河北省地方计量技术规范

JJF（冀）206-2022

环氧乙烷气体检测仪校准规范

Calibration Specification for Ethylene Oxide Gas Detectors

2022-06-27 发布　　2022-09-01 实施

河北省市场监督管理局 发布

环氧乙烷气体检测仪校准规范

Calibration Specification for Ethylene Oxide Gas Detectors

JJF（冀）206—2022

归 口 单 位：河北省市场监督管理局

主要起草单位：河北省计量监督检测研究院廊坊分院

本规范委托起草单位负责解释。

本规范主要起草人：

李　军（河北省计量监督检测研究院廊坊分院）

马天燕（河北省计量监督检测研究院廊坊分院）

周洪峰（河北省计量监督检测研究院廊坊分院）

参加起草人：

邓少岩（河北省计量监督检测研究院廊坊分院）

张新影（河北省计量监督检测研究院廊坊分院）

吉　喆（河北省计量监督检测研究院廊坊分院）

目 录

引言……（Ⅱ）
1 范围 ……（1）
2 概述 ……（1）
3 计量特性 ……（1）
4 校准条件 ……（1）
4.1 环境条件 ……（2）
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 示值误差 ……（2）
5.2 重复性 ……（3）
5.3 响应时间 ……（3）
5.4 报警功能 ……（3）
5.5 漂移 ……（4）
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格式（推荐）……（6）
附录B 校准证书内页格式（推荐） ……（7）
附录C 示值误差的测量不确定度评定示例（一） ……（8）
附录D 示值误差的测量不确定度评定示例（二）……（12）

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。

本规范计量特性的制定参考了 GB 12358-2006 《作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求》 、GB/T 50493-2019 《石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准》 。

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超过 100 μmol/mol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）主要用于作业场所等环境中环氧乙烷气体浓度的检测，工作原理通常有电化学、红外 NDIR、催化燃烧等。具有报警功能的仪器，当显示值大于报警设定值时，应有声、光或振动报警。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。

3 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	测量范围为（0~10）μmol/mol 时，MPE：±1 μmol/mol 测量范围大于（10~100）μmol/mol 时， MPE：±10 %
2	重复性	不大于 5%
3	响应时间	扩散式仪器不大于 60 s 泵吸式仪器不大于 30 s
4	报警功能	具有报警功能的仪器，应具有报警设定值，报警动作值应为报警设定值的 85%~115%，报警功能应正常。
5	零点漂移	MPE：±3 %FS
6	量程漂移	MPE：±5 %FS

注： 以上指标不用于合格性判别， 仅做参考。

4 校准条件

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度：（15～35）℃。

4.1.2 相对湿度：≤85%。

4.1.3 无影响仪器正常工作的电磁场及干扰气体，校准现场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：环氧乙烷气体标准物质，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。

4.2.2 零点气体：洁净空气或高纯氮气（99.999%）。

4.2.3 秒表：分度值不大于 0.1 s。

4.2.4 流量控制器：由两个气体流量计组成，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。

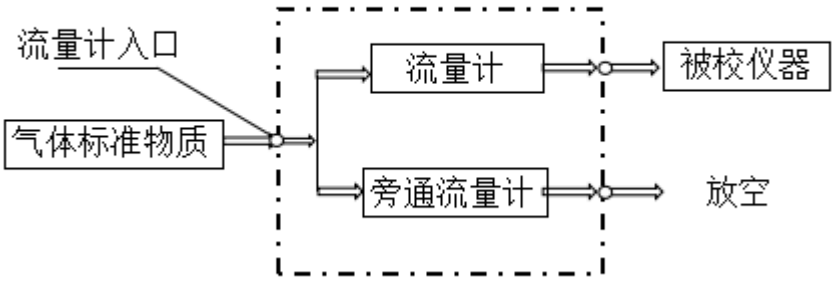

图 1　流量控制器示意图

4.2.5 减压阀及气体管路：应使用不与环氧乙烷气体发生反应或吸附的材质，如不锈钢和聚四氟乙烯材料。

5 校准项目和校准方法

5.1 示值误差

仪器按使用说明书的要求通电预热，通电预热稳定后，先通入零点气体调整仪器的零点，再通入浓度约为满量程 80 %的气体标准物质调整仪器的示值。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。按式（1）计算测量范围为（0~10）μmol/mol时的示值误差；按式（2）计算测量范围大于（10~100）μmol/mol时的示值误差。

$$\Delta C = \overline{C} - C_s \tag{1}$$

$$\Delta C_r = \frac{\overline{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \qquad (2)$$

式中：

ΔC——仪器示值绝对误差，μmol/mol；

ΔC_r——仪器示值相对误差，%；

$\overline{C}$——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。

5.2 重复性

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，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。

$$s_r = \frac{1}{\overline{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(C_i - \overline{C}\right)^2}{n-1}} \times 100\% \qquad (3)$$

式中：

s_r——测量重复性，%；

$\overline{C}$——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。

5.3 响应时间

通入零点气体使仪器示值回零，再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。

5.4 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。

5.5 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 1 h，每间隔 15 min 通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。

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

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

式中：

R——仪器满量程，μmol/mol。

6 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。 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），页码及总页数的标识；

e） 客户名称和地址；

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。

7 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

环氧乙烷气体检测仪校准记录格式（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：_____校准环境温度：_____

相对湿度：_____校准依据：_____校准设备：_____

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（□泵吸式　□扩散式）

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

校准证书内页格式（推荐）

证书编号××××—××××

校 准 结 果

1. 示值误差

标准值/（μmol/mol）	测量平均值/（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

附录 C

示值误差的测量不确定度评定示例（一）

C.1 概述

测量方法：按照本校准规范对仪器进行校准。

测量标准：氮中环氧乙烷气体标准物质，标准值分别为 20.04 μmol/mol、50.27 μmol/mol、80.23 μmol/mol，相对扩展不确定度为 2 %（k =2）。

被测对象：环氧乙烷气体检测仪。

测量范围：（0~100）μmol/mol。

测量过程：仪器通电预热稳定后，先通入零点气体调整仪器的零点，再通入浓度约为满量程 80 %的气体标准物质调整仪器的示值。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。

C.2 测量模型

$$\Delta C_r = \frac{\overline{C} - C_s}{C_s} \times 100\%$$

式中：

ΔC_r——仪器示值相对误差，%；

$\overline{C}$——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：

$$u_c(\Delta C_r) = \sqrt{c_1^2 u^2(\overline{C}) + c_2^2 u^2(C_s)}$$

式中：

灵敏系数：$c_1 = \dfrac{\partial \Delta C_r}{\partial \overline{C}} = \dfrac{1}{C_s}$　　$c_2 = \dfrac{\partial \Delta C_r}{\partial C_s} = -\dfrac{\overline{C}}{C_s{}^2}$

C.3 标准不确定度来源

不确定度来源包括：

a）输入量$\overline{C}$引入的标准不确定度$u(\overline{C})$，包括测量重复性引入的标准不确定度$u_1(\overline{C})$和分辨力引入的标准不确定度$u_2(\overline{C})$；

b) 输入量C_s引入的标准不确定度$u(C_s)$。

C.4 标准不确定度分量计算

C.4.1 输入量$\overline{C}$的标准不确定度$u(\overline{C})$的评定

C.4.1.1 测量重复性引入的标准不确定度分量$u_1(\overline{C})$

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 20.04 μmol/mol、50.27 μmol/mol、80.23 μmol/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$u_1(\overline{C})$，计算结果见表 C.2。

表 C.1 测量结果

单位：μmol/mol

标准值	测量值									
20.04	21.4	21.0	21.3	21.2	21.4	22.1	21.4	20.6	21.2	21.3
50.27	52.8	51.1	51.5	51.6	51.2	52.1	50.6	50.7	51.1	51.4
80.23	84.7	82.5	84.2	82.1	83.7	82.7	82.3	81.9	83.2	81.0

$$s=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(C_i-\overline{C}\right)^2}{n-1}} \qquad (C.1)$$

$$u_1(\overline{C})=\frac{s}{\sqrt{3}} \qquad (C.2)$$

式中：

s——标准偏差，μmol/mol；

$\overline{C}$——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/（μmol/mol）	平均值/（μmol/mol）	s /（μmol/mol）	$u_1(\overline{C})$ /（μmol/mol）
20.04	21.29	0.38	0.22
50.27	51.41	0.65	0.38
80.23	82.83	1.13	0.65

C.4.1.2 分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\overline{C})$ 的评定

仪器的最小分辨力为 0.1 μmol/mol，区间半宽 a=0.05 μmol/mol，包含因子取 $k=\sqrt{3}$，由此引起的标准不确定度为：

$$u_2(\overline{C})=0.05\ \mu\text{mol/mol}/\sqrt{3}=0.029\ \mu\text{mol/mol}$$

从以上计算可以看出，由于重复性引入的标准不确定度分量 $u_1(\overline{C})$ 大于分辨力引入的标准不确定度分量 $u_2(\overline{C})$，由 JJF 1033-2016《计量标准考核规范》可知，当重复性引入的标准不确定度分量大于分辨力引入的标准不确定度分量时，可不考虑分辨力引入的不确定度分量，故分辨力引入的不确定度分量在标准不确定度合成时不列入，则

$$u(\overline{C})=u_1(\overline{C})$$

C.4.2 输入量 C_s 的标准不确定度 $u(C_s)$ 的评定

校准点 20.04 μmol/mol：$u(C_s)=\dfrac{C_s\times 2\%}{2}=0.200\,\mu\text{mol/mol}$

校准点 50.27 μmol/mol：$u(C_s)=\dfrac{C_s\times 2\%}{2}=0.503\,\mu\text{mol/mol}$

校准点 80.23 μmol/mol：$u(C_s)=\dfrac{C_s\times 2\%}{2}=0.802\,\mu\text{mol/mol}$

C.5 合成标准不确定度

C.5.1 灵敏系数计算

校准点 20.04 μmol/mol：$c_1 = 4.99\times10^4$ mol/mol $c_2 = -4.90\times10^4$ mol/mol

校准点 50.27 μmol/mol：$c_1 = 1.99\times10^4$ mol/mol $c_2 = -1.99\times10^4$ mol/mol

校准点 80.23 μmol/mol：$c_1 = 1.25\times10^4$ mol/mol $c_2 = -1.24\times10^4$ mol/mol

C.5.2 合成标准不确定度计算

合成标准不确定度的计算公式：$u_c(\Delta C_r) = \sqrt{c_1^2 u^2(\overline{C}) + c_2^2 u^2(C_s)}$

校准点 20.04 μmol/mol：$u_c(\Delta C_r) = 1.52\%$

校准点 50.27 μmol/mol：$u_c(\Delta C_r) = 1.27\%$

校准点 80.23 μmol/mol：$u_c(\Delta C_r) = 1.31\%$

C.6 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 20.04 μmol/mol：$U = 1.52\%\times2 = 3.1\%$

校准点 50.27 μmol/mol：$U = 1.27\%\times2 = 2.6\%$

校准点 80.23 μmol/mol：$U = 1.31\%\times2 = 2.7\%$

附录 D

示值误差的测量不确定度评定示例（二）

D.1 概述

测量方法：按照本校准规范对仪器进行校准。

测量标准：氮中环氧乙烷气体标准物质，标准值分别为 2.00 μmol/mol、5.01 μmol/mol、8.03 μmol/mol，相对扩展不确定度为 2 %（ k =2）。

被测对象：环氧乙烷气体检测仪。

测量范围：（0~10）μmol/mol。

测量过程：仪器通电预热稳定后，先通入零点气体调整仪器的零点，再通入浓度约为满量程 80 %的气体标准物质调整仪器的示值。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。

D.2 测量模型

$$\Delta C = \overline{C} - C_s$$

式中：

ΔC——仪器示值绝对误差，μmol/mol；

$\overline{C}$——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：

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{u^2(\overline{C}) + u^2(C_s)}$$

D.3 标准不确定度来源

不确定度来源包括：

a）输入量 $\overline{C}$ 引入的标准不确定度 $u(\overline{C})$，包括测量重复性引入的标准不确定度 $u_1(\overline{C})$ 和分辨力引入的标准不确定度 $u_2(\overline{C})$；

b）输入量 C_s 引入的标准不确定度 $u(C_s)$。

D.4 标准不确定度分量计算

D.4.1 输入量$\overline{C}$的标准不确定度$u(\overline{C})$的评定

D.4.1.1 测量重复性引入的标准不确定度分量$u_1(\overline{C})$

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 2.00 μmol/mol、5.01 μmol/mol、8.03 μmol/mol的气体标准物质进行测量，重复测量 10 次，测量结果见表 D.1。由式（D.1）计算标准偏差，由式（D.2）计算重复性引入的标准不确定度$u_1(\overline{C})$ ，计算结果见表 D.2。

表 D.1 测量结果

单位：μmol/mol

标准值	测量值									
2.00	2.5	2.4	2.3	2.2	2.4	2.2	2.3	2.1	2.3	2.1
5.01	5.7	5.3	5.5	5.3	5.2	5.4	5.1	5.4	5.2	5.0
8.03	8.2	8.8	8.4	8.2	8.1	8.4	8.3	8.6	8.2	8.3

$$s=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(C_i-\overline{C}\right)^2}{n-1}} \qquad \text{（D.1）}$$

$$u_1(\overline{C})=\frac{s}{\sqrt{3}} \qquad \text{（D.2）}$$

式中：

s——标准偏差，μmol/mol；

$\overline{C}$——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 D.2 各校准点标准不确定度计算结果

标准值/（μmol/mol）	平均值/（μmol/mol）	s /（μmol/mol）	$u_1(\overline{C})$ /（μmol/mol）

2.00	2.28	0.13	0.08
5.01	5.31	0.20	0.12
8.03	8.35	0.21	0.12

D.4.1.2 分辨力引入的标准不确定度$u_2(\overline{C})$的评定

仪器的最小分辨力为 0.1 μmol/mol，区间半宽 a=0.05 μmol/mol，包含因子取$k=\sqrt{3}$，由此引起的标准不确定度为：

$$u_2(\overline{C})=0.05\ \mu\text{mol/mol}/\sqrt{3}=0.029\ \mu\text{mol/mol}$$

从以上计算可以看出，由于重复性引入的标准不确定度分量$u_1(\overline{C})$大于分辨力引入的标准不确定度分量$u_2(\overline{C})$，由 JJF 1033-2016《计量标准考核规范》可知，当重复性引入的标准不确定度分量大于分辨力引入的标准不确定度分量时，可不考虑分辨力引入的不确定度分量，故分辨力引入的不确定度分量在标准不确定度合成时不列入，则

$$u(\overline{C})=u_1(\overline{C})$$

D.4.2 输入量C_s的标准不确定度$u(C_s)$的评定

校准点 2.00 μmol/mol：$u(C_s)=\dfrac{C_s\times 2\%}{2}=0.020\,\mu\text{mol/mol}$

校准点 5.01 μmol/mol：$u(C_s)=\dfrac{C_s\times 2\%}{2}=0.050\,\mu\text{mol/mol}$

校准点 8.03 μmol/mol：$u(C_s)=\dfrac{C_s\times 2\%}{2}=0.080\,\mu\text{mol/mol}$

D.5 合成标准不确定度

合成标准不确定度的计算公式：$u_c(\Delta C)=\sqrt{u^2(\overline{C})+u^2(C_s)}$

校准点 2.00 μmol/mol：$u_c(\Delta C)=0.079\,\mu\text{mol/mol}$

校准点 5.01 μmol/mol：$u_c(\Delta C)=0.127\,\mu\text{mol/mol}$

校准点 8.03 μmol/mol：$u_c(\Delta C)=0.146\,\mu\text{mol/mol}$

D.6 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 2.00 μmol/mol：$U=0.079\times2=0.2\,\mu\text{mol/mol}$

校准点 5.01 μmol/mol：$U=0.127\times2=0.3\,\mu\text{mol/mol}$

校准点 8.03 μmol/mol：$U=0.146\times2=0.3\,\mu\text{mol/mol}$

JJF（冀） 206-2022