

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-XXXX

环氧乙烷气体检测仪校准规范

Calibration Specification for Gas Detectors of

Ethylene Oxide (征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

环氧乙烷气体检测仪校准规范

Calibration Specification for Gas Detectors
of Ethylene Oxide

JJFxxxx-xxxx

归口单位：全国环境化学计量技术委员会

主要起草单位：上海市计量测试技术研究院

中国计量科学研究院

广东省计量科学研究院

河北省计量监督检测研究院

参加起草单位：霍尼韦尔自动化控制（中国）有限公司

大连大特气体有限公司

本规范委托全国环境化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

陈 岚	上海市计量测试技术研究院
刘沂玲	中国计量科学研究院
崔厚祥	广东省计量科学研究院
方 静	河北省计量监督检测研究院

参加起草人：

姚春华	上海市计量测试技术研究院
李恩华	霍尼韦尔自动化控制（中国）有限公司
曲 庆	大连大特气体有限公司

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量特性	(1)
3.1 示值误差	(1)
3.2 重复性	(1)
3.3 响应时间	(1)
3.4 报警功能	(1)
3.5 漂移	(1)
4 校准条件	(1)
4.1 环境条件	(1)
4.2 校准用计量器具及配套设备	(2)
5 校准项目和校准方法	(2)
5.1 仪器的调整	(2)
5.2 示值误差	(3)
5.3 重复性	(3)
5.4 响应时间	(3)
5.5 报警功能和报警值	(3)
5.6 漂移	(3)
6 校准结果表达	(4)
7 复校时间间隔	(5)
附录 A 环氧乙烷气体检测仪校准记录	(6)
附录 B 证书内页格式	(8)
附录 C 环氧乙烷气体检测仪校准结果的测量不确定度评定	(9)

引言

JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范的制定参考了GB 12358—2006《作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求》及GB/T 50493—2019《石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准》等技术法规。

本规范为首次发布。

环氧乙烷气体检测仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量上限不大于 $500\mu\text{mol/mol}$ 的环氧乙烷气体检测仪的校准。

2 概述

环氧乙烷气体检测仪(以下简称仪器)主要用于环境和作业场所中环氧乙烷气体的浓度。仪器主要由气路单元、检测单元、信号处理单元、报警单元和显示单元等组成,检测原理主要为电化学法、半导体法和光离子化(PID)法等,按照采样方式可分为泵吸式和扩散式,按照使用方式可分为固定式和便携式。

3 计量特性

3.1 示值误差

绝对误差: $\pm 3\mu\text{mol/mol}$

相对误差: $\pm 10\%$

以上满足其中之一即可。

3.2 重复性

不大于3%。

3.3 响应时间

不大于160 s。

3.4 报警功能和报警值

具有报警功能的仪器,应具有报警设定值。当显示值大于报警设定值时,应有声、光或振动报警。

3.5 漂移

3.5.1 零点漂移: $\pm 2\%FS$ 。

3.5.2 量程漂移: $\pm 5\%FS$ 。

注:以上各项指标不是用于合格性判别,仅作参考。

4 校准条件

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度: $(5\sim 40)^\circ\text{C}$ 。

4.1.2 相对湿度: $\leq 85\%$ 。

4.1.3 工作环境应无影响仪器正常工作的电磁场及干扰气体,应保持通风并采取安全措施。

4.2 校准用计量器具及配套设备

4.2.1 气体标准物质

空气（氮）中环氧乙烷有证气体标准物质，相对扩展不确定度不大于 3%， $k=2$ 。当采用气体稀释装置时，稀释后标准气体的相对扩展不确定度应不大于 3%， $k=2$ 。

4.2.2 零点气体

采用纯度为 99.999%的氮气或合成空气（由纯度为 99.999%的氮气和 99.999%的氧气配制）。

4.2.3 电子秒表

最大允许误差： ± 0.10 s/h。

4.2.4 流量计

测量范围（0~1.5）L/min，准确度级别不低于 4.0 级。

4.2.5 减压阀及气体管路：应使用不易与环氧乙烷气体发生反应或吸附的材质，如不锈钢阀和聚四氟乙烯管路等。

5 校准项目和校准方法

5.1 仪器的调整

按照仪器说明书的要求对仪器进行预热，预热稳定后，按图1所示连接气路。校准泵吸式仪器时，必须保证旁通流量计有气体放出。校准扩散式仪器时，应按照仪器使用说明书的要求调节流量。若说明书中没有明确要求，则流量一般调节至 (500 ± 50) mL/min。

使用说明书中对仪器调整有明确要求时，按照说明书的要求调整零点和示值；若说明书中没有明确要求，则用零点气体和浓度约为满量程50%的气体标准物质调整仪器的零点和示值。

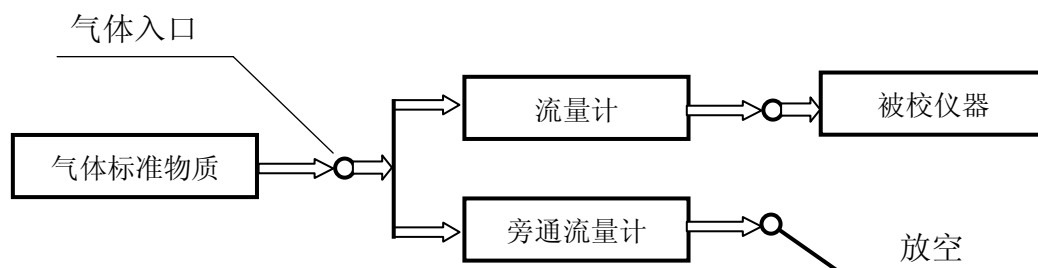


图1 仪器气路连接示意图

5.2 示值误差

依次通入浓度约为满量程20%、50%、80%的气体标准物质，记录仪器稳定后的示值，然后通入零点气体待示值回零后，再通入上述气体标准物质。每点重复测量3次，取3次的算术平均值作为各点的示值。按式(1)或(2)计算仪器各浓度点的示值误差 Δx 或 Δx_r 。

$$\Delta x = \bar{x} - x_s \quad (1)$$

$$\Delta x_r = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

\bar{x} ——仪器示值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

x_s ——气体标准物质浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

5.3 重复性

通入浓度约为满量程 50%的气体标准物质，记录仪器稳定后的示值。然后通入零点气体使仪器回零，再通入上述浓度的气体标准物质。重复测量 6 次，重复性以单次测量的相对标准偏差表示。按式(3)计算仪器的重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

x_i ——第 i 次的示值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\bar{x} ——仪器示值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

n ——测量次数。

5.4 响应时间

通入零点气体使仪器回零后，通入浓度约为满量程 50%的气体标准物质，读取稳定后的示值；然后通入零点气体使仪器回零，再通入上述浓度的气体标准物质，同时用秒表记录从通入气体标准物质瞬起到仪器显示稳定值 90%时的时间。重复测量 3 次，取 3 次的算术平均值作为仪器的响应时间。

5.5 报警功能和报警值

通入大于报警设定值浓度的气体标准物质，观察仪器声、光或振动报警功能是否正常，并记录仪器的报警浓度值。重复操作 3 次，3 次的算术平均值为仪器的报警值。

5.6 漂移

仪器的漂移包括零点漂移和量程漂移。

通入零点气体，记录仪器稳定后的示值 x_{z0} ，再通入浓度约为满量程80%的气体标准物质，待读数稳定后，记录仪器示值 x_{s0} 。撤去气体标准物质，通入零点气体，待仪器回零后撤去零点气体。便携式仪器连续运行1 h，每间隔15分钟重复上述步骤一次，固定式仪器连续运行4 h，每间隔1 h重复上述步骤一次；分别记录通入零点气体后稳定的示值 x_{zi} 和通入浓度约为满量程80%的气体标准物质后稳定的示值 x_{si} ($i=1,2,3,4$)。

按式(4)计算零点漂移 ΔZ_i ，取绝对值最大的 ΔZ_i 作为仪器的零点漂移。

$$\Delta Z_i = \frac{x_{zi} - x_{z0}}{R} \times 100\% \quad (4)$$

按式(5)计算量程漂移 ΔS_i ，取绝对值最大的 ΔS_i 作为仪器的量程漂移。

$$\Delta S_i = \frac{(x_{si} - x_{zi}) - (x_{s0} - x_{z0})}{R} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

R ——仪器满量程

6 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映，校准证书或报告至少包括以下信息：

- a) 标题，如“校准证书”或“校准报告”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 送校单位的名称和地址；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接受日期；
- h) 如果与校准结果的有效性应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及编号；
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准环境的描述；
- l) 校准结果及测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明；

p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

7 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素所决定，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔，建议不超过 12 个月。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后应对仪器重新校准。

附录 A

环氧乙烷气体检测仪校准记录

送校单位: _____

校准日期: _____ 记录编号: _____

仪器名称: _____ 制造厂商: _____

仪器型号: _____ 仪器编号: _____ 测量范围: _____

温度: _____ °C 相对湿度: _____ % 校准地点: _____

校准依据: _____

校准使用的主要设备

名称	编号	测量范围	不确定度或准确度等级或最大允许误差	证书编号	有效期至

1 示值误差、响应时间:

气体标准物质 浓度值	示值误差						响应时间/s			
	示值 1	示值 2	示值 3	\bar{x}	Δx	Δx_r	1	2	3	\bar{t}

2 重复性:

气体标准物质 浓度值	示值 1	示值 2	示值 3	示值 4	示值 5	示值 6	\bar{x}	s_r

3 报警功能及报警值:

报警功能	报警设定值	实测报警值			报警值

4、漂移：

时间	0 h/0min	1 h/15min	2 h/30min	3 h/45min	4 h/60min	零点漂移	量程漂移
零点							
示值							

示值误差校准结果的扩展不确定度：

校准员： _____ 核验员： _____

附录 B

校准证书内页格式

校准结果

校准项目	校准结果		
示值误差	气体标准物质浓度值	仪器示值	示值误差
重复性			
响应时间			
报警功能及报警值			
零点漂移			
量程漂移			

示值误差校准结果的扩展不确定度：

附录 C

环氧乙烷气体检测仪校准结果的测量不确定度评定示例

1 概述

- 1.1 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。
- 1.2 测量标准：环氧乙烷标准气体：相对扩展不确定度 $U_{rel}=3\%$ ， $k=2$ 。
- 1.3 被校仪器：环氧乙烷气体检测仪。测量范围： $(0\sim 20)\mu\text{mol/mol}$ 及 $(0\sim 100)\mu\text{mol/mol}$ 。
- 1.4 测量方法：按照仪器使用说明书中的要求，分别通入零点气体和浓度约为满量程 50% 的气体标准物质，调整仪器的零点和示值。依次通入浓度约为满量程 20%、50%、80% 的气体标准物质，记录稳定后的示值，然后通入零点气体待示值回零后，再通入上述气体标准物质。每点重复测量 3 次，3 次示值的算术平均值与气体标准物质浓度值的差值为该仪器的示值误差。

2 测量模型

$$\Delta x = \bar{x} - x_s \quad (\text{C.1})$$

式中：

- Δx ——示值误差， $\mu\text{mol/mol}$ ；
- \bar{x} ——3 次示值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；
- x_s ——气体标准物质浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

3 测量不确定度来源

- 3.1 环氧乙烷气体标准物质的定值引入的不确定度。
- 3.2 环境条件、人员操作、流量控制、取样系统吸附和被校仪器等各种随机因素，体现在测量重复性引入的不确定度中。

4 标准不确定度评定

4.1 环氧乙烷气体标准物质的定值引入的标准不确定度 $u(x_s)$

采用的环氧乙烷气体标准物质，其定值相对扩展不确定度为 3%。包含因子 $k=2$ 。则气体标准物质的定值引入的标准不确定度为：

$$u(x_s) = \frac{x_s \times 3\%}{2} \quad (\text{C.2})$$

各校准点气体标准物质相应的标准不确定度 $u(x_s)$ 计算结果见表 1。

表 1 各校准点气体标准物质的标准不确定度 $u(x_s)$

测量范围	气体标准物质浓度值	$u(x_s)$
------	-----------	----------

JJF XXX-XXXX

$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$
(0~20)	4.03	0.06
	10.04	0.15
	16.06	0.24
测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	$u(x_s)$ $\mu\text{mol/mol}$
(0~100)	20.23	0.30
	50.40	0.76
	80.03	1.20

4.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{x})$

对于测量范围为(0~20) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器依次通入浓度约为 4.03 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.04 $\mu\text{mol/mol}$ 、16.06 $\mu\text{mol/mol}$ 的环氧乙烷气体标准物质，重复测量 10 次。对于测量范围为(0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器依次通入浓度约为 20.23 $\mu\text{mol/mol}$ 、50.40 $\mu\text{mol/mol}$ 、80.03 $\mu\text{mol/mol}$ 的环氧乙烷气体标准物质，重复测量 10 次。各校准点测量结果见表 2

表 2 各校准点测量结果

测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	示值 $\mu\text{mol/mol}$									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(0~20)	4.03	4.4	4.4	4.4	4.3	4.5	4.3	4.5	4.4	4.3	4.4
	10.04	10.3	10.5	10.4	10.3	10.3	10.3	10.2	10.1	10.3	10.2
	16.06	16.1	16.1	16.1	16.7	16.2	16.2	16.1	16.0	16.1	16.2
测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	示值 $\mu\text{mol/mol}$									
(0~100)	20.23	21.7	21.0	21.1	21.5	21.5	21.5	21.7	21.8	21.2	21.0
	50.40	48.5	48.6	48.7	49.1	49.1	48.2	48.3	47.6	48.1	48.3
	80.03	79.6	79.5	79.6	79.9	79.2	78.4	78.8	79.1	79.8	78.1

各校准点分别按式 (3) 计算实验标准偏差 s ，各校准点相应的标准不确定度可按式 (C.4) 计算

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{10-1}} \quad (\text{C.3})$$

$$u(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (\text{C.4})$$

注：本规范规定，每个校准点重复测量 3 次，取 3 次示值的算术平均值作为仪器示值，故 $n=3$ 。

各校准点的标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{x})$ 的计算结果见表3

表3 各校准点的标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{x})$

测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	平均值 $\mu\text{mol/mol}$	s $\mu\text{mol/mol}$	$u(\bar{x})$ $\mu\text{mol/mol}$
(0~20)	4.03	4.4	0.07	0.04
	10.04	10.3	0.11	0.06
	16.06	16.2	0.19	0.11
测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	平均值 $\mu\text{mol/mol}$	s $\mu\text{mol/mol}$	$u(\bar{x})$ $\mu\text{mol/mol}$
(0~100)	20.23	21.4	0.30	0.17
	50.40	48.4	0.46	0.26
	80.03	79.2	0.60	0.35

5 合成标准不确定度

5.1 标准不确定度汇总表

各标准不确定度分量汇总见表4。

表4 标准不确定度分量汇总表

测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	标准不确定度	气体标准物质浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	不确定度来源	标准不确定度值 $\mu\text{mol/mol}$
(0~20)	$u(x_s)$	4.03	环氧乙烷气体标准物质定值引入的标准不确定度	0.06
		10.04		0.15
		16.06		0.24
	$u(\bar{x})$	4.03	测量重复性引入的标准不确定度	0.04
		10.04		0.06
		16.06		0.11
测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	标准不确定度 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	不确定度来源	标准不确定度值 $\mu\text{mol/mol}$
(0~100)	$u(x_s)$	20.23	环氧乙烷气体标准物质定值引入的标准不确定度	0.30
		50.40		0.76
		80.03		1.20
	$u(\bar{x})$	20.23	测量重复性引入的标准不确定度	0.17
		50.40		0.26
		80.03		0.35

5.2 合成标准不确定度的计算

各输入量彼此独立不相关，则合成标准不确定度按式 (C.5) 计算

$$u_c^2(\Delta x) = \left(\frac{x}{\bar{x}}\right)^2 u^2(\bar{x}) + \left(\frac{x}{x_s}\right)^2 u^2(x_s) \quad (\text{C.5})$$

$$\text{灵敏系数: } \frac{\partial \Delta x}{\partial \bar{x}} = 1 \quad \frac{\partial \Delta x}{\partial x_s} = -1$$

$$\text{则: } u_c^2(\Delta x) = u^2(\bar{x}) + u^2(x_s) \quad (\text{C.6})$$

按式 (C.6) 计算，则合成标准不确定度 $u_c(\Delta x)$ 为

测量范围(0~20) $\mu\text{mol/mol}$:

$$\text{校准点 } 4.03 \mu\text{mol/mol: } u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = 0.07 \mu\text{mol/mol}$$

$$\text{校准点 } 10.04 \mu\text{mol/mol: } u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = 0.16 \mu\text{mol/mol}$$

$$\text{校准点 } 16.06 \mu\text{mol/mol: } u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = 0.26 \mu\text{mol/mol}$$

测量范围(0~100) $\mu\text{mol/mol}$:

$$\text{校准点 } 20.23 \mu\text{mol/mol: } u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = 0.34 \mu\text{mol/mol}$$

$$\text{校准点 } 50.40 \mu\text{mol/mol: } u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = 0.80 \mu\text{mol/mol}$$

$$\text{校准点 } 80.03 \mu\text{mol/mol: } u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = 1.25 \mu\text{mol/mol}$$

7 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则各点校准结果的扩展不确定度按式 (C.7) 计算：

$$U = k \cdot u_c(\Delta x) \quad (\text{C.7})$$

测量范围(0~20) $\mu\text{mol/mol}$:

$$\text{校准点 } 4.03 \mu\text{mol/mol: } U = 0.14 \mu\text{mol/mol}, k=2$$

$$\text{校准点 } 10.04 \mu\text{mol/mol: } U = 0.32 \mu\text{mol/mol}, k=2$$

$$\text{校准点 } 16.06 \mu\text{mol/mol: } U = 0.52 \mu\text{mol/mol}, k=2$$

测量范围(0~100) $\mu\text{mol/mol}$:

$$\text{校准点 } 20.23 \mu\text{mol/mol: } U = 0.68 \mu\text{mol/mol}, k=2$$

$$\text{校准点 } 50.40 \mu\text{mol/mol: } U = 1.60 \mu\text{mol/mol}, k=2$$

$$\text{校准点 } 80.03 \mu\text{mol/mol: } U = 2.50 \mu\text{mol/mol}, k=2$$