

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-XXXX

顶空进样器校准规范

Calibration Specification for Headspace Samplers
(报批稿)

XXXXX-XX-XX发布

XXXXX-XX-XX实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

顶空进样器校准规范

Calibration Specification
for Headspace Samplers

JJF（石化）XXX-XXXX

归口单位：中国石油和化学工业联合会

主要起草单位：上海市质量监督检验技术研究院有限公司

参加起草单位：产越（上海）电子科技有限公司

无锡市检验检测认证研究院

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：

黄彬磊（上海市质量监督检验技术研究院有限公司）

姚志鹏（上海市质量监督检验技术研究院有限公司）

胡子峰（上海市质量监督检验技术研究院有限公司）

蒲 玲（上海市质量监督检验技术研究院有限公司）

李 萌（上海市质量监督检验技术研究院有限公司）

参加起草人：

姜智能[产越（上海）电子科技有限公司]

周夏英（无锡市检验检测认证研究院）

目 录

引言..... (II)

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..... (4)

7.1 校准记录..... (4)

7.2 校准证书..... (4)

7.3 不确定度..... (4)

8 复校时间间隔..... (4)

附录 A 顶空进样器校准记录格式.....（错误！未定义书签。）

附录 B 顶空进样器校准证书的内页格式..... (5)

附录 C 温度示值误差测量结果不确定度评定示例..... (7)

引言

本规范依据 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》、JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》等基础性系列规范进行编制。

本规范为首次发布。

顶空进样器校准规范

1 范围

本规范适用于顶空进样器的校准。

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，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

顶空进样器通常作为气相色谱仪或气相色谱-质谱联用仪的进样装置。顶空进样器是将样品置于密闭样品瓶中，再将其转移至样品加热仓并升温至设定温度，使被测样品中的挥发性物质充分挥发，待其浓度在密闭瓶内达到平衡后，直接抽取瓶内顶部气体，结合气相色谱仪或气相色谱-质谱联用仪完成挥发性物质的成分分析。

顶空进样器的结构示意图如图 1 所示，主要包括样品瓶加热仓、定量管（或定量环）、气体与压力控制装置、样品传输线以及驱动设备。

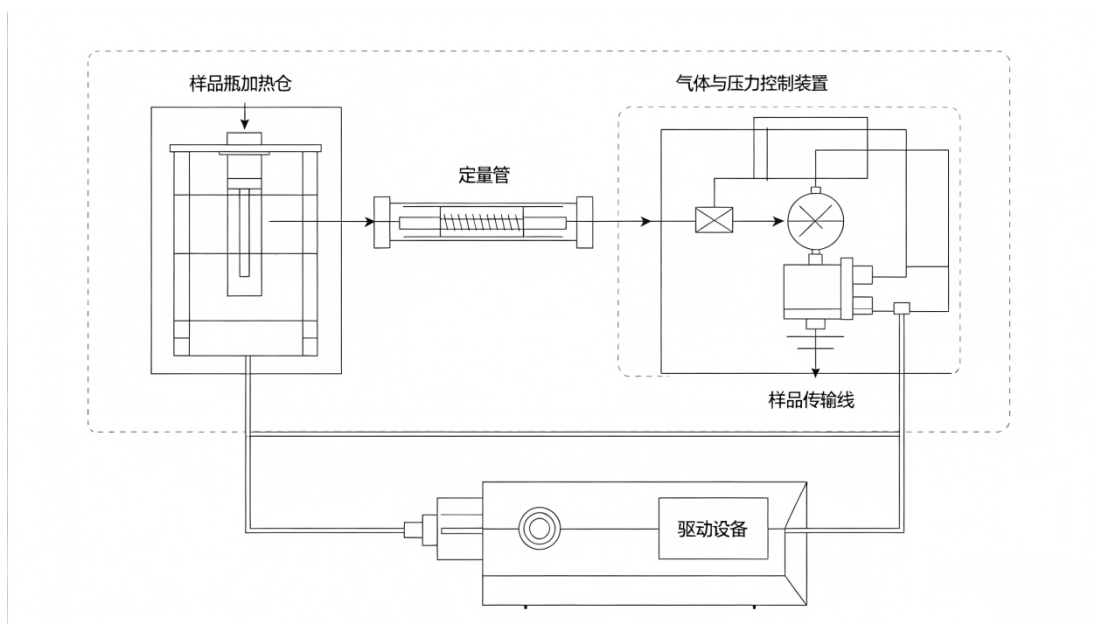


图 1 顶空进样器的结构示意图

4 计量特性

具体计量特性见表 1。

表 1 测定仪计量特性一览表

序号	项目	技术要求
1	温度示值误差/℃	MPE：±4
2	温度稳定性/(℃/h)	≤2
注： 1 MPE 为最大允许误差。 2 以上指标不适用于合格性判别，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：（15～30）℃。

5.1.2 湿度条件

相对湿度：不大于 85 %。

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	温度示值误差	测温设备： （1）最大允许误差：±1.0 ℃； （2）测量范围：（0～150）℃ （3）可根据使用场景选择有线测温传感器或无线测温传感器； （4）若顶空进样器加热仓空间密闭，则使用无线测温传感器，需能够置于顶空样品瓶内。
2	温度稳定性	电子秒表： （1）分度值：不大于 0.1s； （2）测量范围：（0～3600）s （3）最大允许误差：±0.10 s/h。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

顶空进样器的校准项目见表 2。

6.2 校准方法

6.2.1 校准前检查

采用目视观察仪器外观应完好。仪器通电后，各部件都能正常工作，各旋钮、按键应能正常调节，显示单元显示应清晰完整。仪器铭牌应标有仪器名称、型号、出厂编号、制造厂名等信息。

6.2.2 温度示值误差

应优先选用无线测温传感器进行温度测量。将顶空进样器加热仓的温度 T_0 设置为 80 °C（或用户日常使用的其他温度），再将无线测温传感器置于顶空样品瓶内，将顶空样品瓶移至加热仓内，通过无线测温传感器控制软件记录实时温度，温度稳定后读取软件记录的数值，重复读取 3 次，以 3 次结果的算术平均值作为温度测量值 T_m ，按式（1）计算温度示值误差。可根据用户需求继续测量其它温度点。

$$\Delta T = T_0 - T_m \quad (1)$$

式中： ΔT ——温度示值误差，°C；

T_0 ——温度设定值，°C；

T_m ——温度测量值，°C。

使用有线测温传感器时必须保证其能够伸入到加热仓，且不影响加热仓仓门以及其它机械结构的正常运行。之后将测温探头伸入加热仓内进行温度测量，其余测量过程及计算方式与使用无线测温传感器相同。

6.2.3 温度稳定性

将顶空进样器加热仓的温度设置为 80 °C（或根据客户需求选定温度点），按照 6.2.2 中的测量方法，在温度稳定后持续记录温度 1 h，每隔 10 min 读取一次温度测量值，以 1 h 内所读取温度测量值的极差作为顶空进样器的温度稳定性，按照式（2）计算。

$$T_s = (T_{\max} - T_{\min}) / t \quad (2)$$

式中： T_s ——温度稳定性，°C/h；

$T_{\max}$ ——1 h 内温度测量值的最大值，°C；

$T_{\min}$ ——1 h 内温度测量值的最小值, °C;

t ——温度稳定性的测量时间, $t=1$ h。

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

经校准的测定仪应出具校准证书, 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。

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

仪器的使用者、使用频率、使用环境、顶空进样器本身质量、保养情况等诸多因素均可能影响其计量性能, 用户可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔, 建议复校时间间隔不超过 12 个月。更换重要部件后、维修后或对仪器性能有怀疑时, 应及时校准。

附录 B

顶空进样器校准记录格式

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	%		
校准结果							
1. 温度示值误差							
温度设定值/℃							
温度测量值/℃							
温度测量平均值/℃							
温度示值误差/℃							
温度示值误差的扩展 不确定度 $U(k=2)$ /℃							
2. 温度稳定性							
时间 /min	0	10	20	30	40	50	60
温度测量 值/℃							
温度稳定性/℃							
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

顶空进样器校准证书的内页格式

证书编号 XXXXXX-XXXX					
校准机构授权说明					
校准的技术依据 JJF(石化) XXX-XXXX 顶空进样器校准规范					
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/准确度等级/最大允许误差	溯源单位	证书号	有效期至
校准结果					
1. 温度示值误差					
温度设定值/℃					
温度测量平均值/℃					
温度示值误差/℃					
温度示值误差的扩展不确定度 $U(k=2)$ /℃					
2. 温度稳定性/(℃/h)					
备注:					

附录 C

温度示值误差测量结果不确定度评定示例

C.1 校准方法

将无线测温传感器置于顶空样品瓶内，将顶空样品瓶移至加热仓内，通过无线测温传感器控制软件记录实时温度，温度稳定后读取软件记录的数值，重复读取 3 次，以 3 次结果的算术平均值作为温度测量值 T_m ，按式（C.1）计算温度示值误差。

C.2 数学模型

$$\Delta T = T_0 - T_m \quad (\text{C.1})$$

式中： ΔT ——温度示值误差，℃；

T_0 ——温度设定值，℃；

T_m ——温度测量值，℃。

C.3 不确定度来源

温度示值误差测量结果的不确定度的来源主要有测量重复性引入的不确定度分量和测温传感器引入的不确定度分量。

C.4 测量重复性引入的标准不确定度 $u_a(T_m)$ 的评定

测量重复性引入的不确定度采用 A 类方法进行评定。连续测量 10 次，得到测量数据如表 C.1 所示。

表 C.1 连续测量 10 次得到测量数据

测量次数	1	2	3	4	5
测量结果/℃	79.6	79.6	79.7	79.6	79.7
测量次数	6	7	8	9	10
测量结果/℃	79.8	79.8	79.7	79.8	79.8

按照贝塞尔公式计算标准偏差

$$s(T_m) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2}{n-1}} = 0.088^\circ\text{C} \quad (\text{C.2})$$

实际测量中，重复测量 3 次，以算术平均值作为测量结果，因此测量重复性引入的不确定度为

$$u_a(L_m) = \frac{s(T_m)}{\sqrt{3}} = 0.051^\circ\text{C} \quad (\text{C.3})$$

无线测温传感器的分辨力为 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，按均匀分布，其引入的不确定度为

$$\frac{0.1}{2\sqrt{3}} = 0.029\text{ }^{\circ}\text{C} \quad (\text{C.4})$$

$0.029\text{ }^{\circ}\text{C} < 0.051\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，因此 $u_a(L_m)$ 取 $0.051\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

备注：若仪器测量重复性引入的不确定度小于 $0.029\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，则 $u_a(L_m)$ 取 $0.029\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

C.5 无线测温传感器引入的标准不确定度 $u_b(T_m)$ 的评定

无线测温传感器引入的不确定度采用 B 类方法进行评定。本次测量所使用的无线测温传感器的最大允许误差 MPE 为 $\pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。则

$$u_b(T_m) = \frac{0.3}{\sqrt{3}} = 0.17\text{ }^{\circ}\text{C} \quad (\text{C.5})$$

C.6 合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{u_a^2(T_m) + u_b^2(T_m)} = \sqrt{0.051^2 + 0.17^2} = 0.18\text{ }^{\circ}\text{C} \quad (\text{C.6})$$

C.7 扩展不确定度

扩展不确定度为 $U = ku_c$ ，取包含因子 $k=2$ ，则

$$U = 0.4\text{ }^{\circ}\text{C} \quad (k=2) \quad (\text{C.7})$$
