



中华人民共和国工业和信息化部
石油和化工计量技术规范

JJF（石化）XX—2023

磷化氢气体检测报警器校准规范

Calibration Specification for Phosphine Gas Detectors and Alarms

(报批稿)

2023-XX-XX发布 2023-XX-XX实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

磷化氢气体检测报警器 校准规范

Calibration Specification for
PhosphineGas Detectors and Alarms

JJF(石化) XX—
2023

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

中国计量科学研究院

参加起草单位：军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所

山东恒量测试科技有限公司

中北大学

山东章测检测科技有限公司

本规范委托全国石油和化工行业计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

王志鹏（天津市计量监督检测科学研究院）

刘沂玲（中国计量科学研究院）

郭知明（天津市计量监督检测科学研究院）

参加起草人：

李双（军事科学院军事医学研究院环境医学与作业医学研究所）

岳宗龙（山东恒量测试科技有限公司）

辛 思（中北大学）

刘克军（山东章测检测科技有限公司）

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)
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	(2)
6.1 校准项目	(2)
6.2 校准方法	(2)
7 校准结果	(5)
7.1 校准记录	(5)
7.2 校准证书	(5)
7.3 不确定度	(5)
8 复校时间间隔	(5)
附录 A 磷化氢气体检测报警器校准原始记录格式	(6)
附录 B 磷化氢气体检测报警器校准证书内页格式	(8)
附录 C 示值误差测量结果不确定度评定示例	(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》等基础性系列规范进行制定。

本规范的制定主要参考了 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器设计规范》等技术标准。

本规范为首次发布。

磷化氢气体检测报警器校准规范

1 范围

本规范适用于测量上限不超过 $100\mu\text{mol/mol}$ 的电化学原理的磷化氢气体检测报警器的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

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

磷化氢气体检测报警器（以下简称“报警器”）主要用于检测作业场所等环境中磷化氢气体的浓度。报警器的检测原理主要是电化学原理。当磷化氢气体进入传感器内与电解质发生氧化还原反应时，产生与磷化氢气体浓度相关的电流，从而获得磷化氢气体浓度。报警器主要由气敏传感器、放大电路、报警系统、显示器等组成。报警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

具体计量特性见表 1。

表 1 报警器计量特性一览表

序号	项目	技术要求
1	示值误差	相对误差不超过 $\pm 10\%$ ，或绝对误差不超过 $\pm 1\mu\text{mol/mol}$ ，满足其中之一即可
2	重复性	不大于 3%
3	响应时间	扩散式仪器不大于 120s ；泵吸式仪器不大于 60s
4	零点漂移	$\pm 2\% \text{FS}$
5	量程漂移	$\pm 5\% \text{FS}$

注：以上指标不用于合格性判别，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度条件

环境温度：(0~40)℃。

5.1.2 湿度条件

相对湿度：≤85%。

5.1.3 其他条件

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，磷化氢标准物质的使用应符合国家相关规定的要求。

5.2 测量标准及其他设备

校准项目和测量标准见表 2。

表 2 校准项目和测量标准

序号	校准项目	测量标准名称及技术要求
1	示值误差	(1) 气体标准物质：浓度和设备测量范围一致的氮中磷化氢气体有证标准物质， $U_{rel} \leq 3\%$ ($k=2$)。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。 (2) 零点气体：纯度不小于 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)。 (3) 流量控制器：流量范围 (0~1.5) L/min，准确度级别不低于 4.0 级。 (4) 减压阀及气体管路：使用不易与磷化氢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。
2	重复性	
3	响应时间	(1) ~ (4) 同上。 (5) 电子秒表：最大允许误差不超过 ±0.10s/h。
4	漂移	

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

报警器的校准项目见表 2。

6.2 校准方法

6.2.1 校准前检查

6.2.1.1 外观检查

报警器不应有影响校准结果的缺陷,各按键应能正常使用,名称、型号、制造厂名称、编号、防爆标志及类型等应清晰、完整。

6.2.1.2 通电检查

报警器通电后,应能正常工作,显示部分应清晰、完整。

6.2.1.3 报警功能和报警动作值检查

通入浓度约为报警设定值 1.5 倍的气体标准物质,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。

6.2.1.4 报警器的调整

报警器预热稳定后,按图 1 所示连接气体标准物质、流量控制器和被校报警器。校准吸入式报警器时,必须保证旁通流量计有气体放出。校准扩散式报警器时,应按照报警器说明书的要求调节流量,若报警器说明书中没有明确要求,则流量一般控制在 (500 ± 50) mL/min。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。



图 1 报警器校准示意图

6.2.2 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,结果保留一位小数。

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (1)$$

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

Δc ——仪器示值绝对误差, $\mu\text{mol/mol}$;

Δc_r ——仪器示值相对误差;

\bar{c} ——3次测量结果的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$;

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

6.2.3 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。

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

式中:

s_r ——测量重复性;

\bar{c} ——测量结果的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$;

c_i ——第 i 次测量值, $\mu\text{mol/mol}$;

n ——测量次数, $n=6$ 。

6.2.4 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, 结果保留两位小数。

6.2.5 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 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。

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

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

式中:

R——仪器满量程, $\mu\text{mol/mol}$ 。

7 校准结果

7.1 校准记录

校准记录应详尽记录测量数据和计算结果。推荐的校准记录格式见附录 B。

7.2 校准证书

经校准的磷化氢气体检测报警器应出具校准证书, 校准结果应反映在校准证书上。校准证书包括的信息应符合 JJF1071—2010 中 5.12 的要求, 推荐的校准结果格式见附录 C。

7.3 不确定度

校准证书应给出校准项目的扩展不确定度, 评定示例见附录 D。

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 12 个月。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

磷化氢气体检测报警器校准原始记录格式

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 校准前检查

外观检查：☐符合要求☐不符合要求通电检查：☐符合要求☐不符合要求报警功能检查：☐正常☐不正常报警动作值： $\mu\text{mol/mol}$

A.2 示值误差

标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	仪器测量值 ($\mu\text{mol/mol}$)			平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值误差	校准结果的 不确定度
	1	2	3			

A.3 重复性

标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	仪器测量值 ($\mu\text{mol/mol}$)						平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	重复性 (%)
	1	2	3	4	5	6		

A.4 响应时间

标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	响应时间测量值 (s)			响应时间 (s)
	1	2	3	

A.5 漂移

时间					
仪器零点值 ($\mu\text{mol/mol}$)					
仪器示值 ($\mu\text{mol/mol}$)					
零点漂移					
量程漂移					

校准员：核验员：

附录 B

磷化氢气体检测报警器校准证书内页格式

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）：JJF（石化）xx-202x 磷化氢气体检测报警器校准规范				
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.校准前检查

外观检查：☐符合要求☐不符合要求

通电检查：☐符合要求☐不符合要求

报警功能检查：☐有声光报警☐无声光报警 报警动作值：μmol/mol

2. 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

3. 重复性：

4. 响应时间：

5. 零点漂移：

6. 量程漂移：

以下空白

附录 C

示值误差测量结果不确定度评定示例

C.1 校准方法

校准方法：校准方法如本规范 6.2.2。测量标准为 GBW(E) 084018 氮中磷化氢气体标准物质，经气体稀释装置稀释后相对扩展不确定度为 2% ($k=2$)，测量范围 (0~10) $\mu\text{mol/mol}$ 及 (0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 。

C.2 测量模型

对于测量范围 (0~10) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器：

$$\Delta c = \bar{c} - c_s$$

式中：

Δc ——仪器示值绝对误差，%；

\bar{c} ——3 次测量结果的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

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

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

对于测量范围 (0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器：

$$\Delta c_r = \frac{\bar{c} - c_s}{c_s} \times 100\%$$

式中：

Δc ——仪器示值绝对误差，%；

Δc_r ——仪器示值相对误差，%；

\bar{c} ——3 次测量结果的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

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

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

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

C.3 标准不确定度

C.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: $\mu\text{mol/mol}$

仪器量程	标准值	测量值									
0~10	2.0	2.4	2.2	2.2	2.3	2.2	2.2	2.3	2.1	2.2	2.3
	5.0	4.6	4.6	4.5	4.7	4.7	4.8	4.7	4.5	4.7	4.8
	8.0	7.9	7.9	7.8	8.0	7.9	7.8	7.9	7.9	7.8	7.9
0~100	20	22	21	23	22	22	21	23	22	22	21
	50	53	54	53	53	52	55	54	53	54	54
	80	80	81	81	82	83	82	81	81	82	81

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

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

式中:

s ——标准偏差, $\mu\text{mol/mol}$;

\bar{c} ——测量结果的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$;

c_i ——第 i 次测量值, $\mu\text{mol/mol}$;

n ——测量次数, $n=10$ 。

表 C.2 各校准点标准不确定度计算结果

仪器量程 ($\mu\text{mol/mol}$)	标准值 c_s / ($\mu\text{mol/mol}$)	平均值 \bar{c} / ($\mu\text{mol/mol}$)	标准偏差 s / ($\mu\text{mol/mol}$)	不确定度 $u(\bar{c})$ / ($\mu\text{mol/mol}$)
0~10	2.0	2.24	0.0843	0.0487
	5.0	4.66	0.1075	0.0621
	8.0	7.99	0.0632	0.0365
0~100	20	21.9	0.7379	0.4260
	50	53.5	0.8498	0.4906
	80	81.4	0.8433	0.4869

C.3.2 输入量 c_s 的标准不确定度 $u(c_s)$ 的评定

对于测量范围 (0~10) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器:

$$\text{校准点 } 2.0\mu\text{mol/mol: } u(c_s) = \frac{2 \times 2\%}{2} = 0.02\mu\text{mol} / \text{mol}$$

$$\text{校准点 } 5.0\mu\text{mol/mol: } u(c_s) = \frac{5 \times 2\%}{2} = 0.05\mu\text{mol} / \text{mol}$$

$$\text{校准点 } 8.0\mu\text{mol/mol: } u(c_s) = \frac{8 \times 2\%}{2} = 0.08\mu\text{mol} / \text{mol}$$

对于测量范围 (0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器:

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

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

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

C.4 合成标准不确定度

C.4.1 灵敏系数计算

对于测量范围 (0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器:

校准点 20 $\mu\text{mol/mol}$: $c_1 = 5 \times 10^4 \text{ mol/mol}$ $c_2 = -5.48 \times 10^4 \text{ mol/mol}$

校准点 50 $\mu\text{mol/mol}$: $c_1 = 2 \times 10^4 \text{ mol/mol}$ $c_2 = -2.14 \times 10^4 \text{ mol/mol}$

校准点 80 $\mu\text{mol/mol}$: $c_1 = 1.25 \times 10^4 \text{ mol/mol}$ $c_2 = -1.27 \times 10^4 \text{ mol/mol}$

C.4.2 合成标准不确定度计算

对于测量范围 (0~10) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器:

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

校准点 2.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta c) = 0.0526 \mu\text{mol/mol}$

校准点 5.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta c) = 0.0797 \mu\text{mol/mol}$

校准点 8.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta c) = 0.0879 \mu\text{mol/mol}$

对于测量范围 (0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器:

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

校准点 20 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta c_r) = 2.40\%$

校准点 50 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta c_r) = 1.45\%$

校准点 80 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta c_r) = 1.18\%$

C.5 扩展不确定度

对于测量范围 (0~10) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器:

取包含因子 $k=2$, 则各校准点扩展不确定度为:

校准点 2.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U = 0.0526 \times 2 = 0.11 \mu\text{mol/mol} (k=2)$

校准点 5.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U = 0.0797 \times 2 = 0.16 \mu\text{mol/mol} (k=2)$

校准点 8.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U = 0.0897 \times 2 = 0.18 \mu\text{mol/mol} (k=2)$

对于测量范围 (0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器:

校准点 20 $\mu\text{mol/mol}$: $U = 2.40\% \times 2 = 4.8\% (k=2)$

校准点 50 μ mol/mol: $U = 1.45\% \times 2 = 2.9\%(k = 2)$

校准点 80 μ mol/mol: $U = 1.18\% \times 2 = 2.4\%(k = 2)$
