



河北省地方计量技术规范

JJF (冀) 193—2021

三氟化氮气体检测仪校准规范

Calibration Specification for Nitrogen Trifluoride Gas Detectors

2021-09-16 发布

2021-12-01 实施

河北省市场监督管理局 发布

三氟化氮气体检测仪 校准规范

JJF (冀) 193-2021

Calibration Specification for
Nitrogen Trifluoride Gas Detectors

归 口 单 位：河北省市场监督管理局

主 要 起 草 单 位：邯郸市计量测试所

参 加 起 草 单 位：派瑞科技有限公司

本规范委托邯郸市计量测试所负责解释

本规范主要起草人：

李振杰（邯郸市计量测试所）

温战龙（邯郸市计量测试所）

赵晓冬（邯郸市计量测试所）

曹现立（邯郸市计量测试所）

参加起草人：

王祥滨（派瑞科技有限公司）

目 录

引言.....	(II)
1 范围.....	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 概述.....	(1)
4 计量特性.....	(1)
4.1 示值误差	(1)
4.2 重复性	(1)
4.3 响应时间	(2)
4.4 报警功能和报警动作值	(2)
4.5 漂移	(2)
5 校准条件.....	(2)
5.1 环境条件.....	(2)
5.2 测量标准及其他设备	(2)
6 校准项目和校准方法.....	(3)
6.1 仪器的调整	(3)
6.2 示值误差	(3)
6.3 重复性	(3)
6.4 响应时间	(4)
6.5 报警功能和报警动作值	(4)
6.6 漂移	(4)
7 校准结果表达	(5)
8 复校时间间隔	(5)
附录 A 三氟化氮气体检测仪校准记录	(6)
附录 B 证书内页格式	(8)
附录 C 三氟化氮气体检测仪示值误差校准结果的不确定度评定	(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。

本规范为首次发布。

三氟化氮气体检测仪校准规范

1 范围

本规范仅适用于量程为(0~30) $\mu\text{mol/mol}$ 热裂解-电化学原理的三氟化氮气体检测仪的校准。

2 引用文件

本规范引用下列文件：

GB12358-2006 作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求

DB13/T2645-2018 三氟化氮检测仪通用技术要求

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用本规范。

3 概述

三氟化氮气体检测仪(以下简称仪器)分为三氟化氮报警仪和三氟化氮检漏仪，是一种能够测量三氟化氮气体浓度，并具有报警功能的检测仪器，其检测原理有热裂解-电化学、热导、和红外光谱等。仪器主要由检测单元、信号处理单元、显示单元、报警单元等组成。具有报警功能的仪器，当显示值大于报警设定值时，具有声、光或振动报警。按照使用方式可分为固定式和便携式。

本规范适用于热裂解-电化学原理的仪器，其原理是将待测气体进行高温或超高温裂解，通过电化学原理分析裂解产物中的氮氧化物，计算三氟化氮的含量。

4 计量特性

4.1 示值误差

示值误差不超过表 1 的规定。

表 1 示值误差

测量范围 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值误差
0~15	$\pm 1.5 \mu\text{mol/mol}$
>15~30	$\pm 10\%$

4.2 重复性

重复性不大于 3%。

4.3 响应时间

响应时间不大于 60s。

4.4 报警功能和报警动作值

具有报警功能的仪器，在其测量范围内应具有报警设定值，当三氟化氮浓度达到报警设定值时，应有声、光或振动报警。

4.5 漂移

4.5.1 零点漂移：±2%FS。

4.5.2 量程漂移：±5%FS。

注：以上指标不适用于合格性判别，仅作参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度（15~40）℃。

5.1.2 相对湿度≤80%。

5.1.3 工作环境应无影响仪器正常工作的电磁场和干扰气体，校准现场应保持通风并采取安全措施。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 标准气体

空气中三氟化氮标准气体，相对扩展不确定度应不大于 2% ($k=2$)。

当采用气体稀释装置配置时，配置后标准气体的相对扩展不确定度应满足上述要求。

5.2.2 零点气体

高纯氮气。

5.2.3 秒表

分度值不大于 0.1s。

5.2.4 流量计

流量范围应不小于 500 mL/min，准确度级别不低于 4 级。

6 校准项目和校准方法

6.1 仪器的调整

按照仪器使用说明书的要求对仪器进行预热, 预热稳定后, 按图 1 所示连接标准气体、流量计和被校仪器。校准仪器时, 必须保证旁通流量计有气体放出。若仪器说明书中有明确要求, 则按说明书的要求调整仪器的零点和示值。若仪器说明书中没有明确要求, 则用零点气体调整仪器的零点, 用满量程 80% 的标准气体调整仪器的示值 (若有需要, 则应多次通入浓度约为 80% 的标准气体, 调整仪器示值)。

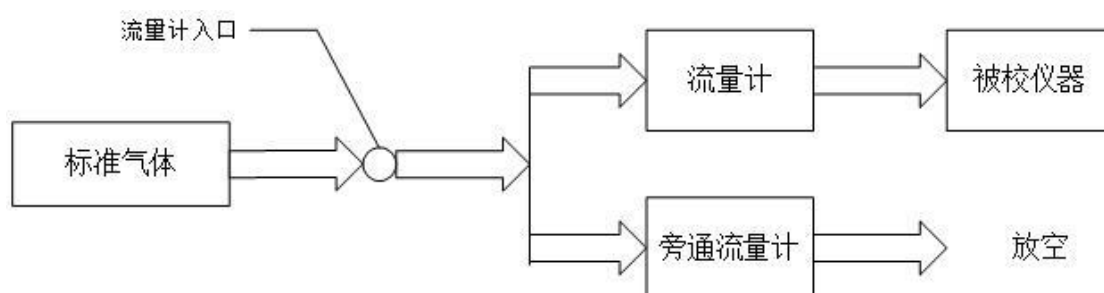


图 1 仪器校准示意图

6.2 示值误差

在正常工作条件下, 分别通入浓度约为测量上限 20%、50%、80% 的标准气体, 待示值稳定后, 记录仪器示值, 通入零点气体待示值回零后, 再通入上述标准气体。每点重复测量 3 次, 取 3 次示值的算术平均值作为各点示值。按式 (1) 或式 (2) 计算各浓度点的示值误差 ΔC 或相对示值误差 ΔC_r 。

$$\Delta C = \bar{C} - C_0 \quad (1)$$

$$\Delta C_r = \frac{\bar{C} - C_0}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

\bar{C} ——3 次示值的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$;

C_0 ——标准气体浓度值, $\mu\text{mol/mol}$ 。

6.3 重复性

通入零点气体使仪器示值回零, 通入浓度约为测量上限 50% 左右的标准气体, 待示值稳定后, 记录仪器示值 C_i 。重复测量 6 次, 重复性以相对实验标准偏差 s_r 表示。按式 (3) 计算仪器的重复性。

$$S_r = \frac{1}{\bar{c}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

C_i ——第 i 次的示值, $\mu\text{mol/mol}$;

\bar{c} ——6 次示值的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 。

6.4 响应时间

通入零点气体使仪器示值回零, 再通入浓度约为测量上限 50% 的标准气体, 待示值稳定后, 读取仪器示值, 撤去标准气体, 仪器回零后, 再通入上述浓度的标准气体, 同时启动秒表计时, 待仪器显示值到达稳定示值的 90% 时停止计时, 记录秒表读数, 重复测量 3 次, 取 3 次秒表读数的算术平均值作为仪器的响应时间。

6.5 报警功能和报警动作值

通入浓度约为报警设定值 1.5 倍的标准气体, 当示值超过报警设定值时, 观察仪器声、光或振动报警功能是否正常, 并记录仪器报警时的示值。重复测量 3 次, 取 3 次报警浓度值的算术平均值作为仪器的报警浓度值。

6.6 漂移

漂移包括零点漂移和量程漂移。

通入零点气体使仪器回零, 记录仪器的零点值为 c_{z0} , 再通入浓度约为测量上限 80% 的标准气体, 稳定后记录仪器的读数值 c_{s0} , 撤去标准气体。仪器连续运行 1h, 每隔 20min 重复上述步骤一次, 记录仪器读数值 c_{zi} 及 c_{si} , 连续性测量的仪器连续运行 4h, 每间隔 1h 重复上述步骤一次, 按式 (4) 中计算零点漂移, 取绝对值最大的作为仪器的零点漂移。

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

按式 (5) 计算量程漂移, 取绝对值最大的作为仪器的量程漂移。

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

式中:

ΔZ_i ——第 i 次测量的仪器零点漂移, $\mu\text{mol/mol}$;

ΔS_i ——第 i 次测量的仪器量程漂移, $\mu\text{mol/mol}$;

R ——仪器满量程, $\mu\text{mol/mol}$ 。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映, 至少包括以下信息:

- a) 标题, 如“校准证书”;
- b) 实验室名称和地址;
- c) 进行校准的地点 (如果不在实验室内进行校准);
- d) 证书的唯一性标识 (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收日期;
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 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, 包括名称及代号;
- 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。

8 复校时间间隔

根据仪器的实际使用情况、使用环境及仪器本身质量等因素, 送校单位可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维修后, 应对仪器重新校准。

附录 A

三氟化氮气体检测仪校准记录

委托单位: _____ 证书编号: _____

仪器名称: _____ 型号: _____ 仪器编号: _____

制造厂商: _____ 测量范围: _____

校准依据: _____ 环境温度: _____ °C 相对湿度: _____ %

校准用标准气体及主要设备: _____

校准地点: _____

1. 示值误差

标准气体浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值($\mu\text{mol/mol}$)				示值误差
	1	2	3	平均值	

2. 重复性

标准气体浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值 ($\mu\text{mol/mol}$)							重复性 /%
	1	2	3	4	5	6	平均值	

3. 响应时间

标准气体浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	响应时间 (s)			
	1	2	3	平均值

4. 报警功能和报警动作值($\mu\text{mol/mol}$)

报警设定值	实测报警示值			报警浓度值	报警功能
					<input type="checkbox"/> 声 <input type="checkbox"/> 光 <input type="checkbox"/> 振动

5. 漂移

时 间	0 min/0h	15min/1h	30min/2h	45min/3h	60min/4h
零点示值($\mu\text{mol/mol}$)					
量程示值($\mu\text{mol/mol}$)					
ΔZ (%)	---				
ΔS (%)	---				

示值误差校准结果的扩展不确定度: $U =$ _____ ($k=2$)

校准员: _____ 核验员: _____ 校准日期: _____

附录 B

证书内页格式

校准结果

校准项目	校准结果		
示值误差	标准气体浓度值 ($\mu\text{mol/mol}$)	仪器示值 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值误差
重复性			
响应时间			
报警功能和报警动作值			
零点漂移			
量程漂移			

示值误差校准结果的扩展不确定度：_____ ($k=2$)

附录 C

三氟化氮气体检测仪示值误差校准结果的不确定度评定

C.1 概述

C.1.1 校准方法：按照本校准规范对仪器进行校准。

C.1.2 环境条件：温度（15~40）℃，相对湿度≤80%。

C.1.3 测量标准：空气中三氟化氮标准气体，相对扩展不确定度为 2%， $k=2$ 。

C.1.4 被测对象：三氟化氮气体检测仪。

C.1.5 测量方法：

分别通入浓度约为测量上限 20%、50%、80%的标准气体，待示值稳定后，记录仪器示值，通入零点气体待示值回零后，再通入上述标准气体。每点重复测量 3 次，取 3 次示值的算术平均值作为各点示值。用各点示值与标准气体的浓度值之差计算仪器各点示值误差。

C.2 测量模型

C.2.1 建立测量模型

$$\Delta C = \bar{C} - C_0$$

式中：

ΔC ——示值误差， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\bar{C} ——每种浓度 3 次示值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C_0 ——标准气体的浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C.2.2 灵敏系数

$$C_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = 1$$

$$C_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_0} = -1$$

C.2.3 传播公式：因各输入量彼此独立不相关，所以

$$u_c^2(\Delta C) = u^2(\bar{C}) + u^2(C_0)$$

C.3 不确定度来源

- (1) 测量重复性引入的不确定度；
 (2) 标准气体定值引入的不确定度。

C.4 标准不确定度的评定

C.4.1 测量重复性引入的标准不确定度，采用 A 类方法进行评定

取一台量程为 $30\mu\text{mol/mol}$ 的三氟化氮检测仪，分别通入浓度约为测量上限 20%、50%，80% 的三氟化氮标准气体，各校准点重复测量 10 次，具体测量数据见表 C.1。

表 C.1 各校准点 A 类评定结果

单位： $\mu\text{mol/mol}$

标准值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	s	$u(\bar{C})$
6.02	5.6	5.6	6.0	5.8	5.5	5.8	6.0	5.8	5.9	6.0	5.8	0.18	0.11
14.98	15.5	15.1	15.0	14.4	14.8	15.3	15.2	15.6	15.5	15.6	15.2	0.39	0.22
23.37	24.1	23.8	24.2	24.9	23.5	24.2	23.4	23.9	24.3	24.3	24.1	0.44	0.25

各校准点分别按下式计算重复性引入的标准不确定度：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad (\text{C.1})$$

$$u(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (\text{C.2})$$

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。

C.4.2 标准气体定值引入的不确定度

采用的三氟化氮标准气体，其定值相对扩展不确定度为 2%， $k=2$ 。则标准气体的定值不确定度引起的标准不确定度 $u(C_0)$ 见表 C.2。

表 C.2 各校准点 B 类评定结果

单位： $\mu\text{mol/mol}$

标准值	U_{rel}	$u(C_0)$
6.02	2%	0.06
14.98	2%	0.15
23.37	2%	0.23

$u(C_0)$ 可按式 (C.3) 计算:

$$u(C_0) = \frac{C_0 \times U_{rel}}{k} \quad (C.3)$$

C.5 标准不确定度汇总

表 C.3 标准不确定度一览表

单位: $\mu\text{mol/mol}$

不确定度分量符号		不确定度来源	标准不确定度	c_i	$ c_i u_i$
$u(\bar{C})$	6.02	测量重复性引入的不确定度	0.11	1	0.11
	14.98		0.22		0.22
	23.37		0.25		0.25
$u(C_0)$	6.02	标准气体定值引入的不确定度	0.06	-1	0.06
	14.98		0.15		0.15
	23.37		0.23		0.23

C.6 合成标准不确定度

各校准点的合成标准不确定度 $u_c(\Delta C)$, 按式 (C.4) 计算:

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{C}) + c_2^2 u^2(C_0)} \quad (C.4)$$

校准点 $6.02\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta C) = \sqrt{0.11^2 + 0.06^2} = 0.13\mu\text{mol/mol}$

校准点 $14.98\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta C) = \sqrt{0.22^2 + 0.15^2} = 0.27\mu\text{mol/mol}$

校准点 $23.37\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta C) = \sqrt{0.25^2 + 0.23^2} = 0.34\mu\text{mol/mol}$

C.7 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则各校准点示值误差校准结果的扩展不确定度按 (C.5)、(C.6)

计算:

$$U = k \times u_c(\Delta C) \quad (C.5)$$

$$U_r = \frac{k \times u_c(\Delta C)}{c_i} \times 100\% \quad (C.6)$$

校准点 6.02 $\mu\text{mol/mol}$: $U=0.3\mu\text{mol/mol}$, $k=2$

校准点 14.98 $\mu\text{mol/mol}$: $U=0.6\mu\text{mol/mol}$, $k=2$

校准点 23.37 $\mu\text{mol/mol}$: $U_r=3.0\%$, $k=2$
