



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）××××—202×

一氧化氮、二氧化氮气体检测仪
校准规范

Calibration Specification of Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide Gas
Detectors
(报批稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部发布

一氧化氮、二氧化氮气体 检测仪校准规范

Calibration Specification of Nitric
Oxide and Nitrogen Dioxide Gas Detector

JJF（石化）××××—202×

归口单位：中国石油和化学工业联合会

主要起草单位：山东省计量科学研究院

山东多瑞电子科技有限公司

青岛崂应海纳光电环保集团有限公司

碳排放检测服务（山东）有限公司

参加起草单位：中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司

济南大学

中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司

中国石油天然气股份有限公司天然气销售陕西

分公司

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：

高 捷（山东省计量科学研究院）
宋 振（山东多瑞电子科技有限公司）
孙倩芸（山东省计量科学研究院）
李吉宁（青岛崂应海纳光电环保集团有限公司）
周歆棋（碳排放检测服务（山东）有限公司）

参加起草人：

刘 盾（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司）
马 嫣（山东省计量科学研究院）
史 洁（济南大学）
高 辉（中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司）
李雯婷（中国石油天然气股份有限公司天然气销售陕西分公司）

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.....	3
5.1 环境条件.....	3
5.2 测量标准及其他设备.....	3
6 校准项目和校准方法.....	4
6.1 校准项目.....	4
6.2 校准方法.....	4
7 校准结果.....	7
7.1 校准记录.....	7
7.2 校准证书.....	7
7.3 不确定度.....	7
8 复校时间间隔.....	7
附录 A 一氧化氮、二氧化氮气体检测仪校准记录格式.....	8
附录 B 一氧化氮、二氧化氮气体检测仪校准证书内页格式.....	10
附录 C 一氧化氮、二氧化氮气体检测仪校准结果测量不确定度评定示例.....	11

引 言

本规范依据 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》等基础性系列规范进行编制。

本规范主要参考 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》和 GBZ2.1—2019《工作场所有害因素职业接触限值第一部分：化学有害因素》制定。

本规范为首次发布。

一氧化氮、二氧化氮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 $3000\mu\text{mol/mol}$ 的电化学和光学原理的一氧化氮、二氧化氮气体检测仪（以下简称检测仪）的校准，其他测量范围的此类型仪器参考本规范进行校准。

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，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

检测仪主要用于检测作业场所环境中一氧化氮、二氧化氮气体浓度。检测仪传感器有电化学、光学等原理的传感器。检测仪主要由气路单元、检测单元、信号处理单元、报警单元和显示单元组成。检测仪由传感器收集一氧化氮或二氧化氮气体的物理或化学非电信号，信号处理模块进一步转换成电信号，完成相应气体数据采集并以浓度（摩尔分数）显示出来。

检测仪主要分为一氧化氮气体检测报警器、二氧化氮气体检测报警器和一氧化氮、二氧化氮气体分析仪，报警器类型有固定式和便携式，采样方式有扩散式和吸入式，分析仪采样方式有输送式和吸入式。

报警器结构示意图如图1和图2所示。

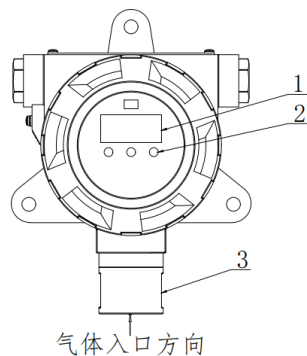
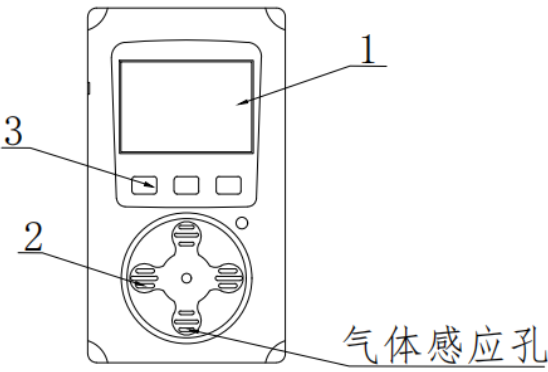


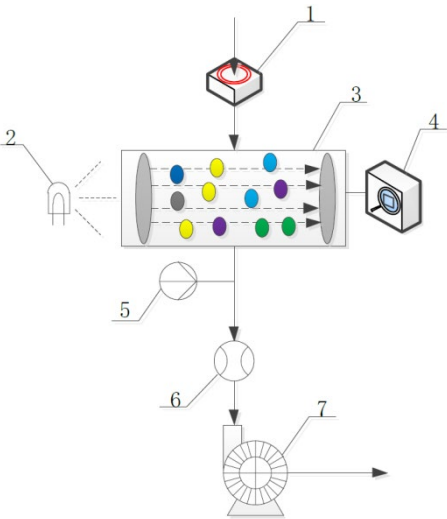
图1 固定式报警器结构示意图

1—显示器；2—指示灯；3—传感器



1—显示器；2—传感器；3—按键

分析仪主要由检测单元、信号处理单元、流量计等组成。其结构示意图如图 3 所示。



1、2、3—检测单元；4—信号处理单元；5—温度、压力传感器；6—流量计；7—抽气泵

4 计量特性

具体计量特性见表 1。

表 1 检测仪计量特性一览表

序号	项目	技术要求	
		分析仪	报警器
1	示值误差	不超过±5%	不超过±2μmol/mol 或 ±10%(满足其一即可)
2	重复性	不大于 1.5%	不大于 3%

3	响应时间		不大于 90s	不大于 60s
4	漂移	零点漂移	不大于±2%FS	
		量程漂移	不大于±3%FS	
注：以上指标不是用于合格性判别，仅作参考。				

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度条件

环境温度：（0~40）℃。

5.1.2 湿度条件

相对湿度：不大于 85%。

5.1.3 其他条件

无影响检测仪正常工作的电磁场干扰设备及干扰气体，校准现场应采取安全措施并保持通风良好。

5.2 测量标准及其他设备

测量标准及其他设备见表 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：校准报警器时，使用的氮中一氧化氮气体标准物质、氮中二氧化氮气体标准物质相对扩展不确定度不大于 3 % ($k=2$)；校准分析仪时，使用的氮中一氧化氮气体标准物质、氮中二氧化氮气体标准物质相对扩展不确定度不大于 2 % ($k=2$)；当采用气体稀释装置时，稀释后的气体标准物质不确定度应满足上述要求；
2	重复性	2) 流量计：由校准用流量计和旁通流量计组成，流量范围（0~1000）mL/min 准确度级别不低于 4 级； 3) 零点气体：高纯氮（99.999%）； 4) 气体管路：应使用不易与氮氧化物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。

3	响应时间	1) 气体标准物质：校准报警器时，使用的氮中一氧化氮气体标准物质、氮中二氧化氮气体标准物质相对扩展不确定度不大于 3 % ($k=2$)；校准分析仪时，使用的氮中一氧化氮气体标准物质、氮中二氧化氮气体标准物质相对扩展不确定度不大于 2 % ($k=2$)；当采用气体稀释装置时，稀释后的气体标准物质不确定度应满足上述要求；
4	漂移	2) 秒表：秒表最大允许误差不超过 ± 0.10 s/h； 3) 流量计：由校准用流量计和旁通流量计组成，流量范围（0~1000）mL/min 准确度级别不低于 4 级。如图 4 所示； 4) 零点气体：清洁空气或高纯氮（99.999%）； 5) 气体管路：应使用不易与氮氧化物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。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

仪器的校准项目见表 2。

6.2 校准方法

6.2.1 校准前检查

6.2.1.1 外观检查

目测检测仪的外观，检测仪不应有影响其正常工作的外观损伤，检测仪表面应光洁平整，漆色涂层均匀，无剥落锈蚀现象，各部件接合处应平整。检测仪连接可靠，各机械调节部件应能正常工作，各紧固件应无松动。

6.2.1.2 通电检查

检测仪各按键应能正常操作和控制，检测仪显示应清晰、完整。检测仪应具有调校功能且能正常调节。

6.2.1.3 报警功能

具有报警功能的检测仪，在其测量范围内应具有报警设定值，当检测仪示值达到报警设定值时，应有声、光或振动报警。

6.2.2 检测仪的调整

检测仪开机预热稳定后，按照图 4 连接各校准用设备。使用与气体标准物质钢瓶配套的减压阀和不影响气体浓度的管路，如聚四氟乙烯或不锈钢管材。扩散式报警器应有合适的校准罩。

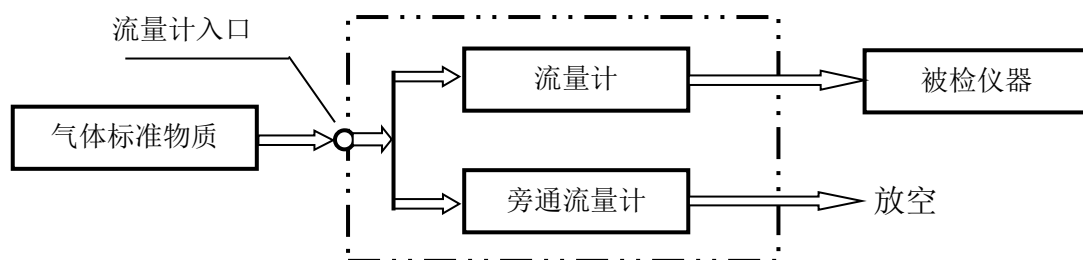


图4 标准气源通入被检检测仪的流量旁路系统

校准吸入式检测仪时，必须保证旁通流量计有气体排出。校准扩散式或正压输送式检测仪时，应按照使用说明书的要求调节流量；若说明书中没有明确要求，则流量一般控制在 (500 ± 50) mL/min。

对检测仪进行调整时，按照使用说明书的要求调整零点和示值。在此后的校准过程中不得再次调整。

6.2.3 报警动作值

按 6.2.2 设置，通入大于检测仪报警设定值的气体标准物质，当测量值超过报警设定值时，观察检测仪报警功能是否正常，并记录检测仪报警时的示值。重复测量 3 次，取 3 次报警浓度值的算术平均值作为检测仪的报警动作值。

6.2.4 示值误差

检测仪在正常工作条件下，按 6.2.2 设置，通电预热稳定后，按图 4 连接气路。分别通入零点气体和约为满量程 80% 的气体标准物质调整仪器的零点和示值。然后依次通入约为满量程 20%、50% 和 80% 的气体标准物质。记录检测仪稳定时数值，每种浓度重复测量 3 次，取其平均值作为仪器示值。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 。

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

(1)

$$\delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\%$$

(2)

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

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

6.2.5 重复性

按 6.2.2 设置, 通入浓度约为满量程 50% 的气体标准物质, 记录稳定时检测仪读数 C_i , 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) 计算检测仪的重复性 S_r 。

$$s_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_i ——仪器第 i 次测量的示值, $\mu\text{mol/mol}$;

\bar{C} ——仪器示值的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$

n ——测量次数

6.2.6 响应时间

检测仪经预热稳定后, 按 6.2.2 设置, 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% 的气体标准物质, 读取稳定数值后, 撤去气体标准物质, 使检测仪显示为零, 再通入上述浓度的气体标准物质, 同时启动秒表, 记录从通入标气瞬时起到检测仪显示稳定值的 90% 时的时间。重复上述步骤 3 次, 取 3 次秒表读数的算术平均值作为检测仪的响应时间。

6.2.7 漂移

检测仪的漂移包括零点漂移和量程漂移。

检测仪经预热稳定后, 按 6.2.2 设置, 通入零点气体使仪器示值回零, 读取稳定示值记为 C_{z0} , 再通入浓度约为测量上限 80% 的气体标准物质, 读取稳定示值记为 C_{s0} 。对便携式检测仪连续运行 1h, 每间隔 10 min 通入零点气体读取检测仪稳定示值 C_{zi} , 再通入上述气体标准物质读取检测仪稳定示值 C_{si} ; 固定式检测仪连续运行 6h, 每间隔 1 h 重复上述步骤 1 次。按(4)式计算零点漂移, 取绝对值最大的 ΔZ_i , 为检测仪的零点漂移。

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

按(5)式计算量程漂移, 取绝对值最大的 ΔS_i 作为检测仪的量程漂移。

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

式(4)与式(5)中: R——测量上限, $\mu\text{mol/mol}$ 。

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 A。

7.2 校准证书

经校准的检测仪应出具校准证书, 校准结果应在校准证书上反映。校准证书包括的信息应符合 JJF 1071 中的要求, 推荐的校准证书内页格式见附录 B。

7.3 不确定度

校准证书应给出各校准项目的扩展不确定度, 评定示例见附录 C。

8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由检测仪的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的, 因此, 送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。复校时间间隔建议不超过 12 月。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后对仪器重新校准。

附录 A

一氧化氮、二氧化氮气体检测仪校准记录格式

共 页 第 页

送校单位				证书编号		
检测仪名称		检测仪型号		出厂编号		
制造厂商			测量范围			
校准依据	JJF（石化）XX—XXXX 一氧化氮、二氧化氮气体检测仪校准规范					
校准地点		环境温度		相对湿度		
校准用气体标准物质及主要设备						
名称	编号	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	证书编号	有效期至	溯源单位

1. 仪器测量范围：_____

2. 示值误差

标准气体浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	仪器测量值 ($\mu\text{mol/mol}$)			平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值误差 (%/)	扩展不 确定度
	1	2	3				

3. 重复性

标准浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	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		

4. 响应时间

响应时间 (s)			
1	2	3	平均值

5. 报警功能和报警动作值

报警功能	实测报警值			报警值
<input type="checkbox"/> 正常 <input type="checkbox"/> 异常				

6. 漂移

时间	0h /0min	1h /10min	2h /20min	3h /30min	4h /40min	5h /50min	6h /60min	零点漂移	量程漂移
零点									/
示值								/	

附录 B

一氧化氮、二氧化氮气体检测仪校准证书内页格式

证书编号 XXXXXX-XXXX				
校准机构授权说明				
校准的技术依据 JJF (石化) XX—XXXX 一氧化氮、二氧化氮气体检测仪校准规范				
校准环境及地点				
地点				
环境温度		环境湿度		
校准使用的计量（基）标准装置				
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	计量（基）标准证书编号	有效期至
校准项目		校准结果		
示值误差	标准气体浓度 $\mu\text{mol/mol}$	检测仪测量值 $\mu\text{mol/mol}$	示值误差	示值误差的扩展不确定度
重复性(%)				
响应时间 (s)				
报警功能和报警动作值		功能		
		动作值($\mu\text{mol/mol}$)		
漂移	零点漂移 (%FS)			
	量程漂移 (%FS)			
备注				

附录 C

一氧化氮、二氧化氮气体检测检测仪示值误差测量不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

C.1.2 测量标准：一氧化氮、二氧化氮气体标准物质，相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}=3\%$ ， $k=2$ 。

C.1.3 被校仪器：一氧化氮、二氧化氮气体检测仪，一氧化氮、二氧化氮气体测量范围：（0~3000） $\mu\text{mol/mol}$ ，分辨力 $1\mu\text{mol/mol}$ 。

C.1.4 测量方法：按照检测仪使用说明书中的要求，分别通入零点气体和浓度约为满量程 50% 的气体标准物质，调整仪器的零点和示值。依次通入浓度约为满量程 20%、50%、80% 的气体标准物质，记录稳定后的示值，然后通入零点气体待示值回零后，再通入上述气体标准物质。每点重复测量 3 次，3 次示值的算术平均值与气体标准物质浓度值的差值为该检测仪的示值误差。

C.2 测量模型

检测仪示值误差 $\Delta C'$ 和相对示值误差 ΔC 的测量模型：

$$\Delta C' = \bar{C} - C_s \quad (\text{C.1})$$

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (\text{C.2})$$

式中：

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

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

C.3 方差和传播系数

$$u_c^2(\Delta C) = \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}}\right)^2 u^2(\bar{C}) + \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial C_s}\right)^2 u^2(C_s)$$

测量模型 C.1 的灵敏系数: $\frac{\partial \Delta C}{\partial C} = 1$ $\frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$

则: $u_c^2(\Delta C) = u^2(C) + (-1)^2 u^2(C_s)$

测量模型 C.2 的灵敏系数: $\frac{\partial \Delta C}{\partial C} = C_s^{-1}$ $\frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -\frac{\bar{C}}{C_s^2}$

则: $u_c^2(\Delta C) = (C_s^{-1})^2 u^2(C) + (-\frac{\bar{C}}{C_s^2})^2 u^2(C_s)$

C.4 测量不确定度来源

C.4.1 气体标准物质的定值引入的不确定度。

C.4.2 环境条件、人员操作、流量控制、取样系统吸附和被校检测仪等各种随机因素,体现在测量重复性引入的不确定度中。

C.5 标准不确定度评定

C.5.1 气体标准物质的定值引入的标准不确定度 $u(x_s)$

直接采用有证气体标准物质,其定值相对扩展不确定度最大不超过 3%,包含因子 $k=2$ 。则气体标准物质的定值引入的标准不确定度为:

$$u(x_s) = \frac{x_s \times 3\%}{2} \quad (\text{C.2})$$

各校准点气体标准物质相应的标准不确定度 $u(x_s)$ 计算结果见表 C.1。

表 C.1 各校准点气体标准物质的标准不确定度 $u(x_s)$

测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	$u(x_s)$ $\mu\text{mol/mol}$
(0~3000)	600	9
	1500	22.5
	2400	36

C.5.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{x})$

对于测量范围为(0~3000) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器依次通入浓度约为 600 $\mu\text{mol/mol}$ 、1500 $\mu\text{mol/mol}$ 、2400 $\mu\text{mol/mol}$ 的气体标准物质,重复测量 10 次。各校准点测量结果见表 C.2

表 C.2 各校准点测量结果

测量范围 μmol/mol	气体标准物质浓度值 μmol/mol	示值 μmol/mol									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(0~3000)	600	604	603	610	609	612	605	603	605	603	606
	1500	1521	1532	1525	1533	1543	1523	1543	1522	1526	1531
	2400	2426	2431	2435	2411	2424	2433	2416	2408	2432	2425

各校准点分别按式(C.3)计算实验标准偏差 s , 各校准点相应的标准不确定度可按式(C.4)计算

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad (\text{C.3})$$

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (\text{C.4})$$

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，故 $n=3$ 。

各校准点的标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{x})$ 的计算结果见表 3

表 C.3 各校准点的标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{x})$

测量范围 μmol/mol	气体标准物质浓度值 μmol/mol	平均值 μmol/mol	s μmol/mol	$u(\bar{x})$ μmol/mol
(0~3000)	600	606	3.23	1.86
	1500	1529.9	8.08	4.66
	2400	2424.1	9.48	5.47

C.5.3 分辨力引入的标准不确定度 $u(I)$

由于仪器分辨力为 0.1×10^{-6} ，按照均匀分布

$$u(I) = \frac{0.1/2}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mol/mol}$$

该不确定度分量小于校准点的标准不确定度 $0.04 \mu\text{mol/mol}$ ，因此由检测仪分辨力引入的不确定度 $u(I)$ 可忽略。

C.6 合成标准不确定度

C.6.1 标准不确定度汇总表

各标准不确定度分量汇总见表 C.4。

表 C.4 标准不确定度分量汇总表

测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	标准不确定度	气体标准物质浓度 值 $\mu\text{mol/mol}$	不确定度来源	标准不确定度值 $\mu\text{mol/mol}$
(0~3000)	$u(x_s)$	600	气体标准物质定值引入的标准不确定度	9
		1500		22.5
		2400		36
	$u(\bar{x})$	600	测量重复性引入的标准不确定度	1.86
		1500		4.66
		2400		5.47

C.6.2 合成标准不确定度

测量模型 C.1 其各输入量彼此独立不相关，则合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_s)} \quad (\text{C.6})$$

按式 (C.6) 计算，则合成标准不确定度 $u_c(\Delta x)$ 为

测量范围(0~3000) $\mu\text{mol/mol}$ ：

$$\text{校准点 } 600 \mu\text{mol/mol}: u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = 9.19 \mu\text{mol/mol}$$

$$\text{校准点 } 1500 \mu\text{mol/mol}: u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = 23.0 \mu\text{mol/mol}$$

$$\text{校准点 } 2400 \mu\text{mol/mol}: u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} = 36.4 \mu\text{mol/mol}$$

C.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则各点校准结果的扩展不确定度按式(C.7)计算：

$$U = k \cdot u_c(\Delta x) \quad (\text{C.7})$$

测量范围(0~3000) $\mu\text{mol/mol}$ ：

$$\text{校准点 } 600 \mu\text{mol/mol}: U = 18.4 \mu\text{mol/mol}, k=2$$

$$\text{校准点 } 1500 \mu\text{mol/mol}: U = 46.0 \mu\text{mol/mol}, k=2$$

校准点 2400 $\mu\text{mol/mol}$: $U = 72.8 \mu\text{mol/mol}$, $k=2$

在此范围内, 其相对扩展不确定度

校准点 600 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}}=3.1\%$, $k=2$

校准点 1500 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}}=3.1\%$, $k=2$

校准点 2400 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}}=3.0\%$, $k=2$