2 ℃,最大温度波动为 0.4 ℃;得到大气压力平均值为 99.6 kPa,最大压力波动为 0.2 kPa。由于实验所使用全部设备均长时间处于相对恒温的环境下,且检漏仪的吸入流量较小,管路内气体流速较低,因此可认为当气体流经各设备与管路最终进入检漏仪传感器时,温度及压力已与室内环境基本一致,因此采用室内温度和大气压力进行复现漏率的计算。

根据表 1 计算可得检漏仪吸入流量平均值为 59.5 mL/min;查阅资料得到 R134a 分子的摩尔质量为 102.03 g/mol<sup>[33]</sup>;查阅资料得到气体常数  $R$  为 8.314 J/(K·mol)<sup>[33]</sup>;由于本文所使用的 R134a 气体标准物质浓度较低,混合气体中主要成分为氮气,因此在常规实验条件下其体积分数近似等于摩尔分数,因此直接使用气体标准物质的摩尔浓度进行计算。

将数据代入式(7),可以计算出 R134a 气体标准物质浓度在此状态下的复现漏率分别为 3.86 g/a(标气 1)及 10.93 g/a(标气 2)。

将所得数据进行计算可得检漏仪检测标准漏孔及气体标准物质的平均值、标准偏差与示值误差,结果汇总见表 2。

表 2 实验结果汇总

Tab.2 Summary of experimental results

测量对象	标准值/ (g·a <sup>-1</sup> )	实测值/ (g·a <sup>-1</sup> )	标准偏差/ (g·a <sup>-1</sup> )	示值误差/ (g·a <sup>-1</sup> )
漏孔 1	3.57	3.6	0.074	+0.03
标气 1	3.86	3.8	0.052	-0.06
漏孔 2	10.76	10.8	0.103	+0.04
标气 2	10.93	11.1	0.063	+0.17

通过计算归一化偏差对两组测量结果的一致性进行验证。首先对使用检漏仪测量标准漏孔及气体标准物质的过程进行不确定度分析,可得测量过程的不确定度  $u_{\text{测量}}$  由漏率量值的不确定度  $u_{\text{漏率}}$ 、检漏仪分辨力引入的不确定度  $u_{\text{分辨力}}$  和测量重复性引入的不确定度  $u_{\text{重复性}}$  组成。其中,为避免重复计算,  $u_{\text{分辨力}}$  和  $u_{\text{重复性}}$  只考虑两者中较大的分量。则  $u_{\text{测量}}$  按式(8)或(9)进行计算:

$$u_{\text{测量}} = \sqrt{u_{\text{漏率}}^2 + u_{\text{分辨力}}^2} \quad (8)$$

$$u_{\text{测量}} = \sqrt{u_{\text{漏率}}^2 + u_{\text{重复性}}^2} \quad (9)$$

已知标准漏孔的相对扩展不确定度为  $U_{\text{rel}}=5\%(k=2)$ ,则由标准漏孔的漏率引入的标准不确定度分别为 0.089 g/a(漏孔 1)及 0.269 g/a(漏孔 2);根据不确定度分析结果(见本文第 3 章)可知,使用气体标准物质所复现漏率的相对扩展不确定度为  $U_{\text{rel}}=2.5\%(k=2)$ ,则标准不确定度分别为 0.048 g/a(标气 1)及 0.137 g/a(标气 2)。

测量重复性引入的不确定度使用 A 类评定方法,有  $u_{\text{重复性}} = s/\sqrt{n}$ ,其中  $s$  为漏率测量值的标准偏差(单位为 g/a); $n$  为测量次数,此处  $n=10$ 。

检漏仪分辨力引入的不确定度使用 B 类评定方法,分辨力为 0.1 g/a,则其引入的标准不确定度为  $u_{\text{分辨力}} = 0.1/2\sqrt{3} = 0.029 \text{ g/a}$ 。

结合上述数据计算测量不确定度,结果见表 3。

表 3 测量不确定度计算结果

Tab.3 Calculation results of measurement uncertainty

测量对象	$u_{\text{漏率}}/(\text{g}\cdot\text{a}^{-1})$	$u_{\text{重复性}}/(\text{g}\cdot\text{a}^{-1})$	$u_{\text{分辨力}}/(\text{g}\cdot\text{a}^{-1})$	$u_{\text{测量}}/(\text{g}\cdot\text{a}^{-1})$
漏孔 1	0.089	0.023	0.029	0.094
标气 1	0.048	0.016	0.029	0.056
漏孔 2	0.269	0.033	0.029	0.271
标气 2	0.137	0.020	0.029	0.140

按照式(10)计算对应归一化偏差。

$$E_n = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{U_1 + U_2}} \quad (10)$$

式中,  $E_n$  为归一化偏差;  $X_1$ 、 $X_2$  分别代表同组测量中漏孔法及标气法的示值误差测量结果;  $U_1$ 、 $U_2$  分别代表同组测量中漏孔法及标气法的测量不确定度。

分别计算漏率相近的漏孔及标气(漏孔 1 与标气 1,漏孔 2 与标气 2)对应示值误差的归一化偏差,计算结果见表 4。

表 4 归一化偏差计算结果

Tab.4 Calculation results of normalized deviation

测量对象	示值误差/ (g·a <sup>-1</sup> )	$u_{\text{测量}}/(\text{g}\cdot\text{a}^{-1})$	$U_{\text{测量}}/(\text{g}\cdot\text{a}^{-1})$	$E_n$
漏孔 1	+0.03	0.094	0.19	0.41
标气 1	-0.06	0.056	0.11	
漏孔 2	+0.04	0.271	0.54	0.21
标气 2	+0.17	0.140	0.28	

可见计算所得  $E_n$  值均小于 1,证明使用卤素检漏仪对于标准漏孔及标准物质所复现漏率的测量结果具有较好的一致性。

### 3 标准物质复现漏率不确定度评估

#### 3.1 测量模型

气体标准物质复现漏率的测量模型见式(7)。

#### 3.2 不确定度来源

根据测量模型可知,复现漏率的不确定度  $u(Q_L)$  的来源包括气体浓度引入的不确定度  $u(C)$ 、吸入流量引入的不确定度  $u(Q_I)$ 、温度引入的不确定度  $u(T)$ 、压力引入的不确定度  $u(P)$ 、摩尔质量引入的不确定度  $u(M)$  以及气体常数引入的不确定度  $u(R)$ ,如图 3 所示。

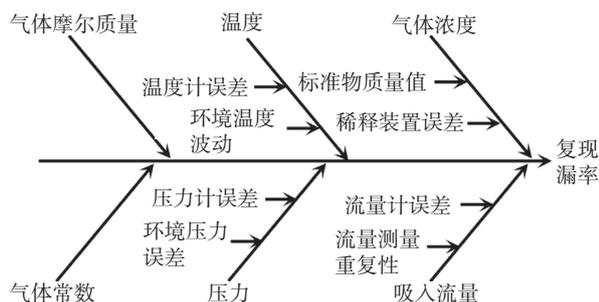


图 3 不确定度来源分析

Fig.3 Analysis of uncertainty sources

由于查阅资料所引入的摩尔质量及气体常数的不确定度较小,故  $u(M)$  及  $u(R)$  可忽略不计。各分量之间不相关,根据不确定度传播定律可得式(11):

$$u_{rel}^2(Q_L) = c_C^2 u_{rel}^2(C) + c_Q^2 u_{rel}^2(Q_I) + c_T^2 u_{rel}^2(T) + c_P^2 u_{rel}^2(P) \quad (11)$$

式中,  $u_{rel}(Q_L)$  为复现漏率的相对标准不确定度,  $u_{rel}(C)$  为气体浓度引入的相对标准不确定度,  $u_{rel}(Q_I)$  为吸入流量引入的相对标准不确定度,  $u_{rel}(T)$  为温度引入的相对标准不确定度,  $u_{rel}(P)$  为压力引入的相对标准不确定度。

$c_C$ 、 $c_Q$ 、 $c_T$ 、 $c_P$  为各不确定度分量对应的灵敏系数。由式(7)可知:  $c_C=c_Q=c_P=1$ ,  $c_T$  可通过式(12)计算:

$$c_T = \frac{T}{T + 273.15} \quad (12)$$

#### 3.3 标准不确定度评定

##### 3.3.1 气体浓度引入的不确定度

$u_{rel}(C)$  由气体标准物质质量值引入的不确定度  $u_{rel,1}(C)$  及气体稀释装置误差引入的不确定度  $u_{rel,2}(C)$  组成。

已知所用气体标准物质的不确定度  $U_{rel}=2\%(k=2)$ ,使用不确定度的 B 类评定方法,可得:

$$u_{rel,1}(C) = \frac{2\%}{2} = 1\%$$

已知经稀释后气体浓度最大允许误差为  $\pm 1\%$ ,使用不确定度的 B 类评定方法:

$$u_{rel,2}(C) = \frac{1\%}{\sqrt{3}} = 0.577\%$$

则可得气体浓度引入的不确定度为:

$$u_{rel}(C) = \sqrt{u_{rel,1}^2(C) + u_{rel,2}^2(C)} = 1.16\%$$

##### 3.3.2 吸入流量引入的不确定度

$u_{rel}(Q_I)$  由流量计测量误差引入的不确定度  $u_{rel,1}(Q_I)$  及被测检漏仪流量重复性引入的不确定度  $u_{rel,2}(Q_I)$  组成。

已知电子皂膜流量计的最大允许误差为  $\pm 0.5\%$ ,使用不确定度的 B 类评定方法,可得:

$$u_{rel,1}(Q_I) = \frac{0.5\%}{\sqrt{3}} = 0.289\%$$

被测检漏仪流量重复性引入的不确定度使用不确定度的 A 类评定方法,根据表 1 数据可计算得到其标准偏差为 0.4517 mL/min,且结果是由 10 次测量的平均值得到,吸入流量测量平均值为 59.5 mL/min,则有:

$$u_{rel,2}(Q_I) = \frac{0.4517}{59.5 \times \sqrt{10}} \times 100\% = 0.240\%$$

则可得吸入流量引入的不确定度为:

$$u_{rel}(Q_I) = \sqrt{u_{rel,1}^2(Q_I) + u_{rel,2}^2(Q_I)} = 0.376\%$$

##### 3.3.3 温度引入的不确定度

$u_{rel}(T)$  由温度计测量误差引入的不确定度  $u_{rel,1}(T)$  及环境温度波动引入的不确定度  $u_{rel,2}(T)$  组成。

已知数字式温度计的最大允许误差为  $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,实验期间环境温度平均值为  $24.2\text{ }^\circ\text{C}$ ,使用不确定度的 B 类评定方法:

$$u_{rel,1}(T) = \frac{0.5}{24.2 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 1.19\%$$

根据温度计记录可知环境温度的最大波动为  $0.4\text{ }^\circ\text{C}$ ,实验期间环境温度平均值为  $24.2\text{ }^\circ\text{C}$ ,使用不确定度的 B 类评定方法:

$$u_{rel,2}(T) = \frac{0.4}{24.2 \times 2 \sqrt{3}} \times 100\% = 0.95\%$$

则可得温度引入的不确定度为:

$$u_{rel}(T) = \sqrt{u_{rel,1}^2(T) + u_{rel,2}^2(T)} = 1.52\%$$

灵敏系数 $c_T$ 为:

$$c_T = \frac{T}{T + 273.15} = 0.0814$$

### 3.3.4 大气压力引入的不确定度

$u_{rel}(P)$  由气压计测量误差引入的不确定度  $u_{rel,1}(P)$  及环境大气压力波动引入的不确定度  $u_{rel,2}(P)$  组成。

已知数字式气压计的最大允许误差为 $\pm 0.1\%$ FS, 使用不确定度的 B 类评定方法:

$$u_{rel,1}(P) = \frac{106 \times 0.1\%}{99.6 \times \sqrt{3}} = 0.0614\%$$

根据气压计记录可知环境气压的最大波动为 $\pm 0.1$  kPa, 实验期间大气压力平均值为 99.6 kPa, 使用不确定度的 B 类评定方法:

$$u_{rel,2}(P) = \frac{0.1}{99.6 \times \sqrt{3}} \times 100\% = 0.0580\%$$

则可得压力引入的不确定度为:

$$u_{rel}(P) = \sqrt{u_{rel,1}^2(P) + u_{rel,2}^2(P)} = 0.0845\%$$

### 3.4 合成标准不确定度

由式(11)可知, 复现漏率的不确定度  $u_{rel}(Q_L)$  计算公式为:

$$u_{rel}(Q_L) = \sqrt{u_{rel}^2(C) + u_{rel}^2(Q_i) + c_T^2 u_{rel}^2(T) + u_{rel}^2(P)} \quad (13)$$

将 3.3 所得计算结果代入式(13)可得:

$$u_{rel}(Q_L) = 1.23\%$$

当取包含因子  $k=2$  时, 气体标准物质复现漏率的相对扩展不确定度  $U_{rel}=2.5\%$ 。

## 4 结论

通过公式推导、计算及实验验证了使用 R134a 气体标准物质复现标准漏率量值的可行性, 两组结果所得  $E_n$  值为 0.41 与 0.21, 表明使用气体标准物质所复现的漏率与标准漏孔的漏率具有较好的一致性。通过本文的研究可以得出:

(1) 使用气体标准物质所复现漏率的相对扩展不确定度仅为 2.5%, 显著低于目前常用的标准漏孔的不确定度水平(5% ~ 15%), 使用气体标准物质复现漏率可以大幅度降低检漏仪校准过程中由标准器所引入的不确定度;

(2) 传统标准漏孔在使用过程中, 内置气瓶压力会随着卤素漏出而逐渐下降, 使得标准漏率发生变化, 同时标准漏孔的泄漏口与不同品牌检漏仪的吸枪口也存在适配性问题, 可能会对检漏仪测量结果的准确性与稳定性造成不利影响; 而使用气体标准物质进行复现漏率时, 气瓶可根据需要随时更换, 且由于使用管路进行连接, 密封性与适配性都可以得到保证。

综上所述, 使用气体标准物质复现漏率具有良好的可行性, 同时可以有效降低检漏仪校准过程中由标准器所引入的不确定度, 可作为卤素检漏仪量值溯源方法进行进一步研究, 其他类型的气体检漏仪(如可燃气体检漏仪)亦可参考此方法进行相关研究。

### 参考文献

- [1] HE Y, CHEN W, ZHAO Y, *et al.* Recent developments and progress of halogen elements in enhancing the performance of all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 49: 19-57.
- [2] ROY Z, HALDER G. Replacement of halogenated refrigerants towards sustainable cooling system: A review[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020, 3: 100027.
- [3] 高润森, 宋孟杰, 高恩元, 等. 冷链装备制冷剂相关温室气体减排研究进展 [J]. *化工学报*, 2023, 74(S1): 1-7.
- [4] 石劲鹏, 胡国涛, 李白玉, 等. 含氟制冷剂的发展研究 [J]. *生态产业科学与磷氟工程*, 2024, 39(7): 52-55.
- [5] 张迪, 郭智恺, 于万金, 等. 新型低 GWP 制冷剂在 -100 ~ 200℃ 的应用研究进展 [J]. *制冷学报*, 2024, 45(3): 23-37.
- [6] 付淑娥, 郭岳达. 空调制冷剂与全球气候变暖 [J]. *生态经济*, 2022, 38(12): 5-8.
- [7] SHAJI E, SARATH K V, SANTOSH M, *et al.* Fluoride contamination in groundwater: A global review of the status, processes, challenges, and remedial measures[J]. *Geoscience Frontiers*, 2024, 15(2): 101734.
- [8] LIM Y K, PHANG S M, ABDUL RAHMAN N, *et al.* Halocarbon emissions from marine phytoplankton and climate change[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14(6): 1355-1370.
- [9] IGLESIAS-SUAREZ F, BADIA A, FERNANDEZ R P, *et al.* Natural halogens buffer tropospheric ozone in a changing climate[J]. *Nature Climate Change*, 2020, 10(2): 147-154.
- [10] 李武波, 林耿杰, 陈伟志, 等. 汽车空调系统生产过程检漏能力提升 [J]. *机电工程技术*, 2024, 53(5): 226-228,247.
- [11] 张秀平, 刘晓红, 周到, 等. 工商制冷空调用换热器技术现状与发展趋势 [J]. *流体机械*, 2024, 52(6): 67-75.
- [12] Regulation (EU) 2024/573 of the European Parliament and of the Council of 7 February 2024 on fluorinated greenhouse gases, amending Directive (EU) 2019/1937 and repealing Regulation (EU) No 517/2014 (Text with EEA relevance)[A]. (2024-02-07).

- [13] ZENG F, LI H, CHENG H, *et al.* SF6 decomposition and insulation condition monitoring of GIE: A review[J]. *High Voltage*, 2021, 6(6): 955-966.
- [14] LIU B, LIU Z, JIANG C, *et al.* Insulation design of -800 kV gas insulation transmission line for negative ion based neutral beam injector[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2023, 196: 114027.
- [15] 杨志强, 曾纪琨, 马义丁, 等. 六氟化硫替代气体的研究现状及未来发展趋势 [J]. *化工进展*, 2023, 42(8): 4093-4107.
- [16] DINESH D, NITHIN MOWSHIK A, MEYYAPPAN M, *et al.* Analysis of universal gas leak detector of hazardous gases using IOT[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 66: 1044-1050.
- [17] RAMANI V N, SATHEESH KUMAR M, SACHUTHAN S. Vacuum and Helium Leak Testing Techniques Used for Very Large Size Vacuum Chambers[C]/MUKHOPADHYAY C K, MULAVEESALA R. *Advances in Non-destructive Evaluation*. Singapore: Springer, 2021: 297-305.
- [18] COLBOURNE D, VONSILD A L. Detection of R290 leaks in RACHP equipment using ultrasonic sensors[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2023, 151: 342-353.
- [19] CALCATELLI A, BERGOGLIO M, MARI D. Leak detection, calibrations and reference flows: Practical example[J]. *Vacuum*, 2007, 81(11): 1538-1544.
- [20] FERREIRA O, FONSECA A, ADAME C F, *et al.* Advancing hydrogen leak detection: Design and calibration of reference leaks[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 68: 1090-1096.
- [21] 全国压力计量技术委员会. 卤素检漏仪校准规范: JJF 1964-2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [22] 王汐月, 卢耀文, 陈千睿, 等. 超灵敏度检漏仪校准技术进展 [J]. *真空科学与技术学报*, 2023, 43(5): 390-395.
- [23] SALAZAR M N, SONG H W, WOO S Y, *et al.* A new controllable capillary-type standard leak for vacuum applications[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2023, 83(9): 685-691.
- [24] FONSECA A P, TEODORO O M N D. Design and characterization of refrigerant reference leaks[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2019, 100: 463-470.
- [25] 刘贝贝, 刘焱, 蒋厚庸, 等. 全自动正压漏孔校准装置 [J]. *上海计量测试*, 2022, 49(5): 32-34.
- [26] 张猛, 贾钠钧, 谢昭群, 等. 卤素气体检漏仪的校准方法研究 [J]. *广东化工*, 2019, 46(4): 158-159.
- [27] 刘沂玲, 阮俊, 张绍旺, 等. 磷化氢气体标准物质的研制 [J]. *中国测试*, 2021, 47(12): 64-72.
- [28] 毛沅文, 尹强, 周阳, 等. 氮中 1, 1, 1, 2-四氟乙烷气体标准物质的研制 [J]. *当代化工*, 2019, 48(7): 1441-1444, 1448.
- [29] 王德发, 叶菁, 王泽璋, 等. 环境对标准气体气瓶质量称量的影响 [J]. *计量科学与技术*, 2020(10): 22-25.
- [30] 王德发, 李琪, 叶菁, 等. 气体测量中的线性拟合 [J]. *计量科学与技术*, 2022, 66(10): 3-9.
- [31] 韩中杰, 刘沂玲, 郝静坤, 等. 基于动态配气技术的气体标准物质研制进展 [J]. *化学试剂*, 2024, 46(7): 91-99.
- [32] 全国法制计量管理计量技术委员会. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1-2012[S]. 北京: 中国质检出版社, 2012.
- [33] 孟长功. 无机化学 [M]. 第六版. 大连: 高等教育出版社, 2018.

本文编辑: 江迪

(上接第 8 页)

- [13] 甘蓉, 郝罗亮, 王歆鑫, 等. 一种补偿法液位计检定装置的设计与不确定度分析 [J]. *中国测试*, 2019, 45(10): 90-95.
- [14] 乔磊, 孙安斌, 高廷. 一种立式磁致伸缩液位计校准装置的研制 [J]. *计测技术*, 2020, 40(5): 43-47.
- [15] 杨璐, 刘振彪, 张拥军, 等. 一种基于激光干涉仪的液位测量装置研制 [J]. *工业计量*, 2024, 34(3): 70-73.
- [16] 何亚洲, 张强, 赵峰, 等. 液位计自动检测装置的研制 [J]. *中国测试*, 2012, 38(2): 73-76.
- [17] 吉喆, 丁宏升, 米尚言, 等. 一种液位计自动检定装置的设计 [J]. *中国计量*, 2018(7): 77-79.
- [18] 塔依尔·斯拉甫力, 刘敦利. 反射式液位计自动检测装置的研究与实现 [J]. *计量装置及应用*, 2014, 24(2): 25-27.
- [19] 陈超洋, 金岚, 郑建英. 液位计检测装置的设计与实现 [J]. *计量技术*, 2021(6): 34-38.
- [20] 李建双. 室内 80 m 大长度激光比长国家标准装置的研制 [D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [21] 国家市场监督管理总局. 液位计检定规程: JJG971-2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [22] 刘艳艳. 超声波液位计的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2007.
- [23] 彭宁. 雷达液位计的测量原理、分类及应用 [J]. *中国仪器仪表*, 2022(11): 57-60.
- [24] 杨朝虹, 李焕. 新型液位检测技术的现状与发展趋势 [J]. *工矿自动化*, 2009(6): 61-64.
- [25] 缪东晶, 李建双, 李连福, 等. 大长度激光测量中阿贝误差消除方法的研究 [J]. *计量学报*, 2015, 36(6): 570-574.
- [26] 钟文. 长导轨直线度测量若干关键技术的研究 [D]. 杭州: 中国计量大学, 2021.
- [27] 刘敦利. 液位计标准装置的计量性能评价 [J]. *计量与测试技术*, 2020, 47(3): 64-67.
- [28] 张永波. 液位计标准装置中激光干涉仪测量值的不确定度分析 [J]. *计量与测试技术*, 2017, 44(4): 77-80.
- [29] 闫晶. 液位计示值误差测量结果不确定度评定研究 [J]. *中国设备工程*, 2020(1): 130-131.
- [30] 赵丹. 液位计示值误差的不确定度评定 [J]. *中国计量*, 2021(2): 113-114.

本文编辑: 霍祎炜