

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

空气中肼类气体检测仪校准规范

Calibration Specification for Hydrazine Compound Gas Detectors

in Air

(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

空气中肼类气体检测仪 校准规范

JJF（石化）XXX-202X

Calibration Specification for
Hydrazine Compound Gas Detectors in Air

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

山东非金属材料研究所

山东省工程咨询院

甘肃省计量研究院

参加起草单位：山东多瑞电子科技有限公司

中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司

昆冈先进制造（北京）有限公司兰州分公司

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

本规范起草人：

高 捷（山东省计量科学研究院）

张文申（山东非金属材料研究所）

楚清泉（山东省工程咨询院）

杨 洋（甘肃省计量研究院）

参加起草人：

宋 振（山东多瑞电子科技有限公司）

刘 盾（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司）

朱建强（山东省计量科学研究院）

高 辉（昆冈先进制造（北京）有限公司兰州分公司）

目 录

引言.....	III
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
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.....	3
6.1 校准项目.....	3
6.2 校准方法.....	3
7 校准结果.....	6
7.1 校准记录.....	6
7.2 校准证书.....	6
7.3 不确定度.....	6
8 复校时间间隔.....	6
附录 A 空气中肼类气体检测仪校准记录格式.....	7
附录 B 空气中肼类气体检测仪校准证书内页格式.....	8
附录 C 空气中肼类气体检测仪示值误差测量结果不确定度评定示例.....	9

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。

本规范主要参考 GB 12358—2024《作业场所环境气体检测报警仪 通用技术要求》、GB/T 50493—2019《石油化工可燃和有毒气体检测报警设计标准》制定。

本规范为首次发布。

空气中肼类气体检测仪校准规范

1 范围

本规范适用于电化学原理的空气中肼类气体检测仪的校准，其中甲基肼、肼气体检测仪测量范围为 $(1\sim 100)\mu\text{mol/mol}$ ，偏二甲肼气体检测仪测量范围为 $(1\sim 1000)\mu\text{mol/mol}$ 。

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

空气中肼类气体检测仪(以下简称检测仪)是一种用于肼类气体浓度检测的仪器，其工作原理是通过将气体传感器/检测器采集的特征信号转化为电信号，再将以上电信号进行处理从而得到待测气体浓度。检测仪一般由取样系统、传感器/检测器、信号处理单元和电子显示单元等组成，其结构组成框如图1所示。

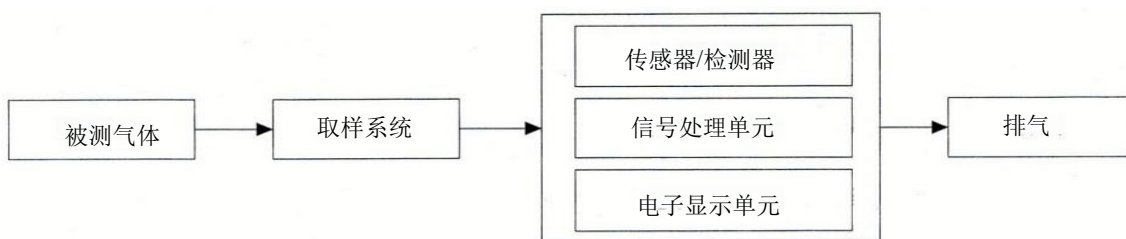


图1 结构组成框图

检测仪按使用功能分为气体分析仪和气体检测报警仪；按采样方式分为扩散式和吸入式；按使用方式分为固定式和便携式。检测仪主要用于监测和分析作业环境中空气中肼类气体浓度。

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

项 目	计量性能要求	
	气体分析仪	气体检测报警仪
示值误差	$\pm 10\%$	$\pm 5\% \text{FS}$ 或 $\pm 10\%$ ，满足其中之一即可
响应时间	吸入式： $\leq 90\text{s}$	扩散式： $\leq 180\text{s}$
		吸入式： $\leq 90\text{s}$
重复性	$\leq 3\%$	$\leq 5\%$
注： 1 “FS”表示检测仪的满量程，下同； 2 以上指标不是用于合格性判别，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：（15～40）℃。

5.1.2 湿度条件

相对湿度：不大于 85%。

5.1.3 其他条件

工作环境应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。

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) 标准气体：气体标准物质应与仪器检测的气体成分一致。校准分析仪时，气体标准物质相对扩展不确定度不大于 3%, $k=2$ ；。校准报警仪时，气体标准物质相对扩展不确定度不大于 5%, $k=2$ 。 2) 零点气体：采用纯度为 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），水含量不大于 0.5μmol/mol。 3) 流量控制器：测量范围为（0~1.5）L/min，准确度级别不低于 4.0 级，气路和转子流量计等部件应对被测成分无吸附。 4) *电子秒表：分度值不大于 0.1s,最大允许误差±0.10s/h。
2	重复性	
3	响应时间	
4	漂移	
注： “*”适用于电子秒表和漂移校准项目。		

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

检测仪的校准项目见表 2。

6.2 校准方法

6.2.1 校准前准备

6.2.1.1 仪器和设备

减压阀及气体管路: 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。

校准罩: 扩散式检测仪应有合适的校准罩。

6.2.1.2 外观检查

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。检测仪的标定配件等附件齐全, 并附有使用说明书。

6.2.1.3 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。

6.2.1.4 报警功能和报警动作值

对于具有报警功能的检测仪,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,观察检测仪声、光或振动报警功能是否正常,并记录检测仪报警时的示值。

6.2.2 检测仪的调整

检测仪开机预热稳定后,按照图 2 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。扩散式检测仪应有合适的校准罩。

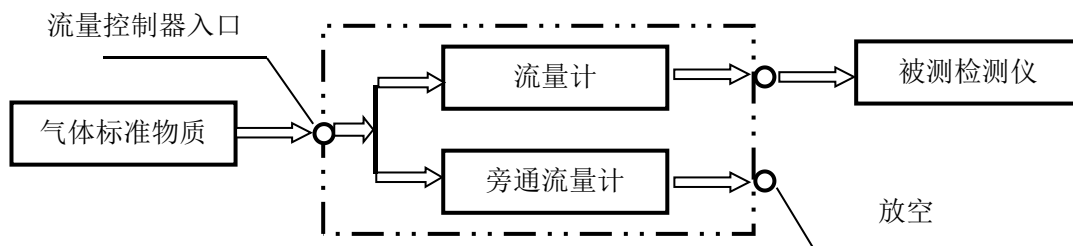


图 2 标准气源通入被检检测仪的流量旁路系统

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。

6.2.3 示值误差

按6.2.2设置流量,依次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,记录检测仪示值,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,取3次示值的算术平均值作为各点示值,按式(1)和式(2)计算检测仪各浓度点的示值误差 $\Delta C'$ 和 ΔC ,结果精确至0.1%FS或0.1%。

$$\Delta C' = \frac{\bar{C} - C_s}{R} \times 100\% \quad (1)$$

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

式中:

$\Delta C'$ ——示值误差, %FS;

ΔC ——示值误差, %;

$\bar{C}$ ——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, $\mu\text{mol/mol}$;

R ——仪器满量程。

6.2.4 重复性

按 6.2.2 设置流量, 通入浓度约为满量程 50% 的气体标准物质, 待示值稳定后, 记录检测仪示值 C_i , 通入零点气体待示值回零后, 再通入上述气体标准物质。按照上述步骤重复测量 6 次, 记录各次测量数据。按式 (3) 计算检测仪重复性 s_r , 重复性以单次测得值的相对标准偏差表示, 结果精确至 0.1 %。

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

式中:

s_r ——单次测得值的相对标准偏差, %;

C_i ——检测仪第 i 次的示值, $\mu\text{mol/mol}$;

$\bar{C}$ ——6 次示值的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$;

n ——测量次数, $\mu\text{mol/mol}$ 。

6.2.5 响应时间

按 6.2.2 设置流量, 通入零点气体使检测仪示值回零, 通入浓度约为满量程 50% 的气体标准物质, 待示值稳定后, 读取检测仪示值; 通入零点气体待示值回零后, 再通入上述气体标准物质, 同时启动秒表, 待检测仪显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 次测得值的算术平均值作为检测仪的响应时间, 按式 (4) 计算响应时间 T_{90} , 结果精确至 0.1 s。

$$T_{90} = \frac{\sum_i^3 C_i}{3}$$

式中:

T_{90} ——响应时间, s;

C_i ——检测仪第 i 次的响应时间, s。

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—2010 中 5.12 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 ($k=2$), 评定示例见附录 C、附录 D。

8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由检测仪使用情况、使用者、检测仪本身质量等因素所决定的, 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, 建议一般不超过 12 月。如果对检测仪的检测数据有怀疑或更换主要部件及修理后, 应对检测仪重新校准。

附录 A

空气中肼类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) XXX—202X《空气中肼类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		
						溯源单位及 证书号		
						有效期至		
校准前检查:		外观:		通电:				
报警功能和报警 动作值		报警功能						
		报警动作值 $\mu\text{mol/mol}$						
序号	校准项目	校准结果						
1	示值误差	气体标准物质 $\mu\text{mol/mol}$	检测仪示值 $\mu\text{mol/mol}$			平均值 $\mu\text{mol/mol}$	示值误差	扩展不确定 度 $k=2$
			1	2	3			
2	重复性	气体标准物质 $\mu\text{mol/mol}$	检测仪示值 $\mu\text{mol/mol}$					
			1	2	3	4	5	6
3	响应时间	气体标准物质 $\mu\text{mol/mol}$	响应时间 s					
			1	2	3	平均值		

校 准 员: _____ 核 验 员: _____ 校准日期: _____ 年 _____ 月 _____ 日

附录 B

空气中肼类气体检测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-202X 《空气中肼类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	标准器溯源单位及证书号	有效期至	
校准项目		校准结果			
示值误差		气体标准物质 $\mu\text{mol/mol}$	检测仪示值 $\mu\text{mol/mol}$	示值误差	扩展不确定度 $k=2$
重复性 %					
响应时间 s		响应时间			
备注					

附录 C

空气中肼类气体检测仪示值误差测量结果

不确定度评定示例

C.1 校准方法

校准方法见 6.2.4。

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：

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

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

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 方差和灵敏系数

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

$$\text{式 (C.1) 的灵敏系数:} \quad \frac{\partial \Delta C'}{\partial \bar{C}} = 1 \quad \frac{\partial \Delta C'}{\partial C_s} = -1$$

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

$$\text{式 (C.2) 的灵敏系数:} \quad \frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = C_s^{-1} \quad \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -\frac{\bar{C}}{C_s^2}$$

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

C.4 不确定度来源

C.4.1 气体标准物质标准值引入的不确定度分量。

C.4.2 测量重复性引入的不确定度分量。环境条件、人员操作、流量控制等各种随机因素，体现在测量重复性引入的不确定度中。

C.5 不确定度评定

C.5.1 测量重复性引入的不确定度分量 $u(\bar{C})$

测量范围为(1~10) $\mu\text{mol/mol}$ 检测仪各分别通入 2.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、8.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的胛气体标准物质进行示值校准，重复测量 10 次。具体测量数据列于表 C.1。

表 C.1 测量范围为 (1~10) $\mu\text{mol/mol}$ 的检测仪各校准点测量数据

标准物质 $\mu\text{mol/mol}$	测量值 $\mu\text{mol/mol}$									
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	第 7 次	第 8 次	第 9 次	第 10 次
2.0	1.99	1.98	1.98	1.96	1.98	1.96	1.96	1.97	1.98	1.96
5.0	4.98	5.03	4.95	4.98	5.00	4.98	5.02	5.01	4.97	4.97
8.0	8.01	8.06	8.05	8.04	8.07	8.04	8.01	8.06	8.05	8.01

测量范围为(1~100) $\mu\text{mol/mol}$ 的检测仪各分别通入 20.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、50.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、80.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的胛气体标准物质进行示值校准，重复测量 10 次。具体测量数据列于表 C.2。

表 C.2 测量范围为 (1~100) $\mu\text{mol/mol}$ 的检测仪各校准点测量数据

标准物质 $\mu\text{mol/mol}$	测量值 $\mu\text{mol/mol}$									
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	第 7 次	第 8 次	第 9 次	第 10 次
20.0	19.6	19.7	19.8	19.6	19.7	19.6	19.7	19.8	19.8	19.7
50.0	49.9	49.8	49.6	49.8	50.2	50.1	50.3	50.1	49.6	49.8
80.0	80.8	80.7	80.5	80.6	80.8	80.8	80.9	80.4	80.5	80.2

各校准点分别按式 (C.3) 计算实验标准偏差，各校准点相应的不确定度分量

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，取算术平均值作为检测仪的示值，故 $n=3$ 。

各校准点的实验标准偏差 s 与不确定度分量 $u(\bar{C})$ 的计算结果见表 C.3。

表 C.3 各校准点的实验标准偏差 s 与不确定度分量 $u(\bar{C})$ 的计算结果

测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质 $\mu\text{mol/mol}$	检测仪示值 平均值 $\mu\text{mol/mol}$	s $\mu\text{mol/mol}$	$u(\bar{C})$ $\mu\text{mol/mol}$
1~10	2.0	1.97	0.011	0.006
	5.0	4.99	0.025	0.014
	8.0	8.04	0.023	0.013
1~100	20.0	19.7	0.082	0.047
	50.0	49.92	0.244	0.141
	80.0	80.62	0.22	0.127

C.5.2 气体标准物质标准值引入的不确定度分量 $u(C_s)$

气体标准物质扩展不确定度均为 3%，包含因子 $k=2$ ，则气体标准物质的定值不确定度引入的不确定度分量为：

$$u(C_s) = \frac{a}{k} = \frac{C_s \times 3\%}{2} \quad (\text{C.5})$$

各浓度标准物质引入的不确定度分量 $u(C_s)$ 的计算结果见表 C.4。

表 C.4 各浓度标准物质引入不确定度分量 $u(C_s)$

测量范围 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质 $\mu\text{mol/mol}$	$u(C_s)$ $\mu\text{mol/mol}$
1~10	2.0	0.03
	5.0	0.08
	8.0	0.12

1 ~ 100	20.0	0.3
	50.0	0.75
	80.0	1.2

C.6 合成标准不确定度

C.6.1 不确定度分量汇总

不确定度分量汇总见表 C.5。

表 C.5 不确定度分量表

测量范围	不确定度来源 $\mu\text{mol/mol}$		不确定度分量	不确定度值 $\mu\text{mol/mol}$
(1 ~ 10) $\mu\text{mol/mol}$	测量重复性	2.0	$u(\bar{C})$	0.006
	引入的标准	5.0		0.014
	不确定度	8.0		0.013
	标准物质定	2.0	$u(C_s)$	0.03
	值引入的标	5.0		0.08
	准不确定度	8.0		0.12
(1 ~ 100) $\mu\text{mol/mol}$	测量重复性	20.0	$u(\bar{C})$	0.047
	引入的标准	50.0		0.141
	不确定度	80.0		0.127
	标准物质定	20.0	$u(C_s)$	0.3
	值引入的标	50.0		0.75
	准不确定度	80.0		1.2

C.6.2 合成标准不确定度

式 (C.1) 的各输入量彼此独立不相关, 则合成标准不确定度为:

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

校准点 2.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 0.031 \mu\text{mol/mol}$;

校准点 5.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 0.081 \mu\text{mol/mol}$;

校准点 8.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 0.121 \mu\text{mol/mol}$;

校准点 20.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 0.304 \mu\text{mol/mol}$;

校准点 50.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 0.763 \mu\text{mol/mol}$;

校准点 80.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 1.21 \mu\text{mol/mol}$ 。

式（C.2）的其各影响量相互独立，则合成相对标准不确定度为：

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{(C_s^{-1})^2 u^2(\bar{C}) + (-\frac{\bar{C}}{C_s^2})^2 u^2(C_s)} \quad (\text{C.7})$$

校准点 2.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 1.6\%$;

校准点 5.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 1.7\%$;

校准点 8.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 1.6\%$;

校准点 20.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 1.5\%$;

校准点 50.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 1.6\%$;

校准点 80.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 1.6\%$ 。

C.7 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，按式（C.1），则各校准点示值误差的扩展不确定度按式(C.8)计算：

$$U = k \cdot u_c(\Delta C') \quad (\text{C.8})$$

校准点 2.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U \approx 0.07 \mu\text{mol/mol}$, $k=2$;

校准点 5.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U \approx 0.17 \mu\text{mol/mol}$, $k=2$;

校准点 8.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U \approx 0.25 \mu\text{mol/mol}$, $k=2$;

校准点 20.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U \approx 0.7 \mu\text{mol/mol}$, $k=2$;

校准点 50.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U \approx 1.6 \mu\text{mol/mol}$, $k=2$;

校准点 80.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U \approx 2.5 \mu\text{mol/mol}$, $k=2$ 。

取包含因子 $k=2$ ，按式 (C.2)，则各校准点示值误差的相对扩展不确定度按式(C.9)计算：

$$U_{\text{rel}} = k \cdot u_c(\Delta C) \quad (\text{C.9})$$

校准点 2.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}} = 3.2\%$, $k=2$;

校准点 5.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}} = 3.4\%$, $k=2$;

校准点 8.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}} = 3.2\%$, $k=2$;

校准点 20.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}} = 3.0\%$, $k=2$;

校准点 50.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}} = 3.2\%$, $k=2$;

校准点 80.0 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}} = 3.2\%$, $k=2$ 。
