

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）XXX—202X

快速筛选量热仪校准规范

Calibration Specification for Rapid Screening Calorimeters
(报批稿)

202X-XX-XX发布

202X-XX-XX实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

快速筛选量热仪校准规范

Calibration Specification for Rapid
Screening Calorimeters

JJF（石化）XXX-202X

归口单位：中国石油和化学工业联合会

主要起草单位：浙江省应急管理科学研究院

参加起草单位：四川弘远药业有限公司

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：

金晓云（浙江省应急管理科学研究院）

盛丽丽（浙江省应急管理科学研究院）

苏焕焕（浙江省应急管理科学研究院）

冯 桂（浙江省应急管理科学研究院）

吴恢庆（浙江省应急管理科学研究院）

吕 韩（浙江省应急管理科学研究院）

王营杰（浙江省应急管理科学研究院）

参加起草人：

吴涛（四川弘远药业有限公司）

目 录

引言.....II

1 范围.....1

2 引用文件.....1

3 术语和定义.....1

4 概述.....1

5 计量特性.....3

6 校准条件.....3

6.1 环境条件.....3

6.2 测量标准及其他设备.....4

7 校准项目和校准方法.....4

7.1 校准项目.....4

7.2 校准方法.....4

8 校准结果.....5

8.1 校准记录.....5

8.2 校准证书.....5

8.3 不确定度.....5

9 复校时间间隔.....5

附录 A 快速筛选量热仪校准记录格式.....6

附录 B 快速筛选量热仪校准证书内页格式.....8

附录 C 样品球温度示值误差测量结果不确定度评定示例.....9

附录 D 压力示值误差测量结果不确定度评定示例.....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》等基础性系列规范进行编制。

本规范为首次发布。

快速筛选量热仪校准规范

1 范围

本规范适用于对温度测量范围为室温~400℃和压力测量范围为0~20MPa，测量化学物质热稳定性的快速筛选量热仪校准。

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 术语和定义

以下术语和定义适用于本规范。

3.1 快速筛选量热仪 Rapid Screening Calorimeters

用来测试化学物质在加热过程中温度和压力数据的设备。

4 概述

快速筛选量热仪（以下简称量热仪）是通过等温和扫描两种量热模式，实时监测样品在受热或恒温条件下温度与压力变化的仪器，被广泛应用于评估化学品的热稳定性、反应危险性筛选及工艺优化等领域。

量热仪主要由炉腔、样品球、炉体及加热装置、测温热电偶、压力测量等组成，主要结构示意图见图1，俯视示意图见图2，剖面示意图见图3。

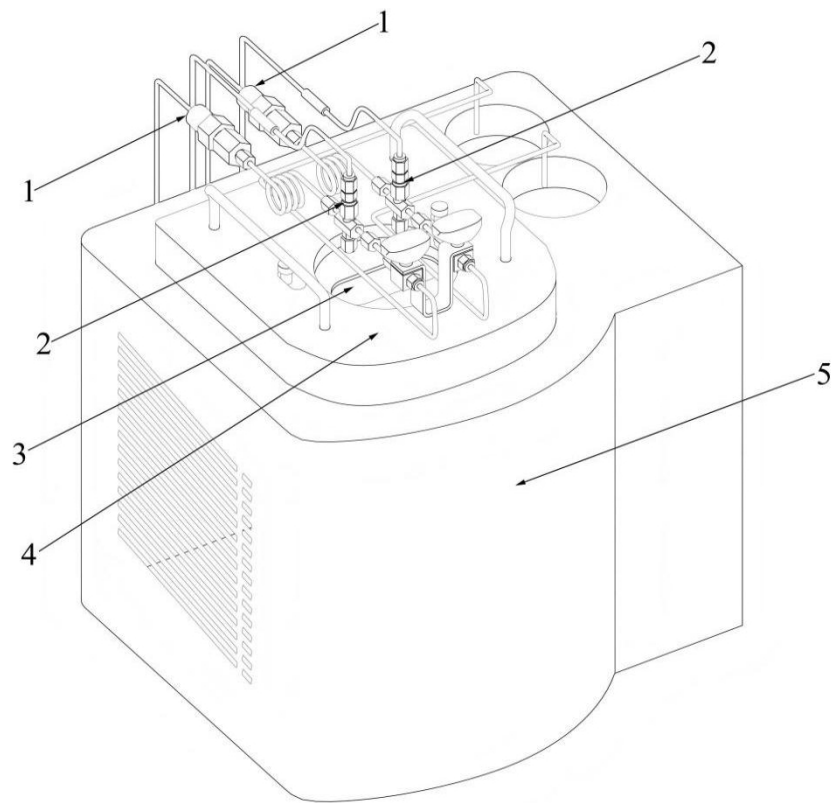


图 1 量热仪示意图

1—压力测量；2—测温热电偶；3—炉腔；4—保温层；5—炉体

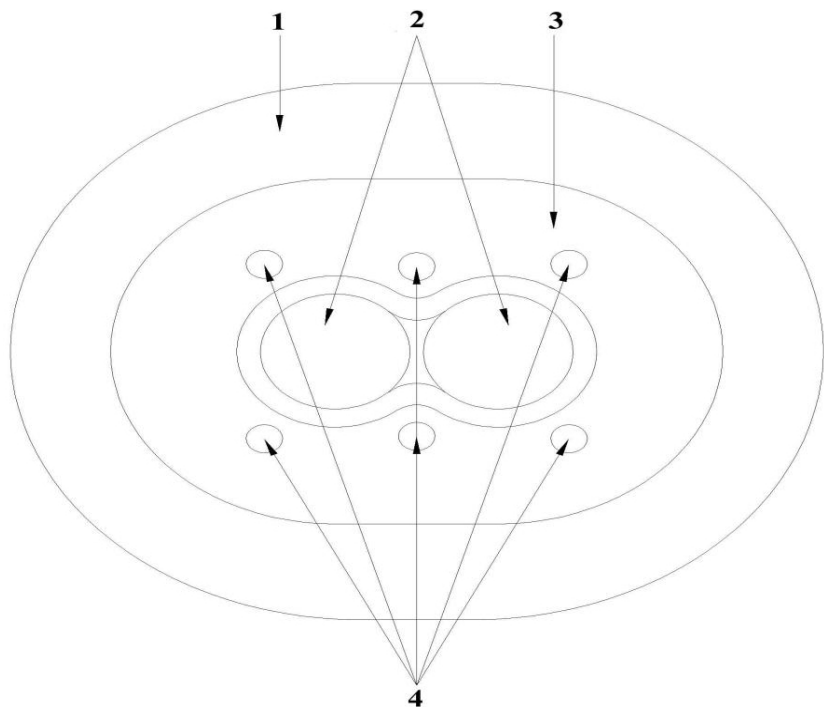


图 2 量热仪俯视示意图

1— 保温层；2—炉腔；3—炉体；4—加热棒

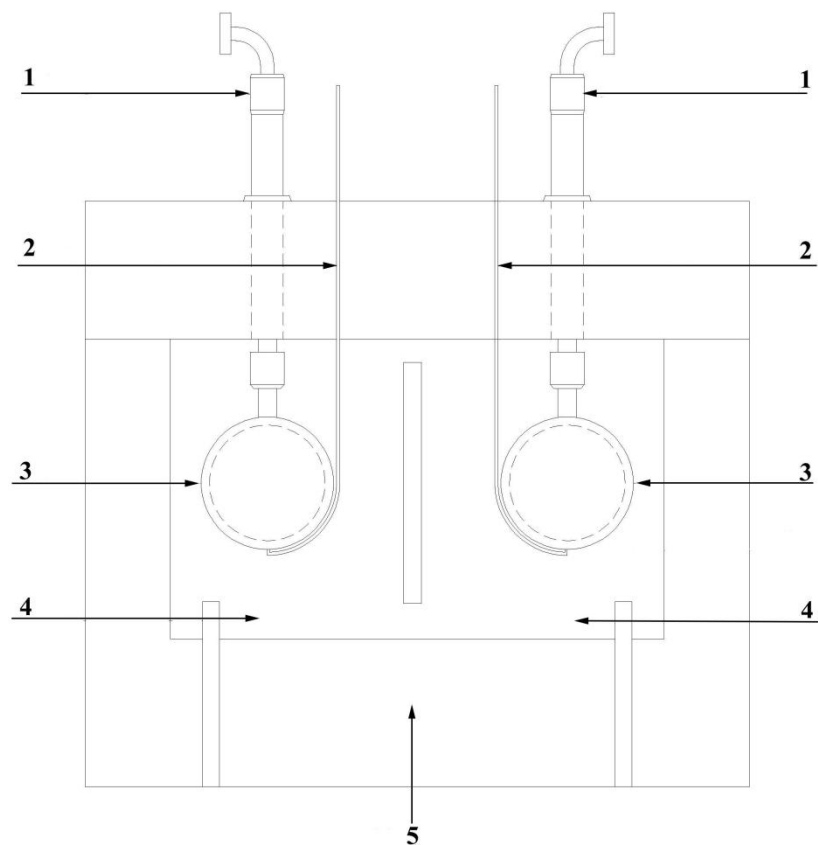


图 3 量热仪剖面示意图

1-压力测量；2-测温热电偶；3-样品球；4-炉腔；5-炉体及加热装置

5 计量特性

具体计量特性见表 1。

表 1 量热仪计量特性一览表

序号	项目	技术要求
1	样品球温度示值误差/℃	±2.0
2	压力示值误差/MPa	±1% FS
注：以上指标不适用于合格性判别，仅供参考。		

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 温度条件

环境温度：（5～35）℃。

6.1.2 湿度条件

相对湿度：不大于 85%。

6.1.3 其他条件

量热仪需放置在无空气对流的房间内，环境条件还应满足测量标准正常使用的要求。

6.2 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	样品球温度示值误差/℃	温湿度巡回检测仪：测量范围覆盖（室温～400）℃，分辨力不低于 0.01℃，最大允许误差不大于表 1 中温度示值误差要求的 1/3。
2	压力示值误差/ MPa	数字压力表：测量范围（0～20）MPa，准确度等级 0.25 级。 便携式压力源：测量范围（0～20）MPa。

7 校准项目和校准方法

7.1 校准项目

量热仪的校准项目见表 2。

7.2 校准方法

7.2.1 校准前检查

量热仪应具有设备名称、设备型号、制造商、出厂编号等标识。仪器的控制器件和连接部件应配套齐全、完好，连接可靠。仪器需放置在无空气对流的房间内。

7.2.2 样品球温度示值误差

推荐校准温度点为：50℃、200℃、400℃，也可按照客户实际工作中常用的温度点作为校准点，使用温湿度巡回检测仪，其标准温度传感器布放位置应紧贴腔内样品球旁的被校准温度传感器，将设备设定到校准温度点，开启运行。样品球温度达到稳定状态后同时分别开始记录量热仪样品球温度示值 T_1 和温湿度巡回检测仪温度示值 T_2 ，记录时间间隔为 2min，10min 内各记录 5 组数据，分别计算出 5 次结果的平均值 $\overline{T}_1$ 和 $\overline{T}_2$ ，样品球温度示值误差按照公式（1）计算，结果保留到 0.1℃。

$$\Delta T = \overline{T}_1 - \overline{T}_2 \quad (1)$$

式中:

ΔT ——样品球温度示值误差, °C;

T_1 ——样品球温度示值平均值, °C;

T_2 ——温湿度巡回检测仪的温度示值平均值, °C。

7.2.3 压力示值误差

将精密压力表与密封管路连接, 施加 5MPa、10MPa 和 15MPa 的标准压力, 分别读取量热仪压力显示值 P 和数字压力表压力显示值 P_0 , 按照公式(2)计算压力示值误差, 结果保留到 0.001MPa。

$$\Delta P = P - P_0 \quad (2)$$

式中:

ΔP ——压力示值误差, MPa;

P ——量热仪压力显示值, MPa;

P_0 ——数字压力表压力显示值, MPa。

8 校准结果

8.1 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。

8.2 校准证书

经校准的量热仪应出具校准证书, 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 1071-2010 中 5.12 的要求, 推荐的校准证书的内页格式见附录 B。

8.3 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、附录 D。

9 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由测定仪的使用情况、使用者、测定仪本身质量等诸多因素决定的。因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校的时间间隔, 复校时间间隔建议不超过 12 个月。

附录 A

快速筛选量热仪校准记录格式

共 页 第 页

基本信息									
委托单位				原始记录号				校准证书号	
仪器名称				规格型号				设备编号	
制造厂商				环境温度		℃		相对湿度	%
校准前检查									
检查项目			检查结果						
仪器检查									
环境检查									
校准结果									
项目			测量值					扩展不确定度（ $k=2$ ）	
			1	2	3	4	5		
样品球温度示值误差/℃	—	T_1							
		$\bar{T}_1$							
		T_2							
		$\bar{T}_2$							
		ΔT							
	—	T_1							
		$\bar{T}_1$							
		T_2							
		$\bar{T}_2$							
		ΔT							
	—	T_1							
		$\bar{T}_1$							
		T_2							
		$\bar{T}_2$							
		ΔT							

项目		测量值				扩展不确定度 ($k=2$)
压力示值 误差/MPa	P					
	P_0					
	ΔP					
标准器						
名称	编号	测量范围	溯源单位	证书号	有效期	不确定度或准确度等级或最大允许误差
技术依据						
校准地点				校准日期 年 月 日		
备注						

校准员：

核验员：

附录 B

快速筛选量热仪校准证书内页格式

证书编号××××××—×××××					
校准机构授权说明					
校准的技术依据 JJF (石化) XXX-XXXX 《XXXXXXX 测定仪校准规范》					
校准环境条件及地点					
地点					
环境温度	℃	相对湿度	%	其他	
校准使用的标准器					
名称	测量范围	不确定度或准确度等级或最大允许误差		溯源单位	证书号
校准结果					
序号	项目	技术要求		测量值	扩展不确定度 ($k=2$)
1	样品球温度示值误差 $\Delta T/^{\circ}\text{C}$		± 2.0		
2	压力示值误差 $\Delta P/\text{MPa}$	$\pm 1\%$ FS			
备注					

附录 C

样品球温度示值误差测量结果不确定度评定示例

C.1 校准方法

校准方法如本规范的 7.2.2。

C.2 测量模型

温度示值误差的测量模型见式（C.1）：

$$\Delta T = T_1 - \bar{T}_2 \quad (\text{C.1})$$

式中：

ΔT ——样品球温度示值误差，℃；

$\bar{T}_1$ ——样品球温度示值平均值，℃；

$\bar{T}_2$ ——温湿度巡回检测仪的温度示值平均值，℃。

方差和灵敏系数：

由式（C.1）得方差传播公式：

$$u^2(\Delta T) = c_1^2 u^2(\bar{T}_1) + c_2^2 u^2(\bar{T}_2) \quad (\text{C.2})$$

式中：

$u(\Delta T)$ ——样品球温度示值误差的测量不确定度；

$u(\bar{T}_1)$ ——量热仪引入的不确定度；

$u(\bar{T}_2)$ ——温湿度巡回检测仪引入的不确定度。

因为 $c_1 = \frac{\partial T}{\partial \bar{T}_1} = 1$, $c_2 = \frac{\partial T}{\partial \bar{T}_2} = -1$,

所以式（C.2）简化为：

$$u^2(\Delta T) = u^2(\bar{T}_1) + u^2(\bar{T}_2) \quad (\text{C.3})$$

令 $u_c = u(\Delta T)$, $u_1 = u(\bar{T}_1)$, $u_2 = u(\bar{T}_2)$,

则式（C.3）简化为：

$$u_c^2 = u_1^2 + u_2^2 \quad (\text{C.4})$$

式中：

u_c ——样品球温度示值误差的测量不确定度；

u_1 ——量热仪引入的不确定度分量；

u_2 ——温湿度巡回检测仪引入的不确定度分量。

C.3 样品球温度示值误差测量结果不确定度的评定

C.3.1 不确定度的来源

样品球温度示值误差测量结果不确定度来源主要由量热仪引入的不确定度分量和温湿度巡回检测仪最大允许误差引入的不确定度分量组成。

C.3.2 量热仪引入的不确定度分量 u_1

C.3.2.1 测量重复性引入的不确定度分量 u_{11}

将温湿度巡回检测仪的标准温度传感器布放在紧贴腔内样品球旁的被校准温度传感器旁，同时记录量热仪样品球温度示值 T_1 和校准用温湿度巡回检测仪温度示值 T_2 ，记录时间间隔为 2min，10min 内各记录 5 组数据，计算出 5 次测量的平均值，该平均值作为一次的测量结果，重复测量 10 次，测量数据见表 C.1。

表 C.1 温度示值测量结果

第 i 次测量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
样品球温度示值平均值 $\bar{T}_1/^\circ\text{C}$	240.8	240.9	240.9	240.7	240.8	240.9	241.0	240.8	241.0	240.8
温湿度巡回检测仪的温 度示值平均值 $\bar{T}_2/^\circ\text{C}$	241.22	241.53	241.00	241.34	241.66	241.51	241.81	241.43	242.00	241.09
样品球温度示值误差 $\Delta T/^\circ\text{C}$	-0.42	-0.63	-0.1	-0.64	-0.86	-0.61	-0.81	-0.63	-1.00	-0.29

计算样品球温度示值误差的平均值 $\overline{\Delta T}$ ：

$$\overline{\Delta T} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta T_i = -0.60^\circ\text{C} \quad (\text{C.5})$$

采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准差为 $s(\Delta T_i)$ ：

$$s(\Delta T_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta T_i - \overline{\Delta T})^2}{n-1}} \approx 0.27^\circ\text{C} \quad (\text{C.6})$$

式中：

ΔT_i ——第 i 次测量结果， $^\circ\text{C}$ ；

$\overline{\Delta T}$ ——10 次测量结果的平均值， $^\circ\text{C}$ ；

n ——测量次数。

实际测量以一次测量的值作为测量结果，因此

$$u_{11} = s(\Delta T_i) \approx 0.27^{\circ}\text{C} \quad (\text{C.7})$$

C.3.2.2 分辨力引入的不确定度分量 u_{12}

量热仪的分辨力为 0.1°C ，区间半宽度为 0.05°C ，服从均匀分布， $k=\sqrt{3}$ ，故：

$$u_{12} = \frac{0.05^{\circ}\text{C}}{\sqrt{3}} \approx 0.03^{\circ}\text{C} \quad (\text{C.8})$$

$$\text{则量热仪引入的不确定度分量 } u_1 = \sqrt{u_{11}^2 + u_{12}^2} \approx 0.27^{\circ}\text{C} \quad (\text{C.9})$$

C.3.3 温湿度巡回检测仪最大允许误差引入的不确定度分量 u_2

温湿度巡回检测仪的不确定度 $U=0.06^{\circ}\text{C}$ ，服从正态分布，取 $k=2$ ，则引入的不

$$\text{确定度分量: } u_2 = \frac{0.06^{\circ}\text{C}}{2} = 0.03^{\circ}\text{C} \quad (\text{C.10})$$

C.3.4 不确定度分量汇总

不确定度分量汇总见表 C.2。

表 C.2 不确定度分量表

不确定度分量	不确定度来源	不确定度分量的值/ $^{\circ}\text{C}$
u_1	量热仪引入的不确定度	0.27
u_2	温湿度巡回检测仪引入的不确定度	0.03

C.4 合成标准不确定度

各标准不确定度分量相互独立，合成标准不确定度为：

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = \sqrt{0.27^2 + 0.03^2} \approx 0.27^{\circ}\text{C} \quad (\text{C.11})$$

C.5 扩展不确定度

扩展不确定度 $U = ku_c$ ，取包含因子 $k=2$ (置信水平 95%)，测量结果的扩展不确定度为：

$$U = ku_c = 2 \times 0.27^{\circ}\text{C} \approx 0.6^{\circ}\text{C} \quad (k=2) \quad (\text{C.12})$$

附录 D

压力示值误差测量结果不确定度评定示例

D.1 校准方法

校准方法如本规范 7.2.3。

D.2 测量模型

压力示值误差的数学模型见式（D.1）：

$$\Delta P = P - P_0 \quad (\text{D.1})$$

式中：

ΔP ——压力示值误差，MPa；

P ——量热仪压力显示值，MPa；

P_0 ——数字压力表压力显示值，MPa。

方差和灵敏系数：

由式（D.1）得方差传播公式：

$$u^2(\Delta P) = c_1^2 u^2(P) + c_2^2 u^2(P_0) \quad (\text{D.2})$$

式中：

$u(\Delta P)$ ——压力示值误差的测量不确定度；

$u(P)$ ——量热仪测压装置引入的不确定度；

$u(P_0)$ ——数字压力表引入的不确定度。

因为 $c_1 = \frac{\partial \Delta P}{\partial P} = 1$, $c_2 = \frac{\partial \Delta P}{\partial P_0} = -1$,

所以式（D.2）简化为：

$$u^2(\Delta P) = u^2(P) + u^2(P_0) \quad (\text{D.3})$$

令 $u_c = u(\Delta P)$, $u_1 = u(P)$, $u_2 = u(P_0)$,

则式（D.3）简化为：

$$u_c^2 = u_1^2 + u_2^2 \quad (\text{D.4})$$

式中：

u_c ——压力示值误差的测量不确定度；

u_1 ——量热仪测压装置引入的不确定度分量；

u_2 ——数字压力表引入的不确定度分量。

D.3 测量结果不确定度的评定

D.3.1 不确定度的来源

压力示值误差的不确定度来源主要由量热仪测压装置引入的不确定度分量和数字压力表引入的标准不确定度分量组成。

D.3.2 量热仪测压装置引入的不确定度分量 u_1

D.3.2.1 测量重复性引入的不确定度分量 u_{11}

将精密压力表与密封管路连接,分别施加 5MPa 的压力,同时读取量热仪压力显示值 P 和数字压力表压力示值 P_0 ,重复测量 10 次,测量数据见表 D.1。

表 D.1 压力示值测量结果

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
量热仪压力显示值 P/MPa	4.911	4.932	4.898	4.902	4.906	4.939	4.982	4.881	4.915	4.899
数字压力表压力显示值 P_0/MPa	5.003	5.000	5.005	5.002	4.999	5.001	5.002	4.998	5.003	5.002
压力示值误差 $\Delta P/\text{MPa}$	-0.092	-0.068	-0.107	-0.100	-0.093	-0.062	-0.020	-0.117	-0.088	-0.103

计算示值误差的算术平均值:

$$\overline{\Delta P} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta P_i = -0.0850 \text{MPa} \quad (\text{D.5})$$

采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差 $s(\Delta P_i)$:

$$s(\Delta P_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta P_i - \overline{\Delta P})^2}{n-1}} \approx 0.0283 \text{MPa} \quad (\text{D.6})$$

式中:

ΔP_i - 第 i 次测量结果, MPa;

$\overline{\Delta P}$ - 10 次测量结果的平均值, MPa;

n - 测量次数。

实际测量以一次测量的值作为测量结果,因此

$$u_1 = s(\Delta P_i) \approx 0.0283 \text{MPa} \quad (\text{D.7})$$

D.3.2.2 量热仪测压装置分辨力引入的不确定度分量 u_{12}

量热仪测压装置分辨力为 0.001MPa,区间半宽 0.0005MPa,服从均匀分布,取 $k=\sqrt{3}$,

故:

$$u_{12} = \frac{0.0005\text{MPa}}{\sqrt{3}} \approx 0.0003\text{MPa} \quad (\text{D. 8})$$

则量热仪测压装置引入的不确定度分量

$$u_1 = \sqrt{u_{11}^2 + u_{12}^2} \approx 0.0283\text{MPa} \quad (\text{D. 9})$$

D. 3.3 数字压力表引入的不确定度分量 u_2

使用的精密压力表测量范围为 (0~25) MPa, 准确度等级为 0.25 级, 其最大允许误差为 $\pm 0.0625\text{MPa}$, 区间半宽度为 0.0625MPa , 服从均匀分布, $k=\sqrt{3}$, 故:

$$u_2 = \frac{0.0625\text{MPa}}{\sqrt{3}} \approx 0.0361\text{MPa} \quad (\text{D. 10})$$

D. 3.4 不确定度分量汇总

不确定度分量汇总见表 D. 2。

表 D. 2 不确定度分量表

不确定度分量	不确定度来源	不确定度分量的值/MPa
u_1	量热仪测压装置引入的不确定度	0.0283
u_2	数字压力表引入的不确定度	0.0361

D. 4 合成标准不确定度

各不确定度分量相互独立, 合成标准不确定度为:

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = \sqrt{0.0283^2 + 0.0361^2}\text{MPa} \approx 0.0459\text{MPa} \quad (\text{D. 11})$$

D. 5 扩展不确定度

扩展不确定度 $U = ku_c$, 取包含因子 $k=2$ (置信水平 95%), 测量结果的扩展不确定度为:

$$U = ku_c = 2 \times 0.0459\text{MPa} \approx 0.092\text{MPa} (k = 2) \quad (\text{D. 12})$$