



中华人民共和国工业和信息化部
建材计量技术规范

JJF(建材)XXXX-XXXX

室内有害气体监测用微型阵列金属氧化
物气体传感器校准规范

Calibration Specification for Microarray Metal Oxide Gas Sensors for
Indoor Harmful Gas Monitoring

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体
传感器校准规范

JJF (建材) XXX-XXXX

Calibration Specification for Microarray Metal
Oxide Gas Sensors for Indoor Harmful Gas Monitoring

归口单位：中国建筑材料联合会

主要起草单位：中国科学院空天信息创新研究院

参加起草单位：北京市科学技术研究院

中国科学院自动化研究所

山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司

西安交通大学

本规范委托全国建材计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：孙建海（中国科学院空天信息创新研究院）

李永振（北京市科学技术研究院）

王军波（中国科学院空天信息创新研究院）

参加起草人：郭瑞华（北京市科学技术研究院）

马喜波（中国科学院自动化研究所）

王海容（西安交通大学）

孔繁岩（山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司）

朱小锋（北京市科学技术研究院）

目 录

引言	(IV)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(2)
5 校准条件	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
7 校准结果表达	(4)
8 复校时间间隔	(5)
附录 A 气体标准物质摩尔分数与浓度换算	(6)
附录 B 室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器校准记录	(7)
附录 C 校准证书内页格式	(9)
附录 D 室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器示值误差不确定度评定实例	(11)

引 言

本规范是以 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》、GB/T 15652-1995《金属氧化物半导体气敏元件总规范》、GB/T 15653-1995《金属氧化物半导体气敏元件测试方法》和 T/CECA 35—2019《金属氧化物半导体气体传感器》为基础和依据编写的。

本规范为首次发布。

室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器校准规范

1 范围

本规范适用于室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器的校准。

2 引用文件

本规范引用下列文件：

GB/T 15653-1995 金属氧化物半导体气敏元件测试方法

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）适用于本规范。

3 概述

微型阵列金属氧化物气体传感器可用于室内环境空气质量检测，如 CO 、 CH_4 、甲醛、VOCs 等有害气体浓度的快速检测。微型阵列气体传感器的电极间可涂敷一层选择性吸附某种气体的气敏薄膜，当该气敏薄膜与待测气体相互作用时，气敏薄膜的导电率将发生变化，待测气体浓度不同，导电率变化程度亦不一样。因此，通过气敏材料及导电率变化的大小，可确定待测气体的成分及浓度。由于阵列化的结构，使这种传感器具备多个敏感单元，在不同敏感单元上，修饰固定不同的高特异性敏感材料，即可实现对多种气体组分的高特异性响应。将微型阵列气体传感器通入某一浓度的标准样品，对该传感器进行多次重复实验来校准该传感器的相对示值偏差、定量重复性、响应时间和灵敏度。

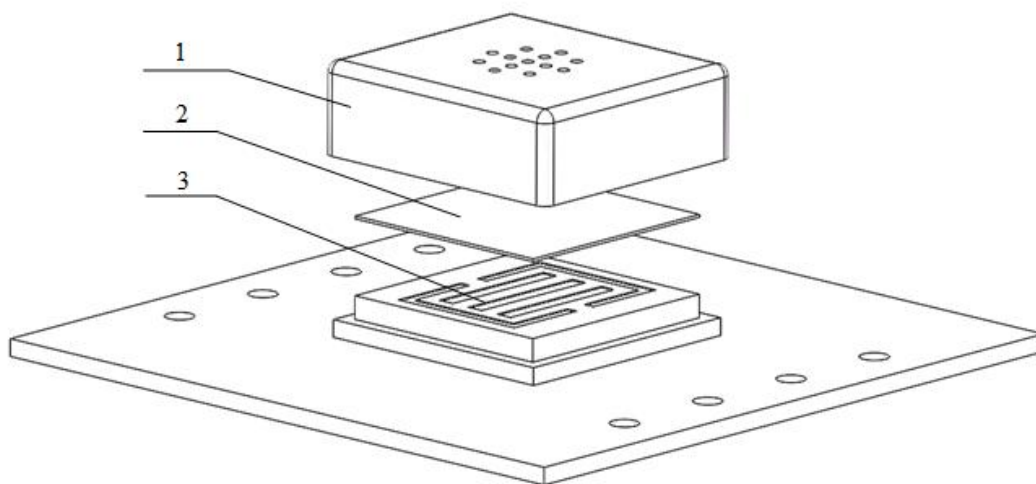


图1 微型阵列金属氧化物气体传感器示意图

4 计量特性

4.1 气体浓度检测结果相对示值偏差 $\pm 15\%$ 。

4.2 气体浓度检测结果重复性 $\leq 1\%$ 。

4.3 响应时间 $\leq 30\text{s}$ 。

4.4 灵敏度 ≤ 0.8 （以一氧化碳为例）。

注：以上指标不适用于合格性判定，仅供参考

5 校准条件

5.1 环境条件

a) 环境温度：恒定温度 $23 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；

b) 相对湿度： $50 \pm 2\%$ ；

c) 大气压力：实验室气压；

d) 应用良好的接地及防静电措施；

e) 室内不得有易燃、易爆和强腐蚀性气体，应有良好的接地及防静电措施以及无影响校准工作的气流、杂光、机械振动和电磁等干扰。

5.2 校准用计量器具

校准所用计量器具应经过计量技术机构检定合格（或经校准），满足校准使用要求，并在有效期内。校准使用的标准物质应为国家计量行政部门批准颁布的有证标准物质，宜用氮中一氧化碳、甲烷混合气体标准物质，编号为 GBW(E)062316，氮中异丁烯气体标准物质 GBW(E)062053，氮中甲醛气体标准物质 GBW(E)083617，具体参数见表 1。

表 1 标准物质参数

使用标准物质名称	浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	不确定度参数
氮中一氧化碳	5~20000	$U=4\%$, $k=2$
氮中甲烷	5~20000	$U=4\%$, $k=2$
氮中异丁烯	10~10000	$U=1.5\%/1\%$, $k=2$
氮中甲醛	1~5	$U=3\%$, $k=2$

6 校准项目和校准方法

6.1 准备工作

将待校准仪器放置于 5.1 所述环境条件下, 检查仪器功能是否正常。连接气体样品到待校仪器的进气口, 并检查气路是否有泄漏。

6.2 校准步骤

(1) 仪器开机后, 等待 5 min 进行开机自检、预热;

(2) 待仪器稳定后, 记录传感器暴露于空气中的电阻值 R_{air} ;

(3) 分别将氮中一氧化碳(浓度 1000 $\mu\text{mol/mol}$)、氮中甲烷(浓度 1000 $\mu\text{mol/mol}$)、氮中异丁烯(浓度 1000 $\mu\text{mol/mol}$)和氮中甲醛(浓度 5 $\mu\text{mol/mol}$)四种标准物质通过仪器进气口通入传感器中, 分别记录标准气体通入后仪器的稳定显示值;

(4) 每次试验结束后, 利用氮气对传感器进行清洁。

注: 微型阵列传感器校准过程中, 具体选用哪一类校准气体标准物质需根据用户需求而定

6.2.1 相对示值偏差

通入一定浓度的标准气体(如浓度为 1000 $\mu\text{mol/mol}$ 的氮中一氧化碳), 记录标准气体通入仪器后的稳定显示值, 重复测量 3 次, 按公式 (1) 计算相对示值偏差 Δc , 取 3 次计算结果的最大值作为仪器的相对示值偏差。

$$\Delta c = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \quad (1)$$

式中:

C_s ——标准样品的浓度值, $\mu\text{mol/mol}$;

\bar{C} ——样品浓度 3 次仪器显示值的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 。

6.2.2 气体浓度检测结果重复性

通入一定浓度的标准气体(如 1000 $\mu\text{mol/mol}$ 的氮中一氧化碳), 记录仪器显示值 C_i , 重复上述测量 7 次, 定量重复性以相对标准偏差来表示, 按公式 (2) 来计算微型阵列金属氧化物气体传感器的定量重复性 s_r 。

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

式中:

n ——测量次数;

C_i ——微型阵列金属氧化物气体传感器第 i 次测量浓度的显示值, $\mu\text{mol/mol}$;

\bar{C} ——微型阵列金属氧化物气体传感器测量浓度显示值的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 。

6.2.3 响应时间

将传感器暴露于空气中, 记录其电阻值 R_{air} 。然后, 通入一定浓度的标准气体, 记录传感器电阻值由 R_{air} 变化到稳定值 90%所需的时间 t , 重复进行 3 次获得的平均值即为传感器的响应时间。

6.2.4 灵敏度

在 5.1 所述环境条件下, 记录传感器的稳态输出值 R_{air} , 然后通入规定浓度为 C_1 的标准气体 (如 $10\mu\text{mol/mol}$ 的氮中一氧化碳), 待数值稳定后, 记录仪器显示值 R_1 。利用公式(3)计算传感器的灵敏度。重复上述实验 3 次, 获得平均值 \bar{S} 。参考 GB/T 15653-1995 中 5.4 节。

$$\bar{S} = \frac{\sum_{i=1}^m \frac{R_{\text{air}}}{R_1}}{m} \quad (3)$$

式中:

m ——实验次数;

\bar{S} ——传感器灵敏度。

7 校准结果表达

经校准的室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器, 出具校准证书。校准证书应包括 JJF 1071-2010 中所要求的内容, 证书内页推荐格式见附录 C。校准证书应至少包括以下信息:

- 标题: “校准证书”或“校准报告”;
- 实验室名称和地址;
- 进行校准的地点 (如果不在实验室内进行校准);
- 证书或报告的唯一性标识 (如编号), 每页及总页数的标识;
- 送校单位的名称和地址;
- 被校对象的描述和明确标识;
- 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;
- 校准所依据的技术规范的标识, 包括名称和代号;
- 校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;

- j) 校准环境的描述;
- k) 校准结果及测量不确定度的说明;
- l) 对校准规范的偏离的说明;
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识;
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- o) 未经实验室书面批准, 不得部分复制校准证书或校准报告的声明。

8 复校时间间隔

建议复校时间间隔不超过一年。

复校时间间隔的长短受仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所影响, 送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

气体标准物质摩尔分数与浓度换算

根据理想气体状态方程, 可将气体标准物质摩尔分数按公式 (A,1) 进行转换。

$$C_{\text{mg/mL}} = \frac{1000pM}{RT} x_{\text{mol/mol}} \quad (\text{A,1})$$

式中:

$C_{\text{mg/mL}}$ ——气体标准物质换算后的浓度, mg/mL;

p ——室温下的大气压, Pa;

M ——标准物质中目标物质的相对分子质量, g/mol;

R ——气体常数, $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

T ——室温, K;

$x_{\text{mol/mol}}$ ——气体标准物质的摩尔分数, mol/mol。

附录 B

室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器校准记录（供参考）

共__页 第__页

送校单位_____

联系人_____ 联系电话_____ 制造厂商_____

仪器型号_____ 仪器编号_____ 证书编号_____

校准环境温度_____ 大气压_____ 检测环境湿度_____

校准员_____ 核验员_____ 校准日期____年____月____日

1. 校准用计量器具

标准气体：_____

2. 相对示值偏差

浓度	C_1	C_2	C_3	\bar{C}	Δc

室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器的相对示值偏差为：_____

3. 检测结果重复性

1	2	3	4	5	6	7	S_r

室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器的检测结果重复性为：_____

4. 响应时间

R_{air}	t_1	t_2	t_3	\bar{t}

室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器的响应时间为：_____

5. 灵敏度

R_1	R_2	R_3	\bar{S}

室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器的灵敏度为：_____

附录 C

校准证书内页格式

校准证书

证书编号 ××××××—××××

校准机构授权说明				
校准环境条件及地点：				
温度	℃	地点		
相对湿度	%	日期	_____年____月____日	
校准所依据的技术文件（代号、名称）：				
校准所使用的主要计量器具：				
名称	浓度	不确定度/ 准确度等级	校准证书编号	证书有效期至

注：

1. ×××××仅对加盖“×××××校准专用章”的完整证书负责。
2. 本证书的校准结果仅对所校准的对象有效。
3. 未经实验室书面批准，不得部分复印证书。

校 准 结 果	
证书编号××××××—××××	
仪器外观	
相对示值偏差	
定量重复性	
响应时间	
灵敏度	
示值误差校准结果的 相对扩展不确定 度	
敬告： 1. 被校准仪器在修理后，应立即进行校准。 2. 在使用过程中，如对被校准仪器的技术指标产生怀疑，请重新校准。	
校准结果不确定度的评估和表述均符合 JJF 1059.1-2012 的要求。	

校准员：

核检员：

附录 D

室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器

示值误差不确定度评定实例

D.1 测量方法

(1) 检测仪示值误差是用室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器直接测量而得,对检测仪示值误差的测量结果不确定度进行评定。

(2) 使用的校准用标准物质是氮中一氧化碳和甲烷混合气体标准物质

【GBW(E)062316 ($U=4\%$, $k=2$)】,氮中异丁烯标准物质【GBW(E)062053 ($U=1.5\%$ 、 $U=1\%$, $k=2$)】,氮中甲醛气体标准物质【GBW(E)083617 ($U=3\%$, $k=2$)】。

D.2 相对示值偏差

相对示值偏差按公式 (D,1)

$$\Delta_C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (\text{D},1)$$

式中:

Δ_C ——传感器的浓度相对示值偏差;

C_s ——标准样品的浓度值, $\mu\text{mol/mol}$;

\bar{C} ——样品浓度显示值的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 。

D.3 标准不确定度评定

D.3.1 由被校仪器测量重复性引入的不确定度 $u_{(C1)}$

以一台室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器进行实验,用浓度为 $1000\mu\text{mol/mol}$ 氮中甲烷、氧气、一氧化碳、二氧化碳混合气体以及氮中异丁烯标准气体,浓度为 $5\mu\text{mol/mol}$ 的氮中甲醛气体标准物质,在相同条件下进行连续测量,得到浓度的测量结果,如表 D.1 所示。

表 D.1 室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器 7 次测量结果(单位: $\mu\text{mol/mol}$)

气体	1	2	3	4	5	6	7	平均值
一氧 化碳	1001.613	1001.068	1001.253	1000.921	1001.352	1001.204	1000.964	1001.1964

甲烷	1000.461	1000.375	1000.392	1000.295	1000.528	1000.406	1000.517	1000.4249
异丁 烯	1001.335	1000.912	1001.516	1001.073	1001.641	1002.031	1000.739	1001.321
甲醛	5.143	5.107	4.903	5.156	4.892	4.915	5.128	5.035

通过公式 (D,2) 可确定被校传感器测量重复性引入的不确定度 $u_{(c1)}$ 。

$$u_{(c1)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{(n-1)}} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (D,2)$$

式中:

n ——测量次数;

$u_{(c1)}$ ——待测样品浓度的标准不确定度, $\mu\text{mol/mol}$;

C_i ——传感器第 i 次检测的浓度显示值, $\mu\text{mol/mol}$;

\bar{C} ——样品浓度显示值的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 。

甲烷、一氧化碳、异丁烯和甲醛的不确定度分别为 $0.031\mu\text{mol/mol}$ 、 $0.091\mu\text{mol/mol}$ 、 $0.1699\mu\text{mol/mol}$ 和 $0.0469\mu\text{mol/mol}$ 。

D.3.2 由标准样品引入的不确定度 $u_{(c2)}$

此项为 B 类不确定度分量, 选用的标准样品为有证国家标准样品, 证书给出的氮中一氧化碳、甲烷的测量不确定度为 $U=4\%$, $k=2$, 氮中异丁烯标准气体的测量不确定度为 $U=1.5\%$, $k=2$, 氮中甲醛标准气体的测量不确定度为 $U=3\%$, $k=2$, 不确定度 $u_{(c2)}$ 按照公式 (D,3) 计算:

$$u_{(c2)} = \frac{UC}{k} \quad (D,3)$$

对于甲烷、一氧化碳,

$$u_{(c2)} = \frac{UC}{k} = \frac{0.04 \times 1000}{2} = 20 \mu\text{mol/mol}$$

对于异丁烯,

$$u_{(c2)} = \frac{UC}{k} = \frac{0.015 \times 1000}{2} = 7.5 \mu\text{mol/mol}$$

对于甲醛,

$$u_{(C2)} = \frac{UC}{k} = \frac{0.03 \times 5}{2} = 0.075 \mu\text{mol/mol}$$

D.3.3 温度引入的不确定度

将传感器所处环境温度由 23℃ 升高为 28℃, 记录样品通入传感器后的显示值, 计算因温度变化引起的浓度示值变化间的系数 c_3 。

$$u_{(C3)} = \frac{c_3 \Delta T}{\sqrt{3}} \quad (\text{D},4)$$

根据实验结果获得甲烷、一氧化碳、异丁烯和甲醛对应的参数 c_3 的数值分别为 0.32、0.37、0.35 和 0.26。甲烷、一氧化碳、异丁烯和甲醛的不确定度分别为 $0.3695 \mu\text{mol/mol}$ 、 $0.4272 \mu\text{mol/mol}$ 、 $0.4041 \mu\text{mol/mol}$ 和 $0.3002 \mu\text{mol/mol}$ 。

D.3.4 合成不确定度

合成标准不确定度 $u_{(C)}$ 按照公式 (D,5) 计算:

$$u_{(C)} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \mu\text{mol/mol} \quad (\text{D},5)$$

甲烷、一氧化碳、异丁烯和甲醛的合成不确定度分别为 $20 \mu\text{mol/mol}$ 、 $20 \mu\text{mol/mol}$ 、 $7.5128 \mu\text{mol/mol}$ 和 $0.3079 \mu\text{mol/mol}$ 。

D.3.5 相对扩展不确定度

取 $k=2$, 示值误差校准结果的相对扩展不确定度 U 按照公式 (D,6) 计算:

$$U_r = \frac{k \times u_{(C)}}{\bar{C}} \times 100\% \quad (\text{D},6)$$

结论: 室内有害气体监测用微型阵列金属氧化物气体传感器检测甲烷、一氧化碳、异丁烯和甲醛的示值误差校准结果的相对扩展不确定度分别为 $4.0\% (k=2)$ 、 $4.0\% (k=2)$ 、 $1.5\% (k=2)$ 和 $12\% (k=2)$ 。