中华人民共和国地方计量技术规范

JJF（冀）3020—2022

溴甲烷气体检测报警仪校准规范

Calibration Specification for Methane Bromide Gas Detectors and Alarms

2022-03-29发布　　2022-04-29实施

河北省市场监督管理局 发布

溴甲烷气体检测报警仪校准规范

Calibration Specification for Methane Bromide Gas Detectors and Alarms

JJF（冀） 3020—2022

归 口 单 位：河北省市场监督管理局

起 草 单 位：河北省计量监督检测研究院

北京市计量检测科学研究院

天津市计量监督检测研究院

本规范委托河北省计量监督检测研究院负责解释

本规范主要起草人：

韩江振（河北省计量监督检测研究院）

张国城（北京市计量检测科学研究院）

王志鹏（天津市计量监督检测科学研究院）

参加起草人：

王欣新（河北省计量监督检测研究院）

王召林（河北省计量监督检测研究院）

王　涛（河北省计量监督检测研究院）

李　尧（河北省计量监督检测研究院）

翟羽佳（河北省计量监督检测研究院）

曹寅华（河北省计量监督检测研究院）

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）
5　校准条件.....（2）
5.1　环境条件.....（2）
5.2　校准用标准物质及配套设备.....（2）
6　校准项目和校准方法.....（2）
6.1　校准前准备.....（2）
6.2　示值误差.....（2）
6.3　重复性.....（3）
6.4　响应时间.....（3）
6.5　报警功能.....（4）
6.6　漂移.....（4）
7　校准结果表达.....（4）
7.1　校准记录.....（4）
7.2　校准证书.....（4）
8　复校时间间隔.....（5）
附录A　溴甲烷气体检测报警仪校准记录（推荐）.....（6）
附录B　溴甲烷气体检测报警仪校准证书内页格式（推荐）.....（8）
附录C　示值误差的测量不确定度评定示例.....（10）

引　言

本规范依据 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》编写。

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》、GB 50493-2009《石油化工可燃气体和有毒气体检测报警器设计规范》等技术标准。

本规范为京津冀共建计量技术规范。

本规范为首次发布。

溴甲烷气体检测报警仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量上限不超过 1000μmol/mol 溴甲烷气体检测报警仪的校准。其他量程的仪器可参照本规范进行校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB 12358-2006 作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求

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，其最近版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

溴甲烷气体检测报警仪（以下简称“仪器”）主要用于检测作业场所等环境中溴甲烷气体的浓度。仪器的检测原理主要是电化学原理。仪器主要由检测元件、放大电路、报警系统、显示器等组成。仪器类型按使用方式分为固定式和便携式，按采样方式分为扩散式和泵吸式。

4 计量特性

仪器的计量特性技术指标见表 1。

表 1 仪器的计量特性技术指标

序号	项目	技术要求
1	示值误差	绝对误差：±2μmol/mol；相对误差：±10%，满足其中之一即可
2	重复性	不大于 2%
3	响应时间	扩散式仪器不大于 60s；泵吸式仪器不大于 30s
4	零点漂移	±2%FS
5	量程漂移	±3%FS

注：以上指标不用于合格性判别，仅做参考；仪器首次校准建议做全项，后续校准可不做零点漂移与量程漂移。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（0～40）℃。

5.1.2 相对湿度：≤85%。

5.1.3 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。

5.2 校准用标准物质及配套设备

5.2.1 有证气体标准物质：溴甲烷气体标准物质，相对扩展不确定度不大于 3%（k=2）。当采用气体稀释装置时，稀释后气体标准物质浓度的相对扩展不确定度应满足上述要求。

5.2.2 零点气体：洁净空气或高纯氮气（99.999%）。

5.2.3 秒表：分度值不大于 0.1s。

5.2.4 流量控制器：流量范围（0～1500）mL/min 或按照仪器说明书要求，准确度等级不低于 4 级。如图 1 所示。

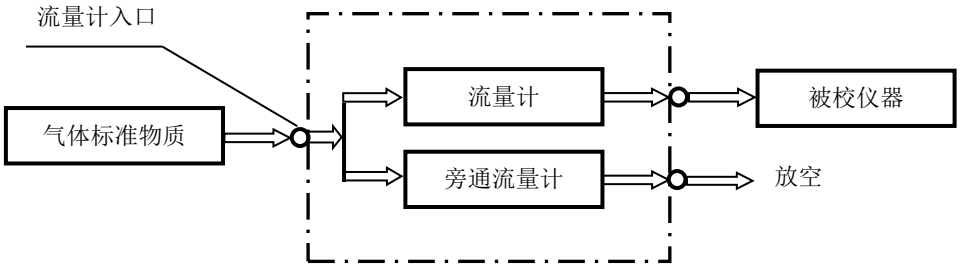

图 1 流量控制器示意图

5.2.5 减压阀及气体管路：应使用不与溴甲烷气体发生反应或吸附的材质。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

检查仪器外观，不应有影响校准结果的缺陷。仪器各调节部件应能正常工作，各紧固件无松动。仪器通电后应能正常工作，显示部分应清晰完整。

仪器预热稳定后，按照仪器使用说明书的要求对调整仪器的零点和示值。若说明书中没有明确要求，则用零点气体调整仪器的零点，用浓度约为满量程 80%的气体标准物质调整仪器的示值。

6.2 示值误差

分别通入浓度约为满量程 20%、50%、80%的气体标准物质，待示值稳定后记录示值，

每种浓度重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值。按式（1）计算绝对误差；按式（2）计算相对误差。

$$\Delta c = \bar{c} - c_{\mathrm{s}} \tag{1}$$

$$\Delta c_{\mathrm{r}} = \frac{\bar{c} - c_{\mathrm{s}}}{c_{\mathrm{s}}} \times 100\% \tag{2}$$

式中：

Δc——仪器示值绝对误差，μmol/mol；

Δc_{r}——仪器示值相对误差，%；

$\bar{c}$——3 次测量结果的算术平均值，μmol/mol；

c_{s}——气体标准物质浓度值，μmol/mol。

6.3 重复性

通入浓度约为满量程 50%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。

$$s_{\mathrm{r}} = \frac{1}{\bar{c}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \tag{3}$$

式中：

s_{r}——测量重复性，%；

$\bar{c}$——测量结果的算术平均值，μmol/mol；

c_i——第 i 次测量值，μmol/mol；

n——测量次数，n=6。

6.4 响应时间

通入零点气体使仪器示值回零，通入浓度约为满量程 50%的气体标准物质，待示值稳定后读取仪器示值。撤去气体标准物质，仪器示值回零后，再通入上述浓度的气体标准物质，同时启动秒表，待仪器示值达到稳定示值的 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

对于有报警功能的仪器，通入浓度约为报警设定值 1.5 倍的气体标准物质，使仪器出现报警动作，观察仪器的声光报警是否正常，并记录仪器显示的报警浓度值，重复测量 3 次，取 3 次测量结果的算术平均值作为仪器的报警动作值。

6.6 漂移

仪器的漂移包括零点漂移和量程漂移。

通入零点气体使仪器示值回零，读取稳定示值C_{z0}，再通入浓度约为满量程 80%的气体标准物质，读取稳定示值C_{s0}。对于便携式仪器，连续运行 1h，每间隔 15min 通入零点气体读取稳定示值C_{zi}，再通入浓度约为满量程 80%的气体标准物质，读取稳定示值C_{si}；对于固定式仪器，连续运行 4 h，每间隔 1 h 重复上述步骤 1 次。按式（4）计算零点漂移，取绝对值最大的ΔZ_i作为仪器的零点漂移；按式（5）计算量程漂移，取绝对值最大的ΔS_i作为仪器的量程漂移。

$$\Delta Z_i = \frac{C_{zi} - C_{z0}}{\mathrm{R}} \times 100\% \tag{4}$$

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

式中：

R——仪器满量程，μmol/mol。

7 校准结果表达

7.1 校准记录

校准记录应详尽记录测量数据与计算结果。推荐的校准原始记录格式见附录 A。

7.2 校准证书

经校准的仪器应出具校准证书，校准结果应在校准证书上反映。推荐的校准证书内页格式见附录 B。校准证书应至少包括以下信息：

a）标题：“校准证书”；

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）证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；

e）客户的名称和地址；

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）校准结果及其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。

8 复校时间间隔

复校时间间隔的长短由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定，送校单位可根据使用情况自主决定复校时间间隔，建议不超过 1 年。如果对仪器的测量数据有怀疑，或仪器更换主要部件及维修后，应对仪器重新校准。

附录 A

溴甲烷气体检测报警仪校准记录（推荐）

委托单位：_____证书编号：_____

仪器名称：_____仪器型号：_____

生产厂家：_____出厂编号：_____

校准日期：_____校准地点：_____

环境温度：_____相对湿度：_____

校准依据：_____

校准用计量器具及配套设备：

名 称	出厂编号	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	有效期至

A.1 示值误差

标准值（μmol/mol）	仪器测量值（μmol/mol）			平均值（μmol/mol）	示值误差	校准结果的不确定度
	1	2	3			

A.2 重复性

标准值（μmol/mol）	仪器测量值（μmol/mol）						平均值（μmol/mol）	重复性（%）
	1	2	3	4	5	6		

A.3 响应时间

标准值（μmol/mol）	响应时间测量值（s）			响应时间（s）
	1	2	3	

A.4 报警功能

报警设定值（μmol/mol）	仪器测量值（μmol/mol）			报警动作值（μmol/mol）	报警功能
	1	2	3		

A.5 漂移

时间					
仪器零点值（μmol/mol）					
仪器示值（μmol/mol）					
零点漂移					
量程漂移					

校准员：_____ 核验员：_____

附录 B

溴甲烷气体检测报警仪校准证书内页格式（推荐）

证书编号××××—××××

校准机构授权说明				
校准所依据的技术文件（代号、名称）				
校准环境条件及地点：				
温度	℃	地点		
相对湿度	%	其他		
校准使用的主要标准器				
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	检定/校准证书编号	有效期至

第×页共×页

证书编号××××—××××

校准结果

1. 示值误差

标准值/（μmol/mol）	测量值/（μmol/mol）	示值误差	校准结果的不确定度

2. 重复性：_____

3. 响应时间：_____

4. 报警功能：_____

5. 零点漂移：_____

6. 量程漂移：_____

以下空白

第×页　共×页

附录 C

示值误差的测量不确定度评定示例

1 概述

测量标准：溴甲烷气体标准物质，经气体稀释装置稀释后相对扩展不确定度为 2%（k=2）。

被测对象：溴甲烷气体检测报警仪。

测量过程：仪器通电预热稳定后，先通入零点气体校准仪器的零点，再通入浓度约满量程 80%的气体标准物质校准仪器的示值。然后分别通入浓度约为满量程 20%、50%、80%的气体标准物质，待示值稳定后记录示值，每种浓度重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值。

2 测量模型

$$\Delta c_{\mathrm{r}} = \frac{\bar{c} - c_{\mathrm{s}}}{c_{\mathrm{s}}} \times 100\%$$

式中：

Δc_{r}——仪器示值相对误差，%；

$\bar{c}$——3 次测量结果的算术平均值，μmol/mol；

c_{s}——气体标准物质浓度值，μmol/mol。

根据测量模型,合成标准不确定度的计算公式为：$u_c(\Delta c_r) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{c}) + c_2^2 u^2(c_s)}$

式中，灵敏系数：$c_1 = \dfrac{\partial \Delta c_r}{\partial \bar{c}} = \dfrac{1}{c_s}$　　$c_2 = \dfrac{\partial \Delta c_r}{\partial c_s} = -\dfrac{\bar{c}}{{c_s}^2}$

3 标准不确定度

3.1 输入量$\bar{c}$的标准不确定度$u(\bar{c})$的评定

依据本规范的校准方法，在仪器正常工作的条件下，依次通入浓度为 20μmol/mol 、50μmol/mol、80μmol/mol 的气体标准物质进行测量，重复测量 10 次，测量结果见表 C.1。由式（C.1）计算标准偏差，由式（C.2）计算重复性引入的标准不确定度$u(\bar{c})$，计算结果

见表 C.2。

表 C.1 测量结果 单位：μ mol/mol

标准值	测量值									
20	21.4	21.3	21.1	20.8	20.3	20.8	20.7	20.5	21.3	21.3
50	52.8	53.1	52.8	51.9	53.4	52.7	53.3	53.5	51.6	53.2
80	83.1	84.1	83.5	83.9	84.2	82.3	82.1	84.1	84.2	84.3

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

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

式中：

s——标准偏差，μmol/mol；

$\bar{c}$——测量结果的算术平均值，μmol/mol；

c_i——第 i 次测量值，μmol/mol；

n——测量次数，n=10。

表 C.2 各校准点标准不确定度计算结果

标准值 c_s /（μmol/mol）	平均值 $\bar{c}$ /（μmol/mol）	标准偏差 s/（μmol/mol）	不确定度 $u(\bar{c})$ /（μmol/mol）
20	20.95	0.38	0.22
50	52.83	0.63	0.36
80	83.58	0.82	0.47

3.2 输入量 c_s 的标准不确定度 $u(c_s)$ 的评定

校准点 20 μ mol/mol：$u(c_s)=\frac{20\times 2\%}{2}=0.2\mu mol/mol$

校准点 50 μ mol/mol：$u(c_s)=\frac{50\times 2\%}{2}=0.5\mu mol/mol$

校准点 80 μmol/mol： $u(c_s)=\frac{80\times 2\%}{2}=0.8\mu mol/mol$

4 合成标准不确定度

4.1 灵敏系数计算

校准点 20 μmol/mol： $c_1=5\times 10^4 mol/mol$ $c_2=-5.2\times 10^4 mol/mol$

校准点 50 μmol/mol： $c_1=2\times 10^4 mol/mol$ $c_2=-2.1\times 10^4 mol/mol$

校准点 80 μmol/mol： $c_1=1.25\times 10^4 mol/mol$ $c_2=-1.3\times 10^4 mol/mol$

4.2 合成标准不确定度计算

合成标准不确定度的计算公式： $u_c(\Delta c_r)=\sqrt{c_1^2u^2(\bar{c})+c_2^2u^2(c_s)}$

校准点 20 μmol/mol： $u_c(\Delta c_r)=1.51\%$

校准点 50 μmol/mol： $u_c(\Delta c_r)=1.27\%$

校准点 80 μmol/mol： $u_c(\Delta c_r)=1.19\%$

5 扩展不确定度

取包含因子 k=2，则各校准点扩展不确定度为：

校准点 20 μmol/mol： $U=1.51\%\times 2=3.1\%(k=2)$

校准点 50 μmol/mol： $U=1.27\%\times 2=2.6\%(k=2)$

校准点 80 μmol/mol： $U=1.19\%\times 2=2.4\%(k=2)$