吉林省地方计量技术规范

JJF（吉）××—2023

甲醇气体检测报警仪校准规范

Calibration Specification for Methanol Gas Detectors and Alarms

（报批稿）

2023-××-××发布　　2023-××-××实施

吉林省市场监督管理厅　发布

甲醇气体检测报警仪
校准规范

JJF（吉）××- 2023

Calibration Specification for Methanol

Gas Detectors and Alarms

归　口 单 位： 吉林省市场监督管理厅

主要起草单位： 中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心

吉林市计量测试技术研究院

参加起草单位： 中科软科技股份有限公司

本规范由中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心负责解释

本规范主要起草人：

毕学文（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

刘　盾（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

吕易轩（中科软科技股份有限公司）

李　健（吉林市计量测试技术研究院）

党玉军（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

参加起草人：

李　响（吉林市计量测试技术研究院）

郭润生（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

陈光伟（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

王道芬（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

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……（2）

5.1　环境条件……（2）

5.2　校准用计量器具及配套设备……（2）

6　校准项目和校准方法……（3）

6.1　仪器的调整……（3）

6.2　示值误差……（3）

6.3　重复性……（3）

6.4　响应时间……（4）

6.5　报警功能和报警动作值……（4）

6.6　漂移 ……（4）

7　校准结果表达……（5）

8　复校时间间隔……（5）

附录 A　甲醇气体检测报警仪校准记录……（6）

附录 B　校准证书内页格式……（8）

附录 C　示值误差的测量结果不确定度评定示例……（9）

引　言

本规范是依据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》和JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》为基础而制定的。

本规范为首次发布。

甲醇气体检测报警仪校准规范

1 范围

本规范适用于量程不大于1000μmol/mol的甲醇气体检测报警仪的校准。

2 引用文件

本规范引用下列文件：

JJF 1071 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

甲醇气体检测报警仪(以下简称仪器)主要用于检测作业场所环境中甲醇气体的浓度。仪器的检测原理主要有电化学原理和半导体原理等。仪器主要由检测单元、信号处理单元、报警单元和显示单元等部分组成。当仪器显示值大于报警设定值时，具有声、光或振动报警。按照采样方式可分为吸入式和扩散式，按照使用方式可分为固定式和便携式。

4 计量特性

4.1 示值误差

绝对误差：±2μmol/mol（适用量程不大于 10μmol/mol 的仪器）或相对误差：±10%。

以上满足其中之一即可。

4.2 重复性

重复性不大于3%。

4.3 响应时间

扩散式不大于120s，吸入式不大于60s。

4.4　报警功能和报警动作值

具有报警功能的仪器，在其测量范围内应具有报警设定值，当仪器示值达到报警设定值时，应有声、光或振动报警。

4.5　漂移

4.5.1　零点漂移：±2%FS。

4.5.2　量程漂移：±3%FS。

注：以上各项指标不适用于合格性判定，仅作参考。

5　校准条件

5.1　环境条件

5.1.1　环境温度：（5～40）℃。

5.1.2　相对湿度：≤85%。

5.1.3　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　校准用计量器具及配套设备

5.2.1　气体标准物质

氮中或空气中甲醇有证气体标准物质，相对扩展不确定度不大于 3%（k=2）。

当采用气体稀释装置时，稀释后的标准气体的相对扩展不确定度应满足上述要求。

5.2.2　零点气体

纯度不小于 99.999%的氮气或合成空气。

5.2.3　电子秒表

最大允许误差不超过±0.10s/h。

5.2.4　流量控制器

由两个气体流量计组成，流量范围（0~1500）mL/min，准确度级别不低于 4.0 级，如图 1 所示。

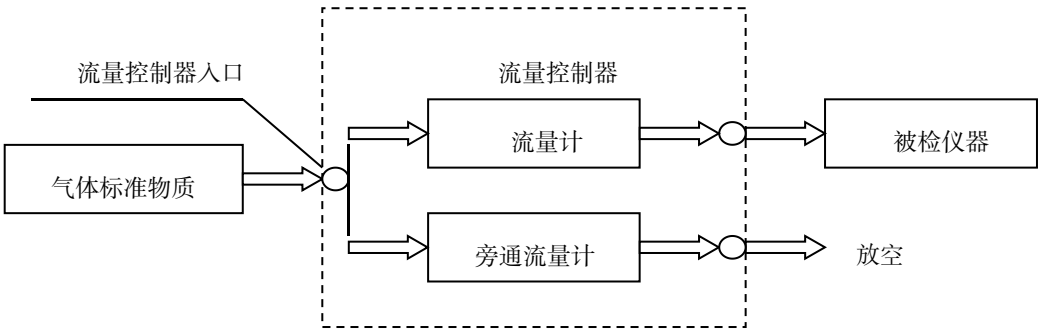

图 1　流量控制器示意图

5.2.5　减压阀及气体管路

应使用不易与甲醇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 仪器的调整

按照仪器使用说明书的要求对仪器进行预热，预热稳定后，按图 1 所示连接气体标准物质、流量计和被校仪器。校准泵吸式仪器时，必须保证旁通流量计有气体放出。校准扩散式仪器时，应按照仪器说明书的要求调节流量。若仪器说明书中没有明确要求，则流量一般控制在（500±50）mL/min。

若仪器说明书中有明确要求，则按仪器说明书的要求调整仪器的零点和示值。若仪器说明书中没有明确要求，则用零点气体调整仪器的零点，用满量程 80%的气体标准物质调整仪器的示值。

6.2　示值误差

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，记录仪器示值，每种浓度点重复测量 3 次，取 3 次示值的算术平均值 作为仪器各浓度点的示值，按式（1）或式（2）计算各浓度点的示值误差 ΔC 或 $\Delta C'$ 。

$$\Delta C = \overline{C} - C_s \qquad (1)$$

$$\Delta C' = \frac{\overline{C} - C_s}{C_s} \times 100\ \% \qquad (2)$$

式中：

$\overline{C}$——3 次示值的算术平均值，μmol/mol；

C_s——气体标准物质浓度值，μmol/mol；

$\triangle C$——示值误差（绝对误差），μmol/mol；

$\triangle C'$——示值误差（相对误差），%。

6.3　重复性

通入浓度约为满量程 50%的气体标准物质，待示值稳定后，记录仪器示值 ，然后通入零点气体使仪器示值回零，再通入上述浓度的气体标准物质。重复测量 6 次，按式（3）计算仪器的重复性 s_r, 重复性以单个测得值的相对标准偏差表示。

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

式中：

C_i——仪器第 i 次测量的示值，μmol/mol；

$\overline{C}$——6 次仪器示值的算术平均值，μmol/mol；

s_r——重复性，%。

6.4　响应时间

通入零点气体使仪器示值回零，通入浓度约为满量程 50%的气体标准物质，待示值稳定后，读取仪器示值，撤去气体标准物质，待仪器回零后，再通入上述浓度的气体标准物质，同时启动秒表，待仪器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仪器的响应时间。

6.5　报警功能和报警动作值

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，观察仪器声、光或振动报警功能是否正常，并记录仪器报警时的示值。

6.6 漂移

仪器的漂移包括零点漂移和量程漂移。

通入零点气体使仪器示值回零，读取稳定示值记为C_{zo}，再通入浓度约为满量程80%的气体标准物质，读取稳定示值记为C_{s0}。对便携式仪器连续运行1h，每间隔15min通入零点气体读取仪器稳定示值C_{zi}，再通入上述气体标准物质读取仪器稳定示值C_{si}（i=1,2,3,4）；固定式仪器连续运行4h，每间隔1h重复上述步骤1次。

按式(4)式计算零点漂移，取绝对值最大的ΔZ_i作为仪器的零点漂移。

$$\Delta Z_i = \frac{C_{zi} - C_{z0}}{R} \times 100\% \tag{4}$$

按式(5)式计算量程漂移，取绝对值最大的ΔS_i作为仪器的量程漂移。

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

式(4)与式(5)中：

ΔZ_i——第i次测量的仪器零点漂移，%；

ΔS_i——第i次测量的仪器量程漂移，%；

R ——仪器量程值，μmol/mol。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映，校准证书或校准报告至少包括以下信息：

a) 标题，如“校准证书” 或“校准报告”；

b）实验室名称和地址；

c）进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；

d）证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；

e）送校单位的名称和地址；

f）被校对象的描述和明确标识；

g）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；

h）如果与校准结果的有效性应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；

i）校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；

j）本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；

k) 校准环境的描述；

l) 校准结果及其测量不确定度的说明；

m) 对校准规范的偏离的说明；

n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；

o) 校准结果仅对被校对象有效的声明；

p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

校准记录证书或报告内页格式的具体要求见附录 A 和 B。

8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素所决定，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，建议不超过 12 个月。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，应对仪器重新校准。

附录 A

甲醇气体检测报警仪校准记录

送校单位：_____证书编号：_____

仪器名称：_____制造厂商：_____

仪器型号：_____仪器编号：_____测量范围：_____

校准环境温度：_____℃相对湿度：_____%校准地点：_____

校准依据：_____

校准用气体标准物质及主要设备

名 称	编 号	测量范围	不确定度或准确度等级或最大允许误差	证书编号	证书有效期至

1、示值误差

气体标准物质浓度值 μmol/mol	示值 1 μmol/mol	示值 2 μmol/mol	示值 3 μmol/mol	平均值 μmol/mol	绝对误差 μmol/mol	相对误差 %

2、响应时间

气体标准物质浓度值 μmol/mol	响应时间/s			
	1	2	3	平均值

3、重复性

气体标准物质浓度值 μmol/mol	示值 1 μmol/mol	示值 2 μmol/mol	示值 3 μmol/mol	示值 4 μmol/mol	示值 5 μmol/mol	示值 6 μmol/mol	$\overline{C}$	s_r

4、报警功能和报警动作值

报警功能	
报警设定值 μmol/mol	报警动作值 μmol/mol

5、漂移

时 间	0h/ 0min	1h/ 15min	2h/ 30min	3h/ 45min	4h/ 60min	ΔZ_{max}	ΔS_{max}
零 点 μmol/mol							
示 值 μmol/mol							

示值误差校准结果的扩展不确定度：U =　　（k=2）

校 准 员：_____核 验 员：_____校准日期：_____

附录 B

校准证书内页格式

校 准 结 果

校准项目	校准结果		
示值误差	气体标准物质浓度值 μmol/mol	仪器示值 μmol/mol	示值误差
重复性			
响应时间			
报警功能和报警动作值			
零点漂移			
量程漂移			

示值误差校准结果的扩展不确定度：U =　　（k=2）

附录 C

示值误差的测量结果不确定度评定示例

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：空气中甲醇气体标准物质：相对扩展不确定度为 U_{rel}=2%，k=2。

C.1.3 被校仪器：甲醇气体检测报警仪，测量范围: (0 ~ 200) μmol/mol 及(0 ~ 1000) μmol/mol。

C.1.4 测量方法：按照仪器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 80%的气体标准物质，调整仪器的零点和示值。再分别通入浓度约为满量程 20%、50%、80%的气体标准物质，待仪器示值稳定后，记录仪器示值，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仪器的示值误差。

C.2 测量模型

示值误差测量模型：

$$\Delta C = \overline{C} - C_S \tag{C.1}$$

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial \overline{C}} = 1 \qquad c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$$

式中：

ΔC——示值误差，μmol/mol；

$\overline{C}$——3 次示值的算术平均值，μmol/mol；

C_S——气体标准物质浓度值，μmol/mol。

C.3 测量不确定度来源

C.3.1　甲醇气体标准物质的定值不确定度分量。

C.3.2　环境条件、人员操作、流量控制、取样系统吸附和被校仪器等各种随机因素,体现在仪器的测量重复性引入的不确定度分量。

C.4　输入量的标准不确定度评定

C.4.1 甲醇气体标准物质的定值不确定度引入的标准不确定度$u(C_s)$的评定

采用空气中甲醇气体标准物质，其定值相对扩展不确定度为 2%,包含因子 k=2。

则甲醇气体标准物质的定值不确定度引起的标准不确定度分量为：

$$u(C_s) = \frac{a}{k} = \frac{C_s \times 2\%}{2} \qquad (C.2)$$

对于不同量程的仪器气体标准物质的定值不确定度见表 C.1。

表 C.1　各校准点气体标准物质的定值不确定度　　（μmol/mol）

测量范围	校准点	$u(C_s)$
0 ~ 200	40.0	0.4
	99.9	1.0
	160.5	1.6
0 ~ 1000	200.2	2.0
	498.8	5.0
	797.3	8.0

C.4.2　环境条件、人员操作、被校仪器等各种随机因素，体现在仪器的测量重复性引入的标准不确定度分量$u(\overline{C})$的评定

由环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引入的标准不确定度，可采用A类评定。

对于测量范围为（0～200）μmol/mol的仪器依次通入浓度约为40.0μmol/mol、100.0μmol/mol、160.0μmol/mol的甲醇气体标准物质，重复测量10次。对于测量范围为（0～1000）μmol/mol的仪器依次通入浓度约为200.0μmol/mol、500.0μmol/mol 、800.0 μmol/mol的甲醇气体标准物质，重复测量10次。具体测量数据列于表C.2。

表 C.2　各校准点测量数据　（μmol/mol）

测量范围	气体标准物质浓度值	仪器示值									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0～200	40.0	38.9	38.7	38.7	38.8	39.8	38.9	38.5	38.7	38.4	38.3
	99.9	99.2	98.9	99.3	99.1	98.7	99.0	99.2	98.8	98.7	99.4
	160.5	155.6	151.3	153.8	152.5	155.2	152.1	154.5	155.1	154.8	152.9
0～1000	200.2	210.5	209.1	208.9	208.1	209.2	205.9	208.7	210.6	210.1	209.2
	498.8	511.1	505.5	509.2	510.8	511.1	510.7	510.2	511.1	510.2	507.8
	797.3	807.5	809.5	809.2	810.2	807.7	809.9	812.2	811.6	811.1	811.7

各校准点分别按式(C.3)计算标准偏差。

$$s=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10}(C_i-\overline{C})^2}{n-1}} \tag{C.3}$$

按本规范实际校准，每个校准点重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值,相应各校准点的标准不确定度可按式(C.4)计算。

$$u(\overline{C}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{s}{\sqrt{3}} \tag{C.4}$$

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

表 C.3　各校准点的标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\overline{C})$ 的计算结果　(μmol/mol)

测量范围	气体标准物质浓度值	仪器示值平均值	s	$u(\overline{C})$
0 ~ 200	40.0	38.8	0.42	0.24
	99.9	99.1	0.25	0.15
	160.5	154.2	1.5	0.87
0 ~ 1000	200.2	209.0	1.4	0.81
	498.8	509.8	1.8	1.1
	797.3	810.1	1.6	0.92

C.5　合成标准不确定度

C.5.1　标准不确定度汇总

标准不确定度汇总见表 C.4。

表 C.４标准不确定度一览表　(μmol/mol)

测量范围	不确定度来源	校准点	标准不确定度分量	标准不确定度
0 ~ 200	甲醇气体标准物质引入的标准不确定度	40.0	$u(C_s)$	0.4
		99.9		1.0
		160.5		1.6
	环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引入的标准不确定度	40.0	$u(\overline{C})$	0.24
		99.9		0.15
		160.5		0.87
0 ~ 1000	甲醇气体标准物质引入	200.2	$u(C_s)$	2.0

	的标准不确定度	498.8		5.0
		797.3		8.0
	环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引入的标准不确定度	200.2	$u(\overline{C})$	0.81
		498.8		1.1
		797.3		0.92

C.5.2　合成标准不确定度

各输入量之间互相独立，互不相关，合成标准不确定度$u_c(\Delta C)$可按（C.5）计算。

$$u_c(\Delta C)=\sqrt{u^2(\overline{C})+\ u^2(C_s)} \qquad (C.5)$$

对于测量范围（0～200）μmol/mol 的仪器：

校准点 40.0μmol/mol：$u_c(\Delta C)$=0.41μmol/mol

校准点 99.9μmol/mol：$u_c(\Delta C)$=1.1μmol/mol

校准点 160.5μmol/mol：$u_c(\Delta C)$=1.8μmol/mol

对于测量范围（0～1000）μmol/mol 的仪器：

校准点 200.2μmol/mol：$u_c(\Delta C)$=2.2μmol/mol

校准点 498.8μmol/mol：$u_c(\Delta C)$=5.2μmol/mol

校准点 797.3μmol/mol：$u_c(\Delta C)$=8.1μmol/mol

C.6　扩展不确定度

取包含因子 k=2,则示值误差的扩展不确定度按式(C.6)计算：

$$U=k\cdot u_c(\Delta C) \qquad (C.6)$$

对于测量范围（0～200）μmol/mol 的仪器：

校准点 40.0μmol/mol：U=0.8μmol/mol，k=2

校准点 99.9μmol/mol：U=2.2μmol/mol，k=2

校准点 160.5μmol/mol：U=3.6μmol/mol，k=2

在此范围内，其相对扩展不确定度：

校准点 40.0μmol/mol：U_{rel}=2.0%，k=2

校准点 99.9μmol/mol：U_{rel}=2.2%，k=2

校准点 160.5μmol/mol：U_{rel}=2.3%，k=2

对于测量范围（0～1000）μmol/mol 的仪器：

校准点 200.2μmol/mol：U=4.4μmol/mol，k=2

校准点 498.8μmol/mol：U=10.4μmol/mol，k=2

校准点 797.3μmol/mol：U=16.2μmol/mol，k=2

在此范围内，其相对扩展不确定度：

校准点 200.2μmol/mol：U_{rel}=2.2%，k=2

校准点 498.8μmol/mol：U_{rel}=2.1%，k=2

校准点 797.3μmol/mol：U_{rel}=2.1%，k=2

JJF（吉）XX -2023

吉林省地方计量技术规范

甲醇气体检测报警仪校准规范

JJF(吉) ××—2023

吉林省市场监督管理厅发布

*

版权所有　不得翻印

297 ㎜×210 ㎜ A4 纸

2023 年 X 月第 X 版　　2023 年 X 月第 X 次印刷